D.F.719

UNIVERSIDADE DE SAO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP
305M810T0719

NÍVEIS PROFUNDOS ASSOCIADOS À VACÂNCIA E NITROGÊNIO EM DIAMANTE

HORACIO WAGNER LEITE ALVES

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

SÃO PAULO
- 1 9 8 5 -

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
719
INSTITUTO DE FÍSICA

53041
A 474n
M
ex.1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparado pela Biblioteca do

Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Alves, Horácio Wagner Leite
Níveis Profundos Associados à Vacâncias e Nitrogênio em Diamante. São Paulo, 1985.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física dos Materiais e Mecânica.
Área de Concentração: Física do Estado Sólido.
Orientador: Prof. Dr. José Roberto Leite.

Unitermos: 1.Semicondutores; 2.Estrutura Eletrônica; 3.Níveis Profundos; 4.Defeitos Pontuais; 5.Impurezas Substitucionais; 6.Vacância; 7.Nitrogênio; 8.CNDO/BW; 9.Espalhamento Múltiplo; 10.Diamante.

USP/IF - B06/85

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
IFUSP

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

- ao Professor Doutor José Roberto Leite, pela orientação segura e amiga durante a execução deste trabalho;
- ao Professor Doutor José Luiz Aarestrup Alves, pelo incentivo constante e pelas discussões durante o trabalho;
- à amiga Luísa, uma companheira constante desde os estudos da graduação e à Gláucia, pela paciência na leitura do manuscrito;
- aos meus pais, à família, pelo estímulo;
- à todos os colegas do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, pelo ambiente cordial, apoio e incentivo;
- à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela bolsa concedida;
- ao Sr. João Baptista Esteves de Oliveira, pelo serviço de datilografia esmerado;
- ao Sr. Carlos Medeiros Pepe, pela confecção das figuras;
- e à todas as pessoas que, direta ou indiretamente, apoiaram e incentivaram para a realização deste trabalho.

- 0 -

RESUMO

Neste trabalho estudamos a estrutura eletrônica de defeitos pontuais em diamante, os quais introduzem níveis profundos na faixa proibida deste material. Utilizamos o modelo de aglomerado molecular dentro de dois formalismos: o Método do Espalhamento Múltiplo Xα (MS-Xα), que é um método de primeiros princípios e o Método "Complete Neglect of Differential Overlap" (CNDO/BW), que é semi-empírico. Foi empregado um tratamento adequado para os orbitais de superfície em cada um dos dois formalismos. Foram estudados dois sistemas: o Nitrogênio substitucional e a vacância simples. Para o Nitrogênio, analisamos as possíveis distorções associadas a este centro, procurando interpretar os resultados experimentais. A vacância simples mostrou-se ser um sistema bastante semelhante à vacância simples em Silício: em ambos os casos observa-se uma distorção Jahn-Teller. O modelo adotado mostrou-se capaz de descrever satisfatoriamente as estruturas eletrônicas dos dois centros estudados, fornecendo resultados quantitativos que são comparados com a experiência.

A B S T R A C T

In this work we studied the electronic structure of point defects in diamond. To do this we used the molecular cluster model within two formalisms:the first-principles Xα Scattered wave method (MS-Xα) and the semiempirical Complete Neglect of Differential Overlap, (CNDO/BW), method. In each case, an adequate surface orbitals treatment was utilized. We studied the following systems: the substitutional Nitrogen and the simple neutral vacancy. For the substitutional Nitrogen, we analyzed the possible distortions related to this center trying to interprete the experimental results. For the simple neutral vacancy in diamond, the results showed to be similar to the simple Silicon vacancy picture: In both cases we observed a Jahn-Teller distortion (lowering the symmetry of the center). The adopted model showed to be able to describe satisfactorily their electronic structures, and quantitative results are given, which are compared with the experimental data.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO 1

Cap. I - SOBRE O ESTUDO DE NÍVEIS PROFUNDOS EM SEMICONDUTORES. . . 4

Cap. II - O MÉTODO CNDO E O MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO APLICADOS AO MODELO DE AGLOMERADOS 24

II.1 - O Método CNDO 24
II.2 - A Parametrização de Boyd e Whitehead: CNDO/BW 32
II.3 - O Método do Espalhamento Múltiplo 39

Cap. III- A ESTRUTURA ELETRÔNICA DO DIAMANTE PURO 51

Cap. IV - NITROGÊNIO SUBSTITUCIONAL EM DIAMANTE 65

IV.1 - Introdução. 65
IV.2 - Nitrogênio em Diamante: Sistema não Relaxado. 73
IV.3 - Nitrogênio em Diamante: Distorções e o Mecanismo de Religação Química 79

Cap. V - A VACÂNCIA EM DIAMANTE. 91

CONCLUSÕES. 105

APÊNDICE A - MODOS VIBRACIONAIS DE UM SÓLIDO. 107

A.1 - Coordenadas Coletivas. 107
A.2 - Fonons 112

REFERÊNCIAS 118

INTRODUÇÃO

Os sólidos são geralmente classificados em termos de suas propriedades elétricas como condutores, isolantes e semicondutores. Condutores e isolantes têm propriedades intrínsecas que os fazem muito úteis em aplicações práticas. Por outro lado, os semicondutores teriam muito pouco uso tecnológico se não fosse o grande número de propriedades obtidas através de incorporação de defeitos[1-8].

Todos os elementos do grupo IV da tabela periódica se cristalizam em semicondutores simples porém, dois destes elementos, Sn e C formam um caso interessante, pois são encontrados em duas fases estruturais distintas: uma semi-metálica e outra semicondutora[3,8]. O Carbono, quando forma a estrutura do diamante, é um semicondutor em que a largura da faixa proibida é muito grande ($\simeq$5,5 eV) e na prática é considerado um isolante.

Muito antes do advento da atual Física do Estado Sólido já existia um grande interesse em diamante devido as suas propriedades mecânicas e óticas. Mais recentemente tem havido grande interesse em preparar diamantes sintéticos e em dopar diamante natural através de preparação iônica. Isto porque as propriedades semicondutoras do diamante são de grande interesse científico e tecnológico. Novos dispositivos foram feitos com diamante para operar em altas temperaturas, além de

detetores de partículas nucleares e termistores[4-7].

Como no caso dos semicondutores clássicos, as propriedades semicondutoras do diamante originam-se da incorporação de impurezas na rede. Todavia o diamante tem sido muito menos estudado que materiais como o Silício e Arseneto de Gálio, devido à dificuldade de dopá-lo.

O semicondutor é um sólido que pode ser considerado como um isolante no zero absoluto, pois a sua banda de valência está cheia e a sua banda de condução vazia. A existência de defeitos pontuais provoca uma perturbação no potencial do cristal, além de quebrar, localmente, a simetria translacional do mesmo. Como conseqüência, níveis de energia na faixa proibida podem aparecer. Estes níveis podem ser classificados em rasos ou profundos, de acordo com a distância do nível a uma das fronteiras da faixa proibida, ou, também, de acordo com o grau de localização das funções de onda associadas a esses níveis[10a]. No Capítulo I, descrevemos algumas técnicas experimentais e teorias usadas no estudo de defeitos em semicondutores; descrevemos também o modelo de aglomerado molecular que será utilizado nos cálculos das estruturas eletrônicas da impureza de Nitrogênio e da vacância em diamante.

No Capítulo II, descrevemos os métodos utilizadas para o cálculo da estrutura eletrônica dos sistemas estudados via modelo de aglomerados: o Espalhamento Múltiplo Xα (MS-Xα) e o CNDO/BW. Conhecendo estas duas técnicas, foi possível aplicá-las no cristal perfeito de diamante, que está descrito

detetores de partículas nucleares e termistores[4-7].

Como no caso dos semicondutores clássicos, as propriedades semicondutoras do diamante originam-se da incorporação de impurezas na rede. Todavia o diamante tem sido muito menos estudado que materiais como o Silício e Arseneto de Gálio, devido à dificuldade de dopá-lo.

O semicondutor é um sólido que pode ser considerado como um isolante no zero absoluto, pois a sua banda de valência está cheia e a sua banda de condução vazia. A existência de defeitos pontuais provoca uma perturbação no potencial do cristal, além de quebrar, localmente, a simetria translacional do mesmo. Como conseqüência, níveis de energia na faixa proibida podem aparecer. Estes níveis podem ser classificados em rasos ou profundos, de acordo com a distância do nível a uma das fronteiras da faixa proibida, ou, também, de acordo com o grau de localização das funções de onda associadas a esses níveis[10a]. No Capítulo I, descrevemos algumas técnicas experimentais e teorias usadas no estudo de defeitos em semicondutores; descrevemos também o modelo de aglomerado molecular que será utilizado nos cálculos das estruturas eletrônicas da impureza de Nitrogênio e da vacância em diamante.

No Capítulo II, descrevemos os métodos utilizadas para o cálculo da estrutura eletrônica dos sistemas estudados via modelo de aglomerados: o Espalhamento Múltiplo Xα (MS-Xα) e o CNDO/BW. Conhecendo estas duas técnicas, foi possível aplicá-las no cristal perfeito de diamante, que está descrito

no Capítulo III.

No Capítulo IV, descrevemos a estrutura eletrônica da impureza substitucional de Nitrogênio em diamante, que é uma das impurezas encontradas em grande concentração neste cristal, e no Capítulo V, mostramos a estrutura eletrônica da vacância simples em diamante, que é introduzida artificialmente no cristal através da técnica de irradiação[5,6]. No Apêndice A, descrevemos os modos de vibração de um aglomerado com um defeito e como reproduzir alguns pontos de um espectro de fonons do cristal perfeito (pontos de simetria alta na zona de Brillouin de um semicondutor).

CAPÍTULO I

SOBRE O ESTUDO DE NÍVEIS PROFUNDOS EM SEMICONDUTORES

O estudo de níveis profundos em semicondutores tem se revelado um campo interessante, pois é uma área onde o progresso teórico está entrelaçado com o desenvolvimento experimental, havendo contribuições significativas para ambos os lados.

Pelo lado experimental, as propriedades que podem ser medidas são: posições de níveis de energia, densidade de estados e secções de choque dos estados introduzidos pelas impurezas ou pelos defeitos na faixa proibida do semicondutor. Essas propriedades são geralmente obtidas detectando transições de elétrons do nível localizado de interesse para outros níveis localizados, ou para uma das bandas do semicondutor. A forma sob a qual a energia é liberada ou fornecida nestas transições, nos proporciona um meio conveniente de classificarmos os experimentos[1].

Sabemos que a 0°K, todos os elétrons ocupam os níveis de energia mais baixos e que nenhuma transição é possível na ausência de perturbações externas. Contudo, a temperaturas finitas, a rede vibra e assim armazena energia através de fonons. Estes fonons interagem com elétrons e são aniquilados de modo

tal que neste processo, os fonons fornecem energia e momento necessários para as transições de elétrons. A dada temperatura, o sistema atinge um estado estacionário e podemos medir uma densidade de excesso de portadores, que é obtida indiretamente através de medidas de condutividade e do coeficiente Hall. Esta classe de medidas é conhecida como experimentos térmicos.

Estas técnicas foram úteis para o estudo de impurezas que geram níveis rasos na faixa proibida de um semicondutor. Para níveis profundos, temos que trabalhar com materiais de alta resistividade de maneira tal que seus efeitos e propriedades possam ser observados. Em geral, não somos capazes de reduzir a concentração de dopantes rasos a valores substancialmente baixos, quando comparados com a concentração de dopantes profundos. Desta forma foram desenvolvidas técnicas de junção[9,10] que estudam impurezas que provocam níveis profundos, situados na região de transição de uma junção p-n, onde o nível de Fermi se situa em algum lugar no meio da faixa proibida e as impurezas doadoras rasas são totalmente ionizadas. Assim, aplicando um bias reverso, os elétrons dos doadores rasos são varridos desta região, simulando a alta resistividade do material e, os elétrons de níveis profundos são excitados termicamente para a banda de condução. O que se faz é medir a "corrente no escuro" ou a mudança na capacitância da junção p-n causada pela despopulação destes níveis profundos. Recentemente, as técnicas de junção as quais detetam posições de níveis de energia como picos em um espectro contínuo, têm se revelado ser

muito eficientes[9] (esta técnica é conhecida como DLTS ou "Deep Level Transient Spectroscopy").

A outra classe de medidas é conhecida como experimentos óticos. Estes tipos de experimentos diferem dos experimentos térmicos no que diz respeito à energia aplicada para se fazer uma transição, que neste caso está sob a forma de radiação. Por analogia com as medidas de condutividade térmica, temos experimentos de fotocondutividade, onde os portadores são excitados de estados localizados para a banda de condução do material[10b], através de absorção de luz.

Outra técnica conhecida é a espectroscopia Raman, que faz uso do espalhamento de luz inelástico e, assim, corresponde a uma combinação de medidas de luminescência e absorção. Esta técnica pode ser usada para estudar estados excitados e energias de ionização de impurezas. Devido às regras de paridade da mecânica quântica, podemos dizer que o espalhamento Raman é um processo de dois estágios. O primeiro passo é a absorção do fóton em que o sistema vai para um estado virtual de paridade oposta e, o segundo passo é a emissão de um fóton onde o sistema vai para um estado com a mesma paridade do estado inicial[1].

De um modo geral, os experimentos óticos medem uma transição entre estados vibracionais diferentes de um mesmo par de estados eletrônicos. Devemos lembrar que os experimentos óticos e os térmicos não medem a mesma transição. As transições óticas são verticais o que não ocorre com as transições termicas.

No estudo de níveis profundos surge outra dificuldade, que é a identificação química e estrutural do centro. Para estudarmos a estrutura destes centros devemos fazer um estudo da resposta anisotrópica do defeito a essa excitação, que pode ser de origem mecânica ("unaxial stress"), magnética, elétrica, ou por luz polarizada[10a]. A Hamiltoniana δH, correspondente a esta excitação, em geral pode ser tratada como uma perturbação na Hamiltoniana H do defeito. Os elementos de matriz $\langle\psi_i|\delta H|\psi_f\rangle$ poderão ser nulos ou não, dependendo das propriedades de simetria das funções de onda e da excitação polarizada. Dependendo disto, podemos obter tanto um desdobramento (se o nível for degenerado) ou um deslocamento dos níveis de energia eletrônicos e com isto, conseguimos informações sobre a simetria de defeito.

Um tipo de experimento muito utilizado no estudo de defeitos e impurezas em semicondutores é a Ressonância Paramagnética Eletrônica[6,10b,11] (RPE) que envolve a absorção ressonante de radiação eletromagnética (através de campos magnéticos oscilantes) por elétrons desemparelhados, em um campo magnético constante. Estes elétrons desemparelhados são encontrados nos semicondutores como:

a) elétrons localizados em defeitos ou impurezas isoladas;
b) elétrons em bandas parcialmente preenchidas;
c) elétrons em ligações químicas quebradas.

A principal característica dos experimentos de RPE é a de explorar a simetria da rede, onde podemos não só estudar o ca-

ráter covalente do semicondutor, como também estudar os efeitos de relaxação e distorção que a rede possa sofrer na presença da impureza ou do defeito.

Olhado sob o aspecto teórico, o problema se reduz à solução e interpretação da equação de Schroedinger independente do tempo

$$\mathscr{H}|\psi> = E|\psi>, \qquad (I\text{-}1)$$

onde a Hamiltoniana $\mathscr{H}$ é o operador apropriado na descrição de algum modelo do sistema estudado. No modelo mais simples para sólidos, os núcleos e os elétrons são supostos como cargas pontuais não relativísticas, interagindo através de forças eletrostáticas. Para isto, consideremos o nosso sólido como constituído de ν núcleos com carga $Z_\alpha e$ e massa M_α, e N elétrons com cargas -e e massa m. Seja $\vec{R}_\alpha$, o vetor posição do núcleo α e $\vec{q}_i$, o vetor posição do elétron, com relação a algum sistema de coordenadas fixo. Desta forma, a Hamiltoniana que descreve este modelo é

$$\mathscr{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\alpha=1}^{\nu}\frac{1}{M_\alpha}\nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 + V(q,R), \qquad (I\text{-}2)$$

onde

$$V(q,R) = \sum_{\alpha>\beta=1}^{\nu} Z_\alpha Z_\beta e^2 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|^{-1} - \sum_{\alpha=1}^{\nu}\sum_{i=1}^{N} Z_\alpha e^2 |\vec{R}_\alpha - \vec{q}_i|^{-1} + \sum_{i>j}^{N}\sum_{j}^{N} e^2 |\vec{q}_i - \vec{q}_j|^{-1} \qquad (I\text{-}2a)$$

descreve todas as interações coulombianas.

Porém, a Hamiltoniana (I-2) contém termos que não só descrevem o movimento dos elétrons no campo dos núcleos, como também o movimento de cada núcleo com respeito a um outro e, o movimento do sólido como um todo no espaço[12]. Logo, resolver a equação (I-1) na forma mais geral é muito difícil. Entretanto, o problema é consideravelmente simplificado se incluirmos em nosso modelo, a separação do movimento eletrônico do movimento nuclear, em que a idéia básica está na diferença de inércia entre os núcleo e os elétrons[13]. Esta separação de movimentos é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática[14] segundo a qual o movimento eletrônico fica descrito pela seguinte equação de autovalores

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 + V(q,R)\right]|\phi_n(q,R)\rangle = \varepsilon_n(R)|\phi_n(q,R)\rangle \qquad (I-3)$$

ou seja, tanto os autoestados como os autovalores dependem de valores fixos das coordenadas nucleares, as quais são consideradas como parâmetros. Conhecendo as soluções do problema (I-3), se expandirmos a função de onda total do problema, descrito pela equação (I-1), como

$$|\psi\rangle = \sum_n U_n(R)|\phi_n(q,R)\rangle, \qquad (I-4)$$

então o movimento nuclear é obtido quando substituirmos (I-4) em (I-1), e multiplicarmos a expressão inteira por $\langle\phi_m(q,R)|$, ou seja:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\alpha}\frac{1}{M_\alpha}\nabla_\alpha^2 + \varepsilon_n(R)\right]U_n(R) = EU_n(R), \qquad (I\text{-}5)$$

onde o erro acarretado por esta simplificação é dado por:

$$\sigma = \sum_n\left\{-\frac{\hbar^2}{m}\sum_{\alpha}\frac{1}{M_\alpha}\int d\vec{r}\,\phi_m^*(q,R)\left[2\nabla_\alpha U_n(R)\cdot\nabla_\alpha\phi_n(q,R) + \right.\right.$$

$$\left.\left. + U_n(R)\nabla_\alpha^2\phi_n(q,R)\right]\right\}U_n(R), \qquad (I\text{-}6)$$

A equação (I-5) é interpretada como descrevendo os núcleos se movendo em um potencial efetivo, que é a energia eletrônica para um estado particular em questão, e que por sua vez, é uma função da distância internuclear.

Porém, no estudo da estrutura eletrônica de um sólido, ainda encontramos dificuldades quando procuramos resolver a equação (I-3), pois estamos tratando de um problema de muitos corpos. Para simplificarmos este problema, devemos utilizar a aproximação de Hartree-Fock que transforma um problema de muitos elétrons em vários problemas de um elétron[12,15-17].

Desta forma, lembrando que os elétrons obedecem a estatística de Fermi-Dirac, podemos escrever a função de onda que descreve o movimento eletrônico como:

$$\phi(q,R) = (N!)^{-\frac{1}{2}}\sum_P(-1)^{\varepsilon_P}P\left\{\phi_1(q_1)\phi_2(q_2)\ldots\phi_N(q_N)\right\}, \qquad (I\text{-}7)$$

onde ε_P é o número de permutações, P é o operador de permutação de partículas e, para cada estado ϕ_i, temos

$$\phi_i(q_i) = \phi_i(r_i)\eta(\xi_i), \qquad \text{(I-8)}$$

na qual $\phi_i(r_i)$ depende somente das coordenadas espaciais, $\eta(\xi_i)$ depende das coordenadas de spin de modo que

$$\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}. \qquad \text{(I-9)}$$

Com estes dados descritos acima, podemos escrever a energia eletrônica do sistema como:

$$E = \langle\phi(q,R)|\mathscr{H}_\ell|\phi(q,R)\rangle, \qquad \text{(I-10)}$$

na qual:

$$\mathscr{H}_\ell = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i Z_\alpha e^2 |\vec{R}_\alpha - \vec{q}_i|^{-1} + \sum_{i>j} \sum e^2 |\vec{q}_i - \vec{q}_j|^{-1} + V_{AB} \qquad \text{(I-11)}$$

e

$$V_{AB} = \sum_{\alpha>\beta} \sum Z_\alpha Z_\beta e^2 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|^{-1}$$

Substituindo (I-7) e (I-11) em (I-10), a energia eletrônica total passa a ser:

$$E = 2\sum_i H_i + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{AB}, \qquad \text{(I-12)}$$

onde

$$H_i = \langle\phi_i(r_i)|-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \sum_\alpha Z_\alpha e^2 |\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|^{-1}|\phi_i(r_i)\rangle,$$

$J_{ij} = \langle\phi_i(r_i)\phi_j(r_j)|e^2|\vec{r}_i-\vec{r}_j|^{-1}|\phi_i(r_i)\phi_j(r_j)\rangle$ é a integral de Coulomb,

$K_{ij} = \langle\phi_i(r_i)\phi_j(r_j)|e^2|\vec{r}_i-\vec{r}_j|^{-1}|\phi_j(r_i)\phi_i(r_j)\rangle$ é a integral de Exchange.

(I.13)

Definindo um operador de Coulomb, J_i, e um operador de Exchange, K_i, tal que:

$$J_i(r_i)\phi(r_i) = e^2\left[\langle\phi_i(r_i)\|\vec{r}_i-\vec{r}_j|^{-1}|\phi_i(r_j)\rangle\right]\phi(r_i),$$

$$K_i(r_i)\phi(r_i) = e^2\left[\langle\phi_i(r_i)\|\vec{r}_i-\vec{r}_j|^{-1}|\phi(r_j)\rangle\right]\phi_i(r_i), \quad \text{(I-14)}$$

onde estes operadores são lineares e hermitianos, sendo J_i o operador energia potencial que origina de um elétron distribuído no espaço com uma densidade $|\phi_i|^2$ e K_i não possuindo análogo clássico, podemos reescrever as integrais de Coulomb e de Exchange como[17]

$$J_{ij} = \langle\phi_i|J_j|\phi_i\rangle = \langle\phi_j|J_i|\phi_j\rangle,$$

$$K_{ij} = \langle\phi_i|K_j|\phi_i\rangle = \langle\phi_j|K_i|\phi_j\rangle. \quad \text{(I-15)}$$

Portanto, aplicando o princípio variacional em (I-12), onde cada ϕ_i é alterado por uma quantidade infinitesimal $\delta\phi_i$, aliado à restrição (I-9), onde devemos introduzir o multiplicador de Lagrange $-2\varepsilon_i$; para que $\delta E = 0$ é necessário que:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \sum_\alpha Z_\alpha e^2|\vec{R}_\alpha-\vec{r}_i|^{-1} + \sum_j(2J_j-K_j)\right]|\phi_i(r_i)\rangle = \varepsilon_i|\phi_i(r_i)\rangle, \quad \text{(I-16)}$$

e esta expressão é conhecida como equação de Hartree-Fock.

Devemos recordar que para o cristal perfeito, onde temos uma simetria de translação, a solução para o problema de autovalores de um Hamiltoniano efetivo de "um-elétron", semelhante ao problema definido por (I-16), com condições periódicas de contorno, são as funções de Bloch

$$H^0|n\vec{k}\rangle = E^0_{n\vec{k}}|n\vec{k}\rangle, \qquad \text{(I-17)}$$

onde

$$\langle\vec{r}|n\vec{k}\rangle = u_{n\vec{k}}(\vec{r})\exp i\vec{k}\cdot\vec{r}, \qquad \text{(I-18)}$$

com

$$u^0_{n\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}_j) = u^0_{n\vec{k}}(\vec{r}),$$

sendo $\vec{R}_j$ um vetor da rede. Estas funções são estendidas sobre todo o cristal e têm a mesma amplitude $\langle n\vec{k}|n\vec{k}\rangle$ em cada célula unitária. Os autovalores, $E^0_{n\vec{k}}$, formam as bandas de energias, as quais, no caso de semicondutores, são separadas por faixas proibidas ("gap").

Porém, a introdução de uma impureza ou defeito no sistema, faz com que se quebre a simetria translacional do cristal, introduzindo estados localizados na estrutura eletrônica de um semicondutor. Isto faz com que o problema de autovalores seja

$$H|\mu\rangle = E_\mu|\mu\rangle, \qquad \text{(I-19)}$$

com

$$H = H^0 + U(\vec{r}) \qquad (I\text{-}20)$$

sendo que $U(\vec{r})$ é algum potencial efetivo provocado por alguma impureza ou defeito.

Quando resolvemos o problema (I-19), podemos encontrar os seguintes tipos de soluções:

a) Estados localizados no gap;

b) Estados localizados nas bandas (estados ressonantes).

Estes estados são provocados por 2 tipos de potenciais de impureza: potenciais de alcance finito, que são geralmente provocadas por impurezas e defeitos que geram os chamados níveis profundos; e potenciais que decaem com 1/r, os quais são provocados por impurezas que geram os níveis rasos.

No estudo de níveis rasos, o problema é resolvido com a já consagrada Teoria da Massa Efetiva[18,19] (TME). A TME parte do conhecimento da estrutura de bandas do cristal puro, onde a função de onda é expandida em termos das funções do sólido, ou seja

$$|\mu\rangle = \sum_{n\vec{k}} \phi_n(\vec{k}) |n\vec{k}\rangle. \qquad (I\text{-}21)$$

A equação (I-19) é então resolvida por teoria de perturbação, onde o potencial de impureza, $U(\vec{r})$, é assumido como local e variando suavemente, de modo que suas componentes de Fourier tenham pequenos comprimentos de onda[19], como no modelo do elétron quase-livre[3].

Para o estudo de níveis profundos, vários métodos foram

propostos mas, ainda hoje, o estudo teórico deste assunto continua sendo um grande desafio. Dentre os procedimentos utilizados, podemos distinguir duas idéias principais quanto à maneira de se resolver o problema: métodos perturbativos e métodos não perturbativos.

Os métodos perturbativos, como a TME, partem da solução completa para o cristal perfeito e procuram obter a alteração, provocada pelo defeito na estrutura de faixas original e na mudança da densidade de estados.

O primeiro modelo, baseado no procedimento descrito acima, é devido a Koster e Slater[20]. Neste formalismo, procura-se resolver o problema (I-19) com o Hamiltoniano (I-20), expandindo a função de onda do defeito como

$$|\mu\rangle = \sum_{\lambda} C_{\lambda} |\lambda\rangle, \qquad \text{(I-22)}$$

onde as funções de onda, $|\lambda\rangle$, podem ser funções de Bloch, funções de Wannier, ou orbitais atômicos centrados em cada sítio da rede. Assim, substituindo (I-22) em (I-19), após algumas manipulações algébricas, o problema passa a ser a procura das soluções das seguintes equações seculares:

$$\sum_{\lambda} \left[\langle \lambda' | H^2 | \lambda \rangle + \langle \lambda' | U | \lambda \rangle - E_{\mu} \langle \lambda' | \lambda \rangle \right] C_{\lambda} = 0 \qquad \text{(I-23)}$$

e que, se $\langle \lambda' | \lambda \rangle = \delta_{\lambda\lambda'}$, os E_{μ} são os autovalores da matriz secular dada por $\langle \lambda' | H^0 + U | \lambda \rangle$. A dimensão desta matriz é igual ao número de funções $|\lambda\rangle$ utilizados em (I-22).

Os primeiros cálculos aplicando este formalismo foram feitos utilizando funções de Wannier como base, explorando o alcance finito do potencial do defeito (ou de impureza). Entretanto, mesmo usando ao máximo a simetria do cristal, a aplicação do método de Koster e Slater, com esta base, a sistemas reais[21], mostrou-se muito complicado e sem resultados compensadores.

Desta forma, o que se tem feito nesta linha é substituir as funções de Wannier por funções do tipo LCAO ("Linear Combination of Atomic Orbitals"), ou seja,

$$|\mu\rangle = \sum_{\alpha j} C_{\alpha j} |\chi_\alpha(\vec{r}-\vec{R}_j)\rangle \qquad \text{(I-24)}$$

onde, em princípio, podemos utilizar um conjunto completo e ortonormal $\{\chi_\alpha\}$ para cada sítio atômico. A simplificação introduzida por esta base permitiu o emprego de pseudopotenciais autoconsistentes em aplicações recentes[22,23], porém a escolha do potencial de defeito, U, dentro do formalismo de pseudopotênciais não é trivial, pois deve-se notar que este descreve a alteração produzida pelo defeito no potencial periódico, V^0.

Dentro do formalismo de Koster e Slater, as equações (I-23) podem ser reescritas em termos da função de Green do cristal[22.23], definida como o resolvente de H^0 do seguinte modo:

$$G^0(E) = (E-H^0)^{-1} \qquad \text{(I-25)}$$

de tal forma que (I-19) a passa a ser

$$|\mu> = (E-H^0)^{-1}U|\mu> = G^0(E)U|\mu>, \qquad (I-26)$$

ou, equivalentemente,

$$[1-G^0(E)U]|\mu> = 0. \qquad (I-27)$$

Deste modo, expandindo a função de onda, $|\mu>$, em uma base ortonormal definida por (I-22), e após algumas manipulações algébricas, (I-27) pode ser reescrita como:

$$\sum_{\lambda'}\left[\delta_{\lambda\lambda'} - \sum_{\lambda''} G^0_{\lambda\lambda''}(E)U_{\lambda''\lambda'}\right]C_{\lambda'} = 0, \qquad (I-28)$$

a qual terá soluções não triviais quando

$$\det\| \delta_{\lambda\lambda'} - \sum_{\lambda''} G^0_{\lambda\lambda''}(E)U_{\lambda''\lambda'} \| = 0, \qquad (I-29)$$

onde a matriz da função de Green, $G^0_{\lambda\lambda'}(\vec{t})$, é dada por

$$G^0_{\lambda\lambda'}(\vec{t}) = <\lambda|(E-H^0)^{-1}|\lambda'> = \sum_{n\vec{k}} \frac{<\lambda|n\vec{k}><n\vec{k}|\lambda'>}{E-E_{n\vec{k}}} \qquad (I-30)$$

A vantagem do uso das funções de Green é que, pela própria definição, a densidade de estados de um cristal é dada pela parte imaginária do traço de G^0 e a alteração na densidade de estados produzida pelo defeito, ou pela impureza, é dada por

$$\Delta(E_\mu) = \pi^{-1}\mathrm{Im}\left[\frac{d}{dE}\ln\det(1-G^0U)\right] \qquad (I-31)$$

em qualquer representação. Entretanto, os grandes problemas que estes métodos enfrentam recaem principalmente na expansão de $|\mu\rangle$, pois envolve um grande esforço computacional, além da escolha de U, pois este é um potencial que expressa a alteração produzida pelo defeito no cristal[24].

A segunda idéia, quanto à maneira de se resolver o problema dos níveis profundos, recai nos métodos não perturbativos, conhecidos como métodos de aglomerados. A perda da simetria translacional, provocada pela presença de um defeito ou impureza, motiva que se estude o sistema como se o cristal se formasse a partir do sítio defeituoso, com a adição de camadas sucessivas de átomos hospedeiros, segundo a simetria do grupo pontual a que pertença o outro.

Logo, seleciona-se certo número de átomos em torno do defeito que possa representar bem o ambiente cristalino. Este aglomerado é estudado como se fosse uma grande molécula, utilizando métodos, cuja grande maioria, deriva da aproximação LCAO para as equações de Hartree-Fock[17].

Segundo esta aproximação, o procedimento variacional padrão, utilizado para deduzir as equações de Hartree-Fock, é usado empregando orbitais moleculares construídos a partir de orbitais atômicos., centrados em cada átomo p, ou seja,

$$|\phi_i\rangle = \sum_{p\alpha} C^i_{p\alpha}\chi_\alpha(\vec{r}-\vec{R}_p) = \sum_{\mu} C_{\mu i}\chi_\mu . \qquad \text{(I-32)}$$

Desta forma, os termos que compõem a energia eletrônica total, (I-12), que são dados por (I-13) passam a ser escritos

$$\left.\begin{aligned} H_i &= \sum_{\mu\nu} C^*_{\mu i} C_{\nu i} \langle\mu| -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \sum_\alpha Z_\alpha e^2 |\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|^{-1} |\nu\rangle \\ J_{ij} &= \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C^*_{\mu i} C^*_{\lambda j} C_{\nu i} C_{\sigma j} \langle\mu\nu| e^2 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-1} |\lambda\sigma\rangle \\ K_{ij} &= \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C^*_{\mu i} C^*_{\lambda j} C_{\nu j} C_{\sigma i} \langle\mu\sigma| e^2 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-1} |\lambda\nu\rangle ; \end{aligned}\right\} \quad (I\text{-}33)$$

a restrição (I-9) passa a ser escrita como:

$$\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \sum_{\mu\nu} C^*_{\mu i} C_{\nu j} \langle\mu|\nu\rangle = \sum_{\mu\nu} C^*_{\mu i} C_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad (I\text{-}34)$$

onde $S_{\mu\nu}$ é a matriz de superposição.

Conseguem-se as equações LCAO correspondentes às equações de Hartree-Fock (I-16), escolhendo o melhor conjunto $\{C_{\mu i}\}$ tal que $\delta E = 0$, para variações infinitesimais de $C_{\mu i}$, juntamente com o vínculo dado pela relação (I-34), ou seja,

$$\sum_\mu (F_{\nu\mu} - \varepsilon_i S_{\nu\mu}) C_{\mu i} = 0, \quad (I\text{-}35)$$

onde, para que tenhamos soluções diferentes da trivial, os autovalores ε_i são raízes de:

$$\det|F_{\nu\mu} - \varepsilon S_{\nu\mu}| = 0, \quad (I\text{-}36)$$

tal que

$$F = H + \sum_i (2J_i - K_i), \quad (I\text{-}37)$$

onde J_i e K_i são dados por (I-14), na aproximação LCAO.

As equações (I-35) são conhecidas como as equações de Hartee-Fock-Roothaan (HFR), devendo ser resolvidas iterativamente até a autoconsistência ser atingida.

O uso das equações de HFR na forma mais global é muito complexo e, em geral, são necessárias aproximações adicionais, principalmente nas integrais dadas por (I-33).

O primeiro cálculo quantitativo usando um método LCAO para defeitos em semicondutores deve-se a Coulson e Kearsley[25], sendo este procedimento o caso mais extremo de um aglomerado molecular, devido à pequena quantidade de átomos que o compõe.

Conhecido como molécula defeito ("defect molecule"), o método foi introduzido para a vacância no diamante, sendo depois aplicado para o auto-interstício em diamante por Yamaguchi[28] e para o estudo da divacância por Coulson e Larkins[27].

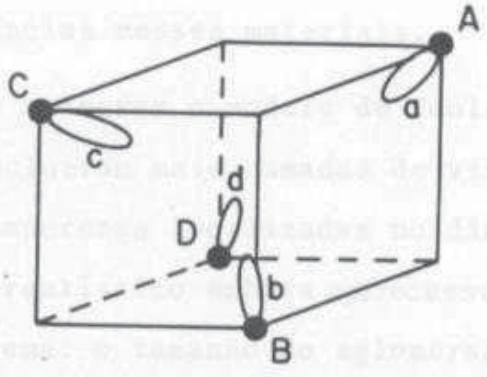

Figura I-1 - Modelo molecular defeito. As letras maiúsculas A,B,C,D indicam os átomos e as letras minúsculas a,b,c,d indicam os orbitais flutuantes que estão dirigidos para o centro do aglomerado.

Como os semicondutores são materiais covalentes coordenados tetraedricamente, pode-se considerar que a formação de uma vacância quebre 4 ligações e deixe 4 orbitais híbridos sp^3 não saturados, um em cada vizinho imediato (conforme a Figura I-1).

A hipótese central do modelo é que a função de onda dos elétrons da vacância devem ser construídos dos 4 orbitais híbridos flutuantes nos 4 átomos de carbono vizinhos mais próximo ao defeito. Nesses cálculos, apenas as integrais de 3 e 4 centros sofrem aproximações e as conclusões destes trabalhos destacam a importância de efeitos de muitos corpos em contraposição a efeitos de relaxação e distorção da rede.

Contudo, estas conclusões podem ser tiradas, observando o extremo grau de localização imposto à função de onda do defeito. Apesar de ainda haver controvérsia a respeito da importância de efeitos de muitos corpos[28,29], já está estabelecida a relevância de distorções em vacâncias nesses materiais.

No intuito de melhorar o modelo de Coulson e Kearsley, Messmer e Watkins[30] incluiram mais camadas de vizinhos com o intuito de estudar impurezas localizadas no diamante. Isto deixou o modelo mais realístico embora aparecessem duas variáveis inerentes ao problema: o tamanho do aglomerado, ou seja, o número de átomos, e as condições de contorno a serem satisfeitas na superfície deste (que seria a simulação do resto do cristal).

Quanto maior for o número de átomos, mais próximo esta-

remos de reproduzir as propriedades do sólido, porém a dificuldade computacional também cresce. Em relação ao outro aspecto, há sempre certo número de elétrons de orbitais pertencentes aos átomos da superfície do aglomerado que não participam das ligações covalentes (orbitais flutuantes) e, se estes orbitais não são tratados corretamente, eles tendem a desviar cargas para o interior do aglomerado, produzindo uma estrutura eletrônica distante daquela do cristal.

Num aglomerado de N átomos contendo n_t elétrons de valência, cuja estrutura é constituída de ligações hibridizadas do tipo sp^3, temos n_v elétrons que pertencem às ligações internas e $n_f = n_t - n_v$ elétrons pertencentes aos orbitais flutuantes. Para sanar o problema que os n_f elétrons introduziriam na estrutura eletrônica, têm-se utilizado três procedimentos:

a) O método conhecido como LUCA ("Large Unit Cell Approach")[31-33], geralmente utilizado no estudo de defeitos profundos, que consiste em impor ao aglomerado, condições periódicas de contorno, levando a um grande número de átomos por célula unitária.

b) A saturação por hidrogênio, em que se completam as ligações dos átomos da superfície do aglomerado com átomos de hidrogênio, mantendo a simetria pontual do cristal[34-36].

c) O método proposto por Fazzio, Leite e De Siqueira[37], que consiste em transferir os n_f elétrons para uma esfera centrada no aglomerado, conhecida como esfera de Watson[28]. A função da esfera de Watson é criar um potencial estável no interior do aglomerado. Este po-

tencial é do tipo:

$$V_w = \begin{cases} 2Q_w b_0^{-1} & \text{para } r \leq b_0 \\ 2Q_w r^{-1} & \text{para } r > b_0 \end{cases}$$

sendo que b_0 é o raio desta esfera e Q_w é a carga dos elétrons transferidos. Assim, os elétrons removidos para esta esfera não participam mais do processo de autoconsistência, deixando de interferir na estrutura da faixa de valência do aglomerado.

CAPÍTULO II

O MÉTODO CNDO E O MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO APLICADOS AO MODELO DE AGLOMERADOS

II.1. O MÉTODO CNDO

A aproximação CNDO ("Complete Neglect of Differential Overlap") é um tratamento semi-empírico baseado na teoria dos orbitais moleculares[17], de maneira a deixar as equações de Hartree-Fock-Roothann (HFR), dadas por (I-35), invariantes por transformações ortogonais[39], que estão definidas abaixo.

Um conjunto de funções base χ'_α (α=1,...,r), que se relaciona com o original χ_μ (μ=1,...,r) através da seguinte transformação:

$$\chi'_\alpha = \sum_\mu O_{\alpha\mu}\chi_\mu , \qquad \text{(II-1)}$$

onde $O_{\alpha\mu}$ é uma matriz de transformação ortogonal. Assim, supondo que o conjunto base original seja o conjunto de orbitais atômicos s,p,d,..., centrados nos vários núcleos da molécula, temos então de considerar as seguintes transformações de interesse:

i) Transformações entre orbitais atômicos centrados em um mesmo átomo, com o mesmo número quântico principal n

e com o mesmo número quântico azimutal ℓ. Isto corresponde a uma rotação do eixo atômico local que mistura, por exemplo, os 3 orbitais p ou os 5 orbitais d.

ii) Transformações entre orbitais atômicos centrados em um mesmo átomo, com o mesmo número quântico n e diferente número quântico ℓ. Isto corresponde ao que é conhecido como hibridização dos orbitais. Por exemplo, para o átomo de Carbono, os orbitais 2s, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ devem ser substituídos por 4 orbitais híbridos sp^3, situados ao longo das direções tetraédricas.

Como conseqüência da invariância das equações de HFR, as integrais de <u>um</u> e <u>dois</u> centros se transformam de acordo com:

$$H_{\alpha\beta} = \langle\chi'_\alpha|H|\chi'_\beta\rangle = \sum_{\mu\nu} O^*_{\alpha\mu} O_{\beta\nu} H_{\mu\nu}, \qquad \text{(II-2)}$$

$$S_{\alpha\beta} = \langle\chi'_\alpha|\chi'_\beta\rangle = \sum_{\mu\nu} O^*_{\alpha\mu} O_{\beta\nu} S_{\mu\nu}, \qquad \text{(II-3)}$$

e

$$\langle\alpha\beta|\gamma\delta\rangle = \langle\chi'_\alpha(1)\chi'_\beta(2)|\frac{1}{r_{12}}|\chi'_\gamma(1)\chi'_\delta(2)\rangle =$$

$$= \sum_{\mu\nu}\sum_{\lambda\sigma} O^*_{\alpha\mu} O^*_{\beta\lambda} O_{\gamma\nu} O_{\delta\sigma} \langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle. \qquad \text{(II-4)}$$

Durante a resolução das equações de HFR, a parte que toma mais tempo e que também é a mais difícil, é a avaliação de um grande número de integrais de repulsão eletrônica. Após vários cálculos[40], ficou bem conhecido que um bom número destas integrais tem valores próximos de zero, especialmente aquelas

que envolvem a distribuição de superposição $\chi_\mu(1)\chi_\nu(1)$, com $\mu \neq \nu$. Para simplificar o cálculo, emprega-se a aproximação ZDO[41] ("Zero Differential Overlap"), que consiste matematicamente em impor que

$$\chi_\mu(1)\chi_\nu(1)d\tau_1 \equiv 0 \text{ para } \mu \neq \nu, \qquad \text{(II-5)}$$

Conseqüentemente,

$$\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle = \langle\mu\mu|\lambda\lambda\rangle\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}, \qquad \text{(II-6)}$$

ou seja, a teoria considera apenas integrais de 1 e de 2 centros.

Para se resolver as equações de HFR, se exigirmos que elas sejam invariantes sob os tipos de transformações i) e ii), juntamente com a aplicação da aproximação ZDO, estaremos aplicando o método CNDO, que é composto pelas seguintes aproximações:

i) Considera-se que os orbitais atômicos, χ_μ, formem um conjunto ortonormal, isto é,

$$S_{\mu\nu} = \langle\mu|\nu\rangle = \delta_{\mu\nu}. \qquad \text{(II-7)}$$

ii) As integrais do tipo $\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle$ são, como vimos em (II-6), igualadas a zero, a menos que $\chi_\mu = \chi_\nu$ e $\chi_\lambda = \chi_\sigma$, ou seja:

$$\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle = \langle\mu\mu|\lambda\lambda\rangle\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma} = \gamma_{\mu\lambda}\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}. \qquad \text{(ii-8)}$$

Entretanto, pode-se mostrar que a integral $\gamma_{\mu\lambda}$ não é invariante sob as transformações dos tipos i) e ii). Para restabelecer a invariância, supõe-se que $\gamma_{\mu\nu}$ dependa somente do átomo ao qual os orbitais χ_μ e χ_ν pertencem, e <u>não</u> do tipo particular de orbital. Assim:

$$\gamma_{\mu\lambda} = \gamma_{AB}, \qquad \text{(II-9)}$$

para todo χ_μ pertencendo ao átomo A e todo χ_λ pertencendo ao átomo B.

iii) Os elementos diagonais da matriz do caroço ("core"), são separados em um termo atômico e uma soma de termos de dois centros sobre os outros átomos:

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B(\neq A)} \langle\mu|V_B|\mu\rangle, \qquad \text{(II-10)}$$

com χ_μ pertencendo ao átomo A, e

$$U_{\mu\mu} = \langle\mu| -\tfrac{1}{2}\nabla^2 - V_A|\mu\rangle \qquad \text{(II-11)}$$

sendo o elemento diagonal do μ-ésimo elétron no átomo A, que representa a energia de um elétron no estado χ_μ, no campo do caroço do seu próprio átomo. Este termo é obtido empiricamente de resultados atômicos. A interação entre um elétron centrado no átomo A e o caroço do átomo B tem o mesmo valor, comum para todos os orbitais centrados no átomo A:

$$V_{AB} = \langle\mu|V_B|\mu\rangle \qquad \text{(II-12)}$$

iv) Os elementos não diagonais da matriz do caroço entre diferentes orbitais do mesmo átomo, são escritos sob a forma

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{B(\neq A)} \langle\mu|V_B|\nu\rangle, \qquad \text{(II-13)}$$

com $\chi_\mu \neq \chi_\nu$, ambos centrados no átomo A. Os termos interatômicos representam a interação entre a distribuição $\chi_\mu^*\chi_\nu$ e o caroço dos outros átomos; logo, não são considerados devido à aproximação ZDO. O termo intra-atômico, $U_{\mu\nu}$, é o elemento de matriz do operador energia cinética e do potencial esférico-simétrico do caroço do átomo A; e, se χ_μ e χ_ν forem orbitais puros (por exemplo s,p,d,...), o termo possui valor nulo. Para orbitais hibridizados, porém, isto nem sempre é verdade.

v) Os elementos não diagonais da matriz do caroço, envolvendo orbitais centrados em diferentes átomos A e B, são separados da seguinte forma:

$$H_{\mu\nu} = \langle\mu| -\tfrac{1}{2}\nabla^2 - V_A - V_B|\nu\rangle - \sum_{C(\neq A,B)} \langle\mu|V_C|\nu\rangle, \qquad \text{(II-14)}$$

onde χ_μ pertence ao átomo A e χ_ν pertence ao átomo B e, o segundo termo representa a interação da distribuição $\chi_\mu^*\chi_\nu$ com o caroço de outros átomos, sendo, se-

gundo a aproximação ZDO, desprezado. Logo,

$$H_{\mu\nu} = \langle\mu| -\frac{1}{2}\nabla^2 - V_A - V_B|\nu\rangle = \beta_{\mu\nu}, \qquad \text{(II-15)}$$

que é conhecida como "integral de ressonância". No método CNDO, considera-se $\beta_{\mu\nu}$ proporcional à integral de superposição $S_{\mu\nu}$, ou seja:

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = -\beta_{AB} S_{\mu\nu}, \qquad \text{(II-16)}$$

que é uma hipótese razoável, uma vez que a capacidade de ligação aumenta à medida que a integral de superposição aumenta. O parâmetro β_{AB} deve depender apenas da natureza dos átomos A e B, para que a invariância da teoria não seja destruída.

Introduzindo estas aproximações na equação de HFR, dada por (I-35), obtemos o seguinte operador, já simplificado:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \left(P_{AA} - \frac{1}{2}P_{\mu\mu}\right)\gamma_{AA} + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB}\gamma_{AB} - V_{AB}) \qquad \text{(II-17)}$$

para o elemento diagonal de F, onde a densidade total eletrônica do átomo A vale

$$P_{AA} = \sum_{\lambda}^{A} P_{\lambda\lambda}, \qquad \text{(II-18)}$$

e o elemento não diagonal de F torna-se:

$$F_{\mu\nu} = -\beta_{AB} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{AB}, \qquad \text{(II-19)}$$

onde $\chi_\mu \neq \chi_\nu$ com $\chi_\mu \in A$ e $\chi_\nu \in B$. Se $\chi_\mu \neq \chi_\nu$ com χ_μ e χ_ν pertencendo ao átomo A, temos que:

$$F_{\mu\nu} = -\frac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{AA}, \qquad \text{(II-20)}$$

na qual,

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i}^{\substack{\text{est.} \\ \text{ocup.}}} C^*_{\mu i} C_{\mu i}$$

é a matriz densidade[40].

O termo P_{AA} representa a carga eletrônica total relativa aos elétrons de valência do átomo A.

O elemento diagonal, dado por (II-17), pode ser reescrito da seguinte forma:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \left(P_{AA} - \frac{1}{2}P_{\mu\mu}\right)\gamma_{AA} + \sum_{B(\neq A)} \left[-Q_B\gamma_{AB} + (Z_B\gamma_{AB} - V_{AB})\right], \qquad \text{(II-21)}$$

onde Q_B é a carga líquida no átomo B, ou seja:

$$Q_B = Z_B - P_{BB}. \qquad \text{(II-22)}$$

Os termos de dois centros em (II-21), possuem simples interpretação: a primeira parcela da somatória, $(-Q_B\gamma_{AB})$, representa o potencial resultante devido à carga total no átomo B; a segunda parcela, $(Z_B\gamma_{AB} - V_{AB})$, representa a diferença entre o potencial devido aos elétrons de valência e o do caroço do átomo B, sendo conhecida como potencial de Goeppert-Mayer e

Sklar[42] ou integral de penetração.

Uma vez determinados os autovalores ε_i, e os coeficientes de LCAO, $C_{\mu i}$, pelo método CNDO, a energia eletrônica total da molécula pode ser expressa como:

$$E_e = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i, \qquad \text{(II-23)}$$

onde, os elementos da matriz $H_{\mu\nu}$ estão sujeitos às restrições dadas nos ítens iii), iv) e v).

A energia total da molécula é o resultado da soma da energia total eletrônica dada por (I-12), e a soma das energias de repulsão entre os caroços, dada por

$$N_{AB} = \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \qquad \text{(II-24)}$$

de modo que

$$E = 2\sum_{i} 2H_i + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{A<B} N_{AB}, \qquad \text{(II-25)}$$

a qual, segundo a formulação LCAO-MO, torna-se:

$$E = 2 \sum_{\mu\nu} H_{\mu\nu} \sum_{i} C^*_{\mu i} C_{\nu i} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \Big[2\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle \Big] \sum_{ij} C^*_{\mu i} C^*_{\lambda j} C_{\nu i} C_{\sigma j} + \sum_{A<B} N_{AB}. \qquad \text{(II-26)}$$

Escrevendo esta última expressão como uma soma de contribui-

ções atômicas e interatômicas, ou seja:

$$E_A = \sum_{\mu}^{A} P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{A} \sum_{\nu}^{A} \left(P_{\mu\mu} P_{\nu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2 \right) \qquad \text{(II-28)}$$

e

$$E_{AB} = \sum_{\mu}^{A} \sum_{\nu}^{B} \left(2P_{\mu\nu}\beta_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^2 \gamma_{AB} \right) + N_{AB} -$$

$$+ P_{AA} V_{AB} - P_{BB} V_{BA} + P_{AA} P_{BB} \gamma_{AB} . \qquad \text{(II-29)}$$

II.2. A PARAMETRIZAÇÃO DE BOYD E WHITEHEAD: CNDO/BW

No método CNDO, vimos que os elementos da matriz F que compõem as equações de HFR, são dadas pelas equações (II-19), (II-20) e (II-21) onde aparecem uma série de parâmetros a serem determinados a partir de dados experimentais. Entretanto, o sucesso e a flexibilidade do método na investigação de propriedades moleculares, está intimamente ligado aos critérios e processos para a obtenção destes parâmetros. Devido a esta flexibilidade, o método CNDO tem sido largamento aplicado para o estudo de moléculas[43-45], sólidos iônicos e covalentes[46-49], sólidos amorfos[50] e moléculas gigantes, como o DNA[51].

Na obtenção dos parâmetros, diversos procedimentos já foram usados tais como CNDO/1[40], CNDO/2[40], CNDO/SW[52,53] e CNDO/BW[54]. Nessas parametrizações, o conjunto de orbitais base utilizado é constituído por orbitais tipo Slater[55] que, na maioria dos cálculos de pequenas moléculas, envolve somente elétrons de valência s e p, ou seja, orbitais tipo s e p.

O principal objetivo da parametrização de Boyd e White-

head[54] é investigar as estruturas moleculares, utilizando as propriedades associadas ao mínimo das superfícies de potencial, ou seja, da geometria de equilíbrio, energia de ligação e do valor de constante de força.

Esta parametrização deriva, em parte, da aproximação de Pariser[55] para integrais de repulsão de um centro, quando se calcula sistemas que permitem a separação σ-π, isto é

$$\gamma_{\mu\mu} = I_\mu - A_\mu, \qquad \text{(II-30)}$$

onde I_μ é o potencial de ionização e A_μ é a afinidade eletrônica utilizados para reproduzir o estado do átomo, quando na molécula.

A aproximação descrita acima foi generalizada[56], escrevendo-se a energia atômica de um estado de valência em função dos parâmetros C, U_{ss}, U_{pp}, γ_{ss}, γ_{sp} e γ_{pp}, a serem determinados, ou seja:

$$E = \sum_\mu n_\mu U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_\mu \sum_{\nu\neq\mu} n_\mu n_\nu \gamma_{\mu\nu} +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_\mu n_\mu (n_\mu - 1)\gamma_{\mu\mu} + C, \qquad \text{(II-31)}$$

onde μ e ν são orbitais do átomo considerado, n_μ é o número de ocupação do μ-ésimo orbital e, a constante C é determinada de modo que E = 0, caso todos os elétrons de valência sejam removidos.

Se estamos tratando de uma base que contém orbitais de

valência do tipo s e p, então a equação (II-31) possui seis parâmetros atômicos a serem determinados. Logo, para cada átomo, as integrais de repulsão eletrônica, $\gamma_{\mu\mu}$, e as integrais de caroço são obtidas substituindo-se as energias dos estados de valência de Hinze-Jaffé[57] (HJ) ou de Hartree-Fock[58] (HF), na relação (II-31). Em nossos cálculos, usamos estados de valência de HJ, seguindo o procedimento descrito por Sichel e Whitehead[52].

Das equações de HFR, juntamente com a aproximação ZDO, o elemento diagonal para o μ-ésimo orbital no átomo A é dado por

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\nu} P_{\nu\nu}\gamma_{\mu\nu}(1 - \tfrac{1}{2}\delta_{\mu\nu}) + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda}\gamma_{\mu\lambda} - \sum_{B\neq A} V_{AB}, \quad \text{(II-32)}$$

sendo $P_{\lambda\lambda}$ a população eletrônica do μ-ésimo orbital molecular. Na aproximação CNDO, devido a exigência da invariância das equações de HFR, este elemento diagonal é reescrito como:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \gamma_{AA} \sum_{\nu} P_{\nu\nu}(1 - \tfrac{1}{2}\delta_{\mu\nu}) + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda}\gamma_{AB} - \sum_{B\neq A} V_{AB}. \quad \text{(II-33)}$$

Ocorre que as equações (II-32) e (II-33) não são equivalentes, de um modo geral; entretanto, os parâmetros atômicos devem ser tais que elas tornem-se iguais para uma distribuição específica de carga.

Como um exemplo, vamos considerar o caso onde todos os átomos na molécula têm a população eletrônica de suas camadas de valência igualmente distribuída em um orbital s e três orbitais p. Neste caso, (II-32) e (II-33) são reescritas como:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \frac{1}{4}P_{AA}\sum_{\nu}\gamma_{\mu\nu}(1 - \frac{1}{2}\delta_{\mu\nu}) + \frac{1}{4}\sum_{\lambda}P_{BB}\gamma_{\mu\nu} + \sum_{B\neq A}V_{AB} \quad \text{(II-34)}$$

e

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \frac{7}{8}\gamma_{AA}P_{AA} + \sum_{B\neq A}(P_{BB}\gamma_{AB} - V_{AB}); \quad \text{(II-35)}$$

quando estas duas expressões forem iguais, temos que

$$\gamma_{AA} = \gamma_{AA}^{\mu} = \frac{2}{7}\sum_{\nu}\gamma_{\mu\nu}(1 - \frac{1}{2}\delta_{\mu\nu}), \quad \text{(II-36)}$$

onde o índice μ em γ_{AA}^{μ} indica que o elemento de matriz do μ-ésimo orbital é utilizado para determinar γ_{AA}. Como não há preferência por algum particular orbital χ_{μ} na determinação de γ_{AA}, realiza-se uma média sobre todos os orbitais do átomo A, ou seja

$$\gamma_{AA} = \frac{1}{4}\sum_{\mu}\gamma_{AA}^{\mu} = \frac{1}{14}\sum_{\mu\nu}\gamma_{\mu\nu}(1 - \frac{1}{2}\delta_{\mu\nu}). \quad \text{(II-37)}$$

Quando substituímos (II-36) por (II-37), destruímos a igualdade que havíamos proposto entre (II-34) e (II-35) e que só é restabelecida para uma distribuição neutra de cargas. Em nossa base s-p, tomando átomos neutros, a igualdade é recuperada definindo-se:

$$\bar{U}_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \frac{Z_A}{4}\left[\sum_{\nu}\gamma_{\mu\nu}(1 - \frac{1}{2}\delta_{\mu\nu}) - \frac{7}{2}\gamma_{AA}\right], \quad \text{(II-38)}$$

que é um parâmetro que substituirá $U_{\mu\mu}$ nas equações (II-34) e (II-35).

Se igualarmos os termos interatômicos de (II-34) e (II-35), as expressões resultantes médias sobre todos os orbitais do átomo A serão:

$$\gamma^{*}_{AA} = \frac{1}{16} \sum_{\mu} \sum_{\lambda} \gamma_{\mu\lambda} \qquad \text{(II-39)}$$

e

$$V_{AB} = \frac{1}{4} \sum_{\mu} V_{\mu B}. \qquad \text{(II-40)}$$

As integrais de dois centros, ($\gamma_{\mu\nu}$) são determinadas como funções de distâncias internucleares e das integrais de repulsão eletrônica de um centro, obedecendo às seguintes condições:

$$\left.\begin{aligned} \lim_{R_{AB}\to 0} \gamma_{\mu\nu} &= \frac{1}{2}(\gamma_{\mu\mu}+\gamma_{\nu\nu}), \\ \lim_{R_{AB}\to \infty} \gamma_{\mu\nu} &= \frac{1}{R_{AB}}, \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II-41)}$$

onde R_{AB} é a distância internuclear.

Entre as fórmulas que satisfazem tais condições, estão as expressões empíricas de Mataga e Ohno[61] que, para incluir todos os elétrons de valência, transformam-se em

$$\gamma_{AB} = (R_{AB} + a)^{-1} \quad \text{(Mataga)}, \qquad \text{(II-42)}$$

$$\gamma_{AB} = (R^2_{AB} + a^2)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{(Ohno)}, \qquad \text{(II-43)}$$

onde

$$a = 2 \cdot \left(\gamma^{*}_{AA} + \gamma^{*}_{BB} \right)^{-1} . \qquad \text{(II-44)}$$

A integral V_{AB} é determinada como na parametrização CNDO/2[40], ou seja,

$$V_{AB} = Z_B \gamma_{AB} . \qquad \text{(II-45)}$$

Porém, surge um problema com a energia de repulsão entre os caroços, pois a expressão (II-24) só é válida quando consideramos os caroços como cargas pontuais, o que para pequenas distâncias internucleares deixa de ter validade. Por outro lado, quando desprezamos a integral de penetração, a repulsão eletrostática resultante entre dois átomos neutros, automaticamente está sendo considerada. Para contornar este problema admitiremos que a repulsão eletrostática resultante entre dois átomos neutros seja nula, ou seja:

$$E_{AB} = Z_A Z_B \left(\frac{1}{R_{AB}} - \gamma_{AB} \right) = 0 . \qquad \text{(II-46)}$$

Então,

$$N_{AB} = Z_A Z_B \gamma_{AB} \qquad \text{(II-47)}$$

quando considerarmos a aproximação CNDO.

Desta forma, tentou-se[54] uma fórmula intermediária entre

(II-24) e (II-47) que é:

$$N_{AB} = \lambda_{AB} \cdot \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + (1-\lambda_{AB}) Z_A Z_B \gamma_{AB}, \qquad \text{(II-48)}$$

onde λ_{AB} é um novo parâmetro empírico. Para evitar uma excessiva repulsão que (II-48) apresenta, quando se considera grandes distâncias internucleares, Dewar e Haselbach[60] propuseram que λ_{AB} fosse função de R_{AB} da seguinte forma:

$$\lambda_{AB} = \exp(-\alpha_{AB} R_{AB}), \qquad \text{(II-49)}$$

onde α_{AB} é um parâmetro que depende somente da natureza dos átomos A e B, e foi escolhido para dar o valor da distância de equilíbrio de uma ligação AB e a correta energia de ligação de uma molécula contendo uma ou mais ligações AB.

As integrais de ressonância, dadas por (II-16), são determinadas como na parametrização CNDO/2[40], onde são proporcionais às integrais de superposição, ou seja

$$H_{\mu\nu} = -\beta_{AB} S_{\mu\nu}, \qquad \text{(II-50)}$$

onde β_{AB} depende apenas da natureza dos átomos A e B envolvidos.

Uma outra maneira para determinar as integrais de ressonância, $H_{\mu\nu}$, é incluir os potenciais de ionização de estado de valência[59], ou seja,

$$H_{\mu\nu} = -\beta'_{AB}(I_\mu + I_\nu) S_{\mu\nu}, \qquad \text{(II-51)}$$

onde β'_{AB} depende somente da natureza dos átomos A e B.

II.3. O MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO

O método do Espalhamento múltiplo foi proposto por Johnson[62], e se baseia na resolução das equações do tipo Hartree-Fock (I-16), utilizando a aproximação local χ_α, para o potencial de troca ("Exchange"). Além de ter sido utilizado para se estudar moléculas[63-66], este método tem sido aplicado ao estudo de sólidos, covalentes ou não[67-72].

Sua técnica de resolução das equações de "um elétron" é baseada na aproximação "muffin-tin" do potencial, onde o espaço é dividido, conforme a Figura II-1, nas seguintes regiões:

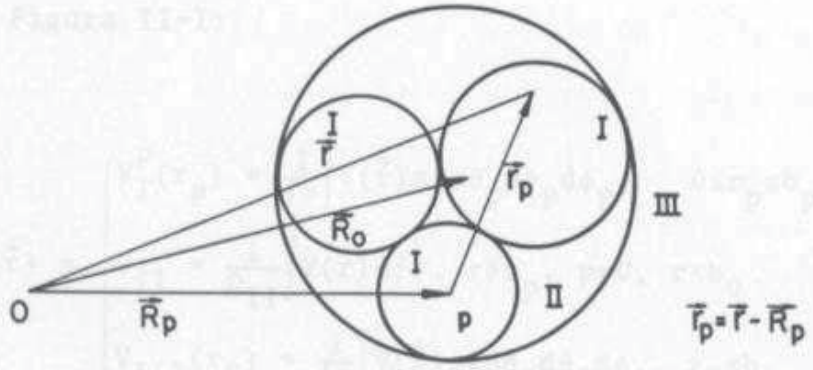

Figura II-1 - Modelo do espalhamento múltiplo para moléculas.

a) região I (atômica) - interior de esferas não superpostas , centradas em cada átomo. Aqui o potencial é suposto esférico-simétrico (obtido da média esférica) em torno do centro atômico.

b) região II (interatômica) - espaço compreendido entre as esferas atômicas e uma esfera maior que envolve todo o aglomerado. Aqui o potencial é suposto constante (obtido da média no volume desta região).

c) região III (externa) - todo e espaço externo à esfera que envolve o aglomerado, onde o potencial é esférico-simétrico em torno do centro do aglomerado.

Esta divisão é puramente arbitrária e o critério mais adotado visa aumentar a região I em prejuízo da região II, sem que haja superposição das esferas atômicas.

A solução das equações de "um elétron", neste método, é obtida iterativamente onde, para iniciar o processo, utilizamos os seguintes potenciais, construídos para as diversas regiões da Figura II-1:

$$V_{MT}(\vec{r}) = \begin{cases} V_I^p(r_p) = \frac{1}{4\pi}\int V(\vec{r})\,\mathrm{sen}\theta_p\, d\theta_p\, d\phi_p, & 0 \le r_p \le b_p \\ V_{II} = \frac{1}{\Omega_{II}}\int V(\vec{r})\, d^2r, & r > b_p,\ p \neq 0,\ r < b_0 \\ V_{III}(r_0) = \frac{1}{4\pi}\int V(\vec{r})\,\mathrm{sen}\theta_0\, d\theta_0\, d\phi_0, & r_0 \le b_0 \end{cases} \qquad \text{(II-52)}$$

onde b_p é o raio da p-ésima esfera atômica ($p \neq 0$), b_0 é o raio da esfera externa e Ω_{II} é o volume da região II.

Desta forma, para a região I a função de onda é expandida em ondas parciais da seguinte forma:

$$\psi_I(\vec{r}_p) = \sum_\lambda C_{\lambda p} U_{\ell p}(r_p, E) Z_\lambda(\hat{r}_p), \qquad \text{(II-53)}$$

na qual $\lambda = (\ell,m)$, $Z(\hat{r})$ é o harmônico esférico real e $u_{\ell p}(r_p,E)$ é a solução da equação radial (em unidades atômicas):

$$\left[\frac{1}{r_p}\frac{d^2}{dr_p^2}(r_p) - \frac{\ell(\ell+1)}{r_p^2} + E - V_I^p(r_p)\right]U_{\ell p}(r_p,E) = 0, \quad \text{(II-54)}$$

que é convergente para $r_p = 0$.

Do mesmo modo, para a região III a função de onda é expandida em termos de ondas parciais da seguinte maneira:

$$\psi_{III}(\vec{r}_0) = \sum_{\lambda} C_{\lambda 0} U_{\ell 0}(r_0,E) Z_\lambda(\hat{r}_0) \quad \text{(II-55)}$$

onde $U_{\ell 0}(r_0,E)$ é solução de (II-54) para $p = 0$, na qual troca-se $V_I^p(r_p)$ por $V_{III}(r_0)$, sendo regular em $r_0 \to \infty$.

Para a região II, devido ao fato de que o potencial V_{II} é obtido da média no volume desta região, a função de onda deve satisfazer a equação de Helmholtz, que é:

$$\left[\nabla^2 + (E - V_{II})\right]\psi_{II}(\vec{r}) = 0. \quad \text{(II-56)}$$

Chamando $k^2 = E - V_{II}$, podemos observar que a equação acima possui soluções distintas para $k^2 > 0$ e $k^2 < 0$. Para o primeiro caso, podemos utilizar uma função de Green que satisfaça:

$$(\nabla^2 + k^2)G(\vec{r},\vec{r}') = -\delta(\vec{r}-\vec{r}'),$$

que através da técnica da transformada de Fourier vale

$$G(\vec{r},\vec{r}') = \frac{A\ \exp(ik|\vec{r}-\vec{r}'|)+B\ \exp(-ik|\vec{r}-\vec{r}'|)}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|}, \qquad \text{(II-57)}$$

com A+B = 1. Logo , a solução de (II-56) é

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \int d\vec{S}'\cdot\left[G(\vec{r},\vec{r}')\vec{\nabla}'\psi_{II}(\vec{r}') - \psi_{II}(\vec{r}')\vec{\nabla}'G(\vec{r},\vec{r}')\right], \qquad \text{(II-58)}$$

onde esta integral é efetuada sobre as fronteiras da região II, que compreende as superfícies de todas as esferas, com o sentido de $d\vec{S}'$ apontando da região II para a região I ou III.Note, que a resolução da integral (II-58) necessita do conhecimento de $\psi_{II}(\vec{r})$ e de sua derivada normal nas superfícies de integração.

Para determinarmos as constantes A e B da expressão (II-57), temos que, se $\psi_{II}(\vec{r})$ é solução de (II-56), $\psi^*_{II}(\vec{r})$ também o é. Desta forma, substituindo $\psi^*_{II}(\vec{r})$ em (II-58),obtemos que $G^*(\vec{r},\vec{r}')= G(\vec{r},\vec{r}')$, de modo que $A = B^*$ e $B = A^*$. Como k é real, podemos escolher $A = B = \frac{1}{2}$, ou

$$G(\vec{r},\vec{r}') = \frac{\cos(k|\vec{r}-\vec{r}'|)}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|}, \qquad \text{(II-59)}$$

que pode ser expandida como

$$G(\vec{r}-\vec{r}') = -k\sum_{\lambda} j_{\ell}(kr_{<})n_{\ell}(kr_{>})Z_{\lambda}(\hat{r}')Z_{\lambda}(\hat{r}), \qquad \text{(II-60)}$$

onde j_{ℓ} e n_{ℓ} são as funções esféricas de Bessel e Neumann, res-

pectivamente.

Substituindo (II-60) em (II-58) e notando que

a) $r_> = r' = b_0$ e $r_< = r_0$ na esfera externa,

b) $r_> = r_p$ e $r_< = r' = b_p$ na esfera atômica p,

e ainda lembrando das condições de contorno:

a) continuidade da função de onda:

$$\psi_{II}(b_0) = \psi_{III}(b_0) = \sum_{\lambda'} C_{\lambda',0} U_{\ell',0}(b_0,E) Z_{\lambda'}(\hat{r}') \quad \text{na esfera externa,}$$

$$\psi_{II}(b_p) = \psi_I^p(b_p) = \sum_{\lambda'} C_{\lambda',p} U_{\ell',p}(b_p,E) Z_{\lambda'}(\hat{r}') \quad \text{na esfera atômica p,}$$

b) continuidade da derivada normal:

$$\left[\hat{n}' \cdot \vec{\nabla}' \psi_{II}(\vec{r}')\right]_{\vec{r}'=b_0} = \left[\hat{n}' \cdot \vec{\nabla}' \psi_{III}(\vec{r}')\right]_{\vec{r}'=b_0} \quad \text{para a esfera externa,}$$

$$\left[\hat{n}' \cdot \vec{\nabla}' \psi_{II}(\vec{r}')\right]_{\vec{r}'=b_p} = \left[\hat{n} \cdot \vec{\nabla}' \psi_I^p(\vec{r}')\right]_{\vec{r}'=b_p} \quad \text{para a esfera atômica p,}$$

temos que, para a integral na superfície da esfera externa

$$-kb_0^2 \int d\Omega' \sum_{\lambda'} Z_{\lambda'}(\hat{r}') C_{\lambda',0} \sum_{\lambda} j_\ell(kr_0) Z_\lambda(\hat{r}_0) Z_\lambda(\hat{r}') \cdot \left[n_\ell(kb_0) \left(\frac{\partial}{\partial r}, U_{\ell',0}(r',E)\right)_{b_0} - \right.$$

$$\left. + U_{\ell',0}(b_0,E) \left(\frac{\partial}{\partial r}, n_{\ell'}(kr')\right)_{b_0} \right] = \sum_{\lambda} A_{\lambda 0}\, k j_\ell(kr_0) Z_\lambda(\hat{r}_0), \qquad \text{(II-61)}$$

onde

$$A_{\lambda 0} = b_0^2 W\left[U_{\ell 0}(b_0,E), n_\ell(k,b_0)\right] C_{\lambda 0}. \qquad \text{(II-61-a)}$$

sendo W o Wronskiano das funções entre colchetes.

Para a esfera atômica p, a integral fica:

$$-kb_p^2\int d\Omega' \sum_\lambda Z_\lambda,(\hat{r}')C_{\lambda',p} \sum_\lambda n_\ell(kr_p)Z_\lambda(\hat{r}_p)Z_\lambda(\hat{r}')\cdot\left[U_{\ell',p}(b_p,E)\left(\frac{\partial}{\partial r},j_\ell(kr')\right)_{b_p} -\right.$$

$$\left. + j_\ell(kb_p)\left(\frac{\partial}{\partial r},U_{\ell',p}(r',E)\right)_{b_p}\right] = \sum_\lambda A_{\lambda p} kn_\ell(kr_p)Z_\lambda(\hat{r}_p), \qquad \text{(II-62)}$$

para a qual, de maneira análoga,

$$A_{\lambda p} = b_p^2 W\left[f_\ell(kb_p),U_{\ell p}(b_p,E)\right]C_{\lambda p}. \qquad \text{(II-62-a)}$$

No caso em que $k^2<0$, a equação (II-56) é escrita como

$$(\nabla^2-k^2)\psi_{II}(\vec{r}) = 0,$$

onde agora $k^2 = -(E-V_{II})$, e, da mesma forma, a função de Green adequada é:

$$G(r,r') = \frac{\exp(-k|\vec{r}-\vec{r}'|)}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|}. \qquad \text{(II-63)}$$

Utilizando o mesmo procedimento descrito para o caso $k^2>0$, esta função de Green pode ser expandida como

$$G(\vec{r},\vec{r}') = -k\sum_\lambda(-1)^{\ell+1} i_\ell(kr_<)k_\ell(kr_>)Z_\lambda(\hat{r}')Z_\lambda(\hat{r}), \qquad \text{(II-64)}$$

onde $i_\ell(kr) = (i)^{-1}j_\ell(ikr)$ é a função modificada de Bessel e $k_\ell(kr) =$

$= -(i)^{\ell} h_{\ell}(ikr)$ é a função modificada de Hankel do primeiro tipo. Seguindo um procedimento análogo ao que leva de (II-61) a (II-62-a), consegue-se as relações entre os coeficientes $A_{\lambda p}$ e $C_{\lambda p}$.

$$\left.\begin{aligned} A_{\lambda 0} &= b_0^2 W\left[U_{\ell 0}(b_0,E), k_{\ell}(kb_0)\right] C_{\lambda 0}, \quad p = 0 \\ A_{\lambda p} &= b_p^2 W\left[i_{\ell}(kb_p), U_{\ell p}(b_p,E)\right] C_{\lambda p}, \quad p \neq 0. \end{aligned}\right\} \quad \text{(II-65)}$$

Logo, podemos concluir que a função de onda da região II é da forma:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{p=0}^{N} \sum_{\lambda} A_{\lambda p} f_{\ell}^{p}(kr_p) Z_{\lambda}(\hat{r}_p), \qquad \text{(II-66)}$$

onde N é o número de átomos na molécula e

$$f_{\ell}^{p}(kr_p) = \begin{cases} kj_{\ell}(kr_0), & p = 0 \\ kn_{\ell}(kr_p), & p \neq 0 \end{cases} \quad E - V_{II} > 0$$

$$\begin{cases} (-1)^{\ell+1} ki_{\ell}(kr_0), & p = 0 \\ (-1)^{\ell+1} kk_{\ell}(kr_p), & p \neq 0 \end{cases} \quad E - V_{II} < 0.$$

Em (II-66) temos que ψ_{II} é definida como uma soma de harmônicos vindos de todos os centros, não sendo conveniente usar esta equação para impormos as condições de continuidade da função de onda. Se quisermos as condições de continuidade na superfície da esfera q, é mais adequado que se expanda ψ_{II} somente em variáveis desta esfera, ou seja

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{\lambda} \phi_{\lambda}(r_q) Z_{\lambda}(\hat{r}_q), \qquad \text{(II-67)}$$

pois as condições de continuidade podem ser expressas como

$$\left.\frac{\phi'_{\lambda}(r_q)}{\phi_{\lambda}(r_q)}\right|_{b_q} = \left.\frac{u'_{\ell q}(r_q)}{u_{\ell q}(r_q)}\right|_{b_q}. \qquad \text{(II-68)}$$

Escrevendo os vetores $\vec{r}_p$ $(p \neq q)$, conforme a Figura II-2, como

$$\vec{r}_p = \vec{R}_{pq} + \vec{r}_q,$$

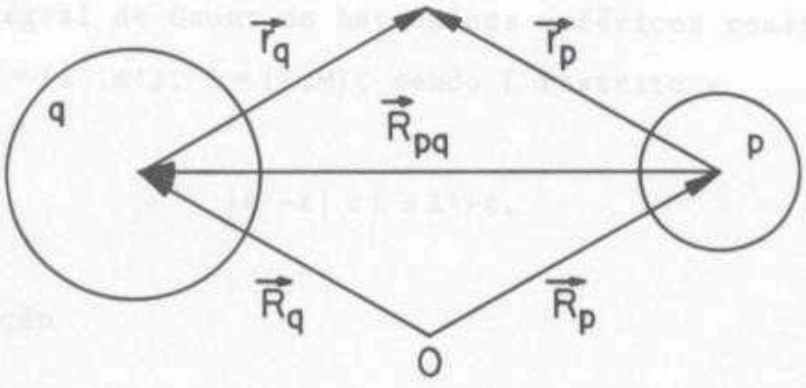

Figura II-2

temos para $k^2>0$ e $q,p \neq 0$

$$kn_{\ell}(kr_p) Z_{\lambda}(\hat{r}_p) = kn_{\ell}(k|\vec{R}_{pq}+\vec{r}_q|) Z_{\lambda}\left(\frac{\vec{R}_{pq}+\vec{r}_q}{|\vec{R}_{pq}+\vec{r}_q|}\right). \qquad \text{(II-69)}$$

Aplicando as propriedades do operador de translação, o lado direito de (II-69) passa a ser escrito como:

$$kn_{\ell}(kr_p)Z_{\lambda}(\hat{r}_p) = \sum_{\lambda'} j_{\ell'}(kr_p)G^{qp}_{\lambda',\lambda}(k,\vec{R}_{pq}), \qquad \text{(II-70)}$$

onde

$$G^{qp}_{\lambda',\lambda}(k,\vec{R}_{pq}) = 4\pi k \sum_{\Lambda} i^{\ell'-\ell+L} I_{\Lambda}(\lambda'|\lambda) Z_{\Lambda}(\hat{R}_{pq}) n_L(kR_{pq}), \qquad \text{(II-71)}$$

com

$$I_{\Lambda}(\lambda'|\lambda) = \int d\Omega Z_{\lambda'}(\hat{r}_q) Z_{\Lambda}(\hat{r}_q) Z_{\lambda}(\hat{r}_q)$$

sendo a integral de Gaunt de harmônicos esféricos reais; $\lambda = (\ell,m)$, $\lambda' = (\ell',m')$, $\Lambda = (L,M)$, sendo L restrito a

$$|\ell'-\ell| \leq L \leq \ell'+\ell,$$

com a condição

$$\ell' + \ell + L = \text{inteiro par e}$$

$$M = m' - m,$$

tal que $I(\lambda'|\lambda)$ não se anule.

Em (II-70), se $p = 0$, temos que

$$kj_{\ell}(kr_0)Z_{\lambda}(\hat{r}_0) = \sum_{\lambda'} j_{\ell'}(kr_q)Z_{\lambda'}(\hat{r}_q)G^{q0}_{\lambda',\lambda}(k,\vec{R}_{q_0}),$$

com

$$G^{q0}_{\lambda',\lambda}(k,\vec{R}_{q0}) = 4\pi k \sum_{\Lambda} i^{\ell'-\ell+L} I_{\Lambda}(\lambda'|\lambda) Z_{\Lambda}(\hat{R}_{q0}) j_{\ell}(kR_{q0}).$$

Logo, próximo à superfície da esfera q ($q\neq 0$)

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{\lambda'} A_{\lambda',q} kn_{\ell'}(kr_q) Z_{\lambda'}(\hat{r}_q) + \sum_{p\neq q} \sum_{\lambda''} \sum_{\lambda'} G^{qp}_{\lambda''\lambda'}(k,\vec{R}_{qp}) \times$$

$$\times A_{\lambda',p} j_{\ell''}(kr_q) Z_{\lambda''}(\hat{r}_q) \qquad \text{(II-72)}$$

extraindo a componente λ, temos:

$$\phi_{\lambda} = A_{\lambda q} kn_{\ell}(kr_q) + \sum_{p\neq q} \sum_{\lambda'} G^{qp}_{\lambda\lambda'}(k,\vec{R}_{qp}) A_{\lambda',p} j_{\ell}(kr_q).$$

Então, aplicando a condição (II-68),

$$\frac{u'_{\ell q}(b_q,E)}{u_{\ell q}(b_q,E)} = \frac{k^2 n_{\ell'}(kb_q) A_{\lambda q} + k j_{\ell'}(kb_q) \sum_{p\neq q} \sum_{\lambda'} G^{qp}_{\lambda\lambda'} A_{\lambda',p}}{k n_{\ell}(kb_q) A_{\lambda q} + j_{\ell}(kb_q) \sum_{p\neq q} \sum_{\lambda'} G^{qp}_{\lambda\lambda'} A_{\lambda',p}}, \qquad \text{(II-73)}$$

ou seja,

$$\frac{kW\left[u_{\ell q}(b_q,E), n_{\ell}(kb_q)\right]}{W\left[u_{\ell q}(b_q,E), j_{\ell}(kb_q)\right]} A_{\lambda q} + \sum_{p\neq q} \sum_{\lambda'} G^{qp}_{\lambda\lambda'}(k,\vec{R}_{qp}) A_{\lambda',p} = 0.$$

Analogamente, se estendermos este procedimento para $q = 0$ e $k^2<0$, chegamos a equação secular para os coeficientes $A_{\lambda',p}$

$$\sum_{p=0}^{N} \sum_{\lambda} \left[t_{q\ell}^{-1} \delta_{pq} \delta_{\lambda\lambda'} + (1-\delta_{pq}) G_{\lambda\lambda'}^{qp} \right] A_{\lambda' p} = 0, \qquad \text{(II-74)}$$

onde

$$t_{q\ell}^{-1} = \frac{W\left[u_{\ell q}(b_q,E), f_\ell(kb_q)\right]}{W\left[u_{\ell q}(b_q,E), g_\ell(kb_q)\right]}$$

e

$$f_\ell(kr) = \begin{cases} kj_\ell(kr), & q \text{ ou } p = 0 \\ & \qquad k^2>0 \\ kn_\ell(kr), & q,p \neq 0 \\ (-1)^{\ell+1}\, k\, i_\ell(kr), & q \text{ ou } p = 0 \\ & \qquad k^2<0, \\ (-1)^{\ell+1}\, k\, k_\ell(kr), & q,p \neq 0 \end{cases}$$

$$g_\ell(kr) = \begin{cases} n_\ell(kr), & q = 0 \\ & \qquad k^2>0 \\ j_\ell(kr), & q \neq 0 \\ k_\ell(kr), & q = 0 \\ & \qquad k^2<0. \\ i_\ell(kr), & q \neq 0 \end{cases}$$

Para que o sistema de equações em (II-74) tenha soluções diferentes da trivial, é condição necessária que:

$$\det \left| t_{q\ell}^{-1}(k,b_q) \delta_{pq} \delta_{\lambda\lambda'} + (1-\delta_{pq}) G_{\lambda\lambda'}^{qp} \right| = 0, \qquad \text{(II-75)}$$

onde vemos que o determinante depende parametricamente de E

(através de k) e assim, os autovalores são encontrados variando-se E até que a condição (II-75) seja satisfeita.

As equações de Espalhamento Múltiplo devem ser resolvidas iterativamente até a autoconsistência. Este processo é iniciado introduzindo um potencial "muffin-tin" tentativa, juntamente com um conjunto de autovalores $\{E_i\}$, a partir dos quais as equações (II-54) são resolvidas por integração numérica, nos fornecendo um conjunto de funções radiais. Com estes dados monta-se o determinante (II-75) no qual varia-se E de forma a anulá-lo; uma vez obtido os $\{E_i\}$, a função de onda é normalizada. Através da equação de Poisson, um novo potencial "muffin-tin" é obtido, utilizando para o potencial de troca a aproximação local[73]

$$V_{x\alpha} = -6\alpha\left[\frac{3}{8\pi}\sum_i n_i \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r})\right]^{1/3}, \qquad \text{(II-76)}$$

onde n_i é o número de ocupação e o parâmetro α é aquele calcalculado por Schwarz[79]. Este potencial vai realimentar o ciclo, de modo que este procedimento é repetido até que a máxima diferença entre o potencial que alimenta o ciclo e o potencial obtido pela equação de Poisson, seja menor que algum critério de convergência já estabelecido.

CAPÍTULO III

A ESTRUTURA ELETRÔNICA DO DIAMANTE PURO

O estudo do cristal puro através do modelo de aglomerados é motivado pelo interesse no tratamento de defeitos localizados; porém, é uma condição necessária que este modelo consiga reproduzir, de maneira segura, a estrutura eletrônica do sólido. Entretanto, em um aglomerado, as informações da simetria translacional são perdidas, mas a simetria do cristal ainda pode ser explorada através do uso do grupo de rotações.

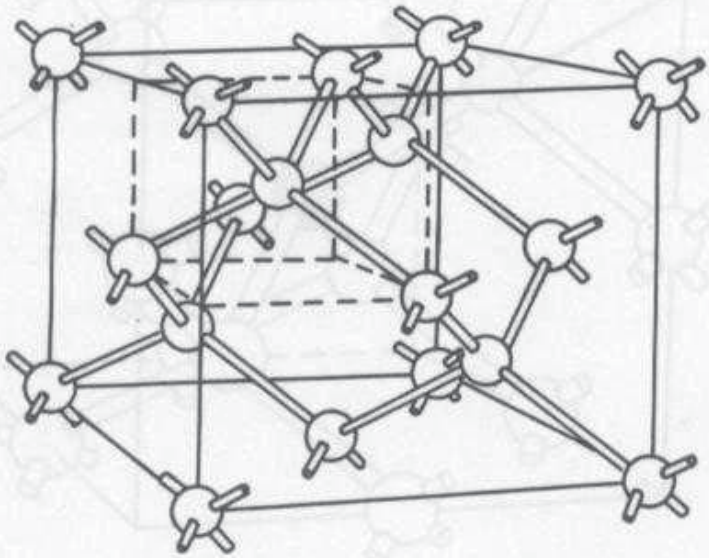

Figura III-1 - Estrutura do diamante cujo grupo de simetria espacial é o O_h^7.

No caso do diamante, o grupo espacial é O_h^7, cuja estrutura está indicada na Figura III-1, que contém a inversão pelo ponto médio da ligação. Isto significa que um aglomerado, no caso do diamante, pode ser centrado tanto em um sítio atômico, como no ponto médio de uma ligação entre dois átomos vizinhos, levando a dois grupos pontuais: T_d e D_{3d}, respectivamente. A escolha da simetria do aglomerado vai depender então, de qual é a simetria mais alta em que o defeito pode ser estudado[24]. No caso de um defeito simples, como uma impureza substitucional ou uma vacância ideal, a simetria será T_d, ao passo que para um defeito complexo, como no caso da divacância, a simetria mais apropriada é D_{3d}.

Utilizaremos então, para determinar a estrutura eletrô-

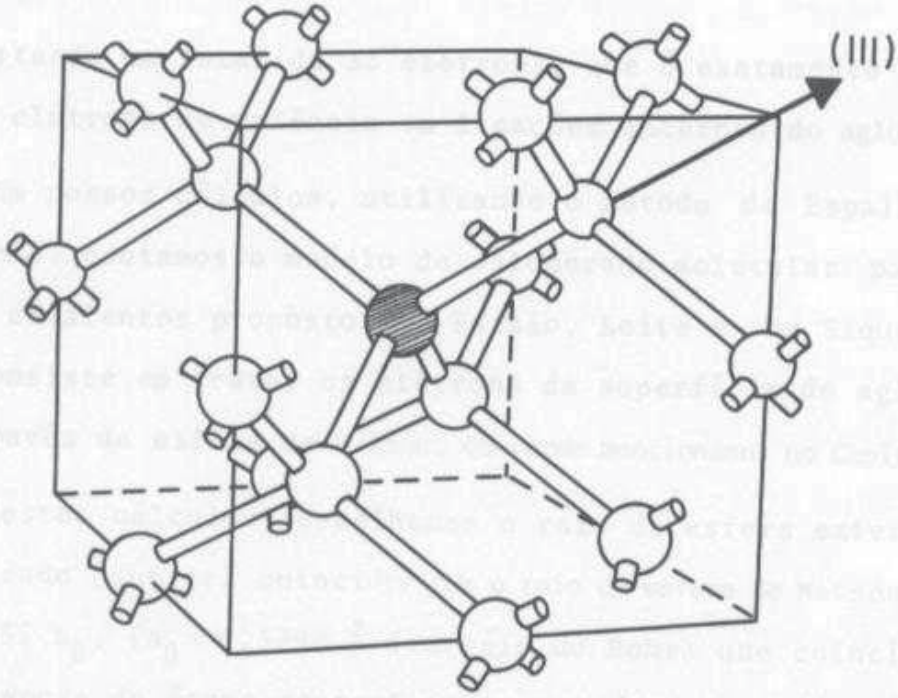

Figura III-2 - Aglomerado com 17 átomos com simetria T_d, onde o átomo central está hachurado.

nica do diamante, um aglomerado contendo dezessete átomos em simetria T_d, conforme a Figura III-2, pois o nosso trabalho tem como meta principal, o estudo de níveis profundos provocados pela presença de uma impureza substitucional de Nitrogênio e pela presença de uma vacância, que substituirão o átomo central. Para este material, cada átomo do aglomerado está separado por 1.54 Å, que é a distância internuclear entre os átomos de Carbono que compõem a estrutura do diamante[48] (o parâmetro de rede para o diamante mede 3,567 Å).

Pela teoria de grupos[75], temos que os orbitais moleculares para este aglomerado se transformam de acordo com as seguintes representações irredutíveis do grupo de ponto T_d:

$$2a_1 + e + t_1 + 3t_2$$

comportando um total de 32 elétrons, que é exatamente o número de elétrons de valência em ligações internas do aglomerado.

Em nossos cálculos, utilizando o método do Espalhamento Múltiplo, adotamos o modelo de aglomerado molecular para sólidos covalentes proposto por Fazzio, Leite e De Siqueira[37], que consiste em tratar os elétrons da superfície do aglomerado através da esfera de Watson, conforme mencionamos no Capítulo I.

Nestes cálculos, escolhemos o raio da esfera externa do aglomerado (que irá coincidir com o raio da esfera de Watson) $b_0 = 6.2135\ a_0$, ($a_0 = 0.5292$ Å é o raio de Bohr) que coincide com a distância do átomo central até a metade de uma ligação entre um átomo na segunda camada de vizinhança do átomo central e um

átomo na terceira camada de vizinhança, onde o átomo na 3ª. camada é o vizinho mais próximo ao átomo da 2ª. camada.

Para as esferas atômicas, o seu raio, $b_p = 1,4566\ a_0$, foi escolhido de tal maneira que estas esferas (esferas atômicas) sejam tangentes, de forma a minimizar o efeito da região II e reproduzir o valor esperado para a distância internuclear, que é 1,54 Å.

Na expansão da função de onda em ondas parciais, utilizamos $\ell = 0,1,2$ para a esfera atômica central e para a esfera externa, e $\ell = 0,1$ para as esferas atômicas remanescentes. O parâmetro α para o potencial de troca é o mesmo para todas as regiões, igual ao valor calculado por Schwarz[74] para o C atômico ($\alpha = 0,75928$).

Para os nossos cálculos, usando a parametrização CNDO/BW, utilizamos o mesmo procedimento descrito por Borges[59], onde os orbitais de superfície do aglomerado são saturados por átomos de hidrogênio. Então, para determinar a estrutura do diamante, o nosso aglomerado foi constituído de cinco átomos de carbono saturados por doze átomos de hidrogênio, num total de dezessete átomos. Neste aglomerado, colocamos os átomos de hidrogênio nos pontos normalmente ocupados pelos átomos de carbono, ou seja, a distância C-H utilizada é igual a distância C-C.

Como já mencionamos no Capítulo II, utilizamos a parametrização CNDO/BW com os estado de valência de Hinze-Jaffé[57]. Restam no entanto, dois parâmetros a serem determinados: o pa-

râmetro de ligação interatômica (β_{AB}) e o parâmetro de repulsão de caroços (α_{AB}). Em nossos cálculos utilizamos os seguintes parâmetros: $\beta_{CC} = -9,6255$ eV e $\alpha_{CC} = 1,6062$ Å^{-1}, que reproduzem a faixa proibida experimental (5,46 eV) e a largura da faixa de valência (~23 eV)[7]. Os outros parâmetros foram

$$\beta_{CH} = -7.3991 \text{ eV} \quad \text{e} \quad \alpha_{CH} = 2.0063 \text{ Å}^{-1},$$

os quais são os mesmos obtidos por Boyd e Whitehead[54].

As posições dos átomos do aglomerado estão mostrados na Tabela III-1; na Figura III-3 apresentamos os resultados com ambos os métodos e as bandas de energia obtidas experimentalmente. Baseados nesta figura, podemos observar que o aglomerado nos está fornecendo, de certa forma, uma boa descrição

Tabela III-1 - Posições dos átomos (em Å) no aglomerado de 17 átomos em simetria T_d para o diamante

Átomo	x	y	z
carbono central	0.0	0.0	0.0
1os vizinhos	0.89	0.89	0.89
	-0.89	-0.89	0.89
	-0.89	0.89	-0.89
	0.89	-0.89	-0.89
2os vizinhos	1.78	1.78	0.0
	-1.78	-1.78	0.0
	-1.78	1.78	0.0
	1.78	-1.78	0.0
	1.78	0.0	1.78
	-1.78	0.0	1.78
	-1.78	0.0	-1.78
	1.78	0.0	-1.78
	0.0	1.78	1.78
	0.0	-1.78	1.78
	0.0	1.78	-1.78
	0.0	-1.78	-1.78

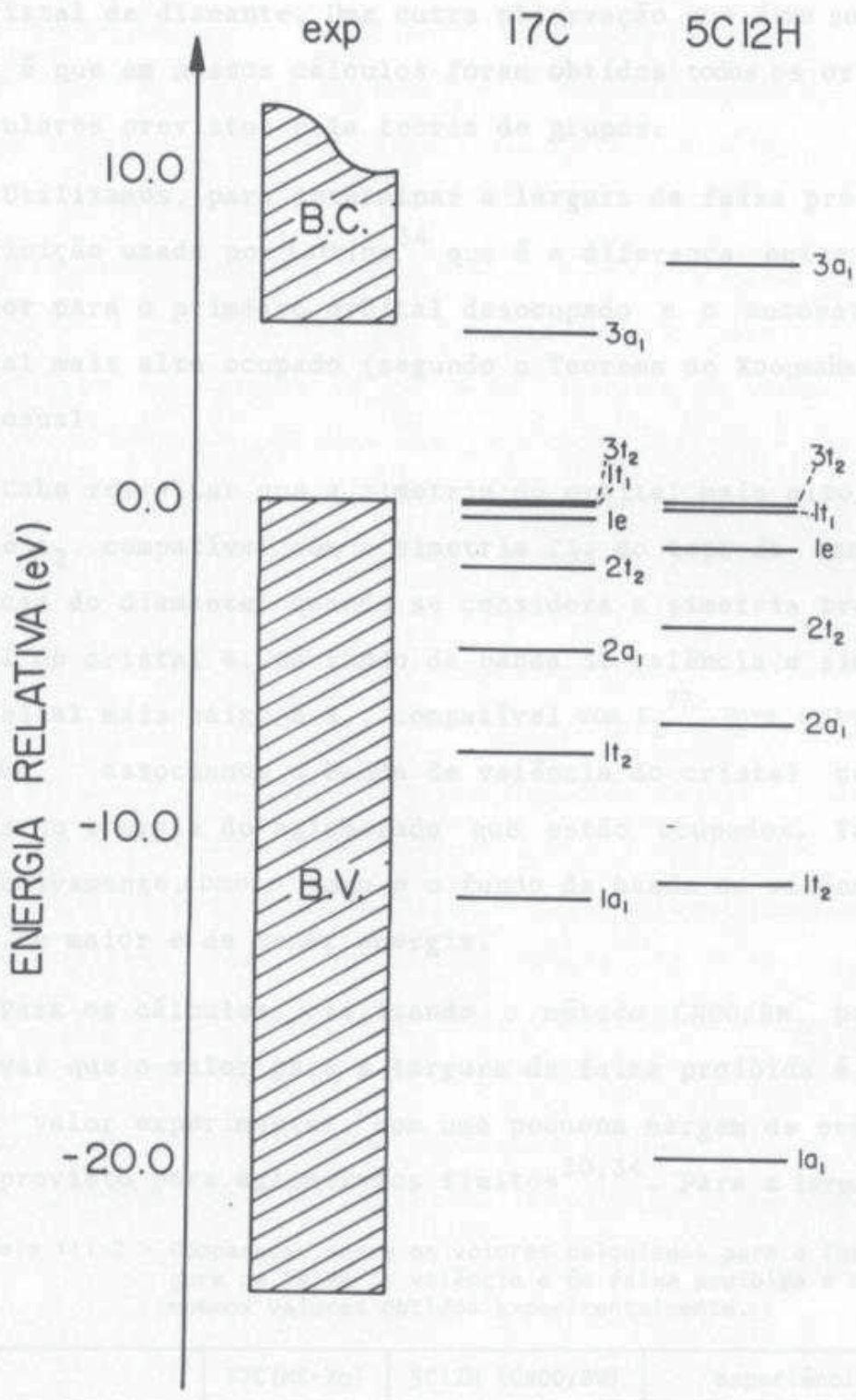

Figura III-3 - Espectros de energia para o diamante. À esquerda mostramos os valores experimentais para a largura da faixa de valência e para a faixa proibida, que estão comparados com os resultados para os aglomerados 17C (MS-Xα) e 5C12H (CNDO/BW).

do cristal de diamante. Uma outra observação que deve ser lembrada é que em nossos cálculos foram obtidos todos os orbitais moleculares previstos pela teoria de grupos.

Utilizamos, para determinar a largura da faixa proibida, a definição usada por Larkins[34] que é a diferença entre o autovalor para o primeiro orbital desocupado e o autovalor do orbital mais alto ocupado (segundo o Teorema de Koopmans[76]), como é usual.

Cabe ressaltar que a simetria do orbital mais alto ocupado é t_2, compatível com a simetria Γ'_{25} do topo da banda de valência do diamante, quando se considera a simetria translacional do cristal e, no fundo da banda de valência, a simetria do orbital mais baixo é a_1, compatível com Γ_1[77]. Para esta comparação, associamos a banda de valência do cristal com os níveis de energia do aglomerado que estão ocupados. Tomamos respectivamente, como o topo e o fundo da banda de valência, o nível de maior e de menor energia.

Para os cálculos utilizando o método CNDO/BW, podemos observar que o valor para a largura da faixa proibida é maior que o valor experimental, com uma pequena margem de erro, como é previsto para aglomerados finitos[30,34]. Para a largura da

Tabela III-2 - Comparação entre os valores calculados para a largura da faixa de valência e da faixa proibida e os mesmos valores obtidos experimentalmente.

	17C(MS-Xα)	5C12H (CNDO/BW)	experiência
Largura da faixa de valência	12,00 eV	19,8 eV	21 eV[79] - 24,2 eV[89]
Largura da faixa proibida	5,25 eV	7,3 eV	5,46 eV[8]

banda de valência, os resultados se mostram melhores quando comparados com o valor experimental, pois esta propriedade foi um dos requisitos para a parametrização da estrutura eletrônica deste sólido.

Porém, os cálculos com o MS-Xα mostram um valor para a largura da faixa proibida bem próximo do valor experimental e um valor para a largura da banda de valência um pouco distânte do experimental, segundo mostra a Tabela III-2;contudo isto é esperado, pois, em um cálculo utilizando aglomerados , o fundo da banda de valência, que é descrito pelo estado 2s do átomo central, é melhor ajustado quando aumentamos o número de átomos que o compõem[78], pois melhoramos a interação deste estado com os orbitais s e p dos outros átomos no processo de autoconsistência.

Na Tabela III-3, mostramos resultados de vários cálculos de bandas e resultados com outros cálculos utilizando modelos de aglomerados para duas transições específicas, que comparados com os resultados mostrados na Tabela III-2 mostram que, de certa forma, o nosso modelo está descrevendo corretamente a estrutura eletrônica do diamante.

Conforme já mencionamos, qualquer informação que dependa da simetria transacional do cristal é perdida em um modelo de aglomerados. Logo, não há como comparar com dados para transições específicas entre bandas. Porém, a curva de densidade de estados na banda de valência para um aglomerado finito deve assemelhar-se à obtida por métodos convencionais de bandas e, ainda, deve poder ser comparada também às curvas experimentais de fotoemissão.

Tabela III-3 - Resultados obtidos com cálculo de bandas e outros cálculos utilizando o modelo de aglomerados para a largura da faixa de valência (Γ_1-Γ_{25}') e para a largura da faixa proibida (Γ_{25}'-Δ_1^{min})

	Cálculo de bandas						
	Painter et al[1] D.V.M.	Herman et al (ref.86) O.P.W.	Ferraz et al[2] V.C.M.	Pereira Neto e Ferreira ref.87 A.P.W.	Saslow et al[3] E.P.M.	Zunger e Freeman[4] L.D.F.	Experiência
Largura da faixa de valência	19,6 eV	22,0 eV	20,94 eV	22,5 eV	27,7 eV	20,4 eV	21,0-24,2 eV
Largura da faixa proibida (gap indireto)	5,4 eV	5,47 eV	5,84 eV	5,4 eV	5,4 eV	5,45 eV	5,46 eV
	Modelo de aglomerados						
	Messmer et al[5] E.H.T.(35 át.)	Astier et al[6] B.M.V.(17 át.)	Larkins[5] E.H.T.(41 át.)	Lowther[7] T.B.(17 át.)	Deak[8] CCM-CNDO/S (16 át)	Cartling[10] MS-Xα (5C12H)	Harker e Larkins[9] LUC-CNDO/2
Largura da faixa de valência	20,7 eV	20,3 eV	20,46 eV	19,58 eV	31,0 eV	13,8 eV	20,6 eV
Largura da faixa proibida	9,5 eV	11,6 eV	8,98 eV	5,89 eV	5,9 eV	3,8 eV	-

1. Discrete Variational Method (D.V.M.), veja ref. 80
2. Variational Cellular Method (V.C.M.), veja ref. 81
3. Empirical Pseudo-potential Method (E.P.M.), veja ref. 82
4. Local Density Formalism (L.D.F.), veja ref. 83
5. Extended Huckel Theory (E.H.T.), veja ref. 30 e 34
6. Berthier, Millie and Veillard Method (B.M.V.), veja ref. 84
7. Tight Binding, veja ref. 85
8. Ciclic Cluster Model (C.C.M.) utilizando a parametrização CNDO/S, veja ref. 33
9. Large Unit Cell (L.U.C.) utilizando a parametrização CNDO/2, veja ref. 32
10. Os cálculos de Cartling mostram que o nível no topo da banda de valência tem simetria t_1 (ref. 35)

Assim, para um aglomerado qualquer, podemos obter uma estimativa da curva de densidade de estados usando a aproximação[37]:

$$D(E) = \sum_{i}^{\substack{\text{ocup.} \\ \text{est.}}} w_i \delta(E-\varepsilon_i)$$

$$\sim \sum_{i} \frac{n_i}{(2\pi\sigma)^{\frac{1}{2}}} \exp\left[-\frac{(E-\varepsilon_i)^2}{2\sigma^2}\right], \qquad \text{(III-1)}$$

onde w_i é a degenerescência do estado i, n_i é o número de ocupação deste estado e ε_i é o valor de energia.

Apresentamos na Figura III-4 a curva de densidade de estados obtida para os aglomerados 17C (MS-Xα) e 5C12H (CNDO/BW),

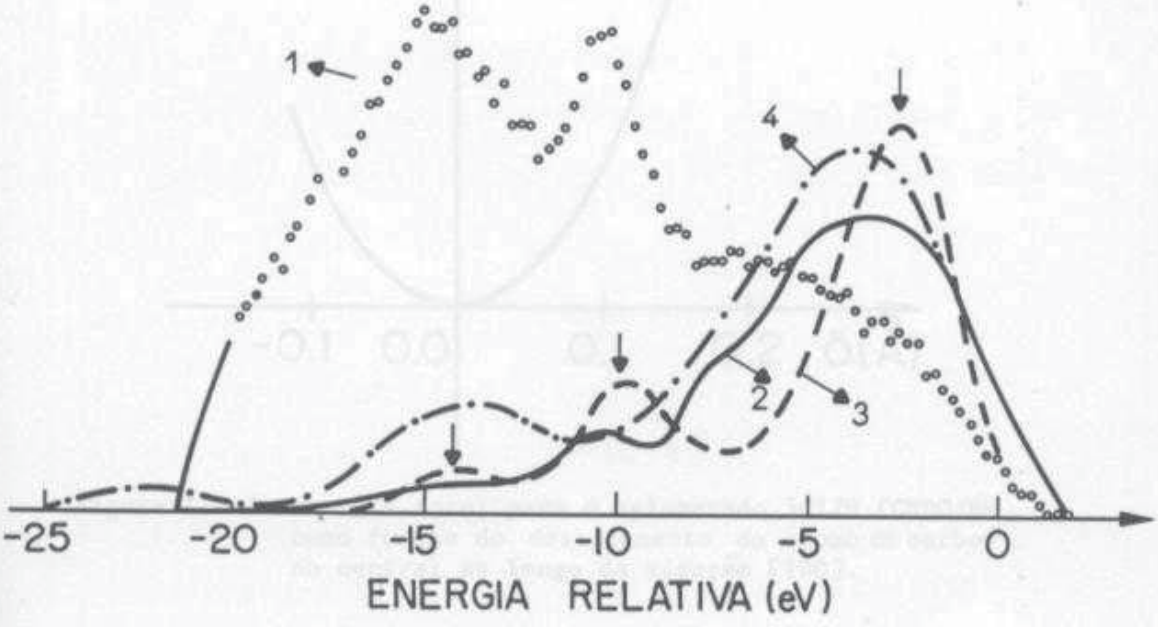

Figura III-4 - Curvas de densidade de estados na faixa de valência do diamante: 1 - Curva obtida por XPS; 2 - Curva obtida por SXS; 3 - Aglomerado 17C (MS-Xα): 4 - Aglomerado 5C12H (CNDO/BW). As setas indicam os 3 picos característicos de um semicondutor (no caso do MS-Xα).

onde a dispersão σ vale 1,25 eV e 2,25 eV, respectivamente. Estas curvas são comparadas com as curvas de densidade de estados obtidas por emissão fotoelétrica na região de raio-X[88,89], via "X-ray photoelectron spectroscopy" (XPS) e "soft X-ray emission spectroscopy" (SXS) que é conhecido como banda de emissão K do cristal. Devemos lembrar que com XPS carac-

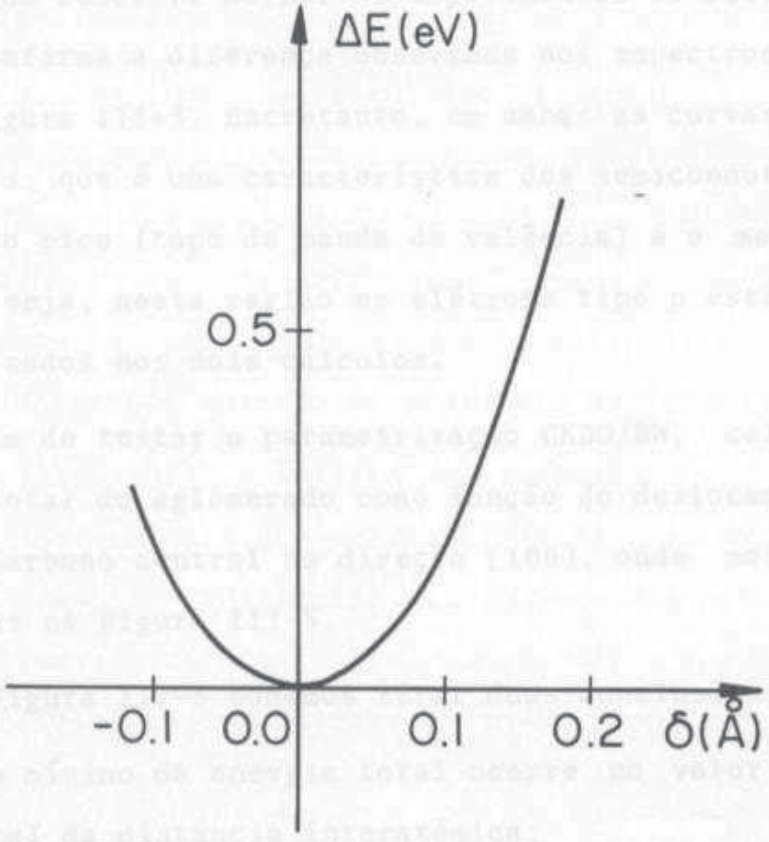

Figura III-5 - Energia total para o aglomerado 5C12H (CNDO/BW como função do deslocamento do átomo de carbono central ao longo da direção [100].

terizamos os estados tipo s e que, com SXS caracterizamos os estados de tipo p.

Examinando a Figura III-4 notamos que, como resultado de uma parametrização sobre a banda de valência do diamante, a curva de densidade de estados obtida com o método CNDO/BW é mais dispersa que a curva de densidade de estados obtida com o MS-Xα que descreve melhor os experimentos de raios-X. Isto apenas confirma a diferença observada nos espectros de energia da Figura III-3. Entretanto, em ambas as curvas observamos três picos, que é uma característica dos semicondutores, e que o terceiro pico (topo da banda de valência) é o melhor ajustado, ou seja, nesta região os elétrons tipo p estão muito bem caracterizados nos dois cálculos.

A fim de testar a parametrização CNDO/BW, calculamos a energia total do aglomerado como função do deslocamento do átomo de Carbono central na direção [100], onde mostramos os resultados na Figura III-5.

Da Figura III-5 podemos tirar duas conclusões:

i) o mínimo da energia total ocorre no valor experimental da distância interatômica;

ii) a constante elástica k, extraída da segunda derivada da energia total com respeito ao deslocamento da posição de equilíbrio, 40,3 eV/Å², está em boa concordância com valores experimentais. De fato, conhecendo k, podemos calcular a freqüência do fonon TO em Γ dado por[90]

$$\nu = (k/16\pi^2 m)^{\frac{1}{2}}$$

onde m é a massa do átomo de carbono. Assim obtemos $\nu = 4,03 \times 10^{13} s^{-1}$ que comparado com o valor experimental[91], $\nu = 4 \times 10^{13} s^{-1}$, nos mostra um resultado surpreendentemente bom. Os detalhes do cálculo da obtenção de freqüências de fonons em pontos de alta simetria da zona de Brillouin estão mostrados no Apêndice I.

Com os resultados apresentados (espectros de energia,densidade de estados e a curva de energia total), podemos observar a natureza dos dois cálculos. Enquanto o MS-Xα fornece uma descrição correta da estrutura eletrônica do sólido[24] (como foi visto na curva de densidade de estados),o CNDO/BW fornece uma descrição correta da geometria deste sólido[59].

Nas Tabelas III-4 e III-5 apresentamos as distribuições de carga dos orbitais dos aglomerados 17C e 5C12H, respectivamente. Como já era esperado, as cargas dos orbitais $1t_1$ e $1e$ localizam-se entre a 1ª. e 2ª. camadas de vizinhos pois estes são resultantes do desdobramento dos orbitais longínquos e que não possuem ligação com o átomo central do aglomerado. Podemos notar também, que o orbital mais baixo da faixa de valência tem uma contribuição bem definida do átomo central do aglomerado e que o orbital t_2 do topo da banda de valência tem uma contribuição significativa das camadas mais externas do aglomerado, em ambos os cálculos.

Estes resultados apresentados demonstram que os modelos adotados neste trabalho conseguem descrever o cristal puro de

Tabela III-4 - Distribuição de carga, normalizada em um elétron, nas regiões do aglomerado 17C (MS-Xα)

Orbital (Ocupação)	Energia eV	Átomo Central	1os Vizinhos	2os Vizinhos	Região II	Região III
$1a_1$ (2,0)	-11,99	0,38	0,31	0,02	0,28	-
$1t_2$ (6,0)	-7,58	0,10	0,51	0,12	0,27	-
$2a_1$ (2,0)	-4,49	0,14	0,39	0,21	0,26	-
$2t_2$ (6,0)	-2,04	0,22	0,36	0,16	0,26	-
1e (4,0)	-0,44	-	0,38	0,35	0,27	-
$1t_1$ (6,0)	-0,06	-	0,36	0,38	0,26	-
$3t_2$ (6,0)	0,0	0,06	0,34	0,34	0,26	-
Carga total por esfera		5,4	5,08	2,66	8,36	0,04

Tabela III-5 - Distribuição líquida de cargas por orbital atômico, normalizada em um elétron baseado na análise populacional de Mulliken[12,92], para o aglomerado 5C12H (CNDO/BW)

Orbital (Ocupação)	Energia eV	Átomo Central		1os Vizinhos		Saturadores
		s	p	s	p	s
$1a_1$ (2,0)	-19,83	0,38	-	0,45	0,08	0,09
$1t_2$ (6,0)	-11,53	-	0,13	0,67	0,04	0,16
$2a_1$ (2,0)	-6,66	0,27	-	0,23	0,26	0,23
$2t_2$ (6,0)	-3,76	-	0,13	0,08	0,45	0,34
1e (4,0)	-1,40	-	-	-	0,48	0,52
$1t_1$ (6,0)	-0,14	-	-	-	0,39	0,61
$3t_2$ (6,0)	0,0	-	0,18	0,02	0,35	0,45
População total p/átomo (elétrons de valência)		3,91		4,01		1,00

diamante de maneira segura, podendo assim fornecer uma simulação realística do ambiente cristalino em torno de defeitos localizados.

- 0 -

CAPÍTULO IV

NITROGÊNIO SUBSTITUCIONAL EM DIAMANTE

IV.1. INTRODUÇÃO

Nenhuma amostra de diamante é idêntica a uma outra porém muitas são suficientemente similares para nos fornecer um sistema útil de classificação qualitativo dos centros encontrados neste cristal, baseados em propriedades macroscópicas mensuráveis em diamante[5]. Contudo, tornou-se claro que as impurezas do Boro e Nitrogênio são as bases microscópicas da classificação, conforme Tabela IV.1.

Tabela IV.1 - Classificação de diamantes naturais

Tipo	Característica	Resistência elétrica típica
Ia	Agregados de Nitrogênio	$>10^{15}\ \Omega$ cm
Ib	Nitrogênios dispersos (Nitrogênio substitucional simples)	$>10^{15}\ \Omega$ cm
IIa	-	$>10^{13}\ \Omega$ cm
IIb	Semicondutor tipo p (presença de Boro)	150 Ω cm

Os tipos Ib e IIb são categorias definitivas quando se fala na disposição das impurezas na rede, enquanto que os tipos Ia e IIa são classes residuais. A diferença entre o dia-

mante do tipo Ia e Ib, do ponto de vista macroscópico, reside no espectro de absorção ótica, principalmente na região do infravermelho[5] e no espectro de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)[6].

No diamante tipo Ib, o Nitrogênio é a impureza dominante e está presente como átomos isolados ocupando individualmente sítios substitucionais da rede e, dependendo de sua concentração no cristal, faz com que as pedras sejam amarelas ou verdes[5]. O Nitrogênio substitucional em diamante é um dos problemas mais fundamentais atualmente ligado a níveis profundos neste cristal. No princípio pensava-se que, devido à posição do Nitrogênio na tabela periódica, em relação ao Carbono, deveríamos encontrar níveis rasos provocados por esta impureza, em analogia com o problema do Fósforo substitucional em Silício. Porém, esta situação não é encontrada em experiências realizadas para observar este centro.

No estado neutro de carga, o centro é paramagnético e foi observado em EPR[93-95,97] e em ENDOR ("Electron Nuclear Double Resonance")[96], que por estas medidas, a simetria e constituição atômica deste centro foram determinadas sem ambiguidade.

Na primeira medida de EPR[93], conhecido como espectro P1, Smith et al observaram o seguinte:

i) O fator g é isotrópico (g = 2,0024) desviando muito pouco do valor para o elétron livre, pois como os átomos de Carbono e Nitrogênio são muito leves, a interação spin-órbita para este sistema é muito pequena.

ii) A interação hiperfina não é isotrópica ($A_{\parallel}$ = 114,342 MHz e $A_{\perp}$ = 81,833 MHz), logo não se pode utilizar a TME para este sistema, pois se o elétron extra do Nitrogênio ocupasse uma órbita hidrogênica de caráter predominantemente s, esta interação seria isotrópica. Verifica-se, portanto, que há uma mistura de órbitas de caráter p ou de maior ordem na função de onda do elétron extra.

iii) Não há efeitos devido a uma interação com o momento de quadrupolo nuclear do Nitrogênio, pois este possui um valor muito pequeno

$(0,011 \times 10^{-24}\ cm^2 < Q < 0,02 \times 10^{-24}\ cm^2)$[93,94,96].

Com estas observações, Smith et al criaram um modelo em que o elétron extra estaria confinado em um orbital antiligante híbrido sp^3, resultante de uma ligação de uma pseudo-molécula entre o Nitrogênio e um dos quatro átomos de Carbono que estão na primeira camada de vizinhança, conforme mostra a Figura IV.1. Como o Nitrogênio possui quatro Carbonos primeiros vizinhos então há quatro posições para acomodar o elétron extra. Logo este orbital antiligante é degenerado e o mecanismo de distorção observado para este centro é uma manifestação de um efeito Jahn-Teller (JT)[95,97], no qual a força repulsiva entre o elétron extra que está no orbital antiligante e os elétrons que estão no orbital ligante enfraquece a ligação, distorcendo a rede de forma a localizar o elétron em um simples orbital antiligante, removendo a degenerescência orbital que antes havia. Baseado no estudo do espectro de EPR obtido, verificou-se que a energia de ativação para que este mecanismo de

distorção ocorra é aproximadamente 0,76 eV. Esta distorção é trigonal, fazendo com que o centro reduza a simetria de T_d para C_{3v}.

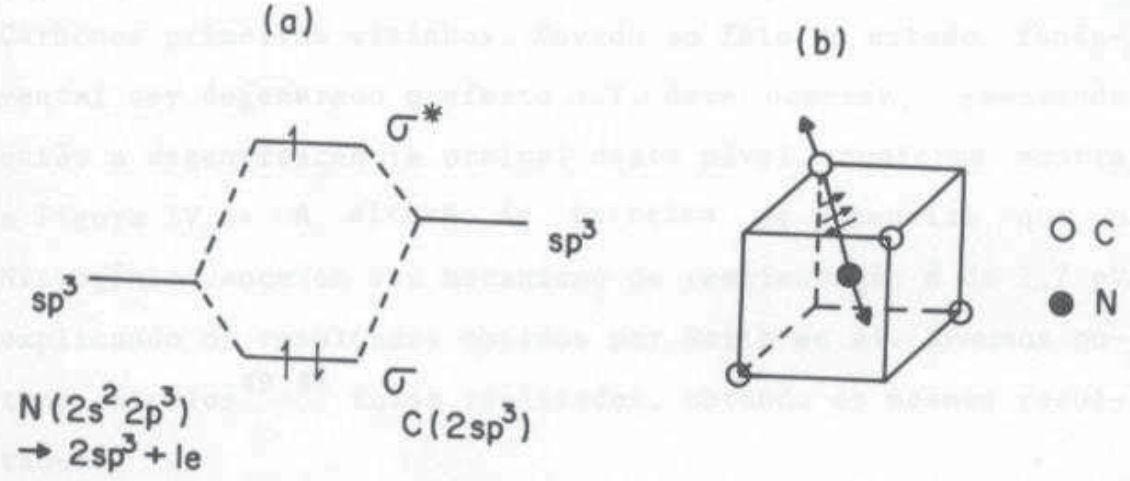

Figura IV.1 - Modelo de Smith et al[93]: (a) Ligações da pseudo-molécula C-N; (b) Esquema de distorção J.T.

Medidas de fotocondução e absorção ótica[98] sugerem que este centro, que está associado a um nível situado a 2 eV abaixo do fundo da banda de condução, é responsável por criar na faixa proibida uma armadilha de portadores ("trap levels"), porém o único indício de uma possível distorção JT associada à presença do Nitrogênio é a diferença entre a energia de ativação térmica (E_c - 1,7 eV) e a energia de ativação ótica (E_c - 2,2 eV)[5].

Os primeiros cálculos envolvendo este centro, utilizando um modelo de aglomerados, foram feitos por Larkins[34] e por Messmer & Watkins[30], usando a Teoria de Huckel Estendida (EHT).

Seus cálculos mostram que a presença do Nitrogênio como impureza substitucional em diamante produz um nível tridegenerado t_2, a cerca de 2 eV abaixo do fundo da banda de condução, sendo populado por um elétron apenas; a densidade de carga induzida por este estado está concentrada no Nitrogênio e nos Carbonos primeiros vizinhos. Devido ao fato do estado fundamental ser degenerado o efeito J.T. deve ocorrer, removendo então a degenerescência orbital deste nível, conforme mostra a Figura IV.2. A altura da barreira de potencial que o Nitrogênio vence em seu mecanismo de reorientação é de 1,2 eV, explicando os resultados obtidos por Smith et al. Diversos outros cálculos[49,84] foram realizados, obtendo os mesmos resultados.

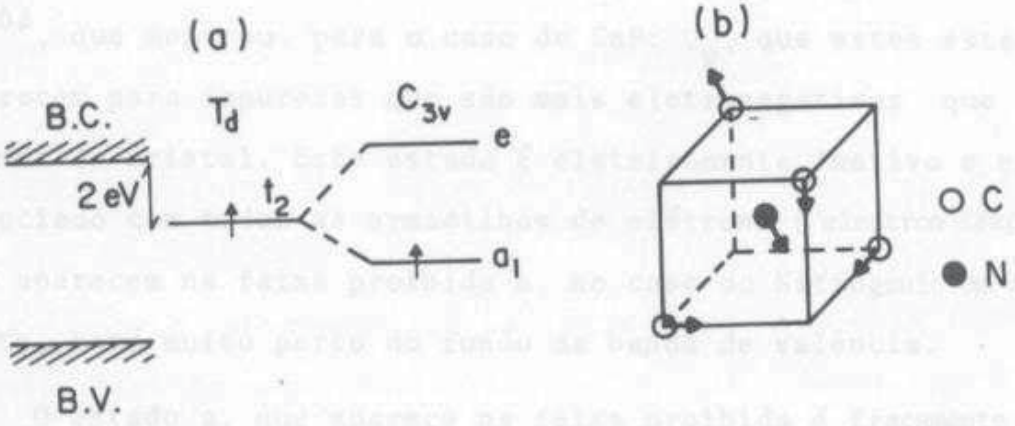

Figura IV.2 - Modelo de Messmer & Watkins[30]: (a) Resultado dos cálculos feitos incluindo distorções J.T.; (b) Esquema da distorção trigonal J.T.

Porém, os cálculos de Bachelet et al[99], utilizando funções de Green, mostram que o Nitrogênio substitucional, sem re-

laxação, não produz um nível tridegenerado t_2 na faixa proibida, mas sim um nível não degenerado a_1, parcialmente ocupado, e um nível t_2 vazio ressonante na banda de condução, onde esta configuração não induz distorções tipo JT que abaixam a simetria deste sistema, conforme foi observado experimentalmente. Eles verificaram que estes níveis a_1 e t_2 são estados de orbitais flutuantes do Carbono com uma pequena mistura de orbitais provenientes do Nitrogênio. Este tipo de resultado já fora previsto anteriormente por Bower & Simons[100] que aperfeiçoaram o modelo de Smith et al, através dos espectros de EPR que já haviam na época e de um cálculo feito por Every & Schonland[101].

Segundo os cálculos de Bachelet et al, o Nitrogênio induz um nível hiperprofundo tipo a_1, abaixo do fundo da banda de valência, cuja existência foi explicada por Hjalmarson et al[102], que mostrou, para o caso de GaP: O_p, que estes estados aparecem para impurezas que são mais eletronegativas que os átomos do cristal. Este estado é eletricamente inativo e está associado com todas as armadilhas de elétrons ("electron traps") que aparecem na faixa proibida e, no caso do Nitrogênio em diamante, está muito perto do fundo da banda de valência.

O estado a_1 que aparece na faixa proibida é fracamente ligado, ainda que o potencial mantenha o estado quase localizado. Cerca de 60% de sua carga está localizada no interior de um aglomerado de cinco átomos e, a diferença de energia entre este estado e o nível t_2 ressonante é aproximadamente 3 eV, muito parecido com a diferença obtida para os estados a_1 e t_2 da

vacância em diamante. Desta forma, os estados induzidos pela presença do Nitrogênio podem ser derivados dos estados da vacância em um modelo simples, conforme mostra a Figura IV.3.

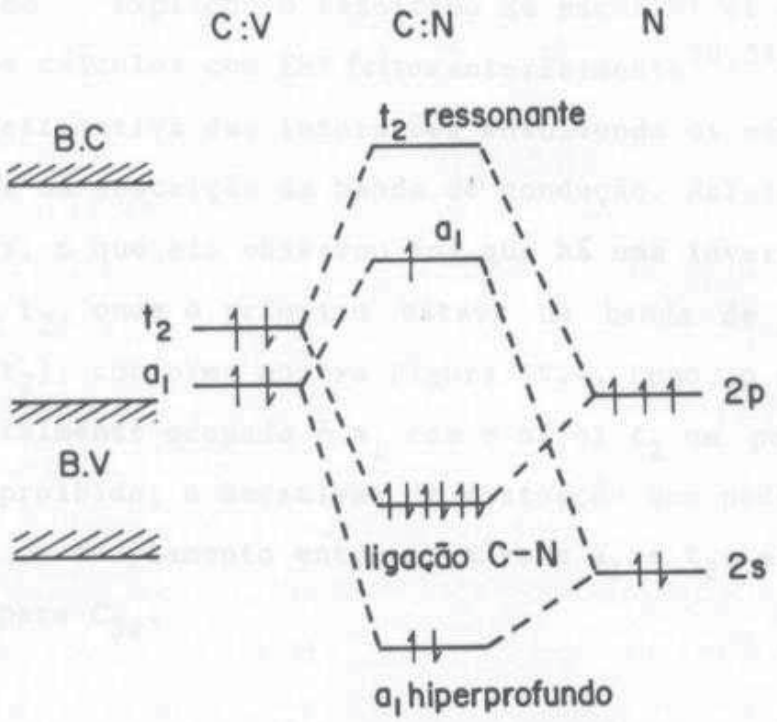

Figura IV.3 - Modelo da religação dos orbitais da vacância pela presença do Nitrogênio proposto por Bachelet et al[99].

Neste modelo, começamos com uma vacância e seus dois estados provenientes de orbitais flutuantes, a_1 e t_2. Agora consideremos um átomo de Nitrogênio isolado com seus níveis 2s e 2p, como indicado. Permitindo a interação entre o Nitrogênio e a vacância, quando acoplamos a_1 com 2s e t_2 com 2p, criamos estados ligantes e antiligantes, como na Figura IV.3.

Para explicar as distorções observadas, Bachelet et al acreditam que um simples mecanismo J.T. não deve ocorrer mas,

fortes mudanças não-lineares nas ligações químicas devem ser as responsáveis pelas distorções assimétricas, principalmente na direção $(\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1})$, como é demonstrado pelo trabalho de Jaros & Brand[103].

Lannoo[104] explicou o resultado de Bachelet et al afirmando que nos cálculos com EHT feitos anteriormente[30,34,84], houve uma superestimativa das interações envolvendo os estados s, que leva a uma má descrição da banda de condução. Refazendo estas interações, o que ele observou foi que há uma inversão de níveis a_1 e t_2, onde o primeiro estava na banda de condução, $E(a_1) < E(t_2)$, conforme mostra Figura IV.4. Logo, o nível que está parcialmente ocupado é a_1 com o nível t_2 um pouco acima na faixa proibida; o mecanismo de distorção que pode ser observado é um acoplamento entre os níveis a_1 e t_2, abaixando a simetria para C_{3v}.

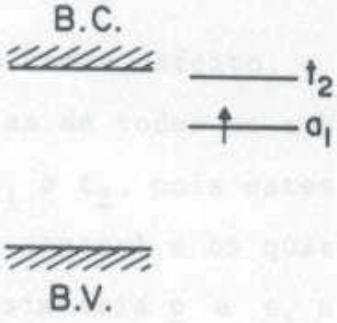

Figura IV.4 - Posição dos níveis a_1 e t_2 para a presença do Nitrogênio em diamante, segundo Lannco[104].

Desta forma, existem vários modelos tentando explicar tanto a estrutura eletrônica do Nitrogênio substitucional em dia-

mante, como o mecanismo de reorientação desta impureza no cristal. Recentemente, novos modelos, baseados nos espectros de EPR com tensão uniaxial, foram criados [105,106] procurando esclarecer qual a natureza desta reorientação.

IV.2. NITROGÊNIO EM DIAMANTE: SISTEMA NÃO RELAXADO

O estudo da presença da impureza simples no estado neutro de carga se faz através da substituição do átomo central da Figura III.2 pelo átomo correspondente ao da impureza mantendo fixo os parâmetros do aglomerado.

Uma vez obtida a estrutura eletrônica do aglomerado de defeito, devemos localizar os níveis de defeito em relação à estrutura de bandas do cristal. Para o aglomerado "perfeito", a largura da faixa proibida foi interpretada como a diferença entre os níveis $3a_1$ e $3t_2$, sendo o topo da banda de valência definida pelo orbital t_2.

Para o aglomerado com o defeito, a inclusão da impureza deve alterar as energias de todos os orbitais, mas principalmente os de simetria a_1 e t_2, pois estes são resultantes das ligações entre o átomo central e os quatro primeiros vizinhos. Porém, os orbitais de simetria $\underline{e}$ e $\underline{t}_1$ não participam destas ligações, conforme mostra a Tabela IV.2, sendo resultantes das ligações mais externas; então devem ser os menos afetados pela presença da impureza.

Como o orbital t_1 pode ser identificado como um orbital de valência do cristal em torno do defeito ("bulk state"), ele pode ser usado como referência para a definição da estru-

Tabela IV.2 - Redução das representações irredutíveis do grupo T_d, segundo as ligações químicas do aglomerado

	Representação				
Ligação entre:	a_1	a_2	e	t_1	t_2
Átomo central e 1º vizinho	1	0	0	0	1
1º vizinho e 2º vizinho	1	0	1	1	2

tura de bandas nos aglomerados de defeito[24], deslocando-se todo o espectro de energia para os sistemas perturbados de modo que $E(t_1)$("defeito") = $E(t_1)$("perfeito").

Nos cálculos com o método do Espalhamento Múltiplo, os únicos parâmetros que são mudados com a inclusão do Nitrogênio são:

i) O parâmetro α para esfera de Nitrogênio, que é 0,75197[74].

ii) O parâmetro α para a região II, que passa a ser 0,75885, resultado de uma média ponderada sobre os parâmetros α de todas as esferas atômicas que compõe o aglomerado.

Para os cálculos com o método CNDO/BW, a presença do Nitrogênio substitucional incluem os seguintes parâmetros:

$$\beta_{NC} = 9{,}617 \text{ eV}, \quad \alpha_{NC} = 2{,}2078 \text{ Å}^{-1},$$

$$\beta_{NH} = -7{,}1976 \text{ eV e } \alpha_{NH} = 2{,}7922 \text{ Å}^{-1},$$

que foram obtidos por Boyd e Whitehead no estudo de moléculas envolvendo estes átomos.

Apresentamos, nas Figuras IV.5 e IV.6, os espectros de energia para os aglomerados contendo o Nitrogênio substitucional justaposto com os espectros de energia para o cristal "perfeito", utilizando os métodos do Espalhamento Múltiplo e CNDO/BW, respectivamente. Podemos observar que as interpretações qualitativas para ambos os cálculos são as mesmas. Apresentamos, também, nas Tabelas IV.3 e IV.4, a distribuição de cargas obtidas para cada orbital molecular dos aglomerados (N16C) e (N4C12H), respectivamente. O quadro é bastante semelhante, como se pode observar.

Em ambas as figuras, notamos que a presença do Nitrogênio produz uma única alteração forte na estrutura da banda de valência, que é o aparecimento de um estado a_1 abaixo do fundo da banda de valência que é determinada pelo cristal perfeito. Para o cálculo com o MS-Xα, temos que

$$E(1a_1) = E(\Gamma_1) - 4,7 \text{ eV}$$

e para o CNDO/BW,

$$E(1a_1) = E(\Gamma_1) - 1 \text{ eV}$$

e, este estado contém uma grande percentagem de cargas no sítio em que se encontra o Nitrogênio, conforme mostram as Tabelas IV.3 e IV.4. Estes dois aspectos, posição do nível e concentração de cargas, permitem caracterizar este estado como hiperprofundo, pois é um estado ligado no intervalo entre as faixas de caroço e de valência. Podemos observar, também, que os níveis de simetria a_1 e t_2 sofrem um aprofundamento mas, em uma escala menor.

Tabela IV.3 - Distribuição de carga, normalizada a um elétron, nas regiões do aglomerado N16C(MS-Xα)

Estado (ocupação)	Energia	Nitrogênio	Primeiros vizinhos	Segundos vizinhos	Região II	Região III
$1a_1(2,0)$	-16,73	0,62	0,16	-	0,21	-
$1t_2(6,0)$	-8,27	0,20	0,46	0,08	0,25	-
$2a_1(2,0)$	-5,68	0,07	0,45	0,21	0,26	-
$2t_2(6,0)$	-3,30	0,29	0,34	0,14	0,23	-
$1e(4,0)$	-0,46	-	0,39	0,34	0,27	-
$3t_2(6,0)$	-0,20	0,03	0,35	0,35	0,27	-
$1t_1(6,0)$	-0,06	-	0,38	0,37	0,25	-
$3a_1(1,0)$	+5,00	-	0,08	0,58	0,33	-
Carga total por esfera		6,53	5,02	2,67	8,32	0,04

Tabela IV.4 - Distribuição líquida de cargas por orbital atômico, normalizada a um elétron, baseado na análise populacional de Mulliken, para o aglomerado N4C12H (CNDO/BW)

Estado (ocupação)	Energia	Nitrogênio		Primeiros vizinhos		Saturadores
		s	p	s	p	s
$1a_1$ (2,0)	-20,74	0,55	-	0,32	0,08	0,05
$1t_2$ (6,0)	-10,97	-	0,10	0,70	0,04	0,16
$2a_1$ (2,0)	-9,34	0,29	-	0,43	0,05	0,23
$2t_2$ (6,0)	-3,70	-	0,20	0,06	0,41	0,33
1e (4,0)	-1,38	-	-	-	0,45	0,55
$3t_2$ (6,0)	-0,91	-	0,24	0,02	0,28	0,46
$1t_1$ (6,0)	-0,14	-	-	-	0,37	0,63
$3a_1$ (1,0)	+1,50	0,09	-	0,19	0,22	0,50
Carga total por átomo (elétrons de valência)		5,24		3,89		1,02

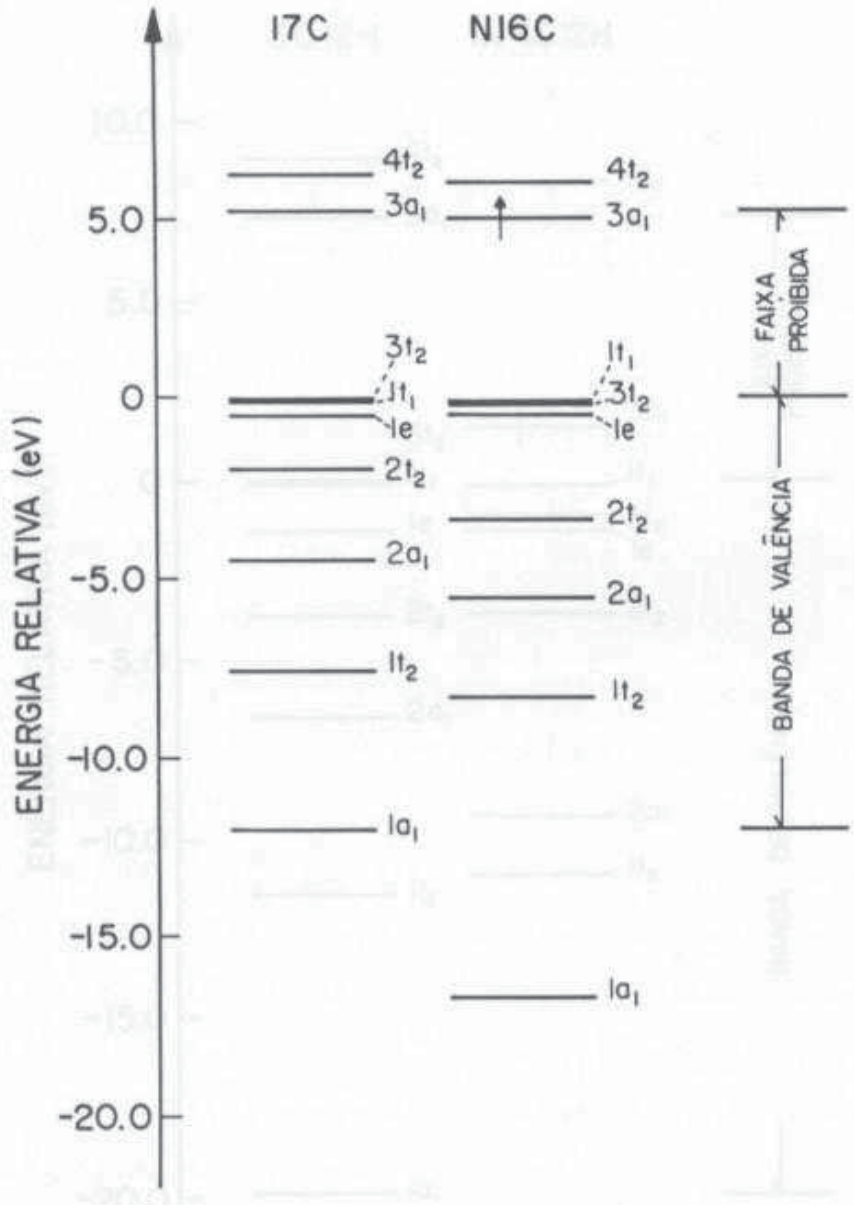

Figura IV.5 - Espectros de energia para os aglomerados 17C e N16C, utilizando o método MS-Xα.

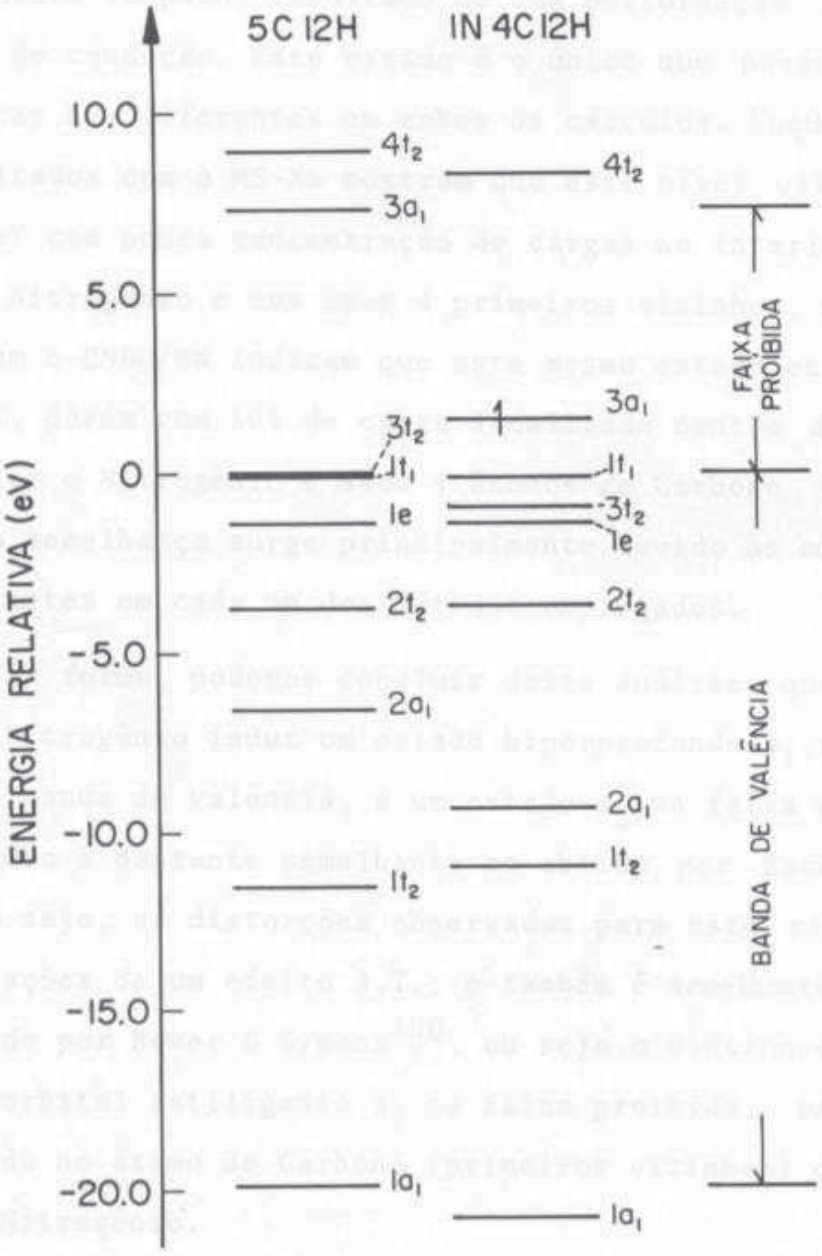

Figura IV.6 - Espectros de energia para os aglomerados 5C12H e N4C12H, utilizando o método CNDO/BW.

Já na faixa proibida, a impureza introduz um nível a_1, parcialmente ocupado, resultado de uma perturbação sobre os estados de condução. Este estado é o único que possui características bem diferentes em ambos os cálculos. Enquanto que os resultados com o MS-Xα mostram que este nível está a E_c - - 0,25 eV com pouca concentração de cargas no interior da esfera de Nitrogênio e nos seus 4 primeiros vizinhos, os resultados com o CNDO/BW indicam que este mesmo estado está a E_v + + 1,5 eV, porém com 50% de carga localizada dentro do espaço que contém o Nitrogênio e seus 4 átomos de Carbono vizinhos. Esta não semelhança surge principalmente devido às caracteriscas inerentes em cada um dos métodos empregados.

Desta forma, podemos concluir desta análise, que a impureza de Nitrogênio induz um estado hiperprofundo a_1, abaixo do fundo da banda de valência, e um estado a_1 na faixa proibida. Este quadro é bastante semelhante ao obtido por Bachelet et al[99], ou seja, as distorções observadas para este centro são manifestações de um efeito J.T.; e também é semelhante ao quadro obtido por Bower & Symons[100], ou seja, o elétron extra, que está no orbital antiligante a_1 na faixa proibida, está mais localizado no átomo de Carbono (primeiros vizinhos) que no átomo de Nitrogênio.

IV.3. NITROGÊNIO EM DIAMANTE: DISTORÇÕES E O MECANISMO DE RELIGAÇÃO QUÍMICA

É bem conhecido das experiências de EPR que o Nitrogênio não permanece no centro do sítio substitucional em simetria

T_d. Ao invés disto, deverão ocorrer deslocamentos atômicos, abaixando a simetria do sistema para C_{3v}, ao longo da direção [1 1 1][93-97]. O mecanismo físico que dirige tais deslocamentos (efeito JT[30], pseudo JT[36,104], religação química[99]) ainda é um assunto de grande controvérsia.

Como o método CNDO/BW possui facilidades computacionais em fornecer geometrias moleculares realísticas[107], concentraremos nossos esforços nesta técnica para explorar a estabilidade do sistema, calculando a energia total do aglomerado como função dos deslocamentos da impureza nas direções [1 1 1], [$\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1}$] e [1 0 0], conforme mostram as Figuras IV.7 e IV.8. Neste estudo preliminar, os outros átomos foram mantidos fixos.

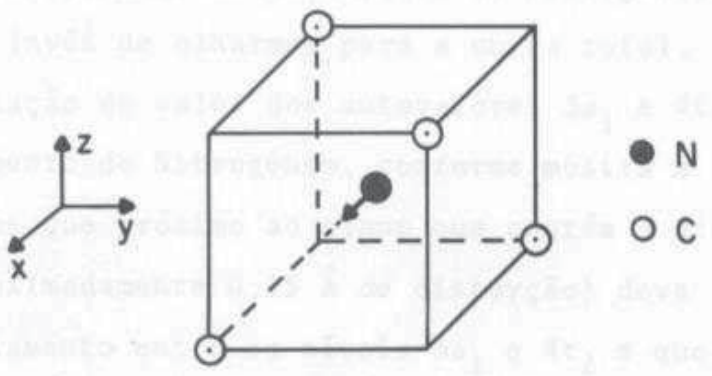

Figura IV.7 - Desdobramento do átomo de Nitrogênio ao longo da direção [$\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1}$].

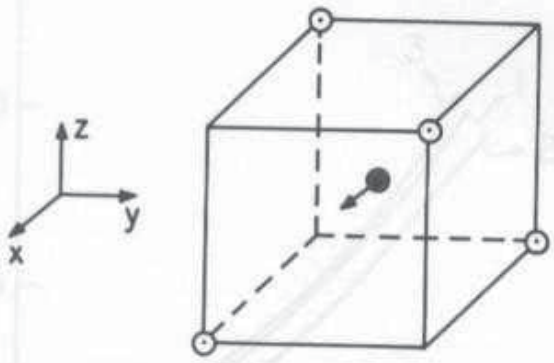

Figura IV.8 - Deslocamento do átomo de Nitrogênio ao longo da direção [1 0 0].

Os resultados para estes deslocamentos estão mostrados nas Figuras IV.9 (curva 1) e IV.10. Em todas as distorções vemos que a posição mais estável é o centro do aglomerado.

Vamos considerar as distorções do Nitrogênio na direção $[\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1}]$. Ao invés de olharmos para a curva total, se olharmos para a variação do valor dos autovalores $3a_1$ e $4t_2$ em função do deslocamento do Nitrogênio, conforme mostra a Figura IV.11, observaremos que próximo ao plano que contém 3 átomos de Carbonos (aproximadamente 0,25 Å de distorção) deve existir um fraco acoplamento entre os níveis $3a_1$ e $4t_2$ e que, quando o Nitrogênio passa este plano, há grandes mudanças nas ligações químicas envolvendo este elemento e a rede, devido à troca de posição dos orbitais a_1' e $\underline{e}$, que surgem da remoção da degenerescência do orbital t_2.

Se relaxarmos os primeiros vizinhos do Nitrogênio para fora, aumentando a ligação C-N de 4,5%, em termos de energia

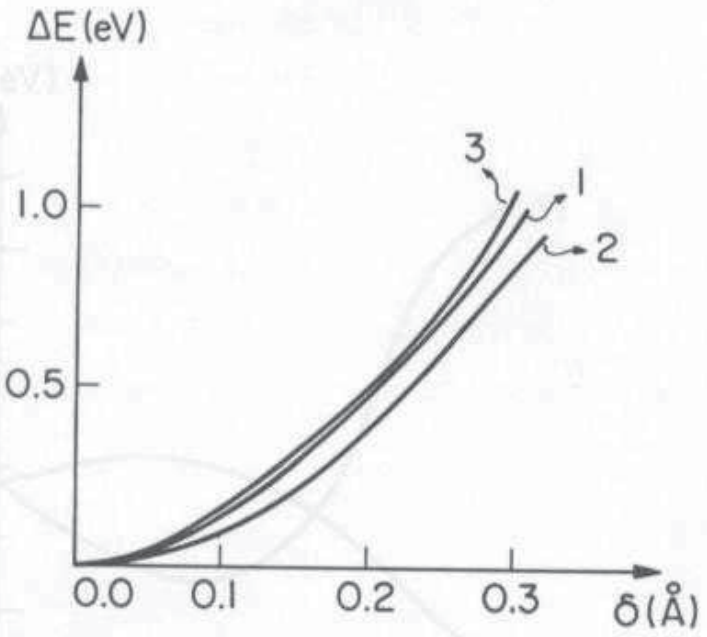

Figura IV.9 - Variação da energia total para o aglomerado N4C12H como função do deslocamento do átomo de N ao longo da direçao $[\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1}]$: 1 - Os primeiros vizinhos não estão relaxados. 2 - Os primeiros vizinhos estão 4,5% relaxados para fora. 3 - Os primeiros vizinhos estão 3,2% relaxados para dentro.

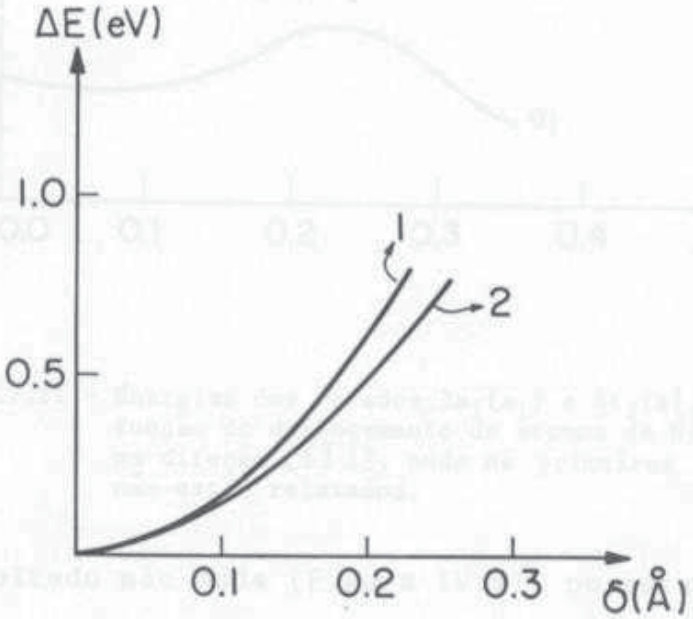

Figura IV.10 - Variação da energia total para o aglomerado N4C12H como função do deslocamento do átomo de N ao longo das direções: 1 - [1 0 0]; 2 - [1 1 1].

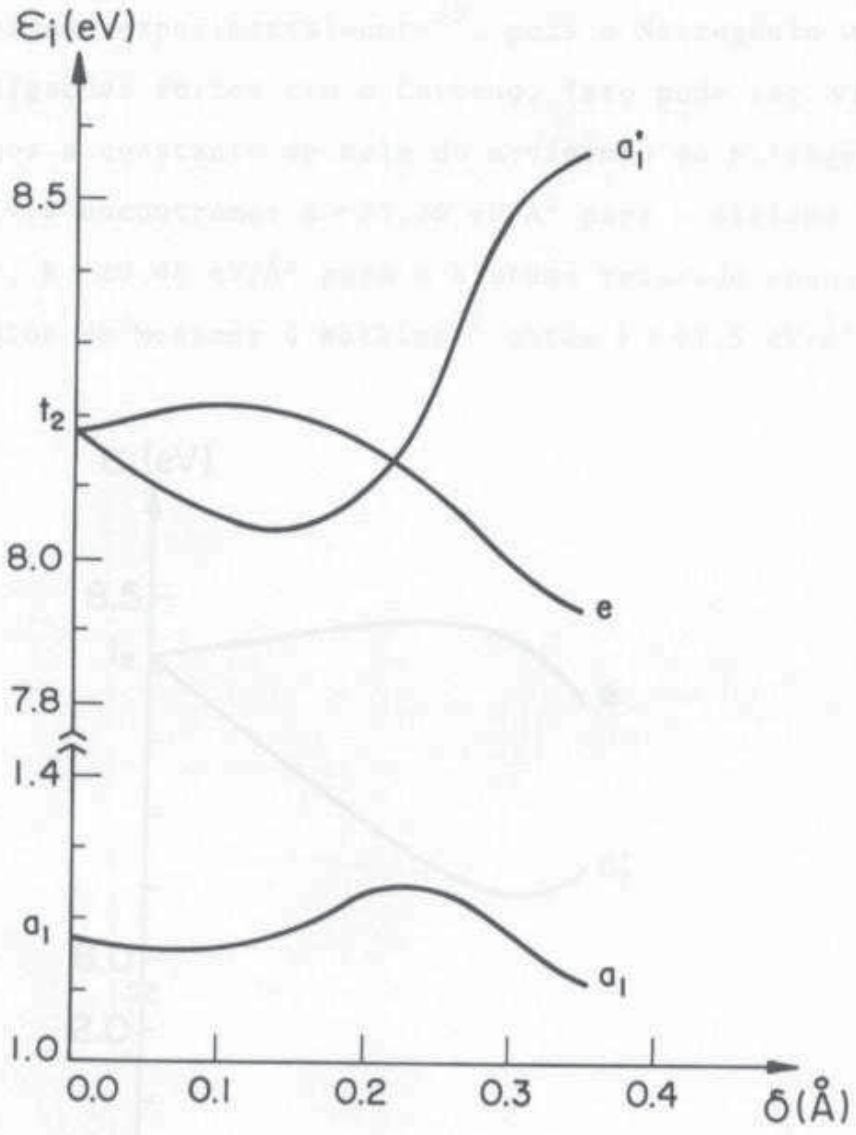

Figura IV.11 - Energias dos estados $3a_1(a_1)$ e $4t_2(a_1',e)$, como função do deslocamento de átomos de Nitrogênio na direção $[\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1}]$, onde os primeiros vizinhos não estão relaxados.

total o resultado não muda (Figura IV.9), ou seja, o centro do aglomerado ainda é a posição mais estável. Entretanto, estamos enfraquecendo a ligação do Nitrogênio com seus vizinhos e também diminuindo o acoplamento entre os níveis $3a_1$ e $4t_2$, como

mostra a Figura IV.12, e esta situação não deve ser a que se tem observado experimentalmente[30], pois o Nitrogênio tende a formar ligações fortes com o Carbono. Isto pode ser visto se extrairmos a constante de mola do movimento do Nitrogênio, da Figura IV.9 encontramos $k = 27{,}26$ eV/Å^2 para o sistema não relaxado e, $k = 20{,}46$ eV/Å^2 para o sistema relaxado, enquanto que os cálculos de Messmer & Watkins[30] obtêm $k = 61{,}5$ eV/Å^2, que re-

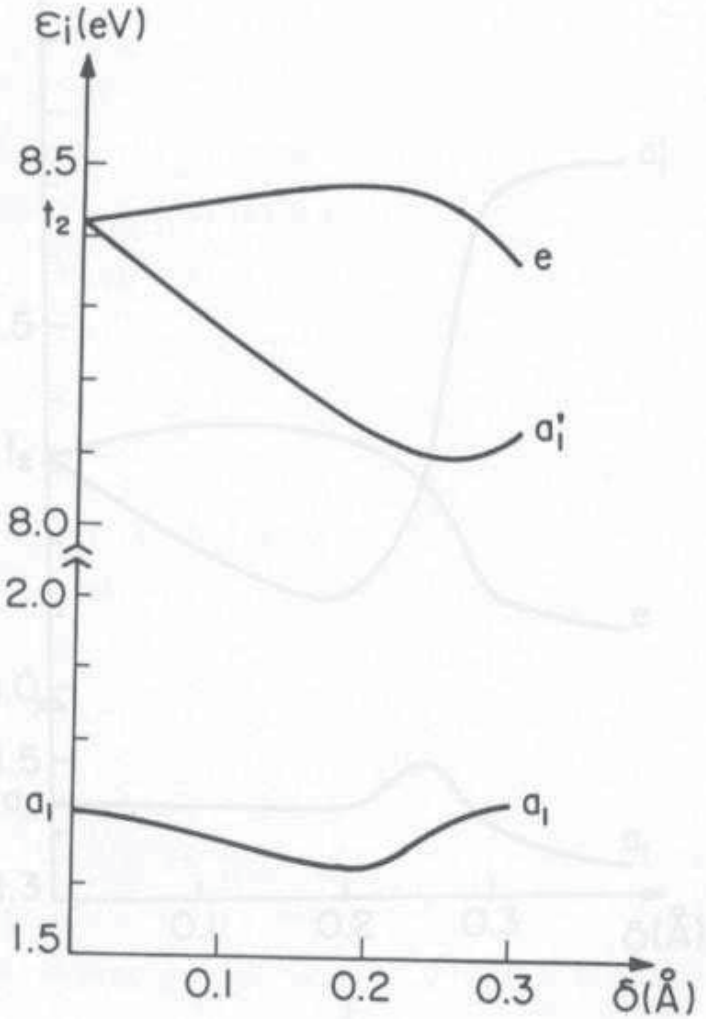

Figura IV.12 - Energias dos estados $3a_1$ e $4t_2$, como função do deslocamento do átomo de Nitrogênio na direção $[\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1}]$, onde os primeiros vizinhos estão 4,5% relaxados para fora.

produzem muito bem as freqüências vibracionais observadas experimentalmente[5].

Sabendo do fato de que o Nitrogênio tende a formar ligações fortes com o Carbono, e sabendo que nas moléculas orgâni-

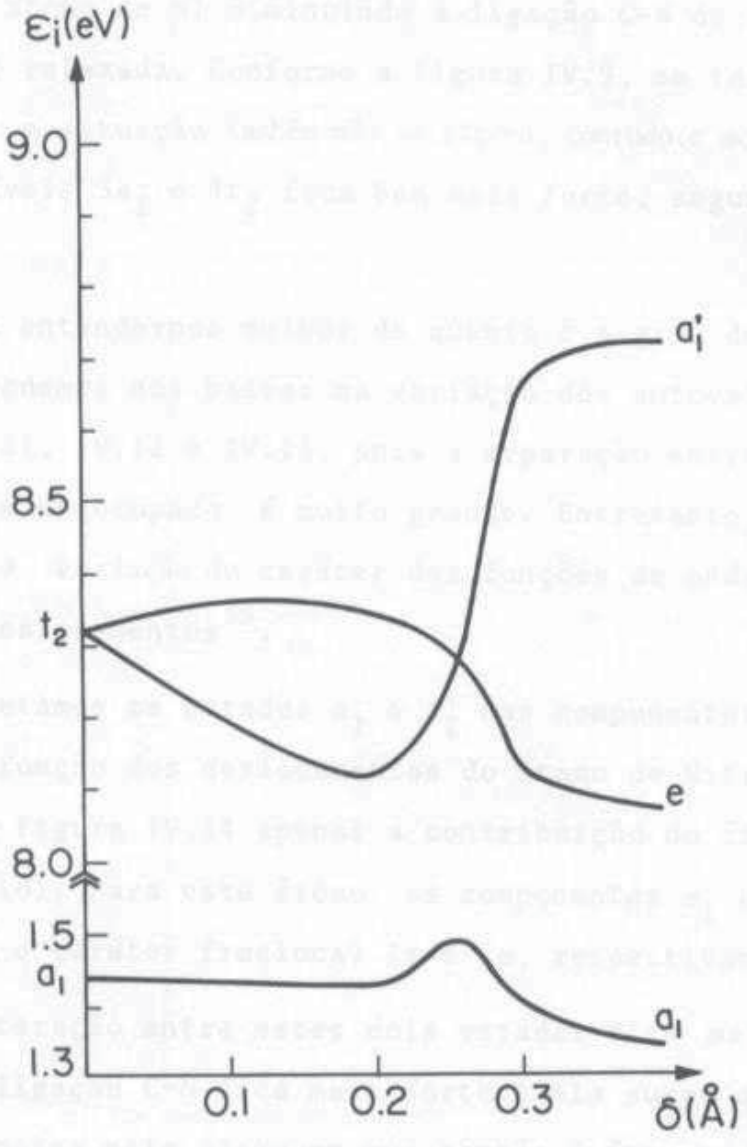

Figura IV.13 - Energias dos estados $3a_1$ e $4t_2$, como função do deslocamento do átomo de Nitrogênio na direção $[\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1}]$, onde os primeiros vizinhos estão 3,2% relaxados para dentro.

cas, a distância de ligação entre o Carbono e o Nitrogênio é da ordem de 1,15 Å[54], então podemos concluir que o Nitrogênio, de certa forma, deve atrair os átomos de Carbono. Para verificarmos esta tendência do átomo de Nitrogênio, relaxamos os primeiros vizinhos do Nitrogênio para dentro (agora mais próximos do átomo de N) diminuindo a ligação C-N de 3,2% da posição não relaxada. Conforme a Figura IV.9, em termos da energia total a situação também não se altera, contudo,o acoplamento entre os níveis $3a_1$ e $4t_2$ fica bem mais forte, segundo a Figura IV.13.

Para entendermos melhor de quanto é o grau do acoplamento, não podemos nos basear na variação dos autovalores das Figuras IV.11, IV.12 e IV.13, pois a separação entre os estados ocupado e desocupado é muito grande. Entretanto, podemos examinar a variação do caráter das funções de onda como função dos deslocamentos[36].

Projetamos os estados a_1 e a_1' nas componentes a_1 e t_2 (em T_d) como função dos deslocamentos do átomo de Nitrogênio. Mostramos na Figura IV.14 apenas a contribuição do átomo central (Nitrogênio). Para este átomo, as componentes a_1 e t_2 são simplesmente o caráter fracional 2s e 2p, respectivamente.

A interação entre estes dois estados fica mais evidente quando a ligação C-N fica mais forte e ela surge quando o Nitrogênio passa pelo plano em que contém 3 átomos de Carbono. Este plano é atingido quando o átomo de Nitrogênio se desloca tal que

$$\delta = 0,19 d_{C-N},$$

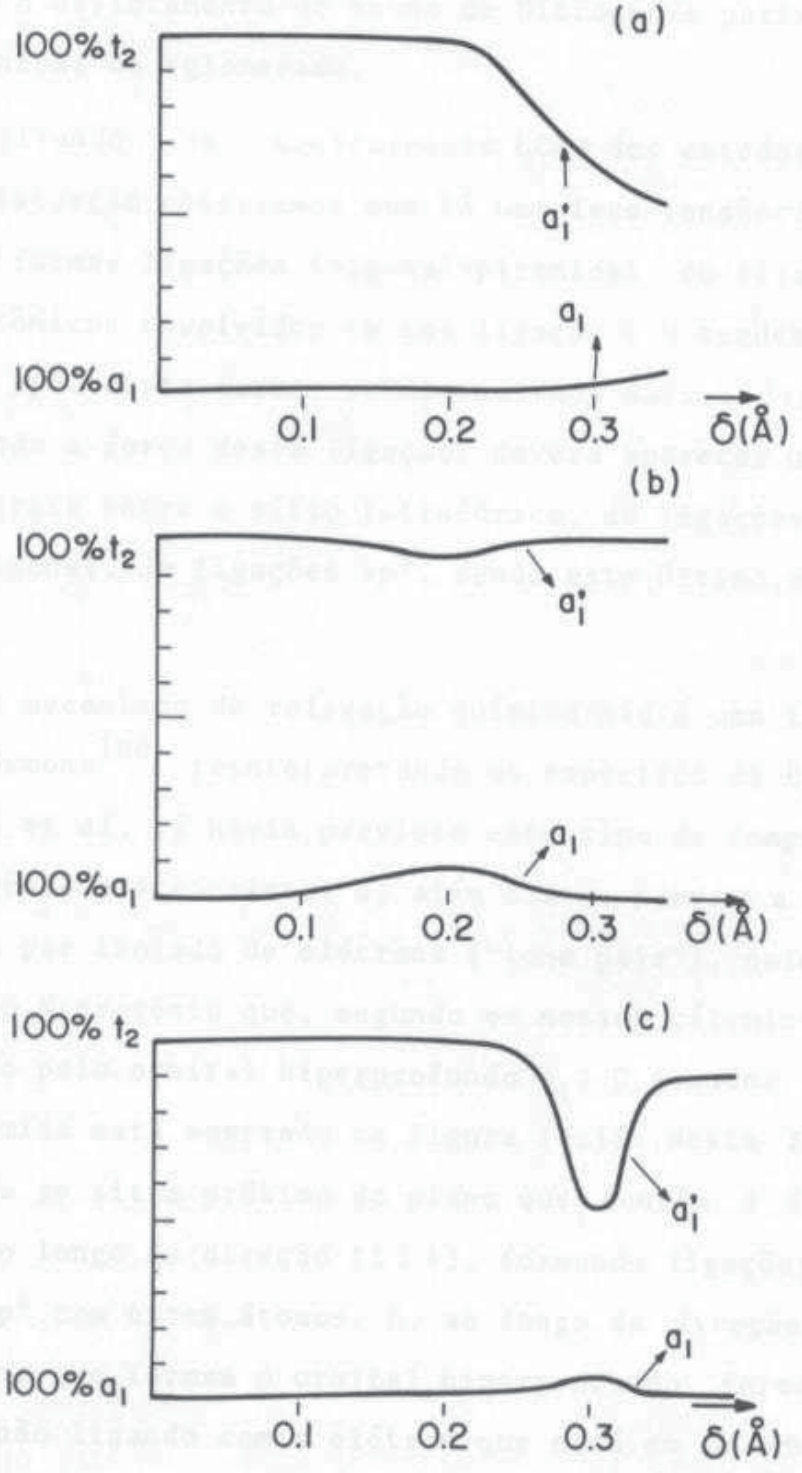

Figura IV.14 - Caráter projetado dos estados a_1 e a_1' nas componentes a_1 e t_2 (em T_d) no Nitrogênio:
(a) Os primeiros vizinhos não estão relaxados;
(b) Os primeiros vizinhos estão relaxados para fora;
(c) Os primeiros vizinhos estão relaxados para dentro.

onde δ é o deslocamento do átomo de Nitrogênio partindo da posição central do aglomerado.

Analisando os coeficientes LCAO dos estados envolvidos na distorção observamos que há uma leve tendência do Nitrogênio formar ligações trigonal-piramidal, ou seja, os orbitais atômicos envolvidos em uma ligação C-N tendem a formar híbridos sp^2. Desta forma, se diminuirmos mais a ligação C-N (aumentando a força desta ligação) deverá aparecer uma barreira de energia entre o sítio tetraédrico, de ligações sp^3, e o sítio trigonal, de ligações sp^2, sendo este último,o mais estável.

Este mecanismo de religação química não é uma idéia nova. Bower & Symons[100], reinterpretando os espectros de EPR obtidos por Smith et al, já havia previsto este tipo de comportamento do Nitrogênio neste cristal e, além disto, previu a existência de um par isolado de elétrons ("lone pair"), quimicamente inerte, no Nitrogênio que, segundo os nossos cálculos,está representado pelo orbital hiperprofundo a_1. O esquema de religação química está mostrado na Figura IV.15. Nesta figura, o Nitrogênio se situa próximo do plano que contém 3 átomos de Carbono ao longo da direção [1 1 1], formando ligações hibridizadas sp^2 com este átomos. E, ao longo da direção [1 1 1], os elétrons que formam o orbital hiperprofundo, formam um par isolado, não ligando com o elétron que está em um orbital flutuante no último átomo de Carbono, onde este último é o responsável pelo sinal de EPR. O mecanismo das distorções observadas é fruto de um tunelamento do átomo de Nitrogênio através

da barreira de energia que separa o sítio tetraédrico do sítio trigonal, baseado em vários modelos experimentais propostos[105,106].

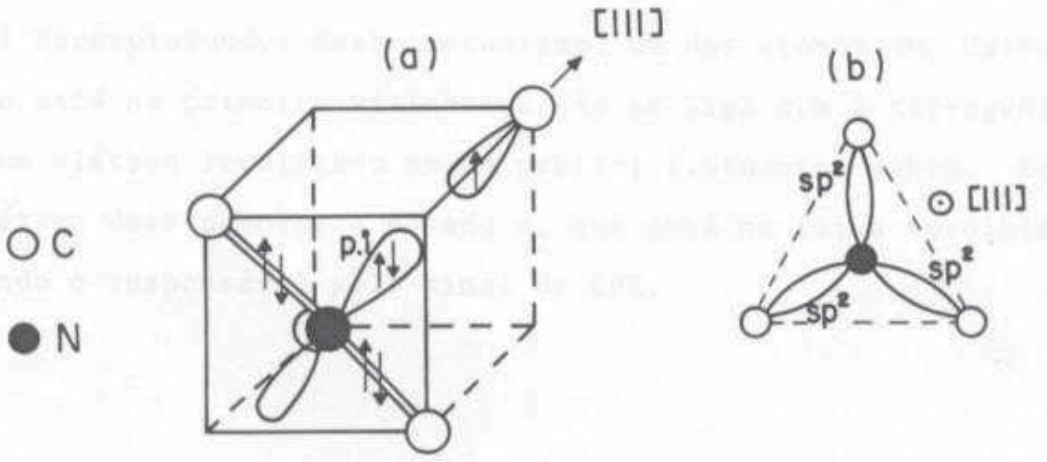

Figura IV.15 - Esquema da religação química: (a) Mostramos o par isolado no Nitrogênio e o orbital flutuante do Carbono na direção [1 1 1]; (b) Mostramos o tipo de ligação do Nitrogênio e os outros três Carbonos vistos através da direção [1 1 1].

Cabe ressaltar que cálculos recentes com Nitrogênio substitucional em Silício[108], indicam que esta impureza desempenha o mesmo papel nesta rede, ou seja, o Nitrogênio forma ligações trigonal-piramidal com os átomos do cristal, de maneira semelhante à forma com que ele faz ligações da molécula de NH_3[120].

Podemos concluir que a presença do Nitrogênio no diamante gera um estado hiperprofundo a_1 abaixo do fundo da banda de valência e um estado a_1, parcialmente ocupado, na faixa proibida. Esta situação não é favorável a distorções J.T., porém o

Nitrogênio provoca alterações locais na estrutura do diamante, fruto de uma forte religação química. No mecanismo de religação química, o Nitrogênio forma ligações hibridizadas sp^2 com três átomos de Carbono, restando dois de seus elétrons de valência que formam um par isolado, explicando a origem do nível hiperprofundo. Neste mecanismo, um dos átomos de Carbono que está na primeira vizinhança não se liga com o Nitrogênio, e um elétron localizado em um orbital flutuante, sobra. Este elétron deve popular o estado a_1 que está na faixa proibida, sendo o responsável pelo sinal de EPR.

- 0 -

CAPÍTULO V

A VACÂNCIA SIMPLES EM DIAMANTE

Um dos efeitos da irradiação dos sólidos covalentes por elétrons, neutrons ou raios γ (a energias da ordem de 1 MeV) é certamente a criação de defeitos simples como a vacância e o auto-interstício[109-119]. O interesse em se estudar estes defeitos intrínsicos baseia-se em melhorar a qualidade do material, que é usado em dispositivos eletrônicos, ou seja, aumentar a sua eficiência e reduzir a sua degradação, mesmo sob condições adversas tais como radiação e altas temperaturas e,também, aproveitar certas propriedades intrínsecas deste material com o defeito[1].

No estudo da vacância, para o estado neutro de carga,temos apenas uma informação experimental: a banda de absorção ótica GR-1[109,111,112] (o termo se refere a "General Radiation"[5]). Nesta banda aparecem dois picos, um a 1,673 eV, correspondente a uma transição do estado fundamental E para um estado excitado T_2, e outro a 1,665 eV, que corresponde a uma transição de um estado A_1, pouco acima do estado fundamental,para o mesmo estado T_2. Este sistema, no estado fundamental, possui spin total nulo e, portanto, não se observa ressonância de spin (EPR). Podemos ver que como o estado fundamental é degenerado, este sistema pode sofrer uma distorção tipo JT, resultan-

te de um acoplamento elétron-fonon, para um modo normal de vibração de simetria E (tetragonal)[47,109,113] que é um resultado bastante semelhante ao obtido para a vacância neutra em Silício[24].

O estudo da vacância simples, segundo o método do Espalhamento Múltiplo, é feito da seguinte forma: o átomo central da Figura III.2 é removido, deixando em seu lugar uma esfera vazia. A partir dos resultados finais para o aglomerado "perfeito", e supondo como tentativa inicial um potencial constante para o interior da esfera central (igual ao da região interatômica), o cálculo é iterado novamente até a autoconsistência ser atingida.

Segundo o método CNDO/BW, os cálculos para a vacância simples começam simplesmente removendo o átomo central do cristal "perfeito", reiniciando o processo de autoconsistência com esta nova geometria. A diferença entre os dois cálculos, CNDO/BW e MS-Xα, além das já mencionadas, agora inclui o fato de que com o método CNDO/BW, não estaremos incluindo para o átomo central (que representa a vacância) funções de base que descreveriam um OM qualquer nesta região. Para a análise dos resultados obtidos, mantemos o mesmo procedimento, descrito no capítulo anterior, para o caso do Nitrogênio em diamante.

Apresentamos nas Figuras V.1 e V.2 os espectros de energia para os aglomerados contendo a vacância ao lado dos espectros de energia para o cristal "perfeito", utilizando os métodos do Espelhamento Múltiplo e CNDO/BW, respectivamente. Análogo ao caso do Nitrogênio, podemos ver que as interpreta-

ções qualitativas para ambos os cálculos são as mesmas. Apresentamos, também, nas Tabelas V.1 e V.2, a distribuição de cargas obtidas para cada orbital molecular dos aglomerados (V 16C) e (V 4C12H), respectivamente. O quadro também é bem semelhante.

Em ambos os cálculos, a presença da vacância produz fortes alterações na banda de valência, onde os orbitais moleculares de simetria a_1 e t_2 sofrem fortes deslocamentos. Na faixa proibida surgem dois estados provenientes da quebra de ligações do átomo central, um orbital a_1 não degenerado e totalmente ocupado, e um orbital degenerado t_2 ocupado com dois elétrons, consistentes com vários tipos de cálculos já realizados[47,85,109,115,116].

Este resultado também é consistente com uma interpretação da vacância em termos das hibridizações sp^3. Voltando ao exemplo da "molécula defeito", a criação de uma vacância deixa 4 orbitais flutuantes, um em cada primeiro vizinho (conforme a Figura I.1), que se combinam segundo a simetria T_d, formando um orbital molecular de simetria a_1 e um de simetria t_2, que devem ser ocupados por quatro elétrons. Como o orbital a_1 deve ter energia mais baixa[24,25], temos, em primeira aproximação, a configuração $(a_1)^2(t_2)^2$.

Uma característica importante dos nossos resultados pode ser vista nas Tabelas V.1 e V.2. Podemos ver que a carga dos orbitais a_1 e t_2 que aparecem na faixa proibida está praticamente concentrada na primeira camada de vizinhos,como previsto por alguns cálculos[30,85,117]. Também na Tabela V.1, desta-

camos a presença de aproximadamente dois elétrons no interior da esfera central, resultado da autoconsistência no potencial, ou seja, houve um forte rearranjo de cargas no aglomerado, se considerarmos que o cálculo foi iniciado postulando-se para a esfera central um potencial constante igual ao da região interatômica[24].

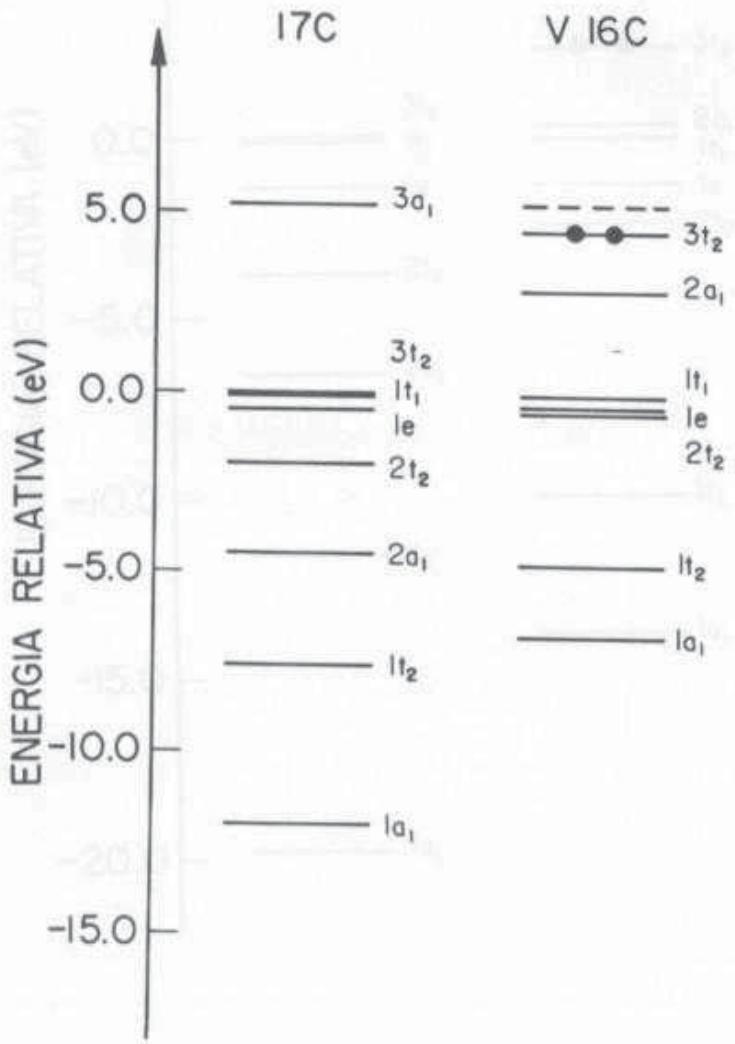

Figura V.1 - Espectros de energia para os aglomerados 17C e V16C, utilizando o método MS-Xα.

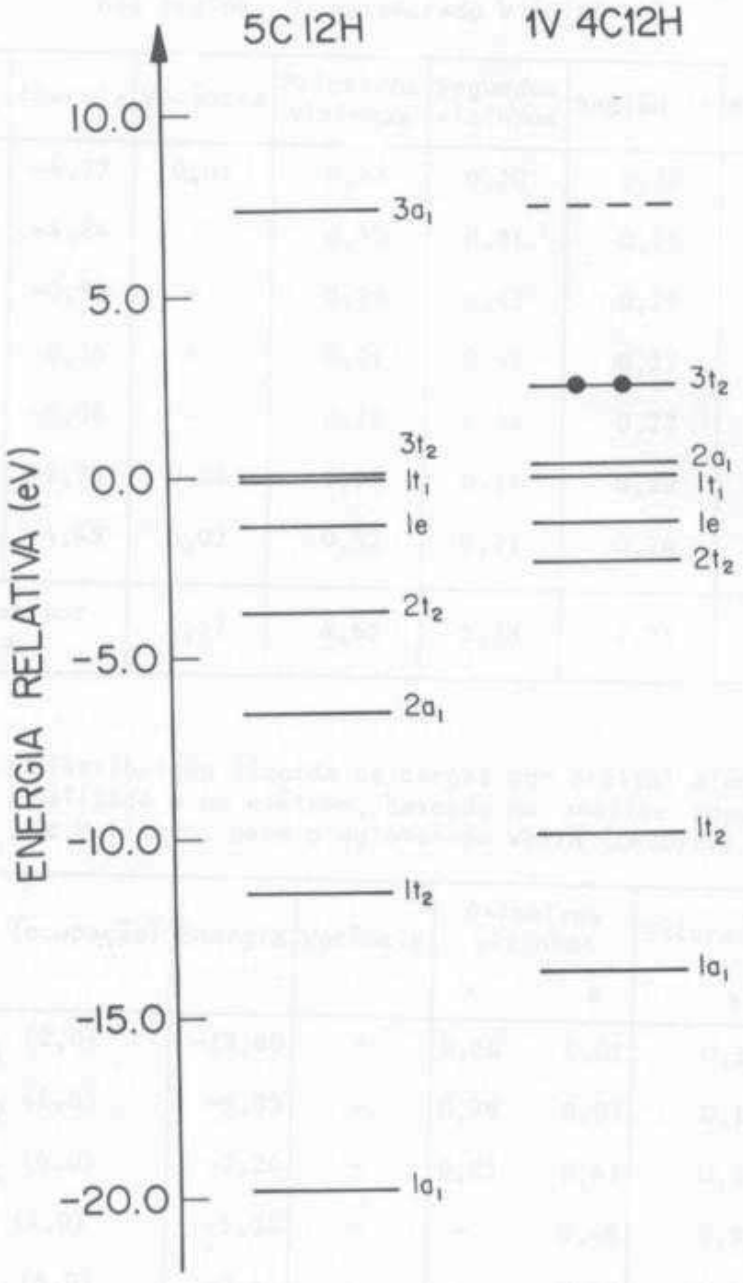

Figura V.2 - Espectros de energia para os aglomerados 5C12H e V4C12H, utilizando o método CNDO/BW.

Tabela V.1 - Distribuição de carga, normalizada a um elétron, nas regiões do aglomerado V16C(MS-Xα)

Estado (ocupação)	Energia	Vacância	Primeiros vizinhos	Segundos vizinhos	Região II	Região III
$1a_1(2,0)$	-6,77	0,01	0,48	0,20	0,30	-
$1t_2(6,0)$	-4,84	-	0,50	0,21	0,28	-
$2t_2(6,0)$	-0,56	-	0,28	0,42	0,29	-
$1e(4,0)$	-0,35	-	0,31	0,41	0,27	-
$1t_1(6,0)$	-0,06	-	0,28	0,44	0,27	-
$2a_1(2,0)$	+2,75	0,04	0,51	0,16	0,29	-
$3t_2(2,0)$	+4,45	0,02	0,52	0,21	0,24	-
Carga total por esfera		2,17	4,65	2,78	7,78	0,06

Tabela V.2 - Distribuição líquida de cargas por orbital atômico, normalizada a um elétron, baseado na analise populacional de Mulliken, para o aglomerado V412H (CNDO/BW)

Estado (ocupação)	Energia	Vacância	Primeiros vizinhos		Saturadores
			s	p	s
$1a_1$ (2,0)	-13,80	-	0,80	0,01	0,19
$1t_2$ (6,0)	-9,95	-	0,79	0,03	0,18
$2t_2$ (6,0)	-2,24	-	0,03	0,43	0,54
1e (4,0)	-1,35	-	-	0,48	0,52
$1t_1$ (6,0)	-0,14	-	-	0,40	0,60
$2a_1$ (2,0)	+0,18	-	0,04	0,57	0,39
$3t_2$ (2,0)	+2,40	-	0,15	0,28	0,57
Carga total por átomo (elétrons de valência)		-	3,94		1,02

Se compararmos os nossos resultados para a vacância em diamante com os resultados obtidos para o mesmo sistema em Silício[24], notamos somente duas alterações: primeiro, que para a vacância em Silício um nível ressonante a_1 é encontrado no topo da faixa de valência e não na faixa proibida como obtemos. E, segundo, temos a presença de quase um elétron na esfera central para o caso do Silício e não dois, como ocorre para o diamante. Estas diferenças surgem pelos seguintes motivos: tamanho das ligações (diferença entre os parâmetros da rede para o diamante e para o Silício) e a diferença entre os dois tipos de átomos que compõem as respectivas redes, ou seja, a diferença entre as energias envolvidas. Devemos notar que a geometria dos dois sistemas é a mesma.

Para entendermos estas diferenças, vamos voltar ao problema da "molécula defeito". Para este problema, lembrando que na aproximação de um elétron, a matriz de interação é construída das integrais do tipo $\langle a|V|b\rangle$, conforme os orbitais da Figura I.1, então usando argumentos de simetria, vemos que dois orbitais híbridos quaisquer possuem o mesmo valor[118,121]

$$\langle a|V|b\rangle = \gamma, \qquad \text{(V-1)}$$

desta forma

$$V = \begin{bmatrix} 0 & \gamma & \gamma & \gamma \\ \gamma & 0 & \gamma & \gamma \\ \gamma & \gamma & 0 & \gamma \\ \gamma & \gamma & \gamma & 0 \end{bmatrix} \qquad \text{(V-2)}$$

e representa a energia de interação entre os híbridos. Da mesmaneira forma, usando argumentos de simetria, a auto-energia destes orbitais é dado por[29]

$$Q = \langle i|h|i\rangle, \qquad i = a,b,c,d \tag{V-3}$$

Como a função de onda é dada por

$$|\psi\rangle = \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix}, \tag{V-4}$$

então a equação de autovalores é facilmente resolvida, lembrando que a representação formada pelos quatro orbitais híbridos pode ser reduzida, dentro do grupo T_d, para $a_1 + t_2$. Assim[118]

$$\varepsilon(a_1) = Q + 3\gamma, \qquad |a_1\rangle = \tfrac{1}{2}[|a\rangle + |b\rangle + |c\rangle + |d\rangle] \tag{V-5}$$

e

$$\varepsilon(t_2) = Q - \gamma, \qquad |t_2\rangle = \frac{1}{2}\begin{cases} [-|a\rangle + |d\rangle + |c\rangle + |d\rangle] \\ [|a\rangle - |b\rangle + |c\rangle + |d\rangle] \\ [|a\rangle + |b\rangle - |c\rangle + |d\rangle] \end{cases} \tag{V-6}$$

onde não estamos incluindo as integrais de superposição.

Como já conhecemos as posições dos níveis, podemos inverter o processo, calculando a auto-energia dos orbitais híbridos e a energia de interação entre estes orbitais, partindo do

conhecimento da diferença entre os estados a_1 e t_2. Desta forma

$$Q_C = 4,04 \text{ eV}, \qquad \gamma_C = - 0,43 \text{ eV} \tag{V-7}$$

segundo os cálculos feitos com o MS-Xα. O parâmetro γ é negativo pois o autovalor para o orbital a_1 é menor em energia que para o orbital t_2. Para o Silício[118]

$$Q_{S_i} = 0,90 \text{ eV}, \qquad \gamma_{S_i} = - 0,40 \text{ eV} \tag{V-8}$$

Desta forma, comparando os valores dados por (V.7) e (V.8), vemos que embora a energia de interação entre os híbridos seja semelhante para ambos os sistemas, a auto-energia é bem diferente. Isto implica que é de se esperar uma diferença entre a posição do nível a_1 para a vacância no Silício e a posição do mesmo nível a_1 para a vacância no diamante quando comparados, relativamente, com a estrutura do cristal "perfeito" em cada caso.

Como o parâmetro da rede para o diamante é menor que o parâmetro da rede para o Silício, é de se esperar, também, devido à magnitude das energias envolvidas, que haja diferença entre as quantidades de carga encontrada para a esfera central. Neste caso, para o diamante temos maior energia envolvida para um pequeno "espaço" e isto explica o fato de encontrarmos aproximadamente dois elétrons para a esfera que representa a vacância.

Embora haja algumas diferenças entre os sistemas: C:V e Si:V, a configuração eletrônica obtida e a geometria do sistema é a mesma. Desta forma, como a vacância em diamante introduz dois níveis na faixa proibida segundo a configuração $(a_1)^2(t_2)^2$, temos que este sistema deve sofrer distorção J.T., pois o estado mais alto populado é degenerado e parcialmente ocupado[24,30], da mesma forma que a vacância para o Silício.

Para compararmos os nossos resultados com as transições obtidas experimentalmente (dubleto GR-1) precisaríamos conhecer os efeitos de muitos elétrons[10a,29,109,110]. Para a configuração eletrônica obtida, $(a_1)^2(t_2)^2$, existem os seguintes estados multieletrônicos:

$$(a_1 \times a_1) \times (t_2 \times t_2) = {}^1A_1 + {}^1E + {}^3T_1 + {}^1T_2. \qquad (V.9)$$

Os primeiros efeitos de muitos elétrons são incluídos quando adicionamos à Hamiltoniana do sistema, dada por (V-2) e (V-3), o seguinte termo:

$$W = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}}, \qquad (V\text{-}10)$$

que representa a interação repulsiva entre os elétrons da vacância. Os elementos de matriz para este operador podem ser calculados mediante a aproximação de Mulliken[10a]. Em termos dos orbitais envolvidos, $|a_1>$, $|t_{2x}>$, $|t_{2y}>$, $|t_{2z}>$ temos os seguintes termos não nulos:

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
719
INSTITUTO DE FÍSICA

$$\left.\begin{array}{r} \langle a_1 a_1 | \dfrac{e^2}{r_{ij}} | a_1 a_1 \rangle \\ \langle t_{2i} t_{2i} | \dfrac{e^2}{r_{ij}} | t_{2i} t_{2i} \rangle \\ \langle a_1 a_1 | \dfrac{e^2}{r_{ij}} | a_1 a_1 \rangle \\ \langle t_{2i} t_{2i} | \dfrac{e^2}{r_{ij}} | t_{2j} t_{2j} \rangle \end{array}\right\} = \bar{J} \qquad \text{(V-11)}$$

$$\left.\begin{array}{r} \langle a_1 t_{2i} | \dfrac{e^2}{r_{ij}} | a_1 t_{2i} \rangle \\ \langle t_{2i} t_{2j} | \dfrac{e^2}{r_{ij}} | t_{2i} t_{2j} \rangle \\ \langle a_1 t_{2y} | \dfrac{e^2}{r_{ij}} | t_{2x} t_{2z} \rangle \end{array}\right\} = \frac{U}{4} \qquad \text{(V-12)}$$

Surgindo dois novos parâmetros $\bar{J}$ e U (aqui também não estamos incluindo as integrais de superposição). Desta forma, para as diferentes configurações dadas por (V-9), temos os seguintes autovalores[10a]

$$\left.\begin{array}{r} {}^1A_1 \longrightarrow \varepsilon = +4\gamma \\ {}^1E,\ {}^3T_1 \longrightarrow \varepsilon = 4\gamma - \dfrac{3U}{4} \\ {}^1T_2 \longrightarrow \varepsilon = 4\gamma - \dfrac{U}{4} \end{array}\right\} \qquad \text{(V-13)}$$

Não incluindo a interação de configuração[12], vemos que os estados ${}^1E$ e ${}^3T_1$ são os mais baixos em energia, sendo portan-

to, candidatos a serem o estado fundamental.

Usando a razão $|4\gamma|/U$ obtida por Surratt & Goddard III[119], que vale aproximadamente 0,48, obtida utilizando o método da ligação de valência generalizada (GVB), temos, para os resultados com o MS-Xα, que o valor para a transição $^1E \longrightarrow {}^1T_2$ é 1,77 eV, que comparada com o valor experimental, 1,673 eV, nos mostra um resultado muito bom.

A outra transição observada é explicada quando incluímos a interação de configuração e o efeito J.T.[109]. Não entraremos em detalhes nestes aspectos pois já é bem conhecida a controvérsia entre a importância do efeito de muitos corpos e a do efeito J.T.[28,29]. Conhece-se apenas que para o estado fundamental o efeito J.T. é bem mais importante[29].

Podemos ter uma idéia de quais seriam os modos J.T. permitidos para a vacância em diamante, baseado no estudo feito para a vacância em Silício, como o estado mais alto populado é tridegenerado e está parcialmente ocupado, então os modos permitidos neste caso devem pertencer às simetrias contidas no produto simétrico $[t_2 \times t_2] = A_1 + E + T_2$[24,29]. O modo A_1 é completamente simétrico (modo respiratório) e não reduz a simetria do sistema. Os outros modos, E e T_2 correspondem a uma distorção tetragonal (reduzindo a simetria do sistema para D_{2d}) e a uma distorção trigonal (reduzindo de T_d para C_{3v}), respectivamente, conforme mostra a Figura V.3.

Para a vacância em Silício, sabe-se que o modo J.T. dominante para o estado fundamental é de simetria E, removendo a degenerescência orbital, segunda a Figura V.4. É de se es-

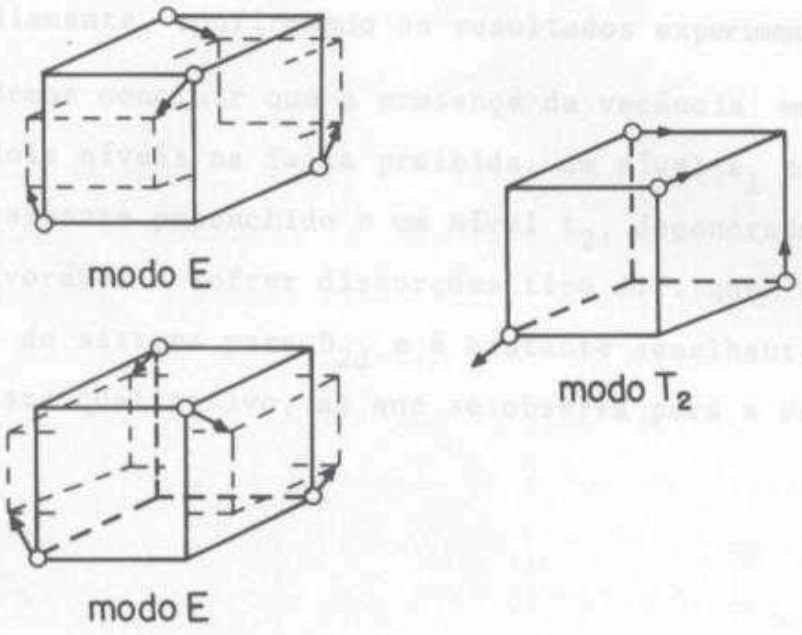

Figura V.3 - Modos J.T. possíveis para a vacância.

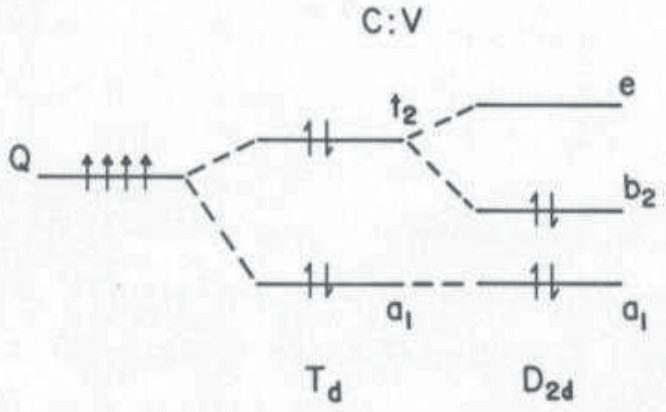

Figura V.4 - Remoção da degenerescência orbital através do modo de simetria E de distorção J.T.

perar que observemos o mesmo modo de distorção para a vacância em diamante, confirmando os resultados experimentais[47,114].

Podemos concluir que a presença da vacância em diamante produz dois níveis na faixa proibida, um nível a_1 não degenerado totalmente preenchido e um nível t_2, degenerado. Este quadro é favorável a sofrer distorções tipo J.T. que abaixam a simetria do sistema para D_{2d} e é bastante semelhante, do ponto de vista qualitativo, ao que se observa para a vacância em Silício.

- 0 -

CONCLUSÕES

Estudamos neste trabalho, a estrutura eletrônica de alguns defeitos em diamante através de modelos de aglomerados moleculares. Os métodos utilizados foram o Espalhamento Múltiplo, com a aproximação local para o potencial de troca (Xα) e o método CNDO/BW que é um tratamento semi-empírico para as equações de Hartree-Fock-Roothaan. Em ambos os casos, os orbitais de superfície foram tratados de maneira adequada, de acordo com as aproximações inerentes de cada método.

Na primeira parte do trabalho, a estrutura eletrônica do cristal perfeito foi também obtida através de modelos de aglomerados, para posterior simulação dos defeitos que incluiu o Nitrogênio substitucional e a vacância simples. Os resultados obtidos foram comparados com dados pertinentes disponíveis na literatura, tanto teóricos como experimentais, sendo considerados como bons valores para a estrutura eletrônica do diamante.

Para a estrutura eletrônica do Nitrogênio substitucional, encontramos um nível a_1 não degenerado e parcialmente ocupado na faixa proibida. Esta situação não é favorável à distorções J.T., porém, explorando a energia total do método CNDO/BW em função dos deslocamentos do átomo de Nitrogênio propomos um modelo para as distorções observadas experimentalmente neste distema. Neste modelo, o Nitrogênio forma ligações hibridizadas sp^2 com

três átomos de Carbono e, o elétron que está no orbital flutuante do último átomo de Carbono é o responsável pelo sinal de EPR. Os resultados obtidos estão em concordância com cálculos rigorosos recentes com funções de Green[99].

A presença da vacância em diamante produz dois níveis na faixa proibida, um nível a_1 não degenerado e totalmente preenchido e um nível t_2, degenerado e parcialmente ocupado. Esta situação é favorável à distorções J.T., que abaixam a simetria do sistema para D_{2d}, semelhante ao caso da vacância em Si.

Estes resultados como um todo, demonstram o poder do modelo de aglomerados moleculares adotado neste trabalho para o estudo de defeitos profundos em semicondutores, evidenciando que, quando aliamos as técnicas semi-empíricas existentes,com cálculos de primeiros princípios, podemos determinar com precisão, tanto a geometria do sistema (estudo de distorções) como a sua estrutura eletrônica. Além disto, este trabalho é um cálculo pioneiro de um estudo sistemático da estrutura eletrônica de defeitos e impurezas em diamante, utilizando o modelo de aglomerados.

APÊNDICE A

MODOS VIBRACIONAIS DE UM SÓLIDO

O estudo dos modos vibracionais de um sólido é motivado pelo interesse no grau de coesão dos átomos que o compõe, na iteração elétron-rede provocada pela alteração local da estrutura cristalina através da inclusão de uma impureza ou defeito no cristal, pelo efeito J.T. que é uma instabilidade intrínseca de um complexo eletronicamente degenerado contra distorções que removem a sua degenerescência[3,10a,122,123].

Para o cristal perfeito, os modos vibracionais estão relacionados com os fônons, porém, para um sólido com defeito, surgem ressonâncias localizadas na relação de dispersão dos fônons que podem ser associados com os modos normais de vibração de um aglomerado com este centro. Experimentalmente,a relação de dispersão para fônons pode ser obtida por espalhamento inelástico de neutrons, enquanto as ressonâncias, através de espectros óticos na região do infravermelho e pela espectroscopia Raman. Desta forma, descrevemos, neste apêndice,como determinar as coordenadas coletivas para um aglomerado com cinco átomos e como calcular alguns pontos do espectro de fônons de alta simetria[3,10a].

A.1. COORDENADAS COLETIVAS

No estudo do movimento vibracional de um sólido através do modelo de aglomerado, devemo-nos valer da aproximação de Born-Oppenheimer. Se o efeito J.T. está ausente, então a aproximação é válida[122]. Recordando a equação que trata do movimento nuclear (I.5), temos:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\alpha}\frac{1}{M_\alpha}\nabla_\alpha^2 + \varepsilon_n(R)\right]U_n(R) = EU_n(R) \qquad \text{(A-1)}$$

A solução de (A-1) é muito complexa. Porém, se considerarmos pequenos deslocamentos atômicos $\vec{q}_{i\alpha}$ em torno da posição de equilíbrio $\vec{R}_{0\alpha}$, onde $\vec{R}_\alpha = \vec{R}_{0\alpha} + \vec{q}_\alpha$, então podemos expandir $\varepsilon_n(R)$ até segunda ordem, ou seja,

$$\varepsilon_n(R) \sim \frac{1}{2}\sum_{i\alpha,j\beta}\left(\frac{\partial^2\varepsilon_n}{\partial q_{i\alpha}\partial q_{j\beta}}\right)_{R_0} q_{i\alpha}q_{j\beta} = \frac{1}{2}\sum_{i\alpha,j\beta}A_{i\alpha,j\beta}q_{i\alpha}q_{j\beta} \qquad \text{(A-2)}$$

onde escolhemos o zero de energia tal que $\varepsilon_n(\vec{R}_0) = 0$. Desta forma, (A-1) é reescrita como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\alpha}\frac{1}{M_\alpha}\nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2}\sum_{i\alpha,j\beta}A_{i\alpha,j\beta}q_{i\alpha}q_{j\beta}\right]U_n(R) = EU_n(R) \qquad \text{(A-3)}$$

onde aqui a matriz A é a matriz das constantes de força. Lembrando do formalismo para pequenas oscilações[124], o movimento clássico derivado do Hamiltoniano da equação (A-3) é semelhante ao movimento de diferentes osciladores acoplados, onde a solução descreve o movimento de cada coordenada do núcleo acoplada com uma determinada freqüência w_k de vibração. Para este problema, a freqüência e

a fase do movimento de cada coordenada é a mesma, mas, as amplitudes destes movimentos geralmente devem ser diferentes para cada uma delas. Devido à igualdade da fase e da freqüência, cada átomo alcança suas posições de máximo ao mesmo tempo, como também as suas posições de equilíbrio. Um modo de vibração com estas características é chamado de um modo normal de vibração[124].

Os estados vibracionais podem ser classificados com respeito às propriedades de simetria do aglomerado, da mesma maneira que os estados eletrônicos. As vibrações podem ser tanto simétricas ou antissimétricas com respeito às várias operações de simetria correspondentes ao grupo de ponto da configuração de equilíbrio da molécula. Assim, o problema para encontrar as freqüências de vibração (e os respectivos modos) se reduz a uma expansão completa dos deslocamentos ortogonais de vibrações arbitrárias dos átomos em termos de representações irredutíveis do grupo de simetria em questão.

Considerando os desdobramentos para o aglomerado de cinco átomos em simetria T_d segundo a Figura A.1, temos:

$$\Gamma = a_1 + e + t_1 + 3t_2 \qquad (A.4)$$

Entretanto, existe um modo rotacional, identificado como t_1 e um modo translacional, identificado como t_2. Desta forma as vibrações puras são:

$$\Gamma_{vib} = a_1 + e + 2t_2 \qquad (A.5)$$

de forma que temos um modo com freqüência a_1, conhecido como

modo respiratório, um modo bi-degenerado e e dois modos tri-degenerados t_2.

Se quisermos conhecer as coordenadas coletivas associadas a cada modo vibracional, devemos aplicar o operador de projeção de cada modo sobre cada deslocamento atômico descrito pela Figura A.1, que é definido por:

$$P^{(j)}_{\lambda k} = \frac{\ell_j}{h} \sum_R \Gamma^{(j)*}_{(R)_{\lambda k}} P_R \qquad (A.6)$$

onde $\Gamma^{(j)}$ é a matriz da representação do elemento R^{125} do grupo T_d, ℓ_j é a dimensão de Γ, h é o número de elementos do grupo T_d, P_k é o operador associado ao elemento R do grupo e j é a representação que está sendo considerada.

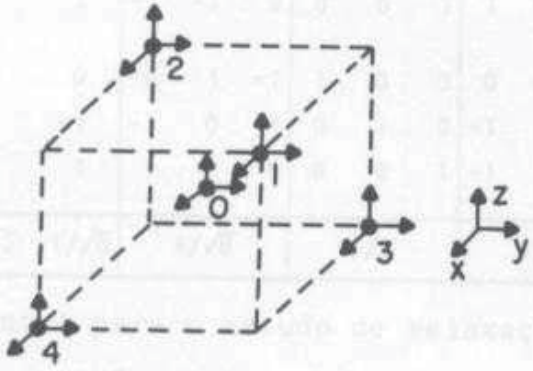

Figura A.1 - Deslocamentos ortogonais para cada átomo do aglomerado de cinco átomos em simetria T_d.

Apresentamos na Tabela A.1, as coordenadas coletivas que descrevem os modos de vibração para um aglomerado de cinco átomos para cada um dos modos normais descritos por (A.4). O mo-

Tabela 4.1 - Coordenadas coletivas para um aglomerado de cinco átomos com simetria T_d.

	a_1	e		t_1			t_2^a			t_2^b			t_2^c		
	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4	Q_5	Q_6	Q_7	Q_8	Q_9	Q_{10}	Q_{11}	Q_{12}	Q_{13}	Q_{14}	Q_{15}
x_0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
y_0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
z_0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
x_1	1	2	0	0	-1	1	1	0	0	0	1	1	0	0	0
y_1	1	-1	1	1	0	-1	0	1	0	1	0	1	0	0	0
z_1	1	-1	-1	-1	1	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0
x_2	-1	-2	0	0	-1	-1	1	0	0	0	1	-1	0	0	0
y_2	-1	1	-1	1	0	1	0	1	0	1	0	-1	0	0	0
z_2	-1	-1	-1	1	-1	0	0	0	1	-1	-1	0	0	0	0
x_3	-1	-2	0	0	1	1	1	0	0	0	-1	1	0	0	0
y_3	1	-1	1	-1	0	1	0	1	0	-1	0	-1	0	0	0
z_3	-1	1	1	-1	-1	0	0	0	1	1	-1	0	0	0	0
x_4	1	2	0	0	1	-1	1	0	0	0	-1	-1	0	0	0
y_4	-1	1	-1	-1	0	-1	0	1	0	-1	0	1	0	0	0
z_4	-1	1	1	1	1	0	0	0	1	-1	1	0	0	0	0
Norma	$1/\sqrt{12}$	$1/\sqrt{12}$	$1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$			1/2			$1/\sqrt{8}$			1	1	1

do a_1 é fundamental para o estudo de relaxações que o sistema possa sofrer[30], pois é totalmente simétrico. O modo de simetria e é um modo de distorção tetragonal, enquanto que o modo t_1 é puramente rotacional. Agora, para o modo t_2, existem três modos possíveis. Um é puramente translacional, enquanto os outros dois são modos vibracionais. Como existem três coordenadas coletivas para os modos de simetria t_2, é de se esperar que os modos vibracionais sejam combinações lineares destes[30,122].

A.2. FONONS

Quando estamos tratando de fonons, devemos lembrar que a única coisa que muda no modelo é que para um cristal, o espaço é dividido por células que reproduzem o cristal inteiro através de translações apropriadas (o sistema é translacionalmente invariante). Neste caso, a equação clássica gerada pelo Hamiltoniano dado por (A-3) é escrita como:

$$M_\alpha \ddot{u}_j(\alpha\ell) = - \sum_{\beta n \ell'} A_{jn}(\ell\alpha, \ell'\beta) u_n(\beta\ell'), \qquad \text{(A-7)}$$

onde cada termo da soma à direita é a força agindo no α-ésimo átomo na ℓ-ésima célula unitária devido ao deslocamento $\vec{u}(\beta\ell')$ do átomo localizado no β-ésimo sítio da ℓ'-ésima célula[3].

Devido à invariância translacional do cristal, estas equações devem satisfazer o teorema de Bloch. Assim, se escrevermos os deslocamentos como

$$u_j(\alpha\ell) = \frac{W_j(\alpha, \vec{k})}{\sqrt{m_\alpha}} \exp\left\{ i[\vec{k}\cdot\vec{x}(\ell\alpha) - w(\vec{k})t] \right\}, \qquad \text{(A-8)}$$

então (A-7) se reduz a:

$$w^2(\vec{k}) W_j(\alpha, \vec{k}) = \sum_{\beta n} D_{jn}(\alpha\beta, \vec{k}) W_n(\beta, \vec{k}) \qquad \text{(A-9)}$$

com a matriz dinâmica escrita como:

$$D_{ij}(\alpha\beta, \vec{k}) = \frac{1}{(m_\alpha m_\beta)^{-\frac{1}{2}}} \sum_\ell A_{ij}(0\alpha, \ell\beta) \exp\left\{ i\vec{k}\cdot[\vec{X}(\ell\beta) - \vec{X}(0\alpha))] \right\} \qquad \text{(A.10)}$$

onde a invariância de $A_{ij}(\ell\alpha,\ell'\beta)$ devido a algum vetor de translação do cristal foi usada. Deste modo, vemos que os elementos da matriz $D_{ij}(\alpha\beta,\vec{k})$ são independentes da localização da célula, ou seja, são independentes de ℓ.

A energia potencial, dada pela matriz $A(\ell\alpha,\ell'\beta)$ deve ser invariante sob as operações de simetria do grupo de ponto a qual pertence o cristal, e seus elementos são obtidos através da aplicação de todas as operações do grupo que deixam os sítios $(\alpha\ell)$ e $(\beta\ell')$ fixos. Como estamos tratando de um aglomerado de cinco átomos em simetria T_d (Figura A.1), temos que, usando as matrizes de Slater[125], a matriz A possui os seguintes blocos na diagonal[90]:

$$A(01,01) = \begin{pmatrix} 4A & 0 & 0 \\ 0 & 4A & 0 \\ 0 & 0 & 4A \end{pmatrix}$$

e blocos fora da diagonal da forma:

$$A(01,12) = \begin{pmatrix} A & B & B \\ B & A & B \\ B & B & A \end{pmatrix}$$

Com estas matrizes, conseguimos obter os elementos da matriz dinâmica (A-10) e, para resolver o problema de autovalores dado em (A-9), vamos considerar os seguintes pontos de simetria do cristal:

i) Ponto Γ ($\vec{k} = (0,0,0)$)

Fazendo $\lambda = w^2(\vec{k})$, então (A-9) pode ser escrita

$$\sum_{\beta n} [D_{jn}(\alpha\beta,\vec{k}) - \lambda_n \delta_{jn}\delta_{\alpha\beta}]W_n(\beta,\vec{k}) = 0, \qquad \text{(A-11)}$$

de forma que se quisermos soluções diferentes da trivial,

$$\det\| D_{jn}(\alpha\beta,\vec{k}) - \lambda_n \delta_{jn}\delta_{\alpha\beta}\| = 0 \qquad \text{(A-12)}$$

onde para $\vec{k} = 0$ temos a seguinte equação

$$\lambda^3(\lambda - 8A/m)^3 = 0$$

De forma que temos três raízes $\lambda = 0$ e três raízes $\lambda = 8A/m$, onde as três raízes $\lambda = 0$ correspondem aos modos acústicos e as outras três, aos modos óticos. Para o modo TO:

$$w_{TO}^2(\Gamma) = 8A/m \qquad \text{(A-13)}$$

ii) Ponto X ($\vec{k} = \pi/a_0$ (1,0,0), a_0 é o parâmetro da rede):

Neste caso, resolvendo (A-12), temos para o fônon TA

$$w_{TA}^2(X) = \frac{4A}{m}\left(1 - \frac{B}{A}\right) \qquad \text{(A-13)}$$

Por estarmos tratando de um modelo de aglomerados, para calcularmos as freqüências dadas por (A-13) e (A-14), é con-

veniente decompor os parâmetros A e B em componentes "bond-stretching" e "bond-bending". Desta forma, se tomarmos as ligações entre os átomos da Figura A.1 como molas, a contribuição de cada ligação para a energia potencial do sistema será:

$$V = \frac{1}{2}f_1 |(\vec{u}_i - \vec{u}_j)\cdot\hat{e}_{ij}|^2 + \frac{1}{2}f_2 |(\vec{u}_i - \vec{u}_j)\times\hat{e}_{ij}|^2 \qquad \text{(A-15)}$$

onde

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

$\vec{u}_i$ é o deslocamento do i-ésimo átomo da posição de equilíbrio $\vec{R}_i$ e os parâmetros f_1 e f_2 são definidos como as constantes "bond-stretching" e "bond-bending", respectivamente. É fácil de verificar que f_1 e f_2 estão relacionados com A e B da seguinte forma

$$A = (f_1+2f_2)/3 \quad \text{e} \quad B = (f_1-f_2)/3 \qquad \text{(A-16)}$$

Vamos considerar um pequeno deslocamento do átomo central da Figura A.1 na direção [1,0,0]. De (A-15), considerando que $\vec{u}_0 = (x,0,0)$ e $\vec{u}_1 = \vec{u}_2 = \vec{u}_3 = \vec{u}_4 = 0$, temos:

$$V = \frac{4}{3}(f_1+2f_2)\frac{x^2}{2}$$

logo

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{4}{3}(f_1+2f_2) = 4A$$

desta forma, conseguimos determinar $w_{TO}(\Gamma)$, dada por (A-13).

Para o cálculo do parâmetro B, a distorção que pode determiná-lo é mover, na Figura A.1, o átomo O na direção [1,0,0] e o átomo 1 na direção [0,1,0] com o mesmo deslocamento ($|\vec{u}_0| = |\vec{u}_1| = \delta$). Deste modo, de (A-15):

$$V = (f_1+3f_2)\delta^2$$

então

$$\frac{d^2V}{d\delta^2} = 2f_1 + 6f_2 = 8A - 2B$$

Porém, devido ao fato do nosso aglomerado possuir átomos de Hidrogênio na segunda camada de vizinhança, este problema já não pode ser resolvido pois, estaremos incluindo, em nosso modelo de ligação por molas, molas com constante de força diferentes já que os Hidrogênios saturadores não são da mesma espécie química do Carbono que forma o "bulk". Este efeito provocado pela presença dos saturadores prejudica na obtenção do parâmetro B, tornando este cálculo impreciso. Para este problema existem duas soluções:

i) aumentar o aglomerado, introduzindo mais uma camada de vizinhos ao átomo central. Desta forma os Hidrogênios saturadores ficariam na terceira camada não interferindo no cálculo de B;

REFERÊNCIAS

1. S.T.PANTELIDES, *Rev. Mod. Phys. 50*, 797 (1978).
2. M.JAROS, *Advances in Phys. 29*, 409 (1980).
3. J.M.ZIMAN, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press, 1972.
4. V.S.VAVILOV & E.A.KONOROVA, *Sov. Phys. Usp, 19*, 301 (1976).
5. J.WALKER, *Rep. Prog. Phys. 42*, 1605 (1979).
6. J.H.N.LOUBSER & J.A.VAN WYK, *Rep. Prog. Phys. 41*, 1201 (1978).
7. G.S.BUBERMAN, *Sov. Phys. Usp. 14*, 180 (1971).
8. K.SEEGER, *Semiconductor Physics*,Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1982.
9. G.L.MILLER, D.V.LANG & L.C.KIMERLING, *Ann. Rev. Mater. Sci. 7*. 377, (1977).
10 a). M.LANNOO & J.BOURGOIN, *Point Defects in Semiconductors*, vol. 1, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1981.
   b). J.BOURGOIN & M.LANNOO, *Point Defects in Semiconductors*, vol. 2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1983.
11. G.W.LUDWIG & H.H.WOODBURY, *Solid State Phys. 13*, 223, (1962).
12. E.STEINER, *The determination and interpretation of molecular wave functions*, Cambridge University Press, 1976.
13. A.S.DAVYDOV, *Quantum Mechanics*, Neo Press, 1966.
14. M.BORN & R.OPPENHEIMER, *Ann. Physik 87*, 457 (1927).
15. S.RAIMES, *The wave Mechanics of Electrons in Metals*, North-Holland Pub. Co., 1963.
16. P.KIREEV, *La Physique des Semiconducteurs*, MIR, Moscou, 1975.
17. C.C.J.ROOTHAAN, *Rev. Mod. Phys. 23*, 69 (1951).
18. W.KOHN, *Solid State Phys. 5*, 257 (1957).
19. A.BALDERESCHI, *Rev. Bras. Fis. Volume especial "Fisica de Semicondutores"*, 156 (1983).
20. G.F.KOSTER & J.C.SLATER, *Phys. Rev. 95*, 1167 (1954).
21. J.CALLAWAY, *Phys. Rev. B3*, 2556 (1971).

22. G.A.BARAFF & M.SCHLÜTER, *Phys. Rev. B19*, 4965 (1979).
23. J.BERNHOLC,N.O.LIPARI & S.T.PANTELIDES, *Phys. Rev. B18*, 1780 (1978).
24. M.J.CALDAS, *Tese de Doutoramento*, Universidade de São Paulo,São Paulo, 1981.
25. C.A.COULSON & M.J.KEARSLEY, *Proc. R. Soc. A241*, 433 (1957).
26. T.YAMAGUCHI, *J. Phys. Soc. Japan 18*, 368 (1963).
27. C.A.COULSON & F.P.LARKINS, *J. Phys. Chem. Solids 30*, 1963 (1969).
28. G.D.WATKINS & R.P.MESSMER, *Phys. Rev. Lett. 32*, 1244 (1974).
29. M.LANNOO,G.A.BARAFF & M.SCHLÜTER, *Phys. Rev. B24*, 943 (1981); *Phys. Rev. B24*, 955 (1981).
30. R.P.MESSMER & G.D.WATKINS, *Phys. Rev. 37*, 2568 (1973).
31. S.G.LOUIE, M.SCHLÜTER, J.R.CHELIKOWSKY & M.L.COHEN, *Phys. Rev. B13*, 1654 (1976).
32. A.H.HARKER & F.P:LARKINS, *J. Phys. C12*, 2487 (1979).
33. P.DEÁK, *Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 50*, 247 (1981).
34. F.P.LARKINS, *J.Phys. C4*, 3065 (1971); *J.Phys. C4*, 3077 (1971).
35. B.G.CARTLING, *J.Phys. C8*, 3171 (1975); *J.Phys. C8*, 3183 (1975).
36. G.G.DELEO, W.B.FOWLER & G.D.WATKINS, *Phys.Rev. B29*, 3193 (1984).
37. A.FAZZIO, J.R.LEITE & M.L.DE SIQUEIRA, *J.Phys. C12*, 3469 (1979).
38. R.E.WATSON, *Phys.Rev. 111*, 1108 (1958).
39. J.A.POPLE, D.P.SANTRY & G.A.SEGAL, *J.Chem.Phys. 43*, S129 (1965).
40. J.A.POPLE & D.L.BEVERIDGE, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill Book Co.,New York, 1970.
41. R.G.PARR, *J. Chem. Phys. 20*, 239 (1952).
42. M.GOEPPERT-MAYER & A.L.SKLAR, *J. Chem. Phys. 6*, 645 (1938).
43. C.M.LIEGENER, *Theor. Chim. Acta 57*, 219 (1980).
44. V.G.SOLOMONIK, V.M.OZEROVA, I.G.SAZONOVA & K.S.KRASNOV,*J.Struct.Chem. 22*, 124 (1981).
45. K.V.KONSTANTINAVICIUS, A.T.TAMULIS & V.M.LAZANSKAS, *J. Struct. Chem. 22*, 15 (1981).
46. P.DEÁK, *Phys. Lett. 83A*, 39 (1981).
47. A.MAINWOOD, *J. Phys. C11*, 2703 (1978).
48. A.H.HARKER & F.P:LARKINS, *J. Phys. C12*, 2497 (1979).
49. A.MAINWOOD, *J. Phys. C12*, 2543 (1979).
50. J.TAGÜEÑA-MARTINEZ, L.E.SANSORES & E.A.CETINA, *Phys. Rev. B27*, 2435 (1983).
51. J.MARANON & H.GRINBERG, *Theochem 5*, 293 (1983).

52. J.M.SICHEL & M.A.WHITEHEAD, *Theor. Chim. Acta 7*, 32 (1967).
53. J.M.SICHEL & M.A.WHITEHEAD, *Theor. Chim. Acta, 11*, 238 (1968).
54. R.J.BOYD & M.A.WHITEHEAD, *J.Chem.Soc. (Dalton)*, 73 (1972).
55. R.PARISER, *J. Chem. Phys. 21*, 568 (1953).
56. L.OLEARI, L.DI SIPIO & G.DE MICHELIS, *Mol.Phys. 10*, 97 (1966).
57. J.HINZE & H.H.JAFFÉ, *J.Am.Chem. Soc. 84*, 540 (1962).
58. R.J.BOYD & M.A.WHITEHEAD, *J.Chem. Soc.* 2469 (1970).
59. A.N.BORGES, *Tese de Mestrado*, Universidade de São Paulo,S.Paulo,1983.
60. M.J.S.DEWAR & E.HASELBACH, *J.Am. Chem. Soc. 92*, 590 (1960).
61. N.MATAGA, *Bull. Chem. Soc. Japan 31*, 453 (1958); K.OHNO, *Theor.Chim. Acta 2*, 219 (1964).
62. K.H.JOHNSON, *J.Chem.Phys. 45*, 3085 (1966).
63. J.B.DANESE, *Int. J. Quantum Chem. 6S*, 209 (1972).
64. M.L.SINK,& G.E.JURAS, *Chem. Phys. Lett. 20*, 474 (1973).
65. B.SCHNEIDER, A.M.BORING & J.S.COHEN, *Chem.Phys.Lett. 27*,577 (1974).
66. J.WEBER, M.GEOFFROY, A.GOURSOT & E.PÉNIGAULT, *J. Am. Chem. Soc. 100*, 3995 (1978).
67. L.E.OLIVEIRA, B.MAFFEO, BRANDI & M.L.DE SIQUEIRA, *Phys.Rev. B13*,2848 (1976).
68. M.MAKIUCHI, J.R.LEITE & A.FAZZIO, *J.Phys. C17*, 3423 (1984).
69. J.L.A.ALVES, J.R.LEITE, L.V.C.ASSALI,V.M.S.GOMES & C.E.T.GONÇALVES DA SILVA, *J. Phys. C17*, L 771 (1984).
70. V.M.S.GOMES, L.V.C.ASSALI, J.R.LEITE, M.J.CALDAS & A.FAZZIO, *Solid State Commun. 49*, 537 (1984).
71. K.H.JOHNSON, H.J.KOLARI, J.P.DE NEUFVILLE & M.L.MOREL, *Phys.Rev.B21*, 643 (1980).
72. J.R.PEREIRA NETO, K.WATARI & J.R.LEITE, *Solid State Commun. 50*, 473 (1984).
73. J.C.SLATER, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, vol. 4, Mc-Graw-Hill Book Co., New York, 1968.
74. K.SCHWARZ, *Phys. Rev. B5*, 2466 (1972).
75. a) M.TINKHAM, *Group Theory and Quantum Mechanics*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1964.
    b) G.E.KIMBALL, *J. Chem. Phys. 8*, 188 (1940).
76. T.KOOPMANS, *Physica 1*, 104 (1933).
77. J.R.LEITE, B.I.BENNET & F.HERMAN, *Phys.Rev. B12*, 1466 (1975).

78. J.R.LEITE, V.M.S.GOMES, L.V.C.ASSALI & L.M.R.SCOLFARO, *J.Electr.Mat. 14a*, 885 (1985).
79. F.J.HIMPSEL, J.F.VAN DER VEEN & D.E.EASTMAN, *Phys.Rev.B22*,1967 (1980).
80. G.S.PAINTER, D.E.ELLIS & A.R.LUBINSKY, *Phys. Rev. B4*, 3610 (1971).
81. A.C.FERRAZ, M.I.T.CHAGAS, E.K.TAKAHASHI & J.R.LEITE, *Phys. Rev. B29*, 7003 (1984).
82. W.SASLOW, T.K.BERGSTRESSER & M.L.COHEN, *Phys.Rev.Lett. 16*,354 (1966).
83. A.ZUNGER & A.J.FREEMAN, *Phys. Rev. B15*, 5049 (1977).
84. M.ASTIER, N.POTTIER & J.C.BOURGOIN, *Phys.Rev. B19*, 5265 (1979).
85. J.E.LOWTHER, *J. Phys. C9*, 2519 (1976).
86. F.HERMAN, R.L.KARTUM & C.D.KUGLIN, *Int.J.Quantum Chem. 15*,533 (1967).
87. J.R.PEREIRA NETO & L.G.FERREIRA, *J. Phys. C6*, 3420 (1973).
88. M.UMENO & G.WIECH, *Phys. Status Solidi (b)59*, 145 (1972).
89. F.R.McFEELY, S.P.KOWALCZYK, L.LEY,R.G.CAVELL,R.A.POLLACK & D.A.SHIRLEY, *Phys. Rev. B9*, 5268 (1974).
90. R.M.FEENSTRA, R.J.HAUENSTEIN & T.C.McGILL, *Phys.Rev.B28*,5793 (1983).
91. J.L.WARREN, J.L.YARNELL, G.DOLLING & R.A.COWLEY, *Phys. Rev. 158*, 805 (1967).
92. J.J.KAUFMAN, *Int. J. Quantum Chem. S4*, 205 (1971), e referências ai contidas.
93. W.V.SMITH, P.P.SOROKIN, I.L.GELLES & G.J.LASHER, *Phys. Rev. 115*,1546 (1959).
94. J.H.N.LOUBSER & L.DU PREEZ, *Brit. J. Appl. Phys. 16*, 457 (1965).
95. J.H.N.LOUBSER & W.P.VAN RYNEVELD, *Brit. J.Appl.Phys. 18*, 1029 (1967).
96. R.J.COOK & D.H.WHIFFEN, *Proc. R.Soc. (London) A295*, 99 (1966).
97. L.A.SHUL'MAN,I.M.ZARITSKII & G.A.PODZYAREI, *Sov. Phys. Solid State,8*, 1842 (1967).
98. R.G.FARRER, *Solid State Commun. 7*, 685 (1969).
99. G.B.BACHELET, G.A.BARAFF & M.SCHLÜTER, *Phys.Rev. B24*, 4736 (1981).
100. H.J.BOWER & M.C.R.SYMONS, *Nature 210*, 1037 (1966).
101. A.G.EVERY & D.S.SCHONLAND, *Solid State Commun. 3*, 205, (1965).
102. H.P.HJALMARSON, P.VOGL, D.J.WOLFORD & J.D.DOW, *Phys. Rev. Lett, 44*, 810 (1980).
103. S.BRAND & M.JAROS, *Solid State Commun. 21*, 875 (1977).
104. M.LANNOO, *Phys. Rev. B25*, 2987 (1982).
105. C.A.J. AMMERLAAN, *Inst. Phys. Conf. Ser. 59*, 81 (1980).

106. C.A.J.AMMERLAAN & E.A.BURGEMEISTER, *Phys. Rev. Lett. 47*, 954 (1981).
107. H.W.L.ALVES,A.N.BORGES,J.L.A.ALVES, J.R.LEITE & A.DAL PINO JR.,*Solid State Commun. 51*, 939 (1984).
108. H.P.HJALMARSON & D.R.JENNINSON, *Phys. Rev. B31*, 1208 (1985)
109. M.LANNOO, *Ann. Phys. 3*, 391 (1968).
110. M.LANNOO & A.M.STONEHAM, *J.Phys.Chem. Solids 29*,1987 (1968).
111. C.D.CLARK & J.WALKER, *Proc. R. Soc. (London) A334*, 241 (1973).
112. G.DAVIES & C.M.PENCHINA, *Proc.R.Soc. (London) A338*, 359 (1974).
113. G.DAVIES & C.FOY, *J. Phys. C13*, 2203 (1980).
114. G.DAVIES, *Phisica 116B*, 66 (1983).
115. M.D.ROUHANI,M.LANNOO & P.LENGLART, *J.Phys. (Paris) 31*, 597 (1970).
116. V.A.TELEZHKIN & K.B.TOLPYGO, *Sov.Phys.Semicond, 16*, 857 (1982).
117. M.LANNOO & P.LENGLART, *J.Phys. Chem. Solids 30*, 2.409 (1969).
118. M.J.CALDAS & A.FAZZIO, *Rev. Bras. Física 13*, 90 (1983).
119. G.T.SURRATT & W.A.GODDARD III, *Solid State Commun. 22*, 413 (1977).
120. R.McWEENY, *Coulson's Valence*, Oxford University Press, 1979.
121. V.M.S.GOMES, L.V.C.ASSALI, J.R.LEITE, A.FAZZIO & M. J. CALDAS, *Solid State Commun. 53*, 841 (1985).
122.M.D.STURGE, *Solid State Phys. 29*, 91 (1967).
123. A.A.MARADUDIN, *Solid State Phys. 18*, 273 (1966).
124. a) E.B.WILSON, J.C.DECIUS & P.C.CROSS, *Molecular Vibrations*. McGraw-Hill Book Co., New York, 1955.
b) H. GOLDSTEIN, *Classical Mechanics*, Addison-Wesley, 1957.
125. J.C.SLATER, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, vol. 2, McGraw-Hill Book Co., New York, 1963.