SBI-IFUSP

305M810T2605

i

Propriedades Estruturais e Óticas de Nanopartículas de Silício

Tese Apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Ciências

Doutorando: Rogério José Baierle

Orientador: Prof^a. Dr^a. Mária Junqueira Caldas

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hélio Chachan (UFMG)

Prof. Dr. Pierre Basmadji (IFSCarlos/USP)

Prof. Dr. Omar Tecshke (IFGW/UNICAMP)

Prof. Dr. Adalberto Fazzio (IF/USP)

Prof. Iberê Luiz Caldas
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

São Paulo

1997

13/06/97

535
B150p
Ex.1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Baierle, Rogério José

Propriedades Estruturais e Óticas de Nanopartículas
de Silício. São Paulo, 1997.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Departamento de Física dos Materiais
e Mecânica.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Profa. Dra. Marília Junqueira Caldas

Unitermos: 1. Partículas de Silício; 2. Propriedades
Estruturais e Óticas; 3. Silício Poroso;
4. Hartree-Fock LCAO; 5. NDO/Cristal.

Agradecimentos

Às Prof.^{as} Dr.^{as} Marília Junqueira Caldas (Orientadora) e Elisa Molinari (Colaboradora) pelas orientações amigas.

Aos Prof.s Dr.s Adalberto Fazzio, Stefano Ossicini e Sylvio Canuto pela ajuda com as discussões envolvendo problemas da física.

À minha família que mesmo distante sempre me incentivou.

Aos amigos Wagner, Edvaldo, Alex, Fernando, Fabio e a todos os colegas do DFMT pelo incentivo e amizade.

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro concedido.

Abstract

We study the properties of hydrogenated Si nanoparticles, also under surface oxidation, as a model-material to understand porous Silicon. To do that we developed a procedure designed to calculate geometries, vibrational properties and optical spectra for complex semiconductor systems, using semiempirical Quantum Chemistry techniques. The adopted techniques were thoroughly reparametrized for the Si and O atoms, and we thus present here the new parametrizations that we call AM1/Crystal and ZINDO/Crystal.

Contrary to the bulk crystal, porous Si is known to emit visible light efficiently, with bands in the red-orange and green regions. This behavior has been ascribed to quantum confinement in crystalline nanostructures created by the porosity, which should account both for the blue shift of the optical threshold and for the emission efficiency.

Our results for different nanoparticles confirm the crystallinity of the structures, and show a blue shift of the first absorption peak with decreasing diameter. However the absorption peak energy for nanoparticles with effective diameter around 15 Å lies around 3 eV, much higher than the red-orange emission.

A study of structural relaxation in the first excited state reveals a strong local distortion that creates a surface defect, in which an hydrogen atom "bridges" a pair of surface silicon atoms. In this Si-H-Si configuration the nanoparticles emit light of much lower energy (red-orange), which is virtually independent of diameter. Surface oxidation also has very little influence on the energy of the emitted light.

Based on our results, we associate the optical activity of porous silicon to quasi-spherical nanocrystalline regions in the material. Both the absorption and the green emission occur in the core of the crystallites, and shows blue-shift with decreasing size; the red-orange luminescence occurs at the surface, through photo-generated defects, being thus pinned in energy.

The blue shift of absorption with oxidation we interpret as being due to decrease in crystallite size, and the decrease in luminescence intensity as being due to "hardening" of the oxidized surface, which decreases the total number of sites for photogeneration of defects.

Resumo

Neste trabalho nós estudamos as propriedades de nanopartículas de Si hidrogenadas, limpas e com oxidação da superfície, como simulação do material Silício poroso. Para tal, desenvolvemos um procedimento para o cálculo da geometria, propriedades vibracionais e espectro ótico de sistemas semicondutores complexos, usando as técnicas semiempíricas de Química Quântica. As técnicas escolhidas foram completamente reparametrizadas para os átomos de Si e O, e assim apresentamos as novas parametrizações que chamamos AM1/Cristal e Zindo/Cristal.

Contrariamente ao silício cristalino, o material poroso emite eficientemente luz no visível, com duas bandas, no vermelho-laranja e no verde. Esse comportamento tem sido atribuído ao confinamento quântico em estruturas nanocristalinas criadas pela porosidade, confinamento esse que deve ser responsável tanto pela eficiência da emissão, quanto pelo deslocamento do limiar ótico para energias mais altas.

Nossos resultados para nanopartículas de diferentes diâmetros confirmam a cristalinidade das estruturas, e mostram um deslocamento para o azul do primeiro pico de absorção, conforme diminui o diâmetro. Entretanto, a energia dessa primeira absorção para partículas de diâmetro ~ 15 Å está em torno de 3 eV, muito mais altas do que a emissão vermelho-laranja.

O estudo da relaxação estrutural no primeiro estado excitado mostra uma distorção forte e localizada, criando um defeito de superfície em que um átomo de hidrogênio coloca-se numa configuração de “ponte” Si-H-Si. Nessa configuração as partículas emitem numa região de energia mais baixa (vermelho-laranja), independentemente do diâmetro. A oxidação da superfície influencia muito pouco as propriedades óticas, e em particular não afeta a energia da linha de emissão.

À luz destes resultados, associamos a atividade ótica do silício poroso a regiões nanocristalinas quase esféricas. A absorção (que varia consideravelmente em energia) e a emissão no verde ocorreu no “core” cristalino, e a emissão vermelho-laranja na região de superfície, através desses defeitos fotocriados, sendo portanto “fixa” em energia. O deslocamento para o azul da absorção com a oxidação interpretamos como sendo devido à diminuição do diâmetro efetivo dos cristalitos presentes no material, e o decréscimo da intensidade de luminescência como devida a um enrijecimento da superfície oxidada, que reduz o número de sítios favoráveis à fotocriação de defeitos.

Índice

1	Introdução	2
2	Método I: Arcabouço Teórico	11
2.1	A Equação para a Energia Total	13
2.2	Obtenção das equações de Hartree-Fock-Roothaan	17
2.3	Correção de orbital virtual	19
2.4	Método de Interação de Configurações	23
2.5	Extensão para Cristais: Sistema Periódico Infinito	26
2.6	Modelo para Estados Excitados de Cristais na Teoria de Hartree-Fock	30
3	Método II: Implementação Utilizada	32
3.1	Estudo de geometria: MNDO/AM1	34
3.2	Estudo de Espectroscopia: ZINDO/CI	39
3.3	Parametrização NDO/Cristal	42
3.3.1	AM1/Cristal	43
3.3.2	ZINDO/Cristal	52
3.4	Centro-A em Silício	64
4	Propriedades de Nanopartículas de Si Hidrogenadas	71
4.1	Introdução	72
4.2	Absorção Ótica de Nanopartículas de Si Hidrogenadas	81
4.3	Espectro de Emissão de Pequenas Partículas de Si Hidrogenadas	89
5	Efeitos da Oxidação de Superfície	96
5.1	Introdução: Incorporação de oxigênio em Superfícies de Si	97
5.2	Absorção Ótica de Nanopartículas Fracamente Oxidadas	103

5.3	Emissão Luminescente de Partículas de Si-H fracamente oxidadas . . .	117
6	Conclusões	124
A	Matrizes de Fock para somas de Bloch: Si e SiO_2	128
A.1	Simetria tetraédrica com dois átomos na célula unitária e interação apenas entre primeiros vizinhos	129
A.2	Simetria tetraédrica com oito átomos na base e interação de até segundos vizinhos	131
A.3	Simetria D_{3h} com 9 átomos na célula unitária e interação até segundos vizinhos	135
B	Parametrização NDO/Cristal para os átomos de Si e O	139
	Bibliografia	143

Capítulo 1

Introdução

O material semicondutor mais usado hoje em dia na construção de dispositivos eletrônicos ainda é o Si cristalino, dadas as suas notáveis e bem conhecidas propriedades de transporte, e a facilidade de produção (o Si é o segundo elemento químico mais abundante na crosta terrestre). Assim nos últimos anos muitos esforços vem sendo realizados no sentido de produzir estruturas baseadas em Si capazes de emitir luz de maneira eficiente; entretanto, por ser um semicondutor de *gap* indireto é dificilmente utilizável: a recombinação de um elétron na faixa de condução com um buraco na faixa de valência requer a participação de um fônon, para a conservação do momento. Isto faz com que este tipo de transição seja geralmente ineficiente, e a maior parte dos portadores excitados recombina-se de maneira não radiativa produzindo calor (no *bulk* do Si apenas cerca de 1 fóton é gerado para cada um milhão de portadores excitados)[1].

Para construir dispositivos optoeletrônicos a pesquisa em física de semicondutores tem se voltado principalmente para estruturas semicondutoras do tipo III-V[2] ou estruturas de baixa dimensionalidade (poços quânticos, fios quânticos e pontos quânticos)[3], obtendo sucesso relativo. Pesquisas em materiais orgânicos tem também obtido algum sucesso na construção de materiais emissores de luz, e se postula a utilização destes materiais em substituição aos materiais inorgânicos cristalinos, entretanto o interesse em construir um dispositivo opto-eletrônico totalmente à base de silício persiste.

Recentemente Canham[4] e Lehmann[5] ao mesmo tempo e de maneira independente demonstraram que nanoestruturas de Si com alta porosidade podem emitir luz no vermelho visível com alta eficiência. Este material é conhecido como silício poroso (porous silicon ou simplesmente po-Si). Emissões em outras regiões do espectro visível foram também detectadas e a eficiência apresentada foi de cerca de uma centena de vezes superior àquela apresentada pelo *bulk* de Si¹.

O material é geralmente preparado por anodização de substratos de Si do tipo *p* em suspensão eletrolítica de $HF + H_2O$, que provoca a dissolução do Si na suspensão, e produz material com porosidade que pode variar de 25 a 90 %. Dependendo da intensidade da corrente, do tempo de tratamento, e da composição da suspensão, o tamanho e a distribuição dos poros varia[7, 8], como visto em um microscópio de transmissão, desde poros pequenos (~ 20 Å de diâmetro) em uma dis-

---

¹O silício poroso foi inicialmente descoberto em 1956 por Ulli[6] nos laboratórios Bell durante estudos de eletropolimento de superfícies de Si. Naqueles estudos observou-se que sob certas condições um filme escuro não desejado, aparecia sobre as amostras de Si. Esse material foi posteriormente utilizado na manufatura de estruturas de silício sobre óxido (silicon on insulator, SOI)

tribuição homogênea, que podem estar ou não associados a uma superestrutura[7] de dimensões muito maiores (~ 600 nm), até poros grandes (~ 500 nm) em uma estrutura de canais[9] ao longo, grosseiramente, das direções $\langle 100 \rangle$; o diâmetro dos poros ou canais é normalmente acompanhado pelo diâmetro do material interveniente (maior diâmetro $\rightarrow$ maior espaçamento).

A luminescência observada em po-Si pode alcançar a mesma eficiência daquela produzida, por exemplo, em GaP:N[7], ou mesmo chegar à ordem de grandeza (3 vezes maior) da luminescência em GaAs, um semiconductor de *gap* direto, e o máximo de intensidade pode ser variado desde o infravermelho longínquo até o visível em um forte deslocamento para o azul da luminescência esperada para o Si cristalino. A magnitude do deslocamento e mesmo a eficiência da luminescência são fortemente dependentes do método de preparação[9, 7, 10].

Entre as hipóteses consideradas prováveis para a origem da luminescência estão efeitos de confinamento quântico[4], e o material pode ser pensado como um conjunto de fios quânticos ou cristalitos de dimensões nanoscópicas (foi sugerida a dimensão de alguns nanômetros, ≥ 2 nm, para cristalitos com luminescência eficiente). Entretanto, apesar do número enorme de estudos sobre o material, o mecanismo de luminescência ainda é controverso: mesmo se relacionada à redução do tamanho físico do cristal, alguns autores afirmam que a transição luminescente provavelmente se dá entre estados localizados[7]; e, se alguns autores postulam a existência de estruturas altamente ordenadas como fios quânticos[4], outros encontram evidências de que as estruturas emissoras no po-Si são de fato amorfas[11] ou por exemplo siloxanos.

Resultados mais recentes indicam que a luminescência pode ser obtida mesmo em amostras onde não estão presentes H e O[12, 13, 14] o que descartaria a possibilidade de que sejam estes agentes químicos os responsáveis pela luminescência, porém a influência que estes exercem sobre a luminescência ou em outras propriedades do po-Si ainda não é perfeitamente entendida.

A presença de H como passivador da superfície dos poros é inferida da observação[15, 16, 17] de linhas Raman e de espectroscopia no infravermelho características de ligações $Si-H$, $Si-H_2$ e mesmo $Si-H_3$. A formação de óxido na superfície dos poros é em geral associada à degradação da luminescência[18], mas foram detectadas diferenças de comportamento para o po-Si oxidado em ar e oxidado em reação eletroquímica em KNO_3 , e até mesmo entre amostras com predominância de grupos $Si-H_2$ sobre grupos $Si-H$ [16].

Recentemente Allan e colaboradores[19] propuseram um mecanismo para a luminescência de po-Si em que defeitos localizados, provocados pela falta de hidrogênio

em terminações de superfície, são responsáveis pela “captura de excitons”, ou seja, pelo decaimento ótico de excitações induzidas que viajem até o defeito. O trabalho é feito com dois tipos de método, um deles *ab initio* na aproximação da Densidade Local, enfocando clusters pequenos (~ 30 átomos de Si) que representam o defeito superficial; e outro tight-binding chegando a clusters com 180 átomos de Si. Os resultados são bastantes convincentes, apesar de baseados em um defeito “provocado teoricamente” (além da falta de hidrogênio, é necessária uma tensão local).

Entretanto, o que é importante destacar ao compararmos todos os resultados teóricos existentes, veja tabela 1.1 (fios quânticos) e tabela 1.2 (nanocristais), é a grande disparidade de valores obtidos para a transição luminescente de objetos quânticos semelhantes (entre fios, ou entre cristalitos), e a consequente diferença de interpretação dos resultados experimentais. Assim, se o estudo de objetos ideais indicaria que fios quânticos teriam provavelmente uma emissão mais próxima ao valor experimental do que nanocristais, a proposta de Allan e colaboradores não pode de modo algum ser descartada em um material de processamento tão complexo quanto o po-Si.

fios quânticos diâmetro (Å)	Energia do <i>gap</i> ótico (eV)				
	ref.[20]	ref.[21]	ref.[22]	ref.[23]	ref.[24]
7.70	-	2.48	-	3.85	2.35
11.50	-	2.08	-	-	1.82
12.20	1.95	-	-	-	1.50
15.30	-	1.76	3.29	2.15	-
16.35	-	-	3.08	-	-
17.50	1.30	-	-	-	-
23.00	0.90	-	-	1.80	-

Tabela 1.1: Valores calculados com diferentes métodos para o *gap* de fios quânticos de silício passivados por H.

cristalitos	Energia do <i>gap</i> ótico (eV)			
	ref.[25]	ref.[26]	ref.[27]	ref.[28]
N				
10	4.62	5.10	3.43	-
17	-	5.05	3.10	-
29	3.32	4.95	2.76	-
35	-	4.9	2.74	2.95
66	2.95	3.98	2.62	-
87	-	4.05	3.10	-
123	2.45	3.60	2.45	-
239	-	3.50	-	1.68

Tabela 1.2: Valores calculados com diferentes métodos para o *gap* de nanopartículas de Si saturadas por H. Na primeira coluna indicamos o número N de átomos de Si na partícula.

Nosso questionamento de toda essa problemática é que, mesmo descontando a diferença de métodos, tal disparidade é inesperada e pode ter sua justificativa no fato de que estamos estudando objetos em dimensões limítrofes entre moléculas e cristais. Uma indicação disso, vinda do laboratório, é a diferença entre as curvas de absorção e de luminescência para a mesma amostra, e entre curvas de absorção para a mesma amostra, como pode ser visto na figura 1.1 (da referência [7]).

Ora, um fator importante que deve ser investigado nessa região é a influência do tratamento da correlação eletrônica, que é incluída de modo completamente diverso em cada método teórico (desprezada completamente na maioria deles, mas em geral superestimada em cálculos dentro da aproximação da densidade local).

Os poucos estudos teóricos de po-Si disponíveis estão sempre baseados em modelos altamente idealizados: fios quânticos regulares de Si terminados com H[23, 29, 24] e cristalitos[29] esféricos (*clusters* em simetria tetraédrica) também terminados com H. Estes estudos geralmente utilizam aproximações de campo médio parametrizadas mostrando que a luminescência é compatível com as dimensões nanoscópicas propostas, sem nenhum estudo estrutural.

Quanto mais sofisticada a técnica de cálculo das propriedades eletrônicas, mais rudimentar o estudo das propriedades estruturais ([24, 81]).

O único trabalho de que temos conhecimento que faz uma tentativa de tratar partículas de Si com diferentes terminações, fora da aproximação de campo médio,

Figura 1.1: Diferenças entre a absorção e a luminescência para uma mesma amostra de po-Si : Vemos o pico de luminescência e o limiar da curva de absorção. As linhas sólidas e tracejadas são para duas amostras diferentes (da R. J. [7])

é o trabalho de Kumar e colaboradores [27]. Estes autores utilizam a hamiltoniana semiempírica PM3, em uma parametrização que é ideal apenas para a geometria de moléculas e não para as propriedades óticas não sendo, desta forma, apropriada para o estudo concomitante da geometria e da ótica.

Neste trabalho apresentamos resultados para o cálculo da geometria de equilíbrio e propriedades óticas de pequenas partículas (até 131 átomos) de silício saturadas por hidrogênio, também com oxidação superficial. Fazemos assim uma análise da química da superfície, e sua influência nas propriedades óticas dessas partículas.

Ao mesmo tempo, ao escolhermos partículas finitas, estaremos investigando os efeitos específicos da correlação eletrônica sobre as propriedades óticas. Para tal adotamos técnicas de cálculo dentro da aproximação de Hartree-Fock (campo médio), com extensão para estados de muitos elétrons através do método de interação de configurações.

Dada a complexidade do problema, o estudo envolveu o desenvolvimento de técnicas específicas, que introduzimos a seguir.

Existem na literatura diversos métodos que fornecem bons resultados para o cálculo, por exemplo, de defeitos em semicondutores. Entre esses métodos encontramos os métodos que usam a aproximação de Densidade Local (Local Density Approximation, LDA), ou métodos *tight binding*, que utilizam uma hamiltoniana parametrizada.

Os métodos que utilizam a aproximação LDA e que são bastante confiáveis geralmente fazem uso de pseudopotenciais de primeiros princípios, o que torna o problema computacional complicado e muitas vezes impede que estes sejam aplicados para problemas complexos como o que vamos estudar. Já os métodos *tight binding* existentes na literatura, apesar do baixo custo computacional, possuem confiabilidade menor pois foram parametrizados para problemas específicos. Outro fator importante é a inclusão de efeitos de correlação, uma vez que podem ser críticos quando trabalharmos com estruturas de dimensões muito reduzidas. Os métodos *tight binding* existentes na literatura, quando incluem estes efeitos, o fazem apenas parcialmente, já os métodos *ab initio* de LDA incluem o efeito de modo não separável.

Optamos por utilizar métodos dentro do formalismo Hartree-Fock, em detrimento aos métodos de LDA, por permitirem uma avaliação dos efeitos de correlação eletrônica. Entretanto, dado o carácter exploratório deste estudo, iremos trabalhar com hamiltonianas semiempíricas: isto nos permitirá tratar as estruturas complexas relevantes ao problema.

Escolhemos assim duas técnicas semiempíricas: MNDO/AM1 (Modified Neglect

Diatomic Overlap - Austin Model 1), desenhada especialmente para a obtenção da geometria de moléculas[30, 31], e ZINDO (Zerner Intermediate Neglect of Differential Overlap) na parametrização espectroscópica, ideal para o estudo de excitações óticas[32].

Nas técnicas semiempíricas os parâmetros são definidos para os átomos individualmente, e são transferíveis às situações e ambientes em que os átomos se encontram. É importante salientar que se preserva, do formalismo Hartree-Fock, o método do campo autoconsistente, permitindo assim o estudo de rearranjo de carga.

Ambos os métodos semiempíricos utilizados, em suas versões usuais, foram parametrizados para o ambiente molecular, que é um pouco diferente do ambiente cristalino. Assim não é imediato que os parâmetros usuais forneçam igualmente bons resultados para sistemas maiores. Realmente, uma revisão dos parâmetros se fez necessária. Nesta reparametrização calculamos propriedades de cristais (parâmetro de rede de equilíbrio, módulo de volume e alguns fônons dos pontos de mais alta simetria na Zona de Brillouin, principais características da banda de valência e o valor absoluto do *gap*), para isso foi necessário desenvolvermos a adaptação do método ao estudo de sistemas periódicos.

Para o cálculo do *gap* é essencial introduzir correlação eletrônica, pois a diferença entre os autovalores de Hartree-Fock para estados ocupados e virtuais não deve ser usada para fornecer o valor das transições óticas (*gap*). Ora, a inclusão do efeito de correlação eletrônica para sistemas infinitos, periódicos ou não, é um problema não trivial: o método da Interação de Configurações não pode ser utilizado, como discutiremos mais adiante, e como já dissemos o cálculo aproximado introduzido na aproximação da densidade local não é facilmente separável em contribuições de campo médio e não locais. Assim, propomos um procedimento para o cálculo do *gap* de sistemas cristalinos infinitos baseado no cálculo de propriedades de nanocristais finitos.

Todos os parâmetros foram obtidos para cristais mas tendo sempre como vínculo os resultados para pequenas moléculas envolvendo Si, O e H em suas constituições. Obtivemos, assim, um método apropriado para fornecer resultados para partículas na região limítrofe entre moléculas e cristais.

Neste sentido, uma das contribuições deste trabalho é oferecer um método de cálculo de propriedades de cristais dentro do formalismo de Hartree-Fock-Roothaan, para as técnicas MNDO-AM1 e ZINDO, e um conjunto de parâmetros para o Silício e o Oxigênio que produzem resultados em bom acordo com a experiência para as principais características estruturais e eletrônicas dos cristais de

Si e α -quartzo (SiO_2), enquanto reproduzindo ainda as propriedades relevantes de pequenas moléculas. A este método nós batizamos NDO/Cristal.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: nos dois próximos capítulos descrevemos o procedimento teórico adotado, inicialmente em termos mais gerais (capítulo 2) e depois especificamente para nossa aplicação (capítulo 3). Em seguida, no capítulo 4, apresentamos nossos resultados para o estudo de nanopartículas de Si saturadas por hidrogênio, e logo após, no capítulo 5, descrevemos o efeito da oxidação de superfície. Finalmente no último capítulo discutimos um modelo para as propriedades óticas do Silício poroso.

Capítulo 2

Método I: Arcabouço Teórico

Neste capítulo faremos uma breve apresentação do método usado para derivar as equações de Hartree-Fock considerando uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) para a expansão dos orbitais moleculares, de acordo com Roothaan[33].

Para derivar as equações de Hartree-Fock algumas aproximações são feitas: consideramos os núcleos atômicos em posições fixas (aproximação de Born-Oppenheimer); trabalhamos a $T=0$, não estaremos considerando efeitos relacionados à temperatura; negligenciamos ainda efeitos relacionados ao acoplamento do spin eletrônico ao movimento orbital do elétron.

Além disso, os elétrons são considerados como partículas independentes, e cada elétron é associado a uma função onda (de um elétron) ou orbital molecular (MO), que se estende por toda a molécula. A função de onda para N elétrons é então escrita como um produto antissimétrico (AP) de todos os MO's (ao usar um produto antissimétrico garantimos que ao menos o princípio de exclusão de Pauli é obedecido).

Usando essas considerações escrevemos esse AP na forma de um "determinante de Slater":

$$\Psi^i = \begin{vmatrix} \psi_1^1 & \psi_2^1 & \cdot & \cdot & \psi_{N-1}^1 & \psi_N^1 \\ \psi_1^2 & \psi_2^2 & \cdot & \cdot & \psi_{N-1}^2 & \psi_N^2 \\ \cdot & \cdot & & & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & \cdot & \cdot \\ \psi_1^{N-1} & \psi_2^{N-1} & & & \psi_{N-1}^{N-1} & \psi_N^{N-1} \\ \psi_1^N & \psi_2^N & & & \psi_{N-1}^N & \psi_N^N \end{vmatrix}$$

Agora os ψ^i 's são funções das coordenadas espaciais e das coordenadas de spin, ou seja

$$\psi_p^i(x^i, y^i, z^i, \xi^i) = \varphi_p(x^i, y^i, z^i) \eta_p(\xi^i) = \varphi_p \eta_p^i, \quad (2.1)$$

onde o superscrito i indica as diferentes partículas, o subscrito p indica os diferentes orbitais moleculares de spin (spinorbital molecular), e $\eta_p^i = \alpha^i$ ou $\eta_p^i = \beta^i$ são funções de spin.

Admitindo que os MO's são ortonormais, ou seja,

$$\int \psi_k^* \psi_l d\tau = \delta_{kl} \quad (2.2)$$

onde $d\tau$ é o elemento de volume de um elétron incluindo as coordenadas espaciais e de spin, exige-se

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = N \quad (2.3)$$

ou seja, as funções de onda para N elétrons estão normalizadas.

2.1 A Equação para a Energia Total

Para derivar as equações de Hartree-Fock-Roothaan, inicialmente devemos escrever a expressão para a energia total, já que as equações serão derivadas usando um procedimento variacional.

O operador hamiltoniano total para um sistema molecular de N elétrons tem a seguinte forma

$$H_T = \sum_A \sum_{B < A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{R_{ij}} + \sum_i K_{ei} \quad (2.4)$$

onde A e B representam núcleos atômicos, i e j representam elétrons. Z_A e Z_B são a carga dos núcleos A e B respectivamente; R_{AB} é a distância entre eles; R_{Ai} é a distância do elétron i ao núcleo A ; R_{ij} é a distância entre os elétrons i e j ; K_{ei} é a energia cinética do elétron i . O termo correspondente à energia cinética dos núcleos atômicos foi desprezado de acordo com as considerações feitas na seção anterior.

Separando a parte eletrônica do termo de repulsão entre os núcleos atômicos essa expressão pode ser escrita como

$$E_T = \sum_A \sum_{B < A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + E_{1e} + E_{2e} \quad (2.5)$$

onde $E_{1e} = \int \Psi H_1 \Psi d\tau$ e $E_{2e} = \int \Psi H_2 \Psi d\tau$, sendo

$$H_1 = - \sum_i \left(\sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + K_{ei} \right) \quad (2.6)$$

$$H_2 = \sum_i \sum_{j < i} \frac{1}{R_{ij}} \quad (2.7)$$

H_1 é conhecido como o operador hamiltoniano de um elétron e H_2 é conhecido como o operador hamiltoniano de dois elétrons.

Em seu estado fundamental a maior parte das moléculas possuem uma estrutura de camadas fechadas, e aqui admitiremos que estamos trabalhando com moléculas que possuem essa estrutura (moléculas com camadas abertas podem ser tratadas fazendo uma extensão dessa teoria); isto permite escrever os MO's como

$$\psi_{2i-1} = \varphi_i \alpha \quad (2.8)$$

e

$$\psi_{2i} = \varphi_i \beta \quad (2.9)$$

onde $\alpha = \begin{Bmatrix} 1 \\ 0 \end{Bmatrix}$ e $\beta = \begin{Bmatrix} 0 \\ 1 \end{Bmatrix}$ é a parte de spin e φ_i é a parte espacial do MO.

A função de onda de N elétrons, que havíamos escrito na forma de um determinante de Slater geral, passa agora a ter a seguinte forma

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\psi_p^\alpha(1) \psi_p^\beta(2) \dots \psi_z^\alpha(n-1) \psi_z^\beta(n)]. \quad (2.10)$$

Onde $\psi_p^\alpha(1)$ é a p-ésima função de onda molecular de partícula independente, para o elétron 1 de spin α ; $\psi_p^\beta(2)$ descreve o elétron 2, de spin β , e assim sucessivamente e $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é o fator de normalização.

Usando esta forma para a função de onda de N elétrons a energia de um elétron será

$$E_{1e} = \int \Psi H_1 \Psi d\tau = 2 \sum_p \int \psi_p^*(i) H_1 \psi_p(i) d\tau_i \quad (2.11)$$

e o termo de dois elétrons será então

$$E_{2e} = 2 \sum_p \sum_q \left[\int \psi_p^*(i) \psi_q(j) H_2 \psi_p^*(i) \psi_q(j) d\tau_i d\tau_j \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \int \psi_p^*(i) \psi_q^*(j) H_2 \psi_p(j) \psi_q(i) d\tau_i d\tau_j \right] \quad (2.12)$$

Aqui as funções de onda ψ_p e ψ_q são funções apenas orbitais, iguais a ψ_p^α ou ψ_p^β e ψ_q^α ou ψ_q^β , respectivamente.

Para resolvermos as integrais acima precisamos escolher uma base apropriada para expansão dos ψ 's. Uma das possíveis escolhas, que faremos aqui, é usar a aproximação de Roothaan [33] de que os orbitais moleculares possam ser representados através de uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO)

$$\psi_p(i) = \sum_{\mu} c_{\mu}^p \phi_{\mu}(i) \quad (2.13)$$

onde ϕ_{μ} representa um orbital atômico individual e c_{μ}^p são parâmetros variacionais.

O termo de um elétron será então

$$E_{1e} = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} \left(\sum_p^{occ} c_{\mu}^{p*} c_{\nu}^p \int \phi_{\mu}^*(i) H_1 \phi_{\nu}(i) d\tau_i \right) \quad (2.14)$$

a soma agora corre sobre todos os p estados ocupados, ou seja, sobre os ψ_p associados aos $\frac{N}{2}$ autovalores mais baixos.

Usando uma notação mais compacta temos

$$E_{1e} = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} \left(\sum_p^{occ} c_{\mu}^{p*} c_{\nu}^p \right) H_{\mu\nu} \quad (2.15)$$

onde $H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^* H_1 \phi_{\nu} d\tau$ é o elemento de matriz do operador hamiltoniano de um elétron na base escolhida.

A energia de um elétron pode ser escrita de uma forma mais conveniente (ver a referência [34]) que será usada extensivamente para o caso de sistemas infinitos (sólidos):

$$E_{1e} = 2 \sum_{\mu, \nu} \frac{1}{2} \sum_p^{occ} [c_{\mu}^{p*} c_{\mu}^p + c_{\nu}^p c_{\nu}^{p*}] H_{\mu\nu} \quad (2.16)$$

Definindo agora o elemento de densidade eletrônica

$$P_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \sum_p^{occ} (c_{\mu}^{p*} c_{\mu}^p + c_{\nu}^p c_{\nu}^{p*}) \quad (2.17)$$

a energia de um elétron poderá ser escrita como

$$E_{1e} = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} \quad (2.18)$$

Usando o mesmo procedimento para o termo de dois elétrons, encontramos

$$E_{2c} = \sum_{\mu} \sum_{\lambda} \sum_{\nu} \sum_{\sigma} \sum_p \sum_q [c_{\mu}^{p*} c_{\lambda}^{q*} c_{\nu}^p c_{\sigma}^q \left[\int \phi_{\mu}^*(i) \phi_{\lambda}^*(j) H_2 \phi_{\nu}(i) \phi_{\sigma}(j) d\tau_i d\tau_j \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \int \phi_{\mu}^*(i) \phi_{\lambda}^*(j) H_2 \phi_{\nu}(j) \phi_{\sigma}(i) d\tau_i d\tau_j \right] \quad (2.19)$$

Usando uma notação compacta isso pode ser escrito como

$$E_{2c} = \sum_{\mu} \sum_{\lambda} \sum_{\nu} \sum_{\sigma} \left[\sum_p c_{\mu}^{p*} c_{\nu}^p \sum_q c_{\lambda}^{q*} c_{\sigma}^q [(\mu\nu, \lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma, \nu\lambda)] \right] \quad (2.20)$$

onde

$$(\mu\nu, \lambda\sigma) = \int \phi_{\mu}^*(i) \phi_{\lambda}^*(j) H_2 \phi_{\nu}(i) \phi_{\sigma}(j) d\tau_i d\tau_j \quad (2.21)$$

é a integral de Coulomb e

$$(\mu\sigma, \nu\lambda) = \int \phi_{\mu}^*(i) \phi_{\lambda}^*(j) H_2 \phi_{\nu}(j) \phi_{\sigma}(i) d\tau_i d\tau_j \quad (2.22)$$

é a integral de troca.

Usando novamente a definição da matriz densidade temos

$$E_{2c} = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu, \lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma, \nu\lambda)] \quad (2.23)$$

A primeira integral é a repulsão Coulombiana entre dois elétrons nas regiões de sobreposição $\mu - \nu$ e $\lambda - \sigma$, respectivamente. A segunda integral é chamada de integral de troca, e não possui análogo clássico.

A expressão para a energia total torna-se deste modo

$$E_T = \sum_A \sum_{B < A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \{ H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu, \lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma, \nu\lambda)] \}. \quad (2.24)$$

A seguir descreveremos o procedimento de obtenção das equações de Hartree-Fock-Roothaan através de um procedimento variacional em termos da energia total.

2.2 Obtenção das equações de Hartree-Fock-Roothaan

Uma vez obtida a expressão para a energia total a nossa pergunta é agora qual o melhor conjunto de MO's para camadas fechadas, ou seja, qual o melhor LCAO que irá formar os melhores MO's de camadas fechadas.

O procedimento para isto é minimizar a energia total, e, desta forma, encontrar os MO's que fornecem um mínimo para a energia total. Como os parâmetros a variar são os c_p 's, podemos notar que minimizar a energia total é deste forma idêntico a minimizar a energia eletrônica, pois o termo de repulsão nuclear não depende dos parâmetros variacionais.

Como temos um grande conjunto de variáveis iremos passar de agora em diante a trabalhar com notação matricial, e a parte espacial dos MO's passa a ser escrita como $\varpi = (\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n)$, a parte de spin como $\eta = (\alpha, \beta)$ e os MO's como o produto direto de ϖ e η , ou seja

$$\psi = \varpi \otimes \eta. \quad (2.25)$$

Um elemento do operador $\mathbf{M}$ será definido por seus elementos de matriz

$$M_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu^* \mathbf{M} \varphi_\nu d\tau. \quad (2.26)$$

Em particular, a matriz de sobreposição (Overlap)

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^* \phi_\nu d\tau \quad (2.27)$$

corresponde nessa base ao operador identidade, de forma que

$$\int \psi_p^* \psi_q d\tau = \mathbf{C}_p^+ \mathbf{S} \mathbf{C}_q = \delta_{pq}, \quad (2.28)$$

onde os coeficientes $\{c_\mu^p\}$ foram reunidos no vetor $\mathbf{C}_p$.

Introduzimos os operadores de energia e suas representações matriciais, a saber: hamiltoniano de um elétron H_p

$$\mathbf{H}_p = \mathbf{C}_p \mathbf{H} \mathbf{C}_p; \quad (2.29)$$

hamiltoniano de Coulomb J_p

$$\mathbf{J}_{pq} = \mathbf{C}_p^+ \mathbf{J}_q \mathbf{C}_p = \mathbf{C}_q^+ \mathbf{J}_p \mathbf{C}_q; \quad (2.30)$$

hamiltoniano de troca K_p

$$K_{pq} = C_p^+ K_q C_p = C_q^+ K_p C_q, \quad (2.31)$$

todos hermiteanos, e finalmente a energia eletrônica pode ser escrita na seguinte forma, que usaremos nos restantes capítulos:

$$E_{el} = 2 \sum_p H_p + \sum_p \sum_q (2J_{pq} - K_{pq}) \quad (2.32)$$

O procedimento variacional sobre a energia, com o vínculo de ortonormalidade dos MO's, leva à equação de Hartree-Fock-Roothaan

$$FC = SCE, \quad (2.33)$$

onde introduzimos o operador de Fock

$$F = H + \sum_p (2J_p - K_p). \quad (2.34)$$

A equação matricial representa um conjunto de equações acopladas, que deve ser resolvida iterativamente: a partir de uma solução tentativa da equação acima, encontramos um conjunto de vetores C_p que a satisfazem. A matriz F então será calculada a partir deste conjunto de vetores, e com esta nova matriz F poderemos encontrar um novo conjunto de autovetores C_p , e assim sucessivamente. A cada conjunto de novos vetores C_p encontrados, fazemos a comparação com os anteriores, e guiados por esta comparação, um novo conjunto de vetores C_p é escolhido. Este procedimento continua até que os C_p escolhidos e os calculados concordem dentro de algum critério.

Este procedimento é conhecido como o método do campo autoconsistente (Self-Consistent-Field, SCF) de Hartree-Fock-Roothaan.

Ao final do procedimento autoconsistente teremos encontrado um conjunto de autoestados, todos ortogonais, que devem descrever o estado fundamental -de mais baixa energia- do sistema. Para um sistema de N elétrons, este estado será descrito pelos MO's associados aos $\frac{N}{2}$ autovalores de mais baixa energia ("ocupados").

A interpretação para os autovalores desses estados ocupados foi dada por Roothaan[33], que mostra que podem ser tomados como o negativo dos potenciais de ionização do sistema (não considerando a "relaxação orbital" que ocorre quando

da ionização), como veremos adiante. Os autovalores de estados virtuais não possuem nenhum significado físico, e para tratarmos estados excitados devemos fazer algumas correções.

A primeira correção foi introduzida por Roothaan[33] e é conhecida como correção de orbital virtual, outras correções foram introduzidas com o tempo e a mais utilizada é a correção de Interação de Configurações (Configuration Interaction, CI).

A seguir apresentamos uma curta descrição desses procedimentos adicionais à teoria de Hartree-Fock.

2.3 Correção de orbital virtual

Essa correção dá em primeira aproximação as energias de excitação para uma molécula. Inicialmente por completeza descreveremos como obter as energias de ionização (também conhecidas como potenciais de ionização), e a seguir as energias de excitação.

A energia ou potencial de ionização deve ser obtida como a diferença das energias totais de sistemas a diferentes números de elétrons,

$$E(N-1) - E(N), \quad (2.35)$$

e demandaria um novo cálculo autoconsistente para $E(N-1)$, o que resultaria em MO's diferentes ("relaxados" em relação à retirada de um elétron). Uma primeira aproximação entretanto, para sistemas com muitos elétrons, é considerar que os MO's não relaxam e continuam válidos para o sistema ionizado.

A função de onda para um estado ionizado positivamente é então obtida omitindo um (ou vários) dos MO's do AP para o estado fundamental.

Vamos considerar um estado ionizado obtido pela "remoção" de um dos dois elétrons ocupando o orbital molecular φ_i , e vamos primeiro considerar o caso em que φ_i não pertença a um conjunto degenerado. A função de onda para esse estado é em primeira aproximação

$${}^2\Psi_i = (\varphi_1\alpha)(\varphi_1\beta) \dots (\varphi_{i-1}\alpha)(\varphi_{i-1}\beta) \begin{bmatrix} \varphi_i\alpha \\ \varphi_i\beta \end{bmatrix} (\varphi_{i+1}\alpha) (\varphi_{i+1}\beta) \dots (\varphi_n\alpha)(\varphi_n\beta). \quad (2.36)$$

Esse é um estado duplete com as duas funções de onda de mesma energia

$$E(^2\Psi_i) = 2 \sum_{j \neq i} H_j + H_i + \sum_{j,k \neq i} (2J_{jk} - K_{jk}) + \sum_{l \neq i} (2J_{il} - K_{il}), \quad (2.37)$$

que pode ser escrita como

$$E(^2\Psi_i) = 2 \sum_j H_j + \sum_{j,k} (2J_{jk} - K_{jk}) - H_i - \sum_l (2J_{il} - K_{il}). \quad (2.38)$$

Usando agora a definição para a energia eletrônica do estado fundamental temos que, em primeira aproximação a energia requerida para a remoção de um dos elétrons "ocupando" φ_i é dada por

$$E(^2\Psi_i) - E(^1\Psi_0) = -H_i - \sum_l (2J_{il} - K_{il}), \quad (2.39)$$

que pode ser escrita de uma forma mais conveniente se lembrarmos que

$$\begin{aligned} H_i + \sum_l (2J_{il} - K_{il}) &= \int \varphi_i \left[H + \sum_l (2J_l - K_l) \right] \varphi_i d\tau \\ &= \int \varphi_i F \varphi_i d\tau \\ &= \epsilon_i \int \varphi_i \varphi_i d\tau \\ &= \epsilon_i, \end{aligned} \quad (2.40)$$

finalmente

$$E(^2\Psi_i) - E(^1\Psi_0) = -\epsilon_i, \quad (2.41)$$

ou seja, se $^1\Psi_0$ e $^2\Psi_i$ (Hartree-Fock LCAO) são aproximações razoáveis para as funções de onda exatas dos correspondentes estados eletrônicos, ϵ_i deverá fornecer uma aproximação razoável para os potenciais de ionização experimentais.

Este desenvolvimento dota de significado físico os autovalores de estados ocupados. A idéia básica do método dos orbitais virtuais é que os MO's que foram obtidos para os estados desocupados (estados virtuais), quando da resolução do problema variacional para o estado fundamental, podem ser usados para determinarmos o estado excitado.

Para os estados excitados mais baixos, funções de onda aproximadas são então obtidas substituindo um dos spin-orbitais moleculares (MSO) do AP do estado

fundamental por um novo MSO que faça parte do conjunto de MSO's virtuais do problema, sendo portanto ortogonal a todos os MSO do estado fundamental, e em particular àquele ao qual está substituindo. Vamos admitir que um elétron é "excitado" de φ_i para φ_a , e que nenhum dos dois MSO's faz parte de um conjunto degenerado.

Devido às diferentes possibilidades com relação ao spin, devemos considerar 4 funções de onda simultaneamente:

$$(\varphi_1\alpha)\dots(\varphi_{i-1}\alpha)(\varphi_{i-1}\beta) \begin{vmatrix} (\varphi_i\alpha)(\varphi_a\alpha); (\varphi_i\alpha)(\varphi_a\beta) \\ (\varphi_i\beta)(\varphi_a\alpha); (\varphi_i\beta)(\varphi_a\beta) \end{vmatrix} (\varphi_{i+1}\alpha)(\varphi_{i+1}\beta)\dots(\varphi_n\beta)$$

É sabido que essas quatro funções de onda dão origem a um estado singlete

$$^1\Psi_{ia} = (\varphi_1\alpha)\dots(\varphi_{i-1}\beta) \left[\frac{1}{\sqrt{2}} [(\varphi_i\alpha)(\varphi_a\beta) - (\varphi_i\beta)(\varphi_a\alpha)] \right] (\varphi_{i+1}\alpha)\dots(\varphi_n\beta), \quad (2.42)$$

e um estado tripleto, para o qual as três possíveis funções de onda são

$$^3\Psi_{ia} = (\varphi_1\alpha)\dots(\varphi_{i-1}\beta)(\varphi_i\alpha)(\varphi_a\alpha)(\varphi_{i+1}\alpha)\dots(\varphi_n\beta);$$

$$^3\Psi_{ia} = (\varphi_1\alpha)\dots(\varphi_{i-1}\beta) \left[\frac{1}{\sqrt{2}} [(\varphi_i\alpha)(\varphi_a\beta) + (\varphi_i\beta)(\varphi_a\alpha)] \right] (\varphi_{i+1}\alpha)\dots(\varphi_n\beta); \quad (2.43)$$

$$^3\Psi_{ia} = (\varphi_1\alpha)\dots(\varphi_{i-1}\beta)(\varphi_i\beta)(\varphi_a\beta)(\varphi_{i+1}\alpha)\dots(\varphi_n\beta);$$

Os três estados tripleto possuem a mesma energia (uma vez que estamos desconsiderando o acoplamento spin-órbita).

Agora retornamos à questão de como um MO para um estado excitado, φ_a , pode ser determinado. Se desejarmos encontrar a melhor função de onda para uma excitação do estado φ_i para o estado φ_a temos que minimizar a energia média dos estados singlete e tripleto. Entretanto se quisermos usar o mesmo MO φ_a para

descrevermos excitações de diferentes MO φ_i , devemos minimizar a energia média de todos os singletos e tripletos em consideração, com isso muitas vezes equações para φ_a tornam-se complicadas.

Porém se estivermos trabalhando com um LCAO para moléculas de considerável simetria os MO excitados são muitas vezes basicamente determinados pela simetria e/ou a requerida ortogonalidade do MO excitado em relação aos MO's do estado fundamental, e dessa forma parece aceitável que os MO's de estados virtuais, encontrados a partir da equação de Hartree-Fock para o estado fundamental que já obedecem aos requisitos citados, possam ser aceitos para descrever os processos de excitação.

As energias dos estados singlete e tripleto são dadas por

$$E(^{1,3}\Psi_{ia}) = 2 \sum_{j \neq i} H_j + H_i + H_a + \sum_{j,k \neq i} (2J_{jk} - K_{jk}) + \sum_{l \neq i} (2J_{il} - K_{il}) + \sum_{j \neq i} (2J_{ja} - K_{ja}) + J_{ia} \pm K_{ia} \quad (2.44)$$

onde o sinal "+" vale para o estado singlete e o sinal "-" para o estado tripleto. Essa expressão pode ser reduzida a

$$E(^{1,3}\Psi_{ia}) = \sum_j H_j + \sum_{j,k} (2J_{jk} - K_{jk}) - H_i - \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) + H_a + \sum_j (2J_{ja} - K_{ja}) - (J_{ia} - K_{ia}) \pm K_{ia} \quad (2.45)$$

As somas agora correm sobre todos os MO's do estado fundamental. Comparando esse resultado à expressão para a energia do estado fundamental temos

$$E(^{1,3}\Psi_{ia}) - E(^1\Psi_0) = H_a + \sum_j (2J_{ja} - K_{ja}) - H_i - \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) - (J_{ia} - K_{ia}) \pm K_{ia}, \quad (2.46)$$

assim, chegamos ao seguinte resultado

$$E(^{1,3}\Psi_{ia}) - E(^1\Psi_0) = \epsilon_a - \epsilon_i - (J_{ia} - K_{ia}) \pm K_{ia}. \quad (2.47)$$

Se i descreve o último estado ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)) e a descreve o primeiro estado desocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)), em primeira aproximação esta relação poderá ser usada para determinarmos o “gap” de energia para uma molécula (em analogia ao termo utilizado em cristais).

Se desejarmos correções de mais alta ordem devemos introduzir correções mais poderosas, e o método de interação de configurações (Configuration Interaction, CI) parece ser o método mais apropriado. A seguir descrevemos os fundamentos do método CI.

2.4 Método de Interação de Configurações

Um conjunto base de dimensão M define um subespaço de funções de onda de um elétron e um correspondente operador de projeção p : a diagonalização de um operador de um elétron, no caso o operador de Fock, produz um certo número $L = \frac{N}{2}$ MO's ocupados e $(M-L)$ MO's virtuais. Os M MO's (ocupados + virtuais) definem a base para um projetor

$$p = \sum_{i=1}^M |\psi_i\rangle\langle\psi_i|. \quad (2.48)$$

Os MO's virtuais podem ser usados para construir $M-L$ diferentes determinantes de N elétrons a partir do determinante do estado fundamental Ψ_0 , pela substituição de um dos MO's ocupados; voltando a notação da seção 2.1,

$$\Psi_I = \Psi_i^a = |\psi_1, \dots, \psi_a, \dots, \psi_N|, \quad (2.49)$$

significa que foi criado um “buraco” i abaixo do nível de Fermi e uma “partícula” a acima do nível de Fermi.

Introduzindo, dois, três, ou mais MO's virtuais no lugar de MO's ocupados obtemos determinantes duplamente, triplamente .... excitados. Esses determinantes podem interagir através da Hamiltoniana de N elétrons do problema ($\langle \Psi_I | H | \Psi_J \rangle \neq 0$),

pois, por exemplo, se considerarmos Ψ_0 e um estado duplamente excitado com camadas fechadas $\Psi_{ii}^{a\bar{a}}$, obtemos

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_{ii}^{a\bar{a}} \rangle = \langle \varphi_i(1)\varphi_i(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_a(1)\varphi_a(2) \rangle = K_{ia} \quad (2.50)$$

que é necessariamente diferente de zero (exceto no caso em que φ_i e φ_a estiverem infinitamente separados). Isto significa que Ψ_0 , a função de onda de Hartree-Fock, não é um autovetor de H . Podemos admitir entretanto que a base dos determinantes Ψ_I seja conveniente para obtermos esses autoestados de N -elétrons, a partir de combinações lineares.

Para obtermos essa combinação linear construímos a matriz CI , expressa na base de determinantes ortogonais de N elétrons, Ψ_0 e de estados excitados Ψ_I , cujos elementos são dados por

$$H_{IJ} = \langle \Psi_I | H | \Psi_J \rangle \quad (2.51)$$

Com essas considerações podemos enunciar o problema CI da seguinte forma: Um conjunto base de AO's definem um projetor p na base de um conjunto ortogonal de MO's. Esses MO's permitem a construção de funções de onda ortogonais de N elétrons, Ψ_I . O correspondente projetor de N elétrons, P , será

$$P(1, \dots, N) = \sum_I |\Psi_I\rangle \langle \Psi_I| = \prod_{k=1}^N p(k). \quad (2.52)$$

Para um conjunto base definido, a melhor aproximação será obtida pela diagonalização do *Hamiltoniano projetado*, PHP ,

$$[PHP]\chi_m = E_m \chi_m \quad (2.53)$$

o qual fornece funções de onda multideterminantis

$$\chi_m = \sum_I C_{mI} \Psi_I. \quad (2.54)$$

O Hamiltoniano PHP toma a forma de uma matriz finita

$$PHP = \sum_I \sum_J |\Psi_I\rangle \langle \Psi_I| H |\Psi_J\rangle \langle \Psi_J| \quad (2.55)$$

cujos elementos são H_{IJ} .

Entretanto, a diagonalização da matriz rapidamente torna-se impossível devido ao grande número de possíveis Ψ_I 's. Podemos notar que desde que H é um operador de dois elétrons, Ψ_0 somente interage com determinantes simplesmente e duplamente excitados, com isso se estivermos interessados na descrição do estado fundamental podemos restringir o CI para Ψ_0 e excitações simples e duplas. Além

disso, se Ψ_0 é um determinante autoconsistente, o teorema de Brillouin assegura que todos os elementos de matriz de Ψ_0 com determinantes de excitações simples são nulos.

A prova para esse teorema pode ser obtida através de teoria de perturbação. Se Ψ_0 pode ser usada em primeira aproximação para a função de onda exata temos

$$|\chi_0\rangle = C_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ia} C_i^a |\Psi_i^a\rangle + O(2). \quad (2.56)$$

Se considerarmos apenas determinantes com excitações simples como correções, os coeficientes C_i^a serão determinados através do princípio variacional pela diagonalização da Hamiltoniana na base de estados $\{\Psi_0, \{\Psi_i^a\}\}$.

Consideremos a matriz dos autovalores envolvendo apenas um estado excitado

$$\begin{vmatrix} \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | H | \Psi_i^a \rangle \\ \langle \Psi_i^a | H | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_i^a | H | \Psi_i^a \rangle \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C_0 \\ C_i^a \end{vmatrix} = E_0 \begin{vmatrix} C_0 \\ C_i^a \end{vmatrix}$$

A parte que leva em conta o acoplamento dos dois estados são os elementos fora da diagonal, que são expressos por

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_i^a \rangle = \langle i | H_1 | a \rangle + \sum_b \langle ib | H_2 | ab \rangle \quad (2.57)$$

H_1 e H_2 seguem as definições anteriores (Hamiltoniana de 1 e 2 elétrons). Essa equação pode ser simplificada se lembrarmos que

$$\langle \psi_i | F | \psi_j \rangle = \langle i | H_1 | j \rangle + \sum_b \langle ib | H_2 | jb \rangle. \quad (2.58)$$

Então,

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_i^a \rangle = \langle \psi_i | F | \psi_a \rangle, \quad (2.59)$$

ou seja, os elementos de matriz que acoplam Ψ_0 a determinantes de excitações simples são iguais aos elementos fora da diagonal da matriz de Fock. Agora por definição resolver o problema de autovalores de Hartree-Fock significa requerer que os elementos fora da diagonal da matriz de Fock satisfaçam $\langle \psi_i | F | \psi_j \rangle = 0$,

para $i \neq j$. Com isso o teorema fica provado e podemos restringir o CI para determinantes duplamente excitados (esta não é uma grande simplificação, pois o número de determinantes com excitações duplas é muito superior).

Uma vez obtida a matriz CI o procedimento agora é o de diagonalizá-la, obtendo assim autovalores e os correspondentes autovalores. O autovalor mais baixo dará a energia corrigida para o estado fundamental, e a diferença entre esse autovalor e a energia de Hartree-Fock será a correção de correlação.

No nosso caso estaremos sempre interessados em determinar o espectro ótico, com isso estaremos mais interessados na correção para a diferença de energia entre o estado fundamental e estados excitados. Em particular, a energia da primeira primeira transição do estado fundamental para um estado excitado que possui força de oscilador (*oscillator strength*) não nula poderá ser interpretada como o *gap* do material.

As energias de transição podem ser obtidas por:

$$E_{trans} = E_m - E_0, \quad (2.60)$$

onde χ_m e χ_0 são as funções de onda CI para o estado excitado e fundamental respectivamente, obtidas da diagonalização da matriz CI.

Estaremos neste trabalho interessados nas transições óticas: o acoplamento neste caso é inversamente proporcional à diferença de energia entre estado fundamental e excitado e, no caso de excitações múltiplas, essa dependência é multiplicativa. Como estaremos trabalhando com sistemas poliatômicos relativamente grandes, com centenas de elétrons de valência, o espectro de um-elétron é também relativamente denso. Além disso, os sistemas apresentam um *gap* de energia entre estados ocupados e virtuais, em geral mais de dez vezes maior que o espaçamento entre os estados ocupados mais altos. Assim, poderemos trabalhar apenas com excitações simples pois já excitações duplas terão muito pouca influência sobre o espectro ótico nas energias de interesse.

2.5 Extensão para Cristais: Sistema Periódico Infinito

Nas seções anteriores descrevemos o método usual para estudo de um sistema poliatômico finito (sistema molecular). Aqui descrevemos a extensão para o estudo de um cristal, que é um problema um pouco diferente, isto é, queremos resolver as

equações para um sistema infinito, usando condições de fronteira periódicas sobre uma célula unitária. A função de onda de uma partícula deve se transformar de acordo com as translações da rede $\mathbf{T}_I$ e vetores do espaço recíproco $\mathbf{K}$, de tal modo que é natural agora procurarmos bases de funções periódicas. Se partirmos de uma base de orbitais atômicos (ϕ_μ), e considerando que existem muitos átomos (A) na célula unitária, construímos funções periódicas ($\Phi_\mu^A(\mathbf{K}, \mathbf{r})$), também conhecidas como somas de Bloch, da seguinte forma

$$\Phi_\mu^A(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = \sum_I e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_I} \phi_\mu(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_I + \mathbf{d}_A)). \quad (2.61)$$

Nessa expressão, I corre sobre todas as células unitárias, μ designa um tipo de orbital (s,p,...) e A corre sobre todos os átomos em uma célula unitária. As somas de Bloch constituem a nova base para a expansão da função de onda de uma partícula, $u_i(\mathbf{K}, \mathbf{r})$, que tem as propriedades de simetria translacional desejadas:

$$u_i(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = \sum_{\mu, A} C_{\mu A}^i(\mathbf{K}) \Phi_\mu^A(\mathbf{K}, \mathbf{r}) \quad (2.62)$$

sendo os $C_{\mu A}^i(\mathbf{K})$ os novos parâmetros variacionais.

A matriz de Fock é agora calculada em termos dessa nova base $\{\Phi_\mu^A\}$, para cada ponto do espaço recíproco

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{A,B}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = \langle \Phi_\mu^A(\mathbf{K}, \mathbf{r}) | \mathbf{H} | \Phi_\nu^B(\mathbf{K}, \mathbf{r}) \rangle \quad (2.63)$$

onde $\mathbf{H}$ é o operador hamiltoniano eletrônico total, que é finalmente projetado sobre os elementos de matriz “moleculares”:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\mu\nu}^{A,B}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) &= \frac{1}{N_c} \sum_{I,J} e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_I)} \\ &\langle \phi_\mu^A(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_I + \mathbf{d}_A)) | \mathbf{H} | \phi_\nu^B(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_J + \mathbf{d}_B)) \rangle \end{aligned} \quad (2.64)$$

onde N_c é o número de células no cristal (na aproximação de Born-Von Karman).

O procedimento para encontrarmos a melhor função de onda para o estado fundamental do sistema cristalino é idêntico àquele para um sistema molecular, apenas agora utilizando a simetria translacional e pontual da rede.

Admitindo uma matriz de Fock “molecular” inicial, construímos as interações para átomos internos à célula; usando as propriedades de simetria pontual obtemos

as interações “extra-celulares”, e montamos a matriz de Fock para diferentes pontos $\mathbf{K}$ do espaço recíproco. Usando a independência e ortogonalidade (pelo Hamiltoniano) das funções a $\mathbf{K}$ diferentes diagonalizamos a matriz de Fock para cada ponto $\mathbf{K}$, independentemente e com isso vários conjuntos de autovetores $C(\mathbf{K})$ são obtidos, com seus correspondentes autovalores. Através destes autovetores podemos encontrar os elementos da matriz densidade cristalina, $P_{\mu\nu}(\mathbf{K})$. Um elemento da matriz densidade total é então obtido fazendo a soma na Zona de Brillouin (ZB).

$$P_{\mu\nu} = \sum_{\mathbf{K}}^{ZB} P_{\mu\nu}(\mathbf{K}). \quad (2.65)$$

Uma vez encontrada a matriz densidade, uma nova matriz de Fock é gerada e assim por diante até que se chegue à autoconsistência.

Dois problemas aqui merecem destaque especial. O primeiro concerne a convergência no processo autoconsistente. Como é amplamente sabido [35] o uso direto de uma matriz densidade “saida” de uma iteração como entrada na próxima iteração não necessariamente conduz à convergência esperada, e diversos algoritmos de “aceleração de convergência” (que mais apropriadamente deveriam ser chamados de asseguradores de convergência) podem ser usados. O mais simples é a mistura linear, onde a matriz $P_{\mu\nu}(N, S)$, que resulta da saída da iteração N , se mistura a matriz $P_{\mu\nu}(N, E)$ que entrou naquela mesma iteração, para construir a matriz $P_{\mu\nu}(N + 1, E)$.

$$P_{\mu\nu}(N + 1, E) = \alpha P_{\mu\nu}(N, S) + (1 - \alpha) P_{\mu\nu}(N, E). \quad (2.66)$$

Esse método apresenta bons resultados para sistemas moleculares, sendo porém um pouco lento para sistemas grandes (mais de ~ 30 átomos). No caso cristalino as flutuações de $P_{\mu\nu}$ durante a autoconsistência são mais favorecidas pela delocalização natural dos orbitais, e podem produzir transferências de carga severas (e artificiais). Um algoritmo devido a Zerner [36] amplamente usado nos métodos de Hartree-Fock e que já apresentou bons resultados para clusters cíclicos [37] está baseado em uma mistura não linear das iterações anteriores (o número de iterações passadas que se integra à mistura depende da complexidade do sistema).

Para o caso cristalino esse procedimento de mistura não linear foi o que forneceu melhores resultados, suprimindo uma possível transferência de cargas entre átomos equivalentes.

Outro ponto que merece destaque é a soma na Zona de Brillouin. Esta soma torna-se necessária na medida em que queremos um método autoconsistente. Como

o operador de Fock depende da matriz densidade, que deve ser conseguida pela soma sobre todos os (infinitos) estados ocupados, a dificuldade de resolução do sistema de infinitos estados foi reduzida a essa soma, a única ainda a acoplar estados de diferentes simetrias $\mathbf{K}$.

Existem vários algoritmos alternativos a essa soma, sendo os mais conhecidos o método do ponto médio proposto por Baldereschi [38] e o método dos pontos especiais na BZ proposto por Chadi e Cohen [39].

No nosso trabalho adotamos em geral o método dos pontos especiais; em alguns casos, em que a célula unitária usada é de dimensões bastante grandes, um único ponto especial (ponto Γ , $\mathbf{K} = \mathbf{0}$) é já suficiente, pois como veremos adiante, os resultados praticamente ficaram inalterados quando aumentamos o número de pontos $\mathbf{K}$ na ZB.

Para um sistema molecular dentro do método Hartree-Fock obtivemos a seguinte expressão para a energia total

$$E_T = \sum_A \sum_{B < A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} [H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}] \quad (2.67)$$

Para o caso de um sólido, a expressão para a energia total, por célula unitária, dentro do formalismo de Hartree-Fock pode ser escrita como

$$E_T^c = E_{core}^c + \frac{1}{N_A} \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} [H_{\mu\nu}^c + F_{\mu\nu}^c] \quad (2.68)$$

onde N_A é o número de átomos na célula unitária e o superíndice c especifica o fato de estarmos usando a forma cristalina, ou seja

$$F_{kl}^c = \sum_{\mathbf{K}}^{ZB} F_{kl}(\mathbf{K}) \quad (2.69)$$

O problema claro aqui é que existem várias somas divergentes (atração elétron-núcleo, repulsão núcleo-núcleo, repulsão elétron-elétron) devido à infinitude do sistema. Diversos modos de resolver este problema foram propostos [40, 41], cada qual para um tipo de método de cálculo de estrutura eletrônica. Nós seguiremos a aproximação de vizinhança (todas as somas são calculadas até uma determinada vizinhança ou distância de corte), adequada ao método de HFR, e às técnicas semiempíricas que serão adotadas para resolver as integrais de um e dois elétrons e um e dois centros (detalhes sobre estas técnicas serão apresentados mais adiante).

Cabe ressaltar aqui que usando a equação de Hartree-Fock para cristais

$$F(\mathbf{K}, \mathbf{r})u_i(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{K}} u_i(\mathbf{K}, \mathbf{r}) \quad (2.70)$$

podemos obter os autovalores de estados ocupados e virtuais para cada ponto $\mathbf{K}$, com isso a estrutura de faixas do cristal poderá ser traçada. Contudo, deveremos ter o cuidado se desejarmos aplicar a equação 2.41 pois uma forte relaxação orbital é esperada se extrairmos um elétron (principalmente se este se encontrar no fundo da faixa de valência).

2.6 Modelo para Estados Excitados de Cristais na Teoria de Hartree-Fock

Como descrito anteriormente a teoria de Hartree-Fock é válida para o estado fundamental. Para sistemas finitos (moléculas e átomos) existem métodos adicionais para tratarmos estados excitados, sem os quais não se consegue obter, por exemplo, espectros óticos. Para o caso de cristais, se desejarmos falar algo sobre a banda de condução ou excitações óticas deveremos enfrentar o mesmo problema.

Supondo ortogonalidade dos estados de N -elétrons a $\mathbf{K}$ diverso, poderíamos implementar uma “interação de configurações” para cada $\mathbf{K}$, se tivéssemos como partida bons resultados para as “configurações puras”.

O problema é, entretanto, amplificado aqui pois a interação entre as somas de Bloch introduz uma repulsão eletrônica excessiva no autovalor virtual, que não pode ser removida apenas pela correção de orbital virtual (que tende de fato a zero com o número de vizinhos incluído, pela delocalização dos orbitais cristalinos). Isto faz com que a “energia de configuração pura” não seja, de forma alguma, uma boa aproximação para a energia do estado real.

Poderíamos nesse momento ter optado por um método híbrido entre a teoria de Hartree-Fock e a teoria do Funcional Densidade, como fazem alguns autores: a densidade de carga obtida dentro da teoria de Hartree-Fock é usada para calcular a energia de correlação com o auxílio do Funcional Densidade[42]. Essa escolha impactaria a aplicabilidade do método a sistemas finitos, e com isso perderíamos parte do seu poder e flexibilidade.

Optamos então por um modelo complementar ao periódico de Bloch, já muito usado em física de semicondutores, que é conhecido como modelo de aglomerado molecular. Na verdade, aqui não nos restringimos ao estudo de um único aglomerado, mas analisamos estados de interesse para diferentes aglomerados ou “na-

nocristais”, e sua tendência conforme o nanocristal aumenta. Cada nanocristal é constituído como um “pedaço” de cristal, ou seja, um aglomerado de átomos dispostos na geometria cristalina, tendo as superfícies passivadas por pseudo-átomos que agem de forma a produzir uma cicatrização completa das ligações, e a manter equivalência entre os átomos internos do nanocristal. Estando essas características satisfeitas para o estado fundamental, os estados excitados são estudados pelo método de Interação de Configurações, normalmente.

Esse modelo é também particularmente útil [43] para o estudo de defeitos em cristais, superfícies, etc...(a técnica de pseudo-átomos[44] já tinha sido aplicada preliminarmente na aproximação INDO para estudar defeitos em GaAs, mas só como investigação a nível de campo médio).

Capítulo 3

Método II: Implementação Utilizada

Da maneira como foram derivadas as equações de Hartree-Fock-Roothaan no capítulo anterior, nenhuma restrição foi imposta à base de funções ϕ_μ utilizadas, que deve ser completa. Entretanto, a utilização do método de Hartree-Fock nessa forma (*ab initio*) é extremamente trabalhosa exigindo enormes matrizes e, ao final do processo iterativo, um procedimento adicional do tipo de interação de configurações se faz ainda necessário.

Nós estamos interessados em um método que seja o mais simples possível, porém com uma confiabilidade superior aos métodos tradicionais de *tight binding*. Para isso fazemos uso das técnicas semiempíricas da Química Quântica, que são aproximações ao método de Roothaan.

Os métodos semiempíricos utilizados aqui são o MNDO-AM1[30, 31] e o ZINDO espectroscópico[32], simultaneamente, pois cada um deles foi criado para um fim específico: no caso do MNDO-AM1 o objetivo é o cálculo da geometria de moléculas, e no caso do ZINDO espectroscópico o espectro ótico dessas moléculas. Usando os dois métodos paralelamente teremos um método bastante poderoso para tratarmos os problemas propostos.

A seguir faremos uma breve descrição dos dois métodos semiempíricos utilizados, com suas aproximações e parametrizações.

A primeira aproximação é praticamente padrão em todos os métodos de cálculo de estrutura eletrônica para física de semicondutores, e é conhecida como aproximação de caroço congelado (ou pseudopotencial, mas este termo é mais facilmente associado a calculos onde se usa expansão em ondas planas). Trabalha-se apenas com os elétrons de valência, e os elétrons de camadas atômicas internas são tomados juntamente com seu núcleo, e formam o caroço atômico, com carga efetiva igual à carga de valência do átomo neutro.

Em seguida, usa-se um conjunto mínimo de funções-base (por exemplo apenas os orbitais *s* e *p* da camada de valência do Si ou O, *s p e d* para o Fe, etc.), e se introduzem parâmetros em vários elementos de matriz, a serem ajustados a resultados experimentais ou *ab initio*.

Como aproximação seguinte (séria), nestes métodos semiempíricos a base atômica é suposta ortogonal, e a equação de Hartree-Fock assume a seguinte forma

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \xi_i \delta_{\mu\nu}) C_{\mu\nu}^i = 0 \quad (3.1)$$

e são assim conhecidas por NDO (Neglect of Differential Overlap).

A seguir descrevemos as aproximações adicionais impostas aos elementos do operador **F** e a forma das funções paramétricas contidas nestes métodos, com a

devida escolha dos parâmetros.

3.1 Estudo de geometria: MNDO/AM1

O método semiempírico AM1 sofre apenas uma pequena mudança na sua forma a partir do método MNDO (o mesmo não é válido para a parametrização), com isso faremos uma breve apresentação do método MNDO[30] (maiores detalhes podem ser obtidos na referência [34]) e da modificação introduzida pelo AM1.

Para facilitar o desenvolvimento, separamos os elementos de matriz do operador de Fock na maneira usual, em

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu}^B + \sum_\nu^A P_{\mu\nu}[(\mu\mu, \nu\nu) - \frac{1}{2}(\mu\nu, \mu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda\sigma}^B P_{\lambda\sigma}(\mu\mu, \lambda\sigma), \quad (3.2)$$

para o elemento diagonal (ou seja, aqui o índice μ já especifica o tipo de orbital e o núcleo em que está centrado), e

$$F_{\mu\nu} = \sum_B V_{\mu\nu}^B + \frac{1}{2}P_{\mu\nu}[3(\mu\nu, \mu\nu) - (\mu\mu, \nu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda\sigma}^B P_{\lambda\sigma}(\mu\nu, \lambda\sigma), \quad (3.3)$$

para orbitais (μ e ν) diferentes porém centrados no mesmo núcleo, e

$$F_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda}S_{\mu\lambda} + P_{\mu\lambda}(\mu\mu, \lambda\lambda) \quad (3.4)$$

no caso de orbitais (μ e λ) centrados em núcleos diferentes.

No MNDO as integrais de um e dois elétrons são avaliadas de duas maneiras: analiticamente, ou ajustadas através de expressões semiempíricas, que reproduzam resultados experimentais.

Os termos de um centro: $U_{\mu\mu}$, energia cinética de um elétron no orbital atômico ϕ_μ^A mais a energia potencial devido a atração pelo caroço do átomo A; $g_{\mu\nu} = (\mu\mu, \nu\nu)$ (integral de Coulomb para um centro); $h_{\mu\nu} = (\mu\nu, \mu\nu)$ (integral de troca para um centro), são avaliados da mesma forma que no método semiempírico MINDO/3[45] (Modified Intermediate NDO/3). Esses termos são desenvolvidos usando um procedimento[46] baseado no método de Oleari [47], o qual permite que

todos os $g_{\mu\nu}$ e $h_{\mu\nu}$ sejam avaliados independentemente. Nenhuma integral de um centro é desprezada, com isso temos 8 integrais a serem determinadas (para uma base s e p), a saber: $U_{ss}, U_{pp}, g_{ss}, g_{sp}, g_{pp}, g_{pp'}, h_{sp}, h_{pp'}$.

Essas integrais são determinadas através de ajuste por mínimos quadráticos da energia total dos estados de valência (E_A) de cada átomo, como uma função do número de ocupação de seus orbitais[46]

$$E_A = \sum_{\mu} \eta_{\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu} \eta_{\mu} \eta_{\nu} g'_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \eta_{\mu} (\eta_{\mu} - 1) g_{\mu\mu} \quad (3.5)$$

onde $g'_{\mu\nu} = g_{\mu\nu} - \frac{1}{2} h_{\mu\nu}$.

Os cálculos de Oleari estão baseados nas energias dos estados de valência estimados por Skinner e Pritchard [48]. Através deste procedimento foram obtidos valores para $U_{ss}, U_{pp}, g_{ss}, g_{pp}, g'_{sp}, g'_{pp'}$, porém para resolvermos as integrais de um centro necessitamos de g'_{sp} e $g'_{pp'}$ em termos de suas componentes $g_{sp} - \frac{1}{2} h_{sp}$ e $g_{pp} - \frac{1}{2} h_{pp'}$.

A resolução de $g'_{pp'}$ é efetuada usando as relações de Slater Condon [49]:

$$g_{ss} = g_{sp} = F^0; g_{pp} = F^0 + \frac{4}{5} F^2; g_{pp'} = F^0 - \frac{2}{5} F^2; h_{sp} = \frac{1}{3} G^1; h_{pp'} = \frac{3}{5} F^2$$

junto com os parâmetros de Oleari

$$g_{pp'} = \frac{4}{5} g'_{pp'} + \frac{1}{5} g_{pp}; h_{sp'} = \frac{2}{5} (g_{pp} - g'_{pp'}); h_{sp} = \frac{1}{3} G^1; g_{sp} = g'_{sp} + \frac{1}{6} G^1.$$

A resolução de $g_{sp'}$ e $h_{sp'}$ é efetuada usando os valores de Slater para G^1

$$g_{pp'} = \frac{1}{4} g'_{pp'}; h_{pp'} = \frac{2}{5} (g_{pp} - g_{pp'})$$

Os valores usados para F^0 , F^2 e G^1 são os mesmos usados por Pople e colaboradores para derivar o método INDO[50] (Intermediate NDO)(detalhes sobre o método INDO serão apresentados adiante).

Os valores semiempíricos encontrados pelos autores[46] para as integrais de repulsão de um centro $g_{\mu\nu}$ e $h_{\mu\nu}$ derivadas usando esse procedimento são muito menores do que seus correspondentes valores analíticos. Esta redução é atribuída[51] à correlação Coulombiana entre o movimento dos elétrons, que tende a mantê-los separados a todo o momento e diminuir a energia média de repulsão entre eles. Desta forma, na determinação das integrais de repulsão de um centro a partir

de dados experimentais, automaticamente, foi compensado em parte o efeito de correlação que é formalmente excluído na aproximação de campo médio.

As integrais de repulsão de dois centros $(\mu\nu, \lambda\sigma)$ representam a energia de interação entre a distribuição de carga $e\phi_\mu\phi_\nu$ do átomo A e a distribuição de carga $e\phi_\lambda\phi_\sigma$ do átomo B . Classicamente elas seriam iguais às somas sobre todas as interações de multipolo de duas distribuições de cargas, M_{lm} , onde os subíndices l e m especificam a ordem e a orientação dos multipolos. Baseado nesta analogia, as integrais de repulsão de dois centros são expandidas em termo de interações semiempíricas multipolo-multipolo $[M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B]$

$$(\mu\nu, \lambda\sigma) = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m [M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B] \quad (3.6)$$

onde A e B indicam caroços atômicos, das quais se exige o seguinte comportamento: para R_{AB} tendendo a infinito estas expressões devem convergir para os valores clássicos de interação, e para R_{AB} igual a zero estas devem reproduzir os valores semiempíricos das integrais de repulsão de um centro. Ambos os requisitos são satisfeitos pela aproximação de carga pontual, cada multipolo M_{lm} é representado por uma configuração apropriada $[M_{lm}]$ de 2^l cargas pontuais de magnitude $\frac{e}{l}$ com separação de carga D_l . A interação $[M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B]$ entre dois multipolos é então calculada aplicando fórmulas semiempíricas apropriadas para cada interação, e a seguir soma-se sobre todas essas interações. Denotando a distância entre as carga pontuais i e j dos átomos A e B por R_{ij} obtemos

$$[M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B] = \frac{e^2}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{2^{l_1}} \sum_{j=1}^{2^{l_2}} f_1(R_{ij}) \quad (3.7)$$

onde $f_1(R_{ij})$ é uma expressão semiempírica que possui o comportamento correto nos limites citados anteriormente.

A atração elétron-carço, $V_{\mu\nu}$, e a repulsão carço-carço são usualmente expressas em termo das integrais de repulsão de dois elétrons e dois centros. No desenvolvimento do método semiempírico MNDO foram investigadas as seguintes expressões para a atração elétron-carço e a repulsão carço-carço

$$V_{\mu\nu}^B = -Z_B(\mu^A \nu^A, s^B s^B) + f_2(R_{AB}) \quad (3.8)$$

$$E_{core}^{AB} = Z_A Z_B(s^A s^A, s^B s^B) + f_3(R_{AB}) \quad (3.9)$$

Nas expressões acima podemos notar que o efeito de caroço atômico é simulado por uma distribuição de cargas s , ou seja, esférica. Se as funções $f_2(R_{AB})$ e $f_3(R_{AB})$ forem ambas iguais a zero a interação entre dois átomos neutros quase desaparece para todos os valores de R_{AB} , já que a repulsão de dois elétrons e dois centros, a atração elétron-caroço e a repulsão caroço-caroço quase se cancelam [o cancelamento total ocorre no método CNDO (Complete NDO[52]) e no método INDO]. Isto não é razoável pois esperamos que haja repulsão eletrostática entre átomos neutros e que essa aumente suavemente com o decréscimo da distância interatômica. Este efeito pode ser reproduzido na própria escolha das funções $f_2(R_{AB})$ e $f_3(R_{AB})$. No método semiempírico MNDO os autores escolheram fazer uma das duas funções igual a zero, e investigaram diferentes expressões para a outra. As expressões investigadas quase sempre continham o termo $e^{-\alpha R_{AB}}$, com $\alpha > 0$ e ajustável, de maneira que a repulsão eletrostática entre átomos neutros desapareça no limite R_{AB} tendendo a infinito.

Ruedenberg[53] mostrou que a principal contribuição para a energia de ligação de uma molécula provém das integrais de ressonância de um elétron, $\beta_{\mu\lambda}$. No MNDO essas são tomadas como proporcionais às integrais de sobreposição correspondentes, $S_{\mu\lambda}$:

$$\beta_{\mu\lambda} = f_4(R_{AB})S_{\mu\lambda} \quad (3.10)$$

onde $f_4(R_{AB})$ é uma função semiempírica, mas que pode, em princípio, depender dos orbitais atômicos, ϕ_μ e ϕ_λ , dos átomos A e B respectivamente.

Para determinar a melhor forma para as funções paramétricas f_1 a f_4 , e o melhor valor para os parâmetros nelas contidos, o procedimento utilizado é puramente empírico, baseado em comparações entre propriedades calculadas e observadas para um "conjunto base" de moléculas cuidadosamente escolhido.

As funções de referência para as moléculas teste incluem calores de formação, variáveis geométricas, momentos de dipolo, e primeiros potenciais verticais de ionização.

Para a função semiempírica $f_1(R_{ij})$ adota-se a fórmula de Dewar-Sabelli-Klopman[54] (DSK)

$$f_1(R_{ij}) = [R_{ij}^2 + (\rho_{l_1}^A + \rho_{l_2}^B)^2]^{-1} \quad (3.11)$$

Os termos ρ_l são característicos das interações de monopolo, dipolo e quadrupolo ($l = 0, 1, 2$) e são escolhidos de maneira que a fórmula semiempírica para a integral de repulsão de dois centros concorde com os valores semiempíricos no limite de

um centro, entre dois monopolos (g_{ss}), dois dipolos (h_{sp}) e dois quadrupolos (h_{pp}). Desta maneira temos para $\rho_0 = \frac{e^2}{2g}$, sendo os valores de ρ_1 e ρ_2 calculados através de métodos numéricos.

Para a atração elétron-carço, Dewar e Thiel[30] testaram muitas expressões semiempíricas para a função $f_2(R_{AB})$, encontrando resultados razoáveis para hidrocarbonetos. Entretanto o uso destas expressões para sistemas com heteroátomos (sistemas com fortes ligações polares) forneceu valores não realísticos para a distribuição de carga. Isto não é surpreendente, já que a atração elétron-carço aparece nos elementos diagonais da matriz de Fock. Os autores concluíram que o uso de $f_2(R_{AB})$ introduz valores não realísticos para a eletronegatividade dos átomos na molécula, e desta forma decidiram por excluir $f_2(R_{AB})$, ou seja, tomar

$$f_2(R_{AB}) = 0 \quad (3.12)$$

e incluir a repulsão eletrostática entre átomos neutros somente na expressão para a repulsão carço-carço, que ficou com a seguinte forma

$$f_3(R_{AB}) = Z_A Z_B (s^A s^A, s^B s^B) [e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}] \quad (3.13)$$

onde α_A e α_B são parâmetros atômicos ajustáveis. Esta expressão é puramente empírica, porém apresenta o comportamento correto no limite R_{AB} tendendo a infinito.

Para a expressão $f_4(R_{AB})$ os autores decidiram não estudar qualquer expressão que contivesse uma dependência explícita nas distâncias interatômicas R_{AB} , embora fosse possível, e assim

$$f_4(R_{AB}) = \frac{(\beta_\mu^A + \beta_\lambda^B)}{2} \quad (3.14)$$

onde β_μ^A e β_λ^B são parâmetros ajustáveis e característicos dos orbitais atômicos ϕ_μ e ϕ_λ dos átomos A e B respectivamente.

Com o surgimento do MNDO foi obtido grande progresso no cálculo de geometrias e calores de formação para uma grande variedade de moléculas. Porém em alguns casos o MNDO ainda deixava a desejar, especialmente no que diz respeito a ligações que envolvem o hidrogênio.

Um novo método foi então proposto por Dewar e colaboradores[31] para suprir as falhas do MNDO, que foi batizado AM1 (Austin Model One)[31].

O método AM1 parte da mesma escolha das funções paramétricas à exceção da repulsão entre os caroços, que passa a ter a forma

$$E_{core} = Z_A Z_B (s^A s^A, s^B s^B) [1 + F(A) + F(B)] \quad (3.15)$$

onde

$$F(A) = e^{-\alpha_A R_{AB}} + \sum_i K_{Ai} e^{L_{Ai} (R_{AB} - M_{Ai})^2} \quad (3.16)$$

$$F(B) = e^{-\alpha_B R_{AB}} + \sum_j K_{Bj} e^{L_{Bj} (R_{AB} - M_{Bj})^2} \quad (3.17)$$

À parte essa pequena modificação, foi feita para o AM1 uma parametrização completa[31].

Mais recentemente, em 1989, Stewart e colaboradores[55] reparametrizaram novamente o MNDO batizando essa nova versão de MNDO-PM3 (MNDO parametric method 3; onde o 1 e o 2 seriam o MNDO e o AM1 respectivamente). No PM3 os erros do MNDO e do AM1 no cálculo dos calores de formação são substancialmente reduzidos, sem a perda da geometria molecular e dos momentos de dipolo.

Cabe ressaltar aqui que, apesar de muito cuidadoso e minucioso, esse procedimento não visa a obtenção de propriedades (geometrias, energias de ligação) para sólidos - que é o caso em que estamos interessados neste trabalho. Assim não é imediato que os mesmos parâmetros, obtidos para sistemas finitos, produzam bons resultados para cristais.

Por outro lado, dado o número limitado de sólidos estáveis formados a partir dos mesmos dois ou três elementos (comparativamente a moléculas), o procedimento de parametrização deve ser necessariamente diferente no nosso caso, como veremos mais tarde.

3.2 Estudo de Espectroscopia: ZINDO/CI

O método semiempírico ZINDO/CI (Zerner Intermediate NDO)[32] é baseado na versão original do INDO que foi apresentado pela primeira vez por Pople, Beveridge and Dobosh[50]. O INDO, como o seu nome já diz, foi introduzido para manter parcialmente as integrais de troca

$$(\mu\nu, \mu\nu) = \int \phi_\mu(1)\phi_\mu(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_\nu(1)\phi_\nu(2) d\tau_{12}, \quad (3.18)$$

que eram todas desprezadas no método semiempírico CNDO[52] (Complete NDO). No INDO são mantidas as integrais de troca nos termos de um centro, ou seja, para orbitais atômicos localizados sobre o mesmo átomo.

Uma vez que estaremos usando um conjunto base $s, p, d, \dots$, (sem a presença de híbridos) podemos perceber que muitas das integrais de um centro irão desaparecer por simetria. Da mesma forma temos apenas um orbital atômico de cada simetria, $s, p_x, p_y, p_z, \dots$ no conjunto base, com isso todos os elementos de caroço fora da diagonal, $U_{\mu\nu}$, irão desaparecer. Com essas simplificações os elementos do operador de Fock se reduzem a

$$F_{\mu\mu}^{A,A} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda}^A \left[P_{\lambda\lambda}(\mu\mu, \lambda\lambda) - \frac{1}{2} P_{\lambda\lambda}(\mu\lambda, \mu\lambda) \right] + \sum_{B \neq A} \sum_A (P_{BB} - Z_B) \Gamma_{AB} \quad (3.19)$$

$$F_{\mu\nu}^{A,A} = \frac{3}{2} P_{\mu\nu}(\mu\nu, \mu\nu) - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}(\mu\mu, \nu\nu) \quad (3.20)$$

$$F_{\mu\nu}^{A,A} = \sum_{\lambda, \sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu, \lambda\sigma) - \frac{1}{2} P_{\mu\lambda} \Gamma_{AB} \quad (3.21)$$

onde $\Gamma_{AB} = (\mu\mu, \lambda\lambda)$ é a integral de dois elétrons e dois centros.

Como estamos interessados na parte que diz respeito a excitações óticas adotamos a parametrização voltada para a espectroscopia, proposta por Ridley e Zerner[32] e batizado como ZINDO/CI.

As integrais de caroço de um centro, $U_{\mu\mu}$,

$$U_{\mu\mu} = \left(\mu \left| \frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A}{R_A} + V \right| \mu \right) \quad (3.22)$$

são obtidas (como é feito no caso do INDO/1 e do CNDO/1) a partir tão somente dos valores experimentais do potencial de ionização.

$$U_{\mu\mu} = I_{\mu} - (Z_A - 1)F^0(ss) + \frac{1}{6}mG^1(sp) \quad (3.23)$$

para um orbital s , e

$$U_{\mu\mu} = I_{\mu} - (Z_A - 1)F^0(ss) + \frac{1}{6}lG^1(sp) + \frac{2}{25}(m - 1)F^2(pp) \quad (3.24)$$

para um orbital p . Nestas expressões μ é um orbital centrado sobre o átomo A , V é o pseudopotencial de caroço atômico, I_{μ} o potencial de ionização para o processo

$s^l p^m \rightarrow s^{l-1} p^m + (s)$ ou $s^l p^m \rightarrow s^l p^{m-1} + (p)$. $G^1(sp)$ e $F^2(pp)$ são os parâmetros de Slater Condon[49].

Para a parte de atração elétron-caroço entre dois centros, se admite a forma

$$V_{AB} = Z_B \Gamma_{AB}. \quad (3.25)$$

As integrais de dois elétrons e um centro são dadas em termo dos fatores semiempíricos de Slater Condon. Para átomos que possuem apenas orbitais s e p na camada de valência temos

$$g_{ss} = g_{sp} = F^0 \quad (3.26)$$

$$h_{sp} = \frac{1}{3} G^1(sp) \quad (3.27)$$

$$g_{pp} = F^0(pp) + \frac{4}{25} F^2(pp) \quad (3.28)$$

$$g_{pp'} = F^0(pp) - \frac{2}{25} F^2(pp) \quad (3.29)$$

$$h_{pp'} = \frac{3}{25} F^2(pp) \quad (3.30)$$

As integrais de dois elétrons e dois centros são avaliadas pela formula modificada de Mataga-Nishimoto[56]

$$\Gamma_{AB} = \frac{f_y}{\frac{2f_y}{\Gamma_A + \Gamma_B} + R_{AB}} \quad (3.31)$$

onde R_{AB} é a distância entre os dois centros. Γ_A e Γ_B são obtidos da aproximação de Pariser[51]

$$\Gamma_A = F^0(A) = I_A - A_A \quad (3.32)$$

sendo I_A o potencial de ionização e A_A a afinidade eletrônica do átomo A.

A modificação espectroscópica é a introdução do parâmetro f_y sugerida por Weiss[57] e traz como efeito aumentar a repulsão eletrônica. Note-se que não se faz nenhuma distinção entre os orbitais atômicos ($s, p, \dots$) e o termo f_y é totalmente arbitrário. No caso de moléculas orgânicas f_y é tomado como igual a 1.2, sendo

esse o valor que melhor reproduziu o espectro do benzeno, em especial o segundo estado singleto excitado ($^1B_{1u}$).

O termo de dois centros da matriz de Fock $H_{\mu\lambda}$ é calculado por

$$\beta_{\mu\lambda} = \frac{1}{2}(\beta_A + \beta_B)\tilde{S}_{\mu\lambda} \quad (3.33)$$

onde β é um parametro de ligação característico do átomo. $\tilde{S}$ é um overlap especial, relacionado ao overlap tradicional por

$$\tilde{S}_{msns} = S_{msns} \quad (3.34)$$

$$\tilde{S}_{msnp} = S_{msnp} \quad (3.35)$$

$$\tilde{S}_{mpnp} = f_\sigma G_\sigma S_{mp\sigma np\sigma} + f_\pi G_\pi S_{mp\pi np\pi} \quad (3.36)$$

onde G_σ e G_π são fatores geométricos apropriados, para transformar o overlap do sistema diatomico local para o sistema molecular, e f_σ e f_π são fatores empíricos.

Novamente fica claro que muitos dos parâmetros usados foram ajustados para fornecerem bons resultados para moléculas e dentro do conjunto base molecular a hibridização do tipo sp^3 (essencial em semicondutores covalentes) entra com um peso pequeno.

3.3 Parametrização NDO/Cristal

Até aqui descrevemos rapidamente o método Hartree-Fock-Roothaan acoplado aos métodos semiempíricos da Química Quântica (AM1 e ZINDO).

Recapitulando, sendo nosso objetivo estudar sistemas relacionados aos semicondutores tetraédricos, o procedimento envolve o uso em paralelo do método de Hartree-Fock-Roothaan para sistemas com periodicidade de Bloch, e do modelo de nanocristais, o que nos permite principalmente inserir sistemas cristalinos no conjunto base de sistemas para ajuste de parâmetros.

Uma vez parametrizada a técnica específica (AM1 ou ZINDO), podemos utilizar qualquer dos dois modelos, ou ainda o modelo usual para moléculas, para estudo dos sistemas de interesse.

Além disso, ao estudar qualquer sistema, as propriedades estruturais são obtidas através do AM1, cujo hamiltoniano é desenhado para melhor obtenção de geometrias, calores de formação, e espectros vibracionais. A partir das geometrias obtidas com o AM1, as propriedades eletrônicas e óticas são obtidas através do ZINDO/CI.

Como descrito, as aproximações semiempíricas, com suas parametrizações originais, estão voltadas às propriedades de pequenas moléculas. O nosso objetivo é aplicar o nosso método para sistemas mais complexos (cristais, nanocristais, defeitos em cristais, partículas, etc, ...), com isso, deve ser efetuada uma parametrização que além de descrever bem pequenas moléculas, descreva as principais propriedades de cristais.

Esta parametrização foi efetuada para os átomos de Si e O, que são as duas principais espécies atômicas presentes nas amostras de silício poroso. Descreveremos agora a metodologia utilizada e listamos as novas parametrizações no apêndice B.

Ainda neste capítulo apresentamos nossos resultados para “um sistema de teste”, ou seja, sistema não incluído no conjunto base, mas que tem suas propriedades muito conhecidas e estudadas.

O conjunto base escolhido para obter os parâmetros para os átomos de Si e O foi: Si cristalino, cristal de α -quartzo; pequenas moléculas SiH_4 , Si_2H_6 , OSi_2H_6 , e finalmente, o O intersticial em Si; como sistema teste, escolhemos o centro-A em Si (propriedades estruturais e eletrônicas).

3.3.1 AM1/Cristal

Iniciamos pela parametrização do silício e usamos como conjunto base para ajuste o cristal de Si e as moléculas de silano e disilano.

Em geral o conjunto base de parametrização inclui um número grande de moléculas, porém em nosso caso iremos dar preferência às moléculas que possuem um ambiente tetraédrico muito similar àquele dos semicondutores tetraédricos.

Para o conjunto teste envolvendo cristais, no nosso caso, não nos é conveniente usar estruturas cristalinas para o Si muito separadas em energia da estrutura tetraédrica (como Si bcc) que estão muito longe da situação estável. Assim, para ter um bom controle das propriedades elásticas e estruturais a partir da energia total, decidimos por outro caminho: comparar os nossos resultados com dados experimentais ligados à energia total que sejam bem conhecidos.

Entre esses resultados, escolhemos um conjunto de grandezas relevantes: parâmetro de rede de equilíbrio, e o módulo de compressibilidade volumétrica, ou simplesmente módulo de volume, que para o caso da estrutura do diamante é obtido

através da seguinte relação [58]

$$B = \frac{8}{9a} \frac{\partial^2 u}{\partial a^2}. \quad (3.37)$$

Outras grandezas que estão fortemente relacionadas com a estabilidade do cristal são os fônons, que equivalem às frequências vibracionais de moléculas. De novo, para um sistema poliatômico finito (moléculas) o número de modos normais é finito e em geral o espectro completo é calculado. Esse não é o caso para o cristal, e com isso calculamos a frequência dos fônons de pontos de mais alta simetria na ZB (pontos Γ , X e L).

O cálculo para a frequência dos fônons foi feito com condições de periodicidade de Bloch, utilizando o método de fônons congelados (“frozen phonons”). Nesse método a energia total para o estado fundamental (sem a presença de fônons) e a energia total com a presença de fônons são calculadas separadamente, para vários valores de deslocamento ao longo da coordenada normal correspondendo ao fônon; com isso a curva de energia para um fônon assume a forma

$$E^{f\acute{o}non}(\mathbf{K}, \Delta \mathbf{x}) = E_t(\mathbf{K}, \Delta \mathbf{x}) - E_t(0) \quad (3.38)$$

O vetor $\mathbf{K}$ aqui especifica a simetria de um determinado fônon, que corresponde a esse $\Delta \mathbf{x}$ particular efetuado (para cada $\mathbf{K}$, estudamos os modos ótico, acústico, longitudinal e transversal).

Para o cálculo da frequência do fônon utilizamos a aproximação harmônica, em que a frequência é tomada como proporcional à parte linear da segunda derivada da energia:

$$\nu(\mathbf{K}) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{m} \frac{\partial^2 E(\mathbf{K}, \Delta \mathbf{x})}{\partial \Delta \mathbf{x}^2}}. \quad (3.39)$$

O procedimento de parametrização é iterativo. Se partirmos de uma célula unitária com 2 átomos e interação apenas entre primeiros vizinhos (detalhes de como obter a matriz de Fock cristalina para este caso particular são apresentados no apêndice A) e com pontos especiais na ZB, teremos apenas uma primeira idéia (grosseira) da direção onde leva a mudança de parâmetros.

Para efetuarmos uma parametrização mais rigorosa devemos estender o alcance das interações, e para isso usamos a célula unitária de 8 átomos (rede cúbica simples) e incluímos interações de segundos vizinhos (detalhes de como a matriz de Fock cristalina é obtida para esta estrutura são apresentados no apêndice A).

Sabemos de cálculos de LDA[59] que para a frequência do fônon T_{AX} ser reproduzida, são necessárias constantes de força de até quinta ordem, com isso a aproximação de interação de até segundos vizinhos somente, realmente não poderia reproduzir esta frequência.

Se analisarmos a estrutura do diamante veremos que (se a é o parâmetro de rede) cada átomo possui 4 primeiros vizinhos distanciados de $\sqrt{3}\frac{a}{4}$, 12 segundos vizinhos distanciados de $\sqrt{2}\frac{a}{2}$, 12 terceiros vizinhos distanciados de $\sqrt{11}\frac{a}{4}$, 6 quartos vizinhos distanciados de a , e assim por diante.

Com isso fica claro que estamos introduzindo um erro grosseiro se desprezarmos terceiros vizinhos em relação a segundos vizinho pois estes são em igual número e a distâncias muito próximas. Ao mesmo tempo vemos que o número de quartos vizinhos é apenas a metade do número de segundos e terceiros vizinhos, e estão a uma distância ligeiramente superior.

Introduzindo interação de até terceiros vizinhos, e efetuando uma minuciosa parametrização encontramos bons resultados para as grandezas calculadas, tanto para moléculas de silano e disilano como para o cristal de silício.

Dentro da aproximação AM1 é importante notar que os parâmetros de *hopping* β_μ controlam, entre outras grandezas, a largura da faixa de valência: apesar de não incluirmos como grandezas de ajuste propriedades estritamente eletrônicas, esse valor não deve diferir muito do valor experimental inclusive por ser um reflexo da hibridização.

Um ajuste nos β_μ mostrou também ser eficiente em controlar o caráter sp^3 da distribuição de carga, fator que deve ser monitorado, pois é de fundamental importância para uma boa descrição de semicondutores covalentes. Assim procuramos controlar a largura de faixa de valência e monitorar a hibridização sp^3 , ajustando os β_μ .

Quanto à energia de repulsão de caroço, mantendo a forma geral do hamiltoniano efetivo AM1, introduzimos novas gaussianas e modificamos os parâmetros (expoentes α) das gaussianas já existentes no AM1 original.

Daqui em diante, e em todas as figuras e tabelas, designaremos os resultados obtidos com o procedimento e a parametrização aqui propostos por AM1/Cristal, ou seja, hamiltoniano “Austin Model One” para cristais.

Os resultados obtidos para o parâmetro de rede de equilíbrio e o módulo de volume do cristal de Si, usando uma célula unitária de 8 átomos com interação de até terceiros vizinhos e 4 pontos especiais da ZB estão apresentados na tabela 3.1, comparados ao valor experimental e aos valores obtidos com a parametrização

AM1 original. Vemos que tanto o parâmetro de rede quanto o módulo de volume obtidos com o AM1 está bastante distante do valor experimental, e particularmente o erro do módulo de volume inviabilizaria qualquer estudo estrutural de sistemas tetraédricos de Si. Nossos resultados apresentam desvio muito menor, (claramente poderiam ser ainda diminuídos não fosse o compromisso com sistemas moleculares) que consideramos aceitável.

Si cristal	Parâmetro de rede ($\text{\AA}$)	Módulo de volume ($10^{12} dy/cm^2$)
AM1	5.562	1.827
AM1/Cristal	5.453	1.125
Exp.[60]	5.429	0.978

Tabela 3.1: Resultados para o parâmetro de rede de equilíbrio e o módulo de volume do Si, obtidos com a parametrização AM1 original e com a parametrização proposta neste trabalho, comparados aos valores experimentais.

Mostramos na tabela 3.2 o efeito das diferentes convergências do método periódico, ou seja, aumentamos a célula unitária, a soma na ZB e o número de vizinhanças incluídos. Vemos que já estamos muito próximos dos melhores valores com a escolha de 3^{as} vizinhos. Para obtermos bons valores de a_0 e B, a cada inclusão de vizinhanças os parâmetros são modificados, e a modificação é drástica ao passar de uma a duas e ainda de duas a três camadas de vizinhos. Entretanto a mudança já é muito pequena na passagem de três a cinco camadas. Este teste é importante pois ao estudarmos sistemas finitos é dispensável a aproximação de vizinhança, e assim, dada a boa convergência encontrada, não a adotamos.

Na tabela 3.3 apresentamos o resultado para as frequências de fônons, comparados a resultados experimentais[61]. O maior erro porcentual aparece na frequência do fônem TA(X), como já esperado. O limite da dispersão Γ é bastante bem representado, como podemos ver. Aqui, resultados com a parametrização original sequer podem ser obtidos por dificuldade de convergência: a quebra de simetria causada pelo fônem traz uma grande dificuldade ao cálculo (no programa com periodicidade de Bloch) por provocar transferência e polarização da carga.

Célula	Soma na ZB	Vizinhanças	Parâmetro de rede	Módulo de volume
8	4	3	5.453	1.125
32	1	5	5.460	1.126
32	2	5	5.453	1.115
54	1	3	5.482	1.175
54	1	5	5.475	1.124
64	1	5	5.475	1.123
64	4	5	5.454	1.120

Tabela 3.2: Resultados para o módulo de volume (10^{12}dy/cm^2) e o parâmetro de rede de equilíbrio ($\text{\AA}$) do Si para diferentes células unitárias, diferentes número de pontos especiais na ZB e diferentes alcances de interações.

Pto na ZB	AM1/Cristal	Exp.
<i>LTO</i> (Γ)	522	517
<i>LAO</i> (<i>X</i>)	427	410
<i>TO</i> (<i>X</i>)	481	463
<i>TA</i> (<i>X</i>)	175	150
<i>LO</i> (<i>L</i>)	430	417
<i>LA</i> (<i>L</i>)	392	378
<i>TO</i> (<i>L</i>)	492	487
<i>TA</i> (<i>L</i>)	142	114

Tabela 3.3: Resultados para a frequência dos fonons(cm^{-1}) do cristal de Si calculadas usando o método HF-LCAO periódico acoplado à aproximação semi-empírica AM1/Cristal.

Vemos que temos uma descrição bastante confiável do cristal. Entretanto, é muito importante, para uma maior confiabilidade do método, que os parâmetros reproduzam as principais propriedades estruturais do cristal de Si, possam também reproduzir as propriedades estruturais de pequenas moléculas que contém átomos de Si. Com isso a geometria e as vibrações das moléculas de silano e disilano foram

SiH_4	d_{Si-H}	A	T	E	T
AM1	1461	2258	2254	854	770
AM1/Cristal	1.453	2226	2223	883	819
Exp.[62]	1.480	2185	2189	972	913

Tabela 3.4: Resultados para a geometria (distância em Å) e as frequências (cm^{-1}) de vibração do silano

Si_2H_6	$d_{Si-H}(\text{Å})$	$d_{Si-Si}(\text{Å})$	$\Theta_{Si-Si-H}$
AM1	1.466	2.41	109.6
AM1/Cristal	1.457	2.40	109.7
Exp.[63]	1.480	2.33	109.4

Tabela 3.5: Resultados para a geometria do disilano

também calculadas com o AM1/Cristal, e nas tabelas 3.4 e 3.5 apresentamos os resultados obtidos.

Aqui, percebemos algo que deverá aparecer futuramente, que é o fato da distância Si-H estar um pouco abaixo do valor experimental ($\sim 2\%$) e as frequências de estiramento (*stretching*) estarem um pouco acima do valor experimental ($\sim 5\%$). Isto ocorre pois quando reparametrizamos o método para o átomo de Si, foi com o objetivo de reduzir a distância de ligação Si-Si; com isso é esperado que a distância entre o átomo de Si e outros átomos seja reduzida também. Para que a distância Si-H não fosse reduzida uma modificação dos parâmetros do átomo de H (interação entre caroços) deveria ser efetuada conjuntamente, o que não desejávamos. Assim, aceitaremos esta pequena dispersão, e estaremos conscientes que uma pequena dispersão para frequências e distância Si-H deverá ocorrer e que esta é carregada do processo de parametrização.

Para a parametrização do átomo de oxigênio procuramos um ambiente em que este estivesse ligado a átomos de Si. Com isso escolhemos o cristal de α quartzo e a molécula de disiloxano ($H_3SiOSiH_3$); usamos ainda a molécula d'água (H_2O) pois assim teremos uma análise do comportamento dos parâmetros para a ligação OH.

Dada a maior complexidade do cristal, pudemos usar a própria célula unitária fundamental do quartzo: rede hexagonal com 9 átomos na base, 3 Si e 6 O. Usamos neste caso uma aproximação de interação de até segundos vizinhos (detalhes de como a matriz de Fock cristalina é obtida para esta particular estrutura é apresentado no apêndice A).

A parametrização para o O foi efetuada modificando as mesmas funções paramétricas que foram modificadas quando da parametrização do Si, ou seja, parâmetro de *hopping* e os parâmetros da função que descreve a repulsão entre os caroços atômicos (expoentes e parâmetros das gaussianas).

Após um minucioso processo de parametrização, modificando apenas os parâmetros do oxigênio e usando os parâmetro do Si aqui propostos, conseguimos bons resultados para a geometria do cristal de quartzo e as moléculas usadas como referência.

Os principais resultados para as propriedades estruturais do cristal de quartzo obtidas fazendo uso de 6 pontos especiais na ZB e a célula unitária convencional, junto com os respectivos valores experimentais, estão apresentados na tabela 3.6.

α -quartzo	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	c/a
AM1/Cristal	4.998	5.522	1.105
Exp.[60]	4.903	5.394	1.100

Tabela 3.6: Resultados obtidos para o cristal de quartzo com o método HF/LCAO periódico acoplado à aproximação AM1/Cristal.

$OSiH_6$	$d_{Si-O}(\text{\AA})$	$\Theta_{Si-O-Si}$	$f_1(Si-O-Si)$	$f_2(Si-O-Si)$
AM1	1.725	154	574	1124
AM1/Cristal	1.687	167	564	1154
Exp.[62]	1.630	144	555	1089

Tabela 3.7: Resultados para a geometria do disiloxano.

Na tabela 3.7 apresentamos os resultados obtidos para a geometria da molécula de disiloxano, junto aos valores experimentais. Nossos valores estão ao menos na mesma qualidade que os do AM1 original neste caso.

Nossos resultados entretanto não nos garantem que qualquer sistema molecular será descrito com essa mesma qualidade. Em particular, sistemas muito pequenos como a água, que não entrou com peso relevante na parametrização, poderiam ser mal descritos. Apresentamos assim na tabela 3.8 os resultados para a molécula de H_2O . vemos que realmente neste caso a qualidade do ajuste é pior que a obtida com o AM1, e novamente para melhorar nossos resultados deveríamos alterar os parâmetros para o átomo de H. Entretanto, como os sistemas que nos interessam são muito diferentes dessas moléculas tão pequenas, não seria justificável dar peso de relevância à molécula de H_2O .

água	d_{O-H} (Å)	Θ_{H-O-H} (graus)	ν_{H-O-H} (cm^{-1})	ν_{H-O} (cm^{-1})	ν_{H-O} (cm^{-1})
AM1	0.961	103.61	1877	3543	3616
AM1/Cristal	0.957	103.73	1901	3355	3438
Exp.[64]	0.970	104.50	1595	3657	3756

Tabela 3.8: Resultados para a geometria da molécula de água.

Ainda para a parametrização do Si e do O, calculamos as frequências de vibração (dos modos de estiramento) do oxigênio intersticial em silício cristalino, para as quais existem resultados experimentais. Este sistema requereu o uso do modelo de nanocristais.

Neste caso queremos estudar as características estruturais de um defeito em um cristal: selecionamos uma vizinhança ($r \leq R_c$) em torno do defeito que seja representativa, ou seja, onde julgamos que esteja confinado o “potencial de defeito”, a perturbação $\Delta V(\mathbf{r})$ causada ao hamiltoniano do sistema cristalino perfeito $V_0(\mathbf{r})$ pela presença do defeito $V_D(\mathbf{r})$

$$\Delta V(\mathbf{r}) = V_D(\mathbf{r}) - V_0(\mathbf{r}) \approx 0, \quad \mathbf{r} \geq \mathbf{R}_c. \quad (3.40)$$

Essa escolha define o tamanho e forma de um aglomerado representativo do cristal, que é então construído com átomos do cristal hospedeiro (no caso, Si) nas posições cristalinas “teóricas”, ou seja, na simetria do cristal (no caso, T_d ou D_{3d} , dependendo da forma), com a distância interatômica d_0 dada pelo parâmetro de rede de equilíbrio obtida pelo AM1/Cristal, modelo HF com periodicidade de Bloch. A superfície do aglomerado é então saturada com pseudo-átomos do cristal

$O_{int.}$	$f_1(cm^{-1})$	$f_2(cm^{-1})$
AM1/Cristal	1152	582
Exp.[65][66]	1136-1106	515

Tabela 3.9: Resultados para as frequências de vibração do oxigênio intersticial em silício.

hospedeiro (pseudo-Si), à mesma distância d_0 . Assim construímos um nanocristal, finito.

Esses saturadores não são necessariamente únicos, ou seja, em um mesmo nanocristal pode haver mais de um saturador, e nanocristais diferentes quase certamente precisarão saturadores diferentes. O papel desses saturadores é garantir, o melhor possível, duas condições:

- a) equivalência de carga para os diferentes átomos (átomos de diferentes camadas) do nanocristal;
- b) hibridização igual à obtida com o modelo periódico infinito.

Uma vez que o nanocristal é testado e reproduz o ambiente cristalino, o defeito é incluído, no centro do nanocristal, e suas propriedades estudadas sem alteração posterior dos pseudo-átomos.

Para simularmos o O intersticial em Si utilizamos um nanocristal de 86 átomos (44 átomos de Si e 42 pseudo-Si) em simetria D_{3d} , com o oxigênio intersticial entre os dois átomos de Si centrais. O resultado obtido está apresentado na tabela 3.9, juntamente com os resultados experimentais.

Vemos que obtemos um resultado bastante próximo do valor experimental também para estas frequências, o que nos permite confiança nos parâmetros tanto para o átomo de Si quanto para o de O. Veremos mais adiante o teste para o centro-A em Si.

3.3.2 ZINDO/Cristal

Para a parametrização do Si no ZINDO, usamos como conjunto de ajuste novamente o cristal de Si e as moléculas de silano e disilano, partindo sempre das geometrias estáveis como determinadas com o AM1/Cristal.

As propriedades sob exame agora são os potenciais de ionização, e características da faixa de valência no caso do cristal; e transições óticas, sempre obtidas com correção de Interação de Configurações. No caso do cristal, nos restringimos ao ajuste do “gap” fundamental.

O processo de parametrização foi idêntico ao AM1, partimos de uma célula unitária com dois átomos e interação apenas entre primeiros vizinhos, com isso uma primeira visão dos parâmetros já era obtida, e aumentamos pouco a pouco a complexidade do sistema (células maiores, maior vizinhança).

Os parâmetros que foram ajustados são: β_μ , para o ajuste da largura da faixa de valência; integrais de dois elétrons para o ajuste da hibridização desejada sp^3 (ajustando apenas os β_μ , não foi suficiente para produzir a hibridização sp^3); e finalmente os fatores de interação para fornecer o caráter indireto do *gap*.¹

Na figura 3.1 apresentamos a estrutura de faixas do cristal de Si obtida com o método ZINDO/Cristal. Podemos constatar que as principais características (que julgamos necessária) para os estados eletrônicos do cristal de Si foram obtidos: topo da faixa de valência em Γ e o fundo da faixa de condução na direção $\Gamma - X$ (obtendo assim *gap* indireto); as degenerescência ao longo das direções $\Gamma - X$ e $\Gamma - L$ estão corretas.

Como vemos (figura 3.1) a largura da faixa de valência esta acima do valor obtido por cálculos de LDA e do valor experimental. Poderíamos ter privilegiado a descrição da largura da faixa de valência mas teríamos perdido a caráter indireto do *gap*, e como estaremos interessados em descrever com o ZINDO/Cristal, as primeiras transições é de extrema necessidade que o método descreva o caráter indireto do *gap*. Por outro lado, os potenciais de ionização tão altos como o fundo da faixa de valência provavelmente não serão conseguidos sem o uso de relaxação orbital e interação de configurações.

Uma vez obtidas as características da faixa de valência, hibridização, e distribuição de carga além do caráter (indireto) do *gap*, sabemos que o cristal está bem descrito, e o espectro ótico deve ser obtido de outra forma.

---

¹Tentamos a modificação de outros parâmetros mas nenhuma modificação foi capaz de fornecer um *gap* indireto

Figura 3.1: Estrutura de faixas do cristal de Si obtida com o ZINDO/Cristal na versão com periodicidade de Bloch. Notar a forma correta da degenerescência ao longo das linhas $\Gamma - X$ e $\Gamma - L$, e o caráter indireto do gap.

Para estimarmos o valor absoluto do *gap* usamos três nanocristais (71 átomos, 86 átomos e 131 átomos, figuras 3.2, 3.3 e 3.4) e calculamos o espectro ótico.

Figura 3.2: Nanocristal de 71 átomos ($Si_{35}p-Si_{36}$) utilizado para representar o Si cristalino: p-Si são pseudoátomos de Si.

Figura 3.3: Nanocristal de 86 átomos ($Si_{44p}-Si_{42}$) utilizado para representar o Si cristalino.

Figura 3.4: Nanocristal de 131 átomos ($Si_{71}P-Si_{60}$) utilizado para representar o Si cristalino.

N. de átomos de Si	CI	orbital virtual	um-elétron
35Si 36pSi	1.980	2.230	4.190
44Si 42pSi	1.891	2.126	3.940
71Si 60pSi	1.818	2.027	3.747

Tabela 3.10: Valor do *gap* (eV) dos nanocristais utilizados para simular o cristal de Si.

O primeiro resultado importante é que a primeira transição ótica, para todos os nanocristais, corresponde a uma transição HOMO→LUMO pura. Analisando os MO's correspondentes, e comparando aos resultados para o ZINDO periódico, verificamos que o HOMO tem para todos os aglomerados, características (composição e “fase”) do estado do topo da banda de valência em Γ ; a análise do LUMO mostra equivalência ao estado do fundo da faixa de condução (mínimo em $\Gamma - X$), ou seja, a primeira transição para nanocristais tem características de *gap* indireto.

Na tabela 3.10 apresentamos o valor do *gap* (primeira transição ótica) destes nanocristais, em termo do número de átomos de silício no nanocristal para os seguintes casos: (a) aproximação de um-elétron (nesse caso o *gap* é dado pela diferença entre o HOMO e o LUMO), (b) com correção de orbital virtual (energias de configurações puras) e (c) fazendo uso do procedimento CI.

A partir do resultado da tabela 3.10 podemos constatar que os efeitos de mistura de configuração, para a primeira transição ótica de nanocristais, diminuem de maneira quase linear com o aumento do número de átomos no nanocristal, e que a correção de orbital virtual já é uma boa correção para o cálculo dos efeitos de correlação para essa primeira transição.

Graficamos na figura 3.5 o valor da primeira transição ótica, em termos do inverso do raio efetivo do nanocristal; fazendo a projeção para o cristal (ou seja, $\frac{1}{R}$ tendendo a zero) o resultado como podemos ver é muito próximo ao *gap* do Si (com regressão linear simples, obtivemos $E_g=1.09$ eV, note que não foi incluído o valor do *gap* experimental de $E_g=1.14$ eV, que melhoraria sensivelmente a qualidade do ajuste).

A partir destes resultados para o *gap* de um “nanocristal infinito” acreditamos ter resolvido o problema da inclusão de correlação em um método HF para cristais. É claramente importante que os mesmos parâmetros que descrevem o cristal possam ainda descrever bem pequenas moléculas, como silano e disilano.

Figura 3.5: Valor da primeira transição ótica para nanocristais de Si em termos de $\frac{1}{R}$ (R é um comprimento característico, dado pela distância do átomo de Si mais afastado do centro do nanocristal) e a projeção para o cristal infinito ($\frac{1}{R} = 0$).

Si_2H_4	ZINDO	ZINDO/Cristal	Exp.[68]
IP	13.96	13.56	12.36

Tabela 3.11: Potenciais de ionização para o silano

Si_2H_6	ZINDO	ZINDO/Cristal	Exp.[68][67]
$1^a E_\nu$	8.35	7.67	7.78
$2^a E_\nu$	9.23	8.54	8.39
1^0 IP	11.49	11.16	10.53
2^0 IP	12.00	12.94	12.0
3^0 IP	14.65	14.36	12.9

Tabela 3.12: Potenciais de ionização (IP) e absorções óticas (E_ν) do disilano

Para o silano as primeiras transições óticas envolvem principalmente estados de Rydberg, que não estão contidos no nosso cálculo, assim apresentamos apenas o potencial de ionização (tabela 3.11).

Apresentamos na tabela 3.12 os resultados para os potenciais de ionização (IP) e as energias de transição (espectro de absorção ótica), para o disilano, novamente excluindo as transições com alto caráter de estados de Rydberg.

Estes resultados mostram que as moléculas de silano e disilano também estão bem descritas com o método e os devidos parâmetros, passando agora aos parâmetros para o átomo de oxigênio, usamos o cristal de α -quartzo e a molécula de disiloxano (cuja geometria estável foi determinada pelo AM1/Cristal). O átomo de O intersticial em Si não tem atividade ótica detectada.

A modificação para os parâmetros do átomo de O seguiram as mesmas estratégias que para o átomo de Si, e os parâmetros finais estão também no apêndice B.

Para representar o cristal de quartzo usamos nanocristais com 69 átomos (figura 3.6) e com 102 átomos (figura 3.7).

Na figura 3.8 apresentamos o resultado do *gap* destes nanocristais, extrapolando para o cristal (“nanocristal infinito”); obtivemos um valor para o *gap* do α -quartzo muito próximo ao valor experimental (erro de $\sim 5\%$).

Figura 3.6: Nanocristal de 69 átomos ($Si_{11}O_{34p} - Si_{24}$) utilizado para representar o cristal de α -quartzo.

Figura 3.7: Nanocristal de 102 átomos ($Si_{20}O_{54p}-Si_{28}$) utilizado para representar o cristal de α -quartzo.

Figura 3.8: Primeira transição ótica dos nanocristais usados para representar o cristal de quartzo, em termos do inverso do raio do nanocristal, e a projeção para o cristal ($\frac{1}{R} = 0$)

Os parâmetros obtidos no “ambiente cristalino” são sempre conferidos nos resultados para pequenas moléculas, calculando os potenciais de ionização e as transições óticas das moléculas de disiloxano e aqui apresentamos também o resultado para a molécula de água (para a água calculamos apenas os potenciais de ionização pois as primeiras transições óticas envolvem estados de Rydberg). Os resultados obtidos estão apresentados nas tabelas 3.13 a 3.14, junto com os valores experimentais.

OSi_2H_6	ZINDO	ZINDO/Cristal	Exp.[64]
1^0 IP	14.76	11.39	11.19
2^0 IP	14.89	11.76	11.37
3^0 IP	16.96	12.83	12.42
4^0 IP	20.62	13.20	12.70
1^0 E_ν	6.42	7.79	7.90
2^0 E_ν	7.10	8.16	8.27
3^0 E_ν	7.86	9.68	8.92
4^0 E_ν	9.73	10.01	9.54

Tabela 3.13: Potenciais de ionização (IP) e energias de transições óticas (E_ν) da molécula de disiloxano.

IP	ZINDO	ZINDO/Cristal	Exp.[64]
1^0	12.55	14.20	12.62
2^0	13.88	15.28	14.75
3^0	18.65	20.33	18.54

Tabela 3.14: Potenciais de Ionização (IP) da molécula de H_2O .

Vemos que no caso do disiloxano nossos resultados são indiscutivelmente melhores que os do ZINDO original. Essa grande diferença vem dos parâmetros para o átomo de Si, pois inclusive é impossível começar o cálculo do cristal infinito com os parâmetros originais: há uma inversão do fundo da banda de condução e topo da banda de valência que impede a convergência do cálculo, com qualquer número de vizinhanças.

Novamente o caso da molécula de água é problemático, mas da mesma maneira como foi feito no AM1/Cristal no ZINDO/Cristal decidimos não modificar os parâmetros do átomo de H.

Uma compilação de todos os parâmetros, tanto da aproximação AM1/Cristal com ZINDO/Cristal se encontra no apêndice B.

Como teste dos procedimentos propostos e das parametrizações AM1/Cristal e ZINDO/Cristal, escolhemos dois exemplos: para teste a um tempo relevante para aplicação que pretendemos; bem conhecidas na literatura especializada, bem caracterizadas experimentalmente, e bastante diferentes das utilizadas para ajuste de parâmetros.

3.4 Centro-A em Silício

É amplamente conhecido que impurezas de oxigênio em silício produzem um grande número de defeitos complexos (veja, por exemplo, a recente revisão de Pajot[69]). A forma preferencial de incorporação é intersticial entre dois átomos de Si formando uma configuração Si-O-Si, muito similar àquela encontrada em SiO_2 [70, 71].

Entretanto, em 1961 Watkins e Corbett[72] e Corbett e colaboradores [73] identificaram experimentalmente um nível aceitador em Si a 0.17 eV do fundo da banda de condução, que associaram a um defeito complexo em Si em que uma vacância da rede do Si captura um átomo de O (formação do par V+O). Este tipo de defeito é costumeiramente conhecido como centro-A em Si.

Esta configuração do par V+O foi inferida por experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)[74]. Os sinais de EPR implicam que em amostras de Si crescidas em um ambiente rico em oxigênio há um elétron desemparelhado, cuja origem devia ser explicada. A investigação da influência sobre o nível de Fermi indicava que esse tipo de defeito era um nível aceitador e foi atribuído à captura do elétron pelo par V+O[74].

Resultados posteriores obtidos por Brower também por EPR[75] revelaram que quando amostras de Si ricas em O sofrem efeito de radiação, de energia da ordem do *gap* do Si (~ 1 eV) um novo estado de carga com spin inteiro ($S=1$) aparece, ainda associado ao centro-A.

A análise dos dados de EPR realizada já no trabalho original de Watkins e Corbett[72] sugere um modelo microscópico em que o elétron desemparelhado é capturado pela ligação entre dois átomos de Si em torno da vacância (figura 3.9).

Investigações de Caldas e colaboradores[76] com o método de espalhamento múltiplo- X_α , mostraram que o oxigênio substitucional ao silício (sem relaxação da rede) na posição tetraédrica introduz dois níveis de defeito no *gap*: um nível a_1 ocupado; e um nível t_2 desocupado e ligeiramente abaixo do fundo da banda de condução do Si, caracterizando o defeito como aceitador. Os autores mostram ainda, que ao capturar um elétron extra, o nível t_2 estará parcialmente ocupado, e sendo tridegenerado, forçará o sistema a sofrer uma distorção do tipo Jahn-Teller (JT).

O método de espalhamento múltiplo não permite cálculos de geometria. Entretanto a inferência é que no caso do sistema sofrer uma distorção JT, o átomo de oxigênio poderá ser forçado para fora do sítio substitucional e formar uma ligação com dois átomos de Si, e os dois átomos de Si restantes da ligação tetraédrica com o O relaxarão para formar uma ligação covalente. A simetria é compatível com o

efeito JT.

Figura 3.9: Representação esquemática da região do cluster que foi otimizada com a presença do defeito (da Ref.[66]).

Em estudo posterior de DeLeo e colaboradores[77], usando o método semiempírico MNDO concluem que de fato, ao contrário da maior parte das impurezas calcogêneas substitucionais em Si, o O não ocupa o sítio tetraédrico e sim relaxa na direção $\langle 100 \rangle$, reduzindo a simetria pontual para C_{2v} (Note-se que no caso do defeito neutro haveria distorção, devido a um efeito pseudo-Jahn-Teller).

Resultados de Ortega-Blake e colaboradores[78] com um método HF *ab initio* confirmam o carácter distorcido da impureza substitucional de O em Si. Os autores mostram que o O se desloca de 0.9 Å na direção $\langle 100 \rangle$ para formar uma ligação Si-O-Si, com distâncias Si-O de 1.82 Å. O outro par de átomos de Si forma uma nova ligação covalente, onde é acomodado o elétron extra.

Como podemos perceber este defeito é bem caracterizado, tanto do ponto de vista experimental como teórico, assim, poderá servir de teste para o nosso método. Vejamos a seguir os resultados obtidos para este defeito.

Para estudar a geometria do centro A usamos o modelo dos nanocristais com 71 átomos, substituindo o átomo central por um átomo de O. Usamos relaxação de primeiros (O + 4Si) e segundos (12 Si) vizinhos (Note que neste nanocristal já temos terceiros vizinhos pseudo-Si, o que inviabiliza relaxações para vizinhos de mais alta ordem). Uma representação da parte central do aglomerado (17 átomos) está esquematizado na figura 3.9.

A geometria final encontrada apresentou a simetria C_{2v} , (figura 3.10 (b)) com um ganho em energia de ~ 2 eV em relação à simetria tetraédrica (figura 3.10 (a)).

Figura 3.10: representação do oxigênio substitucional em Si: (a) simetria tetraédrica e (b) simetria C_{2v} .

Para investigar uma possível influência do saturador sobre o defeito, utilizamos o nanocristal de 131 átomos (agora todos os terceiros vizinhos são átomos de Si), e não detectamos diferença na distribuição de carga da região central, concluindo assim que relaxação de vizinhos de mais alta ordem seria desnecessária.

Comparamos os resultados de geometria obtidos com o nosso método, com a geometria obtida por Ortega-Blake, na tabela 3.15, onde apresentamos os resultados para o deslocamento do átomo de O e a distância de ligação Si-O. Vemos que mantendo a mesma distância Si-O, nossos resultados indicam menos deslocamento

método	Dist. (Si-O)	Dist. do O ao centro
HF <i>ab initio</i> [78]	1.82	0.90
AM1/Cristal	1.81	0.46

Tabela 3.15: Resultados para a geometria do par (V+O)

do átomo central: isto porque há um movimento acoplado dos átomos de Si, que se aproximam.

Passamos agora à análise do comportamento elétrico do centro. Com a geometria final calculamos com o ZINDO/Cristal a densidade de estados (DOS) do centro neutro (par V+O), o resultado está apresentado na figura 3.11. Notamos que esses resultados são ainda de partícula independente, e portanto não temos a definição quantitativa do *gap*. Entretanto, é claro o aparecimento dos níveis de defeito a_1 (ocupado por 2 elétrons) e a trinca b_1, b_2, a_1 originários do nível t_2 . O nível b_1 está abaixo do nível determinante do *gap* de um-elétron do nanocristal, o antigo LUMO.

Figura 3.11: Densidade de estados (DOS) do nanocristal de 71 átomos (região próxima ao *gap*) que simula o centro-A em Si.

Com o objetivo de investigar a origem do sinal detectado por Brower[75], cal-

culamos usando o ZINDO/Cristal com correção CI a energia total dos primeiros estados singletos e tripletos². A geometria é aquela do mínimo obtida com o AM1/Cristal. Nosso resultados indicam que o primeiro estado tripleto aparece a ~ 0.7 eV acima do estado fundamental (singlete), confirmando a hipótese de Brower.

Para investigarmos o estado aceitador deste defeito, introduzimos um elétron extra no sistema, e procedemos a nova otimização da geometria (AM1/Cristal). Analisando a distribuição de carga verifica-se que há acúmulo principalmente sobre os dois átomos de Si vizinhos, porém não ligados ao O, que tiveram suas cargas consideravelmente aumentadas (cada átomo de Si ganhou cerca de 0.3e em relação ao centro neutro). Essa grande concentração é característica de defeitos com níveis profundos e é representada na figura 3.12, onde graficamos a densidade de carga dos orbitais de defeito: a_1 (ocupado, dois elétrons) e b_1 (parcialmente ocupado, 1 elétron) nos diversos átomos do nanocristal. Esse esquema é obtido projetando a densidade de carga do MO em questão sobre todos os átomos de uma camada do nanocristal (mesma distância ao centro), e dividindo pelo número de átomos que compõem a camada; em seguida para visualização, utilizamos funções do tipo gaussianas “pesadas” por essa “carga por átomo” na camada. Não há separação em “carga por orbital atômico”, ou seja, contribuições s ou p .

Costatamos que os estados de defeito (a_1 e b_1) são fortemente concentrados sobre os dois átomos de Si que formam a fraca ligação covalente, pouca carga sobre os outros 3 átomos que constituem o núcleo do defeito, e praticamente nenhuma carga sobre os demais átomos.

Para uma análise mais fina, mostramos na tabela 3.16 a comparação da localização da função de onda estimada dos dados de ressonância magnética por Watkins e Corbett[72], e a localização obtida aqui para o orbital b_1 ocupado por 1 elétron. Lembramos que na análise dos dados experimentais entram suposições simplificativas, como por exemplo é feita a restrição de que, sempre, as contribuições s e p de cada átomo (α e β) são normalizadas a 1 ($\alpha^2 + \beta^2 = 1$), em cada átomo, o que claramente não é necessário e nem é o caso aqui, onde a situação de normalização é feita para o total das contribuições de todos os átomos. De qualquer maneira, a análise realmente quantitativa é muito difícil mesmo para cálculos *ab initio*[79] e assim comparamos a contribuição total de cada átomo. Notamos que o resultado experimental principal é que praticamente 70% da função de onda de defeito está

---

²Neste caso utilizamos excitações simples e duplas pois, de acordo com o teorema de Brillouin apenas excitações simples não afetam a energia do estado fundamental

Figura 3.12: Localização dos níveis de defeito do centro-A em Si nas diferentes camadas do cluster utilizado para simular o defeito.

localizada sobre (ou na ligação entre) os dois átomos de Si que se ligam entre si, e muito pouco vai para a outra região do defeito. Nossos resultados mostram uma concordância notável com a análise experimental.

Átomo	Classe	Exp.[72]	AM1/Cristal
O	1	-	0.06 (p_z)
Si	2	0.355	0.364
Si	2	0.049	0.029
Si	2	0.034	0.004 ^(a)
Si	4	0.022	0.020

Tabela 3.16: Comparação entre a localização da função de onda de defeito do centro-A em Si, estimada de dados de EPR, e obtida neste trabalho. A primeira coluna diz o elemento atômico, a segunda a classe de equivalência (quantos átomos equivalentes).

^(a) este já é um pseudo-átomo, assim o resultado não é tão confiável.

Em resumo, nossos cálculos reproduzem todas as características do centro-A em Si, com boa precisão. É importante frisar que o ambiente do núcleo de defeito é bastante diferente de todos os sistemas utilizados para ajuste de parâmetros, e envolve situações “traumáticas” com quebra de ligações cristalinas e reconstrução de ligações em simetria mais baixa que a original; com rearranjo de carga considerável,

inclusive com ionização negativa do nanocristal, sem nenhuma interferência com as condições de contorno (parâmetros dos pseudo átomos) quando da introdução do defeito, ou sua ionização.

Esses resultados nos permitem passar ao estudo de sistemas controversos, como é o caso das partículas de Si oxi-hidrogenadas que discutiremos nos próximos capítulos.

Capítulo 4

Propiedades de Nanopartículas de Si Hidrogenadas

4.1 Introdução

Como foi apresentado na capítulo 1, o po-Si é um material complexo, desordenado, extremamente suscetível ao processo de preparação. O que existe de consenso é a parte ativa do material ser formada por estruturas de baixa dimensionalidade mas que mantêm a cristalinidade (fios quânticos ou cristalitos), e o debate sobre a dimensionalidade (1D ou 0D) tende a reforçar a hipótese de cristalitos, e não de fios.

No que se segue, adotaremos então o ponto de vista de que as estruturas óticamente ativas podem ser associadas a um diâmetro efetivo, relacionado a regiões aproximadamente esféricas, com um núcleo cristalino[80, 81, 25, 27, 19].

Para que possamos discutir as propriedades óticas, absorção e luminescência, do po-Si é interessante (se não necessário) adotarmos um modelo de referência mais adequado ao estudo teórico, e escolhemos aqui estudar nanopartículas de Si hidrogenadas. Tal sistema já foi realizado experimentalmente (ver artigo de revisão de Kanemitsu[82] e referências ali contidas) na forma de filmes compostos por nanopartículas obtidas por decomposição de gás de silano, seja por plasma de microondas seja por luz laser. Com esse modelo de referência pode-se estudar, em particular, a dependência da absorção ótica e das propriedades de luminescência com o tamanho dos nanocristalitos.

Em geral, as inferências relatadas abaixo, extraídas da análise de po-Si, são confirmadas pelos resultados obtidos para filmes de partículas de Si-H. Voltaremos a esses materiais ao discutirmos os resultados para partículas oxi-hidrogenadas.

Na figura 4.1 apresentamos os resultados de Kanemitsu e colaboradores [83] para a absorção ótica e a fotoluminescência (PL) de três amostras de po-Si com diferentes diâmetros de cristalitos. Os diâmetros são inferidos de mediadas de espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Nota-se o forte deslocamento para o azul do espectro de absorção, quando da diminuição do diâmetro efetivo, indicando claramente efeitos de confinamento quântico. (O deslocamento para o azul, devido a efeitos de confinamento quântico, do espectro de absorção ótica de nanocristalitos de semicondutores é conhecido[84, 85, 86]).

A figura 4.1 apresenta também o espectro de PL para os mesmos filmes de po-Si com diferentes tamanho de nanocristalitos. O aspecto mais relevante desses resultados é que não se observa nenhuma dependência significativa dos espectros de PL com o tamanho médio dos nanocristalitos. Também Lockwood e colaboradores[87] sustentam que o comprimento de onda do pico de luminescência não apresenta nenhuma correlação com o diâmetro das partículas de Si. Inclusive em filmes de po-Si

Figura 4.1: Espectros típicos de absorção ótica (Abs) e de fotoluminescência (PL) de filmes de po-Si a temperatura ambiente. (a) $L \sim 2\text{ nm}$, (b) $L \sim 3.5\text{ nm}$, e (c) $L \sim 9\text{ nm}$. O diâmetro efetivo (L) é determinado a partir de espectroscopias Raman e TEM. Nota-se a cauda exponencial da absorção. Não se observa qualquer dependência significativa com o diâmetro no espectro de PL. (da Ref.[83]).

com cristallitos grandes, aparece uma relação não usual entre espectro de absorção e o de PL: A energia do pico PL é maior que a energia do limiar de absorção (como pode ser visto na figura 4.1 (c)).

Em amostras de po-Si com cristallitos de grande diâmetro, o espectro de fotoexcitação da luminescência (PLE) difere inteiramente do espectro de absorção. A forma do espectro de PLE em po-Si com partículas de diâmetro $\sim 9\text{ nm}$ (figura 4.1 (c)) é similar ao espectro de absorção apresentado pela amostra de cristallitos com diâmetro $\sim 3\text{ nm}$ (figura 4.1 (b)) da referência[83].

Ora, estudos de TEM[83] indicam que em uma amostra típica de po-Si existem partículas de vários tamanhos. Isto sugere que somente cristallitos com pequeno diâmetro contribuem para a luminescência visível do po-Si.

Este pequeno diâmetro para os cristallitos responsáveis pela forte luminescência do po-Si, foi também sugerido pelas medidas de Schuppler e colaboradores [88]. Os autores propõem que o diâmetro médio dos cristallitos envolvidos na luminescência vermelho-laranja é menor que 15 Å .

Outra interpretação para as características apresentadas pela PL, e o desloca-

mento para o azul do espectro de absorção, é a de que o sítio para a geração de fótons é diferente do sítio onde ocorre a recombinação radiativa dos portadores[82].

Existem numerosos trabalhos teóricos em pequenas partículas de Si (cristalitos) [89, 29, 80, 27, 22, 81, 28] com métodos diversos que vão desde hamiltonianas *tight binding*, até métodos de pseudopotenciais semiempíricos. A energia do pico PL em amostras de pequeno diâmetro (veja a figura 4.1(a) e (b)) é muito menor que o *gap* obtido através de cálculos teóricos[81, 27, 25, 80, 90].

A complexidade do problema impede que sejam utilizados métodos *ab-initio* a não ser para partículas muito pequenas (~ 30 átomos). Em geral os estudos não levam em conta a relaxação de geometria, e os cálculos são feitos ou para cristalitos ideais[24, 80] ou para geometrias “estimadas” a partir de dados experimentais para as superfícies hidrogenadas extensas[81], e um cálculo em particular[19] para uma situação criada *ad-hoc* (um defeito superficial) sem qualquer justificativa fundamental. Na quase totalidade, não levam em conta o efeito de relaxação para o estado excitado. O único trabalho, que temos conhecimento, que incluiu efeitos de relaxação da estrutura no estado excitado, é o trabalho de Kumar e colaboradores[27]. Os autores usam uma técnica semiempírica (PM3), que é apropriada para a geometria molecular, porém desaconselhável para a ótica. Os autores obtiveram um Stokes shift de 0.58 eV para uma partícula com 10 átomos de Si. Embora este Stokes shift seja alto não é suficiente para explicar a diferença entre a absorção e a luminescência no po-Si.

Outro efeito muito importante e que deve ser incluído (como vimos nos capítulos precedentes é de relevância fundamental), são os efeitos de correlação. A maior parte dos métodos ignora estes efeitos, já os cálculos dentro da LDA incluem de forma não separável e com os conhecidos problemas para a obtenção do *gap*.

Assim, nos dispuzemos a fazer um estudo minucioso do espectro de absorção e de emissão ótica de pequenas partículas de Si hidrogenadas. Os resultados obtidos serão apresentados neste capítulo.

Simulamos as nanopartículas por aglomerados de átomos de Si na coordenação tetraédrica, com os *dangling bonds* da superfície saturados por átomos de hidrogênio. Para clareza da análise dos resultados construímos partículas de alta simetria, porém investigamos simetrias diferentes (ver figuras 4.2 e 4.3). Assim, estudamos partículas em simetria T_d , centradas em um átomo (Si_5H_{12} , $Si_{17}H_{36}$, $Si_{29}H_{36}$, $Si_{35}H_{36}$, $Si_{71}H_{60}$) e centradas no interstício tetraédrico ($Si_{10}H_{16}$); partículas em simetria D_{3d} centradas no meio de uma ligação ($Si_{26}H_{30}$, $Si_{44}H_{42}$).

Nosso conjunto de ajuste incluiu ligações Si-H somente em sistemas muito pequenos (SiH_4 e SiH_6) portanto antes de comentar nossos resultados para as nanopartículas discutimos a superfície de Si hidrogenada. Escolhemos a superfície $< 111 >$, que simulamos através de aglomerados especiais: construímos uma lastra (“slab”) de Si- $< 111 >$ com duas bicamadas, sendo uma das faces da lastra a superfície saturada por átomos de H, e a face oposta e as laterais saturadas por pseudoátomos de Si, simulando a ligação com o resto do cristal. Utilizamos dois destes nanocristais de superfície, com 50 ($p-Si_{21}Si_{22}H_7$) e 134 átomos ($p-Si_{45}Si_{70}H_{19}$) como representado na figuras 4.4. A otimização de geometria neste caso também é especial, pois impomos condições de simetria de modo a impedir que a superfície fique abaulada (concava ou convexa) por efeito da finitude do aglomerado.

Do ponto de vista experimental, essa superfície é muito bem caracterizada. Higashi e colaboradores [91] em 1990 demonstraram que superfície Si- $< 111 >$ ideal passivada por H, pode ser obtida por tratamento em ácido fluorídrico com elevada concentração de PH e mostra reconstrução 1×1 . Desde então um grande número de trabalhos experimentais[92, 93] foram efetuados.

A superfície $< 111 >$ de silício também foi alvo de muitos estudos teóricos nos últimos 20 anos[94, 95, 96], o que nos permite uma boa comparação de resultados.

A geometria de equilíbrio foi obtida para os dois nanocristais, e o espectro vibracional foi levantado para o nanocristal de 50 átomos. Mostramos na tabela 4.1 os valores para a distância, e o modo de estiramento Si-H, junto aos resultados de Nardelli e colaboradores (obtido com a aproximação LDA) e aos valores experimentais.

$H/Si < 111 >$	distância (Å) Si-H	Estiramento(cm^{-1}) Si-H
Exp.[92]	-	2083
AM1/cristal	1.455	2180
LDA[94]	1.530	2023

Tabela 4.1: Resultados (teóricos e experimentais) para a distância e o modo de estiramento da ligação Si-H para a superfície $< 111 >$ de Si, passivada por H.

Note que obtivemos um valor para o modo de estiramento ligeiramente acima do valor experimental ($\sim 5\%$), porém se recordarmos do processo de parametrização,

Figura 4.2: Representação da partícula de 71 átomos ($Si_{35}H_{36}$). O núcleo (esferas maiores) é composto por átomos de Si em coordenação tetraédrica, átomos de H completam as ligações de superfície.

Figura 4.3: Representação da partícula de 86 átomos ($Si_{44}H_{42}$). O núcleo (esferas maiores) é composto por átomos de Si em coordenação tetraédrica, átomos de H completam as ligações de superfície.

Figura 4.4: Nanocristal utilizado para simular a superfície hidrogenada $\langle 111 \rangle$ do Si, $p\text{-Si}_{45}\text{Si}_{70}\text{H}_{19}$. Temos duas bicamadas de Si, terminada lateralmente e na face inferior por pseudoátomos. A face superficial é saturada por átomos de H.

este deslocamento já havia ocorrido para as moléculas de silano e disilano, ou seja, é carregado de nosso processo de parametrização. Entretanto, a tendência $\nu_{sup} < \nu_{silano}$ é reproduzida a contento.

Passamos agora ao estudo das nanopartículas, que foi realizado com otimização de geometria (AM1/Cristal) permitindo a relaxação de todos os átomos da partícula. Não foi feita nenhuma imposição de simetria neste passo, de forma que as partículas poderiam ter distorcido mas, no estado fundamental, a simetria foi mantida em todos os casos. Verificamos por outro lado que sempre ocorre uma pequena relaxação simétrica, não linear, que provavelmente deve desaparecer para partículas de dimensões maiores. Para a partícula $Si_{35}H_{36}$, por exemplo, a primeira camada de 4 átomos contrai ligeiramente (0.5%), a segunda expande, e se olharmos a última camada, vemos que a partícula expande ligeiramente seu raio ($\sim 1\%$). No geral, consequentemente, a estrutura cristalina é mantida. Desta forma não é surpreendente que partículas relativamente pequenas (~ 30 átomos de Si) já reproduzam as frequências de fônons do Si de *bulk*.

Na figura 4.5 apresentamos o espectro vibracional, das nanopartículas $Si_{35}H_{36}$ e $Si_{44}H_{42}$ (figura 4.2 e 4.3, respectivamente).

Vemos em ambos os casos os picos das vibrações Si-H, modo de estiramento a aproximadamente 2.200 cm^{-1} , modo *bending* (entortamento) entre 570 e 900 cm^{-1} . Vemos ainda na região correspondente às ligações Si-Si que o espectro de fônons já está basicamente reproduzido, estando a última vibração da banda a $540\text{-}544\text{ cm}^{-1}$ (dependendo da partícula), com um deslocamento da ordem de $+4\%$ do fônon ótico a Γ (ver capítulo 3). O deslocamento previsto por um modelo de confinamento quântico puro seria para o vermelho, e atribuímos este deslocamento positivo à relaxação (compressão) ocorrida no núcleo ("core") da partícula que, para partículas desta dimensão, tem peso relativo suficiente. O deslocamento é entretanto muito pequeno mesmo para estas nanopartículas.

Este resultado para o espectro vibracional pode ser relevante em vista da interpretação da réplica de fônons detetada[97] em experimentos de fotoluminescência: Dada a resolução em energia desse tipo de experimentos, a observação de um espaçamento típico de fônons de Si é compatível com uma estrutura do tipo nanopartícula, e de tamanho na região das estudadas aqui ($10\text{-}20\text{ \AA}$).

Em resumo, já para partículas de Si hidrogenadas com diâmetros tão pequenos quanto $10\text{-}20\text{ \AA}$, as propriedades vibracionais apresentam características cristalinas. Neste sentido, as dimensões características inferidas por Schuppler e colaboradores [88] são compatíveis com as frequências de fônons do tipo *bulk* observadas por Calcott e colaboradores[97].

Figura 4.5: Espectro vibracional das nanopartículas $Si_{35}H_{36}$ e $Si_{44}H_{42}$, onde se nota o aparecimento dos modos Si-H, e a banda correspondente aos modos de Si-Si.

4.2 Absorção Ótica de Nanopartículas de Si Hidrogenadas

Para as partículas em sua geometria de equilíbrio, calculamos o espectro de absorção ótica através do ZINDO/Cristal. A correção CI foi feita construindo excitações a partir de estados localizados a cerca de 5 eV abaixo do topo da banda de valência (último estado ocupado, HOMO) e cerca de 3.5 eV acima do fundo da banda de condução (primeiro estado virtual, LUMO); e não incluímos excitações envolvendo dois elétrons, que tem peso insignificante neste caso.

Na figura 4.6 apresentamos o *gap* de energia calculado para as partículas de Si hidrogenadas em função do número de átomos de Si presentes. Graficamos a diferença de autovalores HOMO→LUMO, ou seja, nenhuma correção é incluída; e também incluindo a correção de orbital virtual e finalmente os resultados do cálculo CI.

A partir da figura 4.6 fica claro que, para as partículas menores, a energia de transição ótica associada com efeitos de correlação *não é linear* com o número de átomos de Si, uma vez que esta depende, entre outras coisas, da simetria da partícula envolvida.

Um resultado surpreendente é que as energias de transição obtidas apenas com a correção de orbital virtual são já bastante próximas do resultado final. Isso é importante ao analisarmos os resultados de outros autores, que não incluíram correção CI: uma vez que ela aparentemente não é importante, não seria suficiente para eventuais correções no valor do *gap* obtido. Note-se também que essa é a primeira transição efetivamente, ou seja, não existem transições proibidas a energias mais baixas em nenhum caso.

O resultado mais importante da figura 4.6 é a relação entre o tamanho da partícula e a energia do *gap*. O diâmetro médio das maiores estruturas de Si estudadas aqui é da ordem de 10-20 Å, e correspondem a *gaps* na região ~ 2.5-3.5 eV (a partícula $Si_{44}H_{42}$ com uma transição em 2.95 eV tem um diâmetro médio de ~ 14 Å). Extrapolação destes valores para diâmetros infinitos (figura 4.7), leva a um *gap* de ~ 1.5 eV. Isto indica que, além de efeitos de confinamento quântico, a relaxação da estrutura é muito importante na definição do *gap* destas partículas. Uma vez que efeitos de relaxação no caroço das partículas devem desaparecer após um tamanho crítico, não é razoável extrair dos nossos resultados uma região de diâmetros para partículas que poderiam absorver na região do vermelho-laranja.

Para prosseguir, precisamos mais detalhes sobre a origem de cada pico de ab-

Figura 4.6: Energia calculada para a primeira transição óptica permitida das partículas de Si terminados por H, em função do número de átomos de Si (A simetria e a composição das partículas são descritas no texto.) Triângulos: efeitos de correlação são completamente incluídos através de interação de configurações (CI). Círculos abertos: efeitos de correlação são parcialmente incluídos pela correção de orbital virtual, sobre a transição um-elétron mais relevante para aquela transição ótica (para estas partículas é sempre a excitação $HOMO \rightarrow LUMO$). Círculos cheios: transições de partícula independente entre o HOMO e o LUMO dos estados eletrônicos fundamentais (nenhuma correlação é incluída). As linhas são apenas para facilitar a visão.

Figura 4.7: *Extrapolação do gap de partículas de Si hidrogenadas para partículas de diâmetro infinito, comparadas aos resultados para nanocristais. Vemos que efeitos de relaxação estrutural são importantes, e provocam um aumento considerável na energia do gap.*

sorção, de cada partícula, e se faz necessária uma análise da composição da função de onda determinantal responsável por cada um destes picos. Realizamos este trabalho para cada uma das partículas citadas anteriormente, porém iremos apresentar detalhes do cálculo apenas para as partículas $Si_{35}H_{36}$ e $Si_{44}H_{42}$; resultados para as outras partículas estudadas são equivalentes.

Na figura 4.8 apresentamos os espectros de absorção ótica para as duas partículas. Desta figura podemos constatar, a presença de três picos bem definidos (assinalados por AI, AII e AIII para a partícula menor e PI e PII para a maior).

Figura 4.8: Espectro de absorção ótica das partículas $Si_{35}H_{36}$ e $Si_{44}H_{42}$. Nota-se o deslocamento para o azul do limite de absorção com a diminuição da partícula.

Para uma análise da origem destes picos, nas figuras 4.9 e 4.10 projetamos as funções de onda determinantis em termos de estados de "elétrons" (estados ocupados) e "buracos" (estados virtuais). Note que o eixo horizontal representa apenas a ordem em que aparece o autovalor do orbital molecular em questão (por exemplo, na partícula $Si_{44}H_{42}$ o HOMO é o autovalor 109 e o LUMO o autovalor 110); não reflete a estrutura da Densidade de Estados (DOS) em relação à energia.

Figura 4.9: Composição das funções de onda determinantis, responsáveis pelos três picos mais intensos de absorção da partícula $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$, em termo dos estados de um-elétron.

Figura 4.10: Localização das funções de onda determinantis, correspondentes aos dois primeiros picos de absorção da partícula $Si_{44}H_{42}$, em termo dos estados de um-elétron que a compõem.

Novamente, o caráter de transição quase pura é mantido nos dois primeiros picos de absorção da partícula $Si_{44}H_{42}$ (picos PI e PII na figura 4.10). Deste modo, entende-se porque a correção com a inclusão de efeitos de interação de configurações não é muito importante.

Para o primeiro pico de absorção da partícula $Si_{35}H_{36}$ (pico AI na figura 4.9), a transição ótica envolve uma transição de partícula independente “quase pura” entre o HOMO e o LUMO. Para as próximas transições óticas os efeitos de interação de configurações começam a aparecer, como pode ser visto na figura 4.9.

Para encontrarmos a origem (localização espacial na partícula) das transições óticas, graficamos a distribuição de carga, sobre os átomos-tipo da partícula, dos

estados de um elétron mais relevantes, para cada transição para a partícula $Si_{35}H_{36}$ e é desta forma que fazemos as atribuições constantes na figura 4.9, localizando os picos AI e AII no “core” e o AIII na superfície. Esta análise é mostrada na figura 4.11. Na figura 4.12 apresentamos a localização do HOMO e do LUMO para a partícula $Si_{44}H_{42}$.

Figura 4.11: *Localização espacial dos estados de um-elétron mais relevantes para o espectro de absorção da partícula $Si_{35}H_{36}$: A densidade de probabilidade associada a um átomo em uma camada particular é graficada em função da distância da camada ao centro da partícula.*

Através de um cálculo simples (da soma dos quadrados das componentes orbitais) para as camadas internas da partícula, vemos que estas camadas são responsáveis por $\sim 80\%$ da densidade orbital do HOMO e do LUMO, o que nos permite concluir que a primeira transição ótica para todas as partículas tem carácter

Figura 4.12: Localização espacial do HOMO e LUMO (estados de um elétron) da partícula $\text{Si}_{44}\text{H}_{42}$ em seu estado fundamental (como na figura 4.11).

predominantemente cristalino. Para os próximos picos de absorção, os estados de partícula independente que contribuem para as funções de onda determinantal são estados mais distribuídos na partícula, porém localizados em átomos de Si. A contribuição dos átomos de H é muito pequena e isto ocorre para todos os estados de partícula independente próximos ao topo da banda de valência (~ 5 eV) e ao fundo da banda de condução (~ 4 eV).

Nossos resultados indicam então que as absorções óticas abaixo de 5 eV para estas partículas são originárias de Si, sendo que a primeira exibe um comportamento cristalino. Por outro lado, não se espera que a emissão na região do vermelho-laranja esteja diretamente associada a esta absorção, uma vez isto implicaria em um Stokes-shift demasiado grande.

Assim, nossa conclusão principal até aqui é que tanto os efeitos de confinamento quântico quanto efeitos de relaxação estrutural contribuem para provocar

um deslocamento para o azul muito forte na primeira absorção ótica dessas pequenas partículas, com o resultado final que essa transição se dá na região de 3 eV, muito acima da emissão vermelho-laranja. Essa conclusão está em concordância geral com outros resultados teóricos anteriores [81, 25, 27, 20, 80], entretanto graças à flexibilidade do nosso procedimento pudemos ganhar uma visão mais clara dos processos de absorção ótica.

Em particular, temos como dado determinante o fato de que a primeira absorção é, na prática, uma transição de um elétron, ou seja, o primeiro estado excitado é bem representado por uma função determinantal em que um elétron é retirado do HOMO (tridegenerado) e colocado no LUMO (degenerescência simples). Esse dado é importante pois nos permite, a um tempo suspeitar, e a outro calcular uma possível relaxação no estado excitado, que descrevemos a seguir.

4.3 Espectro de Emissão de Pequenas Partículas de Si Hidrogenadas

O nosso resultado nos levou então a calcular a melhor geometria para o primeiro estado excitado, alcançado através da primeira absorção ótica. Com o uso da aproximação AM1/Cristal permitimos a relaxação da partícula no estado excitado, para a sua configuração de mínima energia. Novamente, iremos discutir em detalhes os resultados para apenas uma partícula, $Si_{44}H_{42}$, pois os resultados para as demais são similares.

Nossos resultados indicam a ocorrência de uma distorção espontânea, pela qual dois átomos de Si externos, adjacentes cada um ligado a apenas um átomo de H aumentam significativamente a sua distância relativa, enquanto as distâncias destes átomos a outros átomos (mais internos) de Si permanece quase inalterada; ao mesmo tempo, um dos átomos de H (ligado a um dos átomos de Si onde houve a distorção) se move para formar uma "ponte" e reforçar a ligação entre os dois átomos de Si, enfraquecida devido à distorção.

Esta é uma distorção altamente localizada. Na figura 4.13 (b) apresentamos a geometria para o anel de Si envolvendo a distorção, no estado excitado, e para efeitos de comparação apresentamos também na figura 4.13 (a) a geometria deste mesmo anel no estado fundamental.

Para analisarmos a perturbação provocada na região distorcida, apresentamos na tabela 4.2 o índice de ligação (*Bond Index*) do átomo numerado como 2, na

Figura 4.13: (a) Representação de um anel de silício sem distorções (estado fundamental) e (b) anel de silício com a distorção de uma das ligações entre dois átomos de silício (estado excitado). Resultado para a partícula $Si_{44}H_{42}$. Note o movimento (bending) de um átomo de hidrogênio (1), e o afastamento dos átomos de Si (2 e 3). As ligações não mostradas são todas a outros átomos de Si.

figura 4.13 (b), com os seus primeiros vizinhos, e com o átomo de hidrogênio que acompanha a distorção (destacado com o número 1 na figura 4.13 (b), tanto na configuração de estado fundamental como de estado excitado, e as distâncias de ligação.

Ligação	Estado fundamental		Estado excitado	
	Índice	distância	Índice	distância
$Si_5 - Si_3$	0.914	2.351	0.854	2.365
$Si_3 - Si_2$	0.919	2.367	0.398	2.634
$Si_4 - Si_2$	0.923	2.363	0.935	2.310
$Si_3 - H_1$	0.008	3.184	0.541	1.546
Si_2H_1	0.956	1.476	0.392	1.673

Tabela 4.2: Índice e distâncias de ligação entre os átomos mais afetados pela formação da ponte Si-H-Si. Numeração de acordo com a figura 4.13.

A partir da tabela 4.2 fica claro que o átomo de H continua ligado ao átomo de Si, mesmo que fracamente, a também que ainda existe ligação direta entre os dois átomos de Si afetados pela ponte. Este resultado demonstra que a distorção no estado excitado ocorre naturalmente e não é necessário "criar" um defeito *a priori* (remoção de H) como foi proposto por Allan e colaboradores[19].

Não podemos excluir a possibilidade que exista uma pequena barreira à distorção, no caso mais geral, entretanto a degenerescência do HOMO (que existe desde as partículas menores até o próprio cristal) é propícia à ocorrência de distorção.

Uma vez encontrada a geometria de equilíbrio para a partícula, no estado excitado, calculamos novamente o espectro ótico, usando o ZINDO/Cristal, cujo resultado esta apresentado na figura 4.14 (nesta mesma figura, para efeitos de comparação, apresentamos também o espectro de absorção).

Na figura está o espectro completo das primeiras transições óticas nessa geometria distorcida, e chamaremos a esse espectro, por facilidade, de espectro de emissão. É conveniente lembrar que estamos simulando a relaxação da partícula a partir do primeiro estado excitado, assim na realidade apenas os primeiros picos (dois, EI e EII para esta partícula) são relevantes, uma vez que somente a partir dali uma partícula excitada através da primeira absorção (PI ou PII) poderia decair radioativamente (um terceiro pico EIII pode também estar relacionado ao primeiro estado

excitado, mas apresenta um deslocamento para o azul e a partícula dificilmente mostrará essa emissão).

Comparando os dois espectros óticos, podemos perceber que houve uma drástica modificação entre o estado excitado e o estado fundamental, principalmente no que se refere à localização em energia da primeira absorção e da primeira emissão.

Figura 4.14: Espectros de absorção (a) e emissão ótica (b) da partícula $Si_{44}H_{42}$.

Para uma análise das transições óticas de estados excitados procedemos da mesma maneira que no caso do estado fundamental. Na figura 4.15 apresentamos a localização das funções de onda determinantes responsáveis pelas duas primeiras emissões óticas (assinaladas na 4.14 como EI e EII).

A partir da figura 4.15 constatamos que duas transições mais baixas não são mais transições entre "configurações puras" (como ocorria para a primeira absorção ótica) mas envolvem principalmente uma forte mistura de duas transições de um elétron ($HOMO \rightarrow LUMO$) e ($HOMO \rightarrow LUMO+1$). Assim, se para a primeira ab-

Figura 4.15: Composição das funções de onda determinantis responsáveis pelos dois primeiros picos de emissão da partícula $\text{Si}_{44}\text{H}_{42}$ em termos dos estados de um-elétron.

sorção ótica, os efeitos de interação de configurações não exerciam uma forte influência, para obter a energia das duas primeiras emissões óticas este procedimento é de fundamental importância.

A distribuição espacial dos estados de um elétron mais relevantes, que compõem as funções de onda determinantes responsáveis pelos dois primeiros picos de emissão (neste caso o HOMO o LUMO e o LUMO+1), estão apresentados na figura 4.16.

Figura 4.16: Localização espacial dos estados de um elétron mais relevantes para a emissão ótica da partícula $Si_{44}H_{42}$ (como na figura 4.11).

Podemos constatar que, enquanto o LUMO ainda mantém sua localização nos átomos do caroço da partícula, como ocorre no estado fundamental [compare figuras 4.10 (b) e 4.16 (b)], o HOMO, originalmente tri-degenerado ($a_1 + e$), se desdobra e o mais alto estado ocupado está fortemente localizado nos átomos de Si envolvidos na distorção [fig 4.16 (a)]; o segundo orbital virtual, que no estado fundamental se localizava em átomos de Si do caroço da partícula, agora é também localizado

nos mesmos átomos de Si que tiveram uma de suas ligações distorcidas [compare as figuras 4.10 (c) e 4.16 (c)].

Encontramos um terceiro pico de emissão bastante intenso (assinalado como EIII na figura 4.14) ao redor de ~ 3.05 eV que deriva de uma transição quase “pura” remanescente da absorção HOMO-LUMO original; sua energia está um pouco deslocada para valores mais altos de energia (deslocamento para o azul) com respeito à absorção, o que ocorre devido a uma interação com as transições de mais baixa energia.

Convém mencionar que uma configuração metaestável para o estado excitado foi encontrada, que corresponde a uma relaxação global da partícula (do tipo modo de respiração); A diferença de energia total entre estas duas configurações excitadas é grande, de ~ 1 eV. Com a partícula nesta configuração metaestável encontramos um Stokes-shift de ~ 0.2 eV.

Resumindo, sem envolver estados extrínsecos[13] encontramos[98] uma relaxação estrutural para as partículas em seus estados excitados, que introduz modificações drásticas no espectro ótico. Nessa configuração as transições de mais baixa energia envolvem estados localizados ao redor de átomos de superfície que tiveram uma de suas ligações distorcidas, e isto coexiste com o “caracter cristalino” das ligações de Si no interior da partícula.

Acreditamos que as novas transições, localizadas agora a energias mais baixas, são suficientemente intensas para serem as responsáveis pelo espectro de emissão do po-Si.

Por fim podemos dizer[98] que este mecanismo aqui proposto por nós, é completamente compatível com o modelo de nanocristais para o po-Si.

Capítulo 5

Efeitos da Oxidação de Superfície

5.1 Introdução: Incorporação de oxigênio em Superfícies de Si

Um longo debate vem se desenvolvendo em torno da importância da superfície nas propriedades óticas do po-Si. A hipótese inicial [99, 100, 11] de que a PL seria devida à presença na superfície de espécies estranhas ao cristalito, como polisilanos ou siloxano, já foi descartada e inclusive vimos no capítulo anterior que a luminescência no vermelho/laranja pode ter origem na própria superfície ideal de nanopartículas hidrogenadas. Entretanto, mesmo se não necessária, a presença de oxigênio é uma constante em amostras expostas ao ar. Além disso, como vimos, a PL é gerada na superfície, assim é importante entender qual a influência do O na superfície das nanopartículas, e é isto o que faremos a seguir.

Do ponto de vista experimental, dada a importância da interface Si/SiO_2 para a tecnologia de dispositivos, existe uma literatura ampla sobre a oxidação de superfícies de Si. O interesse natural pelo efeito da oxidação sobre as propriedades óticas do po-Si motivou também ali grande esforço experimental. Do ponto de vista teórico, apesar da dificuldade do estudo, também existem (poucos) trabalhos anteriores. Muitos dos estudos anteriores entretanto foram dedicados ou à incorporação na superfície $\langle 111 \rangle$ limpa (Veja o trabalho de Oshiro e colaboradores[101] e as referências ali contidas) ou a complexos mais semelhantes ao siloxano e siloxeno mais propriamente ditos [102, 37] e o estudo em particular de Mazzone[103] foi feito para estudar diretamente a influência do oxigênio em “clusters” de silício hidrogenados, mas ali tratando-se de *clusters* de Si puro, que não mantém a coordenação tetraédrica.

Iniciamos nosso estudo pela superfície de Si $\langle 111 \rangle$ hidrogenada, que tem sido usada como paradigma para estudar o po-Si[82], inclusive por sua semelhança, quando totalmente oxidada, ao siloxano[100]. Uma característica conhecida[82] é que a influência do oxigênio depende do sítio de incorporação. Mostramos na figura 5.1 esquemas da incorporação de oxigênio na H-Si $\langle 111 \rangle$. Nota-se que no caso intersticial podem-se formar “ilhas” em torno de um átomo de Si de superfície, hipótese esta levantada por Borghesi e colaboradores[104] para explicar o processo inicial de oxidação e sua desordem.

Nossa simulação consiste em introduzir um ou mais átomos de oxigênio nos nanocristais utilizados para simular a superfície H-Si $\langle 111 \rangle$: contendo 50 (p- $Si_{21}Si_{22}H_7$) e 134 átomos (p- $Si_{45}Si_{70}H_{19}$). Estes nanocristais já foram descritos no capítulo anterior.

Figura 5.1: Representação da incorporação de oxigênio na superfície $\langle 111 \rangle$ de Si passivada por H: em cima, à direita, terminação Si-H, superfície limpa, à esquerda, oxigênio como hidroxila, Si-OH, em baixo, oxigênio subsuperficial Si-O-Si isolado, à direita, ilha com 2 Si-O-Si.

Introduzimos átomos de oxigênio nos sítios intersticiais entre o átomo de Si central da superfície e os seus primeiros vizinhos (localizados na primeira camada interna à superfície). Alternativamente, introduzimos um átomo de oxigênio na ligação Si-H central, formando assim uma ligação do tipo Si-OH (hidroxila). O cálculo de energia total (utilizando o nanocristal de 134 átomos e otimizando a superfície e as duas primeiras camadas) mostrou que a formação da ligação Si-OH é desfavorecida em relação à incorporação sub-superficial na forma Si-O-Si, com diferença de energia total de ~ 0.39 eV. Esse resultado está em confronto com resultados de Oshiro e colaboradores[101] para a superfície $Si < 111 >$ não saturada por H. À parte a diferença de superfícies, os resultados de Oshiro e colaboradores foram obtidos utilizando a aproximação MNDO original, que, sustentamos, não pode reproduzir corretamente ambientes de Si em coordenação tetraédrica (os próprios autores consideram o resultado duvidoso; a diferença de energia encontrada por eles é de ~ 0.3 eV). Nossos resultados indicam claramente a preferência pelo sítio sub-superficial, e assim incluiremos essa configuração quando estudarmos as nanopartículas.

Essa preferência pela configuração intersticial Si-O-Si foi também observada por Pedersen e colaboradores[102] no estudo dos sistemas siloxenicos/siloxanicos. Mostramos na figura 5.2 duas das estruturas estudadas pelos autores, que investigamos também através do nosso método. Ambas as estruturas tem estequiometria Si_2OH_4 , e a mudança é apenas estrutural.

O cálculo de Pedersen e colaboradores é realizado dentro do formalismo LDA com pseudopotencial de troca-correlação de tipo Ceperley-Alder, usando expansão das funções de onda em gaussianas, e é feito para sistemas finitos. A otimização de geometria é feita pelas forças de Hellman-Feynman, e os autores incluem também correções de gradiente generalizadas ao termo de correlação. Comparamos na tabela 5.1 os resultados por eles obtidos, referentes à diferença de energia total entre as duas estruturas, com os resultados obtidos neste trabalho através do AM1/Cristal. Vemos que nossos resultados concordam muito bem, com a diferença entre nossos valores e os valores LDA+GGA de apenas 0.06 eV por átomo de oxigênio incorporado.

Além disso, calculamos as frequências de vibração para os defeitos de superfície, que mostramos na tabela 5.2 juntamente com os resultados experimentais. Incluímos já resultados obtidos para a oxidação de superfície das nanopartículas que serão discutidas adiante. Os resultados são para o modo de estiramento Si-H na presença de oxigênio.

Vemos que comparando os nossos resultados aos resultados experimentais de

Figura 5.2: Representação das estruturas (siloxenica e siloxanica) estudadas por Pedersen e colaboradores[102] e pelo nosso trabalho. As esferas menores representam átomos de hidrogênio, as intermediárias átomos de oxigênio, e as maiores átomos de silício.

Método	LDA	LDA+GGA	AM1/Cristal
$\Delta E/O$ (eV)	0.40	0.44	0.50

Tabela 5.1: Estabilidade da estrutura H-Si-O-Si-H (oxigênio no esqueleto) em relação à estrutura hidroxilada H-Si-Si-OH, para as moléculas $Si_6O_3H_{12}$ (ver figura 5.2 anterior) obtidos por diferentes métodos: LDA e LDA+GGA [102] e AM1/Cristal deste trabalho. A estabilidade é media em ganho energético (em eV) por átomo de oxigênio

Atribuição do Modo		Exp. (cm^{-1}) [105, 104]	Este Trabalho
S	$Si_3 - SiH$	2087	2180
P	$Si_3 - SiH$	2087	2182
S	$Si_2O - SiH$	2110	2192
P	$Si_2O - SiH$	2136	2248
S	$SiO_2 - SiH$	2220	2247
S	$O_3 - SiH$	2270	2309
P	$Si_2H - SiH$	2116	2205

Tabela 5.2: Resultados experimentais (de acordo com a atribuição dos autores) da frequência de vibração de compostos moleculares envolvendo Si, H e O na superfície de Si < 111 > hidrogenada (S) e de amostras de po-Si (P) em comparação com os resultados obtidos neste trabalho utilizando o AM1/Cristal (ver texto).

Borghesi e colaboradores [104] encontramos uma ótima concordância para o deslocamento para energias mais altas quando da incorporação de oxigênio.

Para investigarmos a possível formação de ilhas de oxigênio, utilizamos o nanocristal de 134 átomos e para as configurações $Si_2O - SiH$, $SiO_2 - SiH$ e $O_3 - SiH$, otimizamos a geometria ao redor da região central da superfície (primeiros e segundos vizinhos dos átomos de oxigênio).

Para obtermos o ganho de energia pela formação de ilhas calculamos a diferença de energia entre nanocristais diferentes, mas mantendo o número total de constituintes. Por exemplo para encontrarmos o ganho de energia para a formação de uma ilha com dois átomos de O ($SiO_2 - SiH$) comparamos a energia total do

Átomos de O (n)	Ganho de Energia ($E_n - E_0$) (eV)	Formação de ilhas	Ganho de Energia (eV)
1	319.77	-	-
2	640.78	$(E_2 + E_0 - 2E_1)$	1.25
3	962.93	$(E_3 + 2E_0) - (E_1 + E_2 + E_0)$	2.39
3	962.93	$(E_3 + 2E_0) - 3E_1$	3.64

Tabela 5.3: Energia de incorporação de átomos de O subsuperficiais formando ilhas em torno de um átomo de Si de superfície.

nanocristal com a ilha, somada à energia total do nanocristal sem a presença de O, com a energia total de dois nanocristais contendo um átomo de O cada. Simulamos desta forma a diferença de energia para a incorporação de dois átomos de oxigênio em duas situações distintas: formando uma ilha de dois átomos, ou como defeitos isolados. Os resultados para o ganho de energia devido a formação de ilhas estão apresentados na tabela 5.3.

Os resultados da tabela 5.3 mostram que há uma clara tendência nas energias totais do defeito para a formação de “clusters” de átomos de O, o que nos permite dizer que os estágios iniciais da oxidação da superfície $\langle 111 \rangle$ de Si procedem por formação de ilhas.

Este resultado tem uma relevância própria, independentemente de sua aplicação ao estudo de po-Si, pois indica a origem da excepcional rugosidade da interface Si/SiO_2 .

Para este trabalho em particular, nos levou a incluir entre as partículas oxidadas configurações envolvendo também mais de um átomo de oxigênio em vizinhança próxima.

No capítulo anterior apresentamos o estudo de absorção e emissão ótica de pequenas partículas de Si hydrogenadas. Neste capítulo iremos repetir este mesmo estudo para partículas de Si oxi-hydrogenadas, ou seja, com O e H presentes na superfície.

Apresentamos os resultados somente para as configurações obtidas a partir da oxidação da partícula $Si_{35}H_{36}$. Resultados para as demais são similares.

Introduzimos assim átomos de O formando as diferentes ligações químicas com os átomos de Si e H comentadas acima: ligações do tipo Si-OH, O intersticial isolado e formando ilhas (moléculas) de SiO_2 . Além disso investigamos também a influência

da corrosão (etching) da partícula por oxigênio atômico, pela substituição de um grupo SiH_2 de superfície por um único átomo de O. Chamamos essa configuração de O substitucional.

5.2 Absorção Ótica de Nanopartículas Fracamente Oxidadas

Nosso estudo da oxidação das nanopartículas se restringiu à algumas configurações de oxidação de superfície. Em particular, procuramos manter intacto o “core” da partícula, oxidando preferencialmente os sítios mais externos. Não chegamos em nenhum caso a alguma configuração onde se pudesse afirmar que temos uma camada de SiO_2 na superfície. Lembramos que para essa partícula $Si_{35}H_{36}$, dos 35 átomos de Si apenas os 5 átomos centrais não tem nenhuma ligação com átomos de hidrogênio; na próxima camada (a terceira com 12 átomos) cada átomo já tem um átomo de H vizinho, assim como a seguinte (quarta camada com outros 12 átomos), e na camada mais externa, de seis átomos de Si, cada um se liga a 2 átomos de H. A oxidação foi estudada, em praticamente todos os casos, na quinta ou entre a quarta e a quinta camadas, com um máximo de 12 átomos de oxigênio (muito longe portanto da possível incorporação). Devido ao pequeno tamanho da partícula, a incorporação em grau elevado poderia mascarar os resultados (o “core” efetivo ficaria muito reduzido) e optamos por analisar o efeito quase individual do oxigênio sobre a absorção e emissão ótica dos sistemas.

Dado o grande número de estudos sobre a incorporação de oxigênio na forma de grupos hidroxila, iniciamos a discussão por este tipo de oxidação. Existem resultados teóricos anteriores sobre as propriedades óticas decorrentes da hidroxilação de superfícies [82] e fios [106] de Si, e também para as estruturas siloxenicas discutidas acima, finitas [102] (Si_6H_{12} versus $Si_6O_3H_{12}$) e infinitas [102, 107] (bicamadas com estequiometria Si_2H_2 versus Si_2OH_2 ou $Si_2O_2H_2$).

O resultado comum a todos os estudos é que a hidroxilação provoca um fechamento do *gap*, com um efeito maior sobre o fundo da faixa de condução. Comparamos na tabela 5.4 os resultados para as estruturas siloxenicas de Pedersen e colaboradores [102], Van de Walle e Northup [107], e os obtidos neste trabalho. Os resultados de Van de Walle e Northup são para o *gap* de quasipartícula com correção de autoenergia (GW), já os resultados de Pedersen e colaboradores são para a diferença LDA de autovalores HOMO→LUMO, que também inclui correlação isotrópica. Os

Estrutura	LDA+GW[107]	LDA simples[102]	ZINDO/Cristal
H-Si-Si-H (infinita)	2.75	-	-
H-Si-Si-OH (infinita)	1.7 ± 0.3^a	1.2	-
H-Si-Si-H (Si_6H_{12})	-	5.80	5.66
	-		5.44 ^b
H-Si-Si-OH ($Si_6H_6(OH)_6$)	-	4.25	4.90
	-		4.59 ^b

Tabela 5.4: Gap de energia (em eV) obtido para estruturas siloxenicas (ver figura da seção anterior) por diferentes métodos teóricos; Notar o fechamento do gap causado pela hidroxilação previsto por todos os modelos.

(a) correção GW estimada a partir do resultado para a bicamada Si-H.

(b) transição proibida.

nossos resultados são para o cálculo CI, sendo os valores entre parênteses para a primeira transição ótica, que é proibida (não tem força de oscilador). Apesar da diferença entre os métodos, fica evidente o efeito de fechamento do *gap*, que a primeira vista poderíamos esperar também no caso das partículas.

Mostramos na figura 5.3 a geometria da partícula com 12 grupos OH e podemos primeiramente perceber que não ocorreu grandes distorções do “core” quase cristalino. O espectro de absorção ótica para as configurações com 1, 2 e 12 grupos hidroxila esta apresentado na figura 5.4.

Vemos que com oxidação em apenas um sítio (1 e 2 grupos OH) a primeira absorção praticamente não é afetada, a menos de uma perda pequena de intensidade (força de oscilador). A mesma tendência é seguida para 4 ou 6 grupos OH, com uma quebra mais notável de simetria implicando em maior alargamento do pico de absorção. A presença dos grupos OH tem ação mais forte sobre o pico AII, que também deriva da região de caroço, mas se alarga muito mais com a presença de grupos superficiais, perdendo com isso intensidade no máximo a ponto de quase não ser visto com 2 grupos OH. A simetria da partícula pode restaurar esse pico, como vemos quando da incorporação de 12 grupos hidroxila.

Para a partícula com 12 grupos OH pela primeira vez a primeira absorção é uma transição proibida, e temos um pequeno deslocamento para o vermelho. Essa perda de força de oscilador não é decorrente de simetria, uma vez que a transição proibida é também do tipo geral $T \rightarrow A$, é primariamente uma transição de um-

elétron HOMO→LUMO, como vemos na figura 5.5. Vemos entretanto (figura 5.6) que o HOMO nesse caso é “puxado” para os átomos de Si superficiais, pela oxidação, enquanto o LUMO continua tendo um caráter de “core”.

Figura 5.3: Representação gráfica da partícula $Si_{35}H_{36}$ com incorporação de 12 grupos hidroxila superficiais.

Figura 5.4: Efeito sobre a absorção ótica da hidroxilação dos átomos de Si mais externos à partícula: em (a) repetimos para comparação a absorção da partícula apenas hydrogenada, em (b) com um grupo hidroxila, em (c) com dois grupos ligados a um mesmo átomo de Si, e em (d) temos a configuração da figura anterior (12 grupos hidroxilas). A flecha indica a energia da primeira transição proibida.

Figura 5.5: Composição das funções de onda determinantis correspondentes à primeira absorção ótica da partícula $Si_{35}H_{24}(OH)_{12}$ com 12 grupos hidroxila na superfície (camada mais externa), em termos de estados de um-elétron.

Figura 5.6: Localização espacial dos estados de um-elétron mais relevantes para o espectro de absorção das nanopartículas com grupos hidroxila na superfície.

Vamos reencontrar a absorção AII, no caso da partícula com 12 OH, logo acima da primeira transição, com um forte deslocamento para o vermelho (pico $\tilde{A}II$). Esse pico mantém um caráter de transição quase pura (HOMO-1) $\rightarrow$ (LUMO+1), e o deslocamento de energia ocorre já a nível de partícula independente, por um efeito claro da presença dos grupos superficiais, mas indireto (não temos contribuição de átomos de O a estes estados, como vemos na figura 5.6). O estado LUMO+1 vem diretamente de um estado que estava a energias muito mais altas (antigo estado 93 na partícula sem a presença dos grupos OH) mas desce relativamente aos outros no caso da oxidação.

O estado mais afetado pela incorporação de grupos OH superficiais é o HOMO,

Figura 5.7: Representação gráfica das partícula $Si_{35}H_{36}$ com incorporação de 2 átomos de O subsuperficiais, separados e formando uma “molécula” de SiO_2 .

mas em energias temos um deslocamento substancial tanto do HOMO quanto do LUMO (maior) e LUMO+1. O *gap* de um elétron fecha em torno de ~ 0.3 eV, com maior influência em energia do fundo da “faixa de condução”. Entretanto, após inclusão de correlação, vemos que o efeito geral é muito pequeno.

Passemos agora ao caso de incorporação subsuperficial, que vimos ser o mais provável no caso real. Mostramos na figura 5.7 a geometria de duas nanopartículas com átomos de O subsuperficial em duas configurações distintas: isoladas ($2O_{int}$) e ligadas a um mesmo átomo de Si superficial (SiO_2). Estudamos também casos com maior grau de oxidação (até 12 átomos incorporados subsuperficialmente à camada mais externa).

Figura 5.8: Efeito sobre a absorção ótica da incorporação de oxigênio subsuperficial à camada mais externa da partícula: em (a) repetimos para comparação a absorção da partícula limpa, em (b) com saturação da última camada, em (c) e (d) com dois átomos de O separados na superfície e ligados ao mesmo átomo de Si, como mostra a figura anterior.

Mostramos na figura 5.8 o espectro de absorção para as estruturas com 2 e 12 átomos de oxigênio. Notamos o alargamento abrupto e perda de intensidade do primeiro pico, entretanto sem alteração significativa do limiar de absorção.

Figura 5.9: Composição das funções de onda determinantis correspondentes à absorção ótica da partícula $\text{Si}_{29}(\text{SiO}_2)_6\text{H}_{36}$ com 6 compostos SiO_2 em termos de estados de um elétron.

Na figura 5.9 graficamos a composição das funções de onda determinantis responsáveis pelos primeiros picos de absorção ótica da partícula com 12 átomos de O subsuperficiais. Novamente a primeira transição é HOMO→LUMO, apenas há um deslocamento do antigo HOMO, que neste caso não perde o caráter cristalino como podemos ver na figura 5.10.

Figura 5.10: Localização espacial dos estados de um-elétron mais relevantes para o espectro de absorção ótica da nanopartícula $Si_{29}(SiO_2)_6H_{36}$.

Os estados HOMO-1 e HOMO são ainda característicos de “core”, assim como o LUMO, e a primeira banda (picos I e II) é derivada dessas transições [(HOMO-1)+HOMO→LUMO] com mistura de configurações mais acentuada, mas sem envolver os estados de superfície como HOMO-4. Entretanto, cabe notar que temos de novo uma transição proibida, envolvendo um estado que é puxado para a superfície, que só se mostra claramente com a simetria restaurada pela incorporação de 12 átomos subsuperficiais.

Nossa próxima simulação, de corrosão superficial (ver representação na figura 5.11), produz resultados muito semelhantes como visto na figura 5.12. O maior efeito é ainda de desdobrar e diminuir a intensidade do primeiro pico de absorção, e afetar drasticamente o pico AII. De novo nesse caso, com a restauração de simetria causada pela corrosão completa da última camada da partícula, aparece uma transição proibida pouco abaixo de 3 eV.

Aqui a dimensão efetiva da partícula sofreu uma pequena redução, e o HOMO

Figura 5.11: Representação gráfica das partículas $Si_{35}H_{36}$ com corrosão por oxigênio: (a) oxigênio corroendo a última camada da superfície e (b) oxigênio corroendo a camada anterior a superfície.

Figura 5.12: Efeito sobre a absorção ótica da corrosão de grupos SiH_2 por oxigênio na camada mais externa da partícula, em (b) e (c). A flecha indica a energia da primeira transição proibida. Em (a) repetimos para comparação a absorção da partícula limpa. Em (d) a corrosão é mais profunda (ver a figura anterior) causando uma quebra acentuada de simetria.

Figura 5.13: Composição das funções de onda determinantis, correspondentes aos primeiros picos do espectro de absorção da partícula com corrosão de 6 grupos SiH_2 de superfície, em termos de estados de um-elétron.

sofre mudança de caráter (ver figura 5.14). Desta vez tanto a primeira banda quanto a transição proibida tem uma característica de mistura de configurações (ver figura 5.13), sendo claro que a transição que tem contribuição de HOMO é a proibida.

Comparando os três tipos de oxidação, para as partículas com 12 átomos de O incorporados (12 OH, 5.4(d), 6 (SiO_2) 5.8 (b)) e com corrosão dos 6 átomos de Si externos (figura 5.12 (c)), vemos que o maior efeito quanto ao gap é causado pelo O subsuperficial, e é ainda bastante pequeno.

Figura 5.14: Localização espacial dos estados de um-elétron mais relevantes para o espectro de absorção da partícula com corrosão por 6 átomos de O.

É realmente notável a pouca sensibilidade que encontramos para a absorção ótica dessa partícula à oxidação da superfície, ao menos no que diz respeito à primeira absorção. Inclusive quando a corrosão atinge uma região um pouco mais central (ver figura 5.11 (b) com o espectro de absorção na figura 5.12 (d)) além do efeito de reduzir drasticamente toda a intensidade de absorção na região super-limiar, temos o deslocamento e redução do primeiro pico. Entretanto, em nenhum caso é detectado o deslocamento para o azul da primeira transição: ao contrário, existe um pequeno deslocamento para o vermelho.

Podemos atribuir isto ao fato de termos em todos os casos (com uma única exceção) perturbado apenas as camadas mais externas, deixando assim o “core” da partícula (região quase cristalina) praticamente intacto. Como a absorção se dá no “core”, essas perturbações não afetam essa propriedade.

5.3 Emissão Luminescente de Partículas de Si-H fracamente oxidadas

Da mesma forma que para as partículas limpas, estudamos as propriedades de decaimento radioativo dessas partículas oxidadas. Uma vez que a alta simetria das partículas completamente oxidadas coloca uma transição proibida abaixo do limiar de absorção, e considerando ainda que é interessante conhecer o comportamento para situações de simetria mais baixa e onde o papel do oxigênio possa ser individualizado, estudamos apenas as partículas com ataque a um sítio de Si: partícula com dois grupos hidroxila ($Si_{35}H_{34}(OH)_2$) ligados a um mesmo átomo de Si; partícula com um átomo de O subsuperficial ($Si_{35}OH_{36}$); e corrosão de um "canto" SiH_2 ($Si_{34}OH_{34}$).

Em todos esses casos, a primeira transição é permitida e tem caráter de transição "quase pura" (HOMO→LUMO). Lembramos que quase sempre existe perturbação do HOMO, mas o LUMO permanece inalterado. Simulamos agora essa transição excitônica, e calculamos com o AM1/Cristal as propriedades estruturais do estado excitado, com relaxação completa de todos os átomos da partícula.

Mostramos nas figuras 5.15 e 5.16 a geometria de estado excitado obtida para essas nanopartículas oxidadas, comparadas à partícula limpa. Podemos notar dois pontos importantes. Em primeiro lugar, a configuração de ponte Si-H-Si continua a ser espontaneamente criada no estado fotoexcitado; em segundo lugar, o defeito fotocriado é atraído pela distorção já existente próxima ao sítio de oxidação. Ou seja, a ponte é criada envolvendo um átomo de Si primeiro vizinho a um átomo de O, no "canto" corroído (partícula $Si_{34}OH_{34}$), ou segundo vizinho ao átomo de O no caso das outras duas partículas.

Confirma-se assim nossa previsão de que a "rugosidade" da superfície atrai ou propicia esse defeito fotocriado.

Analizamos agora o efeito sobre a energia da luminescência esperada, picos I e II na figura 5.17. Dada a semelhança geral do impacto da fotoexcitação, não é de estranhar o fato de que os espectros sejam quase idênticos entre si, incluindo o caso da partícula limpa. Lembramos novamente que a parte alta do espectro não é causadora de luminescência, já que a partícula distorce sob o efeito da excitação na primeira linha do espectro de absorção.

Figura 5.15: Representação gráfica das partículas $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$ no estado excitado: (a) limpa e (b) com dois grupos hidroxila. Notar o defeito fotocriado, a ponte Si-H-Si, no canto inferior direito das figuras.

Figura 5.16: Representação gráfica das partículas $Si_{35}H_{36}$ no estado excitado: (a) com um átomo de O subsuperficial e (b) com corrosão de um grupo SiH_2 de superfície. Notar o defeito fotocriado, a ponte Si-H-Si, no canto inferior direito das figuras.

Figura 5.17: Espectro de emissão (região baixa) das nanopartículas de Si hidrogenadas: (a) limpa; (b) com incorporação de dois grupos hidroxila; (c) com um átomo de O subsuperficial e (d) substitucional, corrosão de um grupo SiH_2 de superfície. Veja as duas figuras anteriores para a geometria do estado excitado.

A semelhança entre os espectros deriva da extrema localização da transição sobre os átomos da ponte Si-H-Si. Mostramos primeiramente na figura 5.18 a composição da transição para as três partículas, e incluímos os resultados para a partícula limpa. Registramos novamente a interação de configurações entre LUMO e LUMO+1. Ao analisarmos esses estados, na figura 5.19, constatamos novamente a concentração, sobre os átomos do defeito, do HOMO e do LUMO+1.

Figura 5.18: Composição das funções de onda determinantis responsáveis pelos dois primeiros picos de emissão da nanopartícula em termos de estados de um elétron: (a) partícula $Si_{35}H_{36}$ limpa; (b) com dois grupos hidroxila de superfície; (c) com um átomo de O subsuperficial e (d) com corrosão de um grupo SiH_2 de superfície por um átomo de O.

Figura 5.19: Localização espacial dos estados de um elétron mais relevantes para a emissão ótica da partícula. Em (a) partícula $Si_{35}H_{36}$ limpa; (b) com dois grupos hidroxila de superfície; (c) com um átomo de O subsuperficial e (d) com corrosão de um grupo SiH_2 de superfície por um átomo de O.

Resumindo nossos resultados para a luminescência de partículas fracamente oxidadas, vemos que o defeito superficial de ponte Si-H-Si continua sendo fotocriado, em sítios próximos ao átomo de oxigênio incorporado, e mantém as características principais exibidas no caso da partícula limpa.

A análise do espectro de emissão nos indica principalmente que a energia da luminescência é fracamente afetada pela presença de átomos de O na superfície. Podemos discernir um pequeno deslocamento para o vermelho no caso da incorporação de grupos hidroxila, e um deslocamento para o azul mais considerável (~ 0.3 eV) no caso da corrosão.

Podemos especular a partir destes resultados que o maior efeito da oxidação é a supressão de sítios para a fotocriação de defeitos, uma vez que a presença do átomo de O entre os átomos de Si claramente proíbe a formação da ponte. Com a supressão dos sítios, a intensidade da luminescência vermelho-laranja necessariamente diminui.

Capítulo 6

Conclusões

Apresentamos neste trabalho um procedimento para o estudo de propriedades estruturais e óticas de sistemas semicondutores complexos, tais como defeitos pontuais, no volume ou em superfícies e interfaces, reconstruções e assim por diante. Este procedimento destina-se principalmente a sistemas onde uma ampla gama de configurações diferentes deva ser estudada, e por consequência o uso de métodos *ab initio* está fora de questão. Para tal, fomos buscar métodos de simulação entre as técnicas semiempíricas da Química Quântica, que têm demonstrado enorme sucesso na descrição das propriedades moleculares.

A simples “apropriação” destas técnicas para aplicação em sistemas semicondutores tem tido sucesso apenas moderado, mas este trabalho mostrou que isto se deve ao fato de que as parametrizações originais das técnicas consideradas não incluem, com peso relevante, os sistemas de coordenação tetraédrica. Assim, nosso procedimento envolve uma versão das técnicas AM1 e ZINDO com periodicidade de Bloch (que é usada apenas para permitir uma parametrização fiel ao caso cristalino), e um modelo de aglomerados ou nanocristais; além disso, envolveu a reparametrização completa de ambas as técnicas para os átomos de Si e O.

É importante ressaltar que este procedimento permite estudar a geometria dos sistemas através de otimização baseada em cálculo da energia total, levando em conta o rearranjo de carga eletrônica por usarmos uma técnica quântica e autoconsistente. Além disso, ao trabalharmos no formalismo de Hartree-Fock-Roothaan, podemos incorporar também efeitos de correlação eletrônica ao estudar a ótica dos sistemas (através da correção de Interação de Configurações).

Com este procedimento, estudamos as propriedades estruturais e óticas de nanopartículas de Si hidrogenadas, e com oxidação da superfície.

Essas estruturas foram escolhidas por serem um modelo passível de estudo teórico, com realização na prática, e que tem bastante semelhança com o material silício poroso (po-Si).

Nosso estudo das propriedades estruturais de nanopartículas com desde 29 ($Si_{29}H_{36}$) até 71 átomos de Si ($Si_{71}H_{60}$) revela que há relaxação simétrica não linear das diferentes camadas da partícula, mas com expansão final total muito pequena. É mantido um alto grau de cristalinidade, com reflexo no espectro vibracional, que espelha muito de perto o espectro de fônons do cristal de Si, além de mostrar as frequências características da ligação Si-H.

Nossos resultados para a absorção ótica dessas partículas (que têm diâmetro médio em torno de 10-15 Å) confirma estudos teóricos anteriores colocando a primeira transição a energias (~ 3 eV) muito mais altas que a energia observada para o pico de fotoluminescência em po-Si (região vermelho/laranja). Entretanto,

os valores estão em concordância boa com os dados experimentais para a curva de absorção seja de po-Si, seja de nanopartículas de Si, e mostram claramente efeitos de confinamento quântico (deslocamento para o azul conforme diminui o diâmetro efetivo da partícula).

Nosso estudo, uma vez que permite estudar em detalhes as transições óticas, revelam que a primeira transição tem um carácter “excitônico” no sentido de ser uma transição de um-elétron quase pura. A partir deste dado, podemos estudar a emissão ou luminescência das partículas ao calcular a geometria ótima para o estado excitado, e as propriedades óticas nessa nova geometria.

Nossos resultados para partículas perfeitamente saturadas por H indicam a ocorrência de uma distorção muito forte e localizada no estado excitado, em que um átomo de hidrogênio desloca-se formando uma “ponte” entre dois átomos de Si de superfície, distorcendo um anel de Si. Nessa geometria, a energia de decaimento é muito menor, com um Stokes-shift da ordem de 2 eV. Uma outra configuração metaestável, com apenas relaxação simétrica, também é encontrada.

Prosseguindo nossa investigação para a oxidação da superfície, temos resultados que indicam em primeiro lugar que as propriedades óticas são muito pouco influenciadas pela presença de O na superfície das partículas. Se a absorção sofre algumas vezes mudanças mais profunda, os resultados para a emissão mostram uma curiosa indiferença à oxidação, nestes níveis em que ela foi estudada (sempre parcial).

Um resultado relevante é que a distorção no estado excitado ocorre próximo ao sítio de incorporação de oxigênio, onde a estrutura já tem alguma distorção. Entretanto, fazemos notar que com um maior grau de oxidação da superfície os sítios onde o defeito pode ser fotocriado seriam atacados, impedindo sua criação. Isso tem consequências sobre a intensidade da fotoluminescência.

Nossos resultados permitem assim fazer um modelo para as propriedades óticas do po-Si. Mostramos na figura 6.1 um esquema-resumo de nossos resultados. A absorção (A) ocorre no “core” da partícula, a energias cujo limiar depende do diâmetro efetivo da partícula e mostra efeitos de confinamento quântico. A emissão pode ocorrer ou na região vermelho/laranja (PL(R)) ou na região verde (PL(V)).

A emissão na região verde também tem carácter cristalino (é praticamente idêntica à absorção) e deriva de uma relaxação simétrica da partícula. Tem alta intensidade, mas é desfavorecida em energia, perdendo para a emissão PL(R). Esta emissão é praticamente fixa em energia, não depende do diâmetro da partícula, tem intensidade menor (maior vida média no estado excitado), e praticamente não é afetada pelo estado de oxidação da superfície. Entretanto a oxidação diminui o número de sítios onde a relaxação pode ocorrer, diminuindo assim, em uma amostra

Figura 6.1: Esquema de transições óticas nas nanopartículas de silício hidrogenadas estudadas, segundo os resultados deste trabalho.

macroscópica, a intensidade total da $PL(R)$.

O conjunto de nossos resultados nos permite concluir que os sítios ativos no silício poroso são regiões que podem ser consideradas como cristalitos esféricos; que a absorção ocorre no “core” cristalino do material, enquanto a luminescência está associada a defeitos criados na superfície por efeito da luz; e que a oxidação causaria um “enrijecimento” da superfície que diminui o número de sítios de luminescência, mas não afeta a energia do pico.

Esses processos foram revelados pela primeira vez por este trabalho, e devem ter importância também em outros sistemas envolvendo superfícies rugosas, interfaces e outros ambientes “macios”.

Apêndice A

Matrizes de Fock para somas de Bloch: Si e SiO_2

Neste apêndice iremos apresentar em detalhes como obter a matriz de Fock cristalina. Iremos apresentar para duas simetrias pontuais diferentes: simetria T_d , cristal de Si (célula unitária com 2 átomos e com 8 átomos, simetria tetraédrica); e simetria D_{3h} , cristal de quartzo (célula unitária de 9 átomos com simetria D_{3h}).

A.1 Simetria tetraédrica com dois átomos na célula unitária e interação apenas entre primeiros vizinhos

Para uma estrutura tetraédrica com dois átomos na base e interação apenas entre primeiros vizinhos, cada átomo "vê" um átomo localizado na própria célula unitária e outros três átomos localizados em células contíguas.

O elemento da matriz de Fock cristalina para o caso $A = B$, ou seja, átomos equivalentes (mesma subrede, ou mesma posição na célula), será

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\mu\nu}^{A,A}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = & \frac{1}{N_c} \sum_{I \neq J} e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_I)} \langle \phi_\mu^A(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_I + \mathbf{d}_A)) | \mathbf{H} | \phi_\nu^B(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_J + \\ & \mathbf{d}_B)) \rangle + \frac{1}{N_c} \sum_J e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{0}} \langle \phi_\mu^A(\mathbf{r} - \mathbf{d}_A) | \mathbf{H} | \phi_\nu^A(\mathbf{r} - \mathbf{d}_A) \rangle . \quad (\text{A.1}) \end{aligned}$$

Lembrando que átomos equivalentes localizados em células diferentes nunca serão primeiros vizinhos resulta que

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{A,A}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = \left(\frac{N_c}{N_c} \langle \phi_\mu^A(\mathbf{r} - \mathbf{d}_A) | \mathbf{H} | \phi_\nu^A(\mathbf{r} - \mathbf{d}_A) \rangle \right) . \quad (\text{A.2})$$

Como podemos notar este elemento da matriz de Fock cristalina é idêntico ao elemento correspondente da matriz de Fock "molecular", ou seja

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{A,A}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = F_{\mu\nu}^{A,A} \quad (\text{A.3})$$

Os elementos da matriz de Fock cristalina para átomos que não sejam equivalentes, $A \neq B$, serão

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{A,B}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = \frac{1}{N_c} \sum_{I \neq J} e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_I)} \langle \phi_\mu^A(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_I + \mathbf{d}_A)) | \mathbf{H} | \phi_\nu^B(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_J +$$

$$\mathbf{d}_B)) > + \frac{1}{N_c} \sum_J e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{0}} < \phi_\mu^A(\mathbf{r} - \mathbf{d}_A) | \mathbf{H} | \phi_\nu^B(\mathbf{r} - \mathbf{d}_B) > . \quad (\text{A.4})$$

Lembrando que nesta estrutura cada átomo "vê" como primeiro vizinho um outro átomo localizado em $\mathbf{R}_J = \mathbf{R}_I$ (na própria célula) e outros três átomos localizados em células contíguas ligadas pelos vetores de translação primitivos $\mathbf{a}_p$, e uma vez que

$$< \phi_\mu^A(\mathbf{r} - \mathbf{d}_A) | \mathbf{H} | \phi_\nu^B(\mathbf{r} - \mathbf{d}_B) > = F_{\mu\nu}^{A,B},$$

encontramos que

$$F_{\mu\nu}^{A,B}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = [1 + \sum_{p=1}^3 e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_p} R_p] F_{\mu\nu}^{A,B}; \quad (\text{A.5})$$

onde $\mathbf{a}_p$ são as translações primitivas da rede de Bravais e R_p são rotações próprias do grupo pontual que pertence o cristal, que levam uma interação entre (os dois) átomos na célula à interação entre um átomo na célula e outro na célula contígua. Para o caso de uma simetria tetraédrica em que o átomo 1 está localizado na origem e o átomo 2 está distânciado de $\mathbf{d} = \sqrt{3}\frac{a}{4}$ ao longa da diagonal positiva (onde a é o parâmetro de rede da célula cúbica convencional), temos que os vetores de translação $\mathbf{a}_p$ são dados por

$$\mathbf{a}_1 = (\pm\frac{a}{2}, 0, \pm\frac{a}{2})$$

$$\mathbf{a}_2 = (\pm\frac{a}{2}, \pm\frac{a}{2}, 0)$$

$$\mathbf{a}_3 = (0, \pm\frac{a}{2}, \pm\frac{a}{2})$$

e as rotações neste caso são as C_2 do grupo T_d .

Vejamos agora como podemos construir a matriz de Fock cristalina para o caso de interação entre vizinhos de mais alta ordem.

tipo de átomo	coordenadas (a)		
	x	y	z
1	0	0	0
2	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
3	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
4	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
5	0	$\frac{1}{2}$	0
6	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
7	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$
8	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$
9	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$
10	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$
11	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$
12	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
13	$\frac{3}{4}$	$-\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$
14	1	1	0
15	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$
16	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

Tabela A.1: Posições adotadas para a estrutura baseada na rede cúbica simples de aresta a , com 8 átomos na base. Os primeiros 8 átomos pertencem à célula unitária, os demais estão em células contíguas (ver texto).

A.2 Simetria tetraédrica com oito átomos na base e interação de até segundos vizinhos

Para obtermos uma estrutura tetraédrica com oito átomos na base podemos colocar a origem do nosso sistema de coordenadas em um dos vértices do cubo (ver figura A.1). Com isso os átomos de interesse para a obtenção da matriz de Fock cristalina estão localizados nas posições listadas na tabela A.1 (a é a aresta do cubo).

Os oito primeiros átomos são os átomos que estão contidos dentro da célula unitária tomada com origem, os átomos externos à célula unitária e de interesse nesse são : átomo 9, primeiro vizinho do átomo 6 e segundo vizinho do átomo 3; átomo 10, segundo vizinho dos átomos 6 e 7; átomo 11, segundo vizinho dos

Figura A.1: Representação da estrutura cristalina do diamante.

átomos 1 e 4; átomo 12, primeiro vizinho do átomo 6 e segundo vizinho do átomo 3; átomo 13, primeiro vizinho do átomo 1 e segundo vizinho do átomo 2; átomo 14, primeiro vizinho do átomo 3 e segundo vizinho dos átomos 2 e 6.

Essa é a célula unitária de uma rede cúbica simples, pois é fácil verificar que se usarmos os vetores de translação da rede cúbica simples podemos preencher todo o espaço.

Uma vez especificadas as posições dos átomos e a geometria da célula unitária correspondente, podemos construir a matriz de Fock cristalina, na aproximação de interações de até segundos vizinhos.

Inicialmente consideremos o caso de átomos idênticos, $A = B$, lembrando que agora temos 8 átomos inequivalentes na célula, e uma vez que átomos equivalentes localizados em células diferentes nunca serão primeiros ou segundos vizinhos, temos

$$F_{\mu\nu}^{A,A}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = \left(\frac{N_c}{N_c} < \phi_\mu^A(\mathbf{r} - \mathbf{d}_A) | \mathbf{H} | \phi_\nu^A(\mathbf{r} - \mathbf{d}_A) > \right), \quad (\text{A.6})$$

ou seja, novamente

$$F_{\mu\nu}^{A,A}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = F_{\mu\nu}^{A,A}. \quad (\text{A.7})$$

A partir de agora passamos a considerar o caso de átomos não idênticos, $A \neq B$, e uma vez que a matriz de Fock cristalina deve ser hermiteana podemos considerar apenas os casos em que A é menor que B .

O átomo 1 "vê" como seus primeiros vizinhos o átomo 2 localizado dentro da célula tomada como referência, e outros três átomos, que estão localizados externamente a célula (que são equivalentes aos átomos 6, 7 e 8 por um vetor de translação da rede); como segundos vizinhos o átomo 1 "vê" três átomos (átomos 2, 3 e 4) localizados na própria célula unitária e outros 9 átomos (externos a célula, que são equivalentes aos átomos 2, 3 e 4). Com isso teremos:

$$F_{\mu\nu}^{1,2}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = < \phi_\mu^1(\mathbf{r} - \mathbf{d}_1) | \mathbf{H} | \phi_\nu^2(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) > = F_{\mu\nu}^{1,2}, \quad (\text{A.8})$$

$$F_{\mu\nu}^{1,3}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = [1 + \sum_{p=1}^3 e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_p} R_p] F_{\mu\nu}^{1,3}, \quad (\text{A.9})$$

$$F_{\mu\nu}^{1,6}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_{1,6}} < \phi_\mu^1(\mathbf{r} - \mathbf{d}_1) | \mathbf{H} | \phi_\nu^6(\mathbf{r} - \mathbf{d}_6) > = R_{1,6} F_{\mu\nu}^{1,6}, \quad (\text{A.10})$$

Outras interações envolvendo o átomo 1 (1-4, 1-5, 1-7 e 1-8) são obtidas de maneira análoga.

Procedendo da mesma forma para as interações que envolvem o átomo 2, temos que esse possui todos os seus primeiros vizinhos (átomos 1,3,4 e 5) internos a célula, e seus segundos vizinhos são os átomos 6, 7 e 8 internos a célula e outros 9 átomos externos a célula e diferindo dos átomos 6, 7 e 8 por um vetor de translação da rede. Desta forma os elementos da matriz de Fock cristalina que envolve o átomo 2 serão:

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{2,3}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = \langle \phi_{\mu}^2(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) | \mathbf{H} | \phi_{\nu}^3(\mathbf{r} - \mathbf{d}_3) \rangle = F_{\mu\nu}^{2,3}, \quad (\text{A.11})$$

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{2,6}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = [1 + \sum_{p=1}^3 e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_p} R_p] F_{\mu\nu}^{2,6}. \quad (\text{A.12})$$

O átomo 3 possui os primeiros vizinhos os átomos 2 e 6 internos a célula e outros dois átomos externos (equivalentes aos átomos 6 e 8) e segundos vizinhos os átomos 1,4 e 5 internos a célula e outros 9 átomos externos a célula (equivalentes aos átomos 1, 4 e 5), portanto:

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{3,4}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = [1 + \sum_{p=1}^3 e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_p} R_p] F_{\mu\nu}^{3,4}, \quad (\text{A.13})$$

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{3,6}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = \langle \phi_{\mu}^3(\mathbf{r} - \mathbf{d}_3) | \mathbf{H} | \phi_{\nu}^6(\mathbf{r} - \mathbf{d}_6) \rangle = F_{\mu\nu}^{3,6}, \quad (\text{A.14})$$

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{3,7}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_{3,7}} \langle \phi_{\mu}^1(\mathbf{r} - \mathbf{d}_3) | \mathbf{H} | \phi_{\nu}^6(\mathbf{r} - (\mathbf{a}_{3,7} + \mathbf{d}_7)) \rangle = R_{1,7} F_{\mu\nu}^{3,6}. \quad (\text{A.15})$$

Os átomos 4 e 5 da mesma forma que o átomo 3 estão localizados nas faces do cubo e com isso os elementos da matriz de Fock cristalina envolvendo esses átomos podem ser obtidos da mesma forma que são obtidos para o átomo 3. Resta o átomo 6 que possui como primeiros vizinhos o átomo 3 localizado interno a célula e outros três átomos externos a célula equivalentes aos átomos 1, 7 e 8 respectivamente, como segundos vizinhos esse possui os átomos 2, 7 e 8 internos a célula e mais 9 outros átomos externos a célula e equivalentes aos átomos 2, 7 e 8, com isso temos

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{6,7}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = [1 + \sum_{p=1}^3 e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_p} R_p] F_{\mu\nu}^{6,7}. \quad (\text{A.16})$$

Interações envolvendo os átomos 7 e 8 podem ser obtidas da mesma forma que as interações envolvendo o átomo 6.

Os vetores de translação ($\mathbf{a}_p$) são os vetores da rede cúbica simples e as rotações (R_p) continuam sendo as C_2 do grupo T_d .

Dentro de uma simetria tetraédrica trabalhamos também com células maiores (como por exemplo 54 átomos) e interações de vizinhos de mais alta ordem (chegamos interações envolvendo até quintos vizinhos) porém o processo de construção da matriz de Fock cristalina é similar aos casos citados.

Dentro de uma simetria diferente estivemos trabalhando com o cristal de quartzo, simetria D_{3h} , com isso descreveremos esse particular caso a seguir.

A.3 Simetria D_{3h} com 9 átomos na célula unitária e interação até segundos vizinhos

A célula unitária convencional do cristal de quartzo, possui 9 átomos (3 átomos de Si e 6 átomos de O). A estrutura cristalina está apresentada na figura A.2, e as posições dos átomos da célula estão listadas na tabela A.2.

Na estrutura do cristal de quartzo cada átomo de Si "vê" como primeiro vizinho 4 átomos de O, que formam um tetraedro quase perfeito, e como segundos vizinhos quatro átomos de Si.

Para ilustrar como podemos formar a matriz de Fock cristalina para esta estrutura, consideremos como exemplo o átomo 1 da tabela A.2. Este átomo tem como primeiros vizinhos os átomos 5, 6, 7 e 10; os segundos vizinhos são os átomos 2, 3, 11 e 12. Usando as propriedades de simetria encontramos:

$$F_{\mu\nu}^{1,1}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = F_{\mu\nu}^{1,1}, \quad (\text{A.17})$$

$$F_{\mu\nu}^{1,2}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = (1 + e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_{2-11}} R_{1,11}) F_{\mu\nu}^{1,2}, \quad (\text{A.18})$$

$$F_{\mu\nu}^{1,3}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = (1 + e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_{3-12}} R_{1,12}) F_{\mu\nu}^{1,3}, \quad (\text{A.19})$$

$$F_{\mu\nu}^{1,4}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = F_{\mu\nu}^{1,4}, \quad (\text{A.20})$$

$$F_{\mu\nu}^{1,5}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = F_{\mu\nu}^{1,5}, \quad (\text{A.21})$$

Figura A.2: Representação da estrutura cristalina do α -quartzo.

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{1.6}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = 0; \quad (\text{A.22})$$

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{1.7}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = F_{\mu\nu}^{1.7}; \quad (\text{A.23})$$

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{1.8}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = (e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_{8-10}} R_{1.10}) F_{\mu\nu}^{1.4}; \quad (\text{A.24})$$

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{1.9}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = 0. \quad (\text{A.25})$$

Termos da matriz de Fock cristalina envolvendo os outros dois átomos de Si podem ser obtidos de forma idêntica.

Vejamos agora como podemos obter os termos da matriz de Fock cristalina para as interações dos átomos de O. Tomando como exemplo o átomo 4 da tabela A.2, existem dois primeiros vizinhos, átomos 1 e 2, e seis segundos vizinhos, átomos 5, 7, 8, 10, 13 e 14. Assim, os elementos da matriz de Fock para o átomo 4 são:

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{4.1}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = (\mathbf{F}_{\mu\nu}^{1.4}(\mathbf{K}, \mathbf{r}))^+ = F_{\mu\nu}^{1.4}; \quad (\text{A.26})$$

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{4.2}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = (\mathbf{F}_{\mu\nu}^{2.4}(\mathbf{K}, \mathbf{r}))^+ = F_{\mu\nu}^{4.2}; \quad (\text{A.27})$$

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{4.3}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = 0; \quad (\text{A.28})$$

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{4.4}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = F_{\mu\nu}^{4.4}; \quad (\text{A.29})$$

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{4.5}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = 0; \quad (\text{A.30})$$

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{4.6}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = (e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_{6-13}} R_{4-13}) F_{\mu\nu}^{7.9}; \quad (\text{A.31})$$

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{4.7}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = F_{\mu\nu}^{4.7}; \quad (\text{A.32})$$

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{4.8}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = (1 + e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_{8-10}} R_{4-10}) F_{\mu\nu}^{7.9}; \quad (\text{A.33})$$

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{4.9}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = (e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_{9-15}} R_{4-14}) F_{\mu\nu}^{4.5}; \quad (\text{A.34})$$

tipo de átomo	coordenadas		
	$x(\frac{a}{2})$	$y(\frac{\sqrt{3}a}{2})$	$z(c)$
1	1.070	0.000	0.333
2	0.465	0.465	0.000
3	0.465	-0.465	0.667
4	0.687	0.143	0.12
5	1.442	0.272	0.453
6	0.871	-0.585	0.880
7	0.687	-0.143	0.547
8	0.442	0.728	0.213
9	-0.129	-0.415	0.787
10	1.442	-0.272	0.213
11	1.465	-0.535	0.000
12	1.465	0.535	0.667
13	-0.129	0.415	-0.120
14	0.871	0.585	-0.213

Tabela A.2: *Posições adotadas para a estrutura baseada na rede hexagonal de arestas a e c , com 9 átomos na base. Os primeiros 9 átomos pertencem à célula unitária, os demais estão em células contíguas (ver texto).*

Termos da matriz de Fock para os demais átomos de O são obtidos de maneira semelhante. Os vetores de translação são os vetores da rede hexagonal e as rotações são C_2 para as interações de primeiros vizinhos e C_3 para as interações envolvendo segundos vizinhos.

Apêndice B

Parametrização NDO/Cristal para os átomos de Si e O

Silício	AM1/Cristal	AM1
$\beta_s(eV)$	-3.9848	-3.7849
β_p	-1.6968	-1.9681
α_{Si}	2.267416	2.257846
K_1	0.2500	0.2500
L_1	9.00	9.00
M_1	0.911453	0.911453
K_2	0.061513	0.061513
M_2	5.00	5.00
L_2	1.895569	1.995569
K_3	0.020789	0.20789
M_3	5.00	5.00
L_3	2.99061	2.99061
K_4	0.0100	0.00
L_4	9.0000	0.00
M_4	3.5000	0.00
K_5	0.0100	0.00
L_5	7.0000	0.00
M_5	4.4000	0.00

Tabela B.1: *Parâmetros do silício: hopping (β) (ver expressão 3.14), expoentes da repulsão entre caroços (α) (ver expressão 3.13) e parâmetros das gaussianas (ver expressões 3.16 e 3.17).*

Apresentamos neste apêndice apenas os valores para os parâmetros constantes nas funções que foram modificados para realizar este trabalho. Todos os demais foram mantidos como presentes no programa MOPAC para o AM1, sugeridos por Dewar e colaboradores[31], ou no programa ZINDO/CI, sugeridos por Ridley e Zerner[32].

Seguem-se as tabelas para o AM1, átomos de Si e O, e para o ZINDO, átomos de Si e O.

Oxigênio	AM1/Cristal	AM1
β_s	-29.47	-29.27
β_p	-29.17	-29.27
α	4.466	4.455
K_1	0.280982	0.28092
L_1	5.000000	5.00
M_1	0.848118	0.847918
K_2	0.08133	0.08143
M_2	7.000000	7.00
L_2	1.445571	1.445071
K_3	-0.051000	0.00
M_3	7.000000	0.00
L_3	1.85000	0.00
K_4	0.19000	0.00
M_4	5.000000	0.00
L_4	2.05500	0.00
K_5	-0.3213	0.00
M_5	4.000000	0.00
L_5	3.25000	0.00

Tabela B.2: *Parâmetros do Oxigênio: hopping (β) (ver expressão 3.14), expoentes da repulsão entre caroços (α) (ver expressão 3.13) e parâmetros das gaussianas (ver expressões 3.16 e 3.17).*

Silício	ZINDO/Cristal	ZINDO
β_s	-8.50	-9.00
β_p	-7.50	-9.00
Γ_s	7.59	7.57
Γ_p	7.55	7.57
Oxigênio	-	
β_s	-36.00	-34.00
β_p	-32.00	-34.00
Γ_s	13.50	13.00
Γ_p	12.05	13.00

Tabela B.3: *Parâmetros para o Si e o O: hopping (β) (ver a expressão 3.33) e integrais de repulsão de dois centros (ver expressão 3.31).*

	$f_{\sigma-\sigma}$	$f_{\sigma-\pi}$	$f_{\pi-\pi}$
ZINDO/Cristal	1.000	0.665	1.327
ZINDO	1.000	0.585	1.267

Tabela B.4: *Fatores de interação (ver expressão 3.36).*

Bibliografia

Bibliografia

- [1] L. Canham, Phys. World **5**, 41 (março de 1992)
- [2] L. Esaki e R. Tsu, IBM J. Res. Develop. **14**, 61 (1970).
- [3] L.L. Chang e L. Esaki, Phys. Today **45**, 36 (outubro de 1992).
- [4] L.T. Canham, App. Phys. Lett. **57**, 1004 (1992).
- [5] V. Lehmann e U. Gösele, Appl. Phys. Lett. **58**, 856 (1991).
- [6] A. Uhli, Bell Syst. Tech. J. **A53**, 8 (1956).
- [7] Y.H. Xie, J. Appl. Phys. **71**, 2403 (1992); L.E. Friedersdorf P. C. Searson, S. M. Prokes, O. J. Glembocki e J. M. Macaulay, Appl. Phys. Lett. **60**, 2285 (1992).
- [8] O. Tecske, M. C. dos Santos, M. U. Klenike, D. M. Soares e D. S. Galvão, J. of Appl. Physics **78**, 590 (1995); D.M. Soares, M.C. dos Santos e O Tecske, Chemical Physics Lett. **242**, 202 (1995).
- [9] R.L. Smith e R.D. Collins, J. Appl. Phys. **71**, R1 (1992).
- [10] K. H. Yung, T.Y. Hsieh, J. Sarathy, J. C. Campbell e D. L. Kwong, Appl. Phys. Lett. **60**, 1863 (1992).
- [11] R. W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov, T. L. Lin, W. T. Pike, and R. P. Vasquez, Appl. Phys. Lett. **60**, 995 (1992).
- [12] A.G. Cullis, L.T. Canham, G.M. Williams, P.W. Smith, e O.D. Dosser, J. Appl. Phys. **75**, 493 (1994).

- [13] V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B.K. Meyer, e F. Koch, Appl. Phys. Lett. **61**, 943 (1992).
- [14] S.L. Friedman, M. A. Marcus, D. L. Adler, Y. H. Xie, T. D. Harris e P. H. Citrin, Appl. Phys. Lett. **62**, 1934 (1993).
- [15] J.C. Tsang, M.A. Tischler e R.T. Collins, Appl. Phys. Lett. **60**, 2279 (1992).
- [16] C. Tsai, K. H. Li, D.S. Knosky, R. Z. Qion, T. C. Hsu, J. T. Irby, S.K. Banerjee, Appl. Phys. Lett. **60**, 1700 (1992).
- [17] R.T. Collins, Silicon Based Optoelectronics Materials Symposium, Philadelphia (1993).
- [18] M.A. Tischler, Appl. Phys. Lett. **56**, 2108 (1990).
- [19] G. Allan, C. Delerue, e M. Lannoo, Phys. Rev. Lett. **76**, 2961 (1996).
- [20] A.J. Read, Q. J. Needs, K. J. Nash, L. T. Canham, P. D. J. Calcott e A. Qteich, Phys. Rev. Lett. **69**, 1232 (1992).
- [21] T. Ohno, K. Shiraishi e T. Ogawa, Phys. Rev. Lett. **69**, 2400 (1992).
- [22] M.S. Hybersten e M. Needels, Phys. Rev. B **48**, 4608 (1993).
- [23] G.D. Sanders e Y.C. Chang, Phys. Rev. B **45**, 9202 (1992).
- [24] F. Buda, J. Kohanoff e M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **69**, 1272 (1992).
- [25] M. Hirao e T. Uda, Surf. Sci. **306**, 87 (1994).
- [26] B. Delley e E.F. Steigmeier, Phys. Rev. B **47**, 1397 (1993).
- [27] R. Kumar, Y. Kitoh, K. Shigematsu, e K. Hara, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 909 (1994).
- [28] Tu Huaxiang, Ye Ling, e Xie Xide, Phys. Rev. B **48**, 10978 (1993).
- [29] J.P. Proot, C. Delerue e G. Allan, Appl. Phys. Lett. **61**, 1948 (1992).
- [30] M.J.S. Dewar e W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899 (1976)

- [31] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebish, E.F. Healy e J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
- [32] J. Ridley e M. Zerner, *Theoret. Chem. Acta* **32**, 111 (1973).
- [33] C.C. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [34] Tese de Mestrado do Sr. R.J. Baierle, IFUSP (1991).
- [35] L.G. Ferreira, *J. Comp. Phys.* **36**, 198 (1979).
- [36] M. Zerner e M. Hehemberg, *Chem. Phys. Lett.* **62**, 550 (1979).
- [37] P. Dèak, Comunicação Individual (1991).
- [38] A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **12**, 5212 (1972).
- [39] D.J. Chadi e M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8**, 5747 (1973).
- [40] A. Zunger, *Phys. Rev. B* **21**, 4785 (1980).
- [41] J. Ihm e M.L. Cohen, *Solid State Commun.* **29**, 711 (1979); *idem*, *Phys. Rev. B* **21**, 1527 (1980).
- [42] P. Ordejón e F. Induraáin, *Phys. Rev. B* **44**, 12794 (1991).
- [43] Tese de Mestrado da Sr.^a C. W. Rodrigues, IFUSP (1989).
- [44] M.J. Caldas, C.W. Rodrigues e P.L. Souza, *Mat. Sci. Forum* **83-87**, 1015 (1991).
- [45] R.C. Bingham, M.J.S. Dewar e D.L. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1285 (1986).
- [46] M.J.S. Dewar e D.H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5296 (1972).
- [47] L. Oleari, L. DiSippio e G. DeMichelis, *Mol. Phys.* **10**, 97, (1866).
- [48] H.A. Skinner e H.O. Pritchard, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1254 (1953).
- [49] G.E. Moore, "Atomic energy levels", U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards. Circular 467 (1949); J. Hinze e H.H. Jaffe, *J. Chem. Phys.* **38**, 1834 (1963).

- [50] J.A. Pople, D.L. Beveridge e D.L. Dobosh, J. Chem. Phys. **47**, 2026 (1967).
- [51] R.D. Pariser e R.G. Parr, J. Chem. Phys. **21**, 767 (1953).
- [52] J.A. Pople, D.P. Santry e G.A. Segal, J. Chem. Phys. **43**, S129 (1965); J.A. Pople e G.A. Segal, J. Chem. Phys. **43**, S136 (1965).
- [53] K. Ruedenberg, Rev. Mod. Phys. **34**, 326 (1962).
- [54] M.J.S. Dewar e N.L. Sabelli, J. Chem. Phys. **34**, 1232 (1961); J. Klopman, J. Am. Chem. Soc **86**, 4550 (1964).
- [55] J.J.P. Stewart, J. Comp. Chem. **10**, 209 (1989).
- [56] N. Mataga e K. Nishimoto, Z. Phys. Chem. (Frankfurt on Main), **13**, 140 (1957).
- [57] K. Weiss, Os autores da ref. [32] citam essa como uma comunicação individual.
- [58] N. Ashcroft e I. Mermin, Solid State Phys., Sanders College (Philadelphia), 1976.
- [59] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone e S. Baroni, Phys. Rev. B **43**, 7231 (1991).
- [60] Landolt e Bornstein, Spring-Verlag, "Table of content semiconductors IV-IV and II-VI", N.Y. (1982).
- [61] G. Nilsson e G. Nelin, Phys. Rev. B **6**, 3777 (1972).
- [62] M.D. Harmony, J. Phys. Chem. Ref. Data **813**, (1979).
- [63] E.G. Rochow, The Chemistry of Silica, Pergamon Press, Oxford (1973).
- [64] Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 73 ed. (1991-92).
- [65] M. Stavola, Appl. Phys. Lett. **44**, 514 (1984)
- [66] B. Pajot e P. Claws, Proc. 18th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Stockholm (1986).
- [67] M. Gelize e A. Dargelos, Chem. Phys. **149**,333 (1991).

- [68] U. Itoh, Y. Toyoshima e H. Onuki, *J. Chem. Phys.* **85**, 4867 (1986).
- [69] B. Pajot, *Semiconductor e Semimetals*, vol.5, 191 (1994).
- [70] Y. Lee e J.W. Corbett, *Phys. Rev. B* **13**, 2653 (1976).
- [71] E. Martinez, J. Plans, e F. Indurain, *Phys. Rev. B* **36**, 8043 (1987).
- [72] J.W. Corbett G. D. Watkins, R. M. Chenko e R. S. McDonald, *Phys. Rev* **4**, 1015 (1961).
- [73] J.W. Corbett, R.S. Mac Donald, e G.D. Watkins, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 873 (1964).
- [74] L.S. Milevskii e T.A. Pagova, *Soc. Phys. Semicond.* **10**,763 (1976).
- [75] K.L. Brower, *Phys. Rev. B* **4**, 1968 (1971).
- [76] M.J. Caldas, J.R. Leite e A. Fazzio, *Phys. Stat. Solidi B* **98**, K109 (1980).
- [77] G.G. DeLeo, W.B. Fowler e G. D. Watkins, *Phys. Rev. B* **29**, 3193 (1984).
- [78] I. Ortega-Blake J. Taguerra-Martinez, R. A. Barrio, E. Martinez e F. Yndurain, *Solid State Commun.* **71**, 1107 (1989).
- [79] C. Van de Walle e P. Blochl, *Phys. Rev. B* **47**, 4244 (1993).
- [80] C. Delerue, G.Allan, e M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **48**, 11024 (1993).
- [81] L. Wang e A. Zunger, *J. Phys. Chem.* **98**, 2158 (1994).
- [82] Y. Kanemitsu, *Phys. Rev.*, **263** 1-91 (1996).
- [83] Y. Kanemitsu H. Uto e Y. Masumoto, *Phys. Rev. B* **48**, 2827 (1993).
- [84] T. Ogawa e Y. Kanemitsu, eds., "Optical Properties of Low-Dimensional Materials" (World Scientific, Singapore, 1995).
- [85] L. Brus, *Appl. Phys.* **A53** 465 (1991).
- [86] A.D. Yoffa, *Adv. Phys.* **42**, 173 (1992).

- [87] D.J. Lockwood, A. Wang e B. Bryskiewicz, Solid State Commun. **89**, 587 (1994).
- [88] S. Schluppper *et al*, Phys. Rev. Lett. **72**, 2648 (1994).
- [89] S. Y. Ren e J. D. Dow, Phys. Rev. **45**, 6492 (1992).
- [90] T. Takagahara e K. Takeda, Phys Rev. B **46**, 15578 (1992).
- [91] G.S. Higashi, Y.J. Chabal, G. Truks e K. Rogachari, Appl. Phys. Lett. **56**, 656 (1990).
- [92] G.S. Higashi, Y.J. Chabal, R.S.Becker e A.J. Backer, Appl. Phys. Lett. **58**, 1656 (1991).
- [93] G. Trucks, K. Ragavachari, G. S. Higashi e Y. J. Chabal, Phys. Rev. Lett. **65**, 504 (1990).
- [94] M.B. Nardelli, *et al*, Surf. Sci. **269-270** , 979 (1992).
- [95] M. Schluter e M.L. Cohen, Phys. Rev. B **17**, 716 (1978).
- [96] A. Selloni e C. M. Bertoni, Solid State Commun, **45**, 475 (1983).
- [97] P.D.J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane, e D. Brumhead, J. Phys. Condens. Matter **5**, L91 (1993).
- [98] R. J. Baierle, M. J. Caldas, E. Molinari e S. Ossicini, Solid. State Commun., aceito para publicação em Fevereiro de 1997.
- [99] S.M. Prokes, J. Appl. Phys **37**, 407 (1993).
- [100] M.S. Brandt, *et. al*, Solid State Commun. **81** 307 (1991).
- [101] T. Oshiro, C.K. Lutrus, D.E. Hagen e S.H. Suck-Salt, Solid State Commun. **100**, 439 (1996).
- [102] M.R. Pedersen, W.E. Pickett e S.C. Erwin, Phys. Rev. B **48** 17400 (1993)
- [103] A.M. Mazzone, Europhys. Lett. **35**, 13 (1996).
- [104] A. Borghesi, A. Sassela, B. Pivac, L. Pavesi, Solid State Commun. **87**, 1 (1993).

- [105] F. Ozaman e J.N. Chazoviel, J. Electroanal. Chem. **269**, 251 (1989).
- [106] S. Ossicini e O. Bisi, Defects and Diffusion Forum (1997).
- [107] C. Van de Walle e J.E. Northup, Phys. Rev. Lett. **70**, 1116 (1993).