

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

PROPRIEDADES FÍSICAS
DE IMPUREZAS DE NÍQUEL
EM DIAMANTE

Rolando Larico Mamani

Orientadora: Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali

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

Banca Examinadora

Profa. Dra. Lucy V. Credidio Assali (IFUSP-Orientadora)

Profa. Dra. Euzi C. Fernandes da Silva (IFUSP)

Prof. Dr. Ronei Miotto (UnB)

São Paulo
2003

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

Mamani, Rolando Larico

Propriedades Físicas de Impurezas de Níquel
em Diamante. São Paulo, 2003

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

Orientador: Profa. Dra. Lucy Vitória C. Assali
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Unitermos: 1. Propriedades Eletrônicas;
2. Diamante; 3. Impurezas;
4. Níquel; 5. FP - LAPW.

USP/IF/SBI-071/2003

*Aos meus pais, Rosa e Juan
e a meus irmãos Carlos, Cecilia e Alex
meus exemplos durante a realização do presente trabalho.*

Agradecimentos

À Profa. Dra. Lucy V. Credidio Assali, pela oportunidade de trabalhar no grupo, pela orientação sempre segura e competente e pela amizade.

À Profa. Wanda V. M. Machado pelo acompanhamento e colaboração neste trabalho, pelas valiosas discussões e pela amizade.

Ao Prof. João Francisco Justo Filho que acompanhou de perto o desenvolvimento do trabalho, sempre com valiosas discussões, com apoio e amizade.

Aos meus amigos e colegas de sala Adriano, Maurício e Marcelo, pela amizade e ajuda diária em todos os aspectos.

Ao Frederico Ayres pela disponibilidade para discussões, ajuda computacional e amizade.

À minha querida amiga Ana Maria pela amizade e compreensão neste período de minha vida e aos meus amigos do PUR Aline, Roberta, Giovana, Carina e Rodrigo.

Aos meus amigos do departamento Liliana, José Carrijo, Ivana, Rivelino, Andrei, Sandro, Benedito, Joelson, Jeverson e Frederico pela amizade e pela ótima convivência durante este período.

A todos meus tios e primos que sempre me apoiaram no início deste trabalho e pelo carinho que demonstraram à minha família todo este tempo.

Aos meus amigos de sempre Javier, Jessica, Nilo, Henry, Cre, Walter, J. Carlos, Carmen, Alberto, Arturo, Bertha, Gabriel e Felix que sempre me compreenderam e me brindaram com sua amizade neste período de minha vida.

Aos meus amigos de minha paróquia P. Eugenio, Gerardo, Victor, Gina, Rosa, Karina e Nancy, que sempre me brindaram com sua amizade e a todos os meninos da catequese do Crisma.

Ao Laboratório de Computação Científica Avançada - LCCA-USP pelas facilidades computacionais.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Sumário

Resumo	vi
Abstract	vii
1 Introdução	1
2 Fundamentos teóricos e métodos	7
2.1 Introdução	7
2.2 Teoria do funcional da densidade	8
2.3 Método FP-LAPW	16
2.3.1 Aproximação de potencial total	23
2.4 Esquema da supercélula	24
3 Propriedades eletrônicas e estruturais do diamante	27
3.1 Introdução	27
3.2 Propriedades do diamante	29
3.2.1 Diamante sintético	31
3.3 Metodologia	34
3.3.1 Resultados: célula primitiva	36

3.3.2	Resultados: supercélula	42
4	Impurezas de níquel em diamante	45
4.1	Introdução	45
4.1.1	Centro W8	47
4.1.2	Centros NIRIM-1 e NIRIM-2	50
4.1.3	Centro NE4	54
4.2	Resultados deste trabalho	56
4.2.1	Introdução	56
4.3	Impurezas isoladas de Ni em diamante	58
4.3.1	Monovacância ideal	60
4.3.2	Impureza substitucional de Ni em diamante	64
4.3.3	Impureza intersticial de Ni em diamante	76
4.3.4	Sumário: centros C:Ni _s e C:Ni _i	82
4.4	Impureza complexa Ni-divacância	89
4.4.1	Introdução	89
4.4.2	Divacância ideal: C:VV	90
4.4.3	Centro C:VN _i V	93
4.4.4	Sumário: centros Ni-divacância	99
5	Conclusões	103
A	Interações hiperfinas	105

SUMÁRIO

iii

A.1	Interação entre momento magnético nuclear μ_I e o momento magnético orbital eletrônico $\hbar\ell$	106
A.2	Interação entre o momento magnético nuclear μ_I e o momento magnético de spin eletrônico \mathbf{m}_s	108
A.3	Interação de contacto de Fermi	109
B	Energia de Formação	113
	Bibliografia	117
	Atividades Científicas	127

Resumo

As várias possibilidades de aplicações tecnológicas que o material de diamante permite na indústria de dispositivos impulsionou os avanços de fabricação de amostras de diamante sintético de alta qualidade. O diamante sintético crescido pela técnica de alta pressão e alta temperatura (HPHT - *High Pressure-High Temperature*) utiliza ligas de metais de transição como solvente-catalizadores. Dentre as várias impurezas de metal de transição introduzidas no material resultante, as impurezas de níquel são as mais bem caracterizadas, pois os centros relacionados com Ni apresentam características especiais nestas amostras sintéticas. Medidas de absorção óptica e de ressonância paramagnética eletrônica têm identificado vários centros relacionados com a impureza de níquel em diamante, tanto isolados como complexos envolvendo defeitos intrínsecos ou dopantes. Entretanto, existem ainda muitas dúvidas sobre a estrutura microscópica destes centros.

Neste trabalho apresentamos uma investigação teórica das propriedades eletrônicas e estruturais de impurezas relacionadas com níquel em diamante. Utilizamos um método de primeiros princípios, a saber, a aproximação FP-LAPW (*Full Potential Linearized Augmented Plane Wave*), a qual se baseia na teoria do funcional da densidade e tem se mostrado uma poderosa fer-

ramenta na descrição das propriedades físicas de materiais. Obtivemos a estrutura eletrônica, a simetria, as energias de transição e formação e os parâmetros hiperfinos de vários centros.

Com base em nossos resultados para impurezas isoladas de Ni, associadas aos sítios substitucional e intersticial tetraédrico, assim como para complexos de Ni-divacância, propomos novos modelos microscópicos para alguns destes centros.

Abstract

High quality synthetic diamond can be grown from graphite by high pressure-high temperature methods, using transition metal (TM) alloys (containing manganese, iron, nickel, and cobalt) as catalysts. Nickel is the only TM which has been unambiguously identified as present in the resulting synthetic material. Electron paramagnetic resonance (EPR) and optical absorption measurements have identified Ni-related active centers in diamond, mostly isolated Ni and Ni-related complexes involving intrinsic defects or dopants. However, there is considerable controversy about the microscopic structure of those centers. We present a theoretical investigation on the structural and electronic properties of nickel impurities in diamond. The atomic structures, symmetries, formation and transition energies, and hyperfine parameters of isolated interstitial and substitutional Ni and the Ni-divacancy complex were computed using *ab initio* total energy methods. Here we used the spin-polarized full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method. The calculations were performed within the framework of the density functional theory and considered the supercell approach. Based on our results, we ultimately propose new microscopic models which unifies several experimentally identified nickel-related active centers in diamond.

Capítulo 1

Introdução

Diamante sintético de alta qualidade pode ser crescido pela técnica de alta pressão e alta temperatura (HPHT - *High Pressure-High Temperature*), utilizando ligas de metais de transição como catalizadores [1]. Entretanto, átomos de metais de transição podem ser incorporados no material gerando, em muitos casos, centros eletricamente ativos com bandas de absorção na região do espectro visível. Estes centros de impurezas, chamados profundos, envolvem defeitos pontuais, impurezas substitucionais e intersticiais e os complexos formados pela combinação destes. Alguns tipos de centros profundos são benéficos e outros não e, em geral, apresentam baixa concentração. Eles possuem uma função de onda localizada e introduzem, em geral, níveis de energia na faixa proibida, distantes de suas fronteiras. Estes centros podem ser introduzidos no material, acidentalmente ou não, durante o crescimento da amostra, durante a fabricação dos dispositivos nos processos de tratamen-

tos térmicos e ataques químicos, assim como por implantação iônica, difusão de impurezas, bombardeamento com partículas altamente energéticas, etc. Tais centros apresentam baixa concentração e influem diretamente no tempo de vida médio dos portadores de corrente do semicondutor, atuando como centros de recombinação ou como armadilhas, tendo, portanto, que ser judiciosamente incorporados ou evitados (neutralizados). Para isso, a caracterização destes centros é de vital importância na engenharia de dispositivos eletrônicos e ópticos.

Várias investigações experimentais têm sugerido a presença de impurezas de níquel, cobalto, ferro, cobre, manganês e titânio em amostras de diamante. Os centros relacionados com a impureza de níquel em diamante são, sem sombra de dúvidas, os únicos bem caracterizados, pois são centros especiais em diamante crescido por HPHT. Medidas de absorção óptica e de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) têm identificado vários centros de níquel, tanto isolados como complexos envolvendo defeitos intrínsecos ou dopantes [2–4]. Entretanto, existem muitas controvérsias sobre a estrutura microscópica destes centros.

Níquel isolado em diamante foi detectado por EPR [2] e medidas ópticas [5] em simetria tetraédrica e spin $S=3/2$. Este centro, rotulado de **W8**, foi interpretado como sendo formado por uma impureza de Ni substitucional em estado de carga negativo ($C:Ni_s^-$) e com configuração eletrônica $3d^7$ [2].

Investigações de EPR encontraram mais dois centros ativos, principais, em diamante sintético, rotulados por **NIRIM-1** e **NIRIM-2** [3].

O centro **NIRIM-1** foi identificado com um spin 1/2 em simetria trigonal a baixas temperaturas ($T < 25$ K) ou em uma simetria tetraédrica a altas temperaturas. Este centro foi interpretado como resultado de uma impureza intersticial isolada de níquel em estado de carga positivo ($C:Ni_i^+$) e com configuração eletrônica $3d^9$.

O centro **NIRIM-2** foi identificado por EPR [3] e medidas ópticas [6, 7] com simetria trigonal e spin 1/2. Vários modelos microscópicos foram propostos para este centro. Considerando os valores obtidos para os fatores giromagnéticos $g_{\parallel} = 2.32$ e $g_{\perp} \approx 0$, foi proposto que a configuração deveria envolver uma impureza de Ni intersticial em um campo forte trigonal causado por uma impureza ou defeito próximo, sendo a primeira proposta a uma vacância de carbono no eixo $\langle 111 \rangle$ [3].

Cálculos teóricos de impurezas de níquel em diamante têm se restringido a modelos de aglomerados [8–11], onde relaxações atômicas não são tratadas de modo apropriado.

Neste trabalho utilizamos o método *Full Potential - Linearized Augmented Plane Wave* (FP-LAPW) [12], com polarização de spin, com relaxações atômicas tratadas de modo apropriado, para investigar as propriedades de centros relacionados com Ni em diamante.

Nossos resultados são discutidos no contexto dos modelos microscópicos que foram propostos para explicar os centros ativos identificados em diamante sintético. Para o centro $C:Ni_s^-$ eles são consistentes com as propriedades do centro **W8**. Entretanto, os modelos microscópicos propostos previamente para os centros **NIRIM**, baseados em impurezas intersticiais de Ni, são inconsistentes com nossos resultados. Nossos cálculos indicam que as propriedades atribuídas ao centro **NIRIM-1** podem ser melhor explicadas pelos resultados da impureza substitucional de Ni em estado de carga positivo ($C:Ni_s^+$). Finalmente, propomos que a impureza intersticial isolada de Ni em estado de carga positivo ($C:Ni_i^+$) pode explicar totalmente as propriedades do centro **NIRIM-2**.

O centro rotulado de **NE4** foi identificado por estudos de EPR [4], com simetria D_{3d} e spin $S=1/2$. Este centro foi associado a uma divacância, onde o átomo de Ni ocuparia uma posição intersticial entre os 6 átomos de carbono primeiros vizinhos da divacância. A impureza de Ni doaria 6 elétrons para formar as ligações covalentes com os 6 vizinhos de carbono e os 4 elétrons restantes da impureza de Ni ocupariam um orbital triplamente degenerado. Como o centro **NE4** apresenta spin $S=1/2$, então foi feita a suposição de que ele estaria negativamente carregado e apresentaria a configuração eletrônica t_2^5 . Outra caracterização usando técnicas ópticas e EPR [13] revelou a existência de um centro com simetria D_{3d} e spin $S=1$ e foi analisado como podendo

estar relacionado ao centro **NE4** em estado de carga neutro. Nossos resultados para o centro C:VNiV mostraram que eles não podem ser interpretados em função dos orbitais $3d$ da impureza e devem ser analisados como centros que apresentam níveis de impureza do tipo divacância. Estas características sugerem que vários resultados existentes na literatura necessitam de uma re-interpretação.

Nosso trabalho está estruturado da seguinte forma: no Capítulo 2 apresentamos o modelo teórico utilizado e no Capítulo 3 são apresentadas as propriedades do cristal perfeito de diamante e a metodologia necessária para este estudo. No Capítulo 4 apresentamos nossos resultados comparando-os com dados experimentais, resumindo nossas conclusões no Capítulo 5. Completando nosso trabalho apresentamos no Apêndice A a teoria de interações hiperfinas magnéticas e no Apêndice B a formulação da teoria para calcular as energias de formação de impurezas de níquel em diamante.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos e métodos

2.1 Introdução

Para se investigar as propriedades de sólidos, superfícies e moléculas, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*) [14, 15] tem sido utilizada com muito sucesso. A compreensão qualitativa destes sistemas de muitos corpos exige o conhecimento das interações entre as partículas. Um método prático e poderoso para descrever tais efeitos de correlação foi desenvolvido por Kohn e Sham (KS) [15] tomando como base o formalismo do funcional da densidade de Hohenberg e Kohn (HK) [14]. No formalismo do funcional da densidade mostra-se que as propriedades do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes podem ser expressas como funcionais de sua densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

As teorias de Thomas-Fermi e de Hartree-Fock-Slater podem ser olhadas

como precursoras da DFT. Entretanto, enquanto estas teorias são intrinsecamente aproximadas, a DFT, em princípio, é considerada uma teoria exata. A resolução das equações de KS pode ser efetuada dentro de vários esquemas. Neste trabalho utilizamos o esquema da aproximação FP-LAPW (*Full Potential Linearized Augmented Plane Wave*) [12], implementado no pacote WIEN97 [16], o qual se baseia na DFT e constitui uma poderosa ferramenta na descrição das propriedades físicas de materiais. Neste esquema assume-se, basicamente, que o espaço cristalino pode ser dividido em duas regiões distintas, uma que é delimitada por esferas não superpostas, centradas nos átomos que constituem o sistema, chamada de região atômica, e uma região intersticial, externa a estas esferas. Em cada uma dessas regiões, o potencial e a densidade de carga são expressos por diferentes funções de base. Neste capítulo apresentamos uma descrição dos métodos e aproximações utilizados neste trabalho para a determinação das propriedades eletrônicas e estruturais do diamante e de impurezas de níquel neste cristal, que é efetuada dentro do esquema da supercélula.

2.2 Teoria do funcional da densidade

Existem várias abordagens para o tratamento quântico do problema de muitos elétrons sendo que dentre eles se destacam a Teoria de Hartree-Fock-Slater (HFS) e a DFT. No esquema de HFS parte-se de um conjunto de orbitais

aproximados para os elétrons do sistema. Um particular elétron passa então a se mover em um potencial médio criado pela presença de todos os outros elétrons do sistema. A função de onda para o sistema de muitos elétrons, no método HFS, é um produto antissimétrico de orbitais de um elétron (determinante de Slater) o que leva ao aparecimento de um termo de troca na energia calculada para o sistema. Porém, pelo fato de se substituir a posição instantânea de todos os outros elétrons do sistema por uma densidade de carga média, os efeitos de correlação entre elétrons não estão incluídos (energia de correlação). Já o método DFT, centra-se em um princípio variacional que estabelece que a energia total do estado fundamental do sistema é um funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$ da densidade $\rho(\mathbf{r})$ do sistema.

Hohenberg e Kohn mostraram [14] que a energia total do sistema é um funcional da densidade eletrônica e que este funcional é mínimo quando a densidade eletrônica considerada for a do estado fundamental. Kohn-Sham (KS) [15] propuseram um funcional para a energia total que contém as contribuições não clássicas através da parcela $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ chamada funcional energia de troca e correlação. O funcional energia total é então escrito como

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_C[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.1)$$

onde $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia cinética de um sistema fictício de elétrons não interagentes, $\int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ é o termo devido ao potencial externo, $E_C[\rho(\mathbf{r})]$ é o termo clássico eletrostático coulombiano do gás de elétrons e núcleos e

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é o termo de energia de troca e correlação. O teorema básico da teoria DFT afirma que fora o termo $\int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, proveniente do potencial externo, $E[\rho(\mathbf{r})]$ é um funcional universal da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. A teoria do funcional da densidade relaciona um sistema de elétrons interagentes com um de elétrons não interagentes que possua a mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$ no estado fundamental. A equação efetiva para um elétron, correspondente à equação de Schrödinger construída por KS (em Rydbergs) é

$$[-\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})]\Psi_i^{DFT}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\Psi_i^{DFT}(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

onde $V_H(\mathbf{r})$ é o potencial de Hartree $\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}'$ e $V_{xc}(\mathbf{r})$ é o potencial de troca e correlação dado por $\frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})}$. A densidade eletrônica do sistema é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum |\Psi_i^{DFT}(\mathbf{r})|^2. \quad (2.3)$$

Os problemas que surgem são: *a*) como o potencial efetivo deste sistema fictício depende de um funcional da densidade eletrônica, as equações de KS devem ser resolvidas de maneira autoconsistente, *b*) deve-se tomar uma forma aproximada para o funcional energia de troca e correlação pois, na prática, para a maior parte das densidades, ele não é conhecido exatamente.

O primeiro destes problemas é superado de maneira trivial até o grau de precisão desejado, para o segundo a solução não é trivial mas, atualmente existem várias aproximações para este termo de troca e correlação.

A aproximação mais comum é a chamada aproximação da densidade local (LDA-*Local density approximation*) que, apesar de simples, fornece resultados muito satisfatórios e ainda é amplamente utilizada na física da matéria condensada. Neste caso toma-se a seguinte expressão para o termo de troca e correlação

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.4)$$

o que fornece

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = V_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})), \quad (2.5)$$

portanto

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{d\varepsilon_{xc}^{hom}}{d\rho}, \quad (2.6)$$

onde $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ é a energia de troca e correlação por elétron de um gás homogêneo de densidade $\rho(\mathbf{r})$ e que é conhecida de maneira precisa através da teoria de muitos corpos. Existem vários métodos de solução das equações de KS e são classificados de acordo com as representações usadas para a densidade, para o potencial e, principalmente, para os orbitais de KS. Os métodos diferem entre si quanto ao conjunto de funções de base em que são expandidos os orbitais de KS devendo-se levar em conta os custos computacionais dos cálculos. Escolhe-se um conjunto de funções de base $\{\varphi_j(\mathbf{r})\}$ e expressa-se o orbital em termos desta base

$$\Psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{ij} c_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

e, por meio de um processo autoconsistente, resolve-se as equações de KS, determinando os coeficientes c_{ij} que minimizam a energia total.

Em sistemas onde se considera polarização de spin, a densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ é decomposta em duas densidades de spin, uma densidade $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ para os elétrons com spin *up* e uma densidade $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ para os elétrons com spin *down*, tal que $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$. Neste caso, o teorema de Hohenberg-Kohn é generalizado de maneira que a energia total do sistema passa a ser um funcional das duas densidades de spin, ou seja,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = E[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})], \quad (2.8)$$

e a energia de troca e correlação, na aproximação da densidade local e levando em consideração a polarização de spin, será

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.9)$$

Existem, ainda, outros níveis de aproximação para a energia de troca e correlação que vão além da LSDA, como a aproximação de gradiente generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*). Neste trabalho utilizamos a aproximação devida a Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE96) [17]. Neste caso, o funcional energia de troca-correlação ($E_{xc} = E_x + E_c$) é dependente não só das densidades locais de spin $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ e $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$, como também de seus gradientes,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \nabla \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \nabla \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.10)$$

A GGA provém melhores resultados para cálculos da energia total, das barreiras de energia e das diferenças nas energias estruturais em comparação com a LSDA para sistemas onde a não homogeneidade das densidades é favorecida. O funcional GGA de PBE96 [17] foi construído de tal forma a satisfazer condições energeticamente significantes. Nessa construção, a **energia de correlação** é escrita na forma

$$E_c^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int \rho[\varepsilon_c^{hom}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] d\mathbf{r}. \quad (2.11)$$

onde $\rho = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$, r_s é o raio local de Seitz ($\rho = 3/4\pi r_s^3 = k_F^3/3\pi^2$), $\zeta = (\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow})/\rho$ é a polarização de spin relativa e $t = |\nabla \rho|/2\phi k_s \rho$ é o gradiente adimensional da densidade. $\phi(\zeta) = [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}]/2$ é um fator de escalonamento de spin [18] e $k_s = \sqrt{4k_F/\pi a_0}$ é o fator de blindagem de Tomas-Fermi onde $a_0 = \hbar^2/me^2$. A construção da contribuição do gradiente H foi efetuada levando-se em consideração três condições:

(a) No limite de variações lentas ($t \rightarrow 0$), H é dada por sua expansão do gradiente em segunda ordem [18]

$$H \rightarrow \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \beta \phi^3 t^2, \quad (2.12)$$

onde $\beta \approx 0,066725$. Este é o limite de altas densidades ($r_s \rightarrow 0$) do coeficiente fracamente dependente de r_s para a energia de correlação.

(b) No limite de variações rápidas ($t \rightarrow \infty$)

$$H \rightarrow -\varepsilon_c^{hom}, \quad (2.13)$$

fazendo com que o termo de correlação (equação (2.11)) se anule, pois, neste caso a densidade de energia e o potencial de troca dominam sobre a correlação.

(c) Dentro de um escalonamento uniforme para o limite de altas densidades a energia de correlação deve tender a uma constante. Então H deve cancelar a singularidade logarítmica de ε_c^{hom} neste limite, ou seja, para $\zeta = 0$ [19]

$$H \rightarrow \left(\frac{e^2}{a_0}\right)\beta\phi^3 \ln t^2. \quad (2.14)$$

Para a **energia de troca**, a construção devida a PBE96 [17] é efetuada a partir de mais quatro condições:

(d) Considerando uma densidade uniforme, como na condição (c) anterior, E_x , para $\zeta = 0$ [20], é escrita como

$$E_x^{GGA}[\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})] = \int \rho \varepsilon_x^{hom}(\rho) F_x(s) d\mathbf{r}. \quad (2.15)$$

onde $\varepsilon_x^{hom} = -3e^2 k_F / 4\pi$. Para recuperar o limite correto do gás uniforme devemos ter $F_x(0) = 1$.

(e) A energia de troca exata obedece à relação de escalonamento de spin [21]

$$E_x[\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})] = (E_x[2\rho_\uparrow(\mathbf{r})] + E_x[2\rho_\downarrow(\mathbf{r})])/2. \quad (2.16)$$

(f) Para a resposta linear de um gás de elétrons homogêneo sem polarização de spin, isto é, para pequenas variações da densidade ao redor da densidade uniforme, a LSDA é uma excelente aproximação para a energia de troca e correlação [22], enquanto que a expansão do gradiente não. Para recuperar a resposta linear da LSDA devemos ter ($s \rightarrow 0$)

$$F_x(s) \rightarrow 1 + \mu s^2, \quad (2.17)$$

onde $\mu = \beta(\pi^2/3) \approx 0,21951$, o coeficiente efetivo do gradiente para o termo de troca, se cancela com aquele do termo de correlação.

(g) A relação de Lieb-Oxford

$$E_x[\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})] \geq E_{xc}[\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})] \geq -1,679e^2 \int \rho^{4/3} d\mathbf{r}, \quad (2.18)$$

será satisfeita se o fator para polarização de spin $F_x(\zeta = 1, s) = 2^{1/3} F_x(s/2^{1/3})$, crescer gradualmente com s até um valor máximo menor ou igual a 2,273, isto é, $F_x(s) \leq 1,804$. Uma função simples que satisfaz as equações (2.17) e (2.18) é

$$F_x(s) = 1 + k - k/(1 + \mu s^2/k), \quad (2.19)$$

onde $k = 0,804$.

Para interpretar a não localidade dessa GGA, foi definido um fator F_{xc} sobre o termo local de troca

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})] = \int \rho \varepsilon_x^{hom}(\rho) F_x(r_s, \zeta, s) d\mathbf{r}. \quad (2.20)$$

A equação (2.20) representa exatamente qualquer GGA quando ζ é independente de \mathbf{r} e é sempre aproximadamente válida [17].

2.3 Método FP-LAPW

Dentre os métodos existentes para resolver as equações de KS encontramos o método FP-LAPW (*Full Potential - Linear Augmented Plane Waves*) [12], no qual está baseado o código WIEN97 [16].

As funções de base mais comuns para se determinar a função de onda periódica de um elétron num sólido são as ondas planas. Mas essa base não é conveniente para descrever as variações rápidas que as funções de onda do elétron possuem em regiões próximas aos núcleos atômicos. A fim de superar esta dificuldade pode-se eliminar a presença destas oscilações através do método de pseudopotenciais ou tomando um conjunto misto de funções de base.

Os métodos LAPW e APW (*Augmented Plane Waves*) [23,24] são exemplos de métodos que utilizam base mista. Neles, leva-se em conta o fato da função, que descreve o potencial, ser do tipo atômica nas regiões esféricas que envolvem os íons e praticamente constante na região intersticial. Este esquema foi proposto por Slater em 1937, mas somente mais tarde é que se encontrou uma técnica matemática que o tornasse rapidamente convergente. A figura 2.1 mostra a partição da célula primitiva, utilizada nesta aproximação,

sendo ela constituída por duas regiões distintas: esferas atômicas (I) e região intersticial (II).

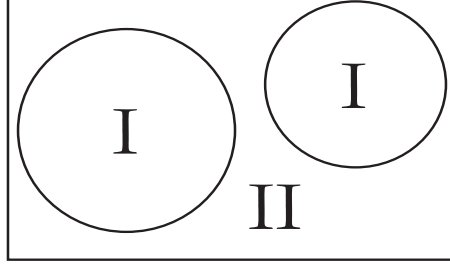


Figura 2.1: Partição da célula primitiva em esferas atômicas (I) e a região intersticial (II).

A região I, também conhecida como região atômica ou *muffi-tin* (MT), consiste de esferas não superpostas, de raios R_{α}^{MT} , centradas nas posições atômicas, onde o potencial é esfericamente simétrico e as funções de base desenvolvidas em harmônicos esféricos. Na região II, ou região intersticial, o potencial, no método APW, é constante e as funções base desenvolvidas em ondas planas, tal que

$$\varphi_{\vec{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_L a_L^{\alpha\vec{k}} u_L^{\alpha}(r', \epsilon) Y_L(\hat{\mathbf{r}}') & r' < R_{MT}^{\alpha}, \\ \Omega^{-1/2} \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] & r \in I, \end{cases} \quad (2.21)$$

onde Ω é o volume de célula primitiva, $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}$, onde \mathbf{r}_{α} é a posição do α -ésimo átomo dentro da célula primitiva, L é o índice reduzido para o par $\{\ell m\}$ que caracteriza o momento angular e \vec{k} é o vetor de onda. As funções

u_ℓ^α são soluções numéricas da parte radial da equação de Schrödinger para a energia ϵ . Os coeficientes $a_L^{\alpha\vec{k}}$ são determinados ao se ajustar, de uma maneira contínua, em $r' = R_\alpha^{MT}$, a função definida na região I com a definida na região II, o que fixa os coeficientes $a_L^{\alpha\vec{k}}$. Assim, dentro das esferas as APW's são definidas em termos do vetor de onda \vec{k} e do parâmetro ϵ utilizado para se resolver a equação radial dentro da esfera.

Considera-se o conjunto de funções APW $\varphi_{\vec{k}+\vec{K}_i,\epsilon}$, onde \vec{k} é um vetor de onda dentro da primeira zona de Brillouin (ZB) e \vec{K}_i um vetor de translação da rede recíproca. O conjunto de funções de base é gerado variando-se \vec{K}_i sobre todos os pontos da rede recíproca, mas mantendo-se \vec{k} e ϵ fixos. Obtem-se, com isto a função

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_j, \quad (2.22)$$

que deve tornar mínima a expressão

$$\frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (2.23)$$

Para isto os coeficientes c_i^* são variados, obtendo-se o sistema

$$\sum_j \langle \varphi_i | H - \epsilon | \varphi_j \rangle c_j = 0, \quad (2.24)$$

que admite solução não trivial quando

$$\det[\langle \varphi_i | H - \epsilon | \varphi_j \rangle] = 0. \quad (2.25)$$

No método APW o que se faz é o seguinte: para um valor ϵ escolhido

arbitrariamente define-se o conjunto $\varphi_{\vec{k}+\vec{K}_i,\epsilon}$ com o qual calculamos o determinante indicado pela equação (2.25). Se o determinante não for igual a zero, escolhemos outro valor para ϵ e repetimos o processo até encontrar o valor que o anula e este será, então, o autovalor procurado. Este processo demanda um grande esforço computacional.

O método LAPW [25,26] surgiu como uma tentativa para agilizar o processo de determinação dos autovalores de energia que anulam o determinante da equação (2.25). Neste método a partição do espaço é a mesma que no método APW porém, dentro da esfera atômica, as funções de base são linearizadas na parte radial pela adição de uma segunda parcela $\dot{u}_{\ell_1}^\alpha(r')$ que depende da derivada, em relação à energia, da função radial $u_{\ell_1}^\alpha(r')$, solução da equação de Schrödinger para o potencial atômico $V(r)$ e para a energia ϵ_1 . Neste caso teremos a base mista

$$\varphi_{\vec{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_L [a_L^{\alpha\vec{k}} u_{\ell_1}^\alpha(r') + b_L^{\alpha\vec{k}} \dot{u}_{\ell_1}^\alpha(r')] Y_L(\hat{\mathbf{r}}') & r' < R_{MT}^\alpha, \\ \Omega^{-1/2} \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] & r \in I, \end{cases} \quad (2.26)$$

e

$$\Psi^{LAPW} = \sum_{K_i=0}^{Kmax} c_i \varphi_{\vec{k}_i}, \quad (2.27)$$

onde $\vec{k}_i = \vec{k} + \vec{K}_i$, com \vec{k} sendo vetores dentro da primeira ZB e \vec{K}_i vetores de translação da rede recíproca.

As LAPW's fornecem uma base suficientemente flexível para se descrever corretamente as autofunções com auto-energias ε próximas à energia de linearização ε_{ℓ_1} . Neste caso, toma-se um valor fixo para ε_{ℓ_1} e os autovalores da energia são obtidos por uma simples diagonalização.

As LAPW's, entretanto, não servem para tratar estados que possuam energias que se encontram longe da energia de linearização, tais como os chamados estados de semi-carço. Estes estados, apesar de terem um número quântico principal igual aos de estados de valência, possuem autovalor muito distante deles. A linearização não é suficientemente exata também nos casos de faixas de valência largas e quando a função de onda mostrar uma variação grande dentro da esfera MT (tal como os estados d e f). Para melhorar os resultados provenientes da linearização, Singh introduziu os chamados orbitais locais (LO's) [27], onde o conjunto de funções de base é aumentado para certos valores de ℓ e as funções de base para estes orbitais é escrita

$$\varphi_{LO}(\mathbf{r}) = \begin{cases} [a_L^{\alpha,LO} u_{\ell_1}^{\alpha}(r') + b_L^{\alpha,LO} \dot{u}_{\ell_1}^{\alpha}(r') + c_L^{\alpha,LO} u_{\ell_2}^{\alpha}(r')] Y_L(\hat{\mathbf{r}}') & r' < R_{MT}^{\alpha}, \\ 0 & r \in II. \end{cases} \quad (2.28)$$

Um LO é construído pela função radial LAPW na energia ε_{ℓ_1} e uma outra função radial $u_{\ell_2}^{\alpha}(r')$ relativa a uma segunda energia ε_{ℓ_2} , distante de ε_{ℓ_1} e escolhida para melhorar a linearização. Os três coeficientes a , b , e c

são determinados impondo-se que os LO's sejam nulos, com derivada nula, no contorno da esfera MT, além de serem normalizados dentro delas. A introdução dos LO's melhoram o processo de linearização mais do que métodos alternativos, como os métodos que contenham segundas e terceiras derivadas da função radial, em relação à energia, em suas bases [27].

Assim, neste método, é conveniente diferenciar três tipos de estados eletrônicos, normalmente chamados de estados de caroço, de semi-caroço e de valência. Por exemplo, o níquel tem como caroço os estados atômicos $1s$, $2s$ e $2p$; como de semi-caroço os estados atômicos $3s$ e $3p$; como de valência os estados atômicos $3d$ e $4s$. Podemos, então, separar os níveis de energia e encontrar as energias de linearização, em três espécies de estados:

Estados de Caroço: estados que possuem densidades eletrônicas totalmente confinadas nas esferas atômicas, apresentando, geralmente, energias atômicas abaixo de $-6,0$ Ry. Os orbitais atômicos destes estados são calculados autoconsistentemente no potencial cristalino usando-se um código computacional atômico totalmente relativístico [12], substituindo-se as equações para a função radial e para sua derivada pelas correspondentes equações de Dirac.

Estados de Semi-Caroço: estados que não possuem as cargas eletrônicas totalmente confinadas na esfera atômica, mas uma pequena porcentagem está fora dela. Geralmente possuem valores de energia entre $-1,0$ e $-6,0$ Ry. O

melhor modo de tratar estes estados é através de orbitais locais (LO), onde, como exposto, uma extensão da base LAPW usual é utilizada. Os orbitais destes estados são calculados autoconsistentemente no potencial cristalino resolvendo as equações de KS dentro do esquema escalar relativístico [12], com a base LAPW + LO.

Estados de Valência: estados mais altos ocupados que apresentam uma quantidade significativa de carga eletrônica fora da esfera atômica, possuindo, em geral, valores de energia acima de -1,0 Ry. Os orbitais destes estados são calculados autoconsistentemente no potencial cristalino resolvendo as equações de KS dentro do esquema escalar relativístico [12], com a base LAPW.

Os parâmetros básicos que determinam a qualidade do cálculo quando se utiliza o esquema LAPW são: o momento angular máximo ℓ_{max} que se toma na expansão em harmônicos esféricos dentro das esferas e o parâmetro de corte K_{max} nas ondas planas definidas na região intersticial. Sabe-se que ℓ_{max} permite a representação de funções com um máximo de $2\ell_{max}$ nodos ao longo da circunferência da esfera de raio R_α , ou seja, na distância $2\pi R_\alpha$ e portanto tem-se $\ell_{max}/(\pi R_\alpha)$ nodos por a_B (raio de Bohr). Por outro lado, K_{max} (equação (2.26)) corresponde à onda plana com K_{max}/π nodos por a_B . Igualando estas duas condições tem-se que um bom critério para a escolha destas duas grandezas é aquele para o qual $R_\alpha K_{max} = \ell_{max}$. Na prática este

valor está na faixa de 6,5-8,5 e portanto $\ell_{max} = 7$ é um bom valor para este critério. Entretanto, deve-se ter em mente que o valor conveniente para estes parâmetros deve ser tal que esteja em uma faixa dentro da qual a energia total do sistema esteja convergida.

2.3.1 Aproximação de potencial total

No esquema de potencial total, tanto o potencial como a densidade de carga são desenvolvidos em harmônicos esféricos dentro de cada esfera atômica e em séries de Fourier na região intersticial, de modo que

$$se \vec{r} \in I \begin{cases} V(\vec{r}) = \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(\hat{r}), \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{\ell m} \rho_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(\hat{r}). \end{cases} \quad (2.29)$$

$$se \vec{r} \in II \begin{cases} V(\vec{r}) = \sum_K V_K(r) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}, \\ \rho(\vec{r}) = \sum_K \rho_K(r) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}. \end{cases} \quad (2.30)$$

Esta é uma forma completamente geral, sendo este esquema denominado cálculo com potencial total.

Naturalmente, para que o conjunto de valores de $\{\ell m\}$, na expansão dada pela equação (2.29), não seja muito grande, uma coordenada local pode ser definida, para cada esfera atômica, de acordo com o grupo de simetria pontual

a que cada átomo pertence. Com isso pode-se relacionar a matriz de rotação das coordenadas locais com as das coordenadas globais do sistema, reduzindo o número de $\{\ell m\}$.

2.4 Esquema da supercélula

A presença de uma impureza em um cristal quebra a simetria translacional, tornando-o um sistema aperiódico. Em sistemas aperiódicos não podemos definir uma célula unitária periódica. No entanto, podemos ainda usar métodos de cálculos de estrutura de faixas utilizando o tratamento de supercélulas, selecionando uma região de interesse que é repetida periodicamente no espaço. Em princípio, somente no limite de uma supercélula infinitamente grande é que os resultados obtidos com este processo de cálculo convergiriam para as propriedades do sistema aperiódico. Quando a aperiodicidade for local, como no caso de impurezas profundas em semicondutores, o método da supercélula é conveniente, e amplamente utilizado. Desse modo, a energia de um cristal infinito contendo uma certa concentração de defeitos é substituída pela energia, por supercélula, de um cristal contendo uma distribuição periódica de impurezas. No esquema de supercélula [28, 29] considera-se um número inteiro N de células primitivas e é este conjunto que será repetido periodicamente no espaço cristalino, como mostra esquematicamente a figura 2.2. A ZB da supercélula é conseqüentemente menor que a da célula primitiva.

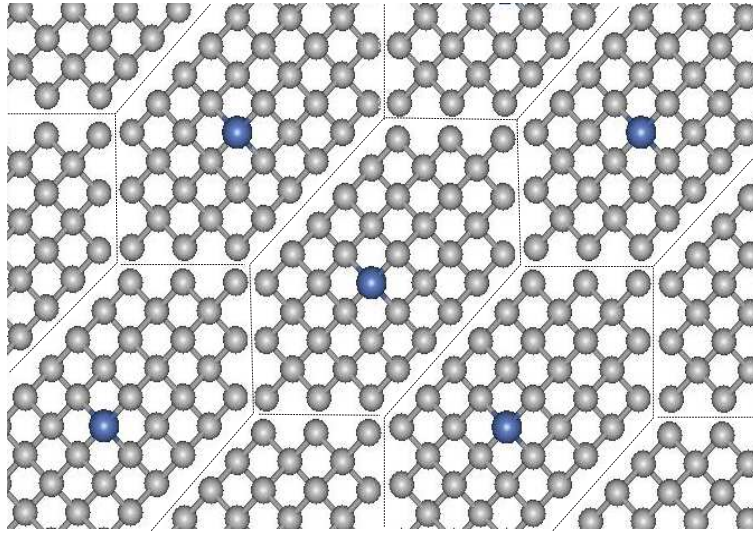


Figura 2.2: Representação esquemática bidimensional de uma supercélula para um defeito isolado (no caso uma impureza) em um sólido. A supercélula está representada pela região delimitada por linhas pontilhadas.

Na supercélula o número de estados do cristal será mantido, apesar de suas classificações serem diferentes e dependerem da supercélula escolhida. Assim, para diferentes tipos de supercélula, os estados do cristal estarão diretamente relacionados com aqueles da célula primitiva, pois um único ponto \vec{k} na ZB da supercélula deve ser equivalente a N pontos \vec{k} na ZB da célula primitiva. Por exemplo, o espectro de níveis de energia calculados em um único ponto Γ ($\vec{k} = 0$) será equivalente a se considerar N pontos na ZB da célula primitiva.

No estudo dos efeitos causados pelas impurezas em estruturas cristalinas, a supercélula do cristal perfeito deve ser escolhida de tal modo que se possa simular os estados do cristal perfeito nos pontos de alta simetria da ZB da célula primitiva, em sua estrutura de faixas ou, pelo menos, que se possa

estabelecer uma relação entre estes pontos e suas novas posições na ZB da supercélula. É de grande interesse portanto, determinar as relações entre os vetores primitivos da célula primitiva e os das supercélulas, bem como entre os vetores de suas redes recíprocas. Neste trabalho utilizamos uma supercélula contendo 54 átomos, que apresenta uma rede de Bravais FCC, ou seja, uma supercélula com 27 células primitivas. A construção da supercélula contendo 54 átomos exige a transformação dos vetores de uma rede cúbica de faces centradas de parâmetro de rede a , com dois átomos por célula primitiva, nos vetores de uma supercélula ainda FCC de parâmetro de rede $3a$. O ponto Γ da supercélula de 54 átomos é equivalente aos pontos Γ , 6Δ , 12Σ e 8Λ da célula primitiva de 2 átomos.

Com o propósito de evitar, neste tipo de simulação, uma grande dispersão nos níveis de energia da impureza, indicando interação entre impurezas em supercélulas adjacentes, é essencial a inclusão de um número suficientemente grande de átomos do cristal (hospedeiro) nesta célula artificialmente aumentada. As relaxações iônicas também podem ser restringidas no caso de uma escolha inadequada do tamanho da supercélula. Um estudo sistemático das propriedades de um cristal com impureza profunda, realizado utilizando-se supercélulas de diferentes tamanhos, pode nos fornecer uma estimativa das incertezas computacionais provenientes das interações artificiais entre impurezas localizadas em supercélulas adjacentes.

Capítulo 3

Propriedades eletrônicas e estruturais do diamante

3.1 Introdução

As propriedades físicas fundamentais do diamante (alta condutividade térmica, transparência óptica, resistência mecânica, etc.) tornam-o um material atrativo à engenharia óptica e eletrônica. As suas propriedades mecânicas e a sua inércia química fazem com que o diamante seja utilizado como um abrasivo em determinadas aplicações de desgaste. Recentemente, o diamante está sendo empregado como dissipador de calor graças às características de seu coeficiente de expansão térmica e da sua condutividade térmica [30].

As várias possibilidades de aplicações tecnológicas que o material de diamante permite na indústria de dispositivos, impulsionou os avanços de fabricação de amostras de diamante sintético de alta qualidade. A técnica de crescimento conhecida por HPHT (*high pressure and high temperature*),

tem nos levado a prever novas aplicações tecnológicas para o diamante. Entretanto, átomos de metais de transição, os quais estão presentes nas ligas metálicas utilizadas como solvente-catalizadores no crescimento de diamante sintético por HPHT, acabam sendo incorporados no material como impurezas, introduzindo níveis de energia profundos na região da faixa de energia proibida (*gap*) do diamante. A caracterização destas impurezas em diamante é vital para a utilização destes cristais na engenharia de dispositivos.

O estudo teórico das propriedades físicas de impurezas em materiais semicondutores, através de simulações computacionais de primeiros princípios e utilizando o modelo da supercélula, exige que os sistemas a serem estudados, em suas estruturas cristalinas perfeitas, estejam bem descritos em termos de suas propriedades eletrônicas e estruturais. Neste contexto, torna-se importante e fundamental um estudo detalhado destas propriedades as quais são obtidas com a simulação do material através de sua célula primitiva e da supercélula perfeita, composta somente de átomos hospedeiros. A mesma supercélula será utilizada posteriormente, em nosso trabalho, para o estudo das impurezas de níquel em diamante. Neste capítulo serão estudadas as propriedades do diamante puro, sendo que na seção 3.2, serão descritas suas propriedades estruturais e eletrônicas, e os métodos de crescimento do diamante sintético por HPHT. Na seção 3.3 apresentamos nossos resultados das propriedades estruturais e eletrônicas do diamante puro usando uma célula

de dois átomos e uma supercélula de 54 átomos. Deste estudo obteremos os parâmetros necessários para nossos estudos das impurezas de níquel em diamante.

3.2 Propriedades do diamante

A célula primitiva do diamante é cúbica de face centrada (FCC), com uma base de dois átomos de carbono, um em $(0, 0, 0)$ e outro em $(a/4, a/4, a/4)$, onde a é o parâmetro de rede. A figura 3.1, mostra o arranjo da ligação tetraédrica da estrutura do diamante. Cada átomo possui quatro vizinhos mais próximos e 12 segundos vizinhos.

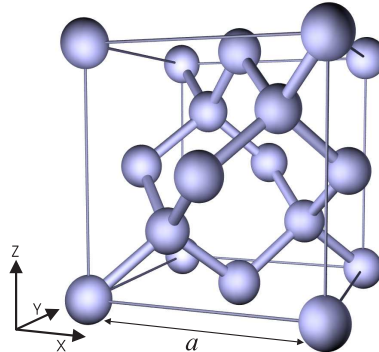


Figura 3.1: *Estrutura cristalina do diamante.*

O parâmetro de rede do diamante, a 25°C , é $a = 3,5672 \text{ \AA}$, portanto a distância de ligação é de $1,5447 \text{ \AA}$ [31]. O grupo espacial do diamante é O_h^7 , que possui 48 operações de simetria. À rede FCC do diamante corresponde a zona de Brillouin mostrada na figura 3.2 onde estão assinalados os pontos

e direções de alta simetria que serão utilizados nos esquemas das estrutura de faixas apresentadas neste estudo.

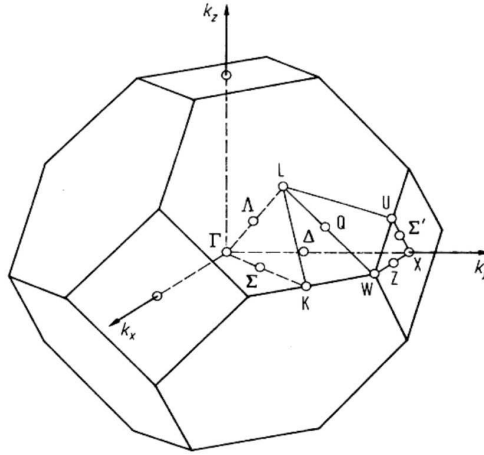


Figura 3.2: Primeira zona de Brillouin para uma rede FCC.

O cristal de diamante é conhecido por sua dureza, mas possui outras propriedades importantes e bastante específicas, devidas, principalmente, à forte ligação covalente entre os átomos de carbono, tais como alta condutividade térmica ($\sim 2500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), inércia química, alto índice de refração ($n=2,4237$), elevada transparência óptica e elevada resistividade elétrica.

A estrutura de faixas do diamante já foi estudada teoricamente e experimentalmente há muitos anos. Sabe-se que, em equilíbrio térmico, a faixa de valência do diamante é completamente populada com elétrons sendo que o topo da faixa de valência e o fundo da faixa de condução estão localizados em diferentes pontos k 's, ou seja, ele é um material de *gap* indireto de 5,48 eV, valor determinado experimentalmente a 295 K [32]. Portanto, pode-se

dizer que o diamante puro, a temperatura ambiente, é um isolante perfeito.

3.2.1 Diamante sintético

Existem vários métodos para a sintetização do diamante, permitindo a fabricação de amostras com diferentes tamanhos e morfologias. Alguns destes métodos são a técnica de CVD (*Chemical Vapor Deposition*) e o método HPHT, sendo este um dos métodos mais utilizados. O avanço de técnicas CVD para fabricar grandes áreas de filmes finos de diamante foi de vital importância nos avanços tecnológicos das propriedades físicas do diamante, onde as amostras assim crescidas têm, na sua maioria, baixa concentração de nitrogênio. Os filmes crescidos por CVD são policristalinos com orientações aleatórias dos grãos.

O grande sucesso na sintetização de diamante usando-se a técnica HPHT foi anunciado em 1955 [1]. Os equipamentos capazes de gerar as pressões e temperaturas necessárias para converter grafite em diamante já estavam disponíveis por vários anos, mas a grafite não se transformava em diamante [33]. O problema era conseguir superar a grande barreira de energia que separa as ligações sp^2 da grafite das ligações sp^3 do diamante. Este problema foi primeiramente solucionado pelo grupo de cientistas que trabalhavam no laboratório ASEA em Estocolmo (Suécia), em 1953. Entretanto, este sucesso só foi divulgado em 1960, depois que o grupo de cientistas da General Electric

[1] anunciou ter conseguido transformar grafite em diamante. Em ambos os processos de sintetização, utilizou-se um solvente-catalizador cujo papel é ajudar a superar a grande barreira cinética e atuar como agente de transporte para os átomos de carbono. Nestes processos os metais de transição cobalto, níquel e ferro desempenham muito bem o papel de solvente-catalizadores.

Existem duas maneiras de se crescer diamante sintético pela técnica HPHT, dependendo do tamanho desejado para a amostra final. Para produzir grãos de diamante de tamanhos de até aproximadamente 1 mm, a grafite e o solvente são misturados e colocados em uma cápsula de crescimento, a qual tem paredes eletricamente isolantes. Depois de aplicada pressão, uma corrente passa através da mistura para que a temperatura aumente acima do ponto de fusão do metal (este processo é chamado *aquecimento direto*). A grafite dissolve-se no solvente até que o metal esteja saturado e ocorra a nucleação. Como, neste processo, os valores da pressão e da temperatura estão na região onde o cristal de diamante é estável, existe o crescimento de pequenos cristais de diamante. O fluxo de carbono é transportado através do filme fino de solvente fundido entre a grafite e o diamante em crescimento. Depois de alguns minutos uma fração substancial de grafite é convertida em diamante.

Uma técnica diferente é a utilizada para crescer amostras maiores. É o método de gradiente de temperatura [34], ilustrado na figura 3.3. A fonte de

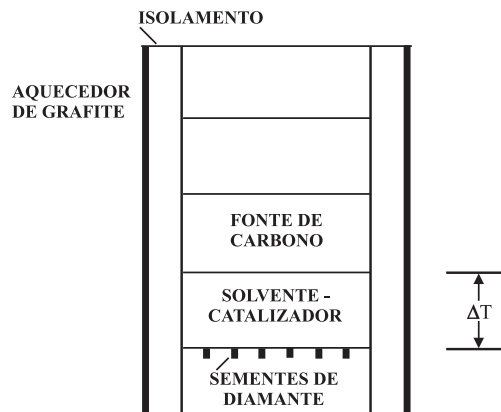


Figura 3.3: Diagrama esquemático da cápsula de crescimento usada para a produção de amostras de diamante pelo método do gradiente de temperatura.

carbono fica no centro da cápsula de crescimento e uma camada substancial de solvente metálico separa a fonte de carbono de pequenas sementes de diamante que ficam no fundo da célula. Então, a temperatura do volume total, que entrará em reação, é aumentada por um invólucro de grafite que envolve a cápsula de crescimento (este processo é chamado de *aquecimento indireto*). Um pequeno gradiente de temperatura ΔT , da ordem de 30°C , existe entre o centro da célula e o suporte onde estão as sementes de diamante, no fundo da célula. Este gradiente de temperatura direciona o processo, fazendo com que o carbono seja dissolvido no solvente, que se encontra no centro da célula, e se precipite nas sementes que estão no fundo desta. Como, em geral, a fonte de carbono é composta de grãos de diamante sintético, este processo é também conhecido como *método de reconstituição*. Usando esta técnica, cristais de diamante de vários milímetros podem ser crescidos em

poucos dias.

3.3 Metodologia

As propriedades estruturais e eletrônicas do diamante foram obtidas dentro da teoria do funcional da densidade (DFT) com aproximação GGA (*Generalized Gradient Approximation*), devida a Perdew, Burke e Ernzerhof [17] para o termo de troca-correlação, utilizando o método FP-LAPW no qual está baseado o código computacional WIEN97 [16].

Escolhemos, para descrever as regiões atômicas referentes aos átomos de C, esferas não superpostas e não tocantes, com raios $r_C = 1,2$ u.a., os quais permitem tratar relaxações atômicas da rede cristalina sem que haja superposição das esferas. As funções $1s$ dos átomos de C foram consideradas como estados de caroço e todas as outras funções correspondentes a estados com energias mais altas foram tratadas como estados de valência. Utilizamos um valor máximo $\ell=10$ para a expansão no momento angular das funções de onda nas regiões atômicas (equação 2.29) e $\ell_{ns}=4$ para os termos não esféricos do potencial e da densidade de carga na região intersticial (equação 2.30).

As iterações autoconsistentes foram consideradas convergidas quando ambas, a energia total e a carga total dentro das esferas, apresentavam, entre duas iterações consecutivas, diferença de valores menores do que 10^{-4} eV por célula primitiva e 10^{-5} cargas eletrônicas por átomo, respectivamente.

Como estamos interessados no posterior estudo de impurezas de Ni em diamante, todas as simulações computacionais foram efetuadas dentro do esquema relativístico, para os estados de caroço, e quase-relativístico para os estados de semi-caroço e valência. Para o termo de troca-correlação utilizou-se a aproximação GGA de Perdew *et al.* [17], pois estas correções podem ser importantes para o tratamento dos orbitais da impureza de Ni.

A variável inicial, neste método, é a densidade de carga do sistema que é calculada por meio de uma superposição das densidades de carga atômicas determinadas na resolução da equação relativística para os átomos. Analizando os níveis de energia atômicos, podemos verificar se há níveis muito profundos, os quais não irão interferir na hibridização dos orbitais atômicos na formação do cristal e, portanto, serão considerados como orbitais de caroço. Os demais níveis, considerados como orbitais de valência, são os responsáveis pelas ligações químicas e fazem parte da hibridização. Estes orbitais constituirão a faixa de valência no cristal.

A integração sobre os pontos \vec{k} , na primeira Zona de Brillouin da célula primitiva, foi efetuada utilizando-se uma rede de $6 \times 6 \times 6$ pontos de Monkhost-Pack [35], os quais se reduzem, na primeira Zona de Brillouin (BZ) irreduzível, a 16 pontos. Para o caso da supercélula de 54 átomos, a integração sobre os pontos \vec{k} , na ZB, foi efetuada utilizando-se uma rede de $2 \times 2 \times 2$ pontos de Monkhost-Pack [35], os quais se reduzem, na ZB irreduzível da supercélula,

a 3 pontos se o centro apresenta simetria tetraédrica, a 2 pontos se o centro apresenta simetria trigonal e a 4 pontos se o centro não tiver nenhuma restrição de simetria. Utilizamos, também, um único ponto \vec{k} para efetuar a integração na ZB, a saber o ponto Γ ou L.

Um dos parâmetros mais importante nos cálculos autoconsistentes da matriz hamiltoniana, na região intersticial, é o valor de $R_{mt}K_{max}$ (seção 2.2.1), o qual determina o número de funções de base, controlando a convergência na energia total, e é responsável pela definição do tamanho da matriz a ser resolvida. Desse modo, o parâmetro $R_{mt}K_{max}$ nos fornece o valor máximo do vetor de onda \vec{k} utilizado no cálculo da energia cinética do sistema.

3.3.1 Resultados: célula primitiva

Inicialmente, realizamos um estudo da convergência dos resultados em relação ao conjunto de funções de base de ondas planas para a região intersticial. Para isso, utilizamos os valores de $R_{mt}K_{max}$ variando entre 5 e 10. A figura 3.4 mostra o comportamento da energia total do sistema em função do valor do parâmetro $R_{mt}K_{max}$, onde foi adotado o valor zero para a energia total mais alta obtida. Deste gráfico podemos observar que o valor da energia total do sistema, obtido com $R_{mt}K_{max}=7$, difere de menos que 0,03 eV do valor convergido.

A determinação do parâmetro de rede teórico e do módulo de compres-

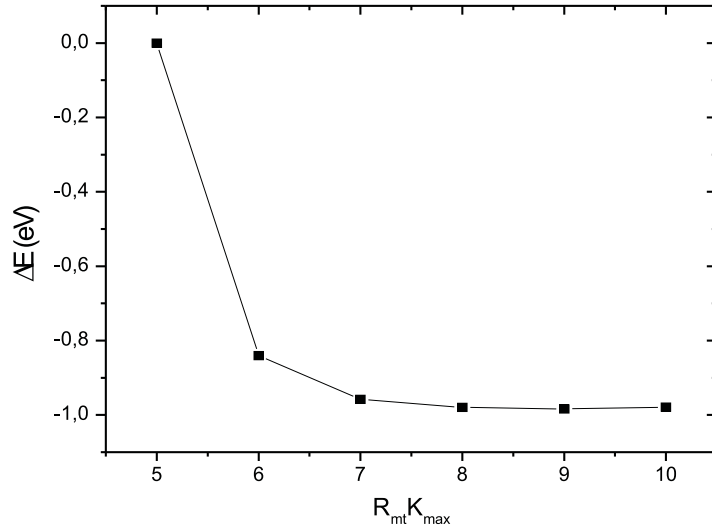


Figura 3.4: Variação da energia total da estrutura cristalina do diamante em função do parâmetro $R_{mt} K_{max}$ para a célula primitiva.

bilidade volumétrica (*bulk modulus*) foi efetuada através do ajuste da curva de energia total em função do volume da célula primitiva, pela equação de estado de Murnaghan [38]. Apresentamos na figura 3.5 a curva da energia total do cristal de diamante em função do volume da célula primitiva, para o caso em que $R_{mt} K_{max} = 7$.

Na tabela 3.1 estão apresentados os valores obtidos para as propriedades estruturais do diamante, utilizando $R_{mt} K_{max} = 7$, onde a é o parâmetro de rede, NN é a distância entre primeiros vizinhos, B é o módulo de compressibilidade volumétrica e E_{coe} é a energia de coesão.

O valor da energia atômica do carbono, utilizado para o cálculo da energia de coesão, foi obtido através do modelo do átomo na caixa, onde utilizamos

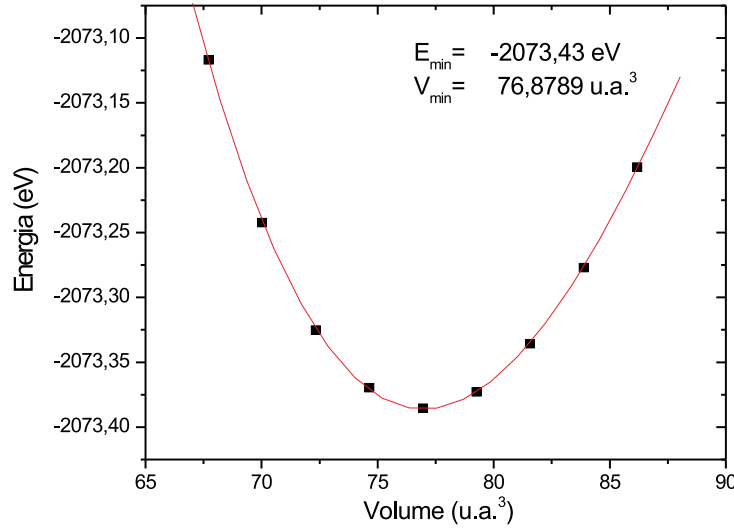


Figura 3.5: Energia total do cristal de diamante em função do volume da célula primitiva.

Tabela 3.1: Propriedades estruturais do diamante, onde a é o parâmetro de rede, NN é a distância entre primeiros vizinhos, B é o módulo da compressibilidade volumétrica e E_{coe} é a energia de coesão.

	a (Å)	NN (Å)	B (Mbar)	E_{coe} (eV)
este trabalho	3,572	1,547	4,31	7,73
experimental [39]	3,567	1,544	4,42	7,37

uma célula primitiva cúbica simples contendo o átomo de carbono como base, com parâmetro de rede $a = 14,0 \text{ u.a.}$. O valor obtido para a energia do átomo de carbono, neste caso, não difere do valor obtido pelo cálculo atômico relativístico.

Comparando nossos resultados, apresentados na tabela 3.1, com os dados experimentais podemos concluir que as propriedades estruturais do diamante

estão muito bem descritas pelo método utilizado.

Para estudarmos as propriedades eletrônicas do diamante, obtivemos a densidade de estados e a estrutura de faixas do material. A figura 3.6 mostra a densidade de estados eletrônicos do cristal de diamante, onde estão apresentadas as contribuições dos orbitais s e p do carbono na composição da hibridização sp^3 no cristal.

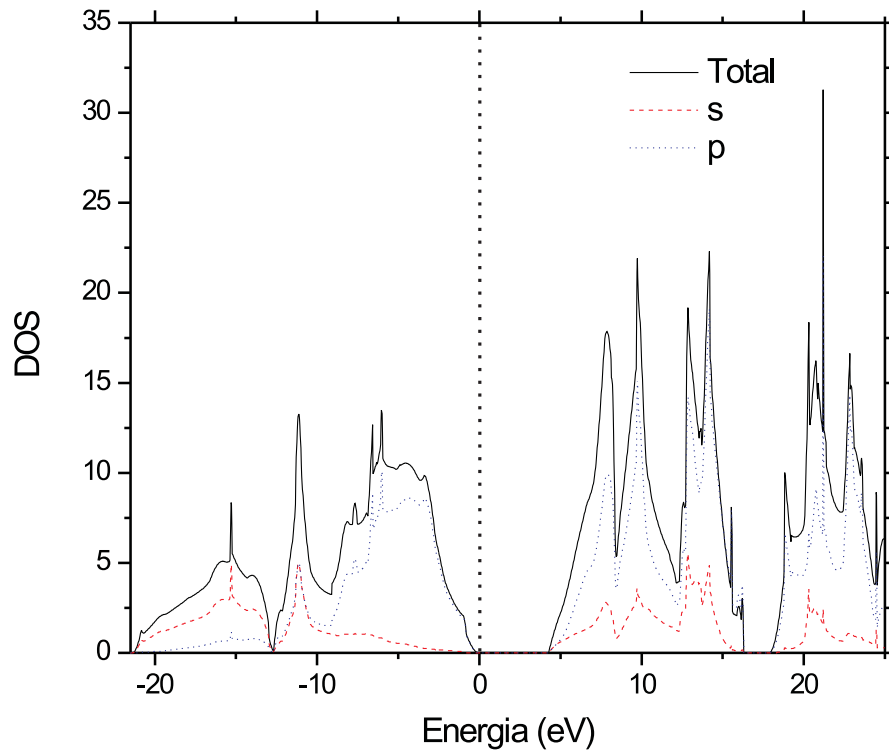


Figura 3.6: *Densidade de estados eletrônicos do diamante, onde a linha contínua mostra a densidade total, a linha tracejada mostra a contribuição dos orbitais s e a linha pontilhada a contribuição dos orbitais p do carbono. O zero de energia foi transladado para o topo da faixa de valência ε_v .*

A estrutura de faixas do cristal do diamante é mostrada na figura 3.7, ao

longo das principais direções de simetria da ZB (figura 3.2), onde o máximo de energia da faixa de valência foi deslocado para a referência zero. Este topo situa-se no ponto Γ e o mínimo da faixa de condução situa-se em um ponto localizado na direção Γ -X, aproximadamente em $(29/40,0,0)$.

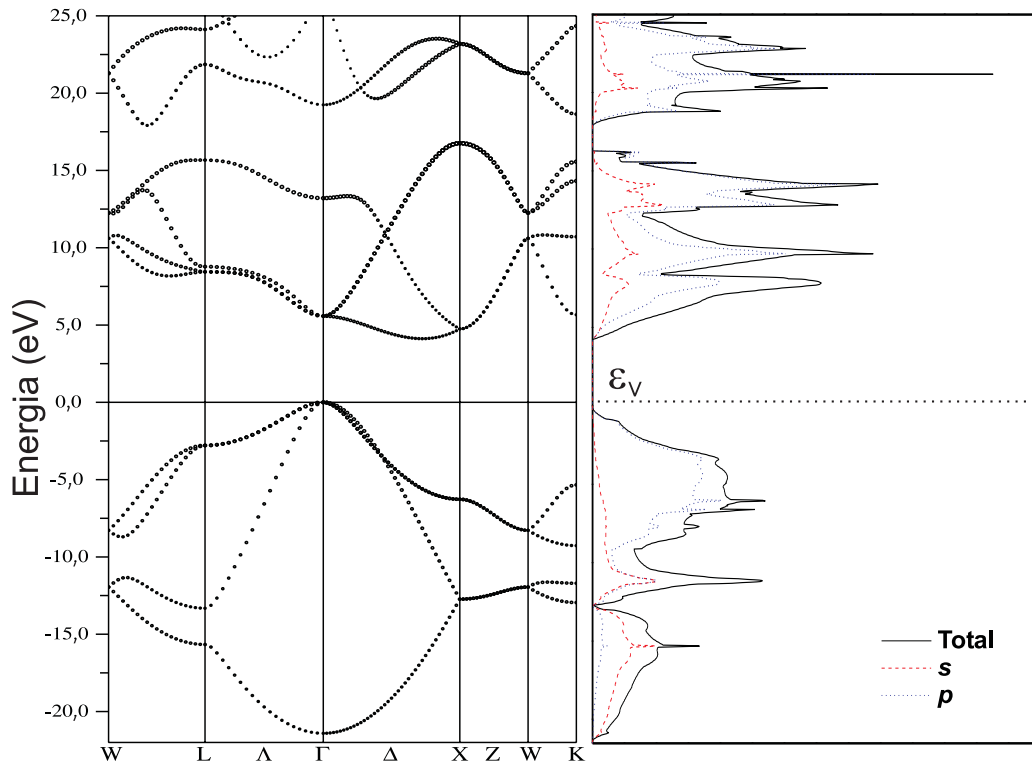


Figura 3.7: *Estrutura de faixas e densidade de estados eletrônica do diamante, onde estão evidenciadas as contribuições dos orbitais s (linha tracejada) e p (linha pontilhada) dos átomos de carbono. O zero de energia foi transladado para o topo da faixa de valência ϵ_v .*

Nesta figura podemos comparar a densidade de estados e a estrutura de faixas, onde podemos perceber que a faixa de valência é composta principalmente, no seu topo, por estados com maiores características de orbitais p dos

átomos de carbono e, no seu fundo, por aqueles com maiores características de orbitais s dos átomos de carbono.

A densidade eletrônica do diamante, no plano $(1\bar{1}0)$ é mostrada na figura 3.8, onde aparece claramente a hibridização sp^3 da ligação entre os átomos de carbono.

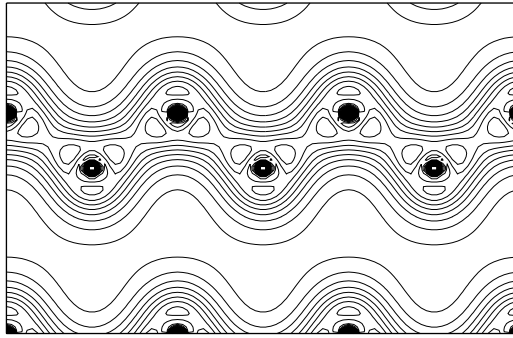


Figura 3.8: *Distribuição de carga do diamante no plano $(1\bar{1}0)$, onde o espaçamento entre as linhas é $0,1 e/\text{Å}^3$.*

Na tabela 3.2 apresentamos os valores obtidos para a largura da faixa de valência (ΔE_v), para a largura das faixas de energia proibidas de transição direta (E_{gap}^{dir}) e indireta (E_{gap}^{ind}) e para o desdobramento spin-órbita (ΔE_{SO}). A tabela também apresenta os valores destes parâmetros provenientes de resultados obtidos com outros métodos de cálculo (LMTO, GW e pseudopotencial), assim como valores experimentais.

O valor obtido para a largura da faixa de energia proibida de transição indireta, calculado como a diferença entre os autovalores referentes ao máximo da faixa de valência e o mínimo da faixa de condução, é subestimado, como

esperado para um resultado de um cálculo efetuado dentro do formalismo da DFT e no esquema da supercélula. A largura da faixa de valência está em concordância com o valor experimental e com alguns resultados teóricos. No caso do desdobramento spin-órbita do diamante $\Delta E_{\text{SO}} = E_{\Gamma_8} - E_{\Gamma_7}$ o valor obtido é praticamente o dobro do valor experimental, mas é igual ao valor teórico obtido por M. Willatzen *et. al.* [40].

Assim podemos concluir que as propriedades eletrônicas e estruturais do diamante são descritas adequadamente pelo modelo teórico utilizado.

Tabela 3.2: Propriedades eletrônicas do diamante. ΔE_v é a largura da faixa de valência, $E_{\text{gap}}^{\text{dir}}$ é o valor do *gap* direto, $E_{\text{gap}}^{\text{ind}}$ é o valor do *gap* indireto e ΔE_{SO} é o valor do desdobramento spin-órbita do topo da faixa de valência.

	este trabalho	LMTO LDA [40]	GW [41]	pseudopotencial [42]	Exp. [39]
ΔE_v (eV)	21,41	21,90	23,0	21,45	$24,2 \pm 1$
$E_{\text{gap}}^{\text{dir}}$ (eV)	5,58	5,36	7,5	5,40	7,30
$E_{\text{gap}}^{\text{ind}}$ (eV)	4,12	3,74	5,6	–	5,48
ΔE_{SO} (meV)	13	13	–	–	6

3.3.2 Resultados: supercélula

Para os nossos estudos de impurezas de níquel em diamante utilizamos como referência uma supercélula perfeita com 54 átomos de carbono, como mostra esquematicamente a figura 3.9. A supercélula tem um parâmetro de rede $3a$, ou seja, três vezes o da célula primitiva, para descrever o cristal perfeito. A

célula primitiva foi repetida 27 vezes mantendo-se a mesma estrutura cristalina.

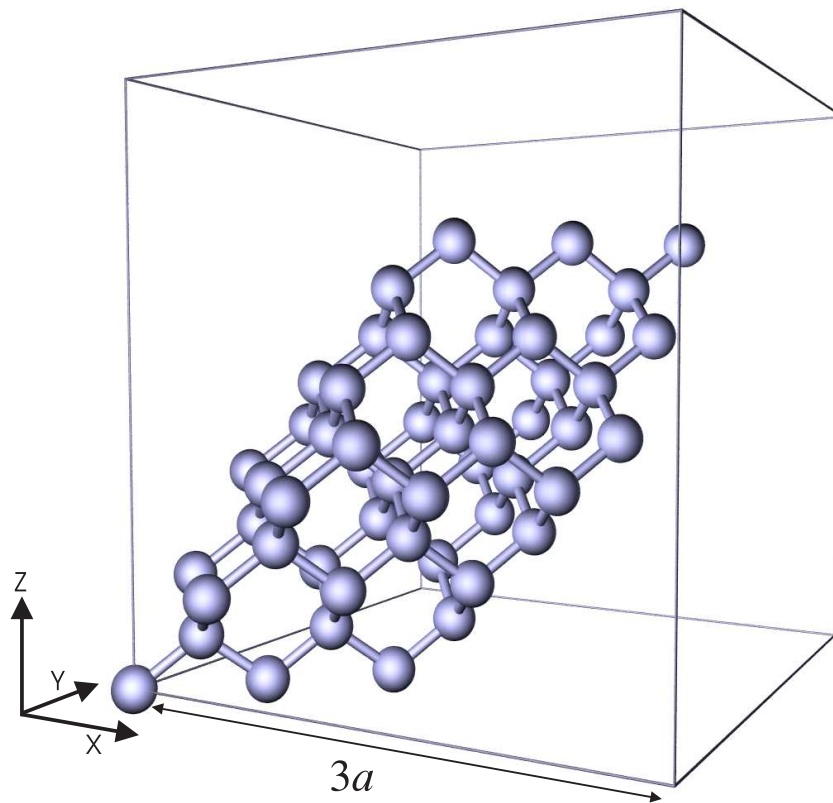


Figura 3.9: Representação esquemática da supercélula FCC de 54 átomos dentro de uma célula cúbica simples de parâmetro de rede $3a$.

Para os cálculos das propriedades eletrônicas da supercélula, utilizou-se o parâmetro $R_{mt}K_{max} = 7$, mesmo valor usado para a célula primitiva, mas neste caso, o tamanho da matriz a ser resolvida é muito maior (7176 contra 261 na célula primitiva).

Na figura 3.10 apresentamos a estrutura de faixas para a supercélula FCC

de 54 átomos, a qual apresenta uma faixa de energia proibida com transição quase direta, uma vez que o ponto $(29/40,0,0)$ da ZB da célula primitiva do diamante é quase equivalente ao ponto Γ da supercélula.

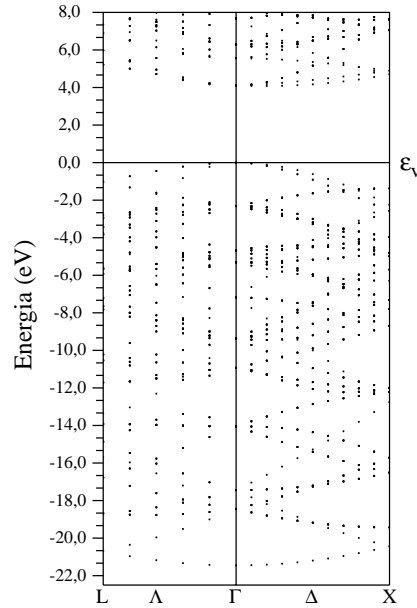


Figura 3.10: *Estrutura de faixas do diamante utilizando a supercélula de 54 átomos.*

Comparando a estrutura de faixas da supercélula, apresentada na figura acima, com a da célula primitiva, mostrada na figura 3.7, após o rebatimento dos pontos da ZB, podemos verificar que as larguras das faixas de energia de valência e proibida são iguais, levando à conclusão que esta supercélula representa muito bem o cristal de diamante e pode ser utilizada, em princípio, para o estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de impurezas em diamante.

Capítulo 4

Impurezas de níquel em diamante

4.1 Introdução

Hoje em dia, como já mencionado no capítulo anterior, é possível o crescimento de diamante sintético devido aos avanços das técnicas experimentais e do crescente aprimoramento da aparelhagem utilizada. O crescimento de amostras de cristais de diamante pelo método de alta pressão e alta temperatura (HPHT) tem possibilitado a utilização destes cristais na confecção de dispositivos eletrônicos com propriedades únicas.

Os metais de transição de Cr, Mn, Fe, Co e Ni, utilizados como solvente-catalizadores no processo de crescimento de diamante sintético, podem ser incorporados no material como impurezas profundas, introduzindo níveis de energia na região da faixa de energia proibida do diamante, modificando suas propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas. A presença destas impure-

zas afetam as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos materiais. Deste modo, a caracterização destas impurezas é vital para a utilização destes cristais na engenharia de dispositivos. Defeitos pontuais envolvendo metais de transição atraem muita atenção por sua inevitável presença em cristais crescidos pela técnica HPHT e porque estes centros podem apresentar diversos estados de carga, podendo, assim, serem utilizados em processos de transferência de carga e efeitos fotocromáticos.

Apesar de vários centros, caracterizados através de medidas ópticas e por EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*), serem atribuídos a centros relacionados com impurezas de metais de transição em diamante, a maioria das investigações está relacionada com as impurezas de Ni, uma vez que elas são especiais em cristais crescidos por HPHT. Alguns estudos têm sugerido a presença de impurezas de cobalto, ferro, cobre, manganês e titânio em amostras de diamante [43–47], mas sem uma caracterização definitiva. Nos processos de caracterização o que se espera é poder identificar a configuração eletrônica, o elemento de metal de transição envolvido no centro, a simetria do sítio, a natureza do núcleo ligante e a densidade de spin, assim como a carga do centro. Vários centros associados à impureza de Ni têm sido identificados. Informações experimentais sobre centros ópticos e magnéticos têm proposto vários modelos microscópicos para a impureza de níquel. Estes modelos associam esta impureza com sítios substitucionais, intersticiais e complexos com

vacâncias ou com outras impurezas, como o nitrogênio, boro, etc., comuns em diamante.

Vários estudos ópticos em diamante sintético crescidos por HPHT, utilizando níquel como solvente-catalizador, foram relatados, onde certas transições ópticas associadas a deslocamentos isotópicos das ZPL's (*zero phonon lines*) foram atribuídas à incorporação de impurezas de níquel no cristal. Os estudos de EPR têm se mostrado uma ferramenta vital para a caracterização do diamante sintético crescido por HPHT com níquel como solvente-catalizador. Nosso foco, neste trabalho, concentra-se nos centros relacionados com a impureza de níquel em diamante, a saber, os centros denominados **W8**, **NIRIM-1**¹, **NIRIM-2** e **NE4**.

Existem várias investigações teóricas de centros de Ni em diamante [8–11]. Entretanto, a maioria delas está baseada em cálculos de aglomerados [8–10] ou de teoria de faixas [11], onde distorções da rede não são consideradas de modo apropriado. Desse modo, não existe maneira direta de compararmos nossos resultados com outros estudos teóricos existentes na literatura.

4.1.1 Centro W8

O centro rotulado por **W8** é, sem dúvida, o centro relacionado com a impureza de níquel mais bem caracterizado em diamante sintético.

Um dos primeiros estudos da incorporação de Ni em diamante foi feito por

¹NIRIM: National Institute for Research in Inorganic Materials, Japão.

Loubser e van Rynelvd em 1966 [48] em diamante crescido por HPHT utilizando níquel como solvente-catalizador. O espectro de EPR foi analisado e foi atribuído a ele um fator $g = 2,0310$. Este centro foi estudado e confirmado por Samoilovich *et al.* [49], em 1971, o qual observou um desdobramento hiperfino de $0,65 \pm 0,05$ mT associado ao ^{61}Ni e o centro foi rotulado de **W8**. O espectro de EPR do Ni permanece isotrópico a temperaturas baixas (4 K) [48,49], sugerindo que o sítio ocupado possui uma alta simetria e que não está relacionado com nenhuma outra impureza ou vacância próxima. Entretanto, nestes trabalhos não foi possível estabelecer se o níquel ocuparia um sítio substitucional ou um sítio intersticial tetraédrico na estrutura cristalina do diamante.

Mais recentemente, Isoya *et al.* [2] utilizaram a técnica de EPR pulsado (ESEEM - *electron spin echo envelope modulation*) para estudar o centro **W8** em diamante sintético crescido por HPHT. O espectro de EPR confirmou os valores obtidos anteriormente para a constante hiperfina do ^{61}Ni de $A = 0,65$ mT e para o fator giromagnético $g = 2,0319$. Além disso, foi associado a este centro um spin efetivo $S=3/2$. Neste estudo foram determinadas, também, as constantes hiperfinas dos átomos de carbono primeiros e segundos vizinhos do níquel, mostrando que o centro **W8** está associado à impureza de níquel ocupando um sítio substitucional. Como o centro **W8** ocorre em diamante tipo Ib, que são cristais que apresentam alta concentração de dopantes de

nitrogênio, o centro de Ni estaria em estado de carga negativo devido à ionização dos doadores de N. Utilizando o modelo de Ludwig-Woodbury [50] e o modelo da vacância [51] os autores estabeleceram que a configuração dos níveis de energia da impureza do centro **W8** poderia ser interpretada como tendo a configuração eletrônica $3d^7$, com estado fundamental ${}^4A_2 (e^4t_2^3)$. Desse modo, este centro foi caracterizado como uma impureza substitucional de Ni em simetria tetraédrica e estado de carga negativo: $C:Ni_s^-$.

Vários estudos ópticos em diamante sintético crescidos por HPHT, utilizando níquel como solvente-catalizador, foram relatados, onde certas transições ópticas associadas a deslocamentos isotópicos das ZPL's (*zero phonon lines*) em 1,40; 1,88; 2,51 e 3,1 eV [52–56] foram atribuídas à incorporação de impurezas de níquel no cristal. Recentemente, Nazaré *et al.* [5] mostraram que a transição óptica de ZPL em 2,51 eV a baixas temperaturas (4K) ocorre em um defeito com simetria tetraédrica, concluindo que o espectro EPR de Isoya *et al.* [2] e esta transição estão correlacionadas e portanto pertencem ao mesmo defeito ($C:Ni_s^-$), ou seja, o centro **W8**.

Estudos de EPR com excitação óptica mostraram que a energia de transição aceitadora (0/-) do centro **W8** (Ni_s) está localizada em $\varepsilon_v + 3,0$ eV, onde ε_v é o topo da faixa de valência do diamante [57, 58].

4.1.2 Centros NIRIM-1 e NIRIM-2

Estudos de EPR de Isoya *et. al.* [3], em diamante sintético crescido por HPHT, utilizando níquel como solvente-catalizador, identificaram dois novos centros rotulados como **NIRIM-1** e **NIRIM-2**. Durante o crescimento dos materiais estudados neste trabalho, outros elementos, tais como Zr, Ti e B, foram adicionados ao solvente-catalizador, com o intuito de se obter amostras do tipo Ib e IIb. Diamante do tipo IIb são cristais que apresentam baixa concentração de dopantes de nitrogênio e maior concentração de dopantes de boro.

Nas amostras do tipo IIb o principal centro de EPR identificado foi rotulado de **NIRIM-1**. Seu espectro de EPR, a temperaturas maiores que 25 K, mostrou ser independente da orientação do cristal com respeito ao campo magnético externo, apresentando um fator giromagnético $g = 2,0112$. Entretanto, para temperaturas baixas ($T = 4\text{K}$) o espectro dependia da orientação do cristal, indicando que o centro **NIRIM-1** experimentava uma distorção trigonal. A isotropia do espectro em altas temperaturas e sua anisotropia em baixas temperaturas sugeriram que o centro **NIRIM-1** apresentava efeito Jahn-Teller [59], indicando que a impureza tunelaria entre sítios equivalentes, a altas temperaturas, apresentou uma pseudo-simetria T_d , ocupando sítios equivalentes de alta simetria, livre de qualquer relação com a presença de alguma outra impureza ou defeito próximos. A ausência de uma estrutura fina

no espectro de EPR anisotrópico sugeriu que o estado de spin deste centro é $S=1/2$, que foi confirmado por experiências utilizando EPR pulsado [3].

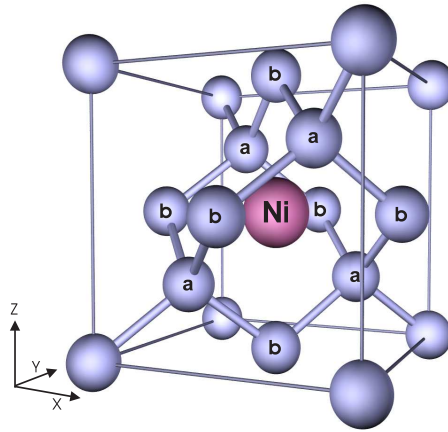


Figura 4.1: *Impureza intersticial tetraédrica de Ni, mostrando os 4 primeiros vizinhos (a) e os 6 segundos vizinhos (b).*

Os autores utilizaram o modelo de Ludwig e Woodbury (LW) [50] e o modelo da vacância [51], sugerindo que o centro **NIRIM-1** deveria estar associado à uma impureza intersticial de níquel, em estado de carga positivo ($C:Ni_i^+$), como mostrado na figura 4.1. O modelo de LW aplicado à impureza de Ni, em estado de carga positivo, apresentaria spin $S=5/2$ se esta fosse substitucional e spin $S=1/2$ se intersticial. O modelo da vacância explicaria o spin $S=1/2$ para um modelo de impureza substitucional, mas esta hipótese foi descartada uma vez que as mesmas amostras que apresentavam os espectros do centro **NIRIM-1** apresentavam também espectros de EPR do centro **W8**, levando os autores a afirmar que seria muito difícil coexistirem no *gap*

do material os níveis eletrônicos de dois estados de carga do mesmo centro (C:Ni_s⁺ e C:Ni_s⁻), a não ser que estes níveis fossem muito próximos. Desse modo, foi sugerido que o centro **NIRIM-1** apresentaria uma configuração eletrônica $3d^9$, a qual seria compatível com o spin $S=1/2$ observado. Portanto, o centro **NIRIM-1** foi interpretado como estando associado ao centro C:Ni_i⁺ e foi descartada a hipótese de que o centro poderia estar relacionado com uma impureza substitucional de Ni.

O centro **NIRIM-2** [3] foi observado nas medidas de EPR realizadas a baixas temperaturas. A dependência angular extremamente grande das posições das linhas de EPR mostraram que o centro apresentava uma simetria trigonal, com um tensor g axialmente simétrico ao redor do eixo $\langle 111 \rangle$ com $g_{\parallel} = 2,3285 \pm 0,0050$ e $g_{\perp} \approx 0,0$ e spin $S=1/2$. O centro foi tentativamente associado à impureza intersticial de níquel, em estado de carga positivo, C:Ni_i⁺, com configuração eletrônica $3d^9$ e, portanto com spin efetivo $S=1/2$, em simetria trigonal. O campo trigonal foi atribuído a uma vacância de carbono ou a uma outra impureza próxima, mas como as concentrações de nitrogênio eram baixas nas amostras de diamante utilizadas, então o campo foi associado à presença de uma vacância de carbono, formando assim um complexo níquel-vacância Ni_i⁺-V, no eixo de simetria $\langle 111 \rangle$.

Um estudo de efeito Zeeman e pressão feito por Nazaré *et. al.* [6], mostrou que as transições em 1,401 e 1,404 eV, observadas a baixas temperaturas

($T = 4\text{K}$) em espectros de absorção e luminiscência de diamante sintético, eram devidas ao átomo de níquel. Estas transições estariam associadas com um defeito apresentando simetria trigonal C_{3v} e seriam transições entre um estado fundamental duplamente degenerado 2E , onde existe um desdobramento de $2,8 \pm 0,1$ meV, possivelmente devido à interação spin-órbita, e um estado excitado 2A . Foi proposto que o centro responsável seria o centro $C:\text{Ni}_i^+$, com configuração eletrônica $3d^9$, com uma distorção trigonal e com spin efetivo $S=1/2$. Ou seja, estes autores associaram o defeito óptico com transições em 1,401 e 1,404 eV com o centro **NIRIM-2**.

Recentemente, Mason *et al.* [7], investigaram a transição óptica em 1,40 eV através de medidas de dicroísmo circular magnético (MCDA - *magnetic circular dichroism of the optical absorption*). Seus resultados confirmaram os resultados de Nazaré *et al.* [6].

Utilizando pequenos aglomerados moleculares (*clusters*) e métodos aproximados, tem sido sugerido, por vários autores [8–10,60,61], que a transição óptica em 1,40 eV estaria associada ao centro de Ni_i^+ , com simetria trigonal, e que as transições ópticas em 1,88; 2,51 e 3,10 eV deveriam estar relacionadas com o centro de Ni_s^- , em simetria tetraédrica. No entanto, estes cálculos teóricos não consideram, de modo apropriado, relaxações e distorções da rede cristalina. Dentro do modelo de aglomerados moleculares, Lowther e Pavlovsky [10,60,61] obtiveram resultados da estrutura eletrônica de impurezas

de Ni em diamante, onde a **relaxação** dos átomos foi feita afastando-se manualmente e simetricamente os quatro átomos de carbono primeiros vizinhos da impureza de Ni substitucional e intersticial e, no caso da impureza intersticial de Ni, esta também foi deslocada na direção do eixo trigonal $\langle 111 \rangle$. Esta maneira de tratar as relaxações dos átomos do aglomerado também foi utilizada no estudo efetuado por Jinlong *et al.* [8]. As investigações teóricas de centros de Ni em diamante efetuadas por Goss *et al.* [9], também utilizando pequenos aglomerados moleculares, utilizam o método do gradiente conjugado para relaxar os átomos da estrutura.

4.1.3 Centro NE4

O centro rotulado de **NE4** foi identificado por Nadolinny *et al.* [4, 62, 63] em amostras de diamante crescidas pelo método HPHT, usando Ni como solvente-catalizador, e posterior tratamento térmico. O centro apresentou simetria D_{3d} e spin $S=1/2$. Utilizando o modelo de LW, a primeira sugestão proposta para estrutura microscópica deste centro é que ele seria um complexo Ni-vacância, em estado de carga negativo, ou seja, o centro seria formado por uma impureza substitucional de Ni, em estado de carga negativa, tendo uma vacância de carbono em um sítio primeiro vizinho ($C:Ni_s^-VC_6$), satisfazendo as condições de simetria e spin observadas. [62, 63].

Estudos posteriores de EPR [4] levaram a um novo modelo para explicar

o centro **NE4**, associando-o à uma divacância em vez de à uma vacância. Utilizando, novamente, o modelo de LW foi proposto para este centro uma estrutura onde o átomo de Ni ocuparia uma posição intersticial entre os 6 átomos de carbono primeiros vizinhos de uma divacância, onde a unidade VNiV ficaria na direção $\langle 111 \rangle$, o Ni na posição média entre as duas vacâncias (divacância de carbono figura 4.2), e o centro apresentaria simetria D_{3d} . Neste caso, a impureza de Ni doaria 6 elétrons para formar as ligações covalentes com os 6 vizinhos de carbono. Os 4 elétrons restantes da impureza de Ni, de acordo com a regra de Hund, ocupariam um orbital tripleto. Como o centro **NE4** apresenta spin $S=1/2$, então foi suposto que ele estaria negativamente carregado e associado à configuração eletrônica t_2^5 do Ni.

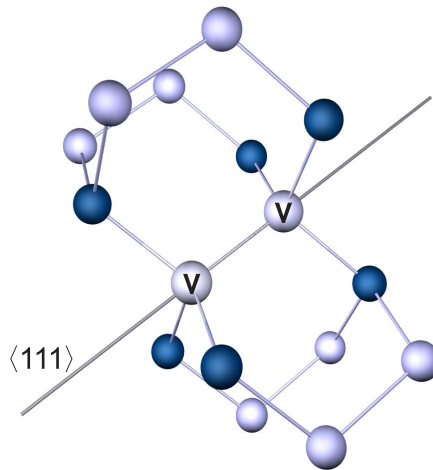


Figura 4.2: *Esquema representativo da divacância (VV) ideal em diamante, localizada na direção $\langle 111 \rangle$, em simetria D_{3d} .*

Uma caracterização usando técnicas ópticas e EPR, em diamante crescido

pelo método de CVD (*Chemical Vapor Deposition*) [13], revelou a existência de um centro em simetria D_{3d} e spin efetivo $S=1$. O centro mostrou estabilidade estrutural em diferentes temperaturas de aquecimento, mantendo-se na simetria D_{3d} . Neste trabalho os autores tentaram atribuir os resultados das estruturas superhiperfinas com orbitais do tipo divacância e não com orbitais do tipo $3d$ da impureza de Ni. As medidas ópticas mostraram um conjunto de transições ópticas localizadas em 1,83; 1,92; 2,02; 2,1 e 2,2 eV. Foi, então, sugerido, que este centro estaria relacionado com uma impureza de Ni neutra no centro de uma divacância. A explicação de porque este centro, em estado de carga neutro, não foi ainda observado em diamante crescido pela técnica HPHT é que as amostras de diamante HPHT apresentariam uma maior concentração de nitrogênio que as amostras de diamante crescidas por CVD, onde a formação de complexos nitrogênio-vacância é conhecido como um processo favorável em diamante CVD [64], favorecendo a formação do centro neutro $VNiV$.

4.2 Resultados deste trabalho

4.2.1 Introdução

As propriedades estruturais e eletrônicas das impurezas de Ni em diamante foram obtidas utilizando-se a supercélula de 54 átomos e a integração sobre os pontos \vec{k} , na ZB, foi efetuada utilizando-se uma rede de $2 \times 2 \times 2$ pontos de

Monkhost-Pack [35], os quais se reduzem, na ZB irreduzível da supercélula, a 3 pontos se o centro apresenta simetria tetraédrica, a 2 pontos se o centro apresenta simetria trigonal e a 4 pontos se o centro não tiver nenhuma restrição de simetria. Utilizamos, também, um único ponto \vec{k} para efetuar a integração na ZB, a saber o ponto Γ ou o ponto L. Para os cálculos das propriedades eletrônicas, utilizou-se o parâmetro $R_{mt}K_{max} = 7$, mesmo valor usado para a célula primitiva e para a supercélula perfeita.

Utilizamos, para descrever a região atômica referente ao átomos de Ni, uma esfera com raio $r_{Ni} = 1,2$ u.a.. Os orbitais $1s$, $2s$ e $2p$ do átomo de Ni foram consideradas como estados de caroço, os orbitais $3s$ e $3p$ foram consideradas como estados de semi-caroço e os orbitais $3d$ e $4s$ foram consideradas como estados de valência.

As iterações autoconsistentes foram consideradas convergidas quando ambas, a energia total e a carga total dentro das esferas, apresentavam, entre duas iterações consecutivas, valores que diferiam menos que 10^{-4} eV por célula e 10^{-5} cargas eletrônicas por átomo, respectivamente.

A otimização de geometria foi obtida de acordo com o esquema de Newton com amortecimento (*damped Newton scheme*) [36]. Esta minimização de geometria foi efetuada até que as forças nos átomos atingissem valores menores que 1 mRy/u.a..

4.3 Impurezas isoladas de Ni em diamante

Antes de apresentarmos nossos resultados para as impurezas isoladas de Ni em diamante, apresentaremos nosso estudo das propriedades eletrônicas da vacância "ideal" de carbono em diamante (sistema relaxado mantendo a simetria T_d), pois a estrutura eletrônica de uma impureza substitucional pode ser interpretada através do modelo de campo cristalino ligante.

Em um campo cristalino com simetria pontual tetraédrica os elétrons de caráter atômico $3d$ do Ni se desdobram em estados com representações irreduzíveis e e t_2 [37]. Quando o átomo de Ni ocupa um sítio substitucional na rede cristalina ($C:Ni_s$), os elétrons ocupando os estados com representação t_2 podem se misturar com os elétrons de valência de caráter sp^3 dos quatro orbitais flutuantes dos átomos primeiros vizinhos, que são representados por estados com simetria t_2 e a_1 , associados a vacância.

Deste modo, os estados resultantes podem ser classificados como estados ligantes (t_2^b e a_1^b), estados anti-ligantes (t_2^* e a_1^*) ou estados não-ligantes (e), como mostra a figura 4.3. A posição dos estados eletrônicos do centro $C:Ni_s$, em relação aos extremos da faixa de energia proibida do cristal de diamante, depende da posição dos estados associados aos orbitais flutuantes da vacância, em relação a estes mesmos extremos.

Utilizando a figura 4.3, podemos ainda, resumidamente, dizer que se os

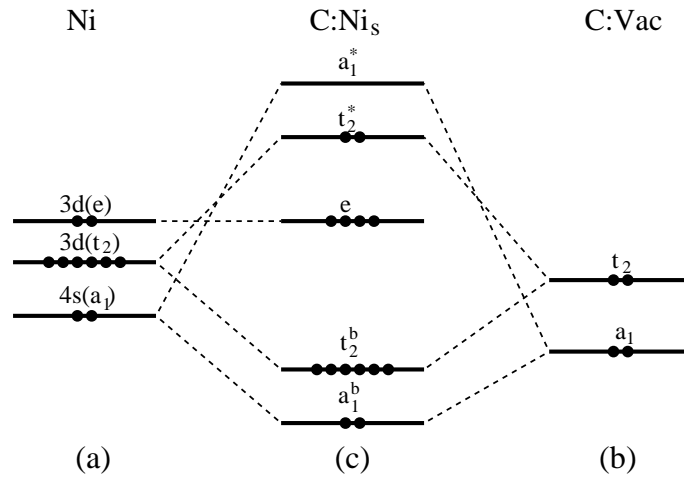


Figura 4.3: *Representação esquemática da teoria do campo cristalino ligante para a impureza substitucional de Ni em diamante em um campo cristalino tetraédrico. O símbolo superescrito b designa estados ligantes e o símbolo * designa estados anti-ligantes. (a) estados atômicos 3d e 4s do átomo de Ni em um campo cristalino tetraédrico; (b) estados associados à vacância; (c) ligação covalente do Ni em um sítio substitucional.*

estados e e t_2^* apresentarem características relacionadas primordialmente com o orbital $3d$ da impureza, este modelo pode ser chamado de modelo de LW para uma impureza substitucional, obedecendo-se, naturalmente, à regra de Hund. Por outro lado, se o orbital t_2^* apresentar características de um orbital flutuante, então este modelo pode ser chamado de modelo da vacância.

O modelo de Ludwig e Woodbury [50] foi aplicado satisfatoriamente para descrever qualitativamente a estrutura eletrônica de impurezas profundas de metais de transição em silício e outros semicondutores. Em um sítio substitucional de silício, os íons de metais de transição, com uma configuração

de íon livre $3d^n 4s^2$, são esperados com uma configuração eletrônica $3d^{n-2}$, onde os dois elétrons 4s e dois elétrons 3d são utilizados para completar as ligações tetraédricas com os quatro átomos primeiros vizinhos da impureza. O campo cristalino tetraédrico dos quatro átomos primeiros vizinhos desdobra os orbitais 3d em representações e e t_2 , com e abaixo de t_2 . Em um sítio intersticial de silício, os íons de metais de transição, com uma configuração de íon livre $3d^n 4s^2$, são esperados com uma configuração eletrônica $3d^{n+2}$, onde os elétrons 4s são transferidos para a camada 3d. Neste caso a representação t_2 está abaixo da representação e , pois o campo octaédrico dos segundos vizinhos deve ser mais forte que o campo tetraédrico dos primeiros vizinhos.

Os níveis de energia com representações e e t_2 são associados aos orbitais 3d dos metais de transição e se localizam na região do *gap* do material, sendo populados de acordo com a regra de Hund, apresentando uma configuração eletrônica de alto spin. A figura 4.4 mostra a aplicação deste modelo para a impureza de Ni em diamante nos sítios substitucional e intersticial tetraédrico.

4.3.1 Monovacância ideal

A vacância de carbono em diamante foi calculada na simetria T_d . A relaxação do tipo respiratória é tal que os quatro átomos de carbono primeiros vizinhos

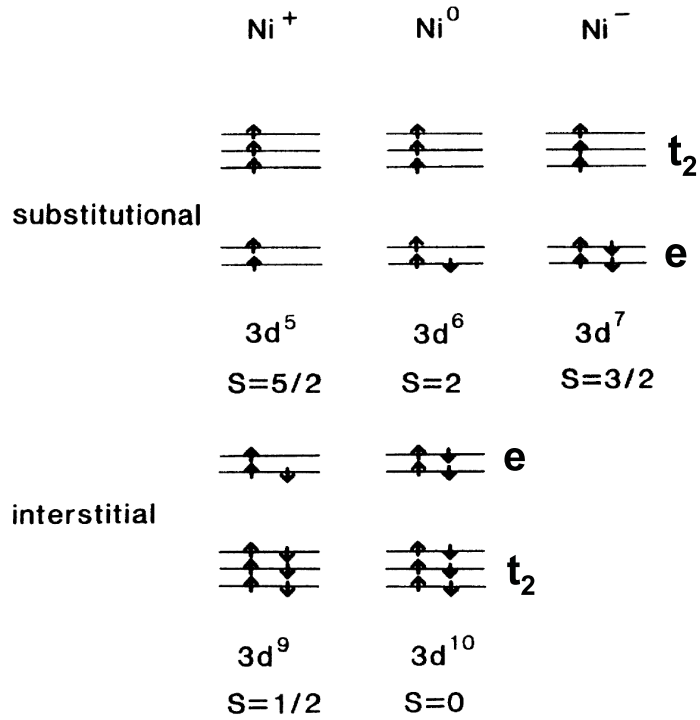


Figura 4.4: *Configuração eletrônica e spin dos centros de Ni em diamante propostos por Isoya et al. [3] utilizando o modelo de Ludwig e Woodbury [50].*

se afastam de $0,16 \text{ \AA}$ do sítio vacante enquanto os segundos vizinhos se aproximam de $0,02 \text{ \AA}$ como mostrado na figura 4.5.

A estrutura de faixas da vacância de carbono, em estado de carga neutro, está mostrada na figura 4.6, onde as faixas de energia representadas pelo círculos maiores mostram aquelas com caráter 2p dos átomos de carbono, onde (a) spin *up* e (b) spin *down*. Na região do *gap* e no ponto Γ o nível de energia é triplamente degenerado e o nível ressonante na faixa de valência é não degenerado. As localizações destes estados, em relação a ε_v , que repre-

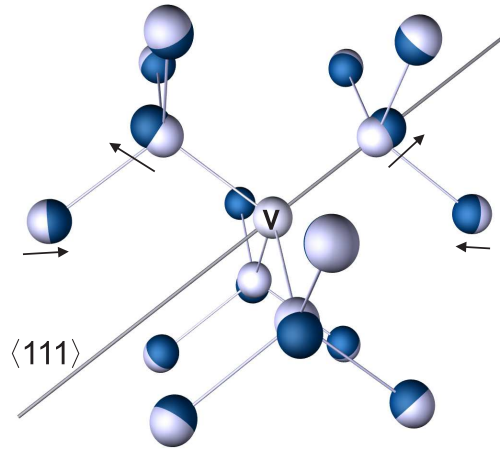


Figura 4.5: *Esquema representativo do modo de relaxação respiratório das posições dos átomos de carbono vizinhos da vacância de carbono (V) em diamante (C:Vac), onde as esferas claras indicam as posições cristalinas iniciais e as escuras as posições finais, em simetria T_d . As setas indicam os sentidos dos deslocamentos dos átomos de carbono pertencentes ao plano $(1\bar{1}0)$ no processo de relaxação.*

sentam a energia do topo da faixa de valência do diamante no ponto Γ , são:

$$\varepsilon(a_{1\uparrow}^1) = -3,1 \text{ eV}, \varepsilon(a_{1\downarrow}^1) = -2,1 \text{ eV}, \varepsilon(t_{2\uparrow}^2) = 1,7 \text{ eV} \text{ e } \varepsilon(t_{2\downarrow}^0) = 2,6 \text{ eV}.$$

Na figura 4.7 mostramos a densidade eletrônica do centro neutro C:Vac no plano $(1\bar{1}0)$, onde em (a) apresentamos a densidade total e em (b) a densidade do estado mais alto ocupado $t_{2\uparrow}^2$. Este estado mostra uma densidade típica de orbital flutuante.

Utilizando o valor da energia total deste centro e as equações apresentadas no apêndice B, calculamos a energia de formação da vacância, encontrando o valor 3,7 eV.

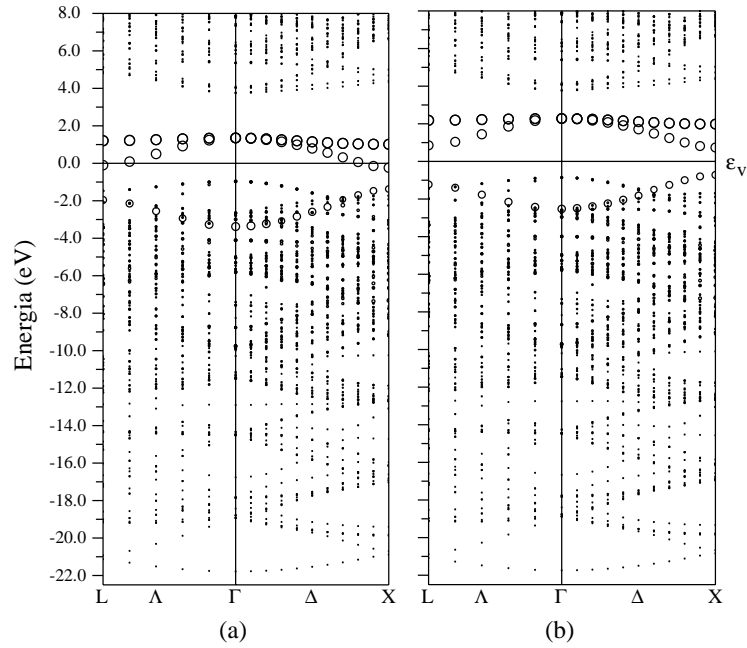


Figura 4.6: Estrutura de faixas do centro $C:Vac$ em estado de carga neutro e em simetria T_d . ε_v designa o topo da faixa de valência do cristal perfeito de diamante. A nomenclatura dos pontos de alta simetria está relacionada com as novas Zonas de Brillouin das supercélulas. As faixas de energia representadas pelo círculos maiores mostram aquelas com caráter $2p$ dos átomos de carbono, onde (a) spin up e (b) spin down. A ocupação dos níveis de energia na região da faixa proibida é $t_{2\uparrow}^2 t_{2\downarrow}^0$.

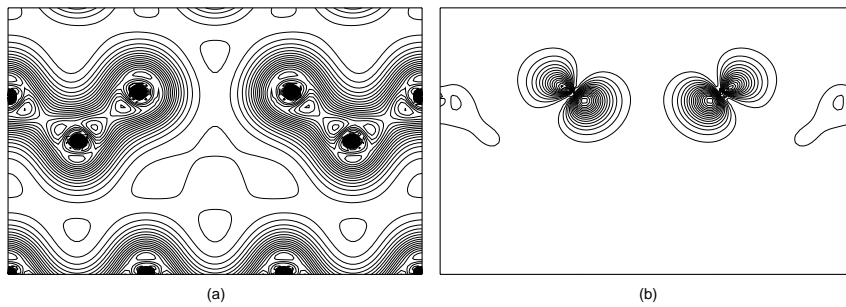


Figura 4.7: Densidade eletrônica do centro $C:Vac$ no plano $(1\bar{1}0)$. O espaçamento entre as linhas é de $0,1 \text{ e}/\text{\AA}^3$. (a) densidade total; (b) densidade do estado mais alto ocupado $t_{2\uparrow}^2$.

Nossos resultados da vacância "ideal" de carbono em diamante (simetria T_d) mostram que o centro apresenta spin efetivo $S=1$ e estado fundamental de multiplete 3T_1 , como esperado.

4.3.2 Impureza substitucional de Ni em diamante

Centro $C:Ni_s^-$

Ao substituímos um átomo de C por um de Ni, simulando o centro $C:Ni_s^-$, um conjunto de átomos do cristal hospedeiro, próximo à impureza, sofre um processo de relaxação buscando novas posições de equilíbrio.

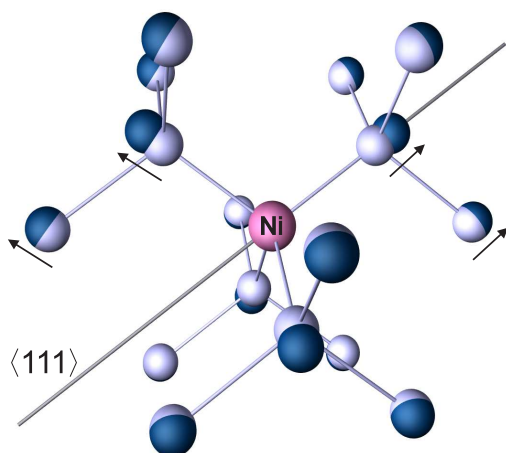


Figura 4.8: Esquema representativo do modo de relaxação respiratório das posições dos átomos de carbono vizinhos da impureza substitucional de Ni em diamante, em estado de carga negativa ($C:Ni_s^-$) em simetria T_d . As esferas claras indicam as posições cristalinas iniciais e as escuras as posições finais. As setas indicam os sentidos dos deslocamentos dos átomos de carbono pertencentes ao plano $(1\bar{1}0)$ no processo de relaxação.

Estas relaxações acontecem essencialmente nos átomos de carbono primeiros vizinhos (NN) que se deslocam para fora da ordem de 15% (com respeito a 1,547 Å, distância interatômica teórica do diamante) e seus segundos vizinhos (NNN) se afastam de 1,2%, em um modo respiratório, mantendo a simetria T_d original do sistema, como mostrado na figura 4.8.

A estrutura de faixas do centro $C:Ni_s^-$ está mostrada na figura 4.9, onde as faixas de energia representadas pelo círculos maiores mostram aquelas com caráter $3d$ da impureza de Ni onde (a) spin *up* e (b) spin *down*. Na região do *gap* e no ponto Γ o nível de energia é triplamente degenerado. Ressonantes, na faixa de valência, aparecem dois níveis de energia, um duplamente degenerado e um triplamente degenerado. As localizações destes estados, em relação à energia do topo da faixa de valência (ε_v), são

$$\begin{aligned}\varepsilon(t_{2\uparrow}^3) &= -2,1eV, \\ \varepsilon(t_{2\downarrow}^3) &= -1,5eV, \\ \varepsilon(e_{\uparrow}^2) &= -0,8eV, \\ \varepsilon(e_{\downarrow}^2) &= -0,3eV, \\ \varepsilon(t_{2\uparrow}^3) &= 2,8eV, \\ \varepsilon(t_{2\downarrow}^0) &= 3,7eV.\end{aligned}$$

Este resultado mostra que o centro $C:Ni_s^-$ apresenta uma estrutura eletrônica muito mais compatível com o modelo da vacância, Resultado este semelhante àquele obtido para a impureza de Ni em Si [65]. Assim, o estado que aparece no *gap* não pode ser interpretado como um orbital puramente do tipo vacância uma vez que ele apresenta $\approx 20\%$ de caráter $3d$ na esfera de Ni.

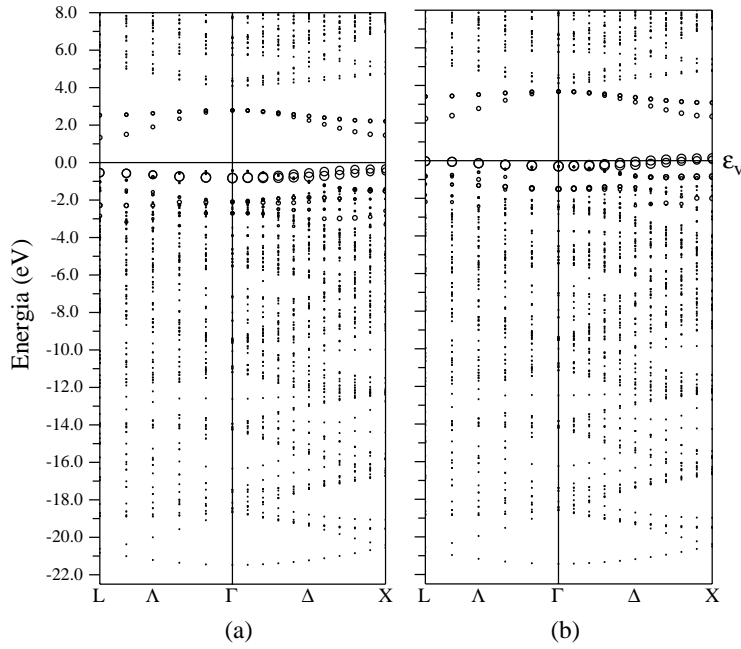


Figura 4.9: *Estrutura de faixas do centro $C:Ni_s^-$. ϵ_v designa o topo da faixa de valência do cristal perfeito de diamante. A nomenclatura dos pontos de alta simetria está relacionada com as novas Zonas de Brillouin das supercélulas. As faixas de energia representadas pelo círculos maiores mostram aquelas com caráter 3d da impureza de Ni onde (a) spin up e (b) spin down. A ocupação dos níveis de energia na região da faixa proibida é $t_{2\uparrow}^3 t_{2\downarrow}^0$.*

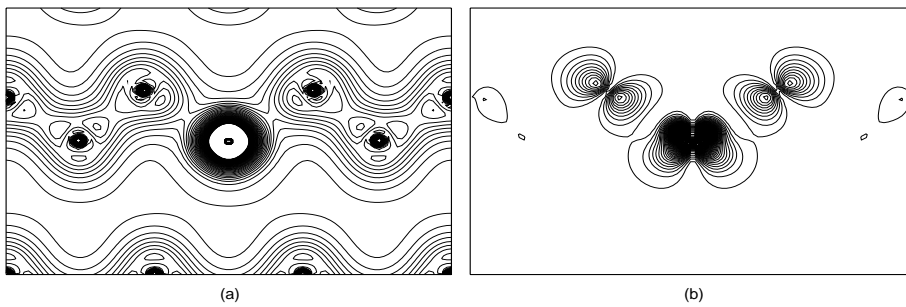


Figura 4.10: *Densidade eletrônica do centro $C:Ni_s^-$ no plano $(1\bar{1}0)$. (a) densidade total com o espaçamento entre as linhas de $0,2 e/\text{\AA}^3$; (b) densidade do estado mais alto ocupado $t_{2\uparrow}^3$ com o espaçamento entre as linhas de $0,1 e/\text{\AA}^3$.*

Na figura 4.10 mostramos a densidade eletrônica do centro $C:Ni_s^-$ no plano $(1\bar{1}0)$, onde em (a) apresentamos a densidade total e em (b) a densidade do estado mais alto ocupado $t_{2\uparrow}^3$, a qual mostra uma clara hibridização do Ni com os carbonos vizinhos e que o orbital $t_{2\uparrow}$ apresenta um caráter anti-ligante com certa porcentagem de caráter $3d$ do Ni.

Dos nossos resultados para o centro $C:Ni_s^-$ podemos concluir que o sistema apresenta simetria T_d , spin $S=3/2$ e um estado fundamental de multiplete 4A_2 . Estes resultados estão totalmente de acordo com as interpretações experimentais que caracterizaram o centro **W8**, descritas na seção 4.1.1, onde foram atribuídos ao centro de Ni_s^- a simetria T_d , o spin $S=3/2$, o estado fundamental de multiplete 4A_2 e uma constante hiperfina isotrópica no ^{61}Ni igual a 0,65 mT ou 18,2 MHz. Entretanto, diferentemente da sugestão apresentada para o centro **W8**, nossos resultados indicam que não se pode atribuir ao sistema, simplesmente, uma configuração eletrônica $3d^7$, ou seja, o modelo de LW não é aplicável a este centro. Fortuitamente, tanto o modelo de LW quanto o modelo da vacância, levam à conclusão de que o centro de níquel substitucional em estado de carga negativo deve apresentar spin $S=3/2$.

Calculamos as constantes hiperfinas do sistema, utilizando as expressões desenvolvidas no apêndice A, no núcleo de ^{61}Ni , assim como as constantes hiperfinas nas direções paralela e perpendicular ao eixo trigonal nos átomos de ^{13}C primeiros (NN) e segundos vizinhos (NNN) do Ni. Estes resultados

estão apresentados na tabela 4.1, juntamente com os resultados experimentais do centro **W8** [2]. Nossos resultados estão em excelente acordo com os dados experimentais, corroborando que o centro **W8** está associado à impureza substitucional de Ni em diamante em estado de carga negativo.

Tabela 4.1: Constantes hiperfinas, em MHz, para o centro C:Ni_s^- , nos átomos de ^{61}Ni e de ^{13}C primeiros (NN) e segundos vizinhos (NNN) do Ni. A tabela apresenta, também, os valores experimentais obtidos para o centro **W8** [2].

	Ni	NN		NNN		
	A	A_{\parallel}	A_{\perp}	A_1	A_2	A_3
C:Ni_s^-	18	41	8	9	7	7
W8	18,2	37,5	9,5	10,7	7,6	7,5

Centro C:Ni_s^0

Nossos resultados para o centro neutro C:Ni_s^0 mostraram que o sistema em simetria T_d apresenta um estado fundamental de multipletto 3T_1 . O nível de energia posicionado no *gap* é triplamente degenerado e está ocupado com dois elétrons. Este estado apresenta um caráter anti-ligante com certa porcentagem de caráter $3d$ do Ni. Entretanto, como este estado está parcialmente ocupado, espera-se, devido ao teorema Jahn-Teller, que o centro sofra distorções. Desse modo, simulamos o centro C:Ni_s^0 em simetria C_{3v} . Nesta simetria, ele apresenta um estado fundamental de multipletto 3E , onde o estado mais alto ocupado é um orbital duplamente degenerado com caráter

anti-ligante e com certa porcentagem de caráter $3d$ do Ni, sendo mais do tipo vacância. Desse modo, novamente, espera-se que o centro possa distorcer ainda mais. Entretanto, cálculos adicionais, sem nenhuma restrição quanto à simetria, mostraram que as distorções são desprezíveis e o centro $C:Ni_s^0$ permanece essencialmente em simetria C_{3v} com spin $S=1$ e estado fundamental de multipleteo 3E .

Na simetria C_{3v} , a estrutura é tal que a impureza de Ni se desloca no eixo trigonal, movendo-se $0,01 \text{ \AA}$ na direção do átomo de carbono primeiro vizinho localizado no eixo trigonal (NN^1). O átomo vizinho NN^1 se encontra a uma distância de $1,76 \text{ \AA}$ do átomo de níquel, na direção $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, e os outros três átomos de carbono (NN^2) a $1,78 \text{ \AA}$. Os 12 átomos de carbono segundos vizinhos (NNN) se dividem em 3 diferentes grupos de átomos devido à simetria trigonal do centro, dois grupos NNN^1 e NNN^3 , cada um com três átomos, e um grupo NNN^2 com seis átomos. Cada um dos grupos se encontram a diferentes distâncias do níquel, a saber, NNN^1 a $2,52 \text{ \AA}$, NNN^2 a $2,54 \text{ \AA}$ e NNN^3 a $2,58 \text{ \AA}$.

Os átomos de carbono do grupo NNN^1 são ligados ao átomo NN^1 e os átomos NNN^3 são ligados aos átomos NN^2 . Os 6 átomos de carbono do grupo NNN^2 são ligados aos átomos NN^2 e se encontram num plano perpendicular ao eixo $\langle 111 \rangle$. O átomo de níquel se encontra na interseção deste plano com o eixo $\langle 111 \rangle$.

Utilizando as nomenclaturas definidas anteriormente para os átomos vizinhos do Ni, apresentamos na tabela 4.2 os valores calculados para as constantes hiperfinas (A) da impureza de ^{61}Ni e dos átomos de ^{13}C vizinhos, onde utilizamos, para isso, as expressões desenvolvidas no apêndice A.

Tabela 4.2: Constantes hiperfinas, em MHz, para o centro C:Ni_s^0 , na impureza de ^{61}Ni e nos átomos de ^{13}C vizinhos (NN e NNN) do Ni.

Átomos	A_{\parallel}	A_{\perp}	Átomos	A_1	A_2	A_3
Ni_s	52	9	NNN ¹	5	4	4
NN ¹	50	7	NNN ²	6	5	5
NN ²	16	4	NNN ³	5	2	2

De posse dos valores das energias totais dos centros C:Ni_s^- e C:Ni_s^0 , calculamos a energia de transição aceitadora (0/-) do Ni substitucional, de acordo com as equações apresentadas no Apêndice B. O valor obtido é $\varepsilon_v + 3,0$ eV, em excelente concordância com o valor experimental $\varepsilon_v + 3,0$ eV [57, 58], confirmando que o centro **W8** está associado à impureza de Ni_s^- .

Não existem resultados experimentais associados ao centro de níquel substitucional em estado de carga neutro. Só existe uma sugestão, baseada no modelo de LW, de que este centro apresentaria uma configuração $3d^6$ (configuração eletrônica $e^3t_2^3$), spin $S=2$ e estado fundamental de multipletto 5E [3]. Nossos resultados mostram, novamente, que o modelo de LW não é aplicável ao centro de Ni substitucional em diamante.

Centro $C:Ni_s^+$

Nossos resultados para o centro $C:Ni_s^+$, mostram que ele apresenta simetria C_{3v} . Nesta simetria, o estado fundamental de multiplete é 2A_1 , portanto, não degenerado, com uma configuração de baixo spin $S=1/2$. Este resultado está de acordo com o teorema Jahn-Teller, pois nossas simulações deste centro em simetria T_d mostraram que o centro $C:Ni_s^+$ apresenta configuração fundamental degenerada de multiplete 2t_2 , não sendo, portanto, estável.

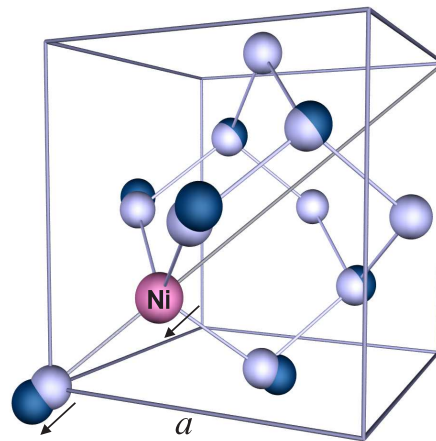


Figura 4.11: *Esquema representativo das posições da impureza substitucional de Ni em diamante, em estado de carga positivo, e dos átomos de carbono vizinhos da impureza ($C:Ni_s^+$) em simetria C_{3v} . As esferas claras indicam as posições cristalinas iniciais e as escuras as posições finais. As setas indicam os sentidos dos deslocamentos dos átomos de Ni e carbono, no eixo $\langle 111 \rangle$, no processo de distorção.*

No processo de distorção, a impureza de Ni se desloca no eixo trigonal, movendo-se $0,02 \text{ \AA}$ na direção de um dos átomos de carbono primeiros

vizinhos (NN^1). As distâncias entre o Ni e seus vizinhos (NN e NNN) é praticamente a mesma que aquela apresentada pelo centro $C:Ni_s^0$. Na figura 4.11 mostramos um esquema das posições da impureza e de seus vizinhos nas configurações cristalinas iniciais e finais.

Ao removermos o vínculo de simetria, o centro distorce para uma simetria pontual C_{3v} e o desdobramento dos níveis de energia devido ao abaixamento da simetria estão mostrados na figura 4.12.

O centro, em ambas simetrias, apresenta spin $S=1/2$. Em simetria T_d , o nível de energia mais alto populado é triplamente degenerado $t_{2\uparrow}^1$. O desdobramento deste estado, devido ao termo de troca, é $\Delta_t(t_2) = 0,34$ eV. Devido ao abaixamento da simetria de T_d para C_{3v} , este nível se desdobra em dois estados, um não degenerado com representação a_1 e um bidegenerado com representação e . O desdobramento do nível, localizado no *gap*, $t_{2\uparrow}$ (figura 4.12 (b)), devido ao campo cristalino trigonal, é $\Delta_{CF}(t_{2\uparrow}) = 0,14$ eV, com $a_{1\uparrow}$ abaixo de e_{\uparrow} , como mostrado na figura 4.12 (a), enquanto que para o estado do *gap* com spin *down* (figura 4.12 (c)), ele vale $\Delta_{CF}(t_{2\downarrow}) = 0,44$ eV, com e_{\uparrow} abaixo de $a_{1\uparrow}$, como mostrado na figura 4.12 (d).

Como, para o centro em simetria C_{3v} , o estado mais alto ocupado tem representação irreduzível não degenerada a_1 , o centro apresenta um estado de multiplete não degenerado com momento angular $L=0$ e spin $S=1/2$ (2A_1). O estado mais alto ocupado é um orbital anti-ligante e não degenerado com

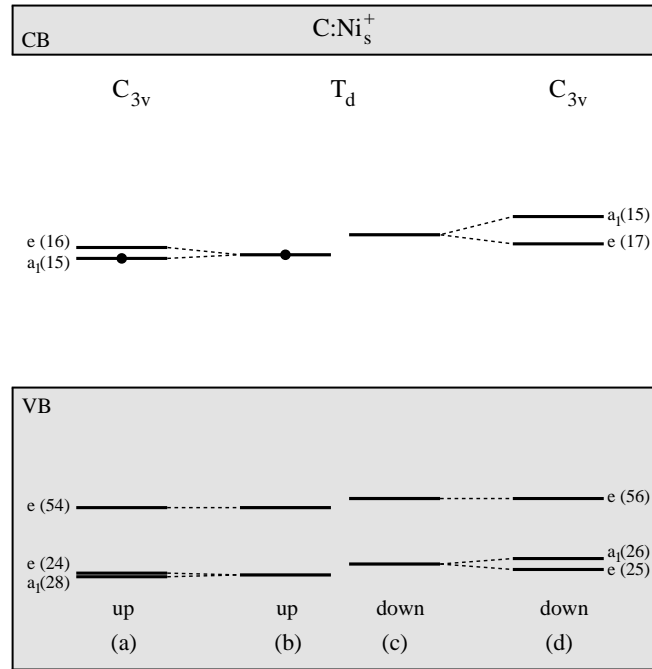


Figura 4.12: Autovalores de energia, com polarização de spin, do centro $C:Ni_s^+$, no ponto Γ . Somente estão mostrados os níveis de energia relacionados com os orbitais $3d$ do Ni . A ocupação dos níveis de energia na região do gap é dada pelo número de círculos pretos. Os números entre parênteses representam a porcentagem de carga, normalizada a um elétron, dentro da esfera de Ni . Em (b) e (c) a simetria pontual é T_d , onde em (b) spin up e (c) spin down. Em (a) e (d) a simetria pontual é C_{3v} e (a) spin up e (d) spin down. VB significa faixa de valência e CB faixa de condução.

certa porcentagem de caráter $3d$ do Ni , sendo mais do tipo vacância. O abaixamento da simetria configuracional de T_d para C_{3v} mostra que a distorção deste centro é bem pequena, levando a um ganho de energia de somente 0,15 eV, onde o spin do centro $S=1/2$ é mantido.

Na figura 4.13 mostramos a densidade eletrônica do centro $C:Ni_s^+$ no plano $(1\bar{1}0)$, onde em (a) apresentamos a densidade total e em (b) a densidade do

estado mais alto ocupado $a_{1\uparrow}^1$, a qual mostra uma certa hibridização do Ni com os carbonos vizinhos e que o orbital $a_{1\uparrow}$ apresenta um caráter anti-ligante com certa porcentagem de caráter $3d$ do Ni.

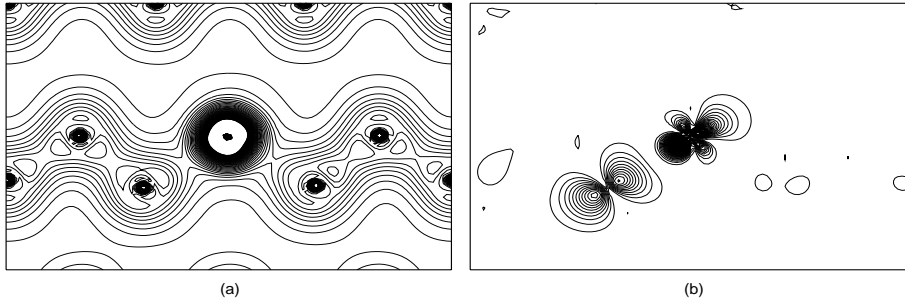


Figura 4.13: Densidade eletrônica do centro $C:Ni_s^+$ no plano $(1\bar{1}0)$. (a) densidade total com o espaçamento entre as linhas de $0,2 e/\text{\AA}^3$; (b) densidade do estado mais alto ocupado $a_{1\uparrow}^1$ com o espaçamento entre as linhas de $0,05 e/\text{\AA}^3$.

Não existem resultados experimentais associados ao centro de níquel substitucional em estado de carga positivo. Entretanto, existe uma sugestão de Isoya *et al.* [3], baseada no modelo de LW, de que este centro apresentaria uma configuração $3d^5$ (configuração eletrônica $e^2t_2^3$), spin $S=5/2$ e estado fundamental de multiplete 5E [3].

Nossos resultados mostram que este centro apresenta configuração de baixo spin e que o nível de impureza é mais do tipo vacância, mostrando, novamente, que o modelo de LW não é aplicável ao centro de Ni substitucional em diamante.

Para este centro, também, calculamos as constantes hiperfinas, de acordo com as expressões desenvolvidas no apêndice A. Utilizando as nomenclaturas definidas anteriormente para os átomos vizinhos do Ni, apresentamos na tabela 4.3 os valores calculados para as constantes hiperfinas (A) da impureza de ^{61}Ni e dos átomos de ^{13}C vizinhos.

Tabela 4.3: Constantes hiperfinas, em MHz, para o centro C:Ni_s^+ , na impureza de ^{61}Ni e nos átomos de ^{13}C vizinhos do Ni (NN e NNN).

Átomos	A_{\parallel}	A_{\perp}	Átomos	A_1	A_2	A_3
Ni_s	123	-36	NNN ¹	-6	-12	-12
NN ¹	121	-5	NNN ²	6	1	1
NN ²	5	-2	NNN ³	-	-	-

De posse dos valores das energias totais dos centros C:Ni_s^+ e C:Ni_s^0 , calculamos a energia de transição doadora (0/+) do Ni substitucional, de acordo com as equações apresentadas no Apêndice B. O valor obtido é $\varepsilon_v + 2,6$ eV. Utilizando este valor e o valor obtido, na seção anterior, para a transição aceitadora ($\varepsilon_v + 3,0$ eV), obtemos que o potencial de Mott-Hubard para o centro de níquel substitucional em diamante é pequeno e vale $U = 0,4$ eV.

Comparações com dados experimentais, deste centro, serão apresentadas na seção 4.3.4.

4.3.3 Impureza intersticial de Ni em diamante

Centro C:Ni_i⁰

O centro de níquel intersticial, em estado de carga neutro (C:Ni_i⁰), é estável em simetria T_d, apresentando uma configuração eletrônica com camada fechada (spin S=0) e estado fundamental de multiplete ¹A₁, não sendo detectável por medidas paramagnéticas. Este resultado é consistente com o modelo de LW [50], o qual atribui uma configuração 3d¹⁰ para este centro. A configuração eletrônica deste centro mostra que o nível de energia mais alto populado e localizado no *gap* do diamante é duplamente degenerado, está totalmente ocupado, apresenta um caráter não-ligante e com 33% de caráter 3d do Ni. A configuração estrutural do centro é tal que os primeiros e segundos vizinhos do níquel apresentam uma relaxação para fora de 12% e 5%, com respeito à distância interatômica teórica do diamante de 1,547 Å, respectivamente.

Centro C:Ni_i⁺

O centro C:Ni_i⁺ não é estável em simetria T_d. Nossos resultados mostram que ele apresenta simetria C_{3v}, com estado fundamental de multiplete ²E, com spin S=1/2. A impureza de Ni tem uma grande relaxação no eixo trigonal, deslocando-se, para longe de um dos átomos de carbono primeiro vizinho (NN¹), de 0,23 Å. A configuração estrutural final do centro de C:Ni_i⁺

é tal que a distância entre a impureza de níquel e o átomo de carbono NN^1 é $1,86 \text{ \AA}$. Para os outros três átomos de carbono primeiros vizinhos (NN^2) a distância é de $1,70 \text{ \AA}$. Os átomos de carbono segundos vizinhos se dividem em dois grupos, um grupo de três átomos (NNN^1) localizados nas direções $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$ e $[00\bar{1}]$ e um outro grupo de três átomos (NNN^2) localizados nas direções $[100]$, $[010]$ e $[001]$. A distância final entre a impureza de Ni e os átomos do tipo NNN^1 e do tipo NNN^2 é de $1,81 \text{ \AA}$ e $2,0 \text{ \AA}$, respectivamente. Na figura 4.14 mostramos um esquema das posições da impureza e de seus vizinhos nas configurações cristalinas iniciais e finais.

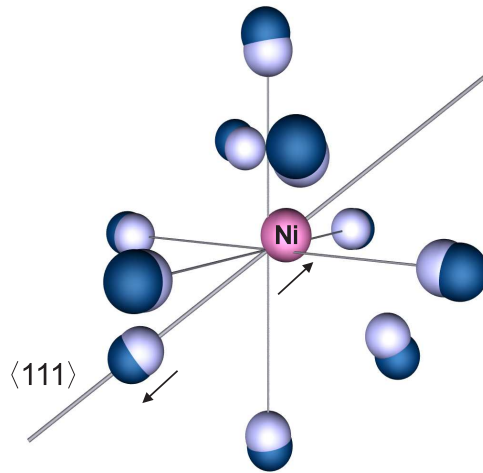


Figura 4.14: *Esquema representativo das posições da impureza intersticial de Ni em diamante, em estado de carga positivo ($C:Ni_i^+$), e dos átomos de carbono vizinhos da impureza, em simetria C_{3v} . As esferas claras indicam as posições cristalinas iniciais e as escuras as posições finais. As setas indicam os sentidos dos deslocamentos dos átomos de Ni e carbono, no eixo $\langle 111 \rangle$, no processo de distorção.*

A estrutura de faixas do centro $C:Ni_i^+$ está mostrada na figura 4.15, onde

as faixas de energia representadas pelo círculos maiores mostram aquelas com caráter $3d$ da impureza de Ni onde (a) spin *up* e (b) spin *down*. Na região do *gap*, no ponto Γ , e bem próximo do topo da faixa de valência, o nível de energia é bastante delocalizado e duplamente degenerado. Praticamente ressonantes na faixa de valência é que aparecem os níveis de energia com caráter $3d$ da impureza de Ni.

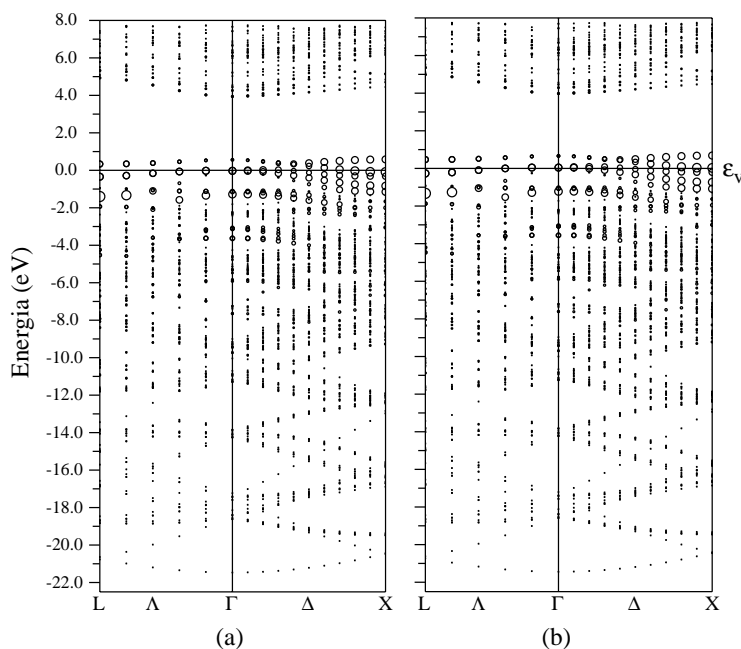


Figura 4.15: *Estrutura de faixas do centro $C:Ni^+$ em simetria C_{3v} . ε_v designa o topo da faixa de valência do cristal perfeito de diamante. A nomenclatura dos pontos de alta simetria está relacionada com as novas Zonas de Brillouin das supercélulas. As faixas de energia representadas pelo círculos maiores mostram aquelas com caráter $3d$ da impureza de Ni onde (a) spin *up* e (b) spin *down*. A ocupação dos níveis de energia na região da faixa proibida é $e_{\uparrow}^2 e_{\downarrow}^1$.*

Para entermos a estrutura eletrônica deste centro, apresentamos na figura

4.16 os autovalores de energia de Kohn-Sham no ponto Γ para os níveis de energia relacionados com os orbitais $3d$ do Ni e para aqueles que se posicionam no *gap* do material.

Na simetria T_d , os resultados da configuração eletrônica para os elétrons com spin *down*, figura 4.16(c), mostram que os estados mais altos ocupados são degenerados. Eles apresentam simetrias e e t_2 , sendo que o estado de simetria e apresenta 30% de carga, normalizada a um elétron, dentro da esfera de Ni, enquanto que o estado de simetria t_2 é totalmente delocalizado. Quando o campo cristalino é abaixado de T_d para C_{3v} , com a remoção do vínculo de simetria, existe uma quebra na degenerescência desses níveis de energia de maneira que o estado de simetria e com caráter de orbital $3d$ do Ni fica mais profundo, enquanto que o estado mais alto populado (figura 4.16(d)), localizado em $\varepsilon_v + 0,7$ eV, apesar de ter também simetria e , é totalmente delocalizado, pois advém do estado t_2 que foi desdobrado em $a_1 + e$ quando o campo cristalino passou de $T_d \rightarrow C_{3v}$. Estes resultados mostram que o centro $C:Ni_i^+$ apresenta uma estrutura eletrônica que não segue o modelo de LW.

Como, para o centro em simetria C_{3v} , o estado mais alto ocupado tem representação irreduzível duplamente degenerada, o centro apresenta um estado fundamental de multipleteo 2E . O estado mais alto ocupado é um orbital delocalizado, como detalhado na figura 4.17, onde mostramos a densidade

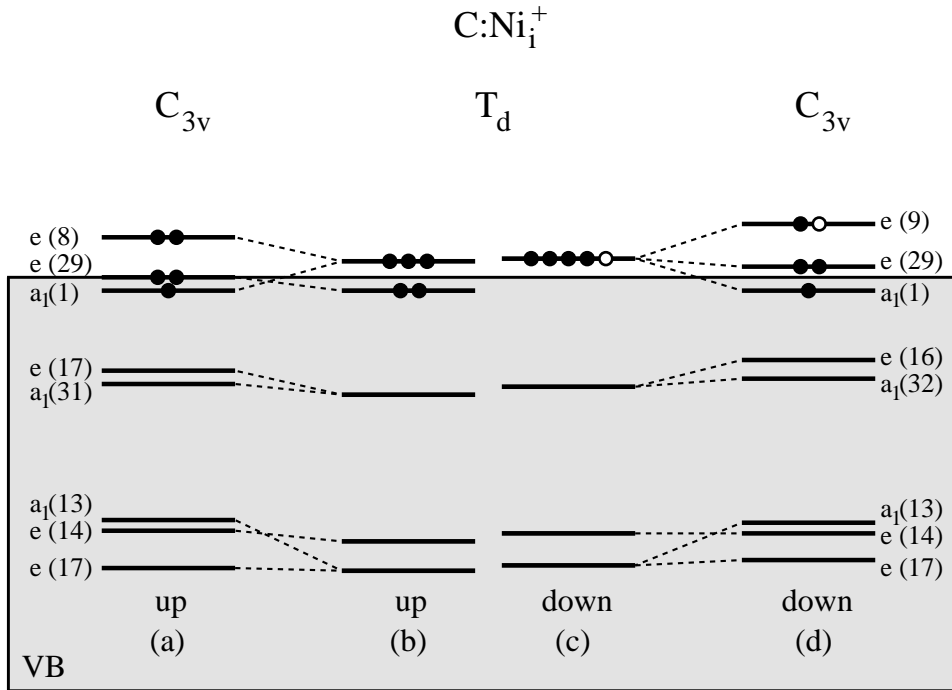


Figura 4.16: Autovalores de energia, com polarização de spin, para o centro $C:Ni_i^+$ no ponto Γ . Somente estão mostrados os níveis de energia relacionados com os orbitais 3d do Ni e aqueles que se posicionam no gap do material. A ocupação dos níveis de energia na região do gap é dada pelo número de círculos pretos. Os números entre parênteses representam a porcentagem de carga, normalizada a um elétron, dentro da esfera de Ni. Em (b) e (c) a simetria pontual é T_d , onde em (b) spin up e (c) spin down. Em (a) e (d) a simetria pontual é C_{3v} e (a) spin up e (d) spin down. VB significa faixa de valência.

eletrônica do centro $C:Ni_i^+$ no plano $(1\bar{1}0)$. Em (a) apresentamos a densidade total e em (b) a densidade do estado mais alto ocupado e_{\downarrow}^1 , a qual mostra o caráter anti-ligante do centro.

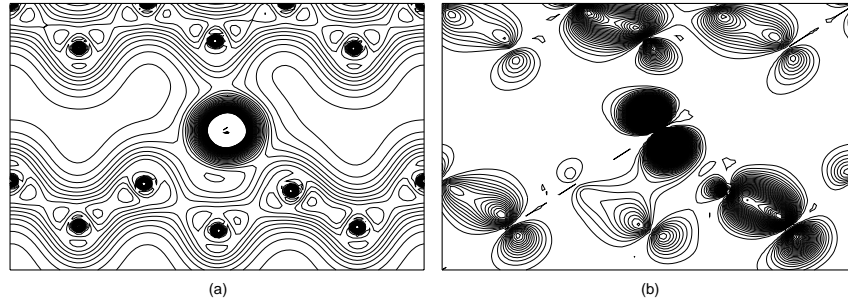


Figura 4.17: Densidade eletrônica do centro $C:Ni_i^+$ no plano $(1\bar{1}0)$. (a) densidade total com espaçamento entre as linhas de $0,1 e/\text{\AA}^3$; (b) densidade do estado mais alto ocupado e_{\downarrow}^1 com espaçamento entre as linhas de $0,004 e/\text{\AA}^3$

Na tabela 4.4 apresentamos os resultados para as constantes hiperfinas (A) na impureza de ^{61}Ni e nos seus átomos de ^{13}C vizinhos, utilizando as expressões desenvolvidas no apêndice A.

Tabela 4.4: Constantes hiperfinas, em MHz, para o centro $C:Ni_i^+$ na impureza de ^{61}Ni e nos átomos de ^{13}C vizinhos.

	Ni		NN		NNN		
	A_{\parallel}	A_{\perp}	A_{\parallel}	A_{\perp}	A_1	A_2	A_3
Ni_i	80	-37	10	4	2	1	1
			3	3	1	1	1

A grande distorção apresentada por este centro, abaixando a simetria configuracional de T_d para C_{3v} leva a um ganho de energia de 0,34 eV e o

spin $S=1/2$ do centro é mantido.

Utilizando os valores das energias totais dos centros $C:Ni_i^+$ e $C:Ni_i^0$, calculamos a energia de transição doadora ($0/+$) do Ni intersticial, de acordo com as equações apresentadas no Apêndice B. O valor obtido é $\varepsilon_v + 0,9$ eV.

Comparações com dados experimentais, deste centro, serão apresentadas na seção 4.3.4.

4.3.4 Sumário: centros $C:Ni_s$ e $C:Ni_i$

Nas seções 4.3.2 e 4.3.3 mostramos os resultados dos nossos estudos para as impurezas substitucional e intersticial de Ni em diamante, em vários estados de carga. Nesta seção sumarizamos estes resultados para compará-los de maneira detalhada e direta com os dados experimentais dos centros **W8**, **NIRIM-1** e **NIRIM-2**, apresentados nas seções 4.1.1 e 4.1.2.

Na figura 4.18 apresentamos os autovalores de energia de Kohn-Sham obtidos para os centros de Ni intersticial e substitucional em diamante em vários estados de carga e na tabela 4.5 apresentamos os resultados da simetria, dos estados fundamentais de multipletto ($^{2S+1}\Gamma$), do spin (S), das energias de formação (ΔE_F) e de transição (E_t) para todos os centros apresentados na figura 4.18. As energias de formação e de transição foram obtidas seguindo o procedimento apresentado no apêndice B.

Níquel intersticial em estado de carga neutro ($C:Ni_i^0$) apresenta confi-

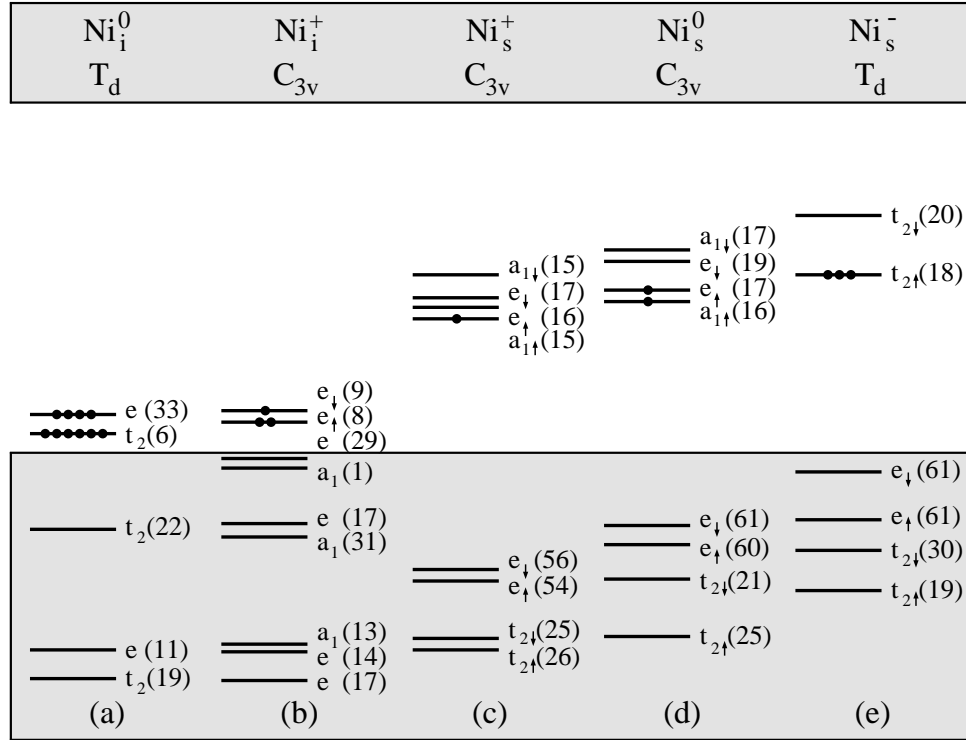


Figura 4.18: Autovalores de energia de Kohn-Sham, com polarização de spin, representando os níveis de energia, no ponto Γ , relacionados com o orbital $3d$ da impureza de Ni , na região do gap do diamante, para os centros: (a) Ni_i^0 , (b) Ni_i^+ , (c) Ni_s^+ , (d) Ni_s^0 e (e) Ni_s^- . A ocupação dos níveis localizados no gap é dada pelo número de círculos cheios. Os números entre parênteses representam a porcentagem de caráter $3d$ dentro da esfera de Ni . Os níveis de energia dos estados com spin up e down estão representados pelas setas \uparrow e \downarrow , respectivamente. Na figura (b), como o desdobramento, nos níveis de energia ressonantes na faixa de valência, devido ao termo de troca é muito pequeno, os respectivos estados up e down estão representados por um único nível. Nas figuras (c) e (d), como o desdobramento devido ao campo trigonal C_{3v} , nos níveis de energia ressonantes na faixa de valência, é muito pequeno, os estados $e + a_1$ estão representados por um único nível com simetria t_2 .

guração de camada fechada, sendo estável em simetria T_d , apresentando grande relaxação do tipo respiratória para fora nos átomos de carbono NN e NNN. Existem dois níveis de energia totalmente ocupados no *gap*, um estado t_2 delocalizado mais um estado não-ligante e com caráter $3d$ (figura 4.18a). O centro em estado de carga positivo ($C:Ni_i^+$) é estável em simetria trigonal (C_{3v}) e apresenta spin $S=1/2$. Existe uma grande distorção trigonal onde a impureza intersticial de Ni se move para longe de um de seus NN de 0,23 Å. O nível de energia mais alto populado tem representação irreduzível e o qual provém do nível delocalizado t_2 que é desdobrado em $e + a_1$ devido ao abaixamento de simetria (figura 4.18b).

Vamos considerar, agora, a impureza substitucional de Ni em diamante. O centro em estado de carga positivo ($C:Ni_s^+$) apresenta simetria trigonal C_{3v} com configuração de baixo spin $S=1/2$ e o estado mais alto ocupado tem representação a_1 e um caráter anti-ligante (figura 4.18c). O átomo de Ni se move de 0,02 Å no eixo trigonal, na direção de um átomo de carbono NN. Este abaixamento da simetria configuracional de T_d para C_{3v} leva a um ganho de energia de somente 0,15 eV e mantém o spin do centro. Apesar desta distorção ser pequena, ela está consistente com o teorema Jahn-Teller desde que o estado fundamental de multiplete é degenerado (2T_2) na simetria T_d enquanto ele é não degenerado (2A_1) na simetria C_{3v} .

A impureza neutra de Ni substitucional ($C:Ni_s^0$) não é estável em simetria

Tabela 4.5: Resultados para as impurezas de Ni substitucional e intersticial em diferentes estados de carga. Apresentamos a simetria, os estados fundamentais de multipletto ($^{2S+1}\Gamma$), os spins (S), as energias de formação (ΔE_F com respeito ao centro mais estável C:Ni_s⁰) e as energias de transição (E_t com respeito a ε_v). A energia de formação de referência do centro C:Ni_s⁰ é 8,6 eV. Estimamos que o erro cometido nos cálculos das energias de formação e transição é de $\approx 0,2$ eV.

	Symmetry	Γ	S	ΔE_F (eV)	E_t (eV)
C:Ni _i ⁰	T _d	¹ A ₁	0	8.7	
C:Ni _i ⁺	C _{3v}	² E	1/2	7.8 + ϵ_F	0.9(0/+)
C:Ni _s ⁺	C _{3v}	² A ₁	1/2	-2.6 + ϵ_F	2.6(0/+)
C:Ni _s ⁰	C _{3v}	³ E	1	0.0	
C:Ni _s ⁻	T _d	⁴ A ₂	3/2	3.0 - ϵ_F	3.0(0/-)

T_d, apresentando estado fundamental de multipletto ³T₁. Este centro foi simulado em simetria C_{3v}, o qual apresenta estado fundamental de multipletto (³E), mostrando que o nível de energia mais alto ocupado é anti-ligante e tem representação *e* (figura 4.18d). Cálculos adicionais mostraram que as distorções são muito pequenas e que este centro permanece em simetria C_{3v} com spin S=1. A impureza substitucional de Ni negativamente carregada (C:Ni_s⁻) tem simetria T_d e apresenta spin S=3/2 (figura 4.18e).

Encontramos que a energia de formação do centro C:Ni_s⁰ é 8,7 eV mais baixa que a energia do centro C:Ni_i⁰. Desse modo, a impureza de Ni substi-

tucional é mais estável que a impureza de Ni intersticial em diamante.

Apresentamos, sumariamente, na tabela 4.6, por uma questão de completude, os valores obtidos para os parâmetros hiperfinos no núcleo de ^{61}Ni e nos núcleos dos átomos de ^{13}C vizinhos da impureza de Ni para os centros paramagnéticos C:Ni_i^+ , C:Ni_s^+ , C:Ni_s^0 e C:Ni_s^- .

Tabela 4.6: Parâmetros hiperfinos, dados em unidades de MHz, no átomo de ^{61}Ni e nos átomos de ^{13}C vizinhos da impureza de Ni para os centros paramagnéticos C:Ni_i^+ , C:Ni_s^+ , C:Ni_s^0 e C:Ni_s^- . A tabela também apresenta os valores experimentais dos parâmetros hiperfinos para o centro **W8** [3]. Para os centros que apresentam simetria trigonal, como dito anteriormente, existem diferentes átomos de carbono não equivalentes NN e NNN, levando a diferentes valores de A.

	Ni		NN		NNN		
	A_{\parallel}	A_{\perp}	A_{\parallel}	A_{\perp}	A_1	A_2	A_3
C:Ni_i^+	25	-16	10 3	4 3	2 1	1 1	1 1
C:Ni_s^+	123	-36	121 5	-5 -2	-6 6	-12 1	-12 1
C:Ni_s^0	52	9	50 16	7 -4	5 6 5	4 5 2	4 5 2
C:Ni_s^-	18	18	41	8	9	7	7
W8 (Ni_s^-)	18.2	18.2	37.5	9.5	10.7	7.6	7.5

Baseados nos dados experimentais sobre os centros ativos relacionados com Ni em diamante sintético, apresentados nas seções 4.1.1 e 4.1.2, podemos dizer que nossos resultados possibilitam propor diferentes modelos

microscópicos para estes centros. Nossos resultados do centro $C:Ni_s^-$ sobre simetria, spin, estado fundamental de multiplete, campo hiperfino e transição aceitadora estão totalmente consistentes com os dados do centro **W8**, confirmando o modelo microscópico proposto para este centro como uma impureza isolada substitucional de Ni negativamente carregada.

Uma comparação direta de nossos resultados com as propriedades dos centros **NIRIM-1** e **NIRIM-2** não pode ser feita de modo tão direto. Quando os centros rotulados de **NIRIM** foram identificados por medidas de EPR [3], os autores propuseram que a estrutura microscópica destes centros estaria relacionada com a impureza intersticial de Ni. O centro **NIRIM-1** tem spin $S=1/2$, apresentando diferentes simetrias em função da temperatura: trigonal a baixas temperaturas e tetraédrica a altas temperaturas. Nossos resultados sugerem que uma impureza isolada de Ni *substitucional* é mais consistente com os dados de EPR do que uma impureza isolada de Ni intersticial. A configuração do centro $C:Ni_s^+$ apresenta uma pequena distorção trigonal C_{3v} com a impureza de Ni situada a somente $0,02 \text{ \AA}$ do sítio substitucional. A diferença da energia total do centro $C:Ni_s^+$ nas configurações T_d e C_{3v} é muito pequena. Esta pequena diferença de energia poderia explicar o resultado experimental para a transição configuracional $T_d \rightleftharpoons C_{3v}$ na temperatura $T \approx 25 \text{ K}$. Por outro lado, obtivemos para o centro $C:Ni_i^+$ uma grande distorção, com a impureza de Ni situada a $0,23 \text{ \AA}$ do sítio intersticial tetraédrico, com um ganho

na energia total de 0,34 eV, o que não seria compatível com a transição configuracional observada para o centro **NIRIM-1**. Adicionalmente, os centros **W8** e **NIRIM-1** co-existem nas mesmas amostras de diamante sintético [3]. Os autores argumentaram que ambos centros só poderiam co-existir se as respectivas energias de transição fossem próximas no *gap* do diamante. Como mostrado na tabela 4.5, as transições doadora e aceitadora do centro C:Ni_s estão localizadas em $\varepsilon_v + 2,6$ eV e $\varepsilon_v + 3,0$ eV, respectivamente. Estes valores estão próximos entre si comparados com a transição doadora obtida para o centro C:Ni_i, em $\varepsilon_v + 0,9$ eV. Portanto, é muito mais provável que o centro C:Ni_s⁻ co-exista com o centro C:Ni_s⁺ nas mesmas amostras do que com o centro C:Ni_i⁺. Com todos estes elementos apresentados, sugerimos que a estrutura microscópica para o centro **NIRIM-1** seja o centro C:Ni_s⁺.

Para o centro **NIRIM-2**, um dos modelos propostos está associado a uma impureza intersticial de Ni positivamente carregada e com uma vacância próxima [3]. Dos nossos resultados, encontramos que esta estrutura é instável. A impureza de Ni intersticial relaxa na direção da vacância e a configuração estrutural final é o centro C:Ni_s⁺ em simetria trigonal, apresentado anteriormente. Nossos resultados do centro C:Ni_i⁺ isolado são totalmente consistentes com os resultados de EPR do centro **NIRIM-2** em relação à simetria, ao estado fundamental e ao spin. De fato, não é necessária a presença de uma vacância ou de uma impureza próximas para produzir uma forte distorção

trigonal, observada para o centro **NIRIM-2**. Nossos resultados mostram que a distorção trigonal do centro C:Ni_i^+ é realmente grande, com o átomo de Ni se movendo no eixo $\langle 111 \rangle$ da ordem de $0,23 \text{ \AA}$, a partir do sítio T_d .

Sumarizando, nossos resultados para o centro C:Ni_s^- estão totalmente de acordo com os resultados do centro **W8**. Propomos que o centro **NIRIM-1** possa ser o centro C:Ni_s^+ com uma pequena distorção trigonal e que o centro **NIRIM-2** esteja associado ao centro C:Ni_i^+ com uma grande distorção trigonal e sem estar associado com uma impureza ou defeito da rede. Infelizmente, não existem, até o momento, dados experimentais para as constantes hiperfinas dos centros **NIRIM** que possam ser comparados com os resultados apresentados neste trabalho.

4.4 Impureza complexa Ni-divacância

4.4.1 Introdução

Antes de apresentarmos nossos resultados para as impurezas complexas de Ni-divacância, apresentaremos nosso estudo das propriedades eletrônicas da divacância "ideal" de carbono em diamante (sistema relaxado mantendo a simetria D_{3d}), uma vez que nossos resultados do complexo Ni-divacância são analisados em termos de níveis de impureza associados à divacância ou ao orbital $3d$ da impureza.

4.4.2 Divacância ideal: C:VV

Nossos resultados da divacância “ideal” neutra em diamante, em simetria D_{3d} , mostram que os seis átomos de carbono primeiros vizinhos da divacância apresentam uma relaxação respiratória da ordem de $0,12 \text{ \AA}$ e os segundos vizinhos se aproximam de $0,02 \text{ \AA}$, como mostrado na figura 4.19.

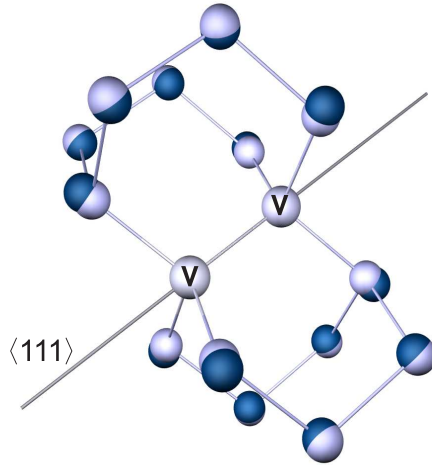


Figura 4.19: *Esquema representativo do modo de relaxação respiratório das posições dos átomos de carbono vizinhos da divacância de carbono (VV) em diamante. As esferas claras indicam as posições cristalinas iniciais e as escuras as posições finais, em simetria D_{3d} .*

A estrutura de faixas da divacância em diamante, em estado de carga neutro, está mostrada na figura 4.20, onde as faixas de energia representadas pelo círculos maiores mostram aquelas com caráter 2p dos átomos de carbono, onde (a) spin *up* e (b) spin *down*. O centro apresenta spin $S=1$ e a configuração eletrônica é $a_{2u}^2 a_{1g}^2 e_u^2 e_g^0$ e estado fundamental de multipletto 3A .

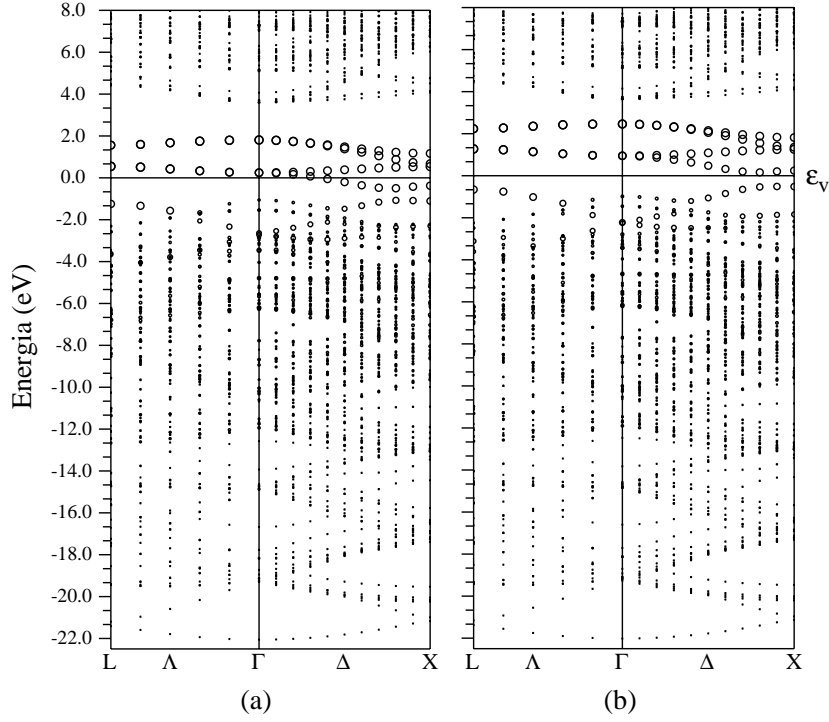


Figura 4.20: *Estrutura de faixas do centro C:VV em estado de carga neutro e em simetria D_{3d} . ε_v designa o topo da faixa de valência do cristal perfeito de diamante. A nomenclatura dos pontos de alta simetria está relacionada com as novas Zonas de Brillouin das supercélulas. As faixas de energia representadas pelo círculos maiores mostram aquelas com caráter $2p$ dos átomos de carbono, onde (a) spin up e (b) spin down. A ocupação dos níveis de energia na região da faixa proibida é $e_{u\uparrow}^2 e_{u\downarrow}^0 e_{g\uparrow}^0 e_{g\downarrow}^0$.*

Na região do *gap* e no ponto Γ os níveis de energia introduzidos pela divacância são duplamente degenerados com a configuração $e_{u\uparrow}^2 e_{g\uparrow}^0$ e dois níveis ressonantes na faixa de valência não degenerados. As localizações destes estados, em relação a ε_v , que representa a energia do topo da faixa de valência do diamante no ponto Γ , são: $\varepsilon(a_{2u\uparrow}^1) = -2,3$ eV, $\varepsilon(a_{2u\downarrow}^1) = -2,0$ eV, $\varepsilon(a_{1g\uparrow}^1) = -2,1$ eV, $\varepsilon(a_{1g\downarrow}^1) = -1,7$ eV, $\varepsilon(e_{u\uparrow}^2) = 0,8$ eV, $\varepsilon(e_{u\downarrow}^0) = 1,5$ eV,

$$\varepsilon(e_{g\uparrow}^0) = 2,4 \text{ eV} \text{ e } \varepsilon(e_{g\downarrow}^0) = 3,0 \text{ eV}.$$

Na figura 4.21 mostramos a densidade eletrônica do centro neutro C:VV no plano $(1\bar{1}0)$, onde em (a) apresentamos a densidade total e em (b) a densidade do estado mais alto ocupado $e_{u\uparrow}^2$. Observamos que o orbital ocupado do *gap* está associado às ligações flutuantes da divacância.

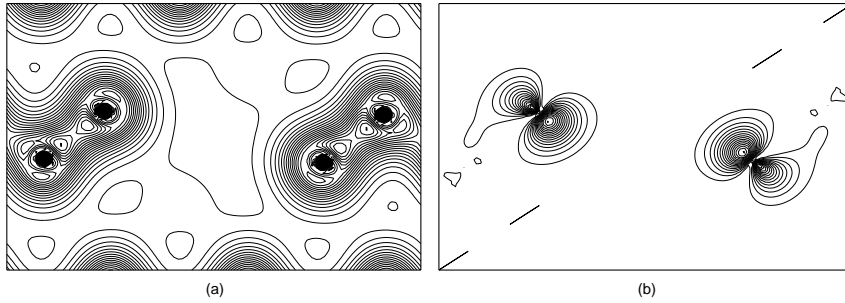


Figura 4.21: *Densidade eletrônica da divacância em diamante em estado de carga neutro, centro C:VV⁰, no plano $(1\bar{1}0)$. (a) densidade total com espaçamento entre as linhas de $0,1 \text{ eV}/\text{Å}^3$; (b) densidade do estado mais alto ocupado $e_{u\uparrow}^2$ com espaçamento entre as linhas de $0,05 \text{ eV}/\text{Å}^3$.*

Utilizando o valor da energia total deste centro e as equações apresentadas no apêndice B, calculamos a energia de formação da divacância, encontrando o valor 3,5 eV. Este valor mostra que este centro é 0,2 eV mais estável que a vacância em diamante. Nossos resultados teóricos da divacância de carbono em diamante mostram que o centro em simetria D_{3d} apresenta spin $S=1$ e estado fundamental 3A . Estes resultados serão utilizados na análise do estudo das impurezas de níquel relacionadas com a divacância em diamante.

4.4.3 Centro C:VNiV

O centro C:VNiV foi simulado removendo-se dois átomos de carbono primeiros vizinhos na rede e introduzindo-se, na distância média entre os sítios vacantes, um átomo de Ni. Nossos resultados do centro C:VNiV⁰ mostram que ele é estável em simetria D_{3d} com spin S=1, apresentando estado fundamental de multiplete ³A. Os 6 átomos de carbono primeiros vizinhos relaxam para fora, se afastando 0,08 Å de sua posição cristalina, em um modo respiratório, enquanto que os segundos vizinhos do Ni se afastam de 0,01 Å, como mostra a figura 4.22.

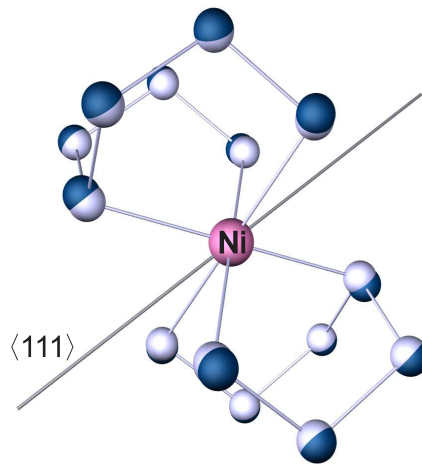


Figura 4.22: Esquema representativo do modo de relaxação respiratório das posições dos átomos de carbono vizinhos do Ni para o centro C:VNiV⁰, simetria D_{3d}. A unidade VNiV está localizado no eixo $\langle 111 \rangle$. As esferas claras indicam as posições cristalinas iniciais e as escuras as posições finais.

A estrutura de faixas do centro C:VNiV⁰ em diamante está mostrada na

figura 4.23, onde em (a) e (b) as faixas de energia representadas pelo círculos maiores mostram aquelas com caráter 2p dos átomos de carbono e em (c) e (d) aquelas com caráter 3d do átomos de Ni.

As localizações dos estados com caráter 2p dos átomos de carbono, mostrados nas figuras 4.23 (a) e (b), em relação a ε_v , são:

$$\begin{aligned}\varepsilon(e_{u\uparrow}^2) &= 0,03eV, \\ \varepsilon(e_{u\downarrow}^0) &= 0,06eV.\end{aligned}$$

Portanto, na região do *gap* e no ponto Γ , o nível de energia mais alto ocupado é duplamente degenerado, configuração eletrônica $e_{u\uparrow}^2$, e é um orbital do tipo divacância (figura 4.23a), estando, portanto, associado aos orbitais 2p dos átomos de carbono. O centro C:VNiV⁰ apresenta estado fundamental de multiplete ³A.

A introdução de um átomo de níquel no centro da divacância introduz níveis de energia ressonantes na faixa de valência do diamante. Na simetria D_{3d} do centro, o orbital 3d do Ni se desdobra em um orbital não degenerado a_{1g} e dois orbitais duplamente degenerados e_g . O desdobramento devido ao campo cristalino é de $\Delta_{CF} = 0,44$ eV, com e_g abaixo de $t_{2g} = e_g + a_{1g}$. O desdobramento devido ao termo de troca é muito pequeno nestes orbitais. A interação do Ni com os orbitais da divacância é tal que o orbital da divacância de simetria e_g , localizado no *gap* e desocupado, passa a ter um certo caráter 3d do Ni.

As localizações dos estados com caráter $3d$ do átomos do Ni, mostrados na figura 4.23 (c) e (d), no ponto Γ e em relação a ε_v , são:

$$\begin{aligned}\varepsilon(e_g^4) &= -2,2eV, \\ \varepsilon(e_g^4) &= -1,1eV, \\ \varepsilon(a_{1g}^2) &= -1,0eV, \\ \varepsilon(e_{g\uparrow}^0) &= 3,6eV, \\ \varepsilon(e_{g\downarrow}^0) &= 3,9eV.\end{aligned}$$

Na figura 4.24 mostramos as densidades eletrônicas total e do estado mais alto ocupado $e_{u\uparrow}^2$ do centro C:VNiV⁰. Podemos observar que a impureza de níquel não apresenta forte ligação com seus primeiros vizinhos, não reconstruindo totalmente as ligações flutuantes deixadas pela divacância, perturbando os estados do *gap*, contrário ao comportamento da impureza substitucional de níquel, que mostra uma forte ligação com seus primeiros vizinhos (figura 4.10a).

A energia de formação do centro C:VNiV⁰ é igual a 5,4 eV. Comparando este resultado com aqueles obtidos para as impurezas isoladas (tabela 4.5) podemos perceber que, em diamante, este centro é mais estável que os centros de C:Ni_s⁰ (8,6 eV) e C:Ni_i⁰ (17,3 eV).

Comparando nossos resultados com os do centro **NE4**, descrito na seção 4.1.3, observado em diamante crescido por CVD [13], posteriormente irradiado e com baixa concentração de nitrogênio, podemos dizer que o centro mais provável a ser observado é o centro C:VNiV, já que apresenta energia de formação menor que a de centros isolados. A simetria e o spin encon-

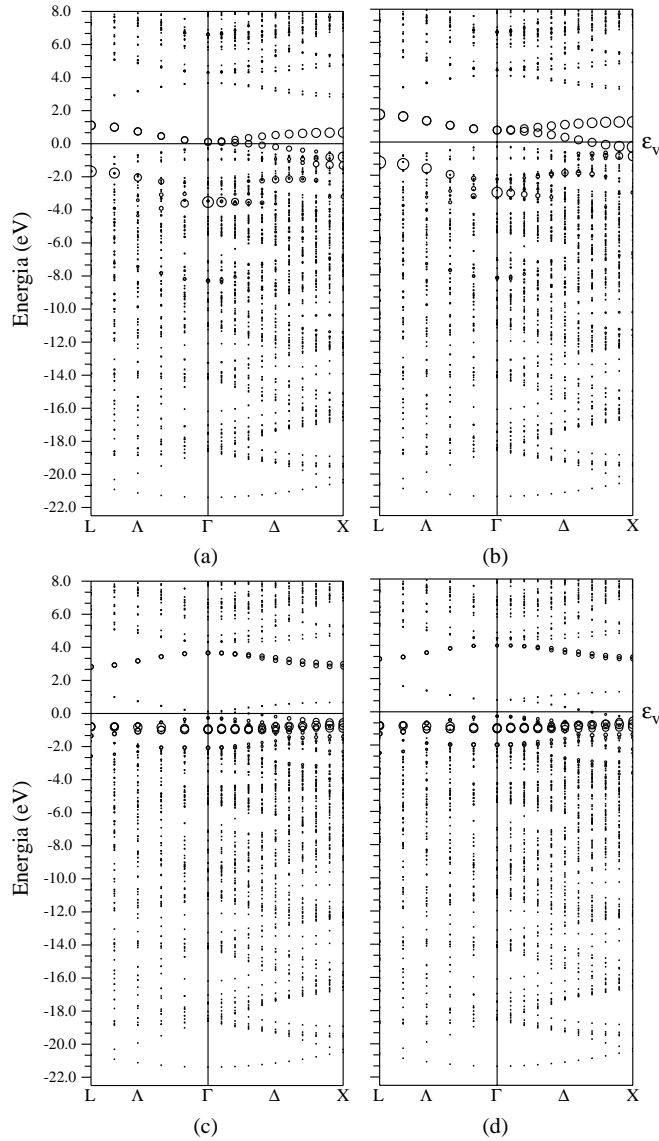


Figura 4.23: Estrutura de faixas do centro $C:VNiV^0$, com simetria D_{3d} . ϵ_v designa o topo da faixa de valência do cristal perfeito de diamante. A nomenclatura dos pontos de alta simetria está relacionada com as novas Zonas de Brillouin das supercélulas. Em (a) e (b) as faixas de energia representadas pelo círculos maiores mostram aquelas com caráter 2p dos átomos de carbono. Em (c) e (d) as faixas de energia representadas pelo círculos maiores mostram aquelas com caráter 3d do átomo de Ni. A ocupação dos níveis de energia na região da faixa proibida é $e_{u\uparrow}^2 e_{u\downarrow}^0$. As figuras (a) e (c) representam spin up e as (b) e (d) spin down.

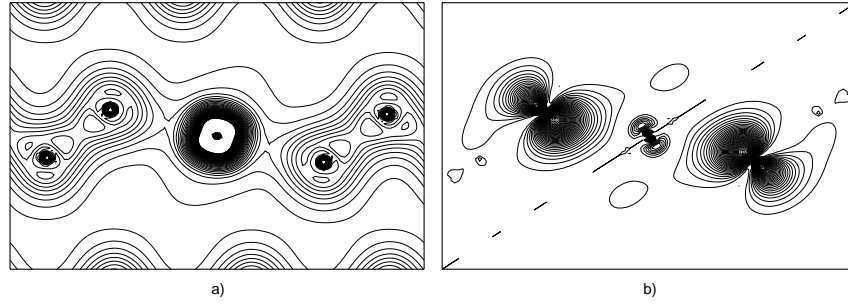


Figura 4.24: *Densidade eletrônica do centro C:VNiV⁰ em diamante, no plano (11̄0). (a) densidade total com espaçamento entre as linhas de 0,2 eV/Å³; (b) densidade do estado mais alto ocupado e_{u↑}² com espaçamento entre as linhas de 0,01 eV/Å³.*

trados para este centro também estão compatíveis com as observações de Iakoubovskii *et al.* [13], que afirmaram não encontrar transições $D_{3d} \rightarrow C_{2h}$ em nenhum intervalo de temperatura.

Simulamos o centro C:VNiV nos estados de carga negativo e positivo na simetria D_{3d} . Nossos resultados mostram que ambos centros apresentam spin $S=1/2$. No caso do centro C:VNiV⁻, a estrutura eletrônica dos estados localizados no *gap* é $e_{u↑}^2 e_{u↓}^1$ e para o centro C:VNiV⁺ é $e_{u↑}^1$. As estruturas mostram que os 6 átomos de carbono primeiros vizinhos do Ni relaxam de 0,06 e 0,10 Å, respectivamente, mostrando uma pequena influência do estado de carga na relaxação do centro. O centro **NE4**, em estado de carga negativo, apresenta spin $S=1/2$ [4,62,63], compatível com nossos resultados. Entretanto, estes autores interpretaram este resultado como proveniente de uma configuração t_2^5 do Ni. Nossos resultados indicam que não se pode atri-

buir ao sistema, simplesmente, uma configuração eletrônica $3d^5$ com baixo spin, ou seja, o modelo de LW não é aplicável a este centro.

Além disso, nosso resultado mostra que o centro Ni-divacância é descrito por orbitais da divacância, corroborando a sugestão de Iakoubovskii *et al.* [13].

De posse dos valores das energias totais dos centros C:VNiV⁺, C:VNiV⁰ e C:VNiV⁻ calculamos as energias de transição doadora (0/+) e aceitadora (0/-) do centro Ni-divacância em diamante, de acordo com as expressões apresentadas no apêndice B. O valor obtido para a transição (0/+) é $\varepsilon_v + 0,2$ eV e para a (0/-) é $\varepsilon_v + 0,8$ eV. Utilizando estes valores obtemos que o potencial de Mott-Hubard para o centro de níquel-divacância em diamante é pequeno e vale $U = 0,6$ eV. Como avaliamos que o limite numérico nos cálculos levam a um erro estimado de $\approx 0,2$ eV nas energias de transição, não podemos ter certeza se a transição (0/+) existe realmente no *gap*.

Calculamos as constantes hiperfinas, de acordo com as expressões desenvolvidas no apêndice A, para os centros C:VNiV⁺, C:VNiV⁻ e C:VNiV⁰, no núcleo do átomo de ⁶¹Ni e no de seus átomos de ¹³C primeiros vizinhos, nas direções paralela e perpendicular ao eixo $\langle 111 \rangle$. Estes resultados estão apresentados na tabela 4.7. Comparando o único resultado experimental existente na literatura com o nosso, podemos perceber que nosso resultado é da ordem da metade do valor experimental. Não sabemos o porquê desta di-

ferença, mas acreditamos que futuras investigações, tanto do ponto de vista teórico como experimental, são necessárias para a caracterização completa destes centros complexos em diamante.

Tabela 4.7: Constantes hiperfinas, em MHz, para os centros C:VNiV⁺, C:VNiV⁻ e C:VNiV⁰ no átomo de ⁶¹Ni e no de seus átomos de ¹³C primeiros vizinhos. A tabela mostra, também, o resultado experimental do centro Ni-divacância [13].

	Ni		NN	
	A _∥	A _⊥	A _∥	A _⊥
C:VNiV ⁺	49	13	46	34
C:VNiV ⁻	54	3	54	41
C:VNiV ⁰	42	15	68	28
C:VNiV ⁰ (exp.)	-	-	-	79

4.4.4 Sumário: centros Ni-divacância

Resumindo os resultados obtidos, as propriedades estruturais do centro Ni-divacância mostraram que a impureza de Ni não provoca grandes perturbações no sistema, apresentando uma pequena relaxação de seus primeiros vizinhos.

Na figura 4.25 apresentamos um esquema dos autovalores de energia para os centros C:VV⁰, C:VNiV⁺, C: VNiV⁰ e C:VNiV⁻ no ponto Γ .

As propriedades eletrônicas dos centros C:VNiV, nos vários estados de carga estudados, estão associadas a um nível de energia do tipo divacância.

Para destacar esta característica, conectamos por uma linha pontilhada o

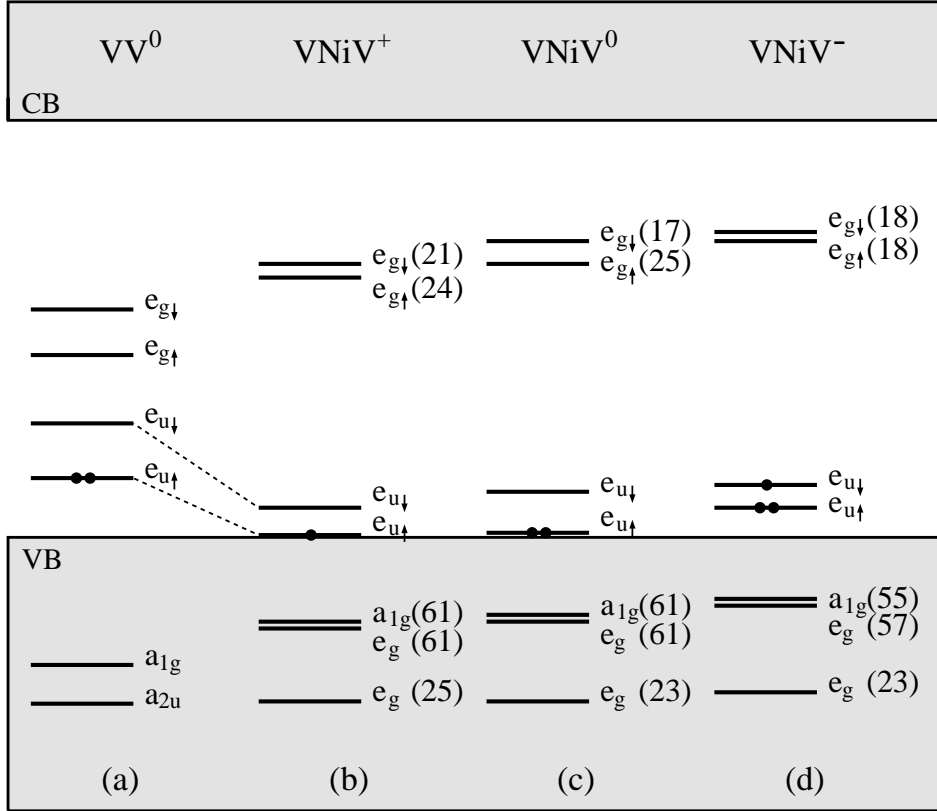


Figura 4.25: Autovalores de energia de Kohn-Sham, com polarização de spin, representando os níveis de energia, no ponto Γ , relacionados com o orbital $3d$ da impureza de Ni, na região do gap do diamante, em simetria D_{3d} , para os centros: (a) $C:VV^0$, (b) $C:VNiV^+$, (c) $C:VNiV^0$ e (d) $C:VNiV^-$. A ocupação dos níveis localizados no gap é dada pelo número de círculos cheios. Os números entre parênteses representam a porcentagem de caráter $3d$ dentro da esfera de Ni. Os níveis de energia dos estados com spin up e down estão representados pelas setas \uparrow e \downarrow , respectivamente. Como o desdobramento, nos níveis de energia ressonantes na faixa de valência, devido ao termo de troca é muito pequeno, os respectivos estados up e down estão representados por um único nível. VB e CB significam faixa de valência e faixa de condução, respectivamente.

orbital e_u apresentado nas figuras 4.25 (a) e (b). A introdução do Ni no centro da divacância introduz níveis ressonantes na faixa de valência: três níveis de energia relacionados com o orbital $3d$ do Ni, com e_g abaixo de t_{2g} ($e_g + a_{1g}$). Estes orbitais interagem pouco com os da divacância, deslocando para baixo seus níveis de simetria e_u e para cima os de simetria e_g . Desse modo, os níveis de energia relevantes para descrever os centros C:VNiV são da divacância. Os centros em estados de carga positivo e negativo podem sofrer distorções, as quais não foram investigadas no presente trabalho.

Na tabela 4.8 apresentamos a simetria, os estados fundamentais de multiplete ($^{2S+1}\Gamma$), o spin (S) e as energias de formação e de transição da divacância neutra e do centro C:VNiV em vários estados de carga.

Tabela 4.8: Resultados da divacância neutra e dos centros Ni-divacância em vários estados de carga. Apresentamos a simetria, os estados fundamentais de multiplete ($^{2S+1}\Gamma$), o spin (S) e as energias de formação (E_F) e de transição (E_t com respeito a ε_v). A aproximação teórica e o limite numérico nos cálculos levam a um erro estimado de $\approx 0,2$ eV nas energias de formação e transição.

	Γ	S	E_F (eV)	E_t (eV)
C:VV ⁰	³ A	1	3,5	
C:VNiV ⁺	² E	1/2	5,2 + ϵ_F	0,2(0/+)
C:VNiV ⁰	³ A	1	5,4	
C:VNiV ⁻	² E	1/2	6,2 - ϵ_F	0,8(0/-)

Em simetria D_{3d} , os estados de carga positivo e negativo apresentam

estados degenerados de multiplete, indicando que estes centros podem sofrer distorções do tipo Jahn-Teller. Em estado de carga neutro, o centro é estável em simetria D_{3d} . O potencial de Mott-Hubbard é pequeno e vale 0,6 eV, já que as energias de transição destes centros estão associados a orbitais do tipo divacância. Esta conclusão é bastante importante, levando à sugestão de que os centros de Ni em diamante não podem ser interpretados, como usual, em função dos orbitais $3d$ da impureza. Estas características provém uma forte base para a re-interpretação de vários resultados de EPR existentes na literatura.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho apresentamos resultados da estrutura eletrônica e de parâmetros hiperfinos de centros de impurezas relacionadas com Ni em diamante, baseados em cálculos de primeiros princípios, onde relaxações e distorções da rede cristalina são levadas em consideração.

Nossos resultados foram discutidos no contexto dos modelos microscópicos que foram propostos para explicar alguns centros ativos identificados em diamante sintético.

Para o centro C:Ni_s^- , nossos resultados estão consistentes com as propriedades do centro **W8**. Entretanto, os modelos microscópicos propostos previamente para os centros **NIRIM**, baseados em impurezas intersticiais de Ni, são inconsistentes com nossos resultados. Nós propomos que as propriedades atribuídas ao centro **NIRIM-1** podem ser melhor explicadas pelos resultados da impureza substitucional de Ni em estado de carga positivo (C:Ni_s^+).

Finalmente, propomos que a impureza intersticial isolada de Ni em estado de carga positivo (C:Ni_i^+) pode explicar totalmente as propriedades do centro **NIRIM-2**.

Para o centro Ni-divacância em diamante, nossos resultados da simetria e do spin do centro neutro estão de acordo com o modelo microscópico proposto. Entretanto, o valor experimental do campo hiperfino no núcleo do átomo de ^{13}C primeiro vizinho do Ni é praticamente o dobro do valor que encontramos.

Todos os resultados mostram que o modelo de Ludwig-Woodbury não pode ser utilizado indiscriminadamente para analisar os resultados experimentais, levando à sugestão de que nossos resultados fornecem uma forte base para a re-interpretação de vários resultados ópticos e de EPR existentes na literatura.

Apêndice A

Interações hiperfinas

A interação coulombiana é o termo principal na interação entre núcleos e elétrons em um material. Qualquer outra interação entre elétrons e núcleos, que não seja a interação coulombiana, é denominada interação hiperfina, que surge pelo fato do núcleo não ser uma carga pontual e sim uma distribuição espacial de densidade $\rho_N(r)$. A interação hiperfina pode ser de caráter elétrico, como a interação entre o momento de quadrupolo elétrico do núcleo com o gradiente do campo elétrico criado por uma distribuição anisotrópica dos elétrons, ou magnético, pois um núcleo com spin \mathbf{I} não nulo possui um momento magnético associado a ele. Trataremos aqui, somente das interações magnéticas.

A.1 Interação entre momento magnético nuclear $\boldsymbol{\mu}_I$ e o momento magnético orbital eletrônico $\hbar\boldsymbol{\ell}$

Examinemos o efeito do campo de indução magnética criado pelo momento de dipolo magnético $\boldsymbol{\mu}_I = g_I \mu_N \mathbf{I}$ do núcleo decorrente do seu spin $\hbar\mathbf{I}$, onde g_I é o fator giromagnético para o núcleo com spin $\hbar\mathbf{I}$ e $\mu_N = e\hbar/2m_p$ é o magneton nuclear. Esse momento de dipolo magnético cria, a uma distância \mathbf{r} , um campo de indução magnética que deriva do potencial vetor $\mathbf{A}(\mathbf{r})$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{\boldsymbol{\mu}_I \times \mathbf{r}}{r}. \quad (\text{A.1})$$

A interação desse potencial vetor com a densidade de corrente eletrônica

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = -\frac{e\rho(\mathbf{r})\mathbf{p}}{m_e}, \quad (\text{A.2})$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade de probabilidade e \mathbf{p} o momento linear do elétron, dá origem a uma energia de interação descrita por

$$W_L = - \int \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}) dr \quad (\text{A.3})$$

portanto,

$$W_L = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{e}{m_e} \boldsymbol{\mu}_I \cdot \int \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{p}}{r^3} dr. \quad (\text{A.4})$$

Por estarmos lidando com problemas com simetria esférica, os orbitais eletrônicos possuem momento angular $\mathbf{r} \times \mathbf{p} = \hbar \boldsymbol{\ell}$ constante o que permite escrever

$$W_L = \frac{\mu_o}{4\pi} 2\mu_B \frac{\boldsymbol{\mu}_I \cdot \boldsymbol{\ell}}{\langle r^3 \rangle}, \quad (\text{A.5})$$

$\langle 1/r^3 \rangle$ é o valor médio de $1/r^3$ no orbital eletrônico e $\mu_B = -e\hbar/2m_e$ é o magneton de Bohr. Elétrons na mesma camada possuem o mesmo valor para $\langle 1/r^3 \rangle$. Se a camada for fechada, o momento angular total para a camada é zero. Com isto, contribuem para W_L somente os elétrons que estejam em camadas parcialmente cheias. Então

$$W_L = \frac{\mu_o}{4\pi} 2\mu_B g_I \mu_N \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{L}}{\langle r^3 \rangle}, \quad (\text{A.6})$$

onde \mathbf{L} é o momento angular orbital total dos elétrons. Esta energia W_L é equivalente à energia de interação entre o momento nuclear $\boldsymbol{\mu}_I$ e um campo efetivo \mathbf{B}_{ef} criado pelo momento orbital dos elétrons

$$\mathbf{B}_{\text{ef}} = -\frac{\mu_o}{4\pi} \frac{2\mu_B \mathbf{L}}{\langle r^3 \rangle} \quad (\text{A.7})$$

e a energia de interação fica escrita

$$W_L = -\boldsymbol{\mu}_I \cdot \mathbf{B}_{\text{ef}}. \quad (\text{A.8})$$

Além desta interação entre o momento magnético nuclear e o momento angular do elétron, existem dois outros tipos que são as interações entre o spin do elétron e o spin nuclear. Uma, é a interação dipolar direta entre o momento magnético nuclear e o momento magnético de spin do elétron e, a outra, a interação de contacto de Fermi que é a interação entre o núcleo com um elétron na posição do núcleo.

A.2 Interação entre o momento magnético nuclear μ_I e o momento magnético de spin eletrônico m_s

O campo de indução magnética dipolar, em um ponto \mathbf{r} , criado pelo momento de dipolo nuclear pontual $\boldsymbol{\mu}_I$ é dado por

$$\mathbf{B}_{SD}(\mathbf{r}) = -\frac{\mu_o}{4\pi} \frac{g_I \mu_N}{r^3} \left[\mathbf{I} - \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{I})}{r^2} \right] \quad (\text{A.9})$$

e sua interação com o momento magnético $\mathbf{m}_s = -g_e m_B \mathbf{s}$ decorrente do spin eletrônico $\hbar \mathbf{s}$ é obtida a partir da expressão clássica. Portanto

$$H_{SD} = -\boldsymbol{\mu}_I \cdot \mathbf{B}_{SD} = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{g_e \mu_B g_I \mu_N}{r^3} \left[\mathbf{s} \cdot \mathbf{I} - 3 \left(\frac{\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}}{r} \right) \left(\frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{I}}{r} \right) \right]. \quad (\text{A.10})$$

Essa interação é anisotrópica e no caso de simetria esférica ou cúbica ela é nula. A ela devemos adicionar o termo de **Contacto de Fermi**, que leva em

conta o fato que para pequenas distâncias a aproximação de campo dipolar, descrita acima, não é mais válida.

A.3 Interação de contacto de Fermi

A interação de contacto de Fermi é a interação hiperfina entre o núcleo e um elétron que se aproxima muito deste, estando, efetivamente, em contacto com ele. Para o caso não relativístico, somente os elétrons s possuem probabilidade não nula de ser encontrado na origem do núcleo e, portanto, somente os elétrons s seriam responsáveis pela interação de contacto de Fermi. Para descrever a interação de contacto devemos considerar o momento magnético nuclear como decorrente da circulação de correntes sobre pequenas espiras de raio menores que o raio nuclear. Em pontos distantes do núcleo o campo gerado por estas espiras seria o mesmo que o gerado por um dipolo nuclear. Assim, considerar o campo de indução magnética, criado pelo núcleo, como sendo originário de um momento magnético de dipolo pontual é somente uma aproximação e válida para grandes distâncias. Mas, para os elétrons s , no caso não relativístico, e, no caso relativístico, também para os elétrons $p_{1/2}$, que possuem densidade de probabilidade não nula de estar dentro da região nuclear, o campo de indução irá divergir bastante deste campo de dipolo. Neste caso, o campo de indução magnética para a interação hiperfina de contacto é

$$\mathbf{B}_C(\mathbf{r}) = \frac{2\mu_o}{3}\boldsymbol{\mu}_I\delta(\mathbf{r}). \quad (\text{A.11})$$

Assim, para incluir a energia de interação entre elétrons e o núcleo através do mecanismo de contacto, devemos adicionar na Hamiltoniana do sistema a parcela

$$H_C = -\frac{2\mu_o}{3}\mathbf{m}_s \cdot \boldsymbol{\mu}_I\delta(\mathbf{r}). \quad (\text{A.12})$$

Portanto, quando calculamos as correções de primeira ordem na energia, encontramos

$$\begin{aligned} W_C &= -\frac{2\mu_o}{3}g_e\mu_B g_I\mu_N \sum_i \int \phi_i^* \delta(\mathbf{r}) \phi_i \mathbf{s} \cdot \mathbf{I} \, d\mathbf{r} \\ &= -\frac{2\mu_o}{3}g_e\mu_B g_I\mu_N \sum_i |\phi_i(0)|^2 m_{s_i} m_I, \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

onde $|\phi_i(0)|^2$ é a densidade de probabilidade de encontrar o elétron no núcleo e m_{s_i} o valor médio do spin no estado eletrônico i . Como o $\langle s \rangle$ é $\pm 1/2$ na direção do spin total S do íon, podemos escrever

$$H_C = -\frac{2\mu_o}{3}g_e\mu_B \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}}{S} \sum_n \{|\phi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\phi_{ns\downarrow}(0)|^2\}. \quad (\text{A.14})$$

As três energias de interação hiperfina magnéticas de interesse, W_L , W_{SD} e W_C , são muito semelhantes e podem ser reunidas em uma única hamiltoniana

$$H = \mathbf{J} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}, \quad (\text{A.15})$$

sendo \mathbf{A} um tensor. De fato, quando se considera uma perturbação em um nível de multipletto, o teorema de Wigner-Eckart nos diz que tanto \mathbf{L} quanto \mathbf{S} são proporcionais a \mathbf{J} . No caso mais simples de densidade de spin esfericamente simétrica, a interação spin-dipolar é zero e o tensor \mathbf{A} se torna diagonal. O tensor de interação hiperfina surge da integração sobre a parte espacial da função de onda eletrônica. O tensor hiperfino pode ser decomposto em um tensor isotrópico e outro de traço nulo

$$\mathbf{A} = a\mathbf{1} + \mathbf{B}. \quad (\text{A.16})$$

A parte isotrópica é a interação de contacto de Fermi e dada por

$$a = \frac{2\mu_o}{3} g_e \mu_B g_I \mu_N |\phi(0)|^2 \quad (\text{A.17})$$

e o tensor \mathbf{B} descreve a interação clássica dipolo-dipolo que pode ser escrita como

$$B_{ij} = -\frac{\mu_o}{4\pi} g_e \mu_B g_I \mu_N \langle \phi | \frac{(\delta_{ij} - 3x_i x_j / r^2)}{r^3} | \phi \rangle, \quad (\text{A.18})$$

onde $x_i, x_j = x, y, z$.

O tensor hiperfino \mathbf{A} é axialmente simétrico e possui duas componentes

A_{\parallel} e A_{\perp} dadas por

$$\begin{aligned} A_{\parallel} &= a + 2b \\ A_{\perp} &= a - b, \end{aligned} \tag{A.19}$$

sendo que a vem do termo de contacto e b do termo dipolar, e

$$A = \frac{A_{\parallel} + 2A_{\perp}}{3}. \tag{A.20}$$

A interação anisotrópica dá origem à um tensor axial \mathbf{B} , com valores principais $(-b, -b, 2b)$, onde $2b = B_{zz}$.

Apêndice B

Energia de Formação

A energia de formação de um sistema cristalino contendo defeitos e/ou impurezas permite estimar quais são as condições mais favoráveis para a incorporação destes no material ¹. Desse modo, a energia de formação de um defeito pode ser definida como a diferença entre as energias totais dos sistemas que contém a impureza e o perfeito. No nosso caso, a impureza de Ni muda a composição do material e, portanto, a energia de formação da impureza é expressa, também, em termos dos potenciais químicos dos átomos do material (carbono) e da impureza de Ni.

Se o centro estiver ionizado, a energia de formação do defeito depende de sua carga líquida q e da energia de Fermi ε_F .

Assim, a energia de formação para a impureza de **Ni substitucional**

¹Para uma explicação mais detalhada ver referência [66].

(C:Ni_s) em diamante é dada pela expressão:

$$E_f^q(\text{C:Ni}_s) = E_{\text{tot}}^q(\text{C:Ni}_s) - E_{\text{tot}}(\text{C}) + \mu_{\text{C}} - \mu_{\text{Ni}} + q(\varepsilon_v + \delta_q + \varepsilon_F), \quad (\text{B.1})$$

onde $E_{\text{tot}}^q(\text{C:Ni}_s)$ é a energia total da supercélula que contém o átomo de Ni_s, no estado de carga q , $E_{\text{tot}}(\text{C})$ é a energia total da supercélula contendo só átomos hospedeiros, μ_{C} e μ_{Ni} são os potenciais químicos para o C na estrutura do diamante e para o Ni na estrutura FCC, respectivamente. Estes potenciais foram calculados seguindo-se a metodologia mostrada no capítulo 2, obtendo-se $\mu_{\text{C}} = -76,198 \text{ Ry}$ e $\mu_{\text{Ni}} = -3041,679 \text{ Ry}$. ε_F é a energia de Fermi, da qual são transferidas ou retiradas as q cargas eletrônicas e varia $0 \leq \varepsilon_F \leq E_g$, onde E_g é a largura da faixa de energia proibida do material (*gap*). δ é um fator de alinhamento do topo da faixa de valência da supercélula com a impureza com o da supercélula que descreve o cristal perfeito.

As expressões para o cálculo das energias de formação dos diferentes centros estudados neste trabalho são:

Impureza de Ni intersticial (C:Ni_i):

$$E_f^q(\text{C:Ni}_i) = E_{\text{tot}}^q(\text{C:Ni}_i) - E_{\text{tot}}(\text{C}) - \mu_{\text{Ni}} + q(\varepsilon_v + \delta_q + \varepsilon_F). \quad (\text{B.2})$$

Monovacância em diamante (C:V):

$$E_f^q(\text{C:V}) = E_{\text{tot}}^q(\text{C:V}) - E_{\text{tot}}(\text{C}) + \mu_{\text{C}} + q(\varepsilon_v + \delta_q + \varepsilon_F). \quad (\text{B.3})$$

Impureza complexa de Ni-divacância (C:VNiV):

$$E_f^q(\text{C:VNiV}) = E_{\text{tot}}^q(\text{C:VNiV}) - E_{\text{tot}}(\text{C}) + 2\mu_{\text{C}} - \mu_{\text{Ni}} + q(\varepsilon_{\text{v}} + \delta_{\text{q}} + \varepsilon_{\text{F}}). \quad (\text{B.4})$$

Divacância em diamante (C:VV):

$$E_f^q(\text{C:VV}) = E_{\text{tot}}^q(\text{C:VV}) - E_{\text{tot}}(\text{C}) + 2\mu_{\text{C}} + q(\varepsilon_{\text{v}} + \delta_{\text{q}} + \varepsilon_{\text{F}}). \quad (\text{B.5})$$

As energias de transição $(q+1/q)$ são obtidas após se igualar $E_f^{q+1}(\text{C:X})$ com $E_f^q(\text{C:X})$, ou seja, quando

$$\varepsilon_{\text{F}} = E_{\text{tot}}^{q+1}(\text{C:X}) - E_{\text{tot}}^q(\text{C:X}) + q\delta_{\text{q}} - (q+1)\delta_{\text{q}+1} \quad (\text{B.6})$$

e $(q+1/q) \equiv \varepsilon_{\text{F}}$.

Referências Bibliográficas

- [1] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong e R. H. Wentorf, *Nature* **176**, 51 (1955).
- [2] J. Isoya, H. Kanda, J. R. Norris, J. Tang e M. K. Bowman, *Phys. Rev. B* **41**, 3905 (1990).
- [3] J. Isoya, H. Kanda e Y. Uchida, *Phys. Rev. B* **42**, 9843 (1990).
- [4] V. A. Nadolinny, A. P. Yelisseyev, J. M. Baker, M. E. Newton, D. J. Twichen, S. C. Twitchen, S. C. Lawson, O. P. Yuryeva e B. N. Feigelson, *J. Phys. Condens. Matter.* **11**, 7357 (1999).
- [5] M. H. Nazaré, J. C. Lopes e A. J. Neves, *Physica B* **308-310**, 616 (2001).
- [6] M. H. Nazaré, A. J. Neves e G. Davies, *Phys. Rev. B* **43**, 14196 (1991).
- [7] P. W. Mason, F. S. Ham e G. D. Watkins, *Phys. Rev. B* **60**, 5417 (1999).

-
- [8] Y. Jinlong, Z. Manhong e W. Kelin, Phys. Rev. B **49**, 15525 (1994).
- [9] J. Goss, A. Resende, R. Jones, S. Öberg e P. R. Briddon, Mater. Sci. Forum **196-201**, 67 (1995).
- [10] J. E. Lowther, Phys. Rev. B **51**, 91 (1995).
- [11] U. Gerstmann, M. Amkreutz e H. Overhof, Physica **B 273-274**, 632 (1999).
- [12] D. J. Singh, *Plane waves, Pseudopotential and the LAPW Method*, Boston, Dortrecht, London (1994).
- [13] K. Iakoubovskii, A. Stesmans, B. Nouwen e G. J. Adriassens, Phys. Rev. B **62**, 16587 (2000).
- [14] P. Hohenberg e W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [15] W. Kohn e L. S. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133-1138 (1965).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz e J. Luitz, *A Full-potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Cristal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 1999.
- [17] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865-3868 (1996).
- [18] Y. Wang e J. P. Perdew, Phys. Rev. B **43** 8911 (1991).

- [19] J. P. Perdew e Y. Wang, Phys. Rev. **B45** 13244 (1991).
- [20] M. Levy e J. P. Perdew, Phys. Rev. **A32** 2010 (1985).
- [21] G. L. Oliver e J. P. Perdew, Phys. Rev. **A20** 397 (1979).
- [22] C. Bowen, G. Sugiyama e B.J. Alder, Phys. Rev. **B50** 14838 (1994); S. Moroni, D.M. Ceperley e G. Senatore, Phys. Rev. Lett **75** 689 (1995).
- [23] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 151 (1937).
- [24] T. L. Loucks, *Augmented Plane Wave Method* (W.A. Benjamin, Inc., New York, 1967).
- [25] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [26] D. D. Koelling e G. O. Arbman, J. Phys. F: Met. Phys. **5**, 2041 (1975).
- [27] D.J. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [28] A. M. Debrotvorskii e R. A. Evarestov, Phys. Status Solidi (b) **66**, 83 (1974).
- [29] R. A. Evarestov, M. I. Petrashem e E. M. Levedoskaya, Phys. Status Solidi (b) **68**, 453 (1975).
- [30] H. Windischmann, *Properties, Growth and Applications of Diamond*, editado por M. H. Nazaré e A. J. Neves, pp. 410 (INSPEC, The Institution of Electricar Engineers, London, United Kingdom, 2001).

- [31] W. Kaiser e W. L. Bond, *Phys. Rev.* **115**, 857 (1959).
- [32] C. D. Clark, P. J. Dean e P. V. Harris, *Proc. R. Soc. A* **277**, 312 (1995).
- [33] P. W. Bridgman, *J. Chem. Phys.* **12**, 92 (1947).
- [34] H. R. Wentorf, *J. Phys. Chem.* **75**, 1833 (1975).
- [35] H. J. Monkhorst e J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [36] Yu R., Singh D. e Krakauer H., *Phys. Rev. B* **43**, 6411 (1991).
- [37] Adalberto Fazzio e Kazunori Watari, *Introdução à Teoria de Grupos com Aplicações em Moléculas e Sólidos*.
- [38] F. D. Murnaghan, *Proc. Natn. Acad. Sci.* **30**, 244 (1944).
- [39] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol. 17, edited by O. Madelung, M. Schulz, and H. Weiss (Springer-Verlag, New York, 1982).
- [40] M. Willatzen, M. Cardona e N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **50**, 18054 (1994).
- [41] M. S. Hybertsen e S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **34**, 5390 (1986).
- [42] G. B. Bachelet, H. S. Greenside, G. A. Baraff e M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **24**, 4745 (1981).

-
- [43] D. J. Twitchen, J. M. Baker, M. E. Newton e K. Johnston, *Phys. Rev. B* **61**, 9 (2000).
- [44] K. Iakoubovskii e G. J. Adrianssens, *J. Phys. Condens. Matter.* **14**, L95 (2002).
- [45] J. M. Baker, *J. Phys. Condens. Matter.* **13**, 2043 (2001).
- [46] K. Iakoubovskii e A. Stesmans, *Phys. Status Solidi (a)* **186**, 199 (2001).
- [47] A. A. Gippius e A. T. Collins, *Solid State Commun.* **88**, 637 (1993).
- [48] J. H. N. Loubser e W. P. van Ryneveld, *Nature* **211**, 517 (1966).
- [49] M. I. Samoilovich, G. N. Bezrukov e V. P. Butuzov, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **14**, 551 (1971) [*JETP Lett.* **14**, 379].
- [50] G. W. Ludwig e H. H. Woodbury, *Solid State Physics*, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 98 (1960).
- [51] G. D. Watkins, *Physica B* **117**, 9 (1983).
- [52] A. T. Collins e P. M. Spear, *J. Phys. D* **15**, L183 (1982).
- [53] A. T. Collins e P. M. Spear, *J. Phys. C* **16**, 963 (1983).
- [54] A. T. Collins, *J. Phys. Condens. Matter.* **1**, 439 (1989).
- [55] A. T. Collins, H. Kanda e R. C. Burns, *Philos. Mag. B* **61**, 797 (1990).

-
- [56] G. Davies, A. J. Neves e M. H. Nazaré, *Europhys. Lett.* **9**, 47 (1989).
- [57] D. M. Hofmann, P. Christmann, D. Volm, K. Pressel, L. Pereira, L. Santos e E. Pereira, *Mater. Sci. Forum* **196-201**, 79 (1995).
- [58] D. M. Hofmann, M. Ludwig, P. Christmann, D. Volm, B. K. Meyer, L. Pereira, L. Santos e E. Pereira, *Phys. Rev. B* **50**, 17618 (1994).
- [59] M. Lannoo e J. Bourgoin, *Point defects in semiconductors* Vol.I e II, Springer series in Solid-State Sciences **22** e **35**, Ed. M. Cardona, Springer-Verlag, New York 1981.
- [60] L. Paslovsky e J. E. Lowther, *Solid State Commun.* **80**, 541 (1991).
- [61] L. Paslovsky e J. E. Lowther, *J. Phys. C* **4**, 775 (1992).
- [62] V. A. Nadolinny e A. P. Yelisseyev, *Diamond Relat. Mater.* **3**, 1196 (1994).
- [63] V. A. Nadolinny, A. P. Yelisseyev, O. P. Yuryeva e B. N. Feigelson, *Appl. Magn. Reson.* **12**, 543 (1997).
- [64] K. Iakoubovskii e G. J. Adriassens, *Phys. Rev. B* **61**, 10174 (2000); *J. Phys. Condens. Matter.* **12**, 189 (2000).
- [65] F. Beeler, O. K. Andersen e M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **41**, 1603 (1990).

- [66] K. O. Barbosa, *Impurezas de Metais de Transição 3d em SiC: Cálculo de Primeiros Princípios*, Tese de doutoramento, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

Atividades Científicas

Publicações de divulgação internacional com árbitro

- "Nickel impurities in diamond: a FP-LAPW investigation."

R. Larico, L. V. C. Assali, W. V. M. Machado e J. F. Justo.

Comp. Mater. Sci., aceito para publicação (artigo em anexo).

- "Electronic properties of isolated nickel in diamond"

R. Larico, W. V. M. Machado, J. F. Justo e L.V.C. Assali

Braz. J. Phys., aceito para publicação (artigo em anexo).

- "An *ab initio* investigation on nickel impurities in diamond"

R. Larico, J. F. Justo, W. V. M. Machado e L.V.C. Assali.

Physica B, aceito para publicação (artigo em anexo).

- "Nickel impurities in diamond: a unified microscopic model for the electrically active centers"

R. Larico, J. F. Justo, W. V. M. Machado e L.V.C. Assali.

Appl. Phys. Lett., submetido para publicação (artigo em anexo).

Trabalhos apresentados em reuniões científicas

- VIII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica.

Juiz de Fora, MG, Brasil (julho de 2002).

Trabalho apresentado por R. Larico:

”Physical properties of pure diamond and with Ni impurities”.

R. Larico e L. V. C. Assali.

- XII Workshop on Computational Materials Science

Sardenha, Itália (Setembro de 2002).

Trabalho apresentado por J. F. Justo:

”Nickel impurities in diamond: a FP-LAPW investigation”

R. Larico, L. V. C. Assali, W. V. M. Machado e J. F. Justo

- 11th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics

Fortaleza-Ceará, Brasil (Março de 2003).

Trabalho apresentado por R. Larico:

”Electronic properties of isolated nickel in diamond”

R. Larico, W. V. M. Machado, J. F. Justo e L.V.C. Assali

- The 22nd International Conference on Defects in Semiconductor

Aarhus, Denmark (julho de 2003).

Trabalho apresentado por L.V.C. Assali:

”An *ab initio* investigation on nickel impurities in diamond”

R. Larico, J. F. Justo, W. V. M. Machado e L.V.C. Assali.

Participação em reuniões científicas

- VIII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica.

Juiz de Fora, MG, Brasil (julho de 2002).

- 11th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics

Fortaleza-Ceará, Brasil (Março de 2003).