

Universidade de São Paulo  
Instituto de Física

ESTRUTURA ELETRÔNICA E  
CAMPO HIPERFINO DE IMPUREZAS  
COMPLEXAS DE COBALTO E DE  
NÍQUEL EM DIAMANTE

Rolando Larico Mamani

Orientadora: Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali

---

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

---

Banca Examinadora

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

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

Profa. Dra. Ana Regina Blak (IFUSP)

Prof. Dr. José Mestnik Filho (IPEN)

Prof. Dr. Andris Figueiroa Bakuzis (UFG)

São Paulo  
2008

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

Mamani, Rolando Larico

Estrutura eletrônica e campo hiperfino de impurezas complexas de Cobalto e de Níquel em Diamante – São Paulo - 2008

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo.  
Instituto de Física – Depto. de Física dos Materiais e Mecânica

Orientador: Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali  
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Diamante; 2. Impurezas; 3. Metais de transição; 4. FP-LAPW; 5. Campos hiperfinos

USP/IF/SBI-001/2009

*À Fabiane e ao nosso bebê, que  
está a caminho, os maiores pre-  
sentes da minha vida.*

*”A mis queridos papás, Rosa e  
Juan y a mis hermanos por el  
cariño que siempre me brindan”.*



# Agradecimentos

Sou muito grato à minha orientadora Profa. Dra. Lucy V. Credidio Assali, pela dedicação, pelas valiosas discussões, pela amizade e pelo apoio em diversos momentos no decorrer do trabalho.

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

Ao Prof. João Francisco Justo Filho, pela participação sempre ativa e motivadora, sempre com valiosas sugestões, e pela amizade.

Aos meus amigos e colegas do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, pela amizade e ajuda diária, em todos os aspectos. Em especial ao meu amigo e colega Joelson Cott Garcia, pela amizade de todos estes anos e pelas generosas discussões. De igual forma, à meus colegas de sala Leandro, Matheus e Vagner.

A toda minha família, pelo grande carinho demonstrado no decorrer deste trabalho, meu agradecimento a todos eles.

Também agradeço à vó Julieta e à Yuki Freire pelo carinho e preocupação, importante para mim na fase final deste trabalho.

A todos meus amigos e amigas que me apoiaram em diversos momentos, neste período da minha vida. Em especial a Carina, Felix, Marcela, Michelle B., Michele C., Niko, Raul e Walter.

Agradeço à Sandra, Marisa e Rosana, secretárias do departamento. Também agradeço ao pessoal da CPG, Cláudia, Francisleine e Éber, pelo suporte na área administrativa.

Ao Laboratório de Computação Científica Avançada (LCCA-USP) e ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP), pelas facilidades computacionais.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.



# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>vi</b>
<b>Abstract</b>	<b>vii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Propriedades do Diamante</b>	<b>7</b>
2.1 Introdução . . . . .	7
2.2 Propriedades estruturais do diamante . . . . .	9
2.3 Impurezas comuns em diamante . . . . .	11
2.4 Propriedades térmicas do diamante . . . . .	12
2.5 Propriedades ópticas do diamante . . . . .	14
2.6 Propriedades elétricas e semicondutoras do diamante . . . . .	15
2.6.1 Resistividade e Constante dielétrica . . . . .	16
2.6.2 Diamante Semicondutor . . . . .	16
2.7 Diamante sintético . . . . .	18
<b>3 Fundamentos teóricos e metodologia</b>	<b>21</b>
3.1 Introdução . . . . .	21

3.2	Teoria do funcional da densidade . . . . .	22
3.3	Método FP-LAPW . . . . .	27
3.3.1	Aproximação de potencial total . . . . .	34
3.4	Esquema da supercélula . . . . .	35
3.5	Interações hiperfinas . . . . .	37
3.5.1	Interação entre o momento magnético nuclear $\mu_I$ e o momento magnético orbital eletrônico $\hbar\ell$ . . . . .	38
3.5.2	Interação entre o momento magnético nuclear $\mu_I$ e o momento magnético de spin eletrônico $\mathbf{m}_s$ . . . . .	40
3.5.3	Interação de contacto de Fermi . . . . .	41
3.5.4	Tensor hiperfino e parâmetros hiperfinos . . . . .	42
3.6	Energia de formação de impurezas . . . . .	50
3.6.1	Potencial químico . . . . .	50
3.6.2	Energia de formação . . . . .	54
3.7	Metodologia . . . . .	58
3.7.1	Resultados para o diamante puro . . . . .	60
<b>4</b>	<b>Centros relacionados ao níquel em diamante</b>	<b>67</b>
4.1	Introdução . . . . .	67
4.2	Resultados experimentais . . . . .	71
4.3	Impurezas isoladas de níquel . . . . .	77
4.3.1	Níquel substitucional . . . . .	77

4.3.2	Níquel intersticial . . . . .	82
4.4	Impurezas complexas de níquel . . . . .	87
4.4.1	Centros Ni-divacância . . . . .	87
4.4.2	Centros Ni-B . . . . .	92
4.4.3	Centros Ni-N . . . . .	103
4.5	Resumo e discussões . . . . .	107
<b>5</b>	<b>Centros relacionados ao cobalto em diamante</b>	<b>113</b>
5.1	Introdução . . . . .	113
5.2	Resultados experimentais . . . . .	115
5.3	Impurezas isoladas de Cobalto . . . . .	118
5.3.1	Cobalto substitucional . . . . .	118
5.3.2	Cobalto intersticial . . . . .	125
5.4	Impurezas complexas de cobalto . . . . .	131
5.4.1	Co-divacância . . . . .	132
5.4.2	Cobalto-divacância-nitrogênio . . . . .	139
5.5	Resumo e discussões . . . . .	158
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>163</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>171</b>
	<b>Atividades Científicas</b>	<b>188</b>



# Resumo

As várias possibilidades de aplicações tecnológicas que o diamante permite, na indústria de dispositivos, impulsionaram os avanços de fabricação de amostras de diamante sintético de alta qualidade. O cristal de diamante crescido, do grafite, pela técnica de alta pressão e alta temperatura (HPHT - *High Pressure-High Temperature*), utiliza ligas de metais de transição como solvente-catalizadores, que produzem contaminação das amostras. 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 ao Ni apresentam características únicas nestas amostras sintéticas. Apesar das ligas de cobalto serem as mais utilizadas como solvente-catalizador no crescimento de diamante sintético, defeitos relacionados a sua presença, no material resultante, não têm sido identificados com a mesma facilidade como aqueles relacionados aos do níquel. Medidas de absorção óptica e de ressonância paramagnética eletrônica têm identificado vários centros relacionados com a impureza de níquel e alguns centros relacionados com a impureza de cobalto em diamante, tanto isolados como formando complexos, que envolvem defeitos intrínsecos e/ou dopantes. Entretanto, existem ainda muitas dúvidas e controvérsias sobre a estrutura microscópica destes centros.

Neste trabalho apresentamos uma investigação teórica das propriedades eletrônicas e estruturais, assim como dos campos hiperfinos, de impurezas relacionadas com níquel e com cobalto em diamante. Utilizamos um modelo de supercélula e um método de primeiros princípios, a saber, FP-LAPW (*Full Potential Linearized Augmented Plane Wave*), com polarização de spin, que se baseia na teoria do funcional da densidade. Obtivemos a estrutura eletrônica, a simetria, as energias de transição e formação e os tensores hiperfinos de vários centros.

Nossos resultados são discutidos dentro do contexto dos modelos microscópicos propostos para explicar os centros ativos identificados em diamante sintético. Com base em nossos resultados das propriedades das impurezas isoladas de Ni e Co, associadas aos sítios substitucional e intersticial tetraédrico, assim como para os pares Ni-N e Ni-B e os aglomerados de defeitos de Co-divacância, Ni-divacância, Co-divacância-nitrogênio, confirmamos alguns modelos microscópicos propostos para alguns centros, descartamos alguns deles e propomos novos modelos para outros.

# Abstract

High quality synthetic diamond, growth out of graphite, has been achieved by the high pressure-high temperature (HPHT) methods. In order to speed up the process and allow to get macroscopic samples, 3d-transition metal alloys have been used as solvent-catalysts. Those transition metals (TM) end up contaminating the samples, generating electrically and optically active centers. Nickel was the first transition metal impurity unambiguously identified in synthetic diamond, ever since, several nickel-related active centers have been observed. Although cobalt has been the most widely used solvent-catalyst to grow diamond, cobalt-related defects could not be identified as easily as the nickel-related ones. Electron paramagnetic resonance (EPR) and optical absorption measurements have identified several Ni-related centers and some Co-related centers in diamond, mostly isolated TM and TM-related complexes involving intrinsic defects and/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 and cobalt impurities in diamond. The atomic structures, symmetries, formation and transition energies, and hyperfine parameters of isolated interstitial and substitutional Ni and Co, as well as of the Ni-

divacancy, Co-divacancy, Co-divacancy-nitrogen, Ni-B, and Ni-N complexes were computed by 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. Our results are discussed in the context of the microscopic models which have been proposed to explain the active centers identified in synthetic diamond. Based on our results, we confirm some microscopic models and we ultimately propose new ones which unifies several experimentally identified impurities.

# Capítulo 1

## Introdução

Materiais semicondutores de *gap* largo apresentam potenciais aplicações tecnológicas, tais como fontes de radiação ultravioleta [1] e dispositivos de chaveamento de altas voltagens [2]. Dentre estes materiais, o diamante tem recebido especial atenção devido às suas propriedades únicas, em relação a outros cristais: ele tem o maior *bulk modulus*, alta condutividade térmica e é inerte quimicamente. Estas propriedades fazem deste material um protótipo para um número grande de aplicações, variando desde ferramentas para corte preciso até dispositivos eletrônicos operantes em condições extremas [3]. Recentemente, novas potenciais aplicações foram propostas, utilizando-se diamante dopado, tais como materiais supercondutores [4] e computação quântica [5, 6].

O crescimento de diamante volumétrico (*bulk*), a partir do grafite, tornou-se possível através de métodos de alta pressão e alta temperatura (HPHT -

*High Pressure-High Temperature*) [7]. Com o intuito de acelerar o processo de crescimento e permitir a obtenção de amostras macroscópicas, ligas metálicas de metais de transição  $3d$  têm sido usadas como solvente-catalizadoras. No entanto, átomos de metais de transição (MT) acabam contaminando as amostras, gerando centros eletricamente e magneticamente ativos [7].

Com o objetivo de entender a natureza dos centros relacionados com MT e, eventualmente, controlar suas atividades, é muito importante conhecer suas configurações estruturais, a interação destas com outros defeitos e/ou impurezas presentes na amostra e os seus mecanismos de formação. Por outro lado, como os MT fazem parte dos componentes das rochas que rodeiam o ambiente onde o cristal de diamante é formado na natureza, eles podem ser armadilhados na rede como impurezas. Desse modo, qualquer informação sobre a presença de MT em diamante poderia ajudar na reconstrução de suas condições de crescimento.

Experimentalmente, as mais valiosas informações sobre defeitos pontuais em diamante são fornecidas por duas técnicas: espectroscopia óptica e ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Nos últimos 30 anos, elas têm sido utilizadas para caracterizar impurezas de MT em diamante [8]. Os centros relacionados com as impurezas de níquel ou de cobalto, em diamante, são os mais bem caracterizados, pois são centros usuais em diamante crescido por HPHT.

Dos centros relacionados ao níquel em diamante, o mais conhecido e bem caracterizado é o centro W8, que apresenta simetria tetraédrica e spin 3/2 [9]. O modelo microscópico proposto para explicar este centro é o de um átomo de níquel substitucional isolado, em estado de carga negativo ( $\text{Ni}_s^-$ ), na configuração  $3d^7$  [9, 10]. Outros dois importantes centros encontrados em diamante sintético, os centros NIRIM-1 e NIRIM-2 [11], foram associados ao átomo de níquel intersticial. O centro NIRIM-1 foi identificado com spin 1/2 e apresentando, a baixas temperaturas ( $T < 25$  K) uma simetria trigonal, passando a apresentar uma simetria tetraédrica a temperaturas mais altas. O modelo microscópico proposto para este centro é o de um átomo de níquel intersticial isolado, em estado de carga positivo ( $\text{Ni}_i^+$ ) [11]. O centro NIRIM-2 foi identificado com spin 1/2 e com uma grande distorção trigonal [11]. Inicialmente este centro foi associado a um complexo envolvendo uma impureza de níquel intersticial com um impureza desconhecida ou uma vacância em um sítio próximo [11]. Mais recentemente, a proposta microscópica para este centro é que ele seria formado por um par de impurezas níquel-boro [12] ou, ainda por um níquel isolado intersticial [10]. Entretanto, a estrutura microscópica deste centro está sujeita a controvérsias. Processos de recozimento de amostras de diamante sintético introduzem novos centros, os quais foram rotulados como centros NE [13]. Foi proposto que estes centros envolvam impurezas de níquel e nitrogênio e vacâncias. O centro NE4 apresenta uma

simetria  $D_{3d}$  e spin  $1/2$  e foi associado a um níquel intersticial no centro de uma divacância. Em amostras altamente dopadas com boro, foi identificado o centro NOL1 [14] com simetria trigonal e spin 1, que foi sugerido estar associado a um complexo de impurezas de níquel-boro como primeiras vizinhas na rede, enquanto, em amostras altamente dopadas com nitrogênio, o centro AB5, com simetria trigonal e spin 1, foi associado a um complexo níquel-nitrogênio, com os átomos situados em posições primeiras vizinhas na rede [15].

A presença de impurezas de cobalto em diamante foram identificadas pela primeira vez através de medidas de EPR [16], onde as características do centro levaram à proposição de um modelo microscópico associado a um cobalto isolado intersticial num sítio octaédrico distorcido, em estado de carga duas vezes positiva. Mais recentemente, um outro centro de cobalto, rotulado por O4 [17], foi identificado em diamante HPHT. A proposta para o modelo microscópico deste centro, com um spin  $1/2$  e simetria monoclínica, seria a de um átomo de cobalto no centro de uma divacância de carbono. Entretanto, devido a sua baixa simetria, supôs-se que um átomo de nitrogênio faria parte do complexo [18]. Dois outros centros ativos, relacionados ao cobalto, foram relatados em diamante HPHT e rotulados como NLO2 e NWO1 [18]. A semelhança nos espectros de EPR dos centros O4, NLO2 e NWO1, todos com spin  $1/2$ , levou à proposição de que todos estes centros deveriam envolver um

átomo de cobalto no centro de uma divacância e diferente número de átomos de nitrogênio substituindo os átomos de carbono primeiros vizinhos do Co.

Existem várias investigações teóricas de centros relacionados ao Ni em diamante [19–22]. Entretanto, a maioria delas não conseguiu explicar, de um modo apropriado, os resultados experimentais existentes. Neste trabalho utilizamos o método *Full Potential - Linearized Augmented Plane Wave* (FP-LAPW) [23], implementado no pacote computacional WIEN2K [24], o qual se baseia na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com polarização de spin e correções spin-órbita. As relaxações atômicas são tratadas de tal modo que as investigações das propriedades de centros relacionados com Ni ou Co em diamante sejam obtidas de maneira consistente.

Nossos resultados são discutidos dentro do contexto dos modelos microscópicos propostos para explicar os centros ativos identificados em diamante sintético. Apresentamos um estudo detalhado das propriedades eletrônicas, estruturais e hiperfinas das impurezas isoladas dos átomos de níquel e de cobalto, assim como de complexos de defeitos, formados por estas impurezas e as de nitrogênio, de boro e com vacâncias de carbono. Através de uma análise detalhada de nossos resultados, fornecemos um panorama geral das propriedades e características dos metais de transição de níquel e de cobalto em diamante sintético.

Nosso trabalho está estruturado da seguinte forma: no Capítulo 2 apre-

sentamos as propriedades do cristal perfeito de diamante, tanto natural como sintético. No Capítulo 3 apresentamos os modelos teóricos e a metodologia utilizados em nosso estudo. Nos Capítulos 4 e 5 apresentamos nossos resultados relacionados aos centros de níquel e de cobalto, respectivamente, resumizando nossas conclusões no Capítulo 6.

# Capítulo 2

## Propriedades do Diamante

### 2.1 Introdução

As propriedades físicas fundamentais do diamante, tais como alta condutividade térmica, transparência óptica, resistência mecânica, etc., tornam-no atrativo à engenharia óptica e à eletrônica. As suas excelentes propriedades mecânicas e a sua inércia química fazem com que 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 [25]. E, em se superando os problemas do pequeno tamanho das amostras fabricadas em laboratório e dos defeitos intrínsecos, é provável que dentro de poucos anos existam microprocessadores utilizando o diamante [26], como mostrado na figura 2.1. Dentro deste panorama, onde se antevê várias possibilidades de aplicações tecnológicas do diamante na indústria de dispositivos,

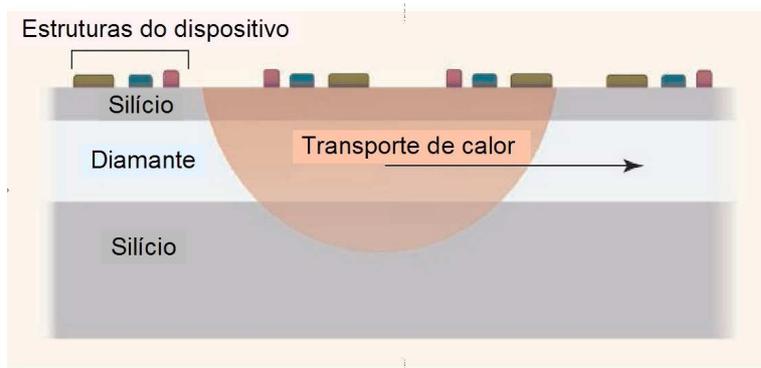


Figura 2.1: Estrutura sanduíche Si-diamante-Si. O calor gerado pelos dispositivos (semi-círculos vermelhos) é difundido no filme de diamante, o qual transportará rapidamente o calor para o dissipador de calor no final do chip (Science 2008, [26]).

impulsionou-se os avanços de fabricação de amostras de diamante sintético de melhor 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, presentes nas ligas metálicas utilizadas como solvente-catalizadoras durante o crescimento, acabam sendo incorporados, como impurezas, no material sintetizado, 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.

Neste capítulo serão estudadas e descritas as propriedades mais importantes do diamante puro, suas propriedades estruturais e eletrônicas, e os

métodos de crescimento do diamante sintético por HPHT.

## 2.2 Propriedades estruturais 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 2.2, mostra o arranjo da ligação tetraédrica da estrutura do diamante. Cada átomo possui quatro vizinhos mais próximos e 12 segundos vizinhos.

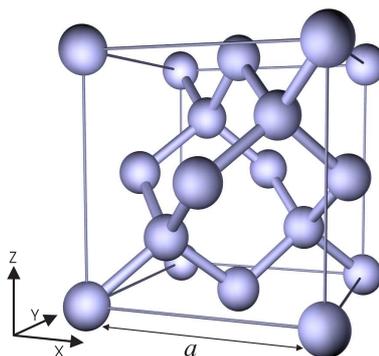


Figura 2.2: Estrutura cristalina do diamante.

O parâmetro de rede do diamante, a  $25^{\circ}\text{C}$ , é  $a = 3,5672 \text{ \AA}$ . Portanto, a distância de ligação entre átomos de carbono é de  $1,5447 \text{ \AA}$  [27]. O grupo espacial do diamante é o  $O_h^7$ , que possui 48 operações de simetria. À rede FCC do diamante corresponde a zona de Brillouin (ZB) mostrada na figura 2.3, onde estão assinalados os pontos e as direções de alta simetria, que serão utilizados nos esquemas das estrutura de faixas apresentados neste estudo.

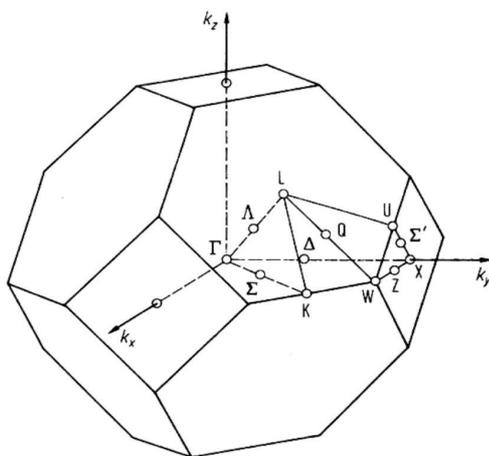


Figura 2.3: Primeira zona de Brillouin para uma rede FCC.

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 da ZB, ou seja, ele é um material de *gap* indireto, de valor 5,48 eV, determinado experimentalmente a 295 K [28]. Portanto, pode-se dizer que o diamante puro, à temperatura ambiente, é um isolante perfeito.

## 2.3 Impurezas comuns em diamante

Os cristais de diamante, tanto sintéticos quanto naturais, não são completamente puros. Em geral, eles apresentam, em sua estrutura, defeitos próprios, ou seja, auto-interstícios e vacâncias, e impurezas, que podem ser intersticiais ou substituírem átomos de carbono. As impurezas mais comuns nos diamantes sintético e natural são as de átomos de nitrogênio, de boro e de metais de transição. O nitrogênio e o boro são elementos vizinhos ao carbono, na tabela periódica, e por terem um pequeno raio atômico podem facilmente entrar na estrutura do diamante.

A impureza de nitrogênio em diamante tem sido detectada e caracterizada por absorção óptica e ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Impurezas isoladas de nitrogênio são raras. Grande parte das impurezas de nitrogênio são encontradas em estrutura de pares, como mostra a figura 2.4.

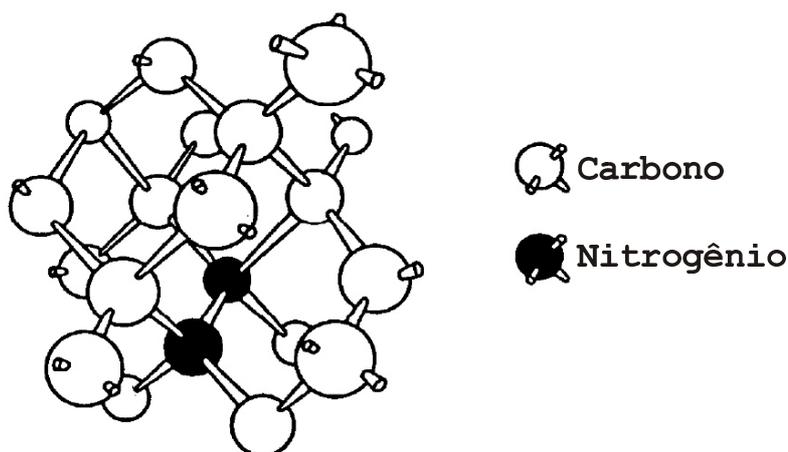


Figura 2.4: Par de impurezas de nitrogênio na estrutura do diamante [29].

A tabela 2.1 apresenta a classificação do cristal de diamante baseada nas amostras naturais e sintéticas e na quantidade das impurezas de nitrogênio contidas em sua estrutura.

Tabela 2.1: Classificação do cristal de diamante de acordo com a concentração de nitrogênio na amostra.

Tipo	Origem	Impurezas
Ia	98% diamante natural	$\approx 0,1\%$ de N e $<10\%$ de defeitos planares.
Ib	Rara na natureza ( $< 0,1\%$ ), primordialmente HPHT	0,05% de N, paramagnético.
IIa	Rara na natureza	Poucas p.p.m. de N, primordialmente livre de impurezas.
IIb	Bastante raro na natureza. Produzido por HPHT.	Menor quantidade de N que o IIa, se for dopado com boro é semicondutor, cor azul.

## 2.4 Propriedades térmicas do diamante

Uma das características do diamante, livre de impurezas, é sua alta condutividade térmica, quando comparada com a de qualquer outro sólido à temperatura ambiente. A condutividade térmica no diamante é devida à vibração da rede, quando os átomos de carbono são excitados por uma fonte de energia. Como os átomos de carbono são pequenos e têm uma pequena massa

atômica, na estrutura do diamante eles estão forte e isotropicamente ligados entre si e, com isto, a energia necessária para fazer os átomos vibrarem é muito grande e suas frequências de vibração são da ordem de  $40 \times 10^{12}$  Hz [29]. Entretanto, o fluxo de fônons em diamante não é completamente livre, pois vários obstáculos criam dispersão dos fônons, diminuindo sua condutividade térmica [30], tais como, defeitos da rede (auto-interstícios e vacâncias), defeitos pontuais devido aos isótopos de carbono  $^{13}\text{C}$  (1,1% de todos os átomos de carbono), outros fônons (via processos do tipo *umklapp*), impurezas, etc.

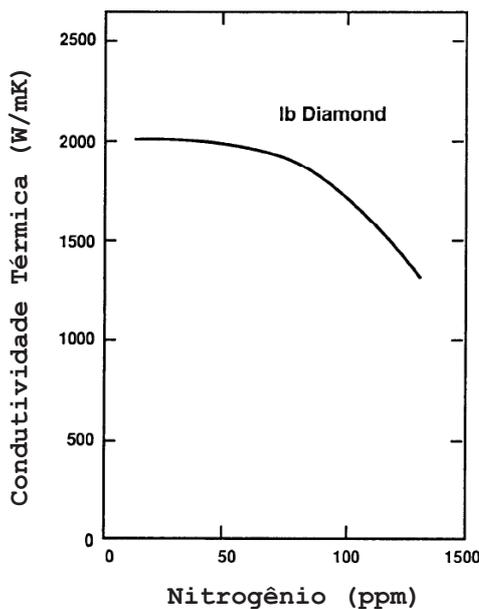


Figura 2.5: Condutividade térmica do diamante do tipo Ib em função da concentração de nitrogênio [30].

No caso em que poucos destes obstáculos estão presentes, o diamante é um excelente condutor térmico e, entre todos eles, o mais relevante é a presença

do par de impurezas substitucionais de nitrogênio. A figura 2.5 mostra a relação entre a condutividade térmica e a concentração de nitrogênio em uma amostra de diamante do tipo Ib. As impurezas de nitrogênio encontradas nos cristais do tipo Ia criam uma maior dispersão dos fônons que aquelas dos cristais do tipo IIa e Ib. Como este último contém somente uma pequena quantidade de nitrogênio, ele possui uma alta condutividade térmica. Outras impurezas, tais como as de boro, têm um menor impacto na condutividade térmica do material.

## 2.5 Propriedades ópticas do diamante

A transmissão ou condução da energia radiante através de um meio é caracterizada pela transmitância, que é a fração de energia radiante que passa através de um material. A alta transmitância do diamante está relacionada à força da ligação entre os átomos de carbono. As radiações de baixa frequência, tais como infravermelho e visível, são insuficientes para excitar os elétrons do diamante e permitir que eles atravessem seu *gap* de 5,48 eV. Como resultado, o diamante é capaz de transmitir radiação em uma faixa espectral enorme, desde raios-X até microondas. Na região do visível nenhuma radiação é absorvida e como toda radiação é transmitida ou refletida, isto dá ao diamante um brilho não usual. A presença de vacâncias na rede permite que os elétrons sejam excitados utilizando uma quantidade menor

de energia do que aquela normalmente requerida numa rede perfeita, pois altera consideravelmente as ligações atômicas e introduz níveis de energia profundos na região do *gap*.

## 2.6 Propriedades elétricas e semicondutoras do diamante

Na tabela 2.2 apresentamos as propriedades elétricas e semicondutoras do diamante, a saber, constante dielétrica, resistividade, mobilidade de portadores e velocidade de saturação dos elétrons.

Tabela 2.2: Propriedades elétricas e semicondutoras do diamante

Propriedade	Valor
Constante dielétrica 300 K	$5,70 \pm 0,05$
Velocidade de saturação dos elétrons ( $10^7$ cm/s)	2,7
Mobilidade dos portadores ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	
Elétron	2200
Buraco	1600
Resistividade ( $\Omega\text{m}$ )	
Tipo I e tipo IIa	$10^{18}$
Tipo IIb	$10^3 - 10^5$

### 2.6.1 Resistividade e Constante dielétrica

O cristal puro de diamante, com um *gap* de 5,48 eV, é um dos melhores sólidos isolantes elétricos. No diamante puro a resistividade elétrica é muito maior que  $10^{18} \Omega\text{m}$ . A constante dielétrica do diamante (5,7) é baixa quando comparada com a de outros semicondutores, tais como do silício (11,9) ou do germânio (16), mas maior que a de polímeros orgânicos ou vidro (2-4).

### 2.6.2 Diamante Semicondutor

As propriedades semicondutoras do diamante são excelentes, mostrando seu grande potencial como um material semicondutor. Possui uma faixa proibida indireta, a qual é a mais larga que de qualquer outro semicondutor.

Quando um material semicondutor é aquecido, a probabilidade de um elétron ser transferido da faixa de valência para faixa de condução cresce devido à excitação térmica e, acima de um certo limite de temperatura, o material não mais se comporta como um semicondutor. Desse modo, quanto maior o *gap* do material, menor a possibilidade de transferência de elétrons. Conseqüentemente, o cristal de diamante se mantém semicondutor mesmo em altas temperaturas, possuindo um limite superior de 500° C, enquanto que o do silício é de 150° C e o do GaAs é de 250° C.

O diamante pode mudar de um semicondutor do tipo intrínseco para um extrínseco por meio de dopagem com outros elementos, tais como boro

e fósforo [31, 32]. Esta dopagem pode ser efetuada durante a síntese do material. A mobilidade de seus portadores é excelente, sendo superada somente pela do germânio tipo-p e do arseneto de gálio tipo-n. A velocidade de saturação dos portadores, ou seja, a velocidade com a qual os elétrons se movimentam em campos elétricos intensos, é maior que a do silício, do arseneto de gálio e do carbeto de silício. No diamante a velocidade de portadores mantém-se alta, mesmo em campos elétricos intensos, como mostra a figura 2.6, mantendo-se em aproximadamente  $2 \times 10^7$  cm/s, enquanto que em outros semicondutores cai à metade.

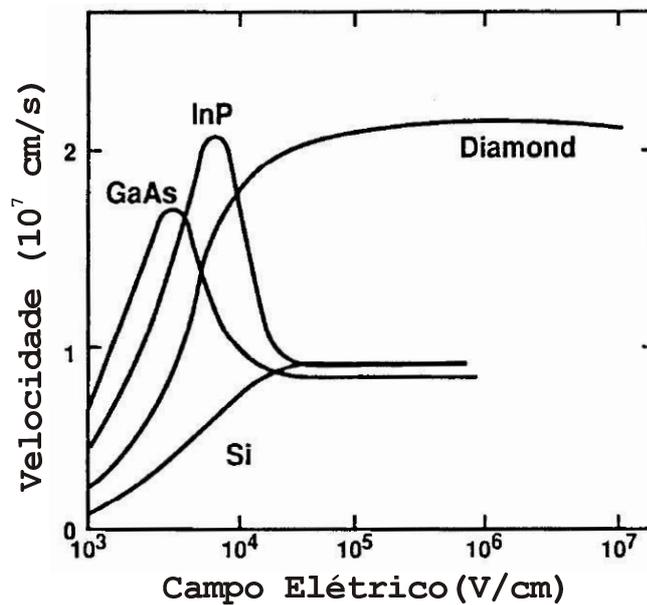


Figura 2.6: Mobilidade eletrônica do diamante comparada com a de outros semicondutores.

## 2.7 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. O avanço nas técnicas de crescimento CVD permite a fabricação de filmes finos de diamante policristalino, com grandes áreas e com baixa concentração de nitrogênio. No entanto, o crescimento de amostras volumétricas só é possível pela técnica HPHT. Existem duas maneiras de se obter diamante sintético por este método, dependendo do tamanho desejado para a amostra final [33]. Para a produção, a partir do grafite, de grãos de aproximadamente 1 mm, um processo chamado *aquecimento direto* é utilizado, onde aplica-se pressão à uma mistura de grafite e solvente e, depois de aplicada pressão, uma corrente passa através da mistura para aumentar a temperatura até valores acima da temperatura de fusão do solvente, quando ocorre a nucleação. Se, no entanto, deseja-se produzir cristais de diamante de vários milímetros, utiliza-se um processo chamado de *aquecimento indireto*, onde um gradiente de temperatura é aplicado, direcionando a mistura de carbono e solvente fundidos, que se precipita nas sementes de diamante. Neste tipo de processo, como a fonte de carbono são grãos de diamante sintético produzidos, anteriormente, pelo processo de *aquecimento direto*, ele é também

conhecido por *processo de reconstituição*.

O grande sucesso na sintetização de diamante, usando-se a técnica HPHT, transformando grafite em diamante, só foi possível devido à idéia de se utilizar um solvente-catalizador, cujo papel é o de ajudar a superar a grande barreira cinética entre as ligações  $sp^2$  da grafite das ligações  $sp^3$  do diamante, e atuar como agente de transporte para os átomos de carbono. Estes solventes são ligas metálicas de cobalto, níquel ou ferro. Apesar do grande sucesso deste método de sintetizar diamante em laboratório, as amostras de diamante crescidas por esta técnica apresentam, sempre, traços de impurezas de metais de transição, que introduzem níveis de energia profundos no *gap* do diamante, modificando suas propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas. Entender as mudanças causadas por estas impurezas nas propriedades do diamante é muito importante para futuras utilizações deste cristal em aplicações tecnológicas.



# Capítulo 3

## Fundamentos teóricos e metodologia

### 3.1 Introdução

Para se investigar as propriedades de sólidos, superfícies e moléculas, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*) [34, 35] 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) [35], tomando como base o formalismo do funcional da densidade de Hohenberg e Kohn (HK) [34]. A idéia principal da DFT é a de descrever um sistema de férmions através de sua densidade e não da função de onda total do sistema.

As teorias de Thomas-Fermi e de Hartree-Fock-Slater (HFS) podem ser olhadas como precursoras da DFT. Entretanto, enquanto estas teorias são

intrinsecamente aproximadas, a DFT, em princípio, é considerada uma teoria exata. A essência do formalismo de KS é formular o problema de muitos corpos dentro de um esquema de partícula única, onde a natureza de muitos corpos aparece através de um termo que leva em conta a troca (*exchange*) e a correlação do sistema.

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*) [23], implementado no pacote WIEN2K [24], o qual se baseia na DFT e constitui uma poderosa ferramenta na descrição das propriedades físicas de materiais.

Neste capítulo apresentamos uma descrição dos métodos e das aproximações utilizados neste trabalho para a determinação das propriedades eletrônicas e estruturais do diamante e de impurezas isoladas e complexas relacionadas com níquel ou com cobalto, dentro do esquema da supercélula.

## 3.2 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 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 [34] mostraram 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 e Sham (KS) [35] 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

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_C[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.1)$$

onde  $T_s[\rho(\mathbf{r})]$  é o funcional 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 de elétrons e núcleos e  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  é o termo de energia de troca e correlação. O teorema básico da

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 a 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

$$[-\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})]\Psi_i^{DFT}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\Psi_i^{DFT}(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\Psi_i^{DFT}(\mathbf{r})|^2. \quad (3.3)$$

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 funcional energia de troca e correlação

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (3.4)$$

onde  $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r}))$  é a função densidade de energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo que possui a mesma densidade de carga  $\rho(\mathbf{r})$  que o material, neste volume infinitesimal. A expressão para  $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r}))$  é conhecida de maneira precisa através da teoria de muitos corpos. Como

$$V_{xc}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) = \frac{\delta E_{xc}^{\text{LDA}}}{\delta \rho} = \frac{d[\rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r}))]}{d\rho(\mathbf{r})}, \quad (3.5)$$

então podemos escrever para a função energia potencial da equação (3.2), na aproximação LDA,

$$V_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{d\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}}{d\rho}. \quad (3.6)$$

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. De qualquer modo, escolhe-se um conjunto de funções de base  $\{\varphi_j(\mathbf{r})\}$  e expressa-se

o orbital em termos desta base

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j c_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

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,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = E[\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})], \quad (3.8)$$

e a energia de troca e correlação, na LDA e levando em consideração a polarização de spin (LSDA), será

$$E_{xc}^{\text{LSDA}}[\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (3.9)$$

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) [36].

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,

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{GGA}}(\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \nabla \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \nabla \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (3.10)$$

A aproximação GGA provém melhores resultados para cálculos da energia total, das barreiras de energia e das diferenças nas energias estruturais, em comparação com àqueles obtidos com aproximação LDA, para sistemas onde a não homogeneidade das densidades é favorecida [36].

### 3.3 Método FP-LAPW

Dentre os métodos existentes para resolver as equações de KS encontramos o método FP-LAPW (*Full Potential - Linear Augmented Plane Waves*) [23], no qual está baseado o código WIEN2K [24].

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.

As funções de onda utilizadas nos métodos LAPW e APW (*Augmented Plane Waves*) [37, 38] são desenvolvidas em termos de uma base mista que leva em conta o fato da função do sistema ter característica atômica nas regiões esféricas que envolvem os íons e ser suave na região intersticial. Este esquema foi proposto por Slater em 1937, onde a célula primitiva é fragmentada em duas regiões, como mostrado na figura 3.1. As regiões I são esféricas e envolvem os íons, enquanto a região II compreende os intertícios restantes.

Figura 3.1: Partição da célula primitiva em esferas atômicas (I) e a região intersticial (II).

A região I, também conhecida como região atômica ou *muffin-tin* (MT), consiste de esferas não superpostas, de raios  $R_{MT}^\alpha$ , onde o potencial é considerado esféricamente simétrico e as funções de base harmônicos esféricos. Na região II, ou região intersticial, as funções são ondas planas. Uma APW é, então, escrita como:

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_L a_L^{\alpha\vec{k}} u_\ell^\alpha(r', \epsilon) Y_L(\hat{r}') & r' < R_{MT}^\alpha, \\ \Omega^{-1/2} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) & r \in I, \end{cases} \quad (3.11)$$

onde  $\Omega$  é o volume de célula primitiva,  $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$ , localiza o ponto em relação ao centro da esfera  $\alpha$  ( $\vec{r}_\alpha$  é a posição do  $\alpha$ -ésimo átomo),  $L$  é o índice reduzido para o par  $\{\ell m\}$  que caracteriza o harmônico esférico e  $\vec{k}$  é o vetor de onda. As funções  $u_\ell^\alpha$  são soluções numéricas da parte radial da equação de Schrödinger para a energia  $\epsilon$ . Os coeficientes  $a_L^{\alpha\vec{k}}$  são determinados ao se ajustar, de uma maneira contínua, em  $r' = R_{MT}^\alpha$ , a função definida na região I com a definida na região II.

O conjunto de funções APW será formado por  $\{\varphi_{\vec{k}+\vec{K}_i,\epsilon}\} = \{\varphi_i\}$ , onde  $\vec{k}$  é um vetor de onda fixo dentro da primeira zona de Brillouin (ZB) e  $\vec{K}_i$  um vetor de translação da rede recíproca, que varia sobre todos os pontos desta. Obtem-se, com isto, a função

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_i. \quad (3.12)$$

Uma variação nos coeficientes  $c_i$  nos leva à equação secular

$$\sum_j \langle \varphi_i | H - \epsilon | \varphi_j \rangle c_j = 0, \quad (3.13)$$

que admite solução não trivial quando

$$\det[\langle \varphi_i | H - \epsilon | \varphi_j \rangle] = 0. \quad (3.14)$$

No método APW segue-se o seguinte processo: para um valor  $\epsilon$  escolhido arbitrariamente, define-se o conjunto  $\{\varphi_{\vec{k}+\vec{K}_i,\epsilon}\}$  com o qual se calcula o determinante indicado pela equação (3.14). Se o determinante não for nulo,

escolhemos um outro valor para  $\epsilon$  e repetimos o processo até encontrar o valor que o anula e encontra-se, então, o autovalor procurado. Este processo demanda, porém, um grande esforço computacional.

O método LAPW [39,40] surgiu como uma tentativa para agilizar o processo de determinação dos autovalores de energia que anulam o determinante da equação (3.14). 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 é dependente 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  $\epsilon_1$ . Neste caso teremos a base LAPW mista

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_L [a_L^{\alpha\vec{k}} u_{\ell_1}^\alpha(r') + b_L^{\alpha\vec{k}} \dot{u}_{\ell_1}^\alpha(r')] Y_L(\hat{r}') & r' < R_{MT}^\alpha, \\ \Omega^{-1/2} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) & r \in I, \end{cases} \quad (3.15)$$

e

$$\Psi_{\vec{k}} = \sum_{K_i=0}^{Kmax} c_i \varphi_{\vec{k}_i}, \quad (3.16)$$

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

As LAPW's fornecem uma base suficientemente flexível para se descrever corretamente as autofunções com auto-energias  $\varepsilon$  próximas à energia de linearização  $\varepsilon_{\ell 1}$ . Neste caso, toma-se um valor fixo para  $\varepsilon_{\ell 1}$  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, definidos mais adiante. Estes estados, apesar de terem número quântico principal igual ao de estados de valência, possuem um autovalor muito distante deles. A linearização não é suficientemente exata quando a função de onda mostrar uma variação grande dentro da esfera MT (tal como nos casos dos estados  $d$  e  $f$ ). Para melhorar os resultados provenientes da linearização, Singh introduziu os chamados orbitais locais (LO's) [41], onde o conjunto de funções de base é aumentado para certos valores de  $\ell$  e a função de base para estes orbitais é escrita

$$\varphi_{LO}(\vec{r}) = \begin{cases} [a_L^{\alpha, LO} u_{\ell 1}^{\alpha}(r') + b_L^{\alpha, LO} \dot{u}_{\ell 1}^{\alpha}(r') + c_L^{\alpha, LO} u_{\ell 2}^{\alpha}(r')] Y_L(\hat{\mathbf{r}}') & r' < R_{MT}^{\alpha}, \\ 0 & r \in II. \end{cases} \quad (3.17)$$

Um LO é construído pela função radial LAPW na energia  $\varepsilon_{\ell 1}$  e uma outra função radial  $u_{\ell 2}^{\alpha}(r')$ , relativa a uma segunda energia  $\varepsilon_{\ell 2}$ , distante de  $\varepsilon_{\ell 1}$ , é escolhida para melhorar a linearização. Os três coeficientes  $a$ ,  $b$ , e  $c$  são de-

terminados impondo-se que os LO's sejam nulos e com derivada nula, no contorno da esfera MT, além de serem normalizados dentro delas. A introdução dos LO's, como descrita acima, agilizam o processo de linearização mais que outros métodos alternativos sugeridos na literatura, como os que contêm em suas bases segundas e terceiras derivadas da função radial, em relação à energia. [41].

No método LAPW + LO diferencia-se três tipos de estados eletrônicos: estados de caroço, de semi-caroço e de valência. Por exemplo, o átomo de níquel ( $Z=28$ , configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ ) 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 [23], 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, na região I, dentro do esquema escalar relativístico [23], com a base LAPW + LO.

**Estados de Valência:** estados que apresentam uma quantidade significativa de carga eletrônica fora da esfera atômica, possuindo valores de energia acima de -1,0 Ry, sendo, em geral, os estados de energia mais altos ocupados. Os orbitais destes estados são calculados autoconsistentemente no potencial cristalino resolvendo as equações de KS, na região I, dentro do esquema escalar relativístico [23], com a base LAPW.

Os parâmetros básicos que determinam a qualidade do cálculo quando se utiliza o esquema LAPW são: o momento angular máximo  $\ell_{max}$  tomado 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  $\ell_{max}$  permite a representação de funções com um máximo de  $2\ell_{max}$  nodos ao longo da circunferência da esfera  $\alpha$ , de raio  $R_{MT}^\alpha$ , ou seja, na distância  $2\pi R_{MT}^\alpha$  e, portanto, tem-se  $\ell_{max}/(\pi R_{MT}^\alpha)$  nodos por  $a_B$  (raio de Bohr). Por outro lado,  $K_{max}$  (equação (3.16)) corresponde à onda plana com  $K_{max}/\pi$  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  $R_{MT}^\alpha K_{max} = \ell_{max}$ . 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 tenha convergido.

### 3.3.1 Aproximação de potencial total

No esquema de potencial total, como é o caso do utilizado neste trabalho, 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

$$se \vec{r} \in I \left\{ \begin{array}{l} V(\vec{r}) = \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(\hat{r}), \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{\ell m} \rho_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(\hat{r}). \end{array} \right. \quad (3.18)$$

$$se \vec{r} \in II \left\{ \begin{array}{l} V(\vec{r}) = \sum_K V_K(r) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}, \\ \rho(\vec{r}) = \sum_K \rho_K(r) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}. \end{array} \right. \quad (3.19)$$

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

### 3.4 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.

No esquema de supercélula [42, 43] considera-se um número inteiro  $N$  de células primitivas e é este conjunto que será repetido periodicamente no espaço, criando o sólido cristalino. A ZB da supercélula é conseqüentemente menor que a da célula primitiva.

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  $\Gamma$  ( $\vec{k} = 0$ ) 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 (FCC) 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  $\Gamma$  da supercélula de 54 átomos é equivalente, em relação à célula primitiva de 2 átomos, a 27 pontos  $k$ :  $\Gamma + 6\Delta + 12\Sigma + 8\Lambda$ . A distância entre duas imagens da impureza, neste caso, é de  $3a\sqrt{2}/2 \approx 7,6 \text{ \AA}$ .

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. Um teste para se saber se o tamanho da supercélula é adequado para o estudo de impurezas é averiguar se existe grande dispersão nos níveis de energia da impureza. Além disso, uma escolha adequada do tamanho da supercélula permite que as relaxações iônicas sejam praticamente desprezíveis para os íons da periferia da supercélula. No nosso estudo averiguamos que a supercélula de 54 átomos se mostrou muito adequada, pois não apresentou grande dispersão nos níveis de energia da impureza e as relaxações iônicas dos íons da periferia da supercélula foram desprezíveis.

### 3.5 Interações hiperfinas

O termo coulombiano é o termo principal na interação entre núcleos e elétrons na descrição teórica da estrutura eletrônica de um material. Qualquer outra interação entre elétrons e núcleos, que não seja a coulombiana, é denominada interação hiperfina. As interações hiperfinas surgem quando se leva em conta o fato do núcleo não ser uma carga pontual e sim uma distribuição espacial de densidade  $\rho_N(\mathbf{r})$  e poder possuir um momento magnético nuclear não nulo. Apesar dessas interações, quando comparadas com a coulombiana, serem muito pequenas, seus efeitos são mensuráveis porque produzem desdobramentos nos níveis de energia eletrônicos e nucleares.

As interações hiperfinas podem ser de caráter elétrico, como, por exemplo, a interação entre o momento de quadrupolo elétrico do núcleo com o gradiente do campo elétrico criado por uma distribuição eletrônica anisotrópica, ou magnético, pois um núcleo com spin  $I$  não nulo possui um momento magnético associado a ele, o qual interage com os momentos magnéticos eletrônicos angular e de spin. Trataremos, nesta seção, somente das interações hiperfinas magnéticas, uma vez que queremos comparar nossos resultados com dados de EPR, que medem, exatamente, este tipo de interação.

### 3.5.1 Interação entre o momento magnético nuclear $\mu_I$ e o momento magnético orbital eletrônico $\hbar\ell$

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

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{\boldsymbol{\mu}_N \times \mathbf{r}}{r^3}. \quad (3.20)$$

A interação desse potencial vetor com a densidade de corrente eletrônica

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = -\frac{e\rho(\mathbf{r})\mathbf{p}}{m_e}, \quad (3.21)$$

onde  $\rho(\mathbf{r})$  é a densidade de probabilidade eletrônica e  $\mathbf{p}$  o momento linear do

elétron, dá origem a uma energia de interação descrita por

$$W_L = - \int \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{e}{m_e} \boldsymbol{\mu}_N \cdot \int \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{p}}{r^3} d\mathbf{r}. \quad (3.22)$$

Por estarmos lidando com problemas com simetria esférica, cada orbital eletrônico possui momento angular constante,  $\mathbf{r} \times \mathbf{p} = \hbar \boldsymbol{\ell}$ , o que permite escrever

$$W_L = \frac{\mu_o}{4\pi} g_e \beta_e \frac{\boldsymbol{\mu}_N \cdot \boldsymbol{\ell}}{\langle r^3 \rangle}, \quad (3.23)$$

onde  $\langle 1/r^3 \rangle$  é o valor médio de  $1/r^3$  no orbital eletrônico e  $\beta_e = -e\hbar/2m_e$  é o magneton de Bohr. Elétrons de uma mesma camada possuem o mesmo valor para  $\langle 1/r^3 \rangle$ . Se o sistema apresentar configuração de camada fechada, seu momento angular total é zero. Com isto, contribuem para a energia de interação  $W_L$  somente os elétrons que estejam em camadas parcialmente ocupadas. Então

$$W_L = \frac{\mu_o}{4\pi} g_e \beta_e g_N \beta_N \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{L}}{\langle r^3 \rangle}, \quad (3.24)$$

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

$$\mathbf{B}_{orb} = - \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{g_e \beta_e \mathbf{L}}{\langle r^3 \rangle} \quad (3.25)$$

e a energia de interação fica escrita

$$W_L = -\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{B}_{orb}. \quad (3.26)$$

Além da interação entre o momento magnético nuclear e o momento angular do elétron, existe outro tipo de interação magnética devida ao momento angular de spin do elétron, que dá origem à interação dipolar direta entre o momento magnético nuclear e o momento magnético de spin do elétron e à uma interação chamada de contacto de Fermi.

### 3.5.2 Interação entre o momento magnético nuclear $\boldsymbol{\mu}_I$ e o momento magnético de spin eletrônico $\mathbf{m}_s$

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

$$\mathbf{B}_{dip}(\mathbf{r}) = -\frac{\mu_o}{4\pi} \frac{g_N \beta_N}{r^3} \left[ \mathbf{I} - \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{I})}{r^2} \right] \quad (3.27)$$

e sua interação com o momento magnético  $\boldsymbol{\mu}_s = -g_e \beta_e \mathbf{s}$ , decorrente do spin eletrônico  $\hbar \mathbf{s}$ , é obtida a partir da expressão clássica. Portanto, a energia de interação dipolar fica dada por

$$W_{dip} = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}_{dip} = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{g_e \beta_e g_N \beta_N}{r^3} \left[ \mathbf{s} \cdot \mathbf{I} - 3 \left( \frac{\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}}{r} \right) \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{I}}{r} \right) \right]. \quad (3.28)$$

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 do núcleo, a expressão (3.27) para o campo dipolar, criado pelo núcleo, não é mais válida.

### 3.5.3 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 serem encontrados 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 e é responsável pela interação dipolar, descrita pela equação (3.28). Para raios menores que o raio nuclear, o campo de indução magnética para a interação hiperfina de contacto é

$$\mathbf{B}_c(\mathbf{r}) = \frac{2\mu_0}{3}\boldsymbol{\mu}_N\delta(\mathbf{r}). \quad (3.29)$$

Assim, para incluir a energia de interação entre elétrons e o núcleo através do

mecanismo de contacto, devemos adicionar na energia do sistema a parcela

$$\begin{aligned} W_c &= \frac{2\mu_o}{3} g_e \beta_e g_N \beta_N \sum_{i,n} \int \phi_{ni}^* \delta(\mathbf{r}) \phi_{ni} \mathbf{s} \cdot \mathbf{I} \, d\mathbf{r} \\ &= \frac{2\mu_o}{3} g_e \beta_e g_N \beta_N \sum_{i,n} |\phi_{ni}(0)|^2 m_{s_i} m_I, \end{aligned} \quad (3.30)$$

onde  $|\phi_{ni}(0)|^2$  é a densidade de probabilidade de encontrar o elétron  $n$  no núcleo e  $m_{s_i}$  o valor médio do spin no estado eletrônico  $ni$ . Como  $m_{s_i} = \pm 1/2$  na direção do spin total  $S$  do íon, podemos escrever, para sistemas com polarização de spin,

$$W_c = \frac{2\mu_o}{3} g_e \beta_e g_N \beta_N \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \sum_n \{ |\phi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\phi_{ns\downarrow}(0)|^2 \}. \quad (3.31)$$

### 3.5.4 Tensor hiperfino e parâmetros hiperfinos

O operador hamiltoniano de spin que reúne as três interações hiperfinas descritas anteriormente é (em unidades SI)

$$\mathbf{H} = \frac{\mu_o}{4\pi} g_e \beta_e g_N \beta_N \left\{ \frac{\mathbf{L}}{r^3} - \left[ \frac{\mathbf{s}}{r^3} - \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right] + \frac{8\pi}{3} \delta(\mathbf{r}) \mathbf{s} \right\} \cdot \mathbf{I} \quad (3.32)$$

onde  $\mu_o$  é a permeabilidade do vácuo,  $g_e$  e  $g_N$  são os fatores  $g$  para o elétron e o núcleo do átomo,  $\beta_e$  e  $\beta_N$  os magnetons de Bohr e nuclear, respectivamente,  $\mathbf{r}$  é a coordenada com relação ao núcleo do átomo em questão,  $\mathbf{s}$  e  $\mathbf{I}$  os spins eletrônico e nuclear e  $\mathbf{L}$  o momento angular eletrônico ( $\mathbf{s}$ ,  $\mathbf{I}$  e  $\mathbf{L}$  são dados em unidades de  $\hbar$ ). Os valores de  $g_N$  e de  $I$ , para os átomos de interesse neste trabalho, estão dados na tabela 3.1 [44].

Tabela 3.1: Valores do fator giromagnético nuclear,  $g_N$ , e do spin nuclear  $I$  para os isótopos dos átomos de boro, carbono, nitrogênio, cobalto e níquel.

$Z$	Isótopo	$g_N$	$I$
5	$^{11}\text{B}$	1,7923	3/2
6	$^{13}\text{C}$	1,4048	1/2
7	$^{14}\text{N}$	0,4036	1
27	$^{59}\text{Co}$	1,3220	7/2
28	$^{61}\text{Ni}$	-0,5000	3/2

A primeira parcela em (3.32) descreve a interação entre o momento magnético nuclear  $\boldsymbol{\mu}_I = g_N \beta_N \mathbf{I}$  e o orbital  $\mathbf{L}$  do elétron; a segunda é a interação de  $\boldsymbol{\mu}_I$  com o momento magnético de spin eletrônico  $\mathbf{S}$  e a última se refere ao termo de contacto de Fermi.

No pacote WIEN2k os campos magnéticos hiperfinos orbital, dipolar e de contacto são calculados seguindo o tratamento de Blügel *et al.* [45]. Neste tratamento as expressões para estes campos são determinadas utilizando-se uma aproximação relativística. Neste caso, para contornar o problema da divergência para as funções de onda  $s_{1/2}$  e  $p_{1/2}$ , a função  $\delta$ , no termo de contacto de Fermi, é substituída por uma função  $\delta_T(\mathbf{r})$  mais suave, dada por

$$\delta_T(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{r_T}{[2r(1 + \varepsilon/2m_e c^2) + r_T]}, \quad (3.33)$$

onde  $r_T = Ze^2/m_e c^2$ , é o raio de Thomas e  $\varepsilon$  é a energia cinética do elétron.

Desse modo, os campos hiperfinos magnéticos ficam dados por:

$$\mathbf{B}_c = \frac{8\pi}{3} \frac{\mu_o}{4\pi} \mathbf{m}_{\text{med}}, \quad (3.34)$$

$$\mathbf{B}_{dip} = g_e \frac{\mu_o}{4\pi} \beta_e \langle \Phi | \frac{S(r)}{r^3} \left[ \frac{3(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^2} - \mathbf{s} \right] | \Phi \rangle, \quad (3.35)$$

$$\mathbf{B}_{orb} = g_e \frac{\mu_o}{4\pi} \beta_e \langle \Phi | \frac{S(r)}{r^3} \mathbf{L} | \Phi \rangle, \quad (3.36)$$

onde  $\Phi$  é a grande componente da função de onda relativística,  $S(r)$  é o recíproco do reforço para a massa relativística (*reciprocal relativistic mass enhancement*),

$$S(r) = \left[ 1 + \frac{\varepsilon - V(r)}{2m_e c^2} \right]^{-1}, \quad (3.37)$$

e  $\mathbf{m}_{\text{med}}$  é a média da magnetização eletrônica, dentro da esfera de raio  $r_T$  centrada no núcleo, e é dada por

$$\mathbf{m}_{\text{med}} = \int \delta_T(\mathbf{r}') \mathbf{m}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \int \delta_T(\mathbf{r}') \langle \Phi | \boldsymbol{\sigma} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \Phi \rangle d\mathbf{r}', \quad (3.38)$$

sendo  $\boldsymbol{\sigma}$  as matrizes de Pauli.

Os desdobramentos energéticos hiperfinos estão relacionados com as separações entre as linhas de absorção no espectro magnético de medidas de EPR e são resultantes da interação entre os campos magnéticos hiperfinos ( $\mathbf{B}_{\text{hf}}$ ) e o momento magnético nuclear  $\boldsymbol{\mu}_N$  e são escritos, de forma geral, por

$$E = -\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{B}_{\text{hf}}. \quad (3.39)$$

Estes desdobramentos podem ser descritos em termos de um hamiltoniano de spin, cujos autovalores são os desdobramentos energéticos, usualmente escrito na forma

$$H = \mathbf{J} \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{I} \quad (3.40)$$

onde  $\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L}$  e  $\overleftrightarrow{\mathbf{A}}$  é o tensor ( $3 \times 3$ ) da interação hiperfina. Em geral, estes desdobramentos são reportados em unidades de frequência (Mhz). O tensor da interação hiperfina tem as seguintes componentes  $A_{ij}$ :

$$A_{ij} = a_{ij}^c \delta_{ij} + a_{ij}^{\text{dip}} + a_{ij}^{\text{orb}}, \quad \text{com} \quad \sum_i a_{ii}^{\text{dip}} = 0 \quad \text{e} \quad \sum_i a_{ii}^{\text{orb}} \neq 0, \quad (3.41)$$

onde  $(i,j) = 1,2,3$ .

Para comparar os resultados experimentais de medidas de EPR, com os teóricos, o tensor hiperfino  $\overleftrightarrow{\mathbf{A}}$  deve ser diagonalizado. Em um experimento de EPR, quando a direção do campo magnético estático externo ( $\hat{n} = \sin \theta \cos \varphi \hat{i} + \sin \theta \sin \varphi \hat{j} + \cos \theta \hat{k}$ ) é variada com respeito aos eixos cristalinos da amostra, a quantidade relevante é o valor da projeção do tensor de interação hiperfina nessa direção:

$$\begin{aligned} A(\theta, \varphi) = \hat{n} \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{A}} \cdot \hat{n} &= A_{11} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + (A_{12} + A_{21}) \sin \theta \cos \varphi \sin \varphi + \\ &+ A_{22} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + (A_{23} + A_{32}) \cos \theta \sin \theta \sin \varphi + \\ &+ A_{33} \cos^2 \theta + (A_{13} + A_{31}) \cos \theta \sin \theta \cos \varphi. \end{aligned} \quad (3.42)$$

Escolhendo-se um conjunto conveniente de seis direções, ou seja, seis val-

ores distintos de  $(\theta, \varphi)$ , os valores de  $A(\theta, \varphi)$  nessas direções permitem construir o tensor de interação hiperfina, o qual pode ser diagonalizado para se obter os três valores principais, também chamados de parâmetros hiperfinos ( $A_1$ ,  $A_2$ , e  $A_3$ ), e seus respectivos autovetores. Por fornecerem uma relação simples entre os elementos  $A_{ij}$  do tensor hiperfino, as seis direções escolhidas para o cálculo com acoplamento spin-órbita, ou seja, os valores de  $(\theta, \varphi)$  utilizados foram:

$$\begin{aligned}
 \langle 100 \rangle &= A(\pi/2, 0) &= A_{11} \\
 \langle 010 \rangle &= A(\pi/2, \pi/2) &= A_{22} \\
 \langle 001 \rangle &= A(0, 0) &= A_{33} \\
 \langle 110 \rangle &= A(\pi/2, \pi/4) &= \frac{1}{2}(A_{11} + A_{22}) + A_{12} \\
 \langle 101 \rangle &= A(\pi/4, 0) &= \frac{1}{2}(A_{11} + A_{33}) + A_{13} \\
 \langle 011 \rangle &= A(\pi/4, \pi/2) &= \frac{1}{2}(A_{22} + A_{33}) + A_{23}
 \end{aligned} \tag{3.43}$$

Geralmente, o tensor hiperfino é dado em termos de

$$\vec{\vec{A}} = a\mathbf{1} + \vec{\vec{B}}, \tag{3.44}$$

onde  $\mathbf{1}$  é o tensor unitário, tal que  $a = \frac{1}{3} \text{Tr } \vec{\vec{A}}$  e está relacionado com a interação de contacto e com a parte isotrópica da interação orbital e  $\vec{\vec{B}}$  é um tensor anisotrópico de traço nulo e está relacionado com a interação dipolar e com a parte anisotrópica da interação orbital.

O tensor  $\overleftrightarrow{\mathbf{B}}$  não é nulo quando existe anisotropia na interação hiperfina, a qual depende da simetria pontual do defeito ou impureza. Se o momento angular da impureza é completamente suprimido (*quenched*) pelo campo cristalino, a parte isotrópica corresponde, exatamente, ao termo de contacto e a anisotropia à interação dipolar entre o spin nuclear  $\mathbf{I}$  e o eletrônico  $\mathbf{S}$ . Quando o momento angular da impureza não é totalmente suprimido pelo campo cristalino, haverá uma contribuição deste, tanto na parte isotrópica como na parte anisotrópica do tensor  $\overleftrightarrow{\mathbf{A}}$ , modificando ambos os termos, o de contacto e o dipolar. Nesta investigação, observamos que o campo hiperfino orbital, nas impurezas de metais de transição  $3d$  (Co e Ni), é relevante e não pode ser desprezado. Isto é devido ao acoplamento spin-órbita nos orbitais localizados  $3d$ , os quais são deformados pelo campo cristalino.

Os valores principais do tensor  $\overleftrightarrow{\mathbf{B}}$  são, usualmente expressos em termos dos parâmetros  $b$  e  $c$ , ou seja,

$$\overleftrightarrow{\mathbf{B}} = \begin{pmatrix} 2b & 0 & 0 \\ 0 & -b + c & 0 \\ 0 & 0 & -b - c \end{pmatrix}. \quad (3.45)$$

Assim, a partir dos valores principais  $A_1, A_2, A_3$ , do tensor hiperfino  $\overleftrightarrow{\mathbf{A}}$ , podemos obter

$$a = \frac{1}{3} (A_1 + A_2 + A_3) \quad (3.46)$$

$$b = \frac{1}{3} \left( A_1 - \frac{A_2 + A_3}{2} \right), \quad (3.47)$$

$$c = \frac{1}{2} (A_2 - A_3), \quad (3.48)$$

sendo  $c$  não negativo e não maior que  $A_1 - A_2$  e  $A_1 - A_3$ . O parâmetro  $b$  está associado à axialidade do centro e o parâmetro  $c$  ao de assimetria. Se o sistema tem simetria axial,  $c$  é nulo,  $A_2 = A_3 = A_{\perp}$  e  $A_1 = A_{\parallel}$  e os valores principais do tensor hiperfino ficam

$$A_{\parallel} = a + 2b \quad (3.49)$$

$$A_{\perp} = a - b. \quad (3.50)$$

Tomemos, como exemplo, os resultados que obtivemos para os centros de  $\text{Co}_i^0$ , o qual tem simetria axial, e  $(\text{C}_3\text{VCoVN}_3)^+$ , em simetria  $\text{C}_{1h}$ . As variações de  $A(\theta, \varphi)$  estão mostradas nas figuras 3.2 e 3.3.

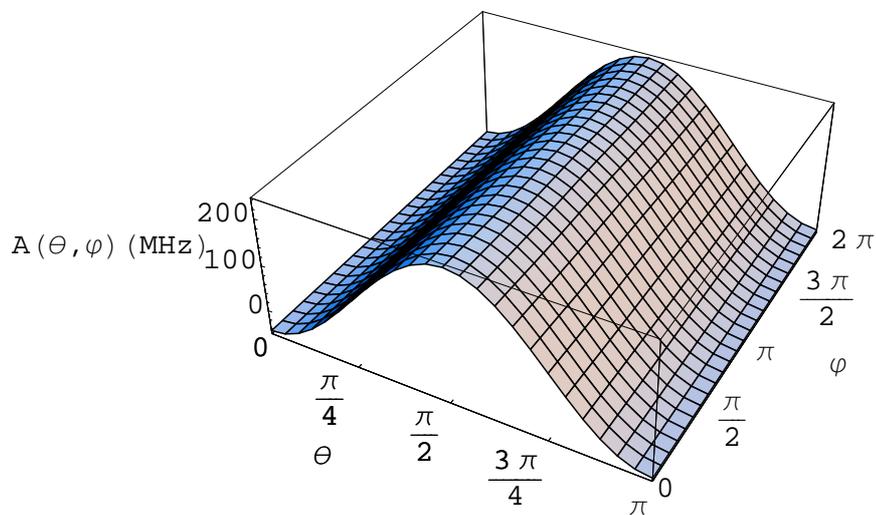
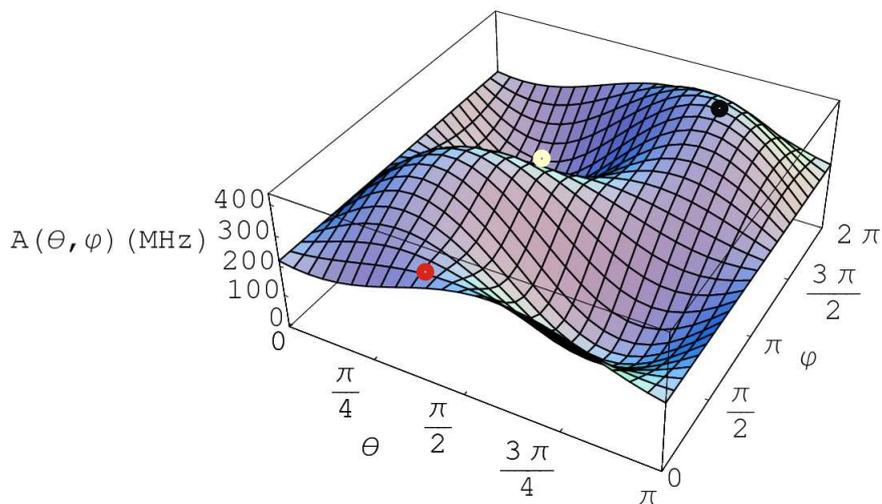
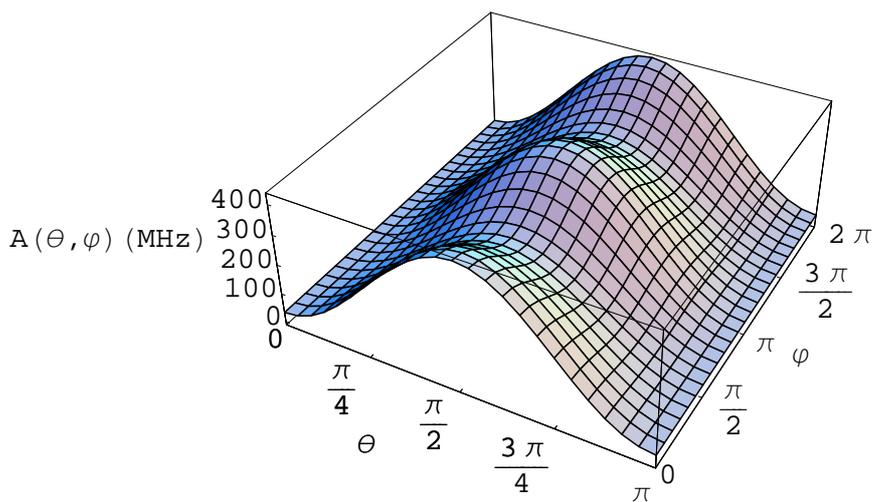


Figura 3.2: Variação da projeção  $A(\theta, \varphi)$  do tensor  $\vec{A}$  para o centro de  $\text{Co}_i^0$ , com simetria  $\text{D}_{2d}$ . Os parâmetros hiperfinos deste centro são os pontos máximos e mínimos da superfície, onde:  $A_1 = 236$  MHz em  $(\pi/2, 0)$ ;  $A_2 = 236$  MHz em  $(\pi/2, \pi/2)$  e  $A_3 = -44$  MHz em  $(0, 0)$ .



(a)



(b)

Figura 3.3: Variação da projeção  $A(\theta, \varphi)$  do tensor  $\vec{\mathbf{A}}$  para o centro  $(C_3 VCoVN_3)^+$ , na simetria  $C_{1h}$ . Os parâmetros hiperfinos deste centro (pontos máximos e mínimos da superfície): (a) no sistema de eixos cristalinos, onde  $A_1 = 426$  MHz em  $(0, 72\pi; 1, 7\pi)$  (ponto preto);  $A_2 = 307$  MHz em  $(0, 38\pi; 0, 1\pi)$  (ponto vermelho) e  $A_3 = 34$  MHz em  $(0, 45\pi; 1, 5\pi)$  (ponto branco); (b) no sistema de coordenadas formado pelos autovetores (parâmetros hiperfinos):  $A_1 = 426$  MHz em  $(\pi/2, 0)$ ;  $A_2 = 307$  MHz em  $(\pi/2, \pi/2)$  e  $A_3 = 34$  MHz em  $(0, 0)$ .

## 3.6 Energia de formação de impurezas

### 3.6.1 Potencial químico

A entropia total  $S$  de um sistema homogêneo é função de sua energia interna  $U$ , do volume  $V$  e do número total  $N$  de partículas. Se o sistema contiver partículas de várias espécies, devemos especificar o número  $n_i$  de cada espécie  $i$  de partícula, sendo

$$S = S(U, V, n_1, n_2, \dots, n_i, n_j, \dots, n_n) \quad (3.51)$$

Uma combinação da primeira lei da termodinâmica ( $\delta Q = dE + pdV$ ) com a segunda lei ( $dS = \delta Q/T$ ), permite escrever para a entropia do sistema a equação diferencial nas variáveis  $U$ ,  $V$  e no número de partículas

$$TdS = dU + pdV - \sum_j \mu_j dn_j. \quad (3.52)$$

As equações diferenciais para a entalpia  $H = U + pV$ , energia livre de Helmholtz  $F = U - TS$  e energia de Gibbs  $G = H - TS$ , passarão a conter também a parcela  $\sum_j \mu_j dn_j$ , quando for permitida uma variação no número de partículas das diferentes espécies

$$dH = TdS + Vdp + \sum_j \mu_j dn_j \quad (3.53)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_j \mu_j dn_j \quad (3.54)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_j \mu_j dn_j \quad (3.55)$$

e, com isso, a variável  $\mu$  poderá ser expressa em termos destes potenciais termodinâmicos, dependendo da escolha das variáveis independentes mais convenientes para o problema a ser tratado. Assim,

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n'_j} \quad (3.56)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n'_j} \quad (3.57)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n'_j} \quad (3.58)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n'_j}, \quad (3.59)$$

onde  $n'_j$  é o número de todas as outras espécies e mantido fixo. Quando utilizamos processos em que se mantém a pressão e a temperatura constantes, a última relação, equação (3.59), é a mais conveniente.

Para analisar mais detalhadamente a expressão (3.59), imaginemos que o sistema tenha variado por um valor fixo  $\zeta$ . Portanto, todas as quantidades extensivas, como volume  $V$ , entropia  $S$  e o número de partículas  $n_i$  serão também multiplicadas pelo fator  $\zeta$ , enquanto que as quantidades intensivas, como temperatura  $T$ , pressão  $p$  e os potenciais químicos  $\mu_i$  permanecerão constantes. Vemos, portanto, através da equação (3.59), que a energia de Gibbs  $G$  passa a ser multiplicada por  $\zeta$ , mostrando que  $G$  deve ser uma **função homogênea de primeiro grau nos  $n_i$ 's**:

$$G(p, T, \zeta n_i) = \zeta G(p, T, n_i). \quad (3.60)$$

Aplicando a regra de Euler para funções homogêneas, ou seja, diferenciando em relação a  $\zeta$  e impondo  $\zeta = 1$ , obtemos para a energia de Gibbs:

$$G = \sum_i n_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n'_j} . \quad (3.61)$$

Combinando as equações (3.59) e (3.61) temos que

$$G = \sum_i n_i \mu_i . \quad (3.62)$$

As variáveis  $\mu_i$ 's dependem de  $p$ ,  $T$ , e dos  $n_i$ 's. A dependência com os  $n_i$ 's deve ser tal que dê uma função homogênea de ordem zero, isto é, funções puras proporcionais às razões dos números de moles, ou seja, das chamadas concentrações molares. A partir da equação (3.59) escrevemos, para a condição de equilíbrio ( $\delta G = 0$ ), com a condição específica de que o número total de partículas deve ser conservado,

$$\delta G = \sum_i \delta n_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n'_j} = \sum_i \mu_i \delta n_i ; \quad \delta p = 0 ; \quad \delta T = 0 . \quad (3.63)$$

$\mu_j$  é o potencial químico, por átomo (molécula), da  $j$ 'ésima espécie e possui **dimensão de energia**. Assim, adicionando-se  $d\mathbf{n}$  moles ao material, adiciona-se ao sistema uma energia igual a  $\boldsymbol{\mu}d\mathbf{n}$ . O valor da energia adicionada pode ser determinado através do calor gerado pela reação química.

O “potencial químico  $\boldsymbol{\mu}$ ” é a medida de quanto varia a energia livre do sistema se adicionamos ou removemos um número  $dn_i$  de partículas da espécie  $i$ , enquanto mantemos constante o número

**das outras partículas, assim como a temperatura e o volume do sistema.**

Em um sistema que possua partículas de diferentes espécies, existe um potencial químico diferente associado a cada espécie de partícula e definido como sendo a variação na energia total quando um número de partículas da espécie é aumentado de uma unidade.

Quando em equilíbrio, os potenciais químicos de partículas da mesma espécie devem ser iguais, porque qualquer aumento em um potencial químico irá permitir que as partículas se transportem de uma para outra região do sistema por meio de emissão de calor. Como o número de partículas é uma grandeza adimensional, a unidade para o potencial químico é a de energia, o que justifica o seu nome. Se o sistema tiver somente um tipo de partícula, então teremos

$$G = ng(T, p) \quad \Rightarrow \quad g(T, p) = \frac{G}{n} = \mu. \quad (3.64)$$

**O potencial químico por átomo (molécula) é simplesmente a energia livre de Gibbs por átomo (molécula).**

Quando o sistema tiver vários tipos de partículas, teremos

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i, n_j, \dots, n_n) \quad \Rightarrow \quad \mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, V, n'_j} \neq \frac{G}{n}. \quad (3.65)$$

**O potencial químico é uma grandeza intensiva.** A diferença no potencial químico de uma substância em duas fases diferentes determina a

direção para a qual a substância vai difundir espontaneamente: da fase de maior potencial químico para a de menor potencial químico. As partículas consideradas no contexto da termodinâmica não são, necessariamente átomos ou moléculas, isto é, objetos da química, mas sim qualquer coisa que possa ser identificada e quantificada. Nos materiais semicondutores temos os férmions, elétrons e buracos. O potencial químico dos elétrons é, por exemplo, um parâmetro de grande importância do sistema e na física do estado sólido ele é usualmente denominado **energia de Fermi**.

Os elétrons também se deslocam da fase de maior potencial químico para a de menor potencial químico. **Estado de referência de um elemento:** é o seu estado mais estável na temperatura especificada e à pressão de 1 bar ( $10^5$  Pa) e será sempre designado por  $\mu^*$ .

### 3.6.2 Energia de formação

O cálculo da 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. A energia de formação pode ser determinada através da abundância relativa dos átomos que constituem o meio onde o material é crescido. Tal abundância está relacionada à concentração de equilíbrio  $[D_i]$  de uma impureza ou defeito em um composto cristalino é

dada por:

$$[D_i] = N_{\text{sítios}} e^{-\frac{\Delta G_f}{k_B T}}, \quad (3.66)$$

onde  $N_{\text{sítios}}$  é o número de sítios do composto cristalino puro onde ocorre o defeito ou impureza, por unidade de volume,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura e  $\Delta G_f$  é a energia livre de formação. A energia de Gibbs contém termos dependentes da pressão, mas na fase sólida, este termo pode ser desprezado. Para  $T$  e  $p$  constantes ela pode ser expressa por:

$$\Delta G_f = \Delta E_f + T\Delta S_f + p\Delta V_f. \quad (3.67)$$

Na expressão (3.67),  $\Delta E_f$  é a variação da energia total, incluindo termos do potencial químico,  $T$  é a temperatura,  $\Delta S_f$  é a variação da entropia,  $p$  é a pressão e  $\Delta V_f$  é a variação do volume quando a impureza é introduzida no composto cristalino. Vamos nos concentrar somente na variação da energia total, uma vez que a variação do volume é praticamente nula na fase sólida e, a da entropia, além de ser muito pequena, cancela-se quando comparamos diferentes impurezas. Assim, temos que  $\Delta G_f = \Delta E_f$ . A energia de formação de um defeito pode, em muitos casos, ser definida como a diferença entre as energias totais do sistema que contém a impureza e do sistema perfeito, ambos com o **mesmo número total de átomos**.

No nosso caso, porém, por estarmos considerando impurezas que mudam a composição do material, a energia de formação da impureza ( $E_f$ ) é expressa,

também, em termos dos potenciais químicos dos átomos que constituem o composto cristalino e dos átomos de impurezas (metais de transição X em diamante). Se o centro estiver ionizado, a energia de formação do defeito depende tanto de sua carga líquida  $q$  como da energia de Fermi  $\varepsilon_F$ .

A energia de formação de um complexo de impurezas XY, em diamante, é calculada por:

$$E_f^q = E^q(n_C + \Delta n_C, n_X, n_Y) - (n_C + \Delta n_C)\mu_C + \\ - n_X\mu_X - n_Y\mu_Y + q(\varepsilon_v + \varepsilon_F + \delta_q), \quad (3.68)$$

onde  $n_C$  é o número de átomos de carbono na supercélula que descreve o cristal perfeito e  $\Delta n_C$  a variação deste número no complexo de impurezas, tal que  $\Delta n_C > 0$  no caso de excesso de átomos de carbono e  $\Delta n_C < 0$  no caso de falta de átomos de carbono.  $E^q(n_C + \Delta n_C, n_X, n_Y)$  é a energia total da supercélula, no estado de carga  $q$ , que contém  $n_C + \Delta n_C$  átomos de C,  $n_X$  átomos da impureza X e  $n_Y$  átomos da impureza Y;  $\mu_C$ ,  $\mu_X$  e  $\mu_Y$  são os potenciais químicos dos respectivos átomos e  $\varepsilon_F$  é a energia de Fermi, tomada como a energia do reservatório do qual são transferidas ou retiradas as  $q$  cargas eletrônicas. Convencionalmente, toma-se  $\varepsilon_F$  como sendo zero no topo da faixa de valência ( $\varepsilon_v$ ), atingindo seu valor máximo no fundo da faixa de condução. Portanto,  $\varepsilon_F$  varia entre  $0 \leq \varepsilon_F \leq E_g$ , onde  $E_g$  é a largura da faixa de energia proibida do material semiconductor. Devido a escolha de

uma referência energética, devemos incluir explicitamente o valor máximo da energia da banda de valência  $\varepsilon_v$ , na expressão da energia de formação do defeito. O valor de  $\varepsilon_v$  deve estar alinhado, ou seja, deve ser o mesmo tanto para a supercélula com impureza quanto para a supercélula que descreve o cristal perfeito. O fator  $\delta_q$  que aparece na expressão da energia de formação é obtido alinhando-se o potencial de referência na supercélula com a impureza, com o potencial da supercélula que descreve o cristal perfeito.

A variação dos potenciais químicos está sujeita a limites rigorosos que podem, diretamente, estar relacionados com as condições experimentais. O valor máximo para o potencial químico de uma espécie atômica será designado por  $\mu^*$  e é suposto ser o potencial químico no estado de referência da espécie atômica. Por exemplo, o potencial químico do nitrogênio é a metade da energia total da molécula de  $N_2$ , ou seja,  $\mu_N^* = E_T(N_2)/2$ , enquanto o potencial químico do boro é  $\mu_B^* = E_T(B)/105$ , já que seu estado de referência é o  $\beta$ -boro (semi-metálico), cuja célula primitiva é trigonal com uma base de 105 átomos. Utilizando o valor máximo para o potencial químico das espécies atômicas C, X, e Y, a equação (3.68) pode ser escrita como:

$$E_f^q = E^q(n_C + \Delta n_C, n_X, n_Y) - E(n_C) + \Delta n_C \mu_C^* + \\ - n_X \mu_X^* - n_Y \mu_Y^* + q(\varepsilon_v + \varepsilon_F + \delta_q), \quad (3.69)$$

As energias de transição associadas a um defeito,  $(q+1)/q$ , são obtidas

após se igualar  $E_f^{q+1}$  com  $E_f^q$ , ou seja, quando

$$\varepsilon_F = E_f^{q+1} - E_f^q + q\delta_q - (q+1)\delta_{q+1} \quad \text{e} \quad (q+1)/q \equiv \varepsilon_F \quad (3.70)$$

### 3.7 Metodologia

As propriedades estruturais e eletrônicas do diamante perfeito e com impurezas foram obtidas dentro da teoria do funcional da densidade (DFT) com aproximação GGA (*Generalized Gradient Approximation*), devida a Perdew, Burke e Ernzerhof [36] para o termo de troca-correlação, utilizando o método FP-LAPW no qual está baseado o código computacional WIEN2K [24].

Escolhemos, para descrever as regiões atômicas referentes aos átomos de C e de impurezas, esferas não superpostas e não tocantes, com raios  $r = 1,2$  u.a., os quais permitem tratar relaxações atômicas da rede cristalina sem que haja superposição das esferas. As funções  $1s$  dos átomos de C, B e N foram consideradas como estados de caroço e todas as outras funções correspondentes a estados com energias mais altas foram tratadas como estados de valência, enquanto que para os átomos de níquel e cobalto os orbitais  $1s$ ,  $2s$  e  $2p$  foram consideradas como estados de caroço, os orbitais  $3s$  e  $3p$  como de semi-caroço e os  $3d$  e  $4s$  como de valência. Utilizamos um valor máximo  $\ell=10$  para a expansão no momento angular das funções de onda nas regiões atômicas (equação 3.18) e  $\ell_{ns}=4$  para os termos não esféricos do potencial e da densidade de carga na região intersticial (equação 3.19). Utilizamos, em

todos os cálculos, para a expansão em ondas planas na região intersticial o parâmetro  $R_{MT}K_{max} = 7$ .

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.

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, pois estas correções são importantes para o tratamento dos orbitais das impurezas de Ni e de Co.

As relaxações estruturais dos sistemas com impurezas foram efetuadas utilizando-se o esquema de Newton com amortecimento (*damped Newton scheme*) [46], até que as forças nos átomos atingissem valores menores que 1 mRy/u.a..

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 Monkhorst-Pack [47], 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 Monkhorst-Pack [47], 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  $\Gamma$  ou L.

Para a obtenção dos tensores hiperfinos, foram incluídos efeitos de acoplamento spin-órbita através de um processo variacional de segunda ordem.

### 3.7.1 Resultados para o diamante puro

O estudo de defeitos em semicondutores, através do esquema da supercélula, exige a descrição precisa do cristal perfeito. Para isso, é necessário, inicialmente, obter-se as propriedades eletrônicas e estruturais fornecidas através de um estudo da célula primitiva do material, realizando um estudo da convergência dos resultados em relação ao conjunto de funções de base. Esta investigação foi realizada no desenvolvimento do nosso plano de pesquisa de mestrado [48]. Por uma questão de completeza, apresentamos nesta seção, os principais resultados obtidos anteriormente.

Para uma escolha adequada da expansão em harmônicos esféricos, dentro das esferas, e do parâmetro de corte  $K_{max}$ , nas ondas planas definidas na região intersticial, fizemos um estudo da convergência da energia total, da célula primitiva do diamante, em função do valor do parâmetro  $R_{MT}K_{max}$ , apresentado na figura 3.4, onde foi adotado o valor zero para a energia total mais alta encontrada, que foi para  $R_{MT}K_{max}=10$ . Como resultado deste

estudo, escolhemos  $R_{MT}K_{max}=7$ , pois para este valor a energia total do sistema difere de  $\approx 0,03$  eV do valor convergido, critério ótimo dentro das aproximações teóricas e truncamentos numéricos do método.

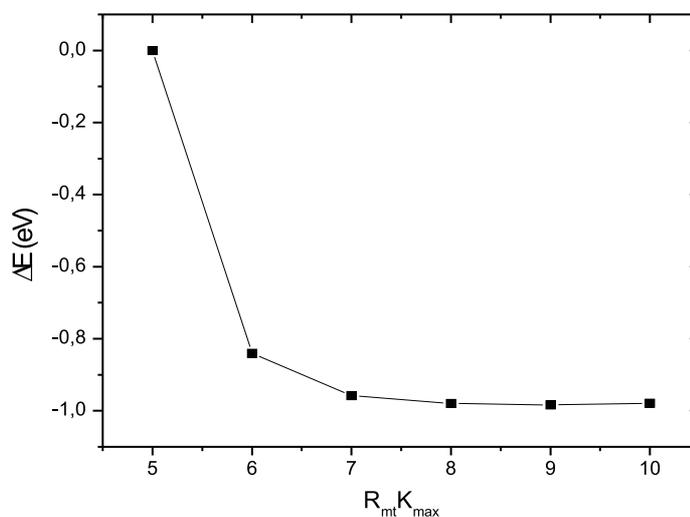


Figura 3.4: Variação da energia total da estrutura cristalina do diamante em função do parâmetro  $R_{MT}K_{max}$  para a célula primitiva.

A determinação do parâmetro de rede teórico e do módulo da compressibilidade 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 [49]. 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 3.2 estão apresentados os valores obtidos anteriormente, assim

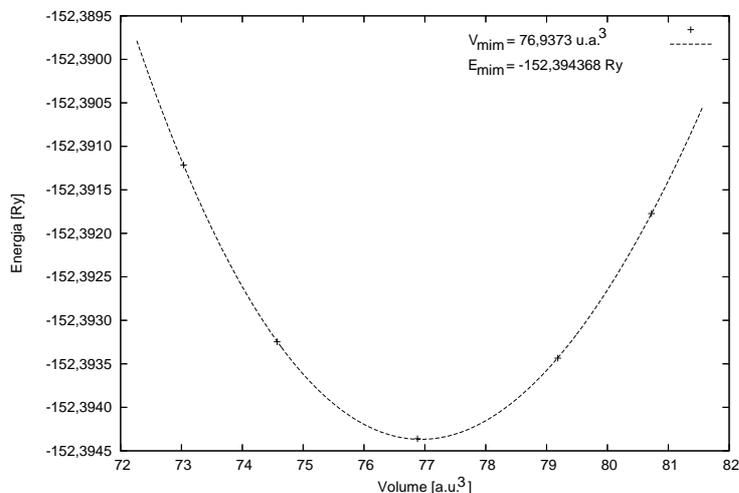


Figura 3.5: Energia total do cristal de diamante em função do volume da célula primitiva.

como os experimentais, para as 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, onde o valor da energia atômica do carbono foi obtido através do modelo do átomo na caixa, onde utilizamos uma célula primitiva cúbica simples com parâmetro de rede  $a = 14,0$  u.a., contendo o átomo de carbono como base. O valor obtido para a energia total do átomo de carbono, neste caso, não difere do valor obtido pelo cálculo atômico relativístico. Comparando nossos resultados, apresentados na tabela 3.2, 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

Tabela 3.2: 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)
nossos resultados [48]	3,572	1,547	4,31	7,73
experimental [50]	3,567	1,544	4,42	7,37

densidade de estados e a estrutura de faixas do material. A figura 3.6 mostra a estrutura de faixas, onde o máximo de energia da faixa de valência foi deslocado para a referência zero, e 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. O topo da faixa de valência situa-se no ponto  $\Gamma$  e o mínimo da faixa de condução situa-se em um ponto localizado na direção  $\Gamma$ -X, na posição  $(0,725;0;0)$ .

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

Na tabela 3.3 apresentamos os valores obtidos para a largura da faixa de valência ( $\Delta E_v$ ), 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 ( $\Delta E_{SO}$ ).

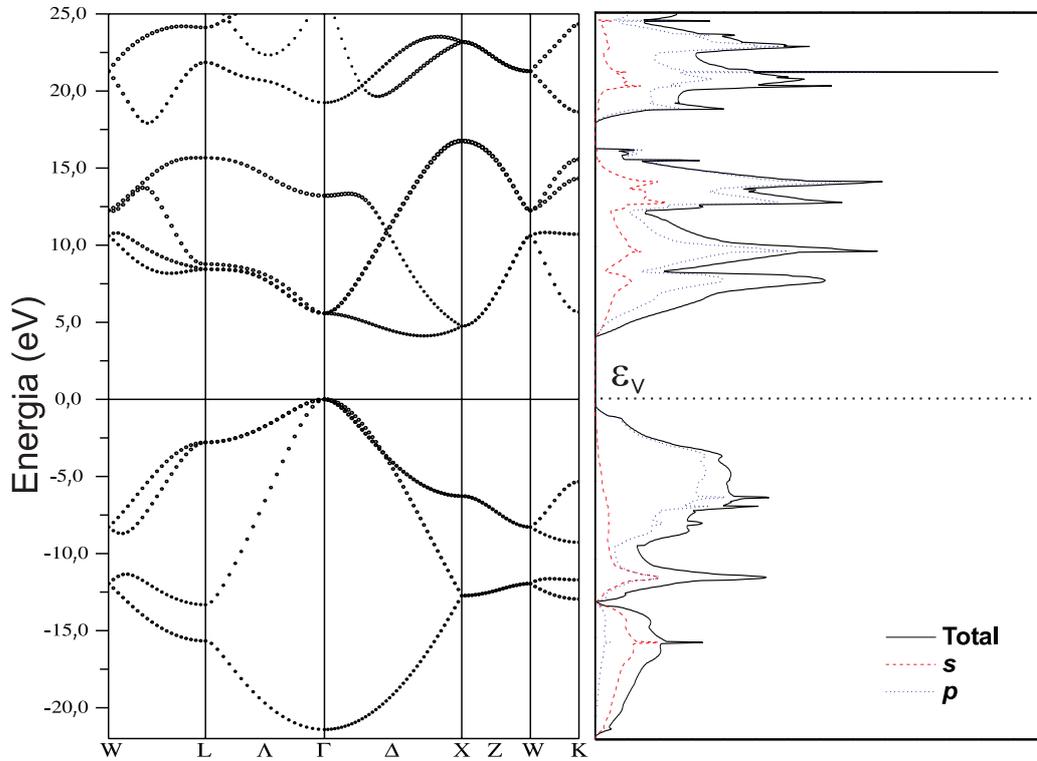


Figura 3.6: Estrutura de faixas e densidade de estados do diamante, onde estão evidenciadas as contribuições dos orbitais  $s$  (linha tracejada) e  $p$  (linha pontilhada) dos átomos de carbono.

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.

A largura da faixa de energia proibida de transição indireta é calculada como a diferença entre os autovalores referentes ao máximo da faixa de valência e o mínimo da faixa de condução. O valor que obtivemos está subestimado, assim como aqueles obtidos por cálculos LMTO (*Linear Muffin-Tin Orbitals*) e de pseudopotencial, uma vez que todos estes cálculos foram efet-

Tabela 3.3: Propriedades eletrônicas do diamante.  $\Delta E_v$  é a largura da faixa de valência,  $E_{gap}^{dir}$  é o valor do *gap* direto,  $E_{gap}^{ind}$  é o valor do *gap* indireto e  $\Delta E_{SO}$  é o valor do desdobramento spin-órbita do topo da faixa de valência.

	nossos resultados [48]	LMTO LDA [51]	GW [52]	pseudopotencial [53]	Exp. [50]
$\Delta E_v$ (eV)	21,41	21,90	23,0	21,45	$24,2 \pm 1$
$E_{gap}^{dir}$ (eV)	5,58	5,36	7,5	5,40	7,30
$E_{gap}^{ind}$ (eV)	4,12	3,74	5,6	–	5,48
$\Delta E_{SO}$ (meV)	13	13	–	–	6

uados dentro do formalismo da DFT, a qual não descreve satisfatoriamente os estados desocupados. No entanto, quando correção de muitos corpos é utilizada (GW), o valor obtido é corrigido, aproximando-se do experimental.

A largura da faixa de valência está em boa concordância com o valor experimental e com alguns resultados teóricos. No caso do desdobramento spin-órbita,  $\Delta E_{SO} = E_{\Gamma_8} - E_{\Gamma_7}$ , o valor obtido é praticamente o dobro do valor experimental, mas é igual ao valor teórico obtido por M. Willatzen *et al.* [51].

Assim, podemos concluir que as propriedades eletrônicas e estruturais do diamante estão descritas adequadamente pelo modelo teórico utilizado e podemos usá-lo para descrever impurezas, no esquema de supercélula, mantendo os mesmos parâmetros de convergência obtidos neste estudo do cristal perfeito.



# Capítulo 4

## Centros relacionados ao níquel em diamante

### 4.1 Introdução

As mais valiosas informações sobre defeitos pontuais em diamante são fornecidas por duas técnicas experimentais: espectroscopia ótica e ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Nos processos de caracterização de impurezas e/ou defeitos em materiais semicondutores, 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 o estado de carga do centro. Vários centros associados à impureza de Ni têm sido identificados. Informações experimentais sobre centros ópticos e magnéticos têm sido utilizadas para propor vários modelos microscópicos para centros envolvendo a impureza de níquel em diamante sintético. Estes modelos associam a impureza com sítios substitucionais, in-

tersticiais e agregada com vacâncias e/ou com outras impurezas, como de nitrogênio e de boro, bastante comuns em diamante.

Medições de ressonância paramagnética eletrônica e absorção óptica têm sido utilizadas para identificar uma série de centros relacionados com o níquel e o cobalto em diamante sintético, e foram revistas recentemente [54]. As propriedades eletrônicas destes centros, como da maioria de centros de metal de transição em semicondutores, têm sido analisadas em termos dos modelos de Ludwig-Woodbury (LW) [55] e da vacância [56].

De acordo com o modelo de LW, quando um íon de metal de transição, com configuração eletrônica  $3d^n 4s^2$  ( $1 \leq n < 9$ ), ocupa um sítio intersticial tetraédrico, em um semicondutor do tipo IV, os elétrons  $4s$  são transferidos para os orbitais  $3d$ , resultando na configuração  $3d^{n+2}$ . No campo cristalino cúbico, os estados  $3d$  do metal são desdobrados nas representações irreduzíveis  $t_2$  e  $e$ , para impurezas intersticiais, os estados tri-degenerados  $t_2$  encontram-se abaixo dos estados duplamente degenerados  $e$ . O ordenamento energético destes níveis é resultado do campo cristalino octaédrico, criado pelos átomos segundos vizinhos da impureza, que é mais forte que o campo tetraédrico criado pelos átomos primeiros vizinhos. O mesmo íon, em um sítio substitucional apresentaria a configuração  $3d^{n-2}$ , já que quatro elétrons são necessários para completar as ligações flutuantes localizadas nos quatro átomos primeiros vizinhos da impureza. No entanto, neste caso, o campo

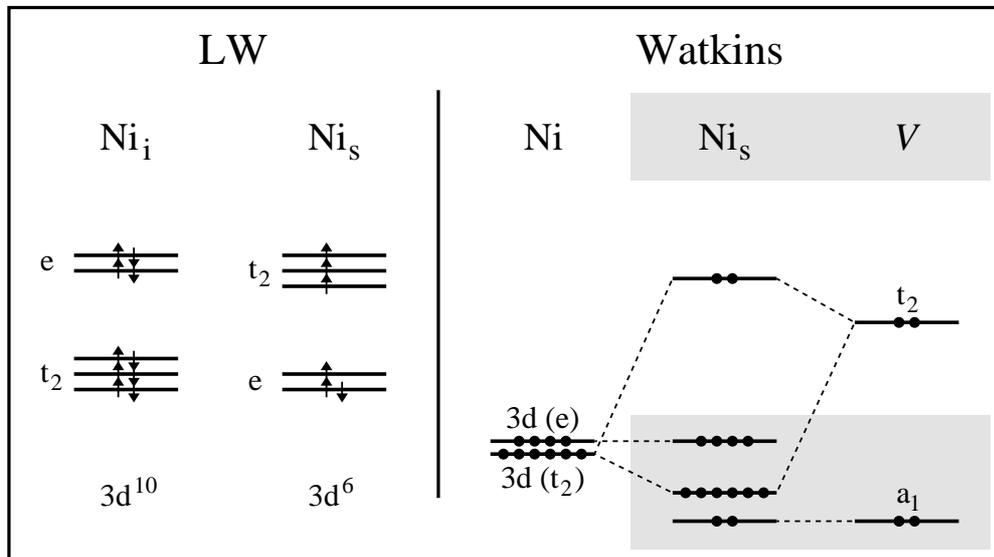


Figura 4.1: Representação esquemática dos estados do *gap* para uma impureza de níquel intersticial ( $\text{Ni}_i$ ) e substitucional ( $\text{Ni}_s$ ), ambas em estado de carga neutro, de acordo com o modelo de LW [55] e o modelo da vacância de Watkins [56]. As setas  $\uparrow$  e  $\downarrow$  representam os spins *up* e *down*, respectivamente. A região cinza representa as bandas de valência e condução do material hospedeiro. Por simplicidade os sistemas estão em simetria tetraédrica.

cristalino tem simetria tetraédrica, fazendo com que os estados *e* fiquem, energeticamente, abaixo dos níveis  $t_2$ . Adicionalmente, no modelo de LW, os níveis de energia introduzidos no *gap* do material são preenchidos de acordo com a regra de Hund, levando o centro a apresentar uma configuração de alto spin. O modelo de LW está mostrado, esquematicamente, na figura 4.1.

Para as impurezas substitucionais de metais de transição, existe um outro modelo alternativo, chamado modelo da vacância, proposto por Watkins para

os elementos de metais de transição das séries  $3d$ ,  $4d$  e  $5d$  [56]. Este modelo propõe que a estrutura eletrônica da impureza é resultado da interação entre os estados  $dt_2$  da impureza e os estados  $t_2$  da vacância, como representada na figura 4.1. Os estados relacionados à vacância vêm dos orbitais flutuantes dos átomos que rodeiam o sítio vacante, no qual o íon de metal é introduzido. Dependendo da intensidade desta interação, os níveis de energia introduzidos no *gap* do material podem ter mais caráter  $p$  da vacância ou  $d$  do metal.

Apesar destes dois modelos terem sido concebidos, principalmente, para descrever as propriedades eletrônicas de impurezas de metais de transição em silício, eles têm sido bastante utilizados para explicar as propriedades destas impurezas em outros semicondutores, tal como as impurezas de metais em diamante.

Neste capítulo, apresentamos os resultados de nosso estudo sobre centros relacionados ao níquel em diamante. Primeiramente, apresentamos um sumário dos resultados experimentais sobre impurezas relacionadas com Ni em diamante. Em seguida, apresentamos nosso estudo, o qual está focado em centros envolvendo impurezas isoladas de Ni, tanto em sítios substitucionais quanto intersticiais, e envolvendo agregados de impurezas associados ao níquel, como impurezas de boro, de nitrogênio e vacâncias de carbono. Descrevemos suas simetrias, spin, energias de formação e de transição e campos hiperfinos, comparando-os com resultados experimentais disponíveis .

## 4.2 Resultados experimentais

O centro de níquel em diamante mais estudado por medidas EPR [9] e ópticas [57], apresenta simetria tetraédrica e spin  $S = 3/2$  e foi chamado de W8. O modelo microscópico proposto para este centro, baseado nos modelos de LW e da vacância, é um níquel substitucional isolado, em estado de carga negativo ( $\text{Ni}_s^-$ ) na configuração  $3d^7$  [9].

Dois outros principais centros encontrados em diamante sintético, rotulados por NIRIM-1 e NIRIM-2, foram associados a impureza de níquel intersticial [11]. O centro NIRIM-1 foi identificado com spin  $S = 1/2$  e simetria trigonal, a baixas temperaturas ( $T < 25$  K), a qual passa a ser tetraédrica para temperaturas mais altas. Estes resultados de EPR foram analisados e discutidos no contexto do modelo de LW e a interpretação levou ao modelo de uma impureza de níquel intersticial isolada, em estado de carga positivo ( $\text{Ni}_i^+$ ) [11]. A possibilidade de a configuração do centro NIRIM-1 estar associada à um níquel substitucional, em estado de carga positivo, foi descartada, uma vez que, de acordo com o modelo de LW, o spin deste centro seria  $S = 5/2$ , não explicando as evidências experimentais. No entanto, nossas recentes investigações teóricas [10] sugerem que este centro poderia ser descrito, de fato, por um  $\text{Ni}_s^+$  com spin  $S = 1/2$ , mostrando que o modelo da vacância é mais apropriado para descrever este centro. Independentemente,

uma re-interpretação de dados experimentais [12], conduz à esta mesma conclusão.

O centro NIRIM-2 foi identificado com spin  $S = 1/2$  e apresentando uma forte distorção trigonal [11, 58, 59]. A estrutura microscópica para este centro está, ainda, sujeita a controvérsias. Inicialmente, ele foi associado a uma impureza de níquel intersticial formando um par ou com uma impureza desconhecida ( $\text{Ni}_i\text{-X}$ ), ou com uma vacância ( $\text{Ni}_i - V$ ), em posição adjacente [11]. Recentemente, este centro foi proposto estar associado a dois diferentes modelos microscópicos: um complexo de níquel intersticial-boro substitucional, não primeiros vizinhos na rede [12], ou uma impureza isolada de níquel intersticial [10], sendo esta última uma proposta de nosso grupo.

Novos centros ativos, relacionados ao Ni, aparecem em amostras de diamante sintético após tratamento térmico [18]. Estes centros foram rotulados de centros NE e supostamente são compostos por complexos envolvendo níquel, nitrogênio e vacâncias. O centro NE4, o qual apresenta simetria  $D_{3d}$  e spin  $S = 1/2$ , foi associado a um níquel intersticial no centro de uma divacância, em estado de carga negativo. A unidade vacância-níquel-vacância ( $\text{VNiV}$ ), estaria alinhada ao longo da direção [111] do cristal, como mostrada na figura 4.2. Esta configuração é também rotulada por  $\text{NiC}_6$  ou  $\text{C}_3\text{VNiVC}_3$ , que representam, além da impureza, os seis átomos de carbono primeiros vizinhos.

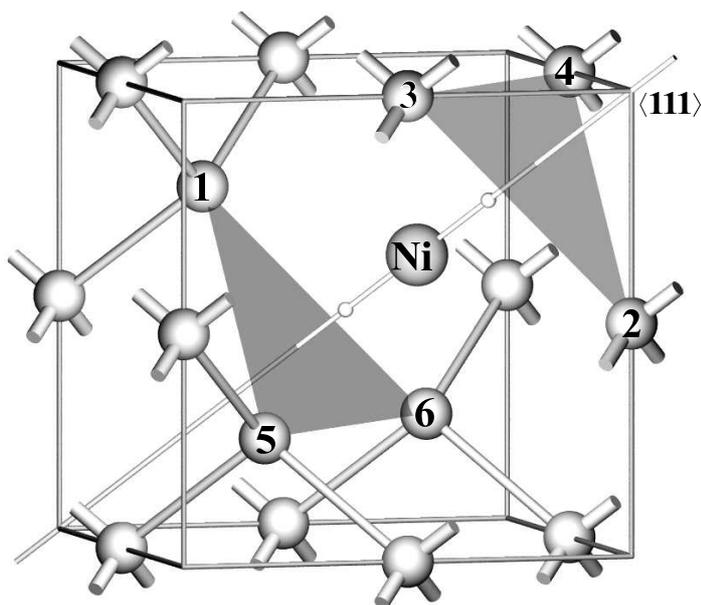


Figura 4.2: Configuração microscópica ideal da impureza de Ni entre duas vacâncias de carbono ( $VNiV$ ). Os seis átomos de carbono primeiros vizinhos do Ni estão localizados nos vértices dos triângulos cinzas. O primeiro conjunto de átomos (1, 5, e 6) está próximo da primeira vacância e o outro (2, 3, e 4) está próximo da segunda vacância.

O modelo proposto para o centro NE4 foi construído tendo como base o modelo de LW [55]. Assim, o átomo de níquel, na posição intersticial, apresentaria a configuração atômica  $3d^{10}$ . No entanto, por ocupar um sítio central da divacância, teria que doar seis dos seus 10 elétrons  $d$  (semelhante à uma impureza substitucional) para formar ligação com os seis orbitais flutuantes dos átomos de carbono primeiros vizinhos. Os quatro elétrons  $3d$  remanescentes deveriam, então, ocupar um orbital tripleto (supondo  $t_2$  abaixo de  $e$ ), sem seguir a regra de Hund, ou seja, em uma configuração de baixo spin. Como o centro apresenta spin  $S = 1/2$ , então foi sugerido que ele deveria

estar em estado de carga negativo  $(VNiV)^-$ , associado com a configuração eletrônica  $t_2^5e^0$ . O centro NE4 é a estrutura base precursora de outros centros NE observados, os quais são, supostamente, formados pela substituição de um ou mais átomos de carbono primeiros vizinhos do Ni por átomos de nitrogênio, em configurações microscópicas do tipo  $NiC_{6-m}N_m$  ( $1 \leq m \leq 6$ ). Recentemente, um centro com simetria monoclínica e spin  $S = 1$  foi observado em diamante crescido pela técnica CVD [60]. A configuração  $VNiV$  foi proposta para este centro, semelhante à do NE4, mas o estado de carga deste centro seria neutro. Continuando com a família de centros NE, o centro rotulado por NE1 tem simetria monoclínica e spin  $S = 1/2$ , e a configuração proposta é que ele seja formado pela unidade base  $VNiV$  com dois átomos de nitrogênio substitucionais primeiros vizinhos [14]. E, por último o centro NE8, com uma simetria monoclínica e spin  $S = 1/2$ , foi associado à configuração base  $VNiV$ , com quatro átomos de nitrogênio substituindo os primeiros vizinhos ao redor da impureza de Ni [14].

Outros centros envolvendo níquel em diamante têm sido observados por EPR, mostrando, sem sombra de dúvidas, que o níquel pode formar aglomerados com impurezas de boro e de nitrogênio em diamante, formando novos centros paramagnéticos. Um centro identificado com spin  $S = 1$  e simetria trigonal, rotulado por NOL1 [14], foi atribuído ao  $Ni_i^{2+}(3d^8)$  próximo de um  $B_s^-$  ao longo da direção [111] do cristal, responsável pela distorção axial, com

distância inter-impurezas não especificada. Uma outra investigação experimental do NOL1 propõe um modelo diferente para o centro:  $\text{Ni}_s^+ \text{B}_s^0$ , ou seja, níquel e boro substitucionais, primeiros vizinhos na rede, mas sem nenhuma interação covalente entre ambos [12].

Em amostras de diamante sintético, com altas concentrações de níquel e de nitrogênio, outros centros têm sido identificados, além daqueles associados à família de centros NE. O centro AB5, com spin  $S = 1$  e simetria trigonal, foi proposto estar associado ao complexo de impurezas, primeiras vizinhas na rede, de níquel substitucional ( $\text{Ni}_s^{2-}$ ) e nitrogênio substitucional ( $\text{N}_s^+$ ), formando o par  $(\text{Ni}_s \text{N}_s)^-$  [15]. Na tabela 4.1 estão apresentadas, resumidamente, as propriedades dos centros ativos, medidos por EPR, relacionados ao níquel em diamante, descritos acima, assim como seus respectivos modelos microscópicos.

Muitos dos modelos microscópicos propostos, descritos nos parágrafos anteriores, foram construídos baseados em um modelo iônico [74], que foi proposto para descrever pares de impurezas aceitador-metal de transição  $3d$ ,  $\text{MT}_i^+ \text{-A}_s^-$  em silício [55], com o MT em um sítio intersticial tetraédrico, em estado de carga positivo, e a impureza aceitadora A em estado de carga negativo. De acordo com este modelo, a configuração estável do par corresponderia a um sistema clássico de um  $\text{MT}_i^+$  eletrostaticamente ligado a um vizinho aceitador próximo  $\text{A}_s^-$ , embebidos em um meio dielétrico [63]. Como

Tabela 4.1: Dados experimentais de centros ativos relacionados ao átomo de níquel em diamante. A tabela apresenta simetria, spin (S) e modelos microscópicos, onde X representa uma espécie desconhecida (vacância ou impureza) e V representa vacância. Uma lista relevante, adicional, de centros ativos em diamante pode ser encontrada na referência [61].

Rótulo	Simetria	S	Modelo
W8	tetraédrica	3/2	$Ni_s^-$ <sup>(a)</sup>
NIRIM-1	trigonal (T < 25K)	1/2	$Ni_i^+$ <sup>(b)</sup> , $Ni_s^+$ <sup>(c),(d)</sup>
NIRIM-2	trigonal	1/2	$Ni_i^+-X$ <sup>(b)</sup> , $Ni_i^+CB_s^-$ <sup>(c)</sup>
NE4	trigonal	1/2	$(VNiV)^-$ <sup>(e)</sup>
NE4*	monoclínica	1	$(VNiV)^0$ <sup>(f)</sup>
NE1	monoclínica	1/2	$(NVNiVN)^-$ <sup>(g)</sup>
NE8	monoclínica	1/2	$(N_2VNiVN_2)^+$ <sup>(g)</sup>
NOL1	trigonal	1	$Ni_s^+B_s^0$ <sup>(c)</sup> , $Ni_i^{2+}B_s^-$ <sup>(g)</sup>
AB5	trigonal	1	$Ni_s^{2-}N_s^+$ <sup>(h)</sup>

<sup>(a)</sup> Referência [9], <sup>(b)</sup> Referência [11], <sup>(c)</sup> Referência [12], <sup>(d)</sup> Referência [10],  
<sup>(e)</sup> Referência [13], <sup>(f)</sup> Referência [60], <sup>(g)</sup> Referência [14], <sup>(h)</sup> Referência [15].

a impureza aceitadora está negativamente carregada, sua camada é fechada e as propriedades eletrônicas do par estariam diretamente relacionadas ao íon positivo do MT em um campo coulombiano blindado.

Na próxima seção apresentamos os resultados de nossos cálculos para a maioria dos modelos microscópicos propostos para os centros eletricamente ativos descritos na tabela 4.1, assim como outros possíveis modelos para estes centros.

## 4.3 Impurezas isoladas de níquel

### 4.3.1 Níquel substitucional

A impureza de níquel substitucional em diamante foi considerada em cinco diferentes estados de carga. As estruturas eletrônicas destes centros são bem descritas pelo modelo da vacância [56]. Na figura 4.3 mostramos a aplicação deste modelo para o caso do centro, em estado de carga negativo ( $\text{Ni}_s^-$ ), que tem simetria  $T_d$  e spin  $S = 3/2$ . Os estados do centro de níquel substitucional negativo podem ser descritos como uma interação entre os estados  $a_1$  e  $t_2$  da vacância, em estado de carga negativo, com os orbitais  $4s^2 (a_1^2)$  e  $3d^8 (t_2^6 + e^2)$  do Ni atômico.

A simulação dos outros estados de carga foi efetuada acrescentando-se ou retirando-se elétrons do sistema. Os autovalores de energia destes centros, com caráter  $3d$  do níquel e na região do *gap*, estão mostrados na figura 4.4.

O centro de níquel substitucional em diamante, no estado de carga duplamente positivo,  $\text{Ni}_s^{2+}$ , é diamagnético, apresenta simetria tetraédrica ( $T_d$ ), com um estado desocupado  $t_2$  no centro do *gap*. Em estado de carga positivo ( $\text{Ni}_s^+$ ), o centro apresenta uma simetria trigonal e spin  $S = 1/2$ , sendo que o único estado ocupado no *gap* tem caráter anti-ligante e apresenta representação irreduzível  $a_1$ , pois na simetria  $C_{3v}$  o estado  $t_2 = a_1 + e$ . Em estado de carga neutro ( $\text{Ni}_s^0$ ), a impureza tem spin  $S = 1$  e não tem nenhuma sime-

tria pontual ( $C_1$ ), apresentando estado fundamental não degenerado  $^3A$ . No entanto, a diferença na energia total entre esta configuração e a configuração degenerada  $^3E$  (centro rotulado por  $Ni_s^{0*}$ , simetria pontual  $C_{3v}$ ), é menor que 0,1 eV [10]. Em estado de carga negativo, ( $Ni_s^-$ ), o centro tem simetria pontual  $T_d$  e spin  $S = 3/2$ . No estado de carga duplamente negativo ( $Ni_s^{2-}$ ), o centro apresenta simetria trigonal e spin  $S = 1$ . Todos estes resultados estão resumidos na tabela 4.2, onde também são apresentadas as energias de formação e transição, assim como os campos hiperfinos no núcleo de  $^{61}Ni$ , onde utilizamos o valor  $g_e = 2$  para o fator giromagnético eletrônico (elétron livre). As energias de transição de uma impureza profunda estão relacionadas com sua atividade eletrônica e dependem da população (transição aceitadora) ou a despopulação (transição doadora) dos níveis de energia relacionados à impureza e situados no *gap* do material. Na tabela 4.3 estão mostrados os parâmetros hiperfinos nos núcleos de  $^{13}C$ , primeiros vizinhos do níquel, para os centros de  $Ni_s$

De acordo com os resultados apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2, podemos dizer que nossos resultados do centro  $Ni_s^-$  são totalmente consistentes com os dados experimentais para o centro W8, em termos de spin, simetria e parâmetros hiperfinos nos núcleos de Ni e C. Além disso, o valor calculado para a energia de transição aceitadora (0/-) do  $Ni_s$  é  $\varepsilon_v + 3,0$  eV, em excelente acordo com o valor experimental de  $\varepsilon_v + 3,0$  eV [64]. Apesar de os

Tabela 4.2: Ni substitucional isolado em diamante: simetria (S), estado fundamental de multiplete ( $^{2S+1}\Gamma$ ), energias de formação ( $E_f$ ) e de transição ( $E_t$ , dada em relação ao topo da banda de valência  $\varepsilon_v$ ).  $\epsilon_F$  é energia de Fermi. São apresentados, também, os parâmetros hiperfinos ( $A_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ ), em MHz, no núcleo de  $^{61}\text{Ni}$ . A estimativa dos erros nos valores das energias e dos campos hiperfinos, devida a aproximações teóricas e truncamentos numéricos, é de  $\sim 0,2$  eV e  $\sim 5$  MHz, respectivamente.

Centro	Sim.	S	$^{2S+1}\Gamma$	$E_f$	$E_t$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
$\text{Ni}_s^{2+}$	$T_d$	0	$^1A_1$	$3,9 + 2\epsilon_F$	2,0 (2 + /+)	–	–	–
$\text{Ni}_s^+$	$C_{3v}$	1/2	$^2A_1$	$5,9 + \epsilon_F$	2,6 (+/0)	123	-36	-36
$\text{Ni}_s^{0*}$	$C_{3v}$	1	$^3E$	8,6		52	9	9
$\text{Ni}_s^0$	$C_1$	1	$^3A$	8,5		45	18	4
$\text{Ni}_s^-$	$T_d$	3/2	$^4A_2$	$11,5 - \epsilon_F$	3,0 (0/-)	18	18	18
$\text{Ni}_s^{2-}$	$C_{3v}$	1	$^3A$	$15,5 - 2\epsilon_F$	4,0 (-/2-)	-99	21	21

autovalores de energia, obtidos para os centros, terem sido obtidos dentro de uma teoria de partícula única, podemos tentar associar, como uma primeira aproximação, a diferença de energia entre os estados  $t_{2\uparrow}^3$  e  $a_{1\uparrow}^0$  (fundo da banda de condução), que é de  $\sim 2,4$  eV, com o valor  $\sim 2,5$  eV da ZPL (*Zero Phonon Line*) de experimentos de espectroscopia óptica atribuída a este centro [54]. Estes resultados confirmam o modelo microscópico proposto para o centro.

Uma comparação direta entre os nossos resultados, destes centros substitucionais, com as propriedades dos centros NIRIM, apresentados na tabela 4.2, não é simples e será feita após apresentarmos os resultados dos outros

Tabela 4.3: Parâmetros hiperfinos nos núcleos de  $^{13}\text{C}$ , primeiros vizinhos do níquel, para os centros de  $\text{Ni}_s$  em diamante, em unidades de MHz.

Centro	Sim.	$\text{C}_2$		$\text{C}_{3,4,5}$	
		$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$	$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$
$(\text{Ni}_s)^+$	$\text{C}_{3v}$	121	-5	5	-2
$(\text{Ni}_s)^{0*}$	$\text{C}_{3v}$	102	-12	31	-9
$(\text{Ni}_s)^0$	$\text{C}_1$	80	-8	50	-8
$(\text{Ni}_s)^-$	$\text{T}_d$	41	8	41	8
$(\text{Ni}_s)^{2-}$	$\text{C}_{3v}$	0	0	46	4

centros. No entanto, podemos dizer, no momento, que o centro NIRIM-1 pode ser muito bem descrito pela impureza de  $(\text{Ni}_s)^+$ , tanto em termos de spin como de simetria. Como não existem valores experimentais para os parâmetros hiperfinos no núcleo de Ni, para o NIRIM-1, não temos como comparar nossos valores.

### 4.3.2 Níquel intersticial

A impureza intersticial de níquel, em estado de carga neutro ( $\text{Ni}_i^0$ ), é estável na simetria  $\text{T}_d$  e é diamagnética. Sua estrutura eletrônica é bem descrita pelo modelo de LW (figura 4.1), onde o estado  $t_2$  é ressonante na faixa de valência e o nível de energia  $e$  está localizado no *gap*, próximo ao topo da banda de valência, totalmente ocupado, apresentando densidade de carga com 33% de caráter  $3d$  na esfera de níquel.

No estado de carga positivo ( $\text{Ni}_i^+$ ), o centro foi inicialmente simulado numa simetria trigonal ( $C_{3v}$ ), para analisar a viabilidade desta configuração explicar as características do centro NIRIM-2 [10], apresentadas na tabela 4.1. Na simetria trigonal, este centro apresenta spin  $S = 1/2$  e um estado fundamental degenerado de multiplete,  $^2E$ . Relaxando as condições de contorno desta simetria, encontramos que a estrutura obtida tem simetria  $C_{1h}$  e representa um ganho de aproximadamente 0,2 eV. A figura 4.5 mostra a estrutura eletrônica do centro de  $\text{Ni}_i^+$  em ambas simetrias. Estes resultados mostram que a estrutura eletrônica deste centro, em ambas simetrias, não pode ser descrita pelo modelo de LW [55], já que os níveis  $3d$ , relacionados ao níquel, permanecem totalmente ocupados e ressonantes na banda de valência, empurrando um estado do topo desta banda para o *gap*, com 5% de caráter  $3d$  na esfera de níquel. Na simetria trigonal, o topo da banda de valência do cristal de diamante se desdobra em um estado com representação irreduzível  $a_1$ , ressonante na banda de valência, e um estado com representação irreduzível  $e$ , preenchido por três elétrons, dentro do *gap*. Na simetria  $C_{1h}$ , o estado  $e$  se desdobra nos estados  $a'$  e  $a''$ . Finalmente, a impureza em estado de carga duas vezes positiva, ( $\text{Ni}_i^{2+}$ ), é estável na simetria trigonal, com spin  $S = 1$  e, também neste caso, o nível do *gap* está associado à um orbital do tipo topo de banda de valência, com 7% de caráter  $3d$  na esfera de Ni.

Estes resultados estão resumidos na tabela 4.4, onde também são apresen-

Tabela 4.4: Ni intersticial isolado em diamante: simetria, spin (S), estado fundamental de multiplete ( $^{2S+1}\Gamma$ ), energias de formação ( $E_f$ ) e de transição ( $E_t$ , dada em relação ao topo da banda de valência  $\varepsilon_v$ ).  $\epsilon_F$  é energia de Fermi. A tabela também apresenta os parâmetros hiperfinos  $A_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ , em MHz, no núcleo  $^{61}\text{Ni}$ . A estimativa dos erros nos valores das energias e dos campos hiperfinos, devida a aproximações teóricas e truncamentos numéricos, é de  $\sim 0,2$  eV e  $\sim 5$  MHz, respectivamente.

Centro	Sim.	S	$^{2S+1}\Gamma$	$E_f$	$E_t$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
$\text{Ni}_i^{2+}$	$C_{3v}$	1	$^3A$	$15,5 + 2\epsilon_F$	$0,6 (2 + /+)$	32	2	2
$\text{Ni}_i^{+*}$	$C_{3v}$	1/2	$^2E$	$16,3 + \epsilon_F$		29	15	15
$\text{Ni}_i^+$	$C_{1h}$	1/2	$^2A$	$16,1 + \epsilon_F$	$1,1 (+/0)$	66	19	17
$\text{Ni}_i^0$	$T_d$	0	$^1A_1$	17,2		–	–	–

tadas as energias de formação e transição, assim como os campos hiperfinos no núcleo de  $^{61}\text{Ni}$ , onde utilizamos o valor  $g_e = 2$  para o fator giromagnético eletrônico.

De acordo com os resultados apresentados na tabela 4.4, as energias de formação do centro de níquel intersticial, nos vários estados de carga, são consideravelmente maiores que as dos centros de Ni substitucional (tabela 4.2), nos mesmos estados de carga. Este mesmo comportamento tem sido observado para impurezas de metais de transição em semicondutores que apresentam pequeno parâmetro de rede, tais como diamante [10], carbetto de silício [70] e nitreto de boro [71]. No entanto, apesar deste fato sugerir uma predominância de impurezas de metal de transição em sítios substitucionais,

as condições de crescimento de diamante sintético, pelo método HPHT, podem levar à formação de impurezas intersticiais. Em relação aos estados de transição, podemos perceber que se localizam na metade inferior do *gap* para os centros isolados intersticiais, enquanto que para os centros isolados substitucionais (tabela 4.2) elas estão localizadas na metade superior do *gap*.

Um dos modelos microscópicos propostos para o centro NIRIM-2, tabela 4.1, é o de uma impureza de níquel intersticial com uma vacância de carbono nas proximidades [11]. Investigamos, teoricamente, esta estrutura, considerando a vacância de carbono como vizinha mais próxima do átomo intersticial de Ni, na rede do diamante. No entanto, os resultados mostraram que esta configuração é instável [10], pois iniciando as simulações com esta estrutura, o átomo de níquel migra para perto do sítio vacante, tornando-se uma impureza substitucional, em simetria trigonal, reproduzindo os resultados encontrados para o centro  $\text{Ni}_s^+$  (tabela 4.2). Considerando os valores calculados para as energias de formação dos defeitos de  $\text{Ni}_s$  ( $\sim 6$  eV) e  $\text{Ni}_i$  ( $\sim 16$  eV), este resultado deveria ser esperado.

Inicialmente poderia ser sugerido que a impureza de  $\text{Ni}_i^+$  poderia explicar algumas propriedades do centro NIRIM-2 [10], quando na simetria  $C_{3v}$ , mas nossa estrutura totalmente relaxada para este centro apresenta, em relação à simetria trigonal, uma posterior pequena distorção ( $C_{1h}$ ), a qual não é consistente com a simetria trigonal do NIRIM-2. Na simetria  $C_{3v}$  o átomo

de níquel se desloca de  $0,28 \text{ \AA}$  na direção  $[111]$ , ficando à distância de  $1,70 \text{ \AA}$  de três dos seus primeiros vizinhos e de  $1,86 \text{ \AA}$  do outro. A quebra de simetria  $C_{3v} \rightarrow C_{1h}$  é pequena, deslocando de  $0,06 \text{ \AA}$  o átomo de níquel na direção de um de seus seis segundos vizinhos.

No entanto, devemos ressaltar que os resultados experimentais são sempre observados em amostras de diamante sintético crescido em setores  $\{111\}$  do cristal, o qual poderia favorecer a simetria trigonal do centro. Além disso, devemos considerar o fato que experimentos de espectroscopia óptica [54] atribuem ao centro NIRIM-2 uma ZPL com valor  $1,4008 \text{ eV}$ . Dos resultados apresentados na figura 4.5, podemos observar que somente o centro em simetria  $C_{1h}$  poderia ser comparado com estas observações, pois a diferença de energia entre os estados  $a''_{\downarrow}$  e  $a'_{\downarrow}$ , localizados no *gap* do material, é de aproximadamente  $1,3 \text{ eV}$ , que se compara muito bem com o valor obtido experimentalmente. Devemos, no entanto, ressaltar que o cálculo da diferença entre os autovalores é estimado, uma vez que as transições ópticas de ZPL devem estar associadas à diferença das energias entre os estados de multipletto excitado e fundamental. No caso deste centro, como os níveis do *gap*, associados ao centro, são estados delocalizados, acreditamos que correções de multipletto sejam pequenas. No entanto, existe uma outra proposta, na literatura, para descrever o centro NIRIM-2, associada a um complexo de Ni e boro (tabela 4.1). Portanto, apesar de não podermos, neste ponto, descar-

tar totalmente a possibilidade do centro de  $\text{Ni}_i^+$  ser o modelo microscópico para NIRIM-2, continuemos com a apresentação dos resultados dos outros complexos estudados.

## 4.4 Impurezas complexas de níquel

### 4.4.1 Centros Ni-divacância

Como discutido no início deste capítulo, o modelo de LW tem sido utilizado na tentativa de se encontrar modelos microscópicos para explicar resultados experimentais obtidos através de EPR. No entanto, nossos resultados para a estrutura eletrônica dos centros de níquel no centro de uma divacância mostram que ela não pode ser descrita pelo modelo de LW, como foi sugerido por Nadolinny *et al.* [13]. Contrariamente, nossos resultados indicam que as propriedades eletrônicas deste centros estão associadas a orbitais flutuantes da divacância, os quais aparecem no *gap* do material e próximos ao topo da banda de valência, enquanto os orbitais relacionados ao níquel permanecem ressonantes nesta e totalmente ocupados.

De nossos resultados para a estrutura eletrônica destes centros, podemos dizer que ela é muito bem descrita pela teoria do campo cristalino ligante, na qual os níveis eletrônicos podem ser interpretados como resultado de uma interação entre os estados da divacância e aqueles do átomo de níquel. Este modelo está mostrado na figura 4.6.

A estrutura do estado fundamental eletrônico de uma divacância em diamante, na simetria  $D_{3d}$ , apresenta a configuração eletrônica  $a_{2u}^2 a_{1g}^2 e_u^2 e_g^0$  (figura 4.6a). Nessa simetria, os níveis de energia do níquel se desdobram em  $2e_g + a_{1g}$  (figura 4.6c). Quando o átomo de níquel se localiza no centro de uma divacância, o nível de energia  $e_g$  interage fracamente com os níveis de energia associados aos orbitais flutuantes dos átomos primeiros vizinhos da divacância, deixando um nível preenchido  $t_{2g}$  ( $e_g + a_{1g}$ ), localizado dentro da banda de valência. Por outro lado, os níveis  $e_g$  do níquel interagem com os níveis  $e_g$  da divacância que se encontram no *gap*, induzindo um nível ligante  $e_g$  na banda de valência e um anti-ligante  $e_g$  desocupado no *gap*.

Na figura 4.7 apresentamos a estrutura eletrônica da impureza de níquel no centro de uma divacância, em vários estados de carga. Os centros  $(VNiV)^+$  e  $(VNiV)^-$  apresentam simetria pontual  $C_{2h}$  e spin  $S = 1/2$ . Nos estados de carga neutro e duplamente negativo o centro tem simetria  $D_{3d}$  e spin  $S = 1$  e  $S = 0$ , respectivamente. As estruturas eletrônicas dos centros não podem ser associadas à configuração eletrônica  $t_2^5 e^0$  do Ni, como sugerido por Nadolinny e colaboradores [13]. Ao invés, nossos resultados mostram que as propriedades paramagnéticas dos centros  $VNiV$  estão associadas a orbitais do tipo divacância e que os orbitais relacionados com o Ni permanecem ressonantes e inertes na banda de valência. Desse modo, os sinais de EPR viriam dos orbitais flutuantes dos átomos de carbono da divacância. Estes resulta-

dos estão resumidos na tabela 4.5, juntamente com os valores das energias de formação e transição e dos parâmetros hiperfinos no núcleo de  $^{61}\text{Ni}$ , onde utilizamos para o fator giromagnético eletrônico o valor  $g_e = 2$ .

Tabela 4.5: Complexo Ni-divacância em diamante: simetria, spin (S), estado fundamental de multiplete ( $^{2S+1}\Gamma$ ), energias de formação ( $E_f$ ) e de transição ( $E_t$  com relação ao topo da banda de valência  $\varepsilon_v$ ).  $\epsilon_F$  é energia de Fermi. Os parâmetros hiperfinos ( $A_i$ , com  $i = 1, 2, 3$ ), no núcleo de  $^{61}\text{Ni}$ , também estão apresentados, em MHz.

Centro	Sim.	S	$^{2S+1}\Gamma$	$E_f$	$E_t$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
$(\text{VNiV})^+$	$C_{2h}$	1/2	$^2A$	$5,2 + \epsilon_F$	0,2 (+/0)	51	17	14
$(\text{VNiV})^0$	$D_{3d}$	1	$^3A_{2u}$	5,4		6	33	33
$(\text{VNiV})^-$	$C_{2h}$	1/2	$^2A$	$6,1 - \epsilon_F$	0,7 (0/-)	18	-52	-22
$(\text{VNiV})^{2-}$	$D_{3d}$	0	$^1A$	$7,3 - 2\epsilon_F$	1,2 (-/2-)	-	-	-

Na tabela 4.6, apresentamos os parâmetros hiperfinos nos núcleos de  $^{13}\text{C}$ , primeiros vizinhos do Ni nos complexos  $\text{VNiV}$  em diamante. Para os centros com simetria  $C_{2h}$ , os primeiros vizinhos não são todos equivalentes, formando duas classes rotuladas por  $C_{3,4,5,6}$  e  $C_{1,2}$ , de acordo com a figura 4.2.

As energias de formação dos centros  $\text{VNiV}$  são menores que para os centros  $\text{Ni}_s$  (tabela 4.2), mostrando que os complexos Ni-divacância são mais estáveis. O centro no estado de carga negativo tem spin 1/2, totalmente consistente com os dados experimentais de EPR do centro NE4 (tabela 4.1). Entretanto, os parâmetros hiperfinos do Ni e dos átomos de C vizinhos,

Tabela 4.6: Parâmetros hiperfinos nos núcleos de  $^{13}\text{C}$ , primeiros vizinhos do níquel, para os centros  $\text{VNiV}$  em diamante, em unidades de MHz.

Centro	Sim.	$\text{C}_{3,4,5,6}$		$\text{C}_{1,2}$	
		$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$	$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$
$(\text{VNiV})^+$	$\text{C}_{2h}$	-2	-22	-133	-55
$(\text{VNiV})^0$	$\text{D}_{3d}$	134	60	134	60
$(\text{VNiV})^-$	$\text{C}_{2h}$	-100	-55	0	0

não foram resolvidos experimentalmente. Encontramos, nos núcleos de  $^{13}\text{C}$  primeiros vizinhos do Ni, os valores  $A_{\parallel} = -100$  MHz,  $A_{\perp} = -55$  MHz. O centro  $\text{VNiV}$ , no estado de carga neutro tem spin  $S = 1$ , consistente com o modelo microscópico sugerido para explicar medidas ópticas e de EPR em diamante CVD recozido (tabela 4.1). No entanto, nossos resultados mostram que o centro mantém a simetria  $\text{D}_{3d}$ , enquanto a sugestão experimental é que o centro tem simetria  $\text{C}_{2h}$ . Nosso resultado para o valor do parâmetro hiperfino na direção perpendicular ( $A_{\perp}$ ), nos átomos de carbono primeiros vizinhos do Ni, é 60 MHz, em concordância com o valor experimental de 79 MHz [60], pois são da mesma ordem de grandeza.

#### 4.4.2 Centros Ni-B

Nesta seção consideramos os complexos que envolvem uma impureza de níquel substitucional ou intersticial emparelhada com uma impureza aceita-

dora de boro. Para melhor caracterizar as várias configurações estudadas apresentamos, na figura 4.8, a rede do diamante no plano  $(1\bar{1}0)$ , mostrando os sítios onde as impurezas podem ser colocadas, no início de cada simulação. No entanto, todas as posições atômicas foram relaxadas, tal que a configuração final pode não corresponder, necessariamente, com a imagem apresentada na figura.

### Níquel intersticial-Boro substitucional

Para os pares níquel intersticial-boro substitucional, foram consideradas três configurações, de acordo com a figura 4.8: o par  $Ni_iB_s$ , com os átomos de Ni e B nos sítios 6 e 1; o par  $Ni_iCB_s$  com o Ni e o B nos sítios 6 e 4 e  $Ni_i \otimes B_s$  com o Ni e o B nos sítios 7 e 1, respectivamente.

Apresentamos na tabela 4.7 as propriedades dos pares Ni-B para todas as configurações estruturais descritas acima, assim como as energias de formação e transição e os parâmetros hiperfinos no núcleo de  $^{61}Ni$ , onde utilizamos para o fator giromagnético eletrônico o valor  $g_e = 2$ .

As energias de formação destes pares são comparáveis àquelas dos centros isolados de  $Ni_i$  (tabela 4.4). Os centros  $Ni_iB_s$ , nos estados de carga positivo e negativo, são estáveis em simetria trigonal, apresentando spin  $S = 1$  e  $S = 0$ , respectivamente. No estado de carga neutro, o centro, quando na simetria trigonal, apresenta um estado fundamental degenerado  ${}^2E$ , sendo

Tabela 4.7: Complexos níquel intersticial-boro substitucional em diamante: simetria, spin ( $S$ ), energias de formação ( $E_f$ ) e transição ( $E_t$ ), dada em relação ao topo da banda de valência  $\varepsilon_v$ .  $\epsilon_F$  é energia de Fermi. A tabela também apresenta os parâmetros hiperfinos (em MHz) no núcleo do  $^{61}\text{Ni}$  ( $A_i$ ) e no núcleo do  $^{11}\text{B}$  ( $A_{iso}$ ).

Centro	Sim.	$S$	$E_f$	$E_t$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_{iso}$
$(\text{Ni}_i\text{B}_s)^+$	$C_{3v}$	1	$14,8 + \epsilon_F$	1,1 (+/0)	-7	-35	-35	-1
$(\text{Ni}_i\text{B}_s)^{0*}$	$C_{3v}$	1/2	16,1		76	-62	-62	-22
$(\text{Ni}_i\text{B}_s)^0$	$C_1$	1/2	15,9		40	-56	-27	-22
$(\text{Ni}_i\text{B}_s)^-$	$C_{3v}$	0	$17,3 - \epsilon_F$	1,4 (0/-)	-	-	-	-
$(\text{Ni}_i\text{CB}_s)^+$	$C_{3v}$	0	$15,4 + \epsilon_F$	1,8 (+/0)	-	-	-	-
$(\text{Ni}_i\text{CB}_s)^0$	$C_{3v}$	1/2	17,2		21	-14	-14	1
$(\text{Ni}_i\text{CB}_s)^-$	$C_{3v}$	0	$18,2 - \epsilon_F$	1,4 (+/-)	-	-	-	-
$(\text{Ni}_i\otimes\text{B}_s)^+$	$C_{3v}$	1	$15,9 + \epsilon_F$	0,5 (+/0)	7	-17	-17	4
$(\text{Ni}_i\otimes\text{B}_s)^0$	$C_1$	1/2	16,4		-5	50	46	1
$(\text{Ni}_i\otimes\text{B}_s)^-$	$C_{3v}$	0	$17,9 - \epsilon_F$	1,5 (0/-)	-	-	-	-

instável nesta simetria. Relaxando as condições de contorno da simetria, o centro relaxa para um estado sem nenhuma simetria pontual, mantendo o spin  $S = 1/2$ . O centro  $(\text{Ni}_i\text{CB}_s)$ , nos três estados de carga, apresenta simetria  $C_{3v}$ , mas somente o estado de carga neutro é paramagnético, com spin  $S = 1/2$ . O centro  $\text{Ni}_i\otimes\text{B}_s$ , nos três estados de carga, apresenta resultados similares aos do centro  $\text{Ni}_i\text{B}_s$ , em termos de simetria e spin, mas energias de formação um pouco maiores.

Na figura 4.9 apresentamos os autovalores de energia, no *gap* do dia-

mante, dos complexos  $\text{Ni}_i\text{B}_s$ ,  $\text{Ni}_i\text{CB}_s$  e  $\text{Ni}_i\otimes\text{B}_s$ , nos estados de carga negativo e positivo. Comparando as estruturas dos três centros podemos perceber que as características dos níveis mais altos ocupados são diferentes. Para os centros  $\text{Ni}_i\text{B}_s$ , os elétrons que populam o estado mais alto estão essencialmente relacionados ao orbital  $3d$  do Ni, enquanto que para os pares  $\text{Ni}_i\otimes\text{B}_s$  eles são essencialmente delocalizados, semelhante ao comportamento apresentado pelo centro isolado de  $\text{Ni}_i^+$ , discutido anteriormente. No caso dos pares  $\text{Ni}_i\text{CB}_s$ , esta característica depende do estado de carga, ou seja, se positivo, os elétrons que populam o estado mais alto estão relacionados ao orbital  $3d$  do Ni e, se negativo, eles são delocalizados.

Vale a pena, neste momento, fazer uma comparação entre as estruturas eletrônicas dos centros de  $\text{Ni}_i$  isolado e dos pares Ni-B, para tentar entender o papel do aceitador, na estrutura eletrônica dos pares.

Iniciando com o par  $\text{Ni}_i\text{B}_s$ , apresentamos nas figuras 4.10b e 4.10c os níveis de energia induzidos pelas impurezas, na região do *gap*, para os centros de  $\text{Ni}_i^+$  e  $(\text{Ni}_i\text{B}_s)^0$ , respectivamente, pois ambos os sistemas apresentam o mesmo número total de elétrons. Para facilitar a análise, as estruturas de ambos centros estão mostradas em simetria trigonal. No entanto, a análise que se segue permanece válida para estes sistemas mesmo em simetrias mais baixas. Comparando as estruturas eletrônicas destes dois centros, podemos perceber que as características dos níveis mais altos ocupados são totalmente

diferentes. Para a impureza isolada positiva, o elétron que popula o estado mais alto é essencialmente delocalizado, enquanto que para o par  $(\text{Ni}_i\text{B}_s)^0$  ele está relacionado com o Ni. Estes aspectos tem conseqüências muito importantes nas propriedades magnéticas e eletrônicas destes centros. Estas características podem, também, ser observadas na figura 4.11, que mostra a distribuição de carga do nível de energia mais alto populado para ambos centros.

Esta figura mostra que para o centro  $\text{Ni}_i^+$ , este nível mais alto tem um caráter ligante, com uma grande concentração de carga nos átomos de carbono do cristal hospedeiro, típico de um orbital de topo da banda de valência. Contrariamente, para o par  $(\text{Ni}_i\text{B}_s)^0$ , este nível é tipicamente um orbital anti-ligante de simetria  $e$  do orbital  $3d$  do Ni, sem ligação entre as impurezas de Ni e B. Por uma questão de completeza, os resultados para os centros de  $\text{Ni}_i^0$  e  $(\text{Ni}_i\text{B}_s)^+$ , figuras 4.10a e 4.10d também estão mostrados. As características do primeiro par são muito semelhantes àquelas observadas para o par  $(\text{Ni}_i\text{B}_s)^-$ , mostradas na figura 4.9d. Para os pares  $\text{Ni}_i\text{B}_s$ , em todos os estados de carga, o papel do boro é ligar-se com os átomos de carbono do cristal hospedeiro e não com o Ni, fazendo com que os estados responsáveis pelas propriedades do centro passem a estar associados a orbitais com caráter  $3d$  do Ni. Ao substituir um dos primeiros vizinhos do Ni por um átomo de boro, este perturba o topo da faixa de valência, deixando-a com um buraco,

o qual é preenchido por um dos elétrons do Ni, fazendo com que os níveis anti-ligantes do Ni passam a ser os mais alto ocupados.

No caso dos pares  $\text{Ni}_i \otimes \text{B}_s$ , como a distância entre os átomos de B e Ni é grande, comparada com a distância C-C na rede do diamante, a impureza de Ni intersticial tem seus estados pouco afetados pela presença do aceitador, mostrando características de centros delocalizados, semelhante à impureza isolada de  $\text{Ni}_i^+$ . No caso dos pares  $\text{Ni}_i \text{CB}_s$ , os átomos de Ni e B compartilham um átomo de carbono como primeiro vizinho e a interação entre as impurezas depende do estado de carga, sendo que o único centro paramagnético,  $(\text{Ni}_i \text{CB}_s)^0$ , o nível mais alto ocupado tem caráter delocalizado.

Outra proposta para o centro de NIRIM-2 (tabela 4.1), é o centro  $(\text{Ni}_i \text{CB}_s)^0$ . Nossos resultados, para este centro, em termos de spin e de simetria, estão consistentes com o modelo, sugerindo que esta estrutura pode caracterizar melhor este centro do que a impureza isolada de  $\text{Ni}_i^+$ , como analisado na seção 4.3.2. No entanto, não podemos comparar nossos resultados para o centro  $(\text{Ni}_i \text{CB}_s)^0$  com os resultados de espectroscopia óptica [54], que atribuem ao centro NIRIM-2 uma ZPL com valor 1,4008 eV. Isto porque, neste caso, nossos resultados mostram que os níveis de energia situados no *gap*, associados ao centro, são níveis relacionados ao orbital  $3d$  do Ni e correções de multipletto são importantes no cálculo da diferença de energia entre os estados de multipletto excitado e fundamental.

Portanto, enquanto o par de impurezas apresenta spin e simetria compatíveis com as observações experimentais para o centro NIRIM-2, a impureza isolada de  $\text{Ni}_i^+$  não apresenta simetria compatível. Assim, ainda não podemos descartar nenhum dos modelos. Uma maneira de distinguir qual dos dois modelos poderia ser o correto, seria obter experimentalmente as propriedades hiperfinas no núcleo de níquel, comparando com nossas previsões e, mais ainda, tentar encontrar evidências das linhas espectrais do B nos experimentos.

Um dos modelos microscópicos propostos para o centro NOL1, tabela 4.1, é o de uma impureza complexa  $(\text{Ni}_i\text{B}_s)^+$  em simetria trigonal e spin  $S = 1$ . Nossos resultados, em termos de spin e simetria são totalmente consistentes com este modelo. No entanto, as linhas de EPR não estão resolvidas, não permitindo uma comparação de nossos cálculos, dos parâmetros hiperfinos, com dados experimentais. Além disso, existe outra proposta para o centro NOL1, associado ao par  $\text{Ni}_s\text{B}_s$ . Na próxima seção apresentaremos nossos resultados para estes centros, onde, então, voltaremos a discutir este centro.

### **Níquel substitucional-Boro substitucional**

Para o par de impurezas de níquel substitucional-boro substitucional, consideramos duas configurações estruturais, de acordo com a figura 4.8: o par  $\text{Ni}_s\text{B}_s$  é formado por uma impureza de Ni no sítio 3 e uma de B no sítio 4;

o par  $\text{Ni}_s \otimes \text{B}_s$  é formado por uma impureza de Ni no sítio 1 e uma de B no sítio 5. A figura 4.12 apresenta os autovalores de energia destes pares, em vários estados de carga.

Em estado de carga positivo, ambos centros são diamagnéticos, têm simetria  $C_{3v}$  e apresentam níveis de energia desocupados, no *gap*. Em estado de carga neutro, os pares apresentam spin  $S = 1/2$ , mas com diferentes simetrias:  $C_1$  para o centro  $(\text{Ni}_s\text{B}_s)^0$  e  $C_{3v}$  para o centro  $(\text{Ni}_s \otimes \text{B}_s)^0$ . No estado de carga negativo, ambos centros tem spin  $S = 1$ , onde o centro  $(\text{Ni}_s\text{B}_s)^-$  apresenta uma simetria  $C_{3v}$  e o centro  $(\text{Ni}_s \otimes \text{B}_s)^-$  não tem simetria pontual ( $C_1$ ). Estes resultados estão resumidos na tabela 4.8, onde são apresentadas, também, as energias de formação e transição, assim como os parâmetros hiperfinos no núcleo de  $^{61}\text{Ni}$ .

As energias de formação destes pares são comparáveis àquelas dos centros isolados de  $\text{Ni}_s$  (tabela 4.2). As estruturas eletrônicas dos centros  $\text{Ni}_s \otimes \text{B}_s$ , em todos os estados de carga, apresentam níveis no *gap* que podem muito bem ser descritos pelo modelo da vacância. Comparando estes resultados com aqueles apresentados na figura 4.4, para os centros isolados de Ni substitucional, podemos perceber que, como a distância entre os átomos de B e Ni do par é grande, comparada com a distância C-C na rede do diamante, a presença do aceitador não afeta os níveis da impureza de Ni substitucional. A substituição de um dos vizinhos do Ni, por um átomo de boro, deixa um buraco no topo

Tabela 4.8: Complexos níquel substitucional-boro substitucional em diamante: simetria, spin (S), estado fundamental de multiplete ( $^{2S+1}\Gamma$ ), energias de formação ( $E_f$ ) e transição ( $E_t$ , em relação ao topo da banda de valência  $\varepsilon_v$ ).  $\epsilon_F$  é energia de Fermi. A tabela também apresenta os parâmetros hiperfinos (em MHz) no núcleo do  $^{61}\text{Ni}$  ( $A_i$ ) e no núcleo do  $^{11}\text{B}$  ( $A_{iso}$ ).

Centro	Sim.	S	$E_f$	$E_t$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_{iso}$
$(\text{Ni}_s\text{B}_s)^+$	$C_{3v}$	0	$3,5 + \epsilon_F$	2,6 (+/0)	–	–	–	–
$(\text{Ni}_s\text{B}_s)^0$	$C_1$	1/2	6,1		-99	55	-32	5
$(\text{Ni}_s\text{B}_s)^-$	$C_{3v}$	1	$9,0 - \epsilon_F$	2,9 (0/–)	85	1	1	5
$(\text{Ni}_s \otimes \text{B}_s)^+$	$C_{3v}$	0	$4,7 + \epsilon_F$	2,1 (+/0)	–	–	–	–
$(\text{Ni}_s \otimes \text{B}_s)^0$	$C_{3v}$	1/2	6,8		-120	48	48	-47
$(\text{Ni}_s \otimes \text{B}_s)^-$	$C_1$	1	$9,2 - \epsilon_F$	2,4 (0/–)	42	18	8	-14

da banda de valência, o qual é preenchido por um dos elétrons do Ni. Assim, por exemplo, devemos comparar a estrutura eletrônica do par, em estado de carga neutro, com o do  $\text{Ni}_s$  isolado em estado de carga positivo (figura 4.4), que apresentam o mesmo número total de elétrons. Uma comparação dos valores dos campos hiperfinos, no núcleo de  $^{61}\text{Ni}$ , destes pares (tabela 4.8) e dos centros isolados (tabela 4.2), mostram que eles são muito semelhantes, corroborando a interpretação de que nos pares  $\text{Ni}_s \otimes \text{B}_s$ , a interação entre as impurezas é muito pequena.

Analisando os centros  $\text{Ni}_s\text{B}_s$ , podemos perceber que o campo cristalino trigonal é mais forte que no caso dos centros  $\text{Ni}_s \otimes \text{B}_s$ , mostrando uma maior interação entre os átomos do par, apesar de os níveis de energia mais altos

populados continuarem a ser do tipo vacância. Entretanto, o ordenamento dos níveis de energia é invertido, com  $e$  abaixo de  $a_1$ , para todos os estados de carga.

A configuração  $(\text{Ni}_s\text{B}_s)^+$  foi proposta como modelo microscópico para explicar os resultados do NOL1 (tabela 4.1). Nossos resultados mostram que este centro é diamagnético e não poderia explicar os resultados experimentais. Por outro lado, o mesmo centro em estado de carga negativo,  $(\text{Ni}_s\text{B}_s)^-$ , é totalmente consistente com estes resultados. Entretanto, apesar deste centro ter sido observado em amostras de diamante altamente dopadas com boro, nossos resultados indicam que o níquel nas configurações isoladas  $\text{Ni}_s^{2-}$  ou  $\text{Ni}_i^{2+}$ , são também consistentes com os resultados experimentais em termos de simetria e spin. No caso do  $\text{Ni}_i^{2+}$ , a alta concentração de boro poderia ter o papel de fixar o nível de Fermi perto do topo da banda de valência permitindo que o estado de carga 2+ fosse acessível, e não formar um complexo com o Ni.

### 4.4.3 Centros Ni-N

Para finalizar nossa investigação de centros relacionados ao Ni, estudamos os complexos formados pelas impurezas de níquel e de nitrogênio em diamante. Tais complexos podem ser formados como resultado do aquecimento das amostras a altas temperaturas, na qual o nitrogênio torna-se uma im-

pureza móvel e assim facilita o emparelhamento com a impureza de níquel. Nós consideramos a impureza de níquel tanto em sítios intersticiais como substitucionais. De acordo com a figura 4.8, o centro  $Ni_iN_s$  é formado colocando os átomos de Ni e N nos sítios 6 e 1, respectivamente, e no caso do centro  $Ni_sN_s$ , o Ni e o N estão nos sítios 3 e 4. A tabela 4.9 apresenta os resultados para os centros de Ni substitucional-N substitucional e Ni intersticial-N substitucional, onde são apresentadas a simetria, o spin, os estados fundamentais de multipletto, as energias de formação e transição e os parâmetros hiperfinos nos núcleos de  $^{61}Ni$  e  $^{14}N$ , onde utilizamos para o fator giromagnético eletrônico o valor  $g_e = 2$ .

Tabela 4.9: Complexos níquel-nitrogênio em diamante: simetria, spin (S), estado fundamental de multipletto ( $^{2S+1}\Gamma$ ), energias de formação ( $E_f$ ) e transição ( $E_t$ , em relação ao topo da banda de valência  $\varepsilon_v$ ).  $\epsilon_F$  é energia de Fermi. A tabela também apresenta os parâmetros hiperfinos (em MHz) no núcleo do  $^{61}Ni$  ( $A_i$ ) e no núcleo do  $^{14}N$  ( $A_{iso}$ ).

Centro	Sim.	S	$E_f$	$E_t$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_{iso}$
$(Ni_iN_s)^+$	$C_{3v}$	0	$15,8 + \epsilon_F$	3,2 (+/0)	–	–	–	–
$(Ni_iN_s)^0$	$C_{3v}$	1/2	19,0		82	14	14	430
$(Ni_iN_s)^-$	$C_{3v}$	0	$22,5 - \epsilon_F$	3,5 (0/–)	–	–	–	–
$(Ni_sN_s)^+$	$C_{3v}$	0	$6,0 + \epsilon_F$	3,1 (+/0)	–	–	–	–
$(Ni_sN_s)^0$	$C_1$	1/2	9,1		-110	70	-30	2
$(Ni_sN_s)^-$	$C_{3v}$	1	$12,6 - \epsilon_F$	3,5 (0/–)	-58	2	2	2

Os centros  $Ni_iN_s$ , em todos os estados de carga, apresentam simetria

$C_{3v}$ , mas somente no estado de carga neutro o centro é paramagnético, com spin  $S = 1/2$ . Os centros  $Ni_sN_s$ , em estados de carga positivo e negativo, apresentam simetria  $C_{3v}$  e spin  $S = 1$  e  $S = 0$ , respectivamente. Por outro lado, no estado de carga neutro, o centro em simetria trigonal apresenta uma configuração degenerada  ${}^2E$ , levando a um abaixamento da simetria para  $C_1$ , com spin  $S = 1/2$ .

A figura 4.13 descreve a estrutura eletrônica dos complexos Ni-N como resultado de uma interação entre os autovalores de energia das impurezas isoladas de Ni substitucional ou intersticial e com do N substitucional.

Os estados eletrônicos do complexo  $(Ni_sN_s)^0$ , figura 4.13b, são formados pela interação dos níveis de energia da impureza de  $Ni_s^0$ , figura 4.13a, com os da impureza de  $N_s^0$ , figura 4.13c. Claramente, existe uma hibridização entre os estados  $3d$  relacionados ao  $Ni_s$  com os  $2p$  relacionados ao  $N_s$ . Este tipo de resultado indica uma interação covalente entre as duas impurezas [65,66]. Apesar desta hibridização, o último nível ocupado, com representação  $e$ , apresenta caráter  $3d$  do metal, dentro da esfera atômica. Por outro lado, para o complexo  $(Ni_iN_s)^0$ , figura 4.13d, a estrutura eletrônica apresenta uma fraca interação entre os estados das impurezas isoladas, figuras 4.13c e 4.13e, podendo ser razoavelmente descrita por um modelo iônico [74]. Neste caso, o nível mais alto ocupado apresenta distribuição de carga com caráter tanto de orbital  $3d$  do Ni como de orbital  $2p$  do N.

O par  $(\text{Ni}_s\text{N}_s)^-$  foi proposto como modelo microscópico para explicar o centro AB5 (tabela 4.1). Nossos resultados deste centro, tanto em relação à simetria como ao spin, são totalmente compatíveis com os dados experimentais.

## 4.5 Resumo e discussões

Nesta seção analisaremos globalmente nossos resultados, no contexto dos centros ativos relacionados ao Ni e identificados experimentalmente em diamante sintético, que estão resumidos, nesta seção, na tabela 4.10.

Em investigações anteriores, cujos resultados reportamos neste trabalho, havíamos encontrado que a configuração microscópica do níquel substitucional, em estado de carga negativo ( $\text{Ni}_s^-$ ), é consistente com as propriedades do centro W8 [9, 54], em termos da simetria, spin e parâmetros hiperfinos. Além disso, de acordo com esta tabela, propostas de modelos microscópicos foram feitas para os centros NIRIM, como impurezas relacionadas ao níquel intersticial. Nossos resultados [10], assim como uma re-interpretação de dados experimentais [12], levaram à conclusão que o centro NIRIM-1 deveria estar associado ao centro de níquel substitucional isolado, em estado de carga positivo ( $\text{Ni}_s^+$ ).

Para o centro NIRIM-2, uma comparação direta entre os resultados teóricos e experimentais é mais complicada. Um dos modelos microscópicos para o

Tabela 4.10: Dados experimentais de centros ativos relacionados ao átomo de níquel em diamante. A tabela apresenta simetria, spin (S) e modelos microscópicos, onde X representa uma espécie desconhecida (vacância ou impureza) e V representa vacância. Uma lista relevante, adicional, de centros ativos em diamante pode ser encontrada na referência [61].

Rótulo	Sim.	S	Modelo
W8	tetraédrica	3/2	$\text{Ni}_s^-$ <sup>(a)</sup>
NIRIM-1	trigonal (T < 25K)	1/2	$\text{Ni}_i^+$ <sup>(b)</sup> , $\text{Ni}_s^+$ <sup>(c),(d)</sup>
NIRIM-2	trigonal	1/2	$\text{Ni}_i^+ \text{-X}$ <sup>(b)</sup> , $\text{Ni}_i^+ \text{CB}_s^-$ <sup>(c)</sup>
NE4	trigonal	1/2	$(\text{VNiV})^-$ <sup>(e)</sup>
NE4*	monoclínica	1	$(\text{VNiV})^0$ <sup>(f)</sup>
NE1	monoclínica	1/2	$(\text{NVNiVN})^-$ <sup>(g)</sup>
NE8	monoclínica	1/2	$(\text{N}_2\text{VNiVN}_2)^+$ <sup>(g)</sup>
NOL1	trigonal	1	$\text{Ni}_s^+ \text{B}_s^0$ <sup>(c)</sup> , $\text{Ni}_i^{2+} \text{B}_s^-$ <sup>(g)</sup>
AB5	trigonal	1	$\text{Ni}_s^2 \text{-N}_s^+$ <sup>(h)</sup>

<sup>(a)</sup> Referência [9], <sup>(b)</sup> Referência [11], <sup>(c)</sup> Referência [12], <sup>(d)</sup> Referência [10],  
<sup>(e)</sup> Referência [13], <sup>(f)</sup> Referência [60], <sup>(g)</sup> Referência [14], <sup>(h)</sup> Referência [15].

centro NIRIM-2 é um níquel intersticial com uma vacância de carbono perto [11]. Nossa investigação teórica demonstrou que esta estrutura é instável [10], onde, neste caso, o níquel intersticial migra para perto do sítio da vacância, tornando-se uma impureza substitucional. Este resultado é esperado considerando-se as energias de formação dos defeitos, já que as energias de formação das impurezas de  $\text{Ni}_s$  são bem mais baixas que as das impurezas intersticiais. Inicialmente poderia ser sugerido que a impureza de ( $\text{Ni}_i^+$ ) poderia explicar algumas propriedades do centro NIRIM-2 [10], mas

nossa estrutura totalmente relaxada para este centro apresenta uma simetria  $C_1$ , a qual não é consistente com a simetria trigonal observada experimentalmente para o centro. Como estes resultados são sempre observados em amostras de diamante sintético crescido em setores  $\{111\}$  do cristal, a simetria trigonal poderia estar sendo favorecida. Além disso, experimentos de espectroscopia óptica [54] atribuem ao centro NIRIM-2 uma ZPL com valor 1,4008 eV, a qual compara muito bem com o valor de  $\sim 1,3$  eV que encontramos para o  $Ni_i^+$  em simetria  $C_{1h}$ . Existe uma outra proposta na literatura como modelo microscópico para descrever o centro NIRIM-2, associada ao complexo  $Ni_i^+CB_s^-$  <sup>(c)</sup> (tabela 4.10). Nossos resultados para este centro apresentam spin e simetria compatíveis com as observações experimentais para o centro NIRIM-2, mas não permitem uma comparação entre o valor experimental da ZPL, pois não foram feitas correções de multipletto, que são importantes para obter a diferença de energia entre os estados excitado e fundamental do centro. Desse modo, nossa investigação não permite, ainda, descartar nenhum dos modelos.

Em amostras altamente dopadas, outro centro tem sido associado com os pares níquel-boro: o centro NOL1, provavelmente o mesmo centro rotulado por NIRIM-5 [12, 13], que apresenta simetria trigonal e spin  $S = 1$ . Analisando nossos dados para o complexo  $(Ni_iB_s)^+$ , sugerido como modelo microscópico para este centro [13], com os dados experimentais, eles são total-

mente consistentes. De nossos resultados podemos sugerir que outro centro envolvendo níquel intersticial,  $(\text{Ni}_i\otimes\text{B}_s)^+$ , é também consistente com os resultados experimentais. Ambos centros envolvem impurezas de níquel intersticial e suas energias de formação são mais altas do que os centros envolvendo impurezas de níquel substitucional, sugerindo que, talvez, o centro NOL1 (ou NIRIM-5) poderia estar associado a um complexo Ni-B com uma impureza de níquel substitucional. Nossos resultados para o complexo  $(\text{Ni}_s\text{B}_s)^+$ , também sugerido para explicar o centro NOL1 [12], mostram que ele é diamagnético, o que não explicaria os resultados. Por outro lado, o mesmo centro, mas em estado de carga negativo  $(\text{Ni}_s\text{B}_s)^-$ , é totalmente consistente com os resultados experimentais. Apesar deste centro ter sido observado em amostras de diamante altamente dopadas com boro, nossos resultados indicam que a impureza de níquel nas configurações isoladas,  $\text{Ni}_s^{2-}$  ou  $\text{Ni}_i^{2+}$ , são também consistentes com os resultados experimentais. No caso do  $\text{Ni}_i^{2+}$ , a alta concentração de boro poderia ter o papel de fixar o nível de Fermi perto do topo da banda de valência, permitindo que o estado de carga 2+ do centro fosse acessível, ao invés de formar um complexo com o Ni.

Para descrever os centros NE4, foi sugerida a estrutura microscópica onde um íon de níquel se situa no centro de uma divacância, em estado de carga negativo  $(\text{VNiV})^-$  [13]. Nossos resultados, para esta configuração, mostram que o centro apresenta simetria trigonal e spin 1/2, ambos resultados consis-

tentes com os dados experimentais. O complexo  $VNiV$ , em estado de carga neutro, tem spin  $S=1$ . Esta estrutura microscópica foi sugerida para explicar algumas medidas ópticas e de EPR de um centro ativo encontrado em diamante CVD [60]. Nossos resultados confirmam esta sugestão, ainda que apontem uma simetria  $D_{3d}$  para ele, enquanto os resultados experimentais sugerem uma simetria  $C_{2h}$ . Adicionalmente, nossos cálculos dos parâmetros hiperfinos, nos núcleos de  $^{13}C$  primeiros vizinhos do Ni, dão o valor  $A_{\perp} = 60$  MHz, os quais comparam muito bem com os valores experimentais de 79 MHz [60].

Finalizando, os pares níquel-nitrogênio  $(Ni_sN_s)^-$  têm sido propostos como modelo microscópico para explicar o centro AB5 [15]. De todos os centros que envolvem níquel e nitrogênio, estudados neste trabalho, esta é a configuração mais consistente com os dados experimentais.

Resumindo, realizamos uma investigação teórica de vários centros relacionados ao Ni, em várias configurações microscópicas, que poderiam explicar os resultados experimentais de centros paramagnéticos em diamante sintético. Alguns modelos foram confirmados, outros foram propostos e alguns continuam controversos. Nosso estudo apresenta, ainda, os valores dos campos hiperfinos nos núcleos de  $^{61}Ni$ ,  $^{13}C$ ,  $^{11}B$  e  $^{14}N$ , os quais podem servir de guia, pois, naturalmente, um panorama mais claro dos modelos microscópicos, para os centros relacionados ao níquel em diamante, poderia ser

obtido se os resultados experimentais, para estes parâmetros, pudessem ser observados.

Podemos dizer, também, que este estudo mostrou que os centros, dependendo de suas configurações, não podem ser indiscriminadamente descritos pelo modelo de LW, mas que os modelos de campo ligante e/ou da vacância devem ser considerados.

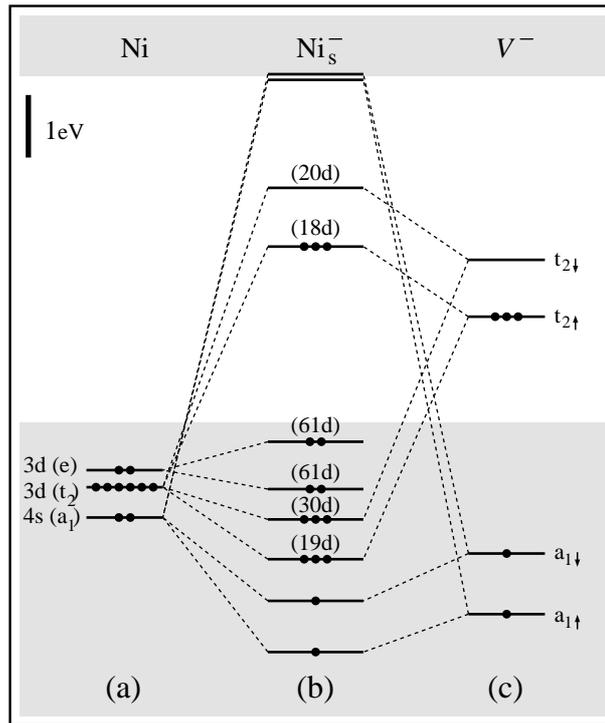


Figura 4.3: Estrutura eletrônica dos centros: (a) Ni atômico, (b)  $\text{Ni}_s^-$  e (c) vacância negativa; todos em simetria  $T_d$ . A estrutura do centro de níquel substitucional negativo (b) é descrita como uma interação entre os níveis da vacância negativa (c) e os estados atômicos do Ni ( $3d = t_2 + e$ ,  $4s = a_1$ ) (a). Os níveis com spin *up* (*down*) são dados pela setas  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ). Os círculos cheios representam o número de elétrons de cada nível eletrônico. O número entre parênteses indica a porcentagem de carga, com caráter  $3d$ , na esfera de Ni.

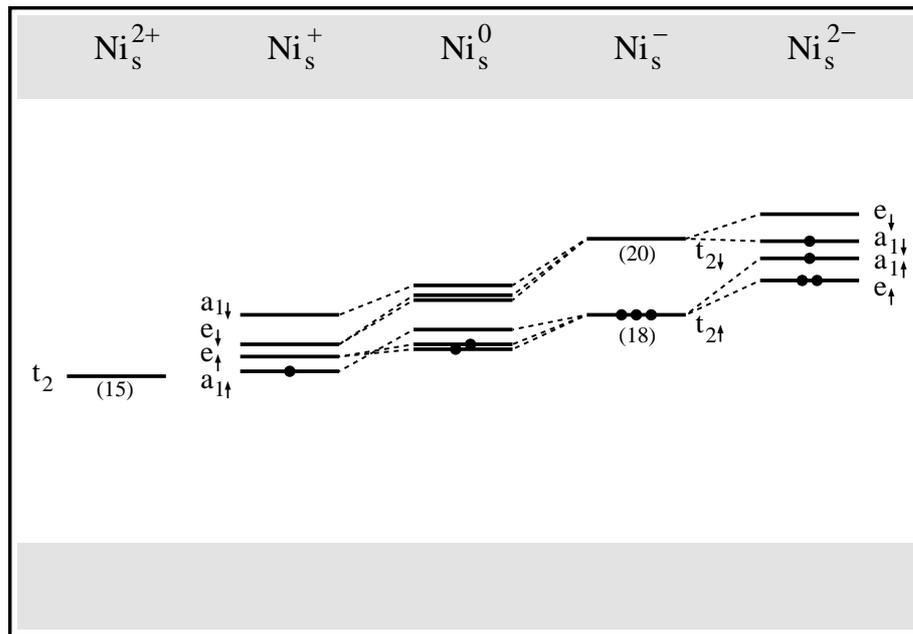


Figura 4.4: Autovalores de energia (ponto  $\Gamma$ ), que representam os níveis relacionados ao orbital  $3d$  do Ni, na região do *gap*, para a impureza substitucional isolada, em diferentes estados de carga. Os estados com spin *up* (*down*) são representados pelas setas  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ). A ocupação dos níveis é dada pelo número de círculos cheios. O número entre parênteses representa a porcentagem de de carga, com caráter  $3d$ , dentro da esfera de níquel.

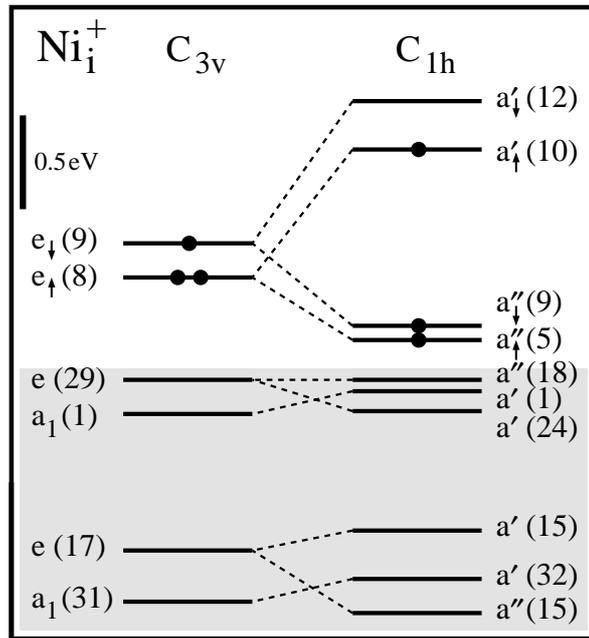


Figura 4.5: Autovalores de energia, no ponto  $\Gamma$ , relacionados aos orbitais  $3d$  do átomo de níquel, nas simetrias  $C_{3v}$  e  $C_{1h}$ , para o centro  $Ni_i^+$ . Níveis de energia com spin *up* e *down* são representados pelas setas  $\uparrow$  e  $\downarrow$ , respectivamente. A ocupação dos níveis do *gap* é dada pelo número de círculos cheios. O número entre parênteses representa a distribuição de carga, com caráter  $3d$ , dentro da esfera de Ni.

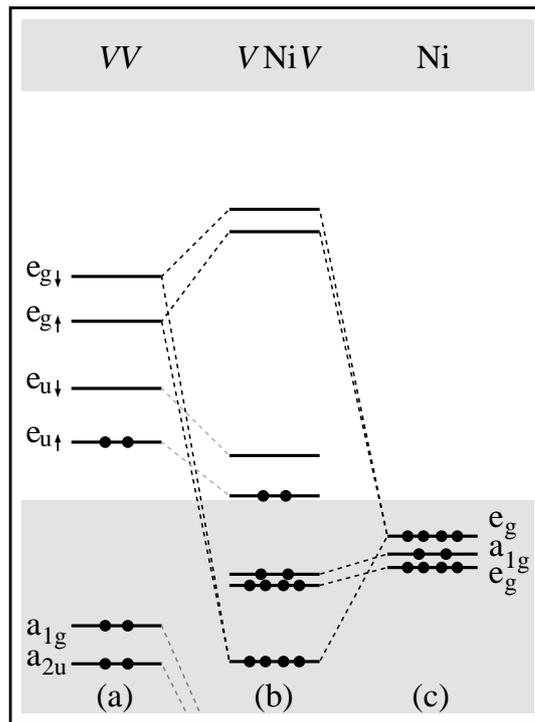


Figura 4.6: Estrutura eletrônica dos centros: (a)  $VV$ , (b)  $VNiV$  e (c) Ni atômico; todos em simetria  $D_{3d}$  e estado de carga neutro. A estrutura do complexo  $VNiV$  é descrita como uma interação entre os níveis da divacância neutra (a) e os estados atômicos do Ni ( $d = 2e_g + a_{1g}$ ) (c). Os níveis com spin *up* (*down*) são representados pela setas  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ). O número de círculos cheios representa a ocupação de cada nível eletrônico.

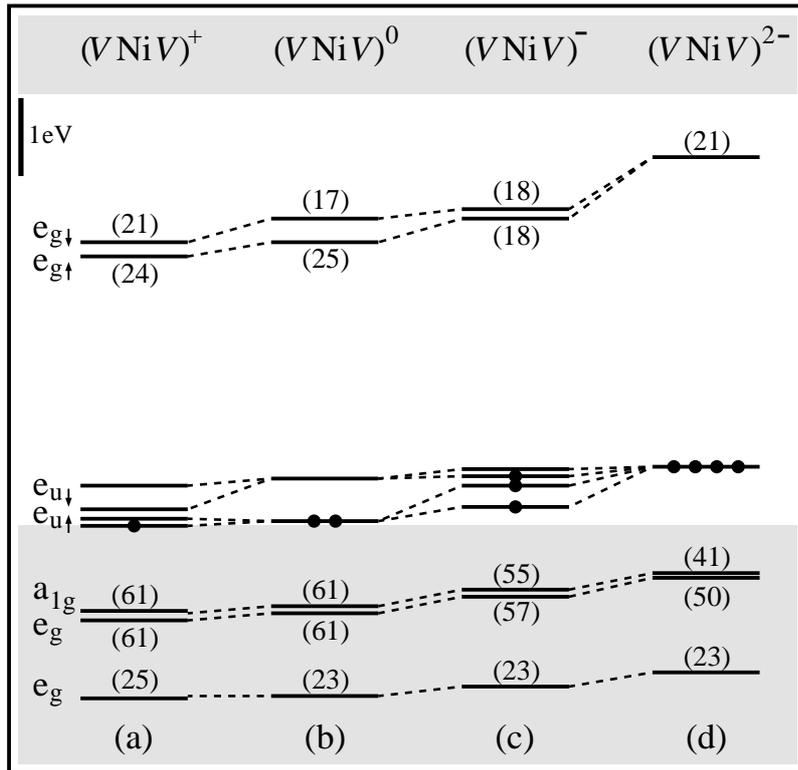


Figura 4.7: Autovalores de energia representando os níveis  $3d$  do níquel na região do *gap* para o centro Ni-divacância: (a)  $(VNiV)^+$ , (b)  $(VNiV)^0$ , (c)  $(VNiV)^+$  e (d)  $(VNiV)^{2-}$ . A ocupação dos níveis é dada pelo número de círculos cheios. O número entre parênteses indica a porcentagem de carga, com caráter  $3d$ , dentro da esfera de Ni. Os níveis com spin *up* e *down* são representados pelas setas  $\uparrow$  e  $\downarrow$ , respectivamente.

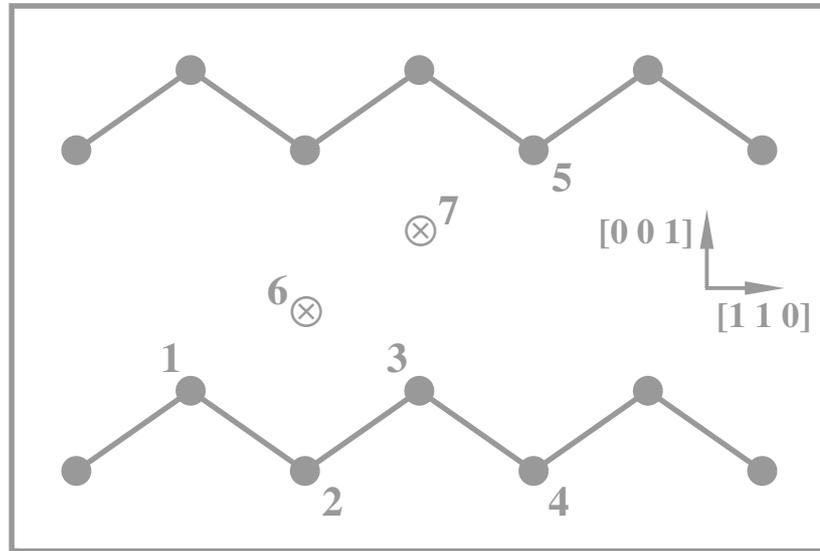


Figura 4.8: Representação esquemática da rede do diamante no plano  $(1\bar{1}0)$ . Os círculos representam átomos de carbono, onde os rótulos de 1 a 5 indicam os sítios substitucionais e os rótulos 6 e 7 ( $\otimes$ ) indicam os sítios intersticiais, na direção  $[111]$ , onde as impurezas podem ser colocadas.

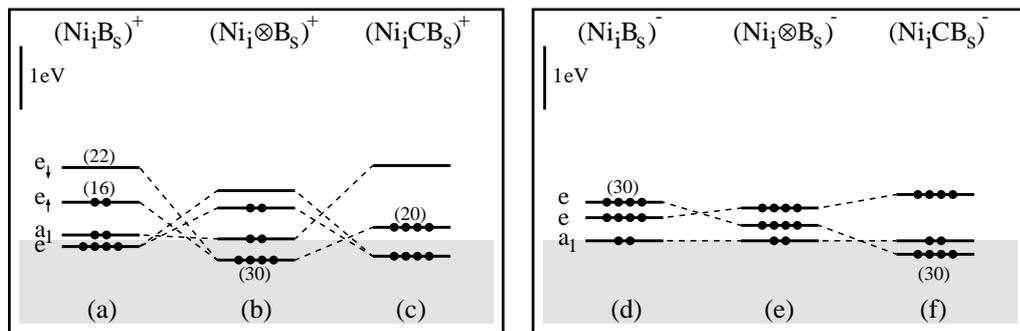


Figura 4.9: Autovalores de energia, na região do *gap*, para os complexos Ni intersticial-B substitucional. (a), (b) e (c) apresentam a tendência eletrônica dos centros, no estado de carga positiva e (d), (e) e (f) apresentam a tendência eletrônica dos centros no estado de carga negativo.

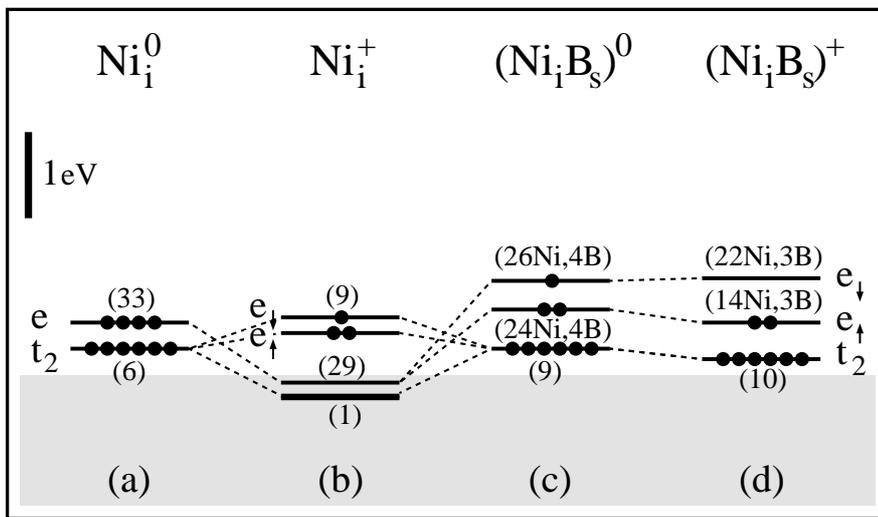


Figura 4.10: Autovalores de energia na região do *gap*: (a)  $\text{Ni}_i^0$ , (b)  $\text{Ni}_i^+$ , (c)  $(\text{Ni}_i\text{B}_s)^0$  e (d)  $(\text{Ni}_i\text{B}_s)^+$ . Os estados com spin up e down são representados pelas setas  $\uparrow$  e  $\downarrow$ , respectivamente. A ocupação dos níveis é dada pelo número de círculos cheios. Os números entre parênteses indicam a porcentagem de carga com caráter  $3d$  na esfera de Ni. Para os pares níquel-boro, é mostrada, também, a porcentagem de carga com caráter  $2p$  na esfera de B.

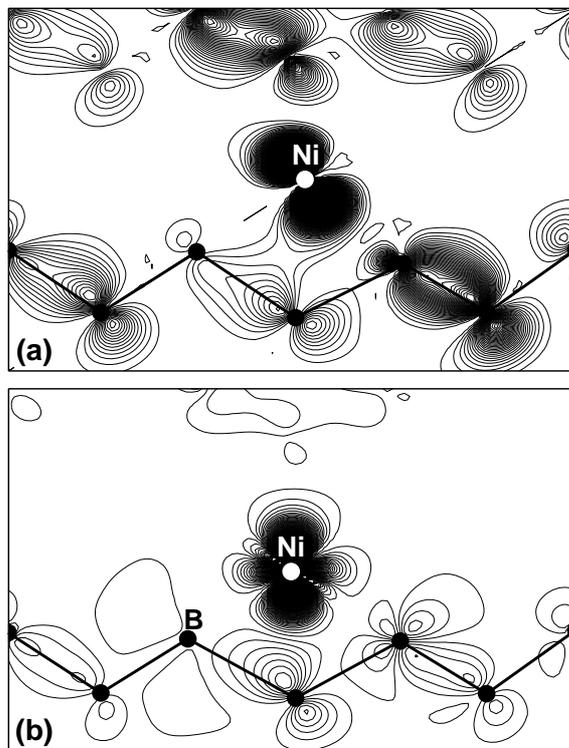


Figura 4.11: Distribuição de carga do nível de energia mais alto ocupado, na direção  $[1\bar{1}0]$ : (a)  $\text{Ni}_i^+$ , de acordo com a figura 4.10b e (b)  $(\text{Ni}_i\text{B}_s)^0$ , de acordo com a figura 4.10c. O espaçamento entre as linhas é de  $0,03 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

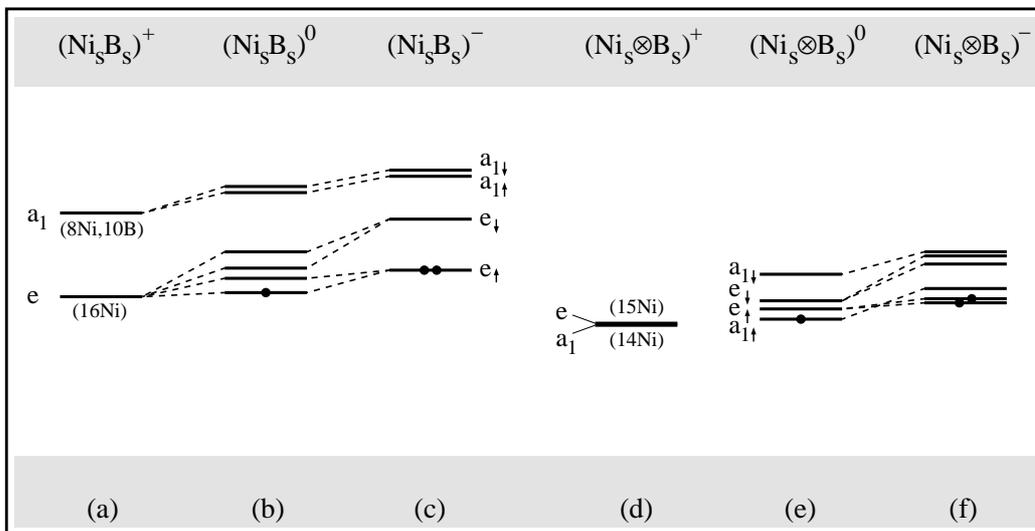


Figura 4.12: Autovalores de energia, na região do *gap*, para os complexos Ni substitucional-B substitucional. (a), (b) e (c) Ni e B primeiros vizinhos na rede  $(Ni_s B_s)$  e (d), (e), (f) Ni e B quartos vizinhos na rede  $(Ni_s \otimes B_s)$ . A ocupação dos níveis é indicada pelo número de círculos cheios. O número entre parênteses representa a porcentagem de carga, com caráter  $3d$  ( $2p$ ) dentro da esfera de níquel (boro). Os estados com spin *up* (*down*) estão representados pelas setas  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ).

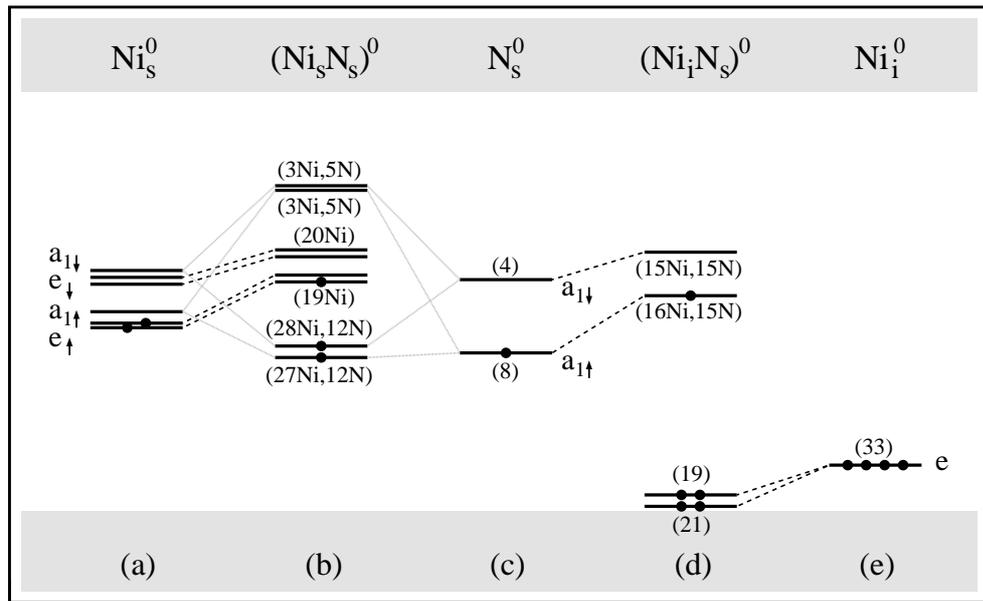


Figura 4.13: Autovalores de energia para: (a) Ni substitucional; (b)  $\text{Ni}_s\text{N}_s$ ; (c) N substitucional; (d)  $\text{Ni}_i\text{N}_s$ ; (e) Ni intersticial, em estado de carga neutro. Os números entre parênteses representam a porcentagem de carga, com caráter  $3d$  ( $2p$ ) dentro da esfera de níquel (nitrogênio). Os estados com spin *up* (*down*) estão representados pelas setas  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ). Os níveis de energia dos pares são formados pela hibridização entre os níveis vindos dos estados das impurezas isoladas de Ni substitucional ou Ni intersticial com os do N substitucional.



# Capítulo 5

## Centros relacionados ao cobalto em diamante

### 5.1 Introdução

Avanços nas técnicas experimentais e o crescente aprimoramento da aparelhagem disponível, permite o crescimento de diamante sintético de alta qualidade. Amostras macroscópicas crescidas pelo método de alta pressão e alta temperatura (HPHT) têm possibilitado a utilização destes cristais na confecção de dispositivos eletrônicos com propriedades específicas. Ligas metálicas, envolvendo os metais de transição de Fe, Co e Ni, empregados como solvente-catalizadores no processo de crescimento de diamante sintético, acabam incorporando no material impurezas profundas, introduzindo níveis de energia na região da faixa de energia proibida do diamante (*gap*), modificando suas propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas.

Ligas de cobalto são as mais utilizadas como solvente-catalizador no cresci-

mento de diamante sintético [67]. No entanto, defeitos relacionados à presença de Co no material não têm sido identificados com a mesma facilidade como os relacionados ao níquel, como o exposto no capítulo anterior. A falta de informação sobre evidências da presença de impurezas de cobalto, incorporadas durante o processo de crescimento do cristal, foi associada a duas premissas: baixa concentração de impurezas ou ao fato delas serem eletricamente e/ou opticamente inativas. No entanto, pesquisas recentes foram capazes de identificar vários centros magnéticos relacionados ao cobalto em diamante sintético [16–18].

Com o objetivo de entender a natureza dos centros relacionados ao cobalto e, eventualmente, controlar suas propriedades e atividades eletrônicas e ópticas, é importante obter um conhecimento profundo de suas configurações microscópicas, de como é a interação inter-defeitos e dos processos de formação destes centros. Estes conhecimentos podem ser obtidos através de modelos teóricos que permitam descrever o papel da presença destes complexos nas propriedades eletrônicas e ópticas do material.

Neste capítulo apresentamos os resultados de nosso estudo sobre centros relacionados ao cobalto em diamante. Primeiramente, apresentamos um resumo dos resultados experimentais sobre impurezas relacionadas ao Co em diamante. Em seguida, apresentamos nosso estudo, o qual está focalizado em centros envolvendo impurezas isoladas de Co, tanto em sítios substitu-

cionais quanto intersticiais, e envolvendo agregados de impurezas associadas ao cobalto, como de nitrogênio e vacâncias de carbono. Descrevemos suas simetrias, spin, energias de formação e de transição e campos hiperfinos, comparando-os com resultados experimentais disponíveis.

## 5.2 Resultados experimentais

A presença de impurezas de cobalto em diamante foi detectada pela primeira vez através de medidas de EPR [16]. O centro estudado apresentava simetria axial, valores de  $g_e$  muito maiores que o do elétron livre, e um espectro hiperfino compatível com um spin nuclear  $I = 7/2$ , característico do núcleo de  $^{59}\text{Co}$ . Uma análise detalhada destes resultados, juntamente com a aplicação do modelo de LW, levou à conclusão de que este centro deveria ser descrito por uma impureza de cobalto, com configuração eletrônica  $3d^7$ , em um sítio intersticial tetraédrico distorcido ( $C_{3v}$  ou  $D_{2d}$ ), em estado de carga duas vezes positivo,  $(\text{Co}_i)^{2+}$ . No entanto, estes resultados nunca foram reproduzidos.

Mais recentemente, medidas de EPR detectaram um centro de cobalto em diamante HPHT, rotulado por O4 [17]. A baixa simetria monoclínica do centro ( $C_{1h}$ ) foi usada para descartar um sítio substitucional como uma possível configuração. Desse modo, a associação do cobalto com uma outra impureza e/ou defeito, formando um aglomerado, foi sugerida. Visto que as amostras utilizadas continham mais do que 300 ppm de nitrogênio, esta

impureza seria a mais provável candidata a fazer parte do centro detectado, apesar do espectro EPR não apresentar linhas associadas a átomos de nitrogênio. Baseando-se no mesmo modelo de LW, utilizado para caracterizar a família de centros relacionados a agregados de níquel-nitrogênio (NE) [13], discutido no capítulo anterior, o modelo microscópico proposto foi o de um átomo de cobalto no centro de uma divacância, com uma impureza de nitrogênio substituindo um dos seis átomos de carbono primeiros vizinhos do cobalto. Além disso, foi sugerido que o centro tivesse estado de carga negativo para dar conta do spin  $S = 1/2$  apresentado. Este modelo foi sugerido imaginando-se que o átomo de cobalto, na posição intersticial centrada no eixo da divacância, apresentaria a configuração atômica  $3d^9$ . Por ocupar um sítio central da divacância, teria que doar seis dos seus 9 elétrons  $d$  para formar ligação com os seis orbitais flutuantes, cinco dos átomos de carbono primeiros vizinhos e um do átomo de nitrogênio. Os três elétrons  $3d$  remanescentes do Co e o elétron remanescente do N, deveriam, então, ocupar um orbital tripleto. Assim, a configuração eletrônica do centro seria  $t_2^4e^0$ , supondo  $t_2$  abaixo de  $e$  (sem seguir a regra de Hund). Como o centro apresenta spin  $S = 1/2$ , então foi sugerido que ele deveria ter a configuração eletrônica  $t_2^5e^0$ , ou seja, seu estado de carga deveria ser negativo,  $(\text{NC}_2\text{VCoVC}_3)^-$ .

Dois outros centros paramagnéticos, relacionados ao cobalto, foram detectados por EPR, em diamante HPHT, e rotulados por NLO2 e NWO1 [18].

A semelhança nos espectros EPR dos centros O4, NLO2 e NWO1, todos com spin  $S = 1/2$ , levou à sugestão de que todos os três centros deveriam envolver um átomo de cobalto no centro de uma divacância, mas com um número diferente de átomos de nitrogênio substituindo os átomos de carbono primeiros vizinhos do Co. Os modelos microscópicos propostos para os centros NLO2 e NWO1 são o de um átomo de cobalto no centro de uma divacância com duas impurezas de nitrogênio substituindo dois dos seis átomos de carbono primeiros vizinhos do cobalto. A diferença na estrutura dos dois aglomerados de defeitos estaria na posição relativa entre os dois átomos de nitrogênio. Desse modo, um centro apresentaria simetria  $C_{2h}$ ,  $(NC_2VCoVC_2N)^0$ , e o outro apresentaria simetria  $C_{1h}$ ,  $(C_3VCoVCN_2)^0$ . A tabela 5.1 resume os resultados experimentais de EPR para os centros relacionados ao cobalto em diamante.

Tabela 5.1: Resultados experimentais de EPR para os centros ativos relacionados ao Co em diamante. A tabela apresenta a simetria, spin (S), parâmetros hiperfinos ( $A_i$ ,  $i=1, 2, 3$ , em MHz) e o modelo microscópico proposto. O campo isotrópico ( $A_{iso}$ ) é uma média das medidas  $A_i$ .

Centro	Sim.	S	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_{iso}$	Modelo
$Co_i^{2+}$ <sup>(a)</sup>	$C_{3v}$ or $D_{2d}$	3/2	245	260	260	255	$Co_i^{2+}$
O4 <sup>(b)</sup>	$C_{1h}$	1/2	248	180	163	197	$(C_3VCoVC_2N)^-$
NLO2 <sup>(c)</sup>	$C_{1h}$ or $C_{2h}$	1/2	231	184	161	192	$(NC_2VCoVC_2N)^0$
NWO1 <sup>(c)</sup>	$C_{1h}$ or $C_{2h}$	1/2	248	–	187		$(C_3VCoVCN_2)^0$

<sup>(a)</sup> Referência [16]; <sup>(b)</sup> Referência [17]; <sup>(c)</sup> Referência [18].

Neste capítulo, apresentamos os resultados de nossos cálculos para a maioria dos modelos microscópicos propostos para os centros eletricamente ativos descritos na tabela 5.1, assim como outros possíveis modelos para estes centros.

## 5.3 Impurezas isoladas de Cobalto

### 5.3.1 Cobalto substitucional

Os autovalores de energia induzidos pela presença da impureza de cobalto substitucional em diamante, em diferentes estados de carga, estão mostrados na figura 5.1. Em estado de carga positivo ( $\text{Co}_s^+$ ), o centro é estável em simetria  $T_d$  e é diamagnético ( $S = 0$ ). Este centro tem três níveis relacionados ao cobalto: um nível  $e$  não-ligante e um  $t_2$  ligante, ambos ressonantes na banda de valência, e um nível  $t_2$  anti-ligante desocupado no *gap* [68]. Esta configuração eletrônica é característica do modelo da vacância [56], como discutido no capítulo anterior para o caso da impureza de níquel substitucional em diamante. Nos estados de carga neutro e negativo, o centro apresenta simetria tetragonal e spins  $S = 1/2$  e  $S = 1$ , respectivamente. No estado de carga duas vezes negativo ( $\text{Co}_s^{2-}$ ), o centro tem simetria  $T_d$  e spin  $S = 3/2$ .

Estes resultados estão resumidos na tabela 5.2, onde são identificados a simetria do centro, seu spin, as energias de formação e de transição e a parcela isotrópica dos campos hiperfinos no núcleo de  $^{59}\text{Co}$ . Os campos hiperfinos

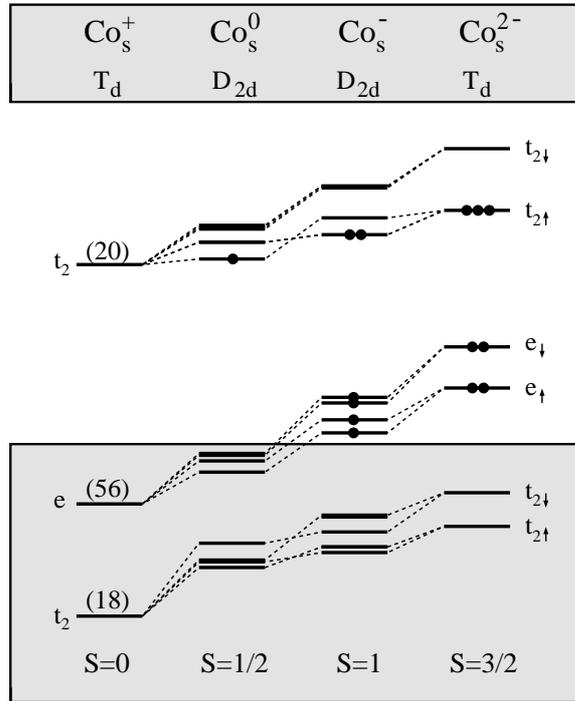


Figura 5.1: Autovalores de energia (no ponto  $\Gamma$ ) que representam os níveis de energia associados ao centro de  $\text{Co}_s$  em diamante, em vários estados de carga. Os níveis de energia com spin *up* e *down* são representados pelas setas  $\uparrow$  e  $\downarrow$ , respectivamente. A ocupação dos níveis, localizados no *gap*, é dada pelo número de círculos cheios e os estados ressonantes na faixa de valência estão totalmente preenchidos. Os números entre parênteses representam a porcentagem de carga, com caráter  $3d$ , dentro da esfera do Co.

nos núcleos de  $^{13}\text{C}$ , primeiros vizinhos das impurezas, são todos menores que 5 MHz.

Apresentamos na figura 5.2 a densidade de carga do último nível ocupado dos centros paramagnéticos de Co substitucional, no plano  $(1\bar{1}0)$ . Apesar dos centros apresentarem simetrias pontuais diferentes, podemos perceber a característica anti-ligante deste orbital, nos diversos estados de carga, assim

Tabela 5.2: Impureza substitucional de Co em diamante, em vários estados de carga: simetria, spin (S), energias de formação ( $E_f$ ) e transição ( $E_t$ ) e a parte isotrópica  $A_{iso}$  do campo hiperfino no núcleo de  $^{59}\text{Co}$ . As energias estão em eV e os campos hiperfinos em MHz.  $\epsilon_F$  é a energia de Fermi e as energias de transição estão dadas com relação ao topo da banda de valência. A estimativa dos erros nos valores das energias e dos campos hiperfinos, devida a aproximações teóricas e truncamentos numéricos, é de  $\sim 0,2$  eV e  $\sim 30$  MHz, respectivamente.

Centro	Sim.	S	$E_f$	$E_t$	$A_{iso}$
$\text{Co}_s^+$	$T_d$	0	$3,2 + \epsilon_F$	3,0 (+/0)	0
$\text{Co}_s^0$	$D_{2d}$	1/2	6,2		76
$\text{Co}_s^-$	$D_{2d}$	1	$9,8 - \epsilon_F$	3,6 (0/-)	77
$\text{Co}_s^{2-}$	$T_d$	3/2	$13,8 - 2\epsilon_F$	4,0 (-/2-)	78

como perceber que ele é um típico orbital  $dt_2$ .

A estrutura eletrônica do  $\text{Co}_s^{2-}$  é semelhante a do  $\text{Ni}_s^-$ , como vista no capítulo anterior, figura 4.4. A configuração  $\text{Ni}_s^-$ , conhecida na literatura como W8, [9,10], apresenta uma estrutura eletrônica  $t_{2\uparrow}^3 t_{2\downarrow}^0$  no *gap*, idêntica a do  $\text{Co}_s^{2-}$ . Nesse sentido, o centro de  $\text{Co}_s^{2-}$  poderia ser identificado por EPR, como no caso do centro W8 [9], mas nenhum sinal de EPR foi detectado e associado a este centro, até o momento. Este aparente paradoxo poderia ser explicado analisando a posição das energias de transição dos dois centros em relação à transição doadora do nitrogênio, a qual está em  $\epsilon_v + 3,8$  eV, onde  $\epsilon_v$  é o topo da banda de valência. A transição (0/-) do  $\text{Ni}_s^-$  encontra-se em

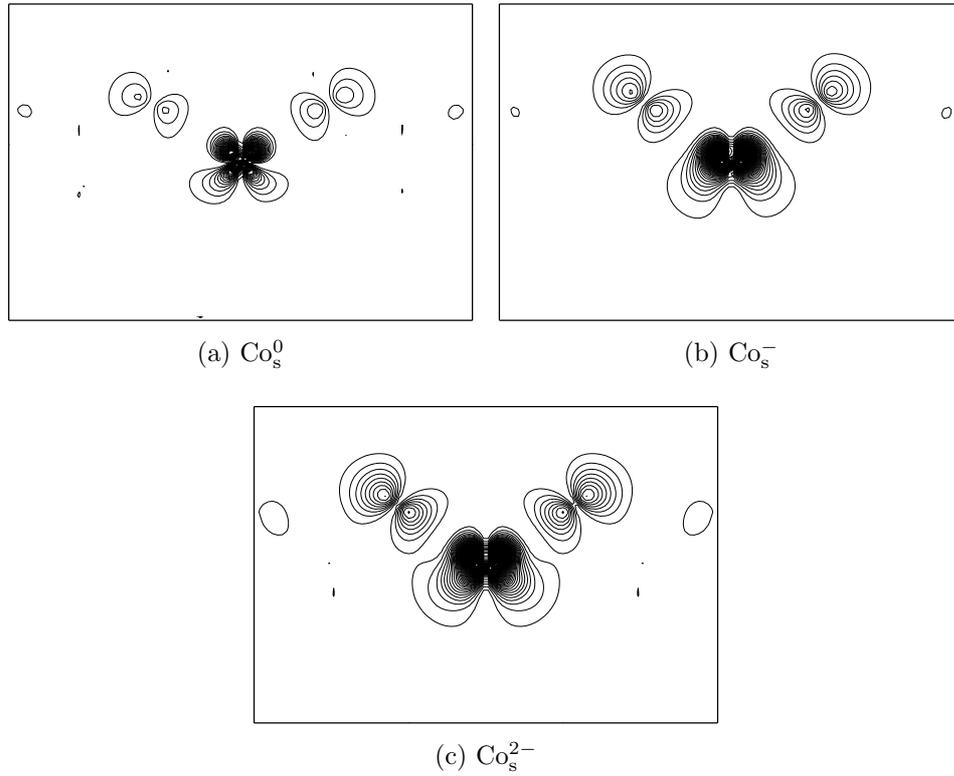


Figura 5.2: Densidade de carga do último nível ocupado dos centros de Co substitucional em diamante, no plano  $(1\bar{1}0)$ , em diferentes estados de carga. O espaçamento entre as linhas é de  $0,1 \text{ e}/\text{Å}^3$ .

$\varepsilon_v + 3,0 \text{ eV}$ , localizando-se abaixo da posição do nível doador do nitrogênio. A energia de transição  $(-/2-)$  do  $\text{Co}_s$  localiza-se em  $\varepsilon_v + 4,0 \text{ eV}$ , portanto acima da do nível doador do N. Como resultado, o estado duas vezes negativo do  $\text{Co}_s$  deve, provavelmente, ser de difícil acesso.

Comparando a estrutura eletrônica do  $\text{Co}_s^-$  com a do  $\text{Ni}_s^0$  (figura 4.4), verificamos que ambos centros têm spin  $S = 1$  mas, apesar de serem paramagnéticos, não existem relatos, na literatura, de medidas de EPR identificando-os. Uma discussão bastante detalhada sobre os motivos da não

detecção, por EPR, do centro neutro de níquel substitucional em diamante é feita por Baker [12]. Como os estados eletrônicos de ambos centros são muito parecidos, acreditamos que o mesmo ocorra para o centro negativo de Co substitucional.

O centro de  $\text{Co}_s^0$ , com spin  $S = 1/2$ , poderia ser experimentalmente observado se as amostras fossem co-dopadas com boro, com a finalidade de obter uma amostra compensada. Com isto, os níveis aceitadores do boro criariam a possibilidade de aceitar elétrons dos níveis de energia profundos da impureza de  $\text{Co}_s$ , tornando o centro de Co positivamente carregado.

Dos quatro estados de carga do  $\text{Co}_s$ , três são paramagnéticos, permitindo o cálculo dos tensores hiperfinos e seus respectivos autovalores. A tabela 5.2 apresenta os resultados dos parâmetros hiperfinos,  $A_{iso}$ , nos núcleos de  $^{59}\text{Co}$ , os quais foram obtidos utilizando-se a metodologia apresentada no capítulo 3, seção 3.5.4, tal que eles são a média dos parâmetros hiperfinos  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$ . Apresentamos na tabela 5.3 o tensor hiperfino, os parâmetros hiperfinos e os cossenos diretores dos três centros paramagnéticos.

Para o centro de  $\text{Co}_s^{2-}$ , que tem simetria tetraédrica, o tensor hiperfino é isotrópico e, portanto, os três parâmetros são iguais e devidos às interações de contacto ( $A_c = 66$  MHz) e orbital isotrópica ( $A_{orb} = 12$  MHz), sendo nula a contribuição da interação dipolar. Este resultado é um exemplo da importância de se levar em conta a parcela da contribuição orbital no cálculo

Tabela 5.3: Tensor hiperfino  $\vec{A}$ , parâmetros hiperfinos  $A_i$  (em MHz), no núcleo de  $^{59}\text{Co}$ , e cossenos diretores  $n_i$  para os centros isolados de Co substitucional em diamante.

Centro	$\vec{A}$			$A_i$	$n_x$	$n_y$	$n_z$
$\text{Co}_s^0$	107	23	23	124	-0,888	-0,325	-0,325
		61	0	61	0,000	-0,707	0,707
			61	44	0,460	-0,628	-0,628
$\text{Co}_s^-$	82	8	0	60	-0,325	0,881	-0,325
		66	8	82	0,707	0,000	-0,707
			82	88	0,628	0,460	0,628
$\text{Co}_s^{2-}$	78	0	0	78	isotrópico		
		78	0	78			
			78	78			

do campo hiperfino, nas impurezas de metais de transição  $3d$  (Co e Ni), pois ela é relevante e não pode ser desprezada. Mesmo que não hajam resultados experimentais de EPR para este centro, podemos fazer uma estimativa dos valores dos parâmetros hiperfinos utilizando um modelo muito simples. Como a estrutura eletrônica do centro de  $(\text{Co}_s)^{2-}$  é muito semelhante à do  $(\text{Ni}_s)^-$  (centro W8), podemos imaginar que a única diferença entre os dois centros, para o cálculo do campo, é o valor dos fatores giromagnéticos nucleares do  $^{59}\text{Co}$  ( $g_N = 1,3220$ ) e do  $^{61}\text{Ni}$  ( $g_N = -0,5000$ ), como mostrado na tabela 3.1 do capítulo 3. A relação entre o módulo destes valores é de  $\sim 3$ . A relação entre os campos magnéticos, encontrados para o centro de Ni (18 MHz) e o de Co (78 MHz), é de  $\sim 4$ . Isto mostra que nossas previsões

teóricas para os campos hiperfinos dos centros de  $\text{Co}_s$  são compatíveis com as dos centros de  $\text{Ni}_s$ , visto que para este centro, em estado de carga negativo (W8), existe resultado experimental que se compara de modo excelente com nosso resultado, como reportado no capítulo anterior.

Para os centros em estados de carga negativo e neutro, que apresentam simetria pontual  $D_{2d}$ , os parâmetros hiperfinos apresentam contribuições dos três tipos de interações e os campos dipolar e orbital variam com a variação da direção  $(\theta, \varphi)$  do acoplamento spin-órbita, levando a diferentes valores para os parâmetros hiperfinos. Dos resultados para o centro  $\text{Co}_s^-$  podemos concluir que a distorção tetragonal é pequena, pois a diferença entre os valores de  $A_2$  e  $A_3$  é de somente 6 MHz. Já, para o centro  $\text{Co}_s^0$  a distorção é maior, pois esta diferença é de 17 MHz.

Comparando nossos resultados com os dados experimentais de centros relacionados ao Co em diamante (tabela 5.1), podemos concluir que o único centro substitucional isolado que poderia explicar os centros detectados, até o momento, por EPR, é aquele em estado de carga positivo, que apresenta simetria e spin compatíveis com os dados experimentais dos centros O4, NLO2 e NWO1. No entanto, os valores encontrados para os campos hiperfinos são muito pequenos em relação aos experimentais, não permitindo que os centros substitucionais possam ser atribuídos, como modelos microscópicos, para explicar qualquer um dos centros detectados por EPR.

### 5.3.2 Cobalto intersticial

A estrutura eletrônica do centro de cobalto intersticial ( $\text{Co}_i$ ), em vários estados de carga, está apresentada na figura 5.3, onde estão destacados os autovalores dos estados induzidos pela impureza e aqueles que definem o topo da faixa de valência.

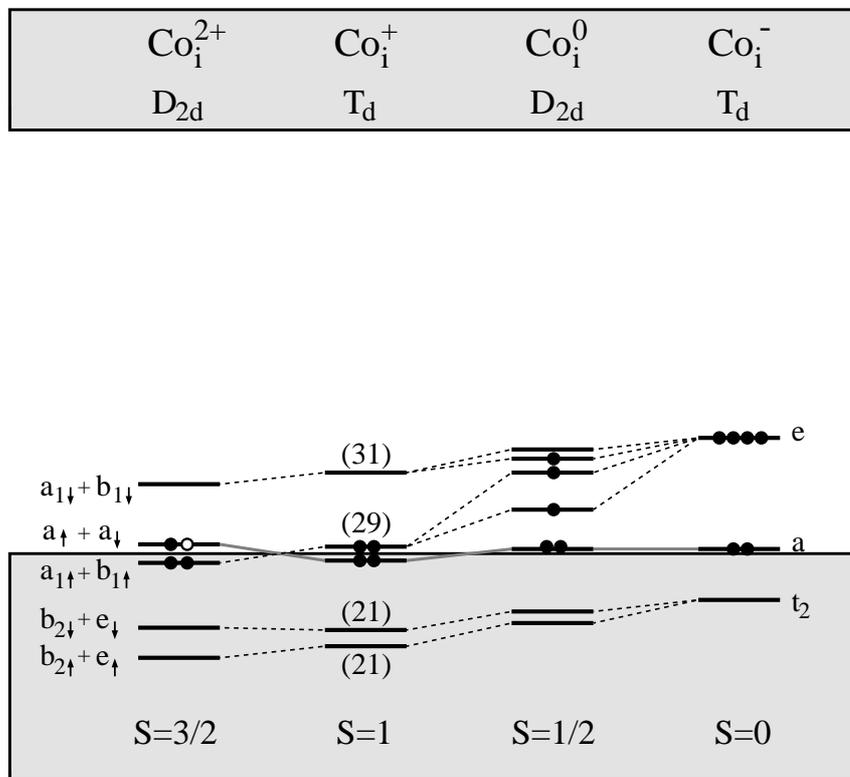


Figura 5.3: Autovalores de energia (no ponto  $\Gamma$ ) que representam os níveis de energia do cobalto intersticial em diamante em vários estados de carga. Os estados com spin *up* (*down*) são representados pelas setas  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ). O número de círculos cheios (vazios) representa a ocupação de elétrons (buracos) de cada nível eletrônico. Os números entre parênteses representam a porcentagem de carga, com caráter  $3d$  dentro da esfera do  $\text{Co}$ .

Nos estados de carga positivo e negativo a simetria pontual  $T_d$  do sítio intersticial é mantida. No esquema de seus estados eletrônicos podemos identificar que o nível eletrônico relacionado com o orbital  $3d$  do átomo de Co se desdobra, devido ao campo cristalino tetraédrico, nos níveis de simetria  $e$  e  $t_2$ , com  $t_2$  abaixo de  $e$ . Este comportamento indica que o cobalto intersticial interage mais fracamente com seus primeiros vizinhos que com seus segundos vizinhos, sugerindo que o modelo de LW é adequado para descrever as propriedades eletrônicas destes centros [55]. Por outro lado, em todos os estados de carga, a ocupação dos níveis de energia relacionados aos orbitais  $3d$  do Co não seguem a regra de Hund e os centros de  $\text{Co}_i$  apresentam um estado fundamental com configuração de baixo spin, mostrando que o desdobramento devido ao campo cristalino é maior do que aquele devido ao de *exchange*. Estes resultados contrastam com aqueles de impurezas intersticiais de MT em silício, nos quais ambos o modelo de LW e a regra de Hund são geralmente seguidos.

Para todos os estados de carga do  $\text{Co}_i$ , o nível  $t_2$  está totalmente preenchido e é ressonante na banda de valência. No estado de carga negativo,  $\text{Co}_i^-$ , a impureza é diamagnética ( $S = 0$ ) e no estado de carga positivo  $\text{Co}_i^+$  possui spin  $S = 1$ , sendo que o nível mais alto ocupado tem configuração  $e_1^2$  e está muito próximo ao topo da banda de valência. Os estados de carga neutro  $\text{Co}_i^0$  e duplamente positivo  $\text{Co}_i^{2+}$ , apresentam simetria tetragonal ( $D_{2d}$ ) e

spins  $S = 1/2$  e  $S = 3/2$ , respectivamente. Nesta simetria, os estados com representação irredutível  $t_2$  se desdobram em  $b_2 + e$  e os de representação irredutível  $e$  em  $a_1 + b_1$ . No caso do centro  $\text{Co}_i^{2+}$ , a configuração eletrônica dos estados relacionados com o orbital  $3d$  do Co é  $b_{2\uparrow}^1 e_{\uparrow}^2 b_{2\downarrow}^1 e_{\downarrow}^2 b_{1\uparrow}^1 a_{1\uparrow}^1 b_{1\downarrow}^0 a_{1\downarrow}^0$  (dois elétrons desemparelhados). O nível de energia mais alto, parcialmente ocupado e simétrico, está associado a um estado, delocalizado, do topo da faixa de valência ( $a_{\uparrow}^1 a_{\downarrow}^0$ ). Desse modo, a impureza de Co torna-se uma impureza aceitadora, criando um buraco polarizado no topo da banda de valência. Este comportamento poderia ser explorado no contexto do ferromagnetismo a altas temperaturas, através de portadores de carga, em semicondutores [69], pois este centro paramagnético poderia apresentar um magnetismo resultante do acoplamento indireto entre os elétrons do tipo- $d$  do Co ( $S=1$ ) mediados por buracos, gerando uma corrente de portadores polarizada.

De acordo com os resultados apresentados na tabela 5.4, as energias de formação do centro de cobalto intersticial, nos vários estados de carga, são consideravelmente maiores que as dos centros de Co substitucionais (tabela 5.2), nos mesmos estados de carga. Este mesmo comportamento foi observado para as impurezas de Ni (tabelas 4.2 e 4.4). No entanto, apesar deste fato sugerir uma predominância de impurezas de metal de transição em sítios substitucionais, as condições de crescimento de diamante sintético, pelo método HPHT, podem levar à formação de impurezas intersticiais. Em relação aos

Tabela 5.4: Impureza intersticial de Co em diamante: simetria, spin (S), energias de formação ( $E_f$ ) e transição ( $E_t$ ) e campos hiperfinos no núcleo de  $^{59}\text{Co}$  ( $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$ ) e nos núcleos de  $^{13}\text{C}$  ( $A_{iso}$ ), primeiros vizinhos do Co. Energias dadas em eV e campos hiperfinos em MHz.  $\epsilon_F$  é a energia de Fermi e as energias de transição estão dadas com relação ao topo da banda de valência. A estimativa dos erros nos valores das energias, devida a aproximações teóricas e truncamentos numéricos, é de  $\sim 0,2$  eV, enquanto que nos valores dos campos hiperfinos no núcleo de Co é de  $\sim 30$  MHz.

Centro	Sim.	S	$E_f$	$E_t$	$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$	$A_{iso}$
$\text{Co}_i^{2+}$	$D_{2d}$	3/2	$14,0 + 2\epsilon_F$	1,1 (2+/+)	233	207	-12
$\text{Co}_i^+$	$T_d$	1	$15,1 + \epsilon_F$	1,3 (+/0)	138	138	-12
$\text{Co}_i^0$	$D_{2d}$	1/2	16,4		-44	236	-4
$\text{Co}_i^-$	$T_d$	0	$18,1 - \epsilon_F$	1,7 (0/-)	—	—	—

estados de transição, podemos perceber que se localizam na metade inferior do *gap* para os centros isolados intersticiais, enquanto que para os centros isolados substitucionais (tabela 5.2) elas estão localizadas na metade superior do *gap*.

Nas figuras 5.4a e 5.4b apresentamos, para o centro de  $\text{Co}_i^{2+}$ , a densidade de carga dos estados do topo da banda de valência, com um buraco, e do estado relacionado ao Co, com caráter  $3d$ , respectivamente. Podemos perceber que eles são orbitais anti-ligantes, onde os orbitais relacionados ao Co são bastante localizados no seu sítio e que os estados mais altos ocupados, do centro, estão associados a orbitais delocalizados, característicos do

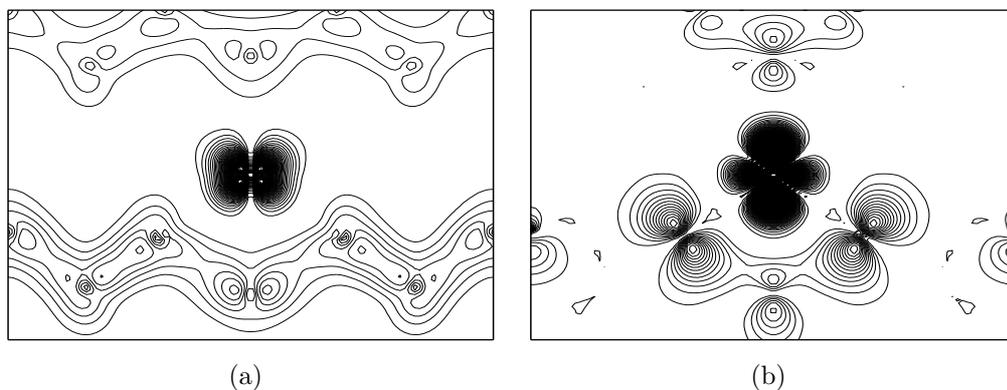


Figura 5.4: Densidade de carga do centro  $\text{Co}_i^{2+}$  em diamante: (a) estados do topo da banda de valência, com um buraco e (b) do nível relacionado ao Co, com caráter  $3d$ , no plano  $(1\bar{1}0)$ . O espaçamento entre as linhas é de  $0,1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

comportamento de orbitais do topo da banda de valência.

Nas figuras 5.5a e 5.5b apresentamos a densidade de carga do último nível ocupado, para os centros de  $\text{Co}_i$ , nos estados de carga positivo e neutro, respectivamente. Este último nível, para ambos centros, apresenta  $\sim 30\%$  de caráter  $3d$  dentro da esfera de cobalto e é anti-ligante. Podemos observar que a densidade de carga é típica de um orbital  $d_{z^2}$ , direcionado para os segundos vizinhos, fortalecendo a idéia do modelo de LW de que a interação do Co é mais forte com os vizinhos arranjados octaedricamente ao seu redor.

De acordo com os modelos apresentados na tabela 5.1, o centro identificado na referência [16] é totalmente consistente com a estrutura da impureza de  $\text{Co}_i^{2+}$ , tabela 5.4, em termos de simetria ( $D_{2d}$ ) e da estrutura eletrônica ( $S = 3/2$ ). Uma comparação dos valores teóricos dos parâmetros hiperfi-

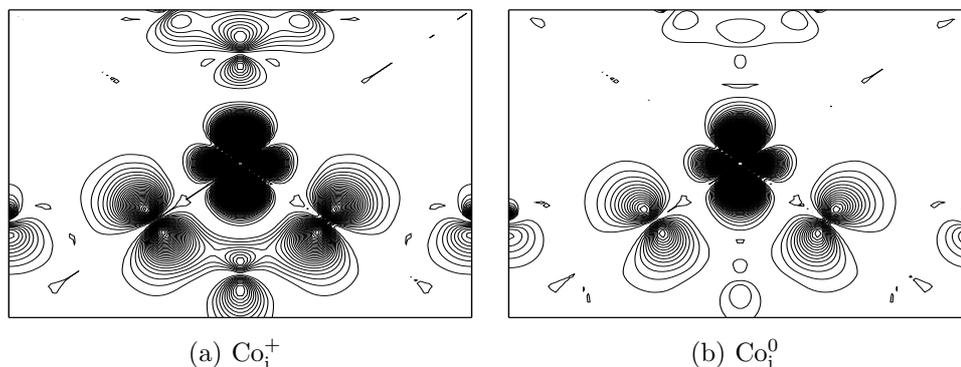


Figura 5.5: Densidades de carga dos últimos níveis ocupados dos centros intersticiais de Co em diamante, no plano  $(1\bar{1}0)$ . O espaçamento entre as linhas é de  $0,01 \text{ e}/\text{Å}^3$ .

nos,  $A_{\parallel} = 233 \text{ MHz}$  e  $A_{\perp} = 207 \text{ MHz}$ , com os experimentais,  $A_{\parallel} = 245 \text{ MHz}$  e  $A_{\perp} = 260 \text{ MHz}$ , mostra que apesar dos valores encontrados serem da mesma ordem de grandeza, nossos resultados dão  $A_{\parallel} > A_{\perp}$ , enquanto que experimentalmente esta relação é invertida.

Nossos resultados mostram, ainda, que a configuração eletrônica  $3d^7$ , proposta para descrever este centro, é incorreta, pois a impureza de Co intersticial, no estado de carga duplamente positivo, comporta-se como uma impureza aceitadora, criando um buraco polarizado no topo da banda de valência, indicando que este centro poderia ser explorado como um semicondutor semi-magnético, apresentando magnetismo através de portadores de carga, resultante do acoplamento direto entre elétrons do tipo- $d$  mediados por buracos, gerando corrente de portadores polarizada.

## 5.4 Impurezas complexas de cobalto

Vários centros ativos, relacionados ao Co, aparecem em amostras de diamante sintético crescido pelo método HPHT, com posterior recozimento a  $T \approx 1800^\circ\text{C}$ , sugerindo que os centros resultantes devem estar associados a agregados de Co e vacâncias, as quais tornam-se móveis nestas condições [18]. Aquecimento das amostras acima de temperaturas de  $T \approx 2000^\circ\text{C}$ , leva à difusão de átomos de nitrogênio, os quais devem se emparelhar aos complexos de defeito Co-divacância. Nesta seção apresentaremos os estudos realizados das propriedades dos complexos Co-divacância e Co-divacância-nitrogênio.

Na figura 5.6a apresentamos um esquema da configuração atômica de uma impureza de Co entre duas vacâncias de carbono, a qual tem uma estrutura básica ( $\text{C}_3\text{VCoVC}_3$ ). Nos sítios designados de 1 a 6 estão os seis átomos de carbono primeiros vizinhos da impureza de Co. Estes podem ser descritos como formados por dois conjuntos de átomos numa simetria trigonal, como mostra a figura 5.6b, cada um deles próximo a uma determinada vacância de carbono.

Os complexos de cobalto-divacância-nitrogênio são formados quando um ou mais átomos de carbono vizinhos do Co (átomos 1 a 6) são substituídos por átomos de nitrogênio, sendo designados por  $\text{N}_x\text{C}_{3-x}\text{VCoVC}_{3-y}\text{N}_y$ . Estudamos as seguintes configurações microscópicas:  $x = 1$  e  $y = 0$ ,  $x = 1$  e

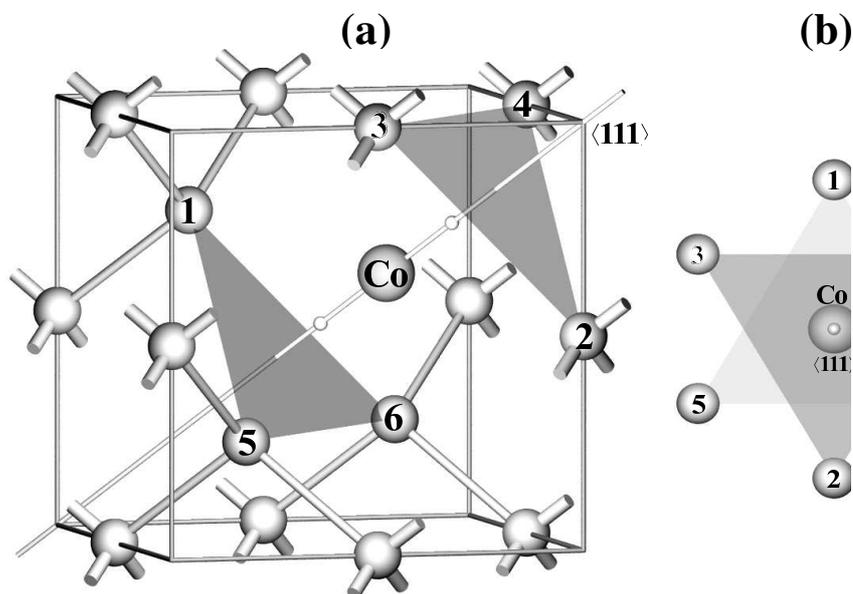


Figura 5.6: (a) Configuração microscópica da impureza de Co entre duas vacâncias de carbono ( $C_3VCoVC_3$ ). Os seis átomos de carbono primeiros vizinhos estão localizados nos vértices dos triângulos cinzas. O primeiro conjunto de átomos (1, 5, e 6) está próximo de uma vacância e o segundo conjunto (2, 3, e 4) está próximo da outra vacância. (b) Representação esquemática da configuração no plano (111).

$y = 1, x = 2$  e  $y = 1, x = 2$  e  $y = 2$ . Nesta seção apresentaremos os estudos das propriedades dos complexos Co-divacância e Co-divacância-nitrogênio.

### 5.4.1 Co-divacância

A figura 5.7b mostra os resultados da estrutura eletrônica do centro  $(C_3VCoVC_3)^0$ . Mostramos, nesta figura, um modelo que construímos, a partir da teoria do campo cristalino ligante, para explicar os autovalores de

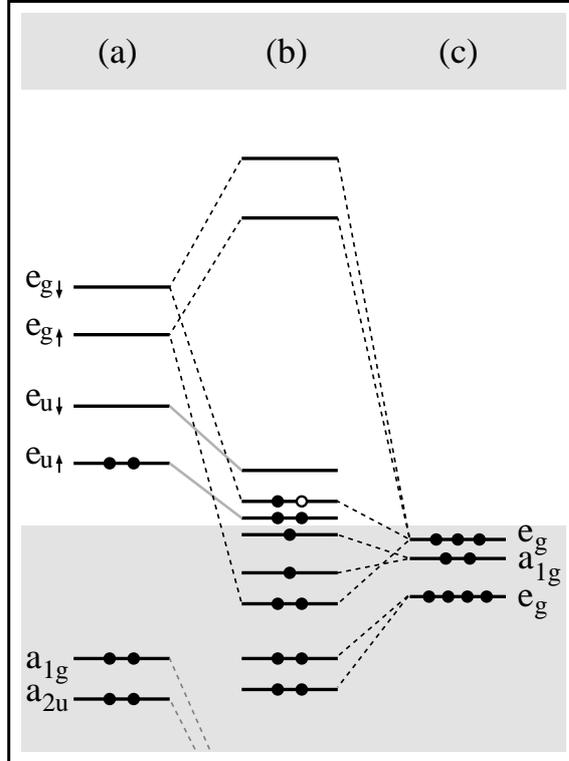


Figura 5.7: Estrutura eletrônica dos centros: (a)  $(VCoV)^0$ , (b)  $(C_3VCoVC_3)^0$  e (c) Co atômico; todos em simetria  $D_{3d}$ . A estrutura do complexo  $(C_3VCoVC_3)^0$  (b) é descrita como uma interação entre os níveis da divacância neutra (a) e os estados atômicos do Co ( $d = 2e_g + a_{1g}$ ) (c). Os níveis com spin *up* (*down*) são representados pela setas  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ). O número de círculos cheios (vazios) representa a ocupação de elétrons (buraços) de cada nível eletrônico.

energia deste centro, os quais podem ser descritos como uma interação entre os estados  $e_g$  anti-ligantes da divacância (figura 5.7a) [72] com os orbitais  $3d$  ( $a_{1g} + 2e_g$ ) do Co atômico (figura 5.7c). Este centro têm spin  $S = 3/2$  e seu nível mais alto ocupado têm um predominate caráter  $3d$  do Co, e se posiciona entre os níveis eletrônicos associados aos orbitais flutuantes  $e_{u\uparrow}^2$  e  $e_{u\downarrow}^0$  da divacância. Entretanto, como nesta simetria o estado do sistema é degenerado, há uma distorção e seu estado fundamental não degenerado tem simetria  $C_{2h}$ , a qual desdobra os níveis de energia, mas mantém o modelo proposto. Em estado de carga positivo, o centro tem simetria  $D_{3d}$  e spin

$S = 2$ . O nível mais alto ocupado  $e_{u\uparrow}^2$  está perto do topo da banda de valência e tem caráter predominantemente de orbital flutuante da divacância, semelhante ao resultado obtido para o complexo  $(VNiV)^{2+}$  em diamante [73], reportado no capítulo anterior. Em estado de carga negativo, este centro também têm uma simetria trigonal  $D_{3d}$  e spin  $S = 1$ , com o nível mais alto ocupado relacionado ao orbital  $3d$  do Co. No estado de carga duas (três) vezes negativo, este centro tem simetria  $C_{1h}$  ( $D_{3d}$ ) e spin  $S = 1/2$  ( $S = 0$ ). Os autovalores de energia dos centros de Co-divacância, em vários estados de carga, estão mostrados na figura 5.8.

De acordo com a tabela 5.1, o centro  $(C_3VCoVC_3)^-$  foi sugerido como modelo microscópico para explicar os resultados de EPR em diamante dopado com Co [18], da mesma forma como o  $(VNiV)^-$  foi sugerido como estrutura do centro NE4 [13]. No entanto, nossos resultados indicam que a estrutura eletrônica do centro  $(C_3VCoVC_3)^-$ , figura 5.8c, não pode ser associada a uma configuração do tipo  $3d t_2$ , como assumida na interpretação dos resultados de EPR [13]. Ao invés disso, os estados associados ao orbital do Co estão totalmente ocupados e os orbitais, responsáveis pelas propriedades paramagnéticas do centro, são do tipo divacância.

Na tabela 5.5 estão resumidos os resultados para os centros de cobalto-divacância, onde apresentamos, também, as energias de formação e transição e os parâmetros hiperfinos nos núcleos de  $^{59}\text{Co}$  e de  $^{13}\text{C}$ . As energias de

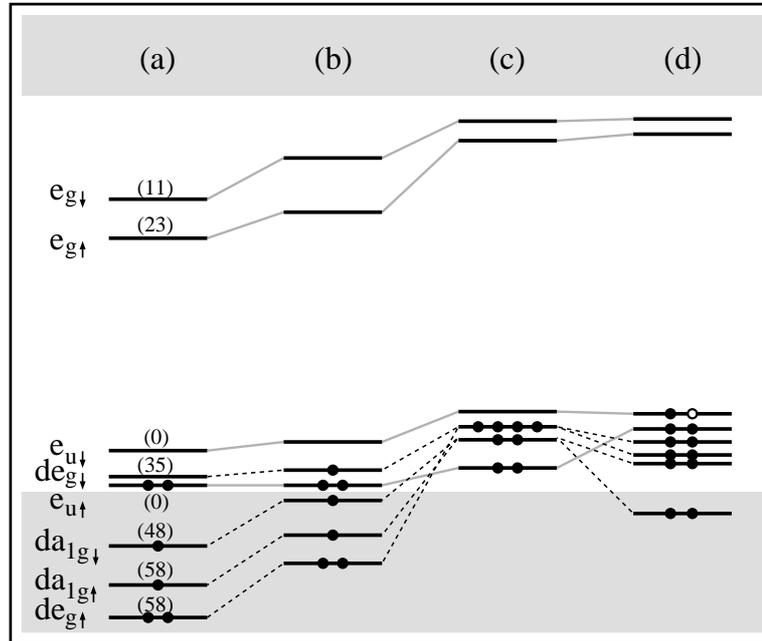


Figura 5.8: Autovalores de energia (no ponto  $\Gamma$ ) do centro Co-divacância em diamante, em vários estados de carga: (a)  $(C_3VCoVC_3)^+$ , (b)  $(C_3VCoVC_3)^0$ , (c)  $(C_3VCoVC_3)^-$  e (d)  $(C_3VCoVC_3)^{2-}$ . Os níveis com spin *up* (*down*) são representados pela setas  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ). Os números entre parênteses representam a porcentagem de carga com caráter  $3d$  dentro da esfera do Co.

transição, deste centro, estão situadas na metade inferior do *gap*, muito próximas de seu fundo e as energias de formação são menores que para os centros substitucional e intersticial (tabelas 5.2 e 5.4). Por exemplo, a energia de formação das impurezas isoladas de  $Co_s^0$  e de  $Co_i^0$  são, respectivamente, de 6,2 eV e 16,4 eV e do centro  $(C_3VCoVC_3)^0$  é igual a 5,8 eV, mostrando que esta configuração é mais estável, no cristal de diamante. Os tensores hiperfinos no núcleo de  $^{59}Co$ , para os centros complexos de Co-divacância em

Tabela 5.5: Co-divacância em diamante: simetria, spin (S), energias de formação ( $E_f$ ) e transição ( $E_t$ ) e a parte isotrópica  $A_{iso}(\text{Co})$  e  $A_{iso}(\text{C})$  do campo hiperfino nos núcleos de  $^{59}\text{Co}$  e de  $^{13}\text{C}$ , primeiros vizinhos do Co, respectivamente.  $\epsilon_F$  é a energia de Fermi e as energias de transição estão dadas com relação ao topo da banda de valência. As energias estão em eV e os campos hiperfinos em MHz, respectivamente.

Centro	Sim.	S	$E_f$	$E_t$	$A_{iso}(\text{Co})$	$A_{iso}(\text{C})$
$(\text{C}_3 \text{VCoVC}_3)^+$	$\text{D}_{3d}$	2	$5,5 + \epsilon_F$	0,3 (+/0)	110	-78
$(\text{C}_3 \text{VCoVC}_3)^0$	$\text{C}_{2h}$	3/2	5,8		108	-86
$(\text{C}_3 \text{VCoVC}_3)^-$	$\text{D}_{3d}$	1	$6,5 - \epsilon_F$	0,7 (0/-)	43	-101
$(\text{C}_3 \text{VCoVC}_3)^{2-}$	$\text{C}_{1h}$	1/2	$7,4 - 2\epsilon_F$	0,9 (-/2-)	106	-37
$(\text{C}_3 \text{VCoVC}_3)^{3-}$	$\text{D}_{3d}$	0	$9,0 - 3\epsilon_F$	1,6 (2-/3-)	—	—

diamante, estão mostrados na tabela 5.6. Os tensores hiperfinos no núcleo de  $^{59}\text{Co}$ , para os centros complexos de Co-divacância em diamante, estão mostrados na tabela 5.6. Como os centros  $(\text{C}_3 \text{VCoVC}_3)^0$  e  $(\text{C}_3 \text{VCoVC}_3)^{2-}$  são aqueles que apresentam simetrias mais baixas, os parâmetros hiperfinos possuem contribuições dos três tipos de interações e os campos dipolar e orbital variam com a variação da direção  $(\theta, \varphi)$  do acoplamento spin-órbita, levando a diferentes valores para os parâmetros hiperfinos, os quais só podem ser obtidos pela diagonalização do tensor hiperfino. Apresentamos na figura 5.9 as densidades de spin,  $\Delta n(r) = \rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r)$ , para estes centros.

Como estes centros apresentam simetrias muito baixas, a distorção, em relação à simetria ideal  $\text{D}_{3d}$ , é grande e a magnetização dos centros não está

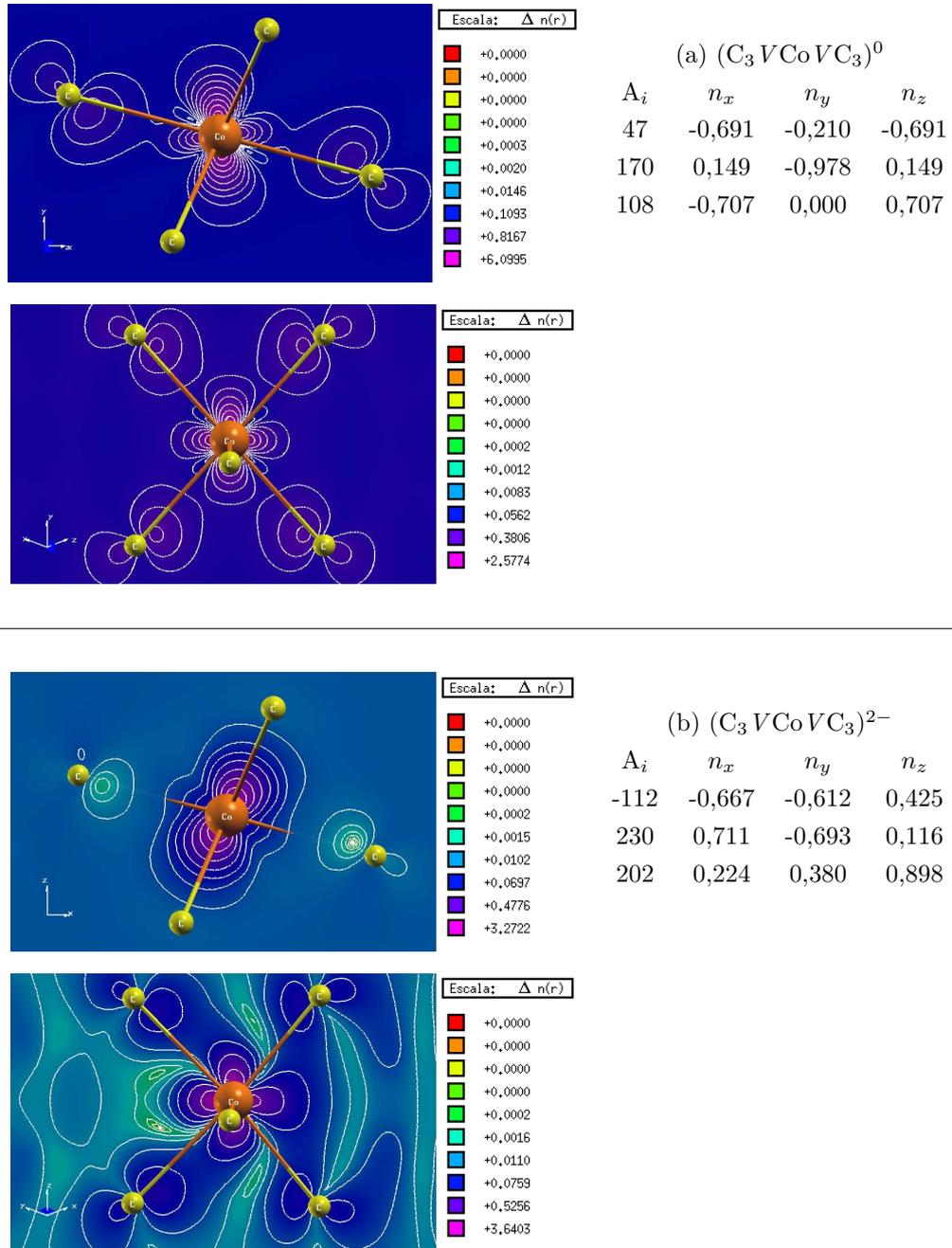


Figura 5.9: Densidade de spin, em unidades de  $e/\text{\AA}^3$ , dos centros Co-divacância, nos planos: (a)  $(10\bar{1})$  e  $(\bar{3}2\bar{3})$ ; (b)  $(1\bar{1}0)$  e  $(\bar{3}\bar{3}2)$ . Os parâmetros hiperfinos e os cossenos diretores também estão mostrados.

Tabela 5.6: Tensor hiperfino  $\vec{A}$ , parâmetros hiperfinos  $A_i$  (em MHz), no núcleo de  $^{59}\text{Co}$ , e cossenos diretores  $n_i$  para os centros de Co-divacância em diamante.

Centro		$\vec{A}$		$A_i$	$n_x$	$n_y$	$n_z$
$(\text{C}_3\text{VCoVC}_3)^+$	110	-10	-10	120	-0,408	-0,408	0,817
		110	-10	120	0,707	-0,707	0,000
			110	90	-0,577	-0,577	-0,577
$(\text{C}_3\text{VCoVC}_3)^0$	80	-18	-28	170	0,149	-0,978	0,149
		165	-18	108	-0,707	0,000	0,707
			80	47	-0,691	-0,210	-0,691
$(\text{C}_3\text{VCoVC}_3)^-$	43	-27	-27	70	-0,408	-0,408	0,817
		43	-27	70	0,707	-0,707	0,000
			43	-11	-0,577	-0,577	-0,577
$(\text{C}_3\text{VCoVC}_3)^{2-}$	77	-142	91	230	0,711	-0,693	0,116
		98	79	202	0,224	0,380	0,898
			145	-112	-0,667	-0,612	0,425

em nenhum eixo associado aos planos cristalinos. Os campos hiperfinos apresentam uma anisotropia grande, mostrando que as distorções são grandes.

Comparando nossos resultados desta seção, com os únicos resultados experimentais existentes que envolvem centros cobalto-divacância, podemos dizer que nosso resultado do complexo  $(\text{C}_3\text{VCoVC}_3)^{2-}$  poderia explicar, em termos de simetria ( $C_{1h}$ ) e spin ( $S = 1/2$ ), os centros O4, NLO2 e NWOL1 (tabela 5.1). No entanto, o valor calculado para o parâmetro hiperfino ( $A_{\text{iso}} = 106$  MHz) é menor que aqueles reportados para os centros O4, NLO2 e NWOL1. Como as sugestões de modelos microscópicos para estes centros envolvem átomos de nitrogênio no aglomerado de defeitos, continuemos com

a apresentação dos resultados dos outros agregados estudados, envolvendo impurezas de nitrogênio.

### 5.4.2 Cobalto-divacância-nitrogênio

Como exposto anteriormente, existe uma compreensão bastante detalhada das propriedades da impureza de nitrogênio em diamante. Entretanto, pouco se sabe sobre as propriedades associadas ao nitrogênio quando formando complexos com metais de transição. Análises de estudos experimentais sugerem a presença da impureza de nitrogênio formando parte do complexo cobalto-divacância (tabela 5.1). Assim, para completar nosso estudo sobre centros relacionados ao cobalto, mostraremos, nesta seção, os estudos das propriedades estruturais, eletrônicas e hiperfinas dos centros relacionados ao complexo cobalto-divacância-nitrogênio, com a presença de uma ou mais impurezas de nitrogênio substituindo átomos de carbono primeiros vizinhos do Co, tentando entender e explicar o papel do átomo de nitrogênio nas propriedades eletrônicas e hiperfinas dos complexos. Esta seção será dividida em duas partes: uma primeira parte trata dos complexos cobalto-divacância-nitrogênio com a presença de um ou dois átomos de nitrogênio no complexo e a segunda parte com a presença de três ou quatro deles.

### **Co-divacância-nitrogênio, com um ou dois átomos de nitrogênio**

Os resultados das propriedades eletrônicas dos complexos envolvendo o átomo de Co na divacância com um átomo de nitrogênio, substituindo um átomo de carbono primeiro vizinho do Co, estão apresentados na tabela 5.7, onde estão dadas, também, as energias de formação e transição dos centros, assim como os parâmetros hiperfinos. O centro ( $C_3VCoVC_2N$ ) é formado pela impureza de Co no centro da divacância rodeada por cinco átomos de carbono e um de nitrogênio, que substitui um dos átomos de carbono na estrutura base ( $C_3VCoVC_3$ ), como, por exemplo, o átomo de carbono do sítio 2 da figura 5.6. Nesta configuração, o centro apresenta simetria  $C_{1h}$ . As energias de formação dos centros ( $C_3VCoVC_2N$ ) são menores que as dos centros predecessores ( $C_3VCoVC_3$ ) (tabela 5.5), indicando que a incorporação de nitrogênio, no complexo, é favorecida em diamante sintético.

Na tabela 5.8, apresentamos os parâmetros hiperfinos isotrópicos nos núcleos de  $^{13}C$  e  $^{14}N$ , primeiros vizinhos dos complexos cobalto-divacância-nitrogênio em diamante. Comparando os valores obtidos para estes parâmetros, nestes núcleos, com aqueles obtidos para o núcleo de  $^{59}Co$  (tabela 5.7), podemos perceber que os valores dos campos hiperfinos nos átomos vizinhos da impureza de Co são inversamente proporcionais aos valores destes no núcleo de cobalto.

A estrutura eletrônica dos centros  $C_3VCoVC_2N$  está apresentada na

Tabela 5.7: Centros complexos de Co-divacância-nitrogênio, envolvendo um átomo de nitrogênio: simetria, spin (S), energias de formação ( $E_f$ ) e transição ( $E_t$ ) e a parte isotrópica  $A_{iso}$  do campo hiperfino no núcleo de  $^{59}\text{Co}$ . As energias são dadas em eV e os campos hiperfinos em MHz.  $\epsilon_F$  é a energia de Fermi e as energias de transição estão dadas com relação ao topo da banda de valência. A estimativa dos erros nos valores das energias e dos campos hiperfinos, devida a aproximações teóricas e truncamentos numéricos, é de  $\sim 0,2$  eV e  $\sim 30$  MHz, respectivamente.

Centro	Sim.	S	$E_f$	$E_t$	$A_{iso}$
$(\text{C}_3\text{VCoVC}_2\text{N})^+$	$\text{C}_{1h}$	1/2	$3,9 + \epsilon_F$	0,8 (+/0)	-176
$(\text{C}_3\text{VCoVC}_2\text{N})^0$	$\text{C}_{1h}$	0	4,7		0
$(\text{C}_3\text{VCoVC}_2\text{N})^-$	$\text{C}_{1h}$	1/2	$5,7 - \epsilon_F$	1,0 (0/-)	22
$(\text{C}_3\text{VCoVC}_2\text{N})^{2-}$	$\text{C}_{1h}$	0	$7,3 - 2\epsilon_F$	1,6 (-/2-)	0

figura 5.10. Para todos os estados de carga, os níveis de energia relacionados aos orbitais  $3d$  do Co ( $2_g + a_{1g}$ ) permanecem totalmente preenchidos, de tal forma que as propriedades magnéticas e, provavelmente, ópticas estão relacionadas com orbitais do tipo divacância, parcialmente ocupados.

Um modelo iônico tem sido utilizado para descrever a estrutura eletrônica dos centros  $(\text{C}_3\text{VCoVC}_2\text{N})$ , sugerindo que o papel da impureza de nitrogênio é o de doador, fornecendo um elétron para o centro  $(\text{C}_3\text{VCoVC}_3)$  precursor [18]. Apesar deste modelo simples poder ser usado, geralmente, para explicar a força que governa a formação do complexo, ela não se aplica quando a utilizamos para explicar a configuração estável final. Podemos entender esta

Tabela 5.8: Parâmetros hiperfinos isotrópicos nos núcleos de  $^{13}\text{C}$  e  $^{14}\text{N}$ , em MHz, primeiros vizinhos dos complexos cobalto-divacância-nitrogênio, com uma única substituição. Devido a simetria  $C_{1h}$  dos centros, os átomos de carbono primeiros vizinhos não são todos equivalentes, sendo divididos em três classes rotuladas por  $C_1$ ,  $C_{3,4}$  e  $C_{5,6}$ , de acordo com a figura 5.6.

Centro	$N_2$	$C_2$	$C_{3,4}$	$C_{5,6}$
$(C_3 VCo VC_2N)^+$	-17	-13	-4	-7
$(C_3 VCo VC_2N)^-$		6	-47	-80

afirmativa analisando a estrutura eletrônica do complexo  $(C_3 VCo VC_2N)^0$ , figura 5.10(b). Considerando o modelo iônico, sua estrutura eletrônica poderia ser obtida simplesmente adicionando-se um elétron ao sistema precursor  $(C_3 VCo VC_3)^0$  (figure 5.8(b)), levando o centro a apresentar spin  $S = 1$ . No entanto, nossos resultados mostram que ele é diamagnético e resulta de uma interação entre os orbitais da impureza de nitrogênio, de Co e dos átomos de carbono do cristal, mostrando que interações covalentes desempenham um papel fundamental na estabilização do centro.

Quando um átomo de nitrogênio substitui um átomo de carbono, arranjado em um ambiente quase octaédrico ao redor do complexo Co-divacância, o abaixamento da simetria é tal que os níveis de energia associados ao orbital  $e_u$  da divacância são desdobrados em duas representações não degeneradas  $a+a'$ . A interação covalente entre estes orbitais com aqueles do N, que introduz um nível não degenerado na metade superior do *gap*, empurra o nível

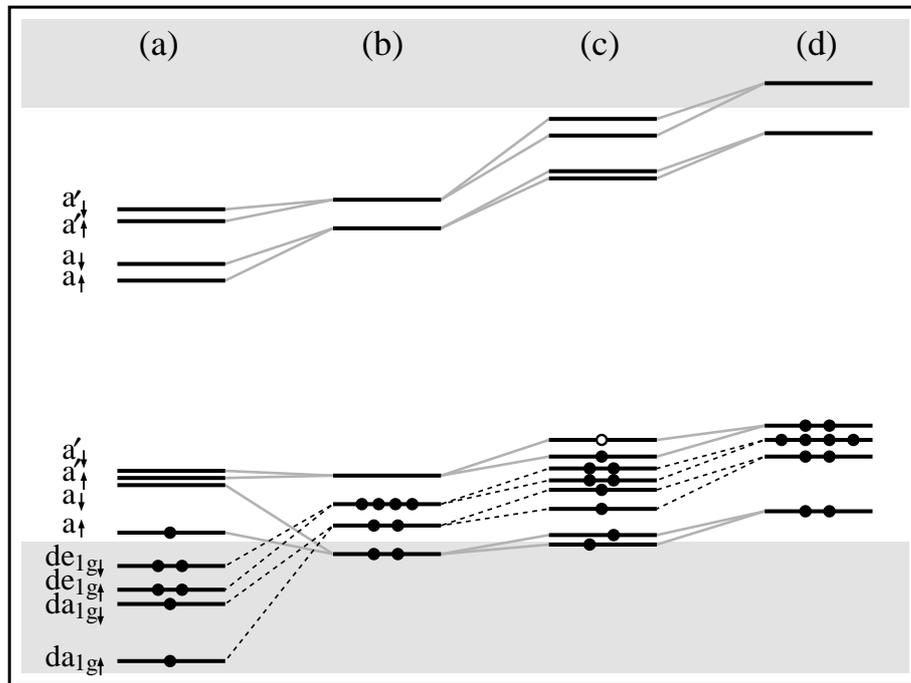


Figura 5.10: Estrutura eletrônica de centros (a)  $(C_3VCoVC_2N)^+$ , (b)  $(C_3VCoVC_2N)^0$ , (c)  $(C_3VCoVC_2N)^-$  e (d)  $(C_3VCoVC_2N)^{2-}$ . Níveis com spin *up* (*down*) são representados pela setas  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ). O número de círculos cheios (vazios) representa a ocupação de elétrons (buracos) de cada nível.

de energia com representação *a* para dentro da banda de valência, deixando o outro, de representação *a'* no *gap*.

Esta análise pode ser melhor compreendida comparando-se as estruturas eletrônicas dos centros  $(C_3VCoVC_3)^{-2}$  e  $(C_3VCoVC_2N)^-$ , que têm o mesmo número de elétrons, mostradas nas figuras 5.11a e 5.11b, respectivamente. A incorporação do nitrogênio altera substancialmente a configuração eletrônica final do centro, invalidando a idéia do papel do nitrogênio como, simplesmente, um doador de elétrons.

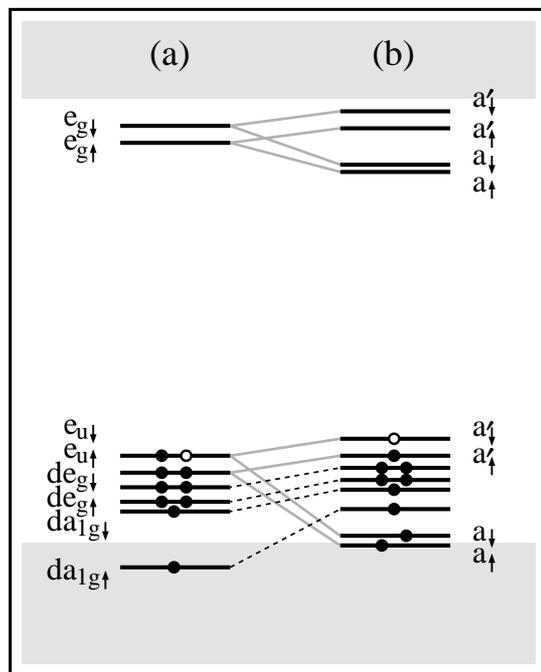


Figura 5.11: Estrutura eletrônica de centros (a)  $(C_3VCoVC_3)^{2-}$ , (b)  $(C_3VCoVC_2N)^-$ . Níveis com spin *up* (*down*) são representados pela setas  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ). O número de círculos cheios (vazios) representa a ocupação de elétrons (buracos) de cada nível.

Apresentamos na tabela 5.9 os resultados dos complexos de Co-divacância-nitrogênio, envolvendo dois átomos de nitrogênio: simetria, spin, energias de formação e transição e parâmetros hiperfinos no núcleo de  $^{59}\text{Co}$ . De acordo com a figura 5.6, a configuração do centro  $(NC_2VCoVC_2N)^-$  é obtida quando dois átomos de nitrogênio substituem os átomos de carbono nas posições 3 e 6 (sítios opostos em relação à posição central do Co), enquanto no centro  $(C_2NVCoVNC_2)$  os átomos de nitrogênio estão nas posições 1 e 3 e, finalmente, a configuração do centro  $(C_3VCoVCN_2)$  tem dois átomos de

Tabela 5.9: Centros complexos de Co-divacância-nitrogênio, envolvendo dois átomos de nitrogênio: simetria, spin, energias de formação e transição e campos hiperfinos isotrópicos no núcleo de  $^{59}\text{Co}$ .

Centro	Sim.	S	$E_f$	$E_t$	$A_{iso}$
$(\text{NC}_2\text{VCoVC}_2\text{N})^{2+}$	$\text{C}_{2h}$	1/2	$2,4 + 2\epsilon_F$	$0,8 (2+/+)$	216
$(\text{NC}_2\text{VCoVC}_2\text{N})^+$	$\text{C}_{2h}$	0	$3,2 + \epsilon_F$	$1,0 (+/0)$	0
$(\text{NC}_2\text{VCoVC}_2\text{N})^0$	$\text{C}_{2h}$	1/2	4,2		17
$(\text{NC}_2\text{VCoVC}_2\text{N})^-$	$\text{C}_{2h}$	0	$5,7 - \epsilon_F$	$1,5 (0/-)$	0
$(\text{NC}_2\text{VCoVC}_2\text{N})^{2-}$	$\text{C}_{2h}$	1/2	$8,9 - 2\epsilon_F$	$3,2 (-/2-)$	17
$(\text{C}_2\text{NVCoVNC}_2)^{2+}$	$\text{C}_2$	1/2	$2,5 + 2\epsilon_F$	$0,5 (2+/+)$	-251
$(\text{C}_2\text{NVCoVNC}_2)^+$	$\text{C}_2$	0	$3,0 + \epsilon_F$	$0,9 (+/0)$	0
$(\text{C}_2\text{NVCoVNC}_2)^0$	$\text{C}_2$	1/2	3,9		139
$(\text{C}_2\text{NVCoVNC}_2)^-$	$\text{C}_2$	0	$5,2 - \epsilon_F$	$1,3 (0/-)$	0
$(\text{C}_2\text{NVCoVNC}_2)^{2-}$	$\text{C}_2$	1/2	$9,2 - 2\epsilon_F$	$4,0 (-/2-)$	8
$(\text{C}_3\text{VCoVCN}_2)^{2+}$	$\text{C}_{1h}$	1/2	$2,2 + 2\epsilon_F$	$0,5 (2+/+)$	153
$(\text{C}_3\text{VCoVCN}_2)^+$	$\text{C}_{1h}$	0	$2,7 + \epsilon_F$	$0,9 (+/0)$	0
$(\text{C}_3\text{VCoVCN}_2)^0$	$\text{C}_{1h}$	1/2	3,6		-95
$(\text{C}_3\text{VCoVCN}_2)^-$	$\text{C}_{1h}$	0	$5,0 - \epsilon_F$	$1,4 (0/-)$	0
$(\text{C}_3\text{VCoVCN}_2)^{2-}$	$\text{C}_{1h}$	1/2	$8,8 - 2\epsilon_F$	$3,8 (-/2-)$	6

nitrogênio nas posições 2 e 3. Desse modo, os centros  $(\text{NC}_2\text{VCoVC}_2\text{N})$  apresentam simetria  $\text{C}_{2h}$ , os centros  $(\text{C}_2\text{NVCoVNC}_2)$  apresentam simetria  $\text{C}_2$  e os centros  $(\text{C}_3\text{VCoVCN}_2)$  simetria  $\text{C}_{1h}$ . As energias de formação destes centros, com dois átomos de nitrogênio, são mais baixas que a dos centros com um nitrogênio, indicando que a incorporação de um segundo nitrogênio, no complexo, é favorecida em diamante sintético.

Na tabela 5.10, apresentamos os parâmetros hiperfinos isotrópicos nos núcleos de  $^{13}\text{C}$  e  $^{14}\text{N}$ , primeiros vizinhos dos complexos cobalto-divacância-nitrogênio, com duas substituições, respectivamente. Para o caso dos centros em simetria  $C_{2h}$ , os quatro átomos de C e os dois átomos de N são equivalentes e rotulados por  $N_{1,2}$  e  $C_{3,4,5,6}$ , respectivamente. Para os centros com simetria  $C_2$ , os dois átomos de N são equivalentes e rotulados por  $N_{4,6}$ , enquanto os átomos de C ficam divididos em duas classes de equivalência, rotuladas por  $C_{1,2}$  e  $C_{3,5}$ . Finalmente, para os complexos com simetria  $C_{1h}$ , eles estão designados por  $N_{2,3}$ ,  $C_4$ ,  $C_{1,6}$  e  $C_5$ . Esta maneira de identificar os átomos, por sub-índices numéricos, foi feita assumindo a numeração adotada para os sítios da rede do cristal, de acordo com a figura 5.6.

Comparando os valores obtidos para estes parâmetros, nestes núcleos, com aqueles obtidos para o núcleo de  $^{59}\text{Co}$  (tabela 5.9), podemos perceber que os valores dos campos hiperfinos nos átomos vizinhos da impureza de Co são inversamente proporcionais aos valores destes no núcleo de cobalto. Para o caso do complexo  $(C_3VCoVCN_2)^0$ , os parâmetros hiperfinos nos núcleos do cobalto e no dos carbonos vizinhos são grandes, indicando que a densidade de spin está localizada ao redor destes e não apresenta distribuição no átomo de nitrogênio.

Para todas as configurações microscópicas consideradas, os centros em estados de carga positivo e negativo são diamagnéticos, enquanto para os outros

Tabela 5.10: Parâmetros hiperfinos isotrópicos nos núcleos de  $^{13}\text{C}$  e  $^{14}\text{N}$ , em MHz, primeiros vizinhos dos complexos cobalto-divacância-nitrogênio, com duas substituições. Os sub-índices, nos elementos, estão designados de de acordo com a figura 5.6.

Centro	Sim.	$\text{N}_{1,2}$	$\text{C}_{3,4,5,6}$		
$(\text{NC}_2\text{VCoVC}_2\text{N})^{2+}$	$\text{C}_{2h}$	-1	-4	—	—
$(\text{NC}_2\text{VCoVC}_2\text{N})^0$	$\text{C}_{2h}$	0	-75	—	—
$(\text{NC}_2\text{VCoVC}_2\text{N})^{2-}$	$\text{C}_{2h}$	-86	0	—	—
Centro	Sim.	$\text{N}_{4,6}$	$\text{C}_{1,2}$	$\text{C}_{3,5}$	
$(\text{C}_2\text{NVCoVNC}_2)^{2+}$	$\text{C}_2$	-7	-5	14	—
$(\text{C}_2\text{NVCoVNC}_2)^0$	$\text{C}_2$	-3	1	-53	—
$(\text{C}_2\text{NVCoVNC}_2)^{2-}$	$\text{C}_2$	-88	9	9	—
Centro	Sim.	$\text{N}_{2,3}$	$\text{C}_4$	$\text{C}_{1,6}$	$\text{C}_5$
$(\text{C}_3\text{VCoVCN}_2)^{2+}$	$\text{C}_{1h}$	-3	19	-6	9
$(\text{C}_3\text{VCoVCN}_2)^0$	$\text{C}_{1h}$	-3	-69	6	-37
$(\text{C}_3\text{VCoVCN}_2)^{2-}$	$\text{C}_{1h}$	-124	-14	0	-4

estados de carga eles apresentam spin  $S = 1/2$ . A estrutura eletrônica dos centros  $(\text{NC}_2\text{VCoVC}_2\text{N})$  está apresentada na figura 5.12. Nestes complexos, em simetria  $\text{C}_{2h}$ , a introdução de mais um átomo de nitrogênio, substituindo outro átomo de carbono, numa posição diametralmente oposta ao primeiro, no complexo descrito anteriormente  $(\text{C}_3\text{VCoVC}_2\text{N})$ , aumenta a simetria dos centros e os níveis de energia associados ao orbital  $e_u$  e  $e_g$  da divacância

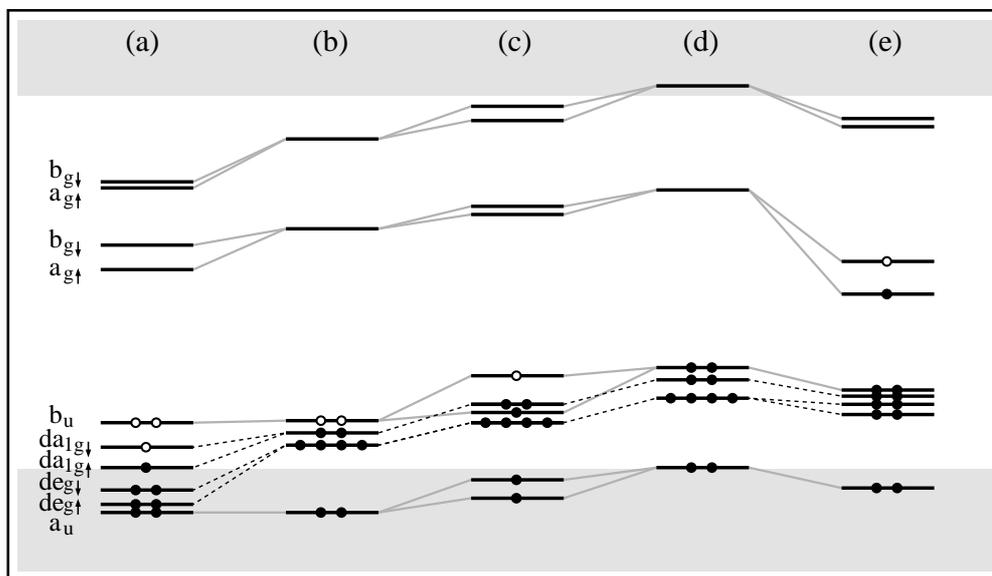


Figura 5.12: Estrutura eletrônica dos centros de Co-divacância-nitrogênio: (a)  $(\text{NC}_2\text{VCoVC}_2\text{N})^{2+}$ , (b)  $(\text{NC}_2\text{VCoVC}_2\text{N})^+$ , (c)  $(\text{NC}_2\text{VCoVC}_2\text{N})^0$ , (d)  $(\text{NC}_2\text{VCoVC}_2\text{N})^-$  e (e)  $(\text{NC}_2\text{VCoVC}_2\text{N})^{2-}$ . Níveis com spin *up* (*down*) são representados pela setas  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ). O número de círculos cheios (vazios) representa a ocupação de elétrons (buracos) de cada nível.

são desdobrados em duas representações não degeneradas  $a_u + b_u$  e  $a_g + b_g$ , respectivamente. A interação covalente entre estes orbitais com aqueles dos dois átomos de N, que introduzem níveis não degenerados na metade superior do *gap*, empurra o nível de energia com representação  $a_u$  para dentro da banda de valência, deixando o outro, de representação  $b_u$  no *gap*. Para quase todos os estados de carga, os níveis de energia relacionados aos orbitais  $3d$  do Co ( $2_g + a_{1g}$ ) permanecem totalmente preenchidos, de tal forma que as propriedades relevantes dos centros estão relacionadas com orbitais do tipo divacância, com exceção do estado de carga duplamente positivo,

onde o elétron desemparelhado tem caráter  $3d$  do Co. Podemos perceber, novamente, que a incorporação de um segundo átomo de nitrogênio, ao complexo, não altera substancialmente a configuração eletrônica final do centro, em relação aos centros com uma única substituição ( $C_3 VCoVC_2N$ ), invalidando, novamente, a idéia do papel do nitrogênio como, simplesmente, um doador de elétrons.

Para as outras duas configurações estudadas, ou seja, para os centros ( $C_2NVC_2$ ) e ( $C_3 VCoVCN_2$ ), com simetrias mais baixas, a distância entre os átomos de nitrogênio é menor e os sistemas apresentam interação inter-átomos de N, sendo esta mais pronunciada no caso da configuração ( $C_3 VCoVCN_2$ ). Apresentamos nas figuras 5.13 e 5.14, as estruturas eletrônicas destes complexos. A interação entre os átomos de N introduz um estado no *gap*, próximo de seu topo, com caráter  $s$  nas esferas de N, rotulado de estado  $b$ , nas figuras. A posição deste orbital permanece praticamente constante, para os vários estados de carga, passando a ser um nível ocupado no caso do estado de carga duplamente negativo.

O aparecimento deste orbital no *gap*, relacionado com os orbitais  $s$  do N, é a única característica que diferencia a estrutura eletrônica destes centros daquele com simetria  $C_{2h}$ . Com exceção do estado duplamente negativo, todos eles têm suas propriedades relevantes relacionadas com orbitais do tipo divacância.

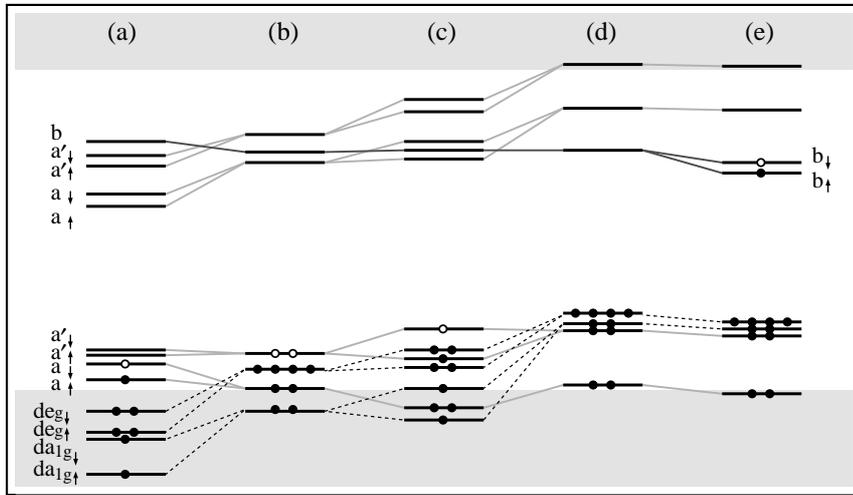


Figura 5.13: Estrutura eletrônica de centros: (a)  $(C_2NVCoVNC_2)^{2+}$ , (b)  $(C_2NVCoVNC_2)^+$ , (c)  $(C_2NVCoVNC_2)^0$ , (d)  $(C_2NVCoVNC_2)^-$  e (e)  $(C_2NVCoVNC_2)^{2-}$ . Níveis com spin *up* (*down*) são representados pela setas  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ). O número de círculos cheios (vazios) representa a ocupação de elétrons (buracos) de cada nível.

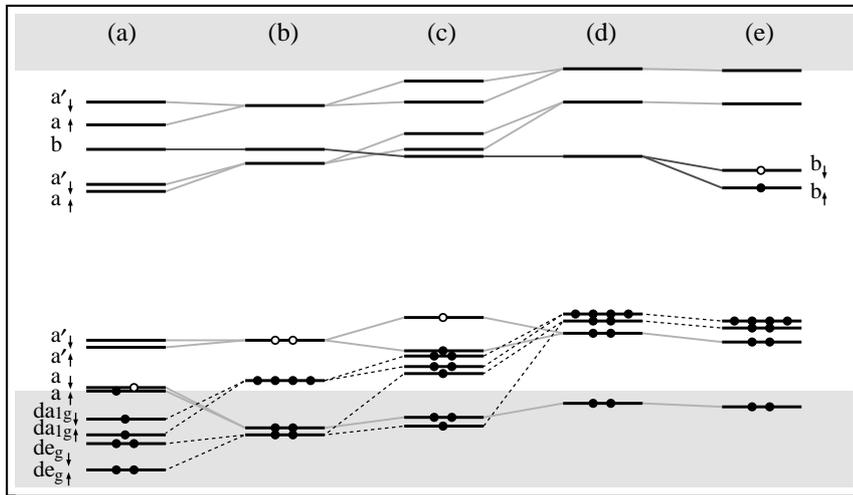


Figura 5.14: Estrutura eletrônica de centros: (a)  $(C_3VCoVCN_2)^{2+}$ ; (b)  $(C_3VCoVCN_2)^+$ ; (c)  $(C_3VCoVCN_2)^0$ ; (d)  $(C_3VCoVCN_2)^-$  e (e)  $(C_3VCoVCN_2)^{2-}$ .

Como os centros complexos com dois átomos de nitrogênio apresentam simetrias pontuais baixas, os parâmetros hiperfinos possuem contribuições dos três tipos de interações e os campos dipolar e orbital variam com a variação da direção  $(\theta, \varphi)$  do acoplamento spin-órbita, levando a valores diferentes para os três parâmetros hiperfinos, cujos valores isotrópicos estão dados nas tabelas 5.7 e 5.9.

A configuração  $(C_3 VCo VC_2N)^-$  foi proposta para explicar o centro O4, como descrita na tabela 5.1. Nossos resultados, mostrados na tabela 5.7, indicam que esta configuração é consistente com os dados experimentais em termos de simetria e spin. No entanto, o valor encontrado para o campo hiperfino isotrópico no núcleo de Co (22 MHz) é muito menor que o valor experimental medido para o centro O4 (197 MHz). Por outro lado, a mesma configuração em estado de carga positivo,  $(C_3 VCo VC_2N)^+$ , tem valor maior (176 MHz), sendo consistente com os dados experimentais.

Para os centros NLO2 e NWO1, como mostrado na tabela 5.1, nossos resultados, apresentados na tabela 5.9, são, também, consistentes com os modelos microscópicos propostos, com configurações  $(NC_2 VCo VC_2N)$  e  $(C_3 VCo VCN_2)$ , respectivamente, mas ambos no estado de carga 2+ e não no estado de carga neutro, como sugerido. De acordo com os valores dos parâmetros hiperfinos, poderíamos sugerir, ainda, que o centro  $(C_2N VCo VNC_2)^0$ , poderia ser um modelo microscópico para descrever estes

centros, mas sua simetria é mais baixa que a sugerida experimentalmente.

Como as sugestões de modelos microscópicos para estes centros envolvem átomos de nitrogênio no complexo, apesar de os espectros de EPR não apresentarem nenhuma linha resolvida associada a átomos de nitrogênio, resolvemos estudar complexos envolvendo mais do que dois átomos de nitrogênio. Nossos resultados deste estudo são apresentados a seguir.

### **Co-divacância-nitrogênio, com três ou quatro átomos de nitrogênio**

Os centros envolvendo três e quatro átomos de nitrogênio foram rotulados em função da posição que eles ocupam em relação à unidade percussora ( $C_3VCoVC_3$ ), de acordo com a figura 5.6. Os complexos envolvendo três substituições são: ( $CN_2VCoVNC_2$ ), que tem átomos de nitrogênio nas posições 2, 3 e 5, enquanto no centro ( $C_3VCoVN_3$ ) os átomos de nitrogênio estão nas posições 2, 3 e 4 e, finalmente, o centro ( $NC_2VCoVCN_2$ ) tem átomos de nitrogênio nos sítios 1, 2 e 5. Consideramos somente um centro envolvendo quatro substituições, o qual é designado por ( $N_2CVC_2CoVCN_2$ ) e tem os átomos de nitrogênio nas posições 3, 4, 5 e 6.

Os resultados das propriedades eletrônicas dos complexos envolvendo o átomo de Co na divacância com três ou quatro átomos de nitrogênio, substituindo átomos de carbono primeiros vizinhos do Co, estão apresentados na tabela 5.11, onde são dadas, também, as energias de formação e transição

dos centros, assim como os parâmetros hiperfinos.

As energias de formação destes centros são menores que as dos centros com um número menor de substituições, com exceção dos estados de carga negativo, indicando que a incorporação de mais átomos de nitrogênio, no complexo, é favorecida em diamante sintético, mas em configuração eletrônica neutra ou como centro doador. Por exemplo, o complexo  $(C_3 VCo VN_3)^0$  tem uma  $E_f=2,4$  eV, sendo esse complexo o mais estável, em estado de carga neutro, de todos os complexos que envolvem nitrogênio.

Nas tabelas 5.12 e 5.13 apresentamos os parâmetros hiperfinos isotrópicos nos núcleos de  $^{13}C$  e  $^{14}N$ , primeiros vizinhos dos complexos cobalto-divacância-nitrogênio, com três e quatro substituições, respectivamente. Para o caso dos centros em simetria  $C_{2h}$ , os dois átomos de C e os quatro átomos de N são equivalentes e rotulados por  $N_{3,4,5,6}$  e  $C_{1,2}$ , respectivamente. Para os centros com simetria  $C_2$ , os dois átomos de N são equivalentes e rotulados por  $N_{4,6}$ , enquanto os átomos de C ficam divididos em duas classes de equivalência, rotuladas por  $C_{1,2}$  e  $C_{3,5}$ . Finalmente, para os complexos com simetria  $C_{1h}$ , eles estão designados por  $N_{2,3}$ ,  $C_4$ ,  $C_{1,6}$  e  $C_5$ . Esta maneira de identificar os átomos, por sub-índices numéricos, foi feita assumindo a numeração adotada para os sítios da rede do cristal, de acordo com a figura 5.6.

Comparando os valores obtidos para estes parâmetros, nestes núcleos, com aqueles obtidos para o núcleo de  $^{59}Co$  (tabela 5.11), podemos perceber

Tabela 5.11: Centros complexos de Co-divacância-nitrogênio em diamante, envolvendo três ou quatro átomos de nitrogênio: simetria, spin (S), energias de formação ( $E_f$ ) e transição ( $E_t$ ) e a parte isotrópica  $A_{iso}$  do campo hiperfino no núcleo de  $^{59}\text{Co}$ . As energias são dadas em eV e os campos hiperfinos em MHz.  $\epsilon_F$  é a energia de Fermi e as energias de transição estão dadas com relação ao topo da banda de valência. A estimativa dos erros nos valores das energias e dos campos hiperfinos, devida a aproximações teóricas e truncamentos numéricos, é de  $\sim 0,2$  eV e  $\sim 30$  MHz, respectivamente.

Centro	Sim.	S	$E_f$	$E_t$	$A_{iso}$
$(\text{CN}_2\text{VCoVNC}_2)^+$	$\text{C}_{1h}$	1/2	$1,9 + \epsilon_F$	0,9 (+/0)	274
$(\text{CN}_2\text{VCoVNC}_2)^0$	$\text{C}_{1h}$	0	2,8		0
$(\text{CN}_2\text{VCoVNC}_2)^-$	$\text{C}_{1h}$	1/2	$6,8 - \epsilon_F$	4,0 (0/-)	9
$(\text{C}_3\text{VCoVN}_3)^+$	$\text{C}_{1h}$	1/2	$1,4 + \epsilon_F$	1,0 (+/0)	257
$(\text{C}_3\text{VCoVN}_3)^0$	$\text{C}_{3v}$	0	2,4		0
$(\text{C}_3\text{VCoVN}_3)^-$	$\text{C}_{3v}$	1/2	$6,4 - \epsilon_F$	4,0 (0/-)	9
$(\text{NC}_2\text{VCoVNC}_2)^{2+}$	$\text{C}_1$	0	$1,0 + 2\epsilon_F$	0,9 (2+/+)	0
$(\text{NC}_2\text{VCoVNC}_2)^+$	$\text{C}_1$	1/2	$1,9 + \epsilon_F$	1,3 (+/0)	29
$(\text{NC}_2\text{VCoVNC}_2)^0$	$\text{C}_1$	0	3,2		0
$(\text{NC}_2\text{VCoVNC}_2)^-$	$\text{C}_1$	1/2	$7,4 - \epsilon_F$	4,2 (0/-)	82
$(\text{CN}_2\text{VCoVN}_2\text{C})^{2+}$	$\text{C}_{2h}$	1/2	$0,1 + 2\epsilon_F$	1,0 (2+/+)	13
$(\text{CN}_2\text{VCoVN}_2\text{C})^+$	$\text{C}_{2h}$	0	$1,1 + \epsilon_F$	3,6 (+/0)	0
$(\text{CN}_2\text{VCoVN}_2\text{C})^0$	$\text{C}_{2h}$	1/2	4,7		210
$(\text{CN}_2\text{VCoVN}_2\text{C})^-$	$\text{C}_{2h}$	1	$8,9 - \epsilon_F$	4,2 (0/-)	202

Tabela 5.12: Parâmetros hiperfinos isotrópicos nos núcleos de  $^{13}\text{C}$  e  $^{14}\text{N}$ , em MHz, primeiros vizinhos dos complexos cobalto-divacância-nitrogênio, com três substituições. Os sub-índices, nos elementos, estão designados de acordo com a figura 5.6.

Centro	Sim.	$\text{N}_{2,3}$	$\text{N}_5$	$\text{C}_{1,6}$	$\text{C}_4$	
$(\text{CN}_2\text{VCoVNC}_2)^+$	$\text{C}_{1\text{h}}$	-2	0	11	0	—
$(\text{CN}_2\text{VCoVNC}_2)^-$	$\text{C}_{1\text{h}}$	-103	-22	0	0	—
Centro	Sim.	$\text{N}_4$	$\text{N}_{2,3}$	$\text{C}_{1,6}$	$\text{C}_5$	
$(\text{C}_3\text{VCoVN}_3)^+$	$\text{C}_{1\text{h}}$	-6	0	4	0	—
$(\text{C}_3\text{VCoVN}_3)^-$	$\text{C}_{3\text{v}}$	-100	-100	0	0	—
Centro	Sim.	$\text{N}_1$	$\text{N}_2$	$\text{N}_5$	$\text{C}_6$	$\text{C}_3$
$(\text{NC}_2\text{VCoVCN}_2)^+$	$\text{C}_{1\text{h}}$	0	0	-13	-66	-49
$(\text{NC}_2\text{VCoVCN}_2)^-$	$\text{C}_{1\text{h}}$	-26	-18	0	0	0

Tabela 5.13: Parâmetros hiperfinos isotrópicos nos núcleos de  $^{13}\text{C}$  e  $^{14}\text{N}$ , em MHz, primeiros vizinhos dos complexos cobalto-divacância-nitrogênio, com quatro substituições. Os sub-índices, nos elementos, estão designados de acordo com a figura 5.6.

Centro	Sim.	$\text{N}_{2,3,4,5}$	$\text{C}_{1,2}$
$(\text{CN}_2\text{VCoVN}_2\text{C})^{2+}$	$\text{C}_{2\text{h}}$	-4	-70
$(\text{CN}_2\text{VCoVN}_2\text{C})^0$	$\text{C}_{2\text{h}}$	-9	7
$(\text{CN}_2\text{VCoVN}_2\text{C})^-$	$\text{C}_{2\text{h}}$	-72	-3

que os valores dos campos hiperfinos nos átomos vizinhos da impureza de Co são inversamente proporcionais aos valores destes no núcleo de cobalto. Para o caso do complexo  $(C_3VCoVCN_2)^0$ , os parâmetros hiperfinos nos núcleos do cobalto e nos núcleos dos átomos de carbono vizinhos são grandes, indicando que a densidade de spin está localizada ao redor destes e não apresenta distribuição no átomo de nitrogênio.

Os complexos  $(CN_2VCoVNC_2)^+$  e  $(C_3VCoVN_3)^+$  apresentam o nível mais alto, parcialmente populado, associado à um orbital com caráter  $3d$  do Co, levando a apresentarem valores grandes para o campo hiperfino isotrópico, no núcleo de  $^{59}Co$ , de 274 e 257 MHz, respectivamente, de acordo com a tabela 5.11. Por outro lado, os centros  $(CN_2VCoVNC_2)^-$ ,  $(C_3VCoVN_3)^-$ ,  $(NC_2VCoVCN_2)^+$  e  $(CN_2VCoVN_2C)^{2+}$  têm seu nível mais alto, parcialmente ocupado ( $e_u$ ), com característica de orbital flutuante dos átomos de carbono primeiros vizinhos do Co, ou seja, é um nível de energia associado à divacância, levando-os a apresentar valores pequenos para o campo hiperfino isotrópico, no núcleo de  $^{59}Co$ , de 9, 9, 29 e 13 MHz, respectivamente. Por outro lado, os centros  $(NC_2VCoVCN_2)^-$ ,  $(CN_2VCoVN_2C)^0$  e  $(CN_2VCoVN_2C)^-$  apresentam o nível mais alto, parcialmente ocupado, com características tanto de orbitais flutuantes dos átomos primeiros vizinhos do Co, quanto de orbitais com caráter  $3d$  do Co (relacionados ao nível com representação  $e_g$ ), levando os centros a apresentarem valores para o campo

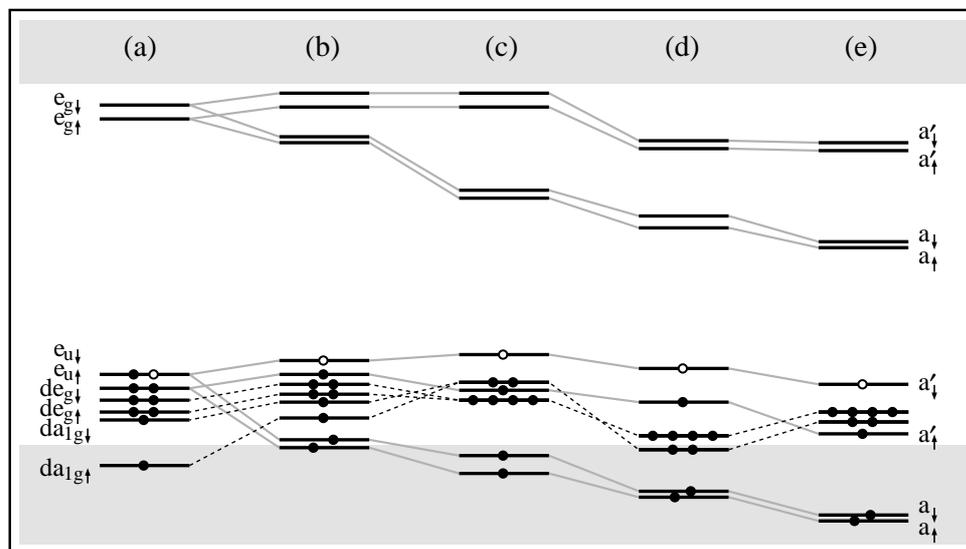


Figura 5.15: Estrutura eletrônica de centros relacionados ao Co: (a)  $(C_3VCoVC_3)^{2-}$ , (b)  $(C_3VCoVC_2N)^-$ , (c)  $(NC_2VCoVC_2N)^0$ , (d)  $(NC_2VCoVCN_2)^+$ , (e)  $(CN_2VCoVN_2C)^{2+}$ , todos com spin  $S = 1/2$ . Níveis com spin up (down) são representados pelas setas  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ). Os níveis com spin *up* (*down*) são representados pela setas  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ). O número de círculos cheios (vazios) representa cada ocupação dos elétrons (buracos) de cada nível.

hiperfino isotrópico, no núcleo de  $^{59}\text{Co}$ , de 82, 210 e 202 MHz, respectivamente.

Mostramos, na figura 5.15, as estruturas eletrônicas dos complexos de Co-divacância envolvendo o centro precursor  $(C_3VCoVC_3)$ , sem nenhuma substituição, e com substituições de um até quatro átomos de nitrogênio, para entendermos a tendência química dos centros como resultado da incorporação de átomos de nitrogênio. Passando do centro com um átomo de nitrogênio (figura 5.15b) para o complexo com dois átomos de nitrogênio

(figura 5.15c), a interação covalente é intensificada, levando a um aprofundamento dos níveis de energia relacionados aos orbitais flutuantes da divacância, com representação  $a$ . Com a incorporação do átomo de nitrogênio, os níveis de energia relacionados com os orbitais  $3d$  do Co permanecem quase inalterados, com respeito ao topo da banda de valência. A mesma tendência é observada para adicionais incorporações de nitrogênio, como mostra as figuras 5.15d e 5.15e, para complexos com três e quatro átomos de nitrogênio, respectivamente.

Nossos resultados destes centros, resumidos na tabela 5.11, mostram que existem vários complexos Co-divacância, envolvendo três e quatro átomos de nitrogênio, que poderiam explicar os resultados experimentais, tabela 5.1, em termos de simetria, spin e campos hiperfinos.

## 5.5 Resumo e discussões

Nesta seção analisaremos globalmente nossos resultados, no contexto dos centros eletricamente ativos relacionados ao Co em diamante sintético, identificados experimentalmente e descritos na tabela 5.14.

Encontramos que as energias de formação das impurezas isoladas de Co nos sítios intersticiais são consideravelmente maiores que aquelas em sítios substitucionais ou nos complexos Co-divacância, sugerindo uma predominância destes últimos. As propriedades eletrônicas das impurezas de Co

Tabela 5.14: Resultados experimentais de EPR para os centros ativos relacionados ao Co em diamante. A tabela apresenta a simetria, spin (S), parâmetros hiperfinos ( $A_i$ ,  $i=1, 2, 3$ , em MHz) e o modelo microscópico proposto. O campo isotrópico ( $A_{iso}$ ) é uma média das medidas  $A_i$ .

Centro	Sim.	S	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_{iso}$	Modelo
$\text{Co}_i^{2+}$ <sup>(a)</sup>	$\text{C}_{3v}$ or $\text{D}_{2d}$	3/2	245	260	260	255	$\text{Co}_i^{2+}$
O4 <sup>(b)</sup>	$\text{C}_{1h}$	1/2	248	180	163	197	$(\text{C}_3\text{VCoVC}_2\text{N})^-$
NLO2 <sup>(c)</sup>	$\text{C}_{1h}$ or $\text{C}_{2h}$	1/2	231	184	161	192	$(\text{NC}_2\text{VCoVC}_2\text{N})^0$
NWO1 <sup>(c)</sup>	$\text{C}_{1h}$ or $\text{C}_{2h}$	1/2	248	–	187		$(\text{C}_3\text{VCoVCN}_2)^0$

<sup>(a)</sup> Referência [16]; <sup>(b)</sup> Referência [17]; <sup>(c)</sup> Referência [18].

nos sítios substitucional e no centro da divacância estão bem descritos em termos do modelo da vacância, resultado de uma forte hibridização entre os orbitais flutuantes da (di-)vacância e os relacionados aos orbitais  $3d$  do Co. Mostramos, ainda, que a estrutura eletrônica do Co em um sítio intersticial apresenta um estado fundamental com configuração de baixo spin, para todos os estados de carga, não obedecendo, portanto, a regra de Hund, como esperado para impurezas  $3d$  em semicondutores.

Em conjunto, os resultados ajudam a construir modelos microscópicos para os centros ativos conhecidos em diamante [16–18]. O centro identificado na referência [16] é totalmente consistente com a estrutura do  $\text{Co}_i^{2+}$  em termos de simetria ( $\text{D}_{2d}$ ) e da estrutura eletrônica ( $S=3/2$ ) e razoavelmente consistente em termos dos parâmetros hiperfinos. Demonstramos que a con-

figuração eletrônica  $3d^7$ , proposta para este centro, é incorreta, já que ele apresenta uma interação covalente entre a impureza e seus vizinhos, levando-o a comportar-se como uma impureza aceitadora, criando um buraco polarizado no topo da banda de valência. Sugerimos que este comportamento poderia ser explorado no contexto do ferromagnetismo a altas temperaturas, através de portadores de carga, em semicondutores [69]. Por outro lado, a considerável energia de formação calculada para as impurezas intersticiais sugere que outras estruturas poderiam explicar este centro. Com diferentes simetrias, encontramos outros dois centros com spin  $S=3/2$ , relacionados ao Co substitucional e ao complexo Co-divacância. No entanto, estes centros apresentam parâmetros hiperfinos muito menores do que os valores experimentais, não podendo ser associados ao centro detectado experimentalmente.

Os centros relacionados ao cobalto rotulados por O4, NLO2, e NWO1 foram identificados com simetrias baixas [17, 18], sendo estas interpretadas como devidas a impurezas e/ou defeitos próximos, como vacâncias e átomos de nitrogênio. Nossos resultados mostram que os centros relacionados ao Co isolado podem apresentar simetrias baixas, sem necessidade de associação com defeitos próximos. Portanto, a discussão sobre a baixa simetria de centros, relacionados ao Co, estar ligada a agregados de defeitos não procede e os centros isolados podem ser estruturas microscópicas adequadas para descrevê-los.

Encontramos vários centros relacionados ao agregado Co-divacância que poderiam explicar os resultados experimentais em termos de simetria, spin e parâmetros hiperfinos. A estrutura microscópica  $(C_3VCoVC_2N)^-$  foi proposta para explicar o centro O4 [18]. Nossos resultados indicam que esta estrutura é consistente com os dados experimentais em termos de spin e simetria, mas os parâmetros hiperfinos, no núcleo do átomo de cobalto, são pequenos comparados aos valores experimentais do O4. Por outro lado, a mesma estrutura em estado de carga positivo,  $(C_3VCoVC_2N)^+$ , tem parâmetros hiperfinos grandes e uma parte isotrópica de valor 176 MHz, que poderia explicar os resultados experimentais. No entanto, existem outros aglomerados, associados com vários átomos de nitrogênio, que também poderiam explicar os dados experimentais do centro O4.

Para os centros NLO2 e NWO2, nossos resultados são consistentes com o modelos microscópicos propostos, ou seja, com dois átomos substitucionais de nitrogênio,  $(NC_2VCoVC_2N)$  e  $(C_3VCoVCN_2)$ , respectivamente, mas para os estados de carga duas vezes positivo e não neutro, como foi sugerido por Nadolinny *et al.* [18]. Também encontramos estruturas com dois, três e quatro átomos de nitrogênio, em diferentes estados de carga, consistentes com os resultados experimentais.

Para todos estes centros, foram calculados os campos hiperfinos nos núcleos dos átomos de carbono e de nitrogênio primeiros vizinhos do cobalto.

Este estudo mostrou que o valor de  $A_{iso}(^{14}\text{N})$  é inversamente proporcional ao valor deste no núcleo de cobalto  $A_{iso}(^{59}\text{Co})$ . Portanto, nossos resultados mostram que para os complexos que apresentam um valor pequeno para  $A_{iso}(^{59}\text{Co})$ , no espectro de EPR relacionado a eles, as linhas associadas ao  $^{14}\text{N}$  devem ser resolvidas.

# Capítulo 6

## Conclusões

Neste trabalho apresentamos resultados das propriedades eletrônicas e estruturais de vários centros relacionados a impurezas isoladas e complexas de Ni ou Co em diamante, baseados em cálculos de primeiros princípios, onde relaxações e distorções da rede cristalina foram levadas em consideração. Cálculos dos campos hiperfinos, nos núcleos das impurezas, foram efetuados através do desenvolvimento de um formalismo para o cálculo dos tensores hiperfinos. Nossos resultados foram discutidos no contexto dos modelos microscópicos que foram propostos para explicar alguns centros ativos identificados em diamante sintético.

Para os centros relacionados tanto ao níquel quanto ao cobalto, encontramos que as energias de formação das impurezas isoladas nos sítios intersticiais são consideravelmente maiores que aquelas da impureza em sítios substitucionais ou nos complexos com uma divacância, sugerindo uma pre-

dominância destes últimos. Mostramos, ainda, que a estrutura eletrônica do metal de transição, em um sítio intersticial do diamante, apresenta um estado fundamental com configuração de baixo spin, não obedecendo, portanto, a regra de Hund, como esperado para impurezas  $3d$  em semicondutores. Podemos dizer, também, que este estudo mostrou que os centros relacionados ao níquel ou ao cobalto, dependendo de suas configurações, não podem ser indiscriminadamente descritos pelo modelo de LW, mas que os modelos de campo ligante e/ou da vacância devem ser considerados.

Os resultados das energias de formação dos centros Co-divacância-nitrogênio, são, primordialmente, menores que as dos centros percusores de Co-divacância, indicando que a incorporação de nitrogênio, no complexo, é favorecida em diamante sintético.

Iniciando, nossas conclusões, com os centros relacionados ao Ni, encontramos que a configuração microscópica do níquel substitucional, em estado de carga negativo ( $\text{Ni}_s^-$ ), é consistente com as propriedades do centro W8 em termos da simetria, spin e parâmetros hiperfinos.

Para o caso dos centros de níquel intersticial, um dos modelos microscópicos para o centro NIRIM-2 está associado a um níquel intersticial com uma vacância de carbono nas proximidades. Nossa investigação teórica demonstrou que esta estrutura é instável. Inicialmente, poderia ser sugerido que a impureza  $\text{Ni}_i^+$  poderia explicar algumas propriedades do centro NIRIM-

2, mas nossa estrutura totalmente relaxada para este centro apresenta uma simetria  $C_1$ , a qual não é consistente com a simetria trigonal do centro, observada experimentalmente. No entanto, como estes resultados experimentais são sempre observados em amostras de diamante sintético crescido em setores  $\{111\}$  do cristal, a simetria trigonal poderia estar sendo favorecida. Experimentos de espectroscopia óptica atribuem ao centro NIRIM-2 uma ZPL com valor 1,4008 eV, a qual compara muito bem com o valor de  $\sim 1,3$  eV que encontramos para o  $Ni_i^+$  em simetria  $C_{1h}$ . Analisando nossos resultados relacionados aos complexos formados com a impureza de níquel, podemos propor que em termos de energia a estrutura microscópica  $(Ni_s \otimes B_s)^0$  seria mais indicada para explicar os resultados experimentais do NIRIM-2. No entanto, existe uma outra proposta na literatura como modelo microscópico para descrever o centro NIRIM-2, associada ao complexo  $Ni_i^+ CB_s^-$ . Nossos resultados para este centro apresentam spin e simetria compatíveis com as observações experimentais para o centro NIRIM-2, apesar de não podermos fazer uma comparação direta entre nossos resultados com aqueles de espectroscopia óptica. Desse modo, nossa investigação não permite, ainda, descartar ou escolher nenhum dos modelos.

A configuração microscópica do centro  $(Ni_i B_s)^+$  é totalmente compatível com o modelo microscópico proposto para o centro NOL1 (NIRIM-5), encontrado em amostras altamente dopadas com boro. No entanto, de nossos

resultados, podemos sugerir que outro centro envolvendo níquel intersticial, na configuração  $(\text{Ni}_i \otimes \text{B}_s)^+$ , é também consistente com os resultados experimentais. Ambos centros envolvem impurezas de níquel intersticial e suas energias de formação são mais altas do que as dos centros envolvendo impurezas de níquel substitucional, sugerindo que, talvez, o centro NOL1 poderia estar associada a um complexo Ni-B com uma impureza de níquel substitucional. Nossos resultados para o complexo  $(\text{Ni}_s \text{B}_s)^+$ , também sugerido para explicar o centro NOL1, mostram que ele é diamagnético e não poderia explicar os resultados. No entanto, o mesmo centro, em estado de carga negativo  $(\text{Ni}_s \text{B}_s)^-$ , é totalmente consistente com os resultados experimentais. Entretanto, apesar deste centro ter sido observado em amostras de diamante altamente dopadas com boro, nossos resultados indicam que a impureza de níquel nas configurações isoladas,  $\text{Ni}_s^{2-}$  ou  $\text{Ni}_i^{2+}$ , são altamente consistentes com os resultados experimentais. No caso do  $\text{Ni}_i^{2+}$ , a alta concentração do boro poderia ter o papel de fixar o nível de Fermi perto do topo da banda de valência, permitindo que o estado de carga 2+ do centro fosse acessível, ao invés de formar um complexo com o Ni.

Para os centros NE4, a estrutura microscópica sugerida experimentalmente é a de um átomo de níquel no centro de uma divacância em estado de carga negativo  $(\text{VNiV})^-$ . Nossos resultados, para esta configuração, mostram que o centro apresenta uma simetria trigonal e spin 1/2, consistentes com os

dados experimentais. O complexo  $(VNiV)^-$  foi sugerido para explicar algumas medidas ópticas e de EPR de um centro ativo encontrado em diamante CVD. Nossos resultados confirmam esta sugestão, ainda que apontem uma simetria  $D_{3d}$  para o centro, enquanto os resultados experimentais sugerem uma simetria  $C_{2h}$ . Adicionalmente, nossos cálculos dos parâmetros hiperfinos, nos núcleos de  $^{13}C$  primeiros vizinhos do Ni, dão o valor  $A_{\perp} = 60$  MHz, os quais comparam muito bem com os valores experimentais de 79 MHz.

Finalizando nossas conclusões sobre os centros relacionados ao Ni, o modelo microscópico proposto para explicar os dados do centro AB5 é descrito pelo par de impurezas de níquel-nitrogênio  $(Ni_sN_s)^-$ . Dos centros que envolvem níquel e nitrogênio, estudados neste trabalho, esta mesma configuração é a mais consistente com os dados experimentais.

Para os centros relacionados ao cobalto, os resultados analisados em conjunto, permitem a construção de modelos microscópicos para os centros ativos em diamante. Nossos resultados para a impureza isolada de  $Co_i^{2+}$  são totalmente consistentes com os valores experimentais em termos de simetria e spin, mas os valores dos parâmetros hiperfinos são pequenos quando comparados com os valores experimentais. A estrutura eletrônica deste centro mostra que a interação entre a impureza e seus vizinhos é covalente, e ele se comporta como uma impureza aceitadora, criando um buraco polarizado no topo da banda de valência. Sugerimos que este comportamento poderia

ser explorado no contexto do ferromagnetismo a altas temperaturas, através de portadores de carga, em semicondutores. Com diferentes simetrias, encontramos outros dois centros com spin  $S=3/2$ , relacionados ao Co substitucional e ao complexo Co-divacância que poderiam explicar este centro. No entanto, eles apresentam, também, parâmetros hiperfinos menores do que o valor experimental.

Encontramos vários complexos relacionados a Co-divacância que poderiam explicar os resultados experimentais dos centros O4, NLO2, e NWO1 em termos de spin, simetria e parâmetros hiperfinos. A estrutura microscópica  $(C_3 VCo VC_2N)^-$ , proposta para explicar o centro O4, é consistente com nossos resultados, mas os parâmetros hiperfinos, no núcleo do átomo de cobalto, são pequenos comparados aos valores experimentais do O4. Por outro lado, a mesma estrutura em estado de carga positivo,  $(C_3 VCo VC_2N)^+$ , tem parâmetros hiperfinos grandes e uma parte isotrópica de 176 MHz, que poderia explicar os resultados experimentais. No entanto, existem outros aglomerados, associados com vários átomos de nitrogênio, que também poderiam explicar os dados experimentais do centro O4.

Para os centros NLO2 e NWO2, nossos resultados são consistentes com o modelos microscópicos propostos, ou seja, com dois átomos substitucionais de nitrogênio,  $(NC_2 VCo VC_2N)$  e  $(C_3 VCo VCN_2)$ , respectivamente, mas para os estados de carga duas vezes positivo e não neutro, como foi sug-

erido. Também encontramos estruturas com dois, três e quatro átomos de nitrogênio, em diferentes estados de carga, consistentes com os resultados experimentais.

Para todos estes centros, foram calculados os campos hiperfinos nos núcleos dos átomos de carbono e de nitrogênio primeiros vizinhos do cobalto. Este estudo mostrou que o valor de  $A_{iso}(^{14}\text{N})$  é inversamente proporcional ao valor deste no núcleo de cobalto  $A_{iso}(^{59}\text{Co})$ . Portanto, nossos resultados mostram que para os complexos que apresentam um valor pequeno para  $A_{iso}(^{59}\text{Co})$ , as linhas associadas ao  $^{14}\text{N}$  poderiam ser observadas no espectro de EPR.



# Referências Bibliográficas

- [1] S. Koizumi, K. Watanabe, F. Hasegawa e H. Kanda, *Science* **292**, 1899 (2001).
- [2] R. S. Balmer, I. Friel, S. M. Woollard, C. J. H. Wort, G. A. Scarsbrook, S. E. Coe, H. El-Hajj, A. Kaiser, A. Denisenko, E. Kohn e J. Isberg, *Philos. Trans. Royal Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* **366**, 251 (2008).
- [3] J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikström, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, and G. A. Scarsbrook, *Science* **297**, 1670 (2002).
- [4] K. W. Lee and W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237003 (2004).
- [5] J. J. L. Morton, *Nature Physics* **2**, 365 (2006).
- [6] A. Gali, M. Fyta, and E. Kaxiras, *Phys. Rev. B* **77**, 155206 (2008).
- [7] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong e R. H. Wentorf, *Nature* **176**, 51 (1955).

- [8] A. T. Collins, *Diamond Relat. Mater.* **9**, 417 (2000).
- [9] J. Isoya, H. Kanda, J. R. Norris, J. Tang e M. K. Bowman, *Phys. Rev. B* **41**, 3905 (1990).
- [10] R. Larico, L. V. C. Assali, W. V. M. Machado, e J. F. Justo, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 720 (2004).
- [11] J. Isoya, H. Kanda e Y. Uchida, *Phys. Rev. B* **42**, 9843 (1990).
- [12] J. M. Baker, *J. Phys.- Condens. Mat.* **15**, S2929 (2003).
- [13] V. A. Nadolinny, A. P. Yelisseyev, J. M. Baker, M. E. Newton, D. J. Twitchen, S. C. Lawson, O. P. Yuryeva e B. N. Feigelson, *J. Phys.- Condens. Mat.* **11**, 7357 (1999).
- [14] V. A. Nadolinny, J. M. Baker, M. E. Newton e H. Kanda, *Diam. Relat. Mater.* **11**, 627 (2002).
- [15] A. J. Neves, R. Pereira, N. A. Sobolev, M. H. Nazaré, W. Gehlhoff, A. Näser e H. Kanda, *Diam. Relat. Mater.* **9**, 1057 (2000).
- [16] V. S. Bagdasaryn, E. A. Markosyan, M. A. Matosyan, O. S. Torosyan e E. G. Sharoyan, *Soviet Phys. Solid State* **17**, 991 (1975).
- [17] D. J. Twitchen, J. M. Baker, M. E. Newton e K. Johnston, *Phys. Rev. B* **61**, 9 (2000).

- 
- [18] V. A. Nadolinny, J. M. Baker, O. P. Yuryeva, M. E. Newton, D. J. Twitchen e Y. N. Palyanov, *Appl. Magn. Reson.* **28**, 365 (2005).
- [19] Y. Jinlong, Z. Manhong e W. Keli, *Phys. Rev. B* **49**, 15525 (1994).
- [20] J. Goss, A. Resende, R. Jones, S. Öberg e P. R. Briddon, *Mater. Sci. Forum* **196-201**, 67 (1995).
- [21] J. E. Lowther, *Phys. Rev. B* **51**, 91 (1995).
- [22] U. Gerstmann, M. Amkreutz e H. Overhof, *Physica B* **273-274**, 632 (1999).
- [23] D. J. Singh, *Plane waves, Pseudopotential and the LAPW Method*, Boston, Dordrecht, London (1994).
- [24] P. Blaha, K. Schwarz e J. Luitz, *WIEN2K, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 1999.
- [25] H. Windischmann, *Properties, Growth and Applications of Diamond*, editado por M. H. Nazaré e A. J. Neves, pp. 410 (INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom, 2001).
- [26] P. W. May, *Science* **319**, 1490 (2008).
- [27] W. Kaiser e W. L. Bond, *Phys. Rev.* **115**, 857 (1959).

- [28] C. D. Clark, P. J. Dean e P. V. Harris, Proc. R. Soc. A **277**, 312 (1995).
- [29] G. Davies, Diamond, Adam Hilger Ltd., Bristol, UK (1984).
- [30] R. Berman, Properties of Diamond, (J. E. Field, ed.), 3-23, Academic Press, London (1979).
- [31] K. E. Spear, J. Am. Ceram. Soc. **72**, 1006 (1984).
- [32] N. Fujimori, New Diamond **2**, 10 (1988).
- [33] H. R. Wentorf, J. Phys. Chem. **75**, 1833 (1975).
- [34] P. Hohenberg e W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [35] W. Kohn e L. S. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [36] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [37] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 151 (1937).
- [38] T. L. Loucks, *Augmented Plane Wave Method* (W.A. Benjamin, Inc., New York, 1967).
- [39] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [40] D. D. Koelling e G. O. Arbman, J. Phys. F: Met. Phys. **5**, 2041 (1975).
- [41] D.J. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).

- 
- [42] A. M. Debrotvorskii e R. A. Evarestov, *Phys. Status Solidi (b)* **66**, 83 (1974).
- [43] R. A. Evarestov, M. I. Petrashem e E. M. Levedoskaya, *Phys. Status Solidi (b)* **68**, 453 (1975).
- [44] J. A. Weil, J. R. Bolton e J. E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Practical Applications*, (A Wiley-Interscience Publication, Canada), 1994.
- [45] S. Blügel, H. Akai, R. Zeller e P. H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **35**, 3271 (1987).
- [46] Yu R., Singh D. e Krakauer H., *Phys. Rev. B* **43**, 6411 (1991).
- [47] H. J. Monkhorst e J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [48] R. Larico, *Propriedades Físicas de Impurezas de Níquel em Diamante*, Dissertação de mestrado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 2003.
- [49] F. D. Murnaghan, *Proc. Natn. Acad. Sci.* **30**, 244 (1944).
- [50] Landolt-Börnstein, *Numerial Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol. 17, edited by O. Madelung, M. Schulz, and H. Weiss (Springer-Verlag, New York, 1982).

- 
- [51] M. Willatzen, M. Cardona e N. E. Christensen, Phys. Rev. B **50**, 18054 (1994).
- [52] M. S. Hybertsen e S. G. Louie, Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986).
- [53] G. B. Bachelet, H. S. Greenside, G. A. Baraff e M. Schlüter, Phys. Rev. B **24**, 4745 (1981).
- [54] A. Yelisseyev e H. Kanda, New Diam. Front. Carbon Tech. **17**, 127 (2007).
- [55] G. W. Ludwig e H. H. Woodbury, Solid State Phys. **13**, 223 (1962).
- [56] G. D. Watkins, Physica B+C **117-118**, 9 (1983).
- [57] G. Davies, A. J. Neves e M. H. Nazaré, Europhys. Lett. **9**, 47 (1989).
- [58] M. H. Nazaré, A. J. Neves e G. Davies, Phys. Rev. B **43**, 14196 (1991).
- [59] P. W. Mason, F. S. Ham e G. D. Watkins, Phys. Rev. B **60**, 5417 (1999).
- [60] K. Iakoubovskii, A. Stesmans, B. Nouwen e G. J. Adriaenssens, Phys. Rev. B **62**, 16587 (2000).
- [61] <http://www.kc.tsukuba.ac.jp/div-media/epr>
- [62] S. Zhao, L. V. C. Assali, J. F. Justo, G. H. Gilmer, e L. C. Kimerling, J. Appl. Phys. **90**, 2744 (2001).

- [63] L. V. C. Assali e J. R. Leite, *Phys. Rev. B* **36**, 1296 (1987).
- [64] 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).
- [65] L. V. C. Assali e J. F. Justo, *Phys. Rev. B* **58**, 3870 (1998).
- [66] J. F. Justo e L. V. C. Assali, *Int. J. Mod. Phys. B* **13**, 2387 (1999).
- [67] C. M. Sung e M. F. Tai, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **15**, 237 (1997).
- [68] R. Larico, W. V. M. Machado, L. V. C. Assali e J. F. Justo, *Diamond Relat. Mater.* **14**, 380 (2005).
- [69] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
- [70] L. V. C. Assali, W. V. M. Machado, e J. F. Justo, *Phys. Rev. B* **69**, 155212 (2004).
- [71] L. V. C. Assali, W. V. M. Machado, e J. F. Justo, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 072102 (2006).
- [72] L. V. C. Assali, R. Larico, W. V. M. Machado, e J. F. Justo, *Mater. Sci. Forum* **483**, 1043 (2005).

- [73] R. Larico, J. F. Justo, W. V. M. Machado e L. V. C. Assali, *Physica B* **376-377**, 292 (2006).
- [74] S. Zhao S, L. V. C. Assali, J. F. Justo, G. H. Gilmer e L. C. Kimerling, *J. Appl. Phys.* **90**, 2744 (2001).
- [75] L. V. C. Assali e J. F. Justo, *Phys. Rev. B* **58**, 3870 (1998).



# Atividades Científicas

## Publicações de divulgação internacional com árbitro

- "Electronic properties and hyperfine fields of nickel-related complexes in diamond."

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

Physical Review B, submetido.

- "Cobalt-related impurity centers in diamond: electronic properties and hyperfine parameters."

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

Journal of Physics. Condensed Matter, v. 20, p. 415220, 2008.

- "Cobalt in diamond: An ab initio investigation."

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

Diamond and Related Materials, v. 16, p. 819-822, 2007.

- "Band gap states of interstitial nickel-complexes in diamond."

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

Physica. B, Condensed Matter, v. 376-377, p. 292-295, 2006.

- "Microscopic structure of nickel-dopant centers in diamond."  
R. Larico, W.V.M. Machado, J.F. Justo e L.V.C. Assali.  
Brazilian Journal of Physics, v. 36, p. 267-269, 2006.
- "A theoretical model for the nickel-related defect centers in diamond."  
R. Larico, W.V.M. Machado, L.V.C. Assali e J.F. Justo.  
Diamond and Related Materials, v. 14, p. 380-382, 2005.
- "Nickel-vacancy complex in diamond: ab-initio."  
R. Larico, W.V.M. Machado, J.F. Justo e L.V.C. Assali.  
Materials Science Forum, v. 483, p. 1043-1046, 2005.

### **Trabalhos apresentados em reuniões científicas**

- VII Encontro da SBPMAT - Brazilian MRS Meeting 2008. Guarujá, São Paulo, Brasil (2008).  
Trabalho apresentado por R. Larico:  
"Ab initio calculation of the properties of electrically active nickel-dopant complexes in diamond"  
R. Larico, W.V.M. Machado, J.F. Justo e L.V.C. Assali.

- 17th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides. Sitges, Espanha (2008).

Trabalho apresentado por L. V. C. Assali:

”A theoretical investigation on the properties of electrically active nickel-dopant complexes in diamond.”

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

- 17th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides. Sitges, Espanha (2008).

Trabalho apresentado por L. V. C. Assali:

”Cobalt-related complexes in diamond: electronic and magnetic properties and hyperfine parameters.”

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

- 29th International Conference on the Physics of Semiconductors. Rio de Janeiro, RJ, Brasil (2008).

Trabalho apresentado por L. V. C. Assali:

”Theoretical studies of electronic and magnetic properties of Co-related complexes in diamond.”

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

- 29th International Conference on the Physics of Semiconductors. Rio de Janeiro, RJ, Brasil (2008).

Trabalho apresentado por L. V. C. Assali:

”Electronic properties of nickel-dopant complexes in diamond.”

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

- 13th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics - BWSP 13. São Paulo, SP, Brasil (2007).

Trabalho apresentado por R. Larico:

”Cobalt-related complexes in diamond: an ab initio investigation.”

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

- 24th International Conference on Defects in Semiconductors. Albuquerque, New Mexico, Estados Unidos (2007).

Trabalho apresentado por R. Larico:

”Ni-related complexes centers involving dopants in diamond.”

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

- 24th International Conference on Defects in Semiconductors. Albuquerque, New Mexico, Estados Unidos (2007).

Trabalho apresentado por R. Larico:

”Cobalt-nitrogen-related centers in diamond.”

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

- 18th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides. Berlim, Alemanha (2007).

Trabalho apresentado por R. Larico:

”Nickel-nitrogen centers in diamond.”

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

- 18th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides. Berlim, Alemanha (2007).

Trabalho apresentado por R. Larico:

”Electronic and vibrational properties of diamondoids.”

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

- 17th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides. Estoril, Portugal (2006).

Trabalho apresentado por L.V.C. Assali:

”Cobalt in diamond: An ab-initio investigation”

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

- 12th Brazilian Workshop on Semiconductors Physics. São José dos Campos, SP, Brasil (2005).

Trabalho apresentado por R. Larico:

”Theoretical study of nickel-dopand complexes in diamond.”

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

- II Escola: Computação de Alto Desempenho para Sistemas Complexos. São Carlos, SP, Brasil (2005).

Trabalho apresentado por R. Larico:

”An ab-initio investigation on Ni-interstitial complexes centers in diamond.”

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

- 23rd International Conference on Defects in Semiconductors. Awaji Island, Hyogo, Japan (2005).

Trabalho apresentado por J.F. Justo:

”Band gap states of interstitial nickel-complexes in diamond.”

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

- XXVII Encontro Nacional de Física da Materia Condensada. Poços de Caldas, MG, Brasil (2004).

Trabalho apresentado por R. Larico:

”A theoretical microscopic model for the nickel centers in diamond.”

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

- 15th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide. Riva Del Garda, Itália (2004).

Trabalho apresentado por L.V.C. Assali:

”A theoretical microscopic model for the nickel-related defect centers in diamond.”

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

- 5th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide. Bologna, Itália (2004).

Trabalho apresentado por L.V.C. Assali:

”Nickel-related complexes in diamond: ab - initio.”

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

- III Encontro da SBPMAT - Brazilian MRS Meeting 2004. Foz de Iguacú, Paraná, Brasil (2004).

Trabalho apresentado por R. Larico:

”Nickel-complex in diamond: A model for electrically active centers.”

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

### **Participação em reuniões científicas**

- VII Encontro da SBPMAT - Brazilian MRS Meeting 2008.

Guarujá, São Paulo, Brasil (2008).

- 13th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics - BWSP 13.

São Paulo, SP, Brasil (2007).

- 24th International Conference on Defects in Semiconductors.  
Albuquerque, New Mexico, Estados Unidos (2007).
- 18th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides.  
Berlim, Alemanha (2007).
- 12th Brazilian Workshop on Semiconductors Physics.  
São José dos Campos, SP, Brasil. (2005).
- II Escola: Computação de Alto Desempenho para Sistemas Complexos.  
São Carlos, SP, Brasil (2005).
- XXVII Encontro Nacional de Física da Materia Condensada.  
Poços de Caldas, MG, Brasil (2004).
- III Encontro da SBPMAT - Brazilian MRS Meeting 2004.  
Foz de Iguaçu, Paraná, Brasil (2004).