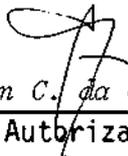


1. Publicação nº <i>INPE-3048-PRE/471</i>	2. Versão	3. Data <i>Março, 1984</i>	5. Distribuição <input type="checkbox"/> Interna <input checked="" type="checkbox"/> Externa <input type="checkbox"/> Restrita
4. Origem <i>DCT/DTE</i>	Programa <i>MATEDE</i>		
6. Palavras chaves - selecionadas pelo(s) autor(es) <i>IMPUREZAS PROFUNDAS</i> <i>MÉTODO DE AGREGADO</i>			
7. C.D.U.: <i>539.2</i>			
8. Título <i>UM MODELO DE AGREGADO PARA A DETERMINAÇÃO DE ESTADOS DE IMPUREZAS EM CRISTAIS</i>		10. Páginas: <i>08</i>	
		11. Última página: <i>05</i>	
9. Autoria <i>Paulo S. Guimarães</i>		12. Revisada por  <i>Ivan C. da Cunha Lima</i>	
Assinatura responsável 		13. Autorizada por  <i>Nelson de Jesus Parada</i> Diretor Geral	
14. Resumo/Notas <p><i>Propõe-se um modelo autoconsistente de primeiros princípios para a determinação de estrutura eletrônica de defeitos profundos em isolantes, o qual é um aperfeiçoamento do método de agregado cristalino proposto para o estudo de cristais perfeitos. Mostra-se que, desde que o agregado seja escolhido convenientemente, este se reduz formalmente à solução autoconsistente do problema do defeito na representação de Wannier, a partir do conhecimento das bandas de energia do cristal, sem contudo perder a simplicidade de uso inerente a um método de agregado. Aplica-se com sucesso este procedimento ao caso de um centro U em cristal de NaCl.</i></p>			
15. Observações <i>Trabalho aceito para apresentação no Simpósio Latino Americano de Física dos Sistemas Amorfo, de 27 de fevereiro a 2 de março de 1984, na Universidade Federal Fluminense-UFF, Niterói - R.J.</i>			

UM MODELO DE AGRAGADO PARA A DETERMINAÇÃO DE
ESTADOS DE IMPUREZAS EM CRISTAIS

Paulo S. Guimarães

Instituto de Pesquisas Espaciais - INPE

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq

12200, São José dos Campos, São Paulo, Brasil

RESUMO

Propõe-se um modelo autoconsistente de primeiros princípios para a determinação de estrutura eletrônica de defeitos profundos em isolantes, o qual é um aperfeiçoamento do método de agregado cristalino proposto para o estudo de cristais perfeitos. Mostra-se que, desde que o agregado seja escolhido convenientemente, este se reduz formalmente à solução autoconsistente do problema do defeito na representação de Wannier, a partir do conhecimento das bandas de energia do cristal, sem contudo perder a simplicidade de uso inerente a um método de agregado. Aplica-se com sucesso este procedimento ao caso de um centro U em cristal de NaCl.

ABSTRACT

One proposes an ab initio self-consistent-field procedure for the deep impurity electronic structure determination, which is an improvement of the crystalline cluster method proposed for the study of perfect crystals. It is shown that, since the cluster is chosen in a suitable way, this procedure becomes formally equivalent to the self-consistent solution of the defect in the Wannier representation, without losing the handling simplicity inherent to the cluster methods. Such a procedure has been successfully used in the determination of the electronic structure of an U center in a NaCl matrix.

Pequenos agregados de átomos têm sido usados com sucesso na obtenção da estrutura eletrônica de cristais e de defeitos em cristais [1-3]. Contudo, apesar dos bons resultados obtidos por meio deste tipo de procedimento, ele tem sido frequentemente criticado por dois motivos. O primeiro se refere ao fato de em geral não haver uma justificativa para o agregado ser capaz de reproduzir propriedades do cristal, assim como não fica claro quais são as características do cristal preservadas pelo agregado. O outro ponto criticado se prende ao fato de que, para simular propriedades do cristal, se imponham certas condições de contorno ao agregado e estas condições de contorno podem influenciar fortemente a estrutura eletrônica do agregado. Uma exceção é o método do agregado cristalino [4] para o qual se pode demonstrar [5] que, se aplicado convenientemente, este procedimento reproduz com bastante precisão pelo menos a densidade de carga e a densidade de estados de cristais isolantes infinitos.

No caso de cristais perfeitos, o hamiltoniano de um elétron pertencente ao agregado é dado por:

$$\hat{H}_{PC} = \hat{H}_0 + A \theta(r - R), \quad (1)$$

onde \hat{H}_0 é o hamiltoniano de um elétron pertencente ao cristal perfeito, A é uma constante grande, R é o raio do agregado e θ é a função de Heaviside. Se a constante A for passível de ser escolhida de tal modo que, para todas as bandas de energia cristal, se tenha:

$$\frac{B_n}{C_n} \gg A \gg B_n, \quad (2)$$

onde B_n é a largura da n -ésima banda e C_n é o maior autovalor da matriz:

$$\langle Q_n(\vec{r} - \vec{r}) | \theta(r - R) | a_n(\vec{r} - \vec{r}') \rangle ; |\vec{r}|, |\vec{r}'| < R,$$

onde $a_n(\vec{r} - \vec{\ell})$ é a função de Wannier de uma banda associada à n -ésima banda de energia e ao $\vec{\ell}$ -ésimo sítio da rede, tem-se que, em boa aproximação, o espectro de autovalores de energia do agregado associados à n -ésima banda é dado pelo espectro de autovalores da matriz:

$$\hat{H}'_0 = \langle a_n(\vec{r} - \vec{\ell}) | \hat{H}_0 | a_n(\vec{r} - \vec{\ell}') \rangle, \quad (3)$$

onde $\vec{\ell}$ e $\vec{\ell}'$ correspondem a sítios dentro do agregado, isto é,

$$|\vec{\ell}|, |\vec{\ell}'| < R.$$

Em analogia ao que foi obtido para cristais perfeitos, pode-se definir o hamiltoniano de um elétron pertencente ao cristal contendo o defeito como:

$$\hat{H}_I = \hat{H}_0 + U(\vec{r}) + A \theta(r - R), \quad (4)$$

onde U é a perturbação a \hat{H}_0 introduzida pela presença do defeito, a qual pode ser escrita como:

$$U(\vec{r}) = U_c(\vec{r}) + U_{xc}(\vec{r}). \quad (5)$$

Na Equação (5) $U_c(\vec{r})$ é a componente coulombiana a qual é dada pela solução da equação de Poisson:

$$-\nabla^2 U_c(\vec{r}) = 8\pi \Delta\rho(\vec{r}) \quad (6)$$

e $U_{xc}(\vec{r})$ é o termo de troca e correlação, que na aproximação $\chi_\alpha^{|\epsilon|}$ é dado por:

$$U_{xc}(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \left[(\rho_0 + \nabla\rho)^{1/3} - \rho_0^{1/3} \right] \quad (7)$$

onde ρ_0 é a densidade de carga do cristal perfeito e $\Delta\rho$ é a diferença entre ρ_0 e a densidade perturbada do cristal com defeito.

O fato de as funções de Wannier serem localizadas, assim como o é o potencial perturbativo $U(\vec{r})$, assegura que os únicos elementos de matriz:

$$\langle a_n(\vec{r} - \vec{R}) | U(\vec{r}) | a_n(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$$

não desprezíveis são aqueles corespondentes à função de Wannier centradas em sítios \vec{R} e \vec{R}' que distem menos que um certo valor ao defeito, valor este usado para definir o raio R do agregado. Por outro lado, pelo fato de as funções de onda associadas ao defeito serem também localizadas, deve-se esperar que apenas as funções de Wannier dos sítios internos ao agregado contribuam para $\psi(\vec{r})$ de forma significativa. Se, agora, o raio do agregado for escolhido de forma a também satisfazer a desigualdade (2); desocoplam-se, como no caso de cristais perfeitos, as funções de Wannier de dentro do agregado daqueles fora dele e tem-se, certamente, uma boa representação da estrutura eletrônica do sistema cristal-defeito.

Este procedimento foi testado no caso de um centro U em um cristal de NaCl. Este centro de cor é devido à presença de um ion H^- , substitucional em um sítio de Cl^- e fornece um pico de absorção óptica em 6.46 eV [7], correspondente à transição 1s-2p do H^- .

Para obter a estrutura eletrônica do cristal perfeito do cloreto de sódio, foi usado um pequeno agregado de 7 átomos centrado em um átomo de cloro (1Cl 6Na). Os resultados obtidos com este agregado reproduziram com grande exatidão aqueles obtidos anteriormente com um agregado de 27 átomos (1Cl 6Na 12Cl 8Na) [4], o que atesta o fato de os resultados obtidos dependerem pouco das dimensões do agregado. Usando o hamiltoniano \bar{H}_0 do cristal definido por este agregado e o procedimento de definição de $U(\vec{r})$ descrito acima, pode-se, através de um outro agregado, de 7 átomos no qual o cloro central foi substituído por um hidrogênio, determinar a estrutura eletrônica do centro U. Usando o conceito de

estado de transição e valores atômicos para o parâmetro α de "exchange", obtêm-se para a transição 1s-2p do centro U um valor de 6.17ev, a qual concorda muito bem com o resultado experimental.

REFERÊNCIAS

- A. FAZZIO; J.R. LEITE; M.L. DE SIQUEIRA. *J. Phys. C: Solid State Physics*, 12:3469-81, (1979).
- B.G. CARTLING. *J. Phys. C: Solid State Physics*, 8:3171-82, (1975).
- . *J. Phys. C: Solid State Physics*, 8: 3183-93, (1975).
- B.S. GOURARY; F.J. ADRIAN. *Solid State Physics*. 1960. v.10, p. 127-247.
- J.C. SLATER. *Advances in Quantum Chemistry*. 1971. v.6, p. 1-92.
- L.M. BRESCANSIN; L.G. FERREIRA. *Phys. Rev. B*, 20:3415-21, (1979).
- P.S. GUIMARÃES; L.G. FERREIRA. *Rev. Bras, de Física*, 13:99-110, (1983).