SBI-IFUSP
305M810T1959

Marília Junqueira Caldas

Efeitos de Localização ou Desordem em Materiais Semicondutores: Semicondutores Tetraédricos e Polímeros Orgânicos

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1959
ex. 1
INSTITUTO DE FÍSICA

Resenha Submetida ao
Instituto de Física
Universidade de São Paulo
para obtenção do título de
Livre-Docente

TIFUSP
C145e
L
v.1e.1

Setembro de 1992

Aos meus avós, José Augusto e Aline, que me acompanharam,
Aos meus pais, Gilberto e Alininha, por tudo...

E ao meu filho Lucas pela paciência!

29
f

Sumário

1 Introdução **1**

2 Impurezas *d* em semicondutores *s-p*: Efeitos de muitos elétrons **6**

2.1 Discussão de Resultados Experimentais 6

2.2 Apresentação de Modêlos e Técnicas 10

2.2.1 Modêlo do Aglomerado Molecular 11

2.2.2 Modêlo da Supercélula 13

2.2.3 Efeitos de Localização: Separação em Multipletos 16

2.3 Do Cr em GaAs ao Au em Si: Passagem do Campo Cristalino Fraco ao Forte 19

3 Impurezas *s-p* em semicondutores *s-p*: Efeitos de instabilidade e metaestabilidade estrutural **28**

3.1 Introdução 28

3.2 Apresentação de Técnicas 33

3.2.1 Supercélulas Para Defeitos de Simetria Baixa 34

3.2.2 Técnicas HF + Aglomerados Moleculares 36

3.2.3 Acoplamento Elétron-Fônon 40

3.3 Doadores Duplos, Simples e Não Tão Simples em GaAs 43

4 Semicondutores não tradicionais: Ordem e desordem em polímeros orgânicos **50**

4.1 Introdução 50

4.2 Apresentação de Modêlos e Técnicas 54

4.3 Desordem Aleatória em Polianilinas 59

4.4 Melaninas: Semicondutores na Natureza 63

Em tantos anos de trabalho, a lista de pessoas que merecem um agradecimento de minha parte é certamente maior que o espaço disponível, pois tenho tido muita sorte com colaboradores. Gostaria de renovar sómente alguns "obrigada", a pessoas que aparecem várias vezes na lista de anexos, como o prof. Dr. Adalberto Fazzio, presença constante neste caminho, e em especial aos colaboradores que depositaram em mim confiança suficiente para permitir que eu fosse sua orientadora, como o prof. Dr. Douglas S. Galvão, a MC Cecília W. Rodrigues, além do MC Rogério Baierle (que não aparece, ainda, na minha lista de artigos publicados). Também não aparecem na lista de meus trabalhos publicados o prof. Dr. Cylon E. T. Gonçalves da Silva, e a profa. Dra. Belita Koiller, que têm um papel destacado entre os amigos que me influenciaram e ajudaram. Não posso deixar de agradecer às pessoas que me ajudaram no DFESCM-IFGW, no DFMM-IFUSP e em todos os outros Institutos onde estagiei no exterior, e claro, à FAPESP e ao CNPq.

31

Capítulo 1

Introdução

Os trabalhos que apresento e discuto nesta resenha são todos investigações da natureza microscópica da matéria condensada, e dirigidos à busca do entendimento do movimento de átomos –íons e elétrons – quando esses átomos estão ligados uns aos outros com grau elevado de covalência, e em matrizes *quase* ordenadas. Os sistemas específicos que foram estudados são semicondutores, ou convencionais inorgânicos (como silício, arseneto de gálio) ou polímeros orgânicos, e a ação em que estarei interessada se desenrola toda na estreita faixa de energia dentro e em torno do *gap* fundamental, ou seja, apesar do grande número de partículas envolvidas, estaremos sempre discutindo em termos de diferenças de energia da ordem de dezenas a centésimos de elétron-Volts.

O termo "quase ordenado" significa, no caso dos trabalhos em semicondutores tetraédricos, que o foco de interêsse é um defeito pontual em uma rêde de outro modo perfeita, envolvendo perturbação da estrutura espacial e eletrônica do semicondutor apenas em uma região pequena (uma ou algumas células unitárias) do cristal. Esse tipo de defeito localizado tem grande importância tecnológica, já que são esses defeitos os responsáveis pelo desempenho de um dispositivo semicondutor, e já também que é possível hoje fabricar amostras semicondutoras de alta pureza; o interêsse acadêmico nesse tipo de sistema deriva do caráter dual da estrutura eletrônica, que se por um lado deve manifestar efeitos de localização, deve também amoldar-se à delocalização intrínseca de matrizes cristalinas.

No caso dos trabalhos em polímeros orgânicos, o grau de desordem encontrado em amostras reais é seguramente maior, particularmente em se tratando de material biológico, e esse vínculo se reflete também no tipo de estudo que deve ser realizado. Aqui já estamos trabalhando em sistemas de dimensionalidade menor (cadeias quase-unidimensionais), e devemos nos preocupar também com efeitos de finitude e desordem.

Os métodos teóricos que foram utilizados nos diferentes estudos são derivados.

de um modo geral, da Teoria do Orbital Molecular, em que o movimento eletrônico é descrito através de funções de uma partícula $\psi(\vec{r})$, onde a coordenada eletrônica $\vec{r}$ percorre livremente todo o espaço "molecular". Quando estudamos teóricamente a estrutura eletrônica de um um sistema de muitos átomos, como um sólido ou uma cadeia polimérica, o formalismo adotado inicia pela aproximação de Born-Oppenheimer para desacoplar o movimento dos elétrons do movimento dos íons. Estes últimos são posicionados em uma matriz fixa e definem o potencial externo $V(\vec{r})$ que atua sobre os elétrons. O hamiltoniano do sistema é escrito como soma de termos de uma e duas partículas

$$H = \sum_i h_1(\vec{r}_i) + \sum_{i \neq j} h_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \tag{1.1}$$

sendo o termo de um elétron dado pela energia cinética e pelo potencial externo

$$h_1(\vec{r}) = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}), \tag{1.2}$$

e o termo de dois elétrons pelo potencial de Coulomb

$$h_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{c^2}{\mid \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \mid}. \tag{1.3}$$

Quando adotamos para a descrição da função de onda de N elétrons do sistema $\Psi(\{\vec{x}\})$ (incorporando as coordenadas de spin em $\vec{x} = (\vec{r}, \vec{\xi})$) um produto antissimetrizado de spin-orbitais $\chi(\vec{\xi})\psi(\vec{r})$, ou determinante de Slater, obtemos as equações de Hartree-Fock usuais para os orbitais $\psi(\vec{r})$ com a separação do termo de dois elétrons em um potencial coulombiano direto V_C

$$V_C(\vec{r}_1) = \int d\vec{r}_2 \, \frac{c^2 \rho(\vec{r}_2)}{\mid \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \mid} \tag{1.4}$$

e um potencial de troca V_X

$$V_X(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\int d\vec{r}_2 \, \frac{c^2 \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\mathcal{P}_{12}}{\mid \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \mid} \tag{1.5}$$

sendo $\mathcal{P}_{12}$ o operador troca de partículas atuando sobre a matriz densidade

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_i n_i \psi_i(\vec{r}_1) \psi_i^*(\vec{r}_2) \tag{1.6}$$

que é escrita em termos dos números de ocupação n_i ($0 \leq n_i \leq 2$) e das autofunções (orbitais moleculares) de partícula independente ψ_i. Sendo o hamiltoniano definido em termos de $\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, as soluções só são encontradas mediante um processo iterativo, no ponto que a autoconsistência potencial–densidade seja alcançada. As soluções obtidas, de qualquer forma, ainda não trazem efeitos de correlação eletrônica que pode ser incluida, se prosseguirmos [1] no esquema de Hartree-Fock (HF), por um procedimento de Interação Configuracional (*Configuration Interaction*, CI), isto é, realizar um novo procedimento variacional agora no espaço de funções determinantais $\Psi^{\Gamma}(\{\vec{x}_i\})$ construidas a partir das soluções de Hartree-Fock (incluindo as ψ_i virtuais, que não tem significado definido dentro do HF de campo médio). As energias obtidas através do método HF-CI para estados excitados ou ionizados são portanto corretas quanto à correlação espacial; esse procedimento, completo, é atualmente de difícil implementação para sistemas complexos como os estudados nos trabalhos que descrevo. Em geral o hamiltoniano é simplificado e parametrizado, de forma que trabalhamos quase sempre com métodos de HF *semiempíricos*, e ainda assim nem sempre chegamos a incuir o procedimento CI: na verdade, para os sistemas poliméricos descritos no capítulo 4, por vezes sequer o cálculo é autoconsistente.

Uma derivação alternativa que permite obter soluções de partícula independente é a Teoria do Funcional Densidade, que nas aplicações descritas aqui é reduzida à Aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation*, LDA), em que o hamiltoniano de dois corpos em (1.3) é transformado [2] em um funcional da densidade eletrônica local $\rho(\vec{r})$; a não-localidade no hamiltoniano é introduzida apenas no potencial de troca em (1.5), e apresenta vários problemas operacionais. Se escrevermos a energia total do sistema de N elétrons como um funcional da densidade

$$\mathrm{E}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r}\, \rho(\vec{r}) \mathrm{V}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{c^2 \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{\mid \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \mid} + \mathrm{T}[\rho(\vec{r})] + \mathrm{E}_{XC}[\rho(\vec{r})] \tag{1.7}$$

onde $\mathrm{T}[\rho]$ é um funcional de energia cinética simplificado, válido para elétrons não interagentes, e $\mathrm{E}_{XC}[\rho]$ é conhecida como energia de troca-correlação, temos como resultado equações de partícula independente locais, cujas soluções são equivalentes [3] às de Hartree-Fock, no sentido em que descrevem também uma interação *média* entre os elétrons do sistema. Existem entretanto diferenças importantes entre os dois formalismos. Por exemplo, na interpretação dos autovalores dos estados

ocupados de HF *vs* LDA, enquanto os primeiros podem ser identificados ao negativo das energias de ionização orbital, os de LDA não tem significado tão bem definido e são necessários cálculos adicionais para a obtenção das energias de ionização (que são ou obtidos por diferença de energia total entre configurações neutra e ionizada, ou pela energia do "estado de transição" [3], um estado intermediário específico para esse cálculo).

Nos trabalhos descritos no próximo capítulo foi sempre utilizada a LDA,com diferentes funcionais para E_{XC}, que mostrou-se capaz de descrever adequadamente as quantidades de campo médio (por exemplo a densidade de carga), e porém falha totalmente ao descrever os estados ionizados e excitados: nesse caso a correlação espacial deve ser incluida, como discuto lá. No capítulo 3 alguns dos cálculos foram feitos usando a LDA, outros a partir do esquema de HF-CI, outros ainda HF simples de campo médio. Já no estudo de polímeros todos os cálculos foram feitos dentro de esquemas de HF muito simples.

Outra flexibilidade que pode ser explorada no estudo de sólidos ou polímeros é a escolha da função de um-elétron $\psi_i(\vec{r})$, que, como permite o cálculo autoconsistente, é usualmente expandida em alguma base de funções em princípio completa. Tratando-se de sistemas poliatômicos,uma escolha natural são orbitais atômicos centrados nos sítios $\vec{R}_A$ dos íons da rêde ou cadeia:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu,A} c^i_{\mu,A} \phi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_A) \tag{1.8}$$

Entretanto, como os sistemas são quase-ordenados, é também razoável que pensemos nas expansões justas para o caso periódico, em termos de ondas planas

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c^i_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \tag{1.9}$$

Em todos os capítulos, dependendo do modêlo escolhido para incorporar os efeitos da desordem (localizada ou não), a nossa escolha variou entre uma e outra forma de expansão de ψ_i.

Nos dois capítulos seguintes apresento os trabalhos em defeitos em semicondutores, no último os trabalhos em polímeros. A motivação foi sempre entender processos e mecanismos evidenciados para os sistemas no laboratório, através de medidas elétricas, óticas (do Raio-X ao infravervelho) ou magnéticas, obtidas em amostras nem sempre equivalentes por grupos diferentes, o que frequentemente provocou interpretações controvertidas. Nesta resenha, entretanto, a discussão sobre dados experimentais é restrita ao mínimo, e os trabalhos experimentais

próprìamente ditos não são citados, a não ser excepcionalmente —as citações relevantes estão nos trabalhos em anexo. A discussão estará centrada na ferramenta teórica que utilizamos, e no tipo de informação que podemos extrair de nosso estudo. Dependendo do grau de complexidade do sistema objeto, do grau de precisão desejado ou possível (na escala de energia correspondente) e do tipo de efeito a que se dirigia a investigação, escolhemos uma ou outra técnica de cálculo entre as várias já testadas e disponíveis em forma de programas de computador (a ferramenta indispensável para dotar nosso estudo da precisão quantitativa necessária à aplicação tecnológica). Quando a técnica era inexistente, o que sucedeu por vêzes, propuzemos novos modêlos e codificamos as rotinas apropriadas. Assim em alguns casos a descrição do sistema objeto se faz totalmente dentro de um formalismo de campo médio –seja Hartree-Fock, seja Teoria do Funcional Densidade– e em outros são incluidos efeitos de muitos elétrons. Sempre o rigor e a precisão são ditados por um compromisso entre necessidade e factibilidade.

Capítulo 2

Impurezas d em semicondutores s-p: Efeitos de muitos elétrons

2.1 Discussão de Resultados Experimentais

Metais de Transição (MT) são impurezas usuais em semicondutores: o crômio em GaAs, por exemplo, é rotineiramente usado para fabricação de material semi-isolante, enquanto o manganês introduz um nível raso no mesmo semicondutor, e o ouro e a prata são largamente empregados como contato ohmico seja em GaAs ou Si. Como tal, essas impurezas foram intensivamente estudadas experimentalmente, e também mereceram especial atenção do ponto de vista teórico.

As impurezas do extremo das séries *d*, Cu, Ag e Au, apresentam características de todo diversas das impurezas do corpo das séries. Como têm a camada *d* virtualmente fechada, a influência desses elétrons é indireta como veremos mais adiante, e a principal dificuldade na elucidação das propriedades vem da excepcional facilidade desses átomos em formarem complexos com outras impurezas no interior do semicondutor. Além disso, poderiam talvez se incorporar indiferentemente em posições substitucionais ou intersticiais, e desembaralhar os dados de energias de ionização, por exemplo, não era trivial. Um problema que pudemos atacar foi esclarecer se a impureza de Au seria ou não anfotérica, *strictu sensu*, ou seja, introduzindo um nível doador e um aceitador sem envolver distorção na rêde [A1].

Já as demais impurezas *d* exibem caráter extremamente localizado. Experimentalmente, podemos reunir em três blocos as informações disponíveis sobre as impurezas 3*d*, do V ao Ni, em semicondutores II-VI e III-V [4]:

- Dados de espectroscopia ótica: esses dados vem de experiências de absorção e luminescência, mais prolíficos em semicondutores de *gap* largo como GaP

ou ZnSe, e indicam ser possível excitar uma série de estados de diferentes spins e simetrias, de maneira quase atômica, a partir do estado fundamental da impureza no cristal (que se apresenta em geral nos estados de carga 3+ e/ou 2+).

- Medidas magnéticas: dados de ressonância magnética eletrônica (*Electron Paramagnetic Resonance*, EPR) apresentam sempre para as impurezas $3d$ (exceção feita ao vanádio e titânio) o sinal de alto spin compatível com o estado de carga do metal, por exemplo spin $S = \frac{5}{2}$ para o Mn^{2+} em GaAs, também refletindo um caráter quase atômico.

- Medidas elétricas: dados combinados de fotoionização, EPR e efeito Hall mostram que todas as impurezas da série $3d$ introduzem níveis aceitadores no *gap* do GaP, InP e GaAs. Essas energias de ionização $E(0/-)$ constituiram durante muito tempo um dos *puzzles* a respeito dessas impurezas, pois apesar de apresentarem um comportamento não monotônico (ver Fig. 2.1) característico da série $3d$ iônica, com uma quebra de tendência no Mn, a dispersão de níveis é muito pequena —aparecem todos em um intervalo da ordem de ~1 eV, o *gap*— se comparada à dispersão para os íons livres, em torno de ~30 eV, indicando um efeito de *screening* do meio semicondutor.

A presença do MT no sítio substitucional ao cátion no estado de ionização 3+, portanto com a camada d alterada, já indica que os elétrons d realmente participam da ligação com os átomos hospedeiros. Vários cálculos de estrutura eletrônica foram realizados no intuito de esclarecer as peculiaridades do comportamento dessas impurezas, dentro de um ou outro formalismo de campo médio, e as principais conclusões podem também ser agrupadas:

- Estados excitados: o número de excitações possível entre configurações de campo médio passíveis de detecção no intervalo de energia do *gap* é menor que o detetado de fato.

- Spin: os resultados de campo médio sempre indicam um estado de baixo spin como mais estável.

- Ionizações: todas as impurezas introduzem sim estados aceitadores no *gap* do semicondutor, porém com comportamento monotônico, subindo no *gap* do níquel até o titânio.

Apesar de reconhecido que a discrepância entre os dados experimentais e os resultados teóricos era causada pelo tratamento de campo médio, com a ausência

de efeitos de muitos-elétrons, como remediar o problema não era óbvio. Os formalismos existentes para inclusão de efeitos de Separação em Multipletos haviam sido escritos para impurezas em cristais iônicos, e só diferiam do tratamento CI atômico pela admissão da quebra dos níveis d atômicos nas simetrias e e t_2, pela influência da simetria diminuida no ambiente cristalino, a saber o método do campo cristalino de Tanabe, Sugano e Kamimura [5]; sua aplicação aos resultados para semicondutores produzia ajustes de difícil explicação, sem tendências definidas. Ora, a evidência apontando para a hibridização forte dos orbitais d em semicondutores é abundante, e aqui temos exemplo típico de um jôgo quase empate entre efeitos de localização e de hibridização. Nós mostramos que [4,6] os resultados usuais de campo médio na realidade não continham qualquer êrro, e que a inclusão correta dos efeitos de multipletos produz tendências em perfeito acôrdo com os dados experimentais (Fig. 2.1). Para isso foi necessário desenvolver o formalismo adequado, que descrevemos brevemente na próxima secção, e escrever as rotinas necessárias.

Uma interessantíssima consequência de nossa investigação sobre MT em semicondutores se refere a uma antiga controvérsia sobre a possibilidade de definição de um nível de energia absoluto dentro do semicondutor, um nível de referência, que permitisse alinhar as energias do topo da faixa de valência, por exemplo, de semicondutores diferentes. Haviam, de um lado, argumentos a favor da existência desse *nível de vácuo* dada a semelhança das condições nos sítios intersticiais de cristais; de outro lado, argumentava-se que efeitos de superfície e interface mascarariam qualquer outro efeito. O estudo experimental de impurezas localizadas parecia apontar para a validade do enfoque do nível de vácuo, e pudemos racionalizar pela primeira vez [7], do ponto de vista teórico, esse fato para semicondutores de uma mesma classe (III-V, ou II-VI). Esse resultado trouxe implicações em outra especialização da física de semicondutores, de heteroestruturas e *band lineups* [8], além de facilitar o próprio estudo de semicondutores.

Remanesciam ainda dificuldades e esperanças quanto ao uso dos MT como dopantes seletivos em semicondutores. O uso do Cr como dopante oferece problemas devido à sua rápida difusão através do substrato, que se quer semi-isolante, até a camada ativa. Especulava-se sobre a possibilidade de utilização alternativa de MT pesados ($4d$ ou $5d$), com coeficientes de difusão menores; havia também especulação em torno da impureza de vanádio, que talvez introduzisse um aceitador no meio do *gap*. Tivemos oportunidade de estudar esses sistemas [A2–A4], acoplando métodos de cálculo da estrutura eletrônica de campo médio ao método de Multipletos por nós desenvolvido. Na próxima seção discuto os métodos empregados no nosso estudo teórico.

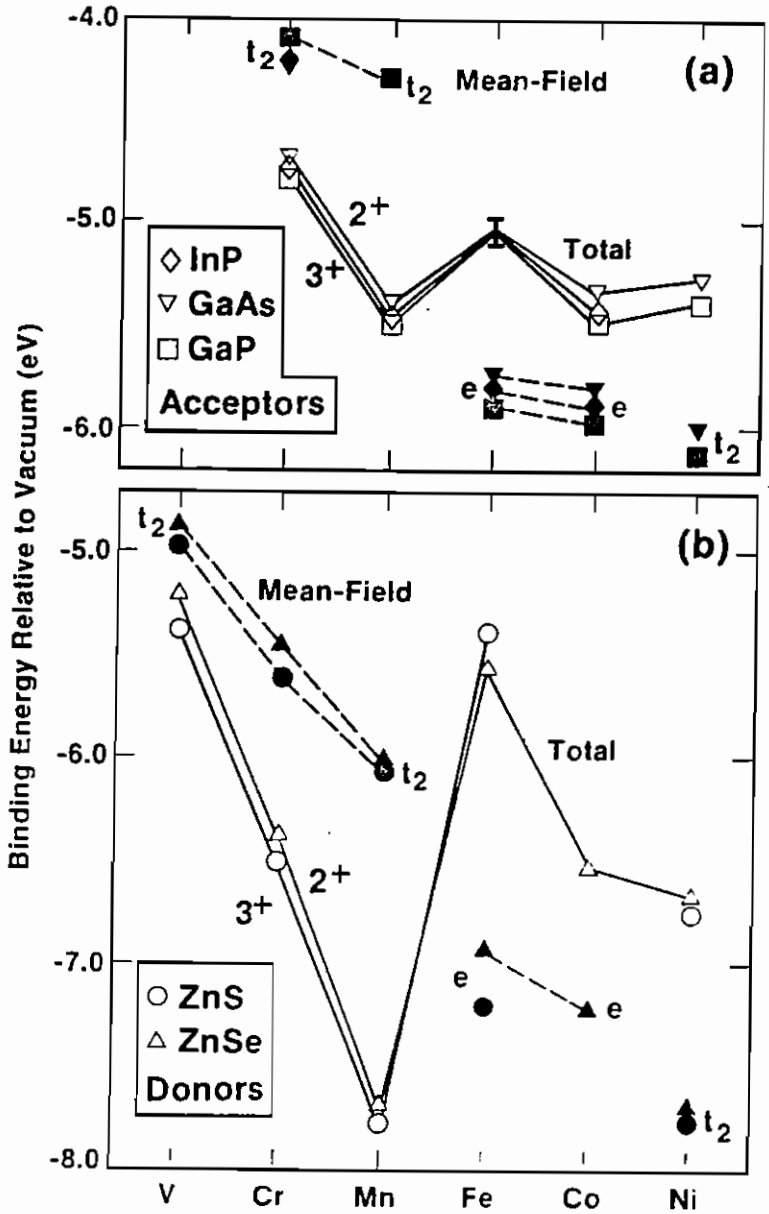

Figura 2.1: Níveis de ocupação para impurezas *d* em vários semicondutores, alinhados segundo o *ansatz* do nível de vácuo: em linhas sólidas, ionizações detetadas experimentalmente, linhas tracejadas ionizações que seriam calculáveis por métodos de campo médio (com tendência claramente monotônica): o alinhamento de campo médio ocorre por um mecanismo de compensação da repulsão entre os estados interagentes *d* da impureza e *sp* do ânion (Da referência [9]).

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1959
V-1e-1
INSTITUTO DE FÍSICA

2.2 Apresentação de Modêlos e Técnicas

Como se depreende do descrito na secção anterior, esperamos que a estrutura eletrônica dessas impurezas d mostre alterações (sobre a do cristal perfeito) extremamente localizadas em torno do sítio de defeito, espelhando o caráter quase-atômico observado para os centros nas experiências de absorção ótica e luminescência. Temos aqui um caso extremo de "defeitos profundos", onde a interação com os estados itinerantes do hospedeiro (hibridização) deve ser mínima. Entretanto, ainda assim precisamos medir níveis de defeito dentro do *gap* do cristal, examinar curvas de captura ou emissão ótica de portadores, etc.. e, de um modo geral, levar em conta os efeitos do ambiente cristalino. Alguns dos *puzzles* colocados pelos dados experimentais, como por exemplo a proximidade de níveis de ocupação, só puderam ser entendidos quando se percebeu que realmente o rearranjo de carga em torno e sobre o defeito são importantíssimos, mesmo nesse caso de extrema localização.

O estudo teórico de defeitos profundos envolve um grau de dificuldade maior que o estudo de sólidos periódicos, pois perdemos a simetria de translação e não podemos contar com a simplificação da formulação de Bloch; e maior que o estudo de átomos, pois perdemos também a simetria esférica. A aproximação da massa efetiva [10], que faz um "compromisso" entre os dois enfoques, estudando um centro "hidrogenóide" mediado pela constante dielétrica do cristal, usando todo o conhecimento ainda do cristal perfeito através de expansões em funções periódicas, também não pode ser usada pois só seria válida para perturbações fracas, isto é, para impurezas em que o potencial de perturbação

$$\Delta V(\vec{r}) = V(\vec{r}) - V^0(\vec{r}),$$

sendo $V^0(\vec{r})$ o potencial periódico cristalino e $V(\vec{r})$ o potencial real do sistema completo, fosse de longo alcance e pequena magnitude. Os modêlos desenvolvidos para o estudo desses defeitos profundos tentam então explorar o caráter localizado do potencial de perturbação: como para impurezas neutras o alcance de $\Delta V(\vec{r})$ é pequeno, aproximadamente uma ou duas constantes de rêde, é possível definir uma região relevante do cristal em torno do defeito –um "*cluster*" de átomos – fora da qual se supõe que $\Delta V(\vec{r})$ seja nulo. Para sistemas ionizados a cauda coulombiana deve ser incluida, separadamente. É importante ainda lembrar que esses métodos, para conseguirem algum poder preditivo ou quantitativo, devem levar em conta o rearranjo de carga, ou em outras palavras, devem envolver um procedimento de autoconsistência dentro do formalismo de campo-médio escolhido; além disso, dada a evidência experimental clara de efeitos de muitos elétrons, devem os

modêlos também tratar explícitamente esses desvios do campo médio. Colocada a complexidade do problema, deve-se buscar eliminar cálculos desnecessários. Assim, é comum separar os elétrons do sistema em elétrons de "caroço" e elétrons de valência, estes últimos participando do rearranjo de carga enquanto os primeiros, ocupando os orbitais atômicos mais internos, são "congelados" em distribuições de carga obtidas para os átomos ou íons livres. Além disso as expansões (1.8) ou (1.9) são usualmente truncadas, certas vêzes no mínimo aceitável –por exemplo apenas orbitais $3s$ e $3p$ para o Si, e a soma em (1.6) substituida por médias ou amostragens. Nós usamos no estudo de impurezas d em Si e GaAs dois modêlos diferentes, acoplados a técnicas de cálculo de estrutura eletrônica de campo médio também diferentes, descritas a seguir.

2.2.1 Modêlo do Aglomerado Molecular

Nesse modêlo o *cluster* ou aglomerado é estudado como uma entidade completa, separada do resto do cristal, e a estrutura eletrônica é obtida através de algum método desenhado para o estudo de moléculas. É como se construíssemos o cristal a partir do sítio defeituoso, adicionando camadas sucessivas de vizinhos segundo a simetria do cristal, e no limite de um *cluster* infinito esperaríamos recuperar um cristal contendo um defeito isolado. Entretanto, crescer ilimitadamente o número de átomos vizinhos não é razoável já que se espera que o defeito interaja com um número pequeno de átomos: resta saber qual é o menor número de átomos que entretanto representa bem o cristal, no sentido que seja possível reconhecer com segurança estados da faixa de valência, ou condução, e definir os limites das faixas de energia (*band edges*). Dos muitos estudos realizados resulta que o principal problema para conseguir essa reprodução das propriedades cristalinas vem não do tamanho do *cluster* mas da sua superfície, pois ali os átomos têm ligações quebradas (onde se ligariam à próxima camada de átomos, não incluida). No caso dos semicondutores tetraédricos, dependendo da simetria do *cluster* e do ponto onde é truncado, podemos ter átomos de superfície com 1, 2 ou 3 ligações quebradas ou não saturadas. Esses orbitais flutuantes de superfície são muito semelhantes aos orbitais de uma vacância, e introduzem, além de interações espúrias com os estados oriundos do interior do *cluster*, níveis espúrios próximos em energia ao meio do *gap*, tornando impossível a definição clara das faixas ou a identificação dos níveis de defeito.

Uma solução muito difundida para contornar esse problema é "saturar" essas ligações incorporando à superfície átomos de hidrogênio em posições específicas de forma a preservar a simetria pontual do sistema. Ao completar ligações covalentes,

ainda que com átomos de todo estranhos ao cristal, o efeito imediato é "limpar" o *gap*, pois as combinações ligantes dos orbitais híbridos sp^3 do hospedeiro e os orbitais s do hidrogênio afundam na faixa de valência enquanto as combinações antiligantes sobem acima do *gap*. Essa solução pode ser melhorada, dependendo da técnica adotada para resolver as equações do *cluster*; no nosso caso adotamos um modêlo de saturação proposto por Fazzio, Leite e De Siqueira [11] que discuto logo adiante.

A expansão das funções de onda de partícula independente é naturalmente feita segundo (1.8), pois na realidade as equações para o *cluster* isolado devem ser resolvidas como se se tratasse de uma "grande molécula". Nos trabalhos descritos neste capítulo utilizamos o **Método do Espalhamento Múltiplo X_α** (*Multiple Scattering*, MS), que é baseado na LDA com um funcional muito simples para a energia de troca-correlação –a aproximação semiempírica $X\alpha$, na qual se escreve

$$E_{XC}(\vec{x}) = -8\pi e^2 \alpha \int d\vec{x} [\frac{3}{8\pi}\rho(\vec{x})]^{\frac{2}{3}}, \tag{2.1}$$

sendo α limitado ao intervalo $\frac{2}{3} \leq \alpha \leq 1$, e ajustado para cada espécie atômica para fornecer valores comparáveis aos obtidos por métodos *ab-initio* para as primeiras energias de ionização [12]. No MS-X_α utiliza-se outra aproximação simplificadora para o potencial na resolução das equações, que é a divisão *muffin-tin* do espaço molecular: nas "esferas atômicas", regiões esféricas não superpostas em torno de cada sítio atômico, escreve-se o potencial como esférico e a equação se reduz a uma equação de Poisson, com condição de convergência na origem; fecha-se o conjunto das esferas atômicas dentro de uma "esfera externa", fora da qual o potencial é também forçado a ser esférico, e a solução deve ser convergente no infinito; e finalmente na região "interatômica" nos interstícios das esferas impõe-se um potencial constante resultando em uma equação de Laplace. Sendo todos os potenciais esféricos, as expansões do tipo (1.8) recaem em harmônicos esféricos reais, ligadas na região interatômica por funções de Bessel ou Haenkel. A parte radial das funções de onda é obtida por integração numérica, e a busca de autovalores é iterativa. O procedimento não é linearizado em energia, mas sendo o *cluster* de dimensão razoável (~30 átomos) a resolução não é excessivamente trabalhosa, especialmente para sistemas de alta simetria. No caso do Si ou GaAs com impureza substitucional ou intersticial tetraédrica o grupo é T_d, de alta simetria, o que pode ser explorado através do uso da teoria de grupos, fatorando o hamiltoniano nos blocos correspondentes às representações irredutíveis a_1, a_2, e, t_1 e t_2. Utilizamos também a aproximação do "caroço congelado", porém é importante ressaltar que no caso das impurezas de metal de transição em semicondutores os orbitais d são

considerados como de valência, para que possam hibridizar livremente com os orbitais do hospedeiro.

O modêlo de Fazzio, Leite e De Siqueira [11] para a superfície do *cluster* é especialmente adequado para uso acoplado ao MS-X_α. Como comentei acima, não podemos deixar na fronteira do *cluster* átomos com orbitais não saturados pois a carga associada às ligações quebradas ou *dangling bonds* se mistura aos estados internos do *cluster*, deixando indefinidos os limites das faixas de energia. Esse problema é contornado retirando do *cluster* o número de elétrons correspondente àquelas ligações (o que empurra os níveis de energia respectivos para acima do *gap*); a neutralidade do sistema é garantida transferindo essa carga eletrônica para uma superfície esférica, de raio igual ou maior que o raio da esfera externa, onde ela é distribuida uniformemente. Uma vez que as equações são resolvidas e a autoconsistência é atingida para um determinado *cluster*, tem-se como resultado que os átomos mais externos são os que perdem a carga transferida, indicando que o procedimento introduz na superfície "pseudoátomos", semelhantes em tudo ao hospedeiro, mas com carga de valência apenas suficiente para saturar as ligações dos átomos mais internos.

Nos trabalhos discutidos neste capítulo utilizamos, para o estudo das impurezas $3d$ de V e Cr,e as séries $4d$ e $5d$ em GaAs, aglomerados de 17 átomos em simetria tetraédrica. Os *clusters* são centrados na impureza, que substitui o Ga, e são comparados a um *cluster* de referência centrado no Ga.

2.2.2 Modêlo da Supercélula

No modêlo da supercélula o *cluster* escolhido como representativo é repetido periódicamente compondo um novo "cristal", comensurável ao cristal original, com uma célula unitária múltipla da original (célula aumentada). Uma das principais vantagens desse modêlo é que não existem "superfícies" do *cluster* (entretanto é preciso muito cuidado na escolha do *cluster* para que não se introduzam interações espúrias entre defeitos em células contíguas); além disso, o defeito interage com um meio infinito, evitando efeitos de localização artificial das funções de onda. Outra vantagem importante é a facilidade formal que é trazida de volta: estamos novamente tratando de um sistema periódico, em que podemos explorar a simetria de translação e reduzir as dimensões das matrizes a diagonalizar. Essa redução é mais eficiente quando os vetores da supercélula são escolhidos de forma que a estrutura resultante pertença ao mesmo grupo que a célula original –fcc no caso do Si– quando então o dobramento das faixas de energia joga no ponto Γ da supercélula pontos importantes da Zona de Brillouin original, fazendo com que o cálculo da densidade de carga utilizando sòmente o ponto Γ seja já suficiente

[13] para a obtenção dos resultados que buscamos aqui (a posição aproximada dos níveis de ocupação dos metais Cu, Ag e Au no *gap* do Si). A importância da qualidade da densidade de carga não pode ser subestimada, já que em um processo autoconsistente ela é parte integrante do hamiltoniano, e em geral o uso em (1.6) apenas dos estados que se transformam com o grupo do vetor de onda $\vec{k} = 0$ é insuficiente. Porém o uso desses estados apresenta vantagens de cálculo inestimáveis, já que só êles conservam também toda a simetria do grupo pontual do cristal: utilizando essas simetrias se obtém redução adicional das dimensões das matrizes por fatoração do hamiltoniano.

A primeira célula que se pode construir com esses requisitos no caso de semicondutores tetraédricos corresponde a um parâmetro de rêde $2a$, sendo a o parâmetro da cúbica convencional da rêde original. Essa supercélula (16 átomos) é ainda muito pequena para evitar interações entre defeitos, mas a próxima estrutura ($3a$, 54 átomos) é em muitos casos suficiente, e é a que usamos no nosso estudo.

Quando adotamos o modêlo de supercélula, podemos ainda escolher o formalismo de campo médio, que no nosso caso foi a LDA, e o tipo de expansão da função de onda, se somas de Bloch construidas a partir de orbitais localizados como em (1.8), ou se ondas planas como em (1.9). Nesses estudos optamos pela formulação do problema em termos de expansões em ondas planas mas dentro do esquema de pseudopotenciais. O **Método de Pseudopotenciais** permite contornar as dificuldades encontradas para expandir em ondas planas as funções altamente oscilatórias dos orbitais de valência na região próxima ao núcleo atômico, substituindo-as por *pseudo*funções suaves e bem comportadas, ao incorporar no *pseudo*potencial coulombiano de atração elétron-núcleo o efeito dos elétrons de camadas mais internas, de forma que *as autoenergias resultantes do cálculo de campo médio para as pseudofunções sejam iguais às verdadeiras.* Em todos os trabalhos incluidos nesta resenha foram usados pseudopotenciais rigorosos, calculados para o átomo livre a partir de primeiros princípios, exigindo igualdade de autovalores para a substituição

$$[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_v(\vec{r}) + V^{PS}(\vec{r})]\psi_i^{PS}(\vec{r}) \;=\; \epsilon_i\psi_i^{PS}(\vec{r}) \tag{2.2}$$

em que todos os termos de dois elétrons para os elétrons de valência estão incluidos no potencial de valência V_v, e os elétrons de caroço não mais entram nos cálculos. O pseudopotencial é calculado numéricamente como

$$V^{PS}(\vec{r}, l) = V_l(\vec{r}) + V[\rho(\vec{r})] - V[\rho^{PS}(\vec{r})]. \tag{2.3}$$

com diferentes V^{PS} para diferentes números quânticos orbitais ℓ (conhecidos como pseudopotenciais não-locais), sendo os V_l construidos a partir das autofunções

reais para os estados do caroço atômico. Note-se que o uso de pseudopotenciais traz a desvantagem de que toda a informação sobre a função de onda na região do núcleo atômico é perdida (não podemos realizar, por exemplo, cálculos magnéticos como o da interação hiperfina de contato). Entretanto, outra das vantagens desse método é uma enorme redução na dimensão do hamiltoniano, pois é equivalente neste aspecto à aproximação do "caroço congelado".

Uma vez que os estados de impureza introduzidos pelos metais de transição devem ser extremamente localizados, nesses trabalhos o modêlo de supercélula foi acoplado ainda a um outro modêlo para o tratamento de defeitos profundos (muito usado *per se* [14]) que tenta explorar o grau de localização do potencial de defeito $\Delta V(\vec{r})$, sem abrir mão do uso do conhecimento adquirido sobre o cristal perfeito.

No **Método da Função de Green**, como é conhecido, o formalismo é escrito em termos das funções de Green do sistema com e sem o defeito; as funções de onda do sistema com a impureza são expandidos nas funções de Bloch do sólido perfeito

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{n,\vec{k}} c^i_{n,\vec{k}} \psi^0_{n,\vec{k}}, \tag{2.4}$$

paralelamente à expansão em orbitais atômicos (sòmente dentro de um raio de corte ditado por $\Delta V(\vec{r})$), e a equação de Dyson é colocada na forma

$$G - G^0 = G^0 \cdot \Delta V \cdot [\, \Delta V - \Delta V \cdot G^0 \cdot \Delta V \,]^{-1} \cdot \Delta V \cdot G^0 \tag{2.5}$$

(note-se que a equação é idênticamente nula fora do raio de corte de $\Delta V(\vec{r})$). As energias dos estados ligados são obtidas dos polos de G, e a alteração na densidade de carga é integrada a partir da parte imaginária da diferença entre G e G^0. Assim, apesar de usarmos uma célula unitária grande, o procedimento autoconsistente se passa dentro de uma região menor (17 átomos).

Mesmo com todas as simplificações descritas acima, o cálculo da estrutura eletrônica dos metais de transição em Si seria ainda virtualmente impossível se tentássemos usar na expansão (2.4) apenas as funções de onda naturais do Si puro: isto se dá porque as funções com caráter $\ell = 2$ forte aparecem no caso do Si muito alto na faixa de condução, o que novamente obrigaria a expansão em ondas planas a chegar até dimensões gigantescas. No modêlo adotado no estudo descrito aqui, essa dificuldade é contornada [15] aumentando-se o espaço de funções do problema com funções de Bloch de simetria correta mas construidas a partir do potencial atômico da impureza em questão.

Podemos agora sintetizar o modêlo utilizado no estudo de impurezas de Cu, Ag e Au em Si como segue: o modêlo adotado foi o de supercélula com 54 átomos (55 no caso de impureza intersticial), incluindo pseudopotenciais s e p do Si e d da impureza; o raio de corte para aplicação do método de funções de Green resulta em um *cluster* interno de 17 átomos; a expansão em ondas planas é altamente convergente, chegando a ~30-35 Ry, dependendo do caso, e aumentada por somas de Bloch de caráter d; desnecessário comentar que tal cálculo foi realizado usando um supercomputador (Cyber 205).

2.2.3 Efeitos de Localização: Separação em Multipletos

A correção de cálculos de campo médio (*Mean Field*, MF) de HF se faz, como dissemos na introdução, através de um procedimento CI em que o hamiltoniano de muitos-elétrons é diagonalizado *entre estados totais* Ψ^{Γ}. Designando por $H_{\Sigma\Lambda}$ a integral (elemento da matriz de interação) $\langle\Psi^{\Sigma} \mid H \mid \Psi^{\Lambda}\rangle$ e por $D_{\Lambda\Lambda}$ o elemento diagonal de energia $\langle\Psi^{\Lambda} \mid H \mid \Psi^{\Lambda}\rangle$, uma vez calculadas essas energias se procede à diagonalização direta da(s) matris(zes) de interação.

$$\begin{vmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \\ \cdots & D_{\Sigma\Sigma} - E & H_{\Sigma\Lambda} & \cdots \\ \cdots & H_{\Lambda\Sigma} & D_{\Lambda\Lambda} - E & \cdots \\ & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} = 0 \tag{2.6}$$

Sendo esse procedimento completo de difícil implementação e dependente de um cálculo anterior autoconsistente, procedimentos empíricos de ajuste de dados experimentais baseados apenas formalmente no HF-CI para íons isolados foram desenvolvidos para o estudo de impurezas d em cristais iônicos. Esses procedimentos usam explícitamente a forma analítica dos elementos de matriz $H_{\Lambda\Sigma}$ que, em simetria esférica para os orbitais d, pode ser colocada em termos de 3 energias sòmente, sendo que a separação dos termos de multipletos depende apenas de duas dessas energias (parâmetros de Racah B e C [16], advindos do hamiltoniano HF de dois elétrons, conhecidos e tabelados para os íons livres). No caso de impurezas em cristais iônicos, introduz-se apenas a separação de campo cristalino (*crystal field*, CF) que divide os orbitais d, no caso de campo tetraédrico, em orbtais e e t_2, introduzindo uma diferença de energia

$$\Delta_{CF} = \langle\psi_t \mid h_1 \mid \psi_t\rangle - \langle\psi_e \mid h_1 \mid \psi_e\rangle \tag{2.7}$$

entre os orbitais de um elétron. Representando uma configuração de campo médio com m elétrons no orbital e e n elétrons no orbital t_2 por $[m, n]$, a diferença

de energia diagonal produzida por H_1 entre duas Ψ^Γ diferindo pela ocupação $[m-p, n+p]$ e $[m,n]$ seria $p \cdot \Delta_{CF}$; em geral é possível obter as Separações de Multipleto para tais sistemas em termos de Δ_{CF}, ajustando os parâmetros B e C. Entretanto, para impurezas d em semicondutores a hibridização é também muito importante, e como dito anteriormente um cálculo completo de campo médio é sempre necessário, cálculo êsse usualmente realizado dentro do formalismo do funcional densidade. Como comentei na introdução deste capítulo, por mais sofisticado que fosse o cálculo LDA, os resultados obtidos para impurezas do corpo da série $3d$ estavam em conflito com os resultados experimentais, e o problema está em como introduzir Correções de Multipletos de maneira coerente.

Os métodos de campo médio para sistemas de camada aberta, mesmo se realizados dentro do formalismo de HF, tratam um sistema onde a anisotropia do hamiltoniano de dois elétrons (1.3) foi eliminada através de um procedimento comum de média simétrica: os elétrons são igualmente distribuidos entre os orbitais degenerados, dos dois spins, de forma que a densidade de carga resultante tem a simetria a_1 completa do arranjo nuclear (estou excluindo da discussão as técnicas de *polarização de spin*, por introduzir os conhecidos efeitos sobre a densidade local de spin; entretanto, mesmo lá a densidade resultante é a_1-simétrica). Dessa forma, os cálculos são pertinentes a um hamiltoniano médio

$$H_{MF} = H_1 + \langle H_2 \rangle, \tag{2.8}$$

e, como se vê, a energia Δ_{CF} não pode ser obtida desse tipo de método. Na verdade o que se calcula em (2.8) é uma energia que já inclui a média simétrica dos termos de dois elétrons, e a correção que deve ser incluida, se necessário, diz respeito aos termos anisotrópicos

$$H_{CM} = H_2 - \langle H_2 \rangle; \tag{2.9}$$

são esses termos anisotrópicos que introduzem a separação energética de estados oriundos da mesma configuração de campo médio (por exemplo a separação dos termos $^4T_2$ e $^4T_1$ originários da configuração e^1t^2 (d^3), que não pode ser obtida a partir do hamiltoniano em (2.8)). Entretanto, vê-se também que os procedimentos existentes para incluir correções de multipleto, que de uma ou outra forma parametrizam o hamiltoniano de dois elétrons original H_2 e não a média $\langle H_2 \rangle$, não são apropriados aqui.

O procedimento proposto para corrigir cálculos de campo médio [4] leva explícitamente em conta a média a_1, e está baseado no *anzatz* de Slater que admite estar incluida na energia total de uma configuração $c^m t^n$, obtida por um cálculo de

campo médio, o efeito médio de todas as energias diagonais das funções de onda totais oriundas de $e^m t^n$. Assim, a energia total de campo médio obtida para a configuração $(e^1 t^2)$ já teria incluida a média das energias diagonais $D_{\Gamma\Gamma}(1,2)$ para os estados $^4T_2$, $^4T_1$, e os de baixo spin $^2T_1$ (em número de 3!), $^2T_2$ (2), ^2E, $^2A_1$ e $^2A_2$, antes que a interação de configurações seja calculada (um cálculo de campo médio é sempre feito, de modo independente, para cada configuração). Reescrevemos então

$$D_{\Gamma\Gamma}(m,n) = \overbrace{p \cdot \Delta_{CF}}^{H_1} + \overbrace{E_{\Gamma\Gamma}(m,n)}^{H_2} \tag{2.10}$$

como

$$D_{\Gamma\Gamma}(m,n) = \overbrace{p \cdot \Delta_{CF} + \hat{E}(m,n)}^{H_1+\langle H_2\rangle} + \overbrace{\Delta E^{\Gamma\Gamma}_{CM}(m,n)}^{H_2-\langle H_2\rangle} \tag{2.11}$$

onde a média $\hat{E}(m,n)$ é ponderada sobre todos os multipletos $E^{\Gamma\Gamma}_{CM}$ que se originam em $[m,n]$:

$$\hat{E}(m,n) = \sum_i \omega_i E_{\Gamma\Gamma}(m,n), \tag{2.12}$$

sendo os pesos dados pela degenerescência tanto espacial (g_Γ) quanto de spin:

$$\omega_i = (2S+1)g_\Gamma / \sum_{S\Gamma}(2S+1)g_\Gamma. \tag{2.13}$$

Essa separação é conveniente pois nos permite definir uma energia $\Delta_{\rm eff}$ que pode ser obtida através de cálculos de campo médio, e uma expressão para a correção de multipletos $\Delta E^{\Gamma\Gamma}_{CM}(m,n)$ pertinente também ao cálculo de campo médio. Medindo todas as energias médias de configuração em relação a alguma configuração de referência (a mesma escolhida para medir Δ_{CF})

$$\hat{E}(m,n) = \hat{E}(m^0,n^0) + \Delta(m,n;m^0,n^0), \tag{2.14}$$

e somando

$$\Delta_{\rm eff}(m,n;m^0,n^0) = p \cdot \Delta_{CF} + \Delta(m,n;m^0,n^0). \tag{2.15}$$

todas as energias diagonais das matrizes de interação serão dadas por

$$\mathrm{D}_{\Gamma\Gamma}(m,n) \;=\; \Delta_{\mathrm{eff}}(m,n;m^0,n^0) + \Delta E^{\Gamma\Gamma}_{CM}(m,n). \tag{2.16}$$

(a quantidade $\hat{E}(m^0,n^0)$ não afeta a separação, e já foi subtraida). Resta agora apenas reconhecer, no cálculo de $\Delta E^{\Gamma\Gamma}_{CM}(m,n)$, a hibridização dos orbitais d que se dá de forma diferenciada para os orbitais e (que interagem apenas com os segundos vizinhos de uma impureza substitucional) e t_2 (que hibridizam já com a primeira vizinhança); isto é feito modificando as integrais de dois elétrons, obtidas para o átomo e escritas em termos dos parâmetros de Racah conforme a contribuição dos orbitais e e t_2 para cada integral, através dos *parâmetros de hibridização* λ definidos como:

$$\lambda_e^4 = \frac{\langle ee \,||\, ee\rangle_{\mathrm{sol}}}{\langle dd \,||\, dd\rangle_{\mathrm{ion}}} \;;\; \lambda_t^4 = \frac{\langle tt \,||\, tt\rangle_{\mathrm{sol}}}{\langle dd \,||\, dd\rangle_{\mathrm{ion}}}. \tag{2.17}$$

Como disse na introdução deste capítulo, pudemos com este método racionalizar os dados experimentais tanto para excitações óticas de impurezas em semicondutores, quanto para o comportamento dos níveis de ocupação, doadores ou aceitadores, introduzidos no *gap* —neste útimo caso incluindo a correção de multipletos para o estado fundamental da impureza, nos dois estados de carga envolvidos na ionização. Mostramos também a compatibilidade entre os resultados de campo médio e os dados experimentais, uma vez subtraidos os efeitos de muitos corpos. Na próxima secção discutimos a relevância dessas correções para as impurezas de V, Cr e metais $4d$ e $5d$ em GaAs.

2.3 Do Cr em GaAs ao Au em Si: Passagem do Campo Cristalino Fraco ao Forte

Como comentei na introdução, a impureza de Cr em GaAs despertou grande interêsse pela possibilidade tecnológica de fabricação de material semi-isolante *si*-GaAs. Esse centro pode também ilustrar os efeitos da interação de dois elétrons e da hibridização para uma impureza d em um cristal covalente:

- A impureza é observada em mais de um estado de carga, introduzindo diferentes níveis de ocupação: aceitador, correspondente à ionização $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}$, a $E(0/-) = E_v + 0.735$eV; doador, $E(0/+)$ e segundo aceitador $E(-/2-)$.

- Em todos os estados de carga o estado fundamental é de alto spin.
- No estado aceitador pode ser observada (sob pressão hidrostática) a luminescência $^5E \rightarrow {}^5T_2$ a $h\nu \sim 0.82$eV.

Já no caso da impureza de V, apesar de uma abundância de dados experimentais para o centro nos semicondutores GaAs, GaP e InP, a situação era menos clara:

- Uma forte assinatura ótica, compreendendo absorção, luminescência e excitação de luminescência é observada em *si*-GaAs (a $h\nu \sim 0.74$eV) e nos outros compostos. A origem da assinatura parecia vir do estado neutro V^{3+}, e não do estado de carga aceitador d^3, V^{2+} (como é o usual para as outras impurezas $3d$).
- Em *si*-GaAs sinais EPR tanto do estado neutro quanto do aceitador podem ser detetados, dependendo do método de medida; no estado neutro o sinal é de alto spin, $^3A_2$, e estudos de ENDOR indicam uma forte localização da função de onda.
- Apesar de indicações de que se poderia obter material semi-isolante apenas por dopagem com V, não se observa nenhum nível próximo ao meio do *gap* que se possa atribuir à impureza isolada.

Para as impurezas de metal de transição pesado, das séries $4d$ e $5d$, por outro lado, os dados experimentais existentes são pouquíssimos. Ainda assim, os raros dados existentes havam sido interpretados dentro do esquema B,C,Δ_{CF}, admitindo o limite de campo cristalino fraco, ou seja, hibridização pequena de forma que o regime de alto spin prevaleça no estado fundamental.

Nós estudamos todos esses centros de impureza com um método híbrido: calculamos a estrutura eletrônica dos sistemas dentro do formalismo de campo médio, e incluimos correções de multipleto estimadas a partir da análise de dados experimentais óticos para a estrutura de multipletos, como feito anteriormente [9]. O esquema de campo médio adotado foi o modêlo de *cluster* acoplado ao MS-X_α, com saturação dos orbitais de superfície através do método proposto por Fazzio, Leite e De Siqueira.

Os resultados de campo médio obtidos para o sistema GaAs:Cr_{Ga} [A2] são compatíveis com o esperado de outros estudos similares [17] para impurezas $3d$. A impureza induz fortes perturbações de caráter d na estrutura de faixas do semicondutor, notávelmente ressonâncias na faixa de valência e dois níveis no *gap* de simetrias e e t_2. Os estados de caráter d mais acentuado são as ressonâncias na faixa de valência, e o estado e no *gap*; o estado t_2 no *gap*, antiligante, mostra considerável

hibridização com os orbitais do hospedeiro, que se manifesta na delocalização do orbital (foi inclusive sugerida a notação t_2^{DBH} de *dangling bond hybrid* para ressaltar essa característica). No método que estamos usando, a delocalização pode ser estimada pela menor porcentagem de carga orbital d dentro da esfera *muffin-tin* do metal: $\sim$ 66% para o estado ligado e, $\sim$ 57% para a ressonância t_2, e apenas $\sim$ 32% para o estado t_2^{DBH}. A ressonância de simetria t_2 aparece a $\sim$ 0.5eV abaixo do topo da faixa, totalmente ocupada. A ordem dos níveis no *gap* (e abaixo de t_2) é também a esperada para o sítio substitucional, e em um cálculo estritamente de campo médio deveríamos ocupar apenas o estado e, resultando em um estado fundamental e^3t^0 (baixo spin) para o estado neutro. Entretanto, da análise anterior dos dados óticos resulta que o estado aceitador, Cr^{2+}, d^4, tem estado fundamental de alto spin $^5T_2$ vindo da configuração de campo médio e^2t^2; assim, no nosso cálculo para o estado neutro utilizamos a ocupação e^2t^1, e para o cálculo do nível aceitador usamos o estado de transição $e^2t^{1.5}$. Nossos resultados para o Cr indicam um nível aceitador de campo médio próximo à faixa de condução; entretanto as correções de multipleto são grandes (~ -0.5eV), se comparadas à largura do *gap*, e temos como resultado final um nível próximo ao meio do *gap*, em bom acôrdo com o resultado experimental.

Gostaria de comentar algumas peculiaridades dos resultados para o Cr. Em primeiro lugar, apesar do resultado da análise FCZ indicar para o Cr^{2+} estado fundamental de alto spin $^5T_2$ sem sombra de dúvida, o estado $^1A_1$ de contribuição predominante da configuração e^4 está mais próximo do que esperado ($\sim$ 0.5eV). Em segundo lugar, aqui um artifício da aproximação *muffin-tin* já começa a se manifestar, embora ainda sem conseqüências graves: a delocalização de um orbital de impureza joga na região interesférica uma parte importante da carga orbital, ou seja, uma parte importante da carga se espalha *uniformemente* por todo o *cluster*, principalmente onde o volume da região intersticial é maior que é justamente na fronteira da esfera externa. O cálculo de um nível de ocupação através do estado de transição se baseia na confiança de que a reação da distribuição de carga (total) com a adição/subtração de 0.5 elétron seja realística, o que entretanto não pode se verificar se a região intersticial tiver um papel relevante pois uma distribuição uniforme de 0.5 elétron em um volume grande afeta pouquíssimo as energias relativas dos orbitais. O resultado é que o potencial de Mott-Hubbard orbital é subestimado, na aproximação *muffin-tin*, para orbitais delocalizados: em outras palavras, a diferença de energia entre por exemplo os níveis de ocupação orbital $t_2^{2.5}$ e $t_2^{1.5}$, que forneceria o potencial de Mott-Hubbard para o estado t_2^2, resulta menor que o normal. Como disse, no caso do Cr o problema ainda não é grave, para o V as implicações são mais problemáticas.

Obtivemos para o V resultados muito interessantes, pois tiveram inclusive caráter preditivo uma vez que as análises experimentais ainda não eram conclusivas. O modêlo teórico que utilizamos é idêntico ao adotado para o Cr. A impureza neutra V^{3+}, camada d^2, apresenta também um espectro de energia típico de metais $3d$, com o nível e no meio do *gap* e o t_2^{DBH} já mais alto, ressonante na faixa de condução. O estado fundamental é e^2, e a distribuição de carga mostra estados t_2 ainda mais delocalizados: para a ressonância t_2 da faixa de valência 43% da carga está na esfera *muffin-tin* do V, e para o t_2^{DBH} 32%, já com 16% espalhada pela região interesférica; o estado ligado e, por outro lado, é mais localizado que o do Cr^{3+} com $\sim$ 70% da carga na esfera do metal e apenas 8% na região interesférica —essa distribuição de carga e está em excelente acôrdo com a deduzida de dados de EPR do estado neutro, um resultado que decorre do caráter e puro da função de onda $^3A_2$. As correções de multipletos foram novamente obtidas a partir dos dados óticos, agora para a impureza neutra V^{3+}. No caso do V se colocava uma questão importante pois não haviam manifestações claras sobre a natureza do estado aceitador V^{2+}, se de alto ou baixo spin, e o cálculo teórico poderia, talvez, indicar o caminho. Entretanto nossas análises mostravam que o V^{2+} estava no exato limite do campo cristalino fraco (ou seja, perdendo da correlação e motivando estado fundamental de alto spin, segundo a regra de Hund) e campo cristalino forte (motivando estado fundamental de baixo spin, campo médio). O cruzamento dos níveis $^4T_1$ e ^2E ocorre muito próximo ao valor estimado para os parâmetros $\lambda_e, \lambda_t, \Delta_{eff}$ a partir dos dados óticos para V^{3+}, como se vê na Figura 2.2, e prosseguimos a investigação procurando indícios mais adiante.

As correções de multipleto (diferentes) para a transição de ionização foram assim calculadas para os dois casos: captura de elétron no estado t_2, considerando ionização $^3A_2 \rightarrow ^4T_1$ ($e^2t^0 \rightarrow e^2t^1$); ou captura no estado e, ionização $^3A_2 \rightarrow ^2E$ ($e^2 \rightarrow e^3$). Como poderíamos esperar, o potencial de Mott-Hubbard para o orbital t_2^{DBH} do V é ainda menor, mais subestimado, que para o Cr; ainda assim, e levando em conta a correção de multipletos para a ionização, que tende a trazer o nível de ocupação em direção à faixa de valência, o estado aceitador apareceria muito próximo —quase ressonante- ao fundo da faixa de condução no caso de captura no t_2^{DBH}. O cálculo equivalente para captura no estado e produz, como primeiro resultado, o potencial de Mott-Hubbard orbital ($\sim$ 0.32eV) que no caso é muito mais realístico dado o caráter da distribuição de carga; sendo a correção de multipletos nesse caso positiva, o nível também resulta próximo à faixa de condução mas não demasiado, a $E(0/-) \simeq E_v + 1.35$eV. Este último valor está em excelente acôrdo com os dados experimentais, o que porém poderia ser fortuito. Entretanto, usando o valor do potencial de Mott-Hubbard assim obtido, e usando o *ansatz* do nível de vácuo, também se obtém excelente acôrdo com os resultados

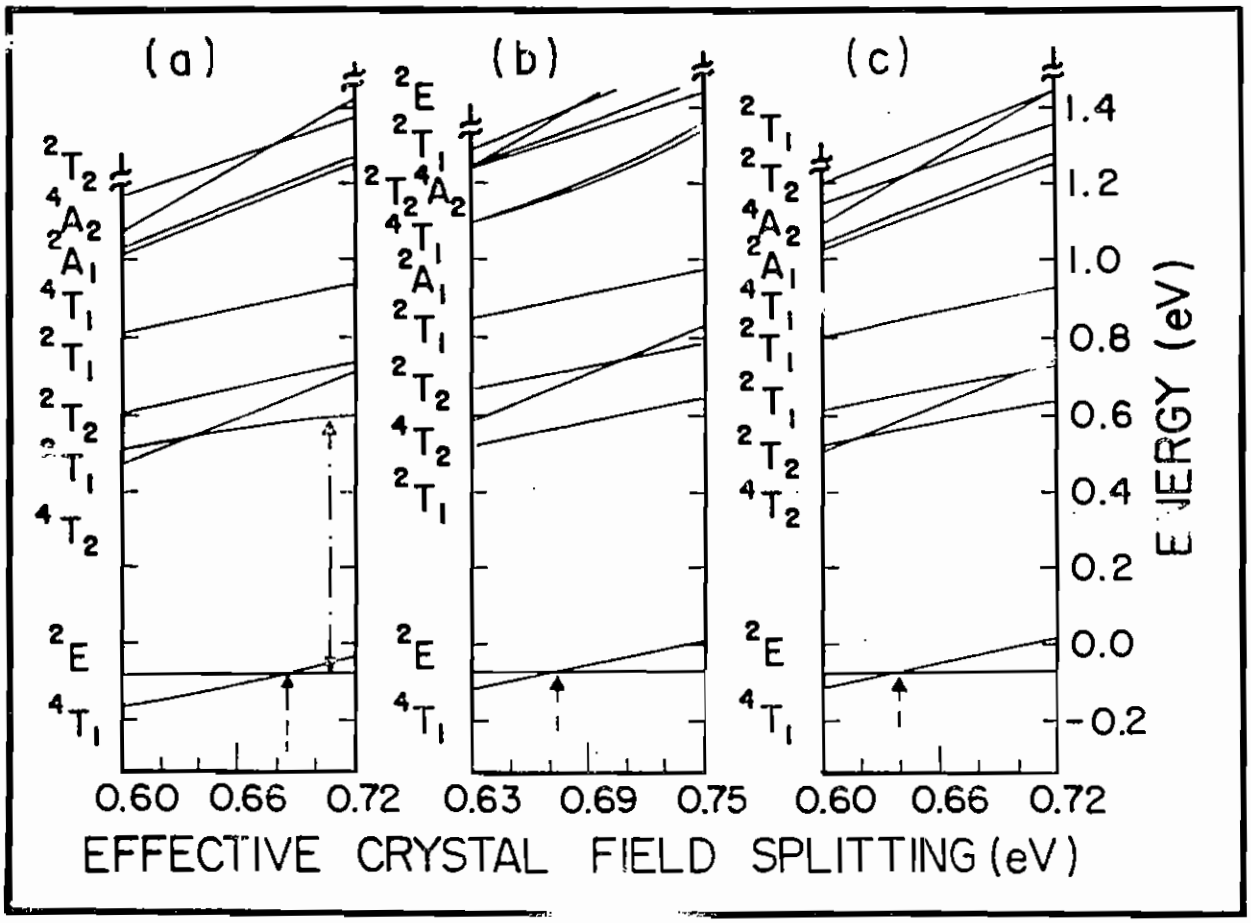

Figura 2.2: Dependência da estrutura de multipletos com a energia Δ_{eff} para a impureza V^{2+} em (*a*) GaAs, (*b*) GaP e (*c*) InP, mostrando o cruzamento de alto para baixo spin no estado fundamental (Do anexo A3).

para V em GaP e InP. Pudemos então concluir pela maior probablidade do estado aceitador do vanádio ser de baixo spin, caso único entre as impurezas $3d$ em semicondutores III-V. O mesmo resultado (estado aceitador de baixo spin) foi obtido também na mesma época por outros autores [18], que usaram um formalismo de campo médio mas com inclusão de polarização de spin: esse acôrdo é indicativo, novamente, da posição limite do V pois demonstra que efeitos da anisotropia da correlação eletrônica já não são importantes. Gostaria de frisar que, aqui, também o método de campo médio que utilizamos está no limite de aplicabilidade, devido à delocalização do orbital t_2^{DBH}: usando o MS-X_α, a localização de níveis no *gap* a partir desse orbital se torna pouco confiável se tivermos caráter d menor.

Os parâmetros de campo médio $\lambda_e, \lambda_t, \Delta_{eff}$ obtidos para a série $3d$ a partir dos dados óticos [4] podem ser usados como limites (máximo para λ_e, λ_t, mínimo para Δ_{eff}) ao passarmos para as séries $4d$, $5d$: os metais mais pesados já apresentam nos íons livres maior delocalização e menor efeito de correlação para os elétrons d; fizemos cálculos de campo médio, com o mesmo modêlo adotado para a série $3d$, e nossos resultados indicam também que ao longo da mesma coluna na tabela periódica (ex. V, Nb e Ta) a separação de energia Δ_{eff} se mantém virtualmente constante, enquanto a hibridização aumenta (ex. a porcentagem de carga d para o orbital e passa de 70% no V, para 62% no Nb e 60% no Ta). Assim, se usarmos os mesmos parâmetros $\lambda_e, \lambda_t, \Delta_{eff}$ da série $3d$ para as as impurezas isoeletrônicas das séries de metais pesados estaremos superestimando o efeito de correlação. Nossas análises para os metais $4d$ do Nb ao Rh, e $5d$ do Hf ao Ir, nos indicam que mesmo nesse caso limite as impurezas estarão presentes quase sempre no estado de carga neutro, e em geral em regime de baixo spin. A exceção notável é a impureza de Re, devido à estabilidade da camada d^5 do Re^{2+}, que pode trazer o nível aceitador para próximo do meio do *gap* no GaAs.

As tendências de campo médio ao longo de cada série, do extremo de baixo Z (Ti→Hf) ao de alto Z (Co→Ir), seguem de perto as obtidas para a série $3d$; apenas, notamos (ver figura A4-1) que conforme descemos ao longo de uma coluna da tabela periódica, em todos os casos, a ressonância t_2 é mais profunda na faixa de valência e o nível t_2^{DBH} mais alto (já na faixa de condução para o Rh e Ir), como também o estado e (já no *gap* para Rh e Ir). A delocalização do estado hibrido t_2^{DBH} torna difícil a localização do aceitador, quando este orbital está envolvido, para os átomos do extremo das séries e mesmo para o Re –uma estimativa pode ser obtida, entretanto, pois a delocalização empurra o nível para cima ao mesmo tempo que mascara o potencial de Mott-Hubbard.

Quando falamos em metais de transição incluimos também os elementos Cu, Ag e Au (no extremo de alto Z das séries, $d^{10}s^1$); entretanto, quanto às propriedades eletrônicas, as impurezas desse grupo IB em semicondutores diferenciam-se em

quase todos os aspectos. Nós estudamos o comportamento desses metais em Si, onde tem relevância tecnológica grande pois, o Au principalmente, são muito usados como contato. Os dados de difusão são os mais destacados pois essas impurezas tem altíssimos coeficientes de difusão em Si ($\sim 10^{-5}$cm^2/seg a 500°C), que se supõe ocorrer intersticialmente (a difusão do Au substitucional, por exemplo, é 5 ordens de magnitude menor). Um resumo esquemático dos dados experimentais seria:

- Dados Elétricos: a tendência grande desses metais formarem complexos com outras impurezas (oxigênio, outros metais) motiva um sem número de níveis elétricamente ativos no *gap* do Si que são de uma ou outra forma relacionados ao metal IB. Desse labirinto de dados, pode-se extrair um comportamento anfotérico para as impurezas de Ag e Au, que introduzem um nível aceitador e um nível doador, a $E(0/-) \simeq E_v + 0.63$eV e $E(0/+) \simeq E_v + 0.35$eV para o ouro e próximos a esses para a prata. A dificuldade de detecção dos níveis motivou durante certo tempo uma controvérsia sobre a origem desse comportamento anfotérico, contrapondo à interpretação usual (os dois níveis pertencendo a um centro estruturalmente inalterado, Au substitucional) um modêlo em que o aceitador viria de um centro de ouro diferente daquêle responsável pelo doador.

- Dados Magnéticos: não se tem dados de EPR para as impurezas neutras (que deveriam apresentar um sinal de $S = \frac{1}{2}$) o que é surpreendente.

- Dados Óticos: os dados de fotoemissão indicam estarem os estados d ressonantes com a faixa de valência —o que indicaria uma hibridização, por pequena que fosse, da camada supostamente fechada d^{10} com os orbitais do hospedeiro, o que também é surpreendente.

Nós realizamos um estudo de campo médio para essas impurezas em Si agora utilizando o modêlo de supercélula descrito na secção precedente (na verdade o uso do método MS-X$_\alpha$ para esse estudo é contra-indicado, devido de um lado à extrema delocalização do orbital t_2^{DBH} e de outro à extrema localização dos estados d). Nossos resultados, encarados do ponto de vista utilitário, tiveram como maior importância o papel de indicar a possibilidade de os centros se comportarem como anfotéricos sem necessidade de invocar uma relaxação de rêde grande, ou outra impureza; além disso entendemos porque as impurezas neutras não apresentam sinal forte de EPR. O que quero discutir aqui, por outro lado, são os aspectos da prevalência dos efeitos de campo médio. A estrutura eletrônica que obtivemos está de acôrdo com o que extrapolaríamos a partir do comportamento das impurezas do corpo da série: ressonâncias e e t_2 na faixa de valência (o nível e afunda na

faixa de valência em torno do Co), e nível t_2^{DBH} extremamente delocalizado no *gap*: não se esperam, portanto, excitações múltiplas com caráter atômico pois os orbitais d formam sob êsse aspecto uma "camada fechada" estando as ressonâncias totalmente ocupadas e profundas na faixa de valência.

A camada d^{10} apresenta caráter quase atômico, que é visto de dois modos nas ressonâncias d da faixa de valência, em primeiro lugar na localização superposta das duas ressonâncias e e t_2,ou seja sem a separação de campo cristalino, e em segundo pela tendência atômica na posição relativa dos estados d para as diferentes impurezas (figura A1-3), com os níveis da prata mais profundos que os do cobre e os do ouro. Entretanto, apesar disso, efeitos de hibridização se fazem perceber principalmente através dos estados de simetria t_2. O método que usamos se presta a uma análise minuciosa da distribuição de carga dos estados tanto ressonantes quanto ligados (ver Tabela A1-III), como já comentei acima, pela possibilidade de usar a simetria do grupo pontual do cristal, e também a projeção nos estados do hospedeiro, de um lado, e nos estados atômicos, de outro. Pudemos com isso seguir a fuga de carga d da ressonância t_2 (que nesse aspecto mostra que mesmo a ressonância estando totalmente ocupada, não representa exatamente uma "camada d fechada"), e localizá-la de volta no estado t_2^{DBH}: apesar de muito semelhante ao estado da vacância neutra, esse estado t_2^{DBH}, que é ocupado por 3 elétrons no estado de carga neutro das impurezas, carrega $\sim$ 20% de caráter $\ell = 2$, o que provoca diferenças de comportamento entre esse estado e o da vacância inclusive com aumento do potencial de Mott-Hubbard orbital. Em outras palavras, os orbitais da impureza participam de ligações covalentes no sítio substitucional, ao contrário do proposto em alguns modêlos que supunham o metal nobre totalmente inerte na rêde. Essa participação explica a diferença entre os coeficientes de difusão para o Au substitucional e intersticial, pois para mover-se do sítio substitucional o átomo deve romper ligações covalentes (a ressonância tem caráter ligante). Para o Au intersticial, por sua vez, obtivemos um resultado surpreendente: os níveis d se mostram compactos, fechados, agora sim com características quase perfeitamente atômicas, mais profundos que no caso substitucional (mas ainda dentro da faixa de valência). O estado de carga da impureza para praticamente qualquer nível de Fermi é Au^+, pois sòmente um nível, de simetria a_1, aparece no *gap* mas muito próximo à faixa de condução. A estrutura eletrônica é complexa, com ressonâncias de simetria a_1, e e t_2, mas o resultado pode ser interpretado de modo muito simples, como uma impureza de íon de ouro positivo virtualmente livre no interstício de um cristal pouco perturbado pela presença da impureza, e daí a alta difusividade intersticial do ouro em Si. Em suma, para essas impurezas do extremo da série d todas as propriedades podem ser extraidas da estrutura eletrônica dentro da aproximação de campo médio, sem necessidade da inclusão de multipletos.

Nosso estudo das impurezas do grupo IB mostrou que cálculos de campo médio podem trazer uma capacidade grande de análise até quantitativa da estrutura eletrônica de impurezas mesmo quando estados *d* estão envolvidos, contanto que a hibridização prevaleça —entretanto para que a análise seja bem sucedida é necessária cautela na escolha do modêlo e técnica escolhidos. A dificuldade de estudo quantitativo desses centros é enorme assim as lacunas deixadas pelo nosso estudo (não incluimos relaxação da rêde) não foram ainda exploradas. Quanto aos estudos sôbre metais do corpo das séries o intercâmbio com o experimento foi imediato, a começar pelo uso difundido do *ansatz* do nível de vácuo. Nossa previsão para o GaAs:Re não foi, que tenha conhecimento, testada experimentalmente devido em parte à dificuldade de introduzir metais pesados na rêde do semicondutor sem ao mesmo tempo distorcê-la e introduzir outros defeitos. Por outro lado, nossa previsão de um estado de baixo spin para o V^{2+} foi comprovada pouco depois [19], e é um exemplo de como o estudo conjunto, teórico e experimental, de um mesmo sistema ajuda a esclarecer pontos estratégicos para a tecnologia —no caso, a ausência de níveis no meio do *gap* que fossem atribuíveis à impureza de V isolada.

Capítulo 3

Impurezas s-p em semicondutores s-p: Efeitos de instabilidade e metaestabilidade estrutural

3.1 Introdução

Temos assistido nos últimos anos a um crescimento do interêsse em defeitos que apresentam mais de uma configuração microscópica estável na rêde cristalina, e isto se deve à possível influência desses defeitos em propriedades de relevância tecnológica, como a resistividade ou a condutividade. É o caso por exemplo dos centros DX em ligas AlGaAs [20], que apresentam biestabilidade estrutural, ou do centro metaestável EL2 em GaAs [21].

O centro EL2 em GaAs é sem dúvida o centro mais importante, tecnológicamente, que se sabe estar relacionado a um defeito nativo em materiais III-V, pois introduz um nível doador no meio do *gap* do semicondutor, imprimindo ao material as características semi-isolantes tão importantes para a fabricação de substratos, sem a necessidade de dopagem com impurezas. Longamente estudado, é até hoje motivo de controvérsia quanto ao modêlo microscópico, como pode ser sentido examinando os anais das conferências recentes sobre defeitos em semicondutores (por exemplo, da 13ª à 16ª *Int. Conf. on Defects in Semiconductors*, quase 10 anos de discussões). O centro EL2 introduz na realidade dois níveis doadores profundos no *gap* do GaAs, o primeiro a $E(0/+) \simeq E_c - 0.75\text{eV}$ e o segundo a $E(+/++) \simeq E_v + 0.52\text{eV}$; entre êsses dois níveis o defeito é paramagnético com spin $S = \frac{1}{2}$, e é então detetável por experiências de ressonância magnética. No estado neutro o centro é fotoexcitável e se observa, superposto à curva de fotoionização, um "ombro" que foi relacionado a uma transição interna, a $h\nu \simeq 1.0$–1.3eV.

com máximo a $h\nu = 1.18$eV e linha de zero fônons (*Zero Phonon Line*, ZPL) a $h\nu = 1.04$eV. Entretanto, se a temperaturas menores que 120K o centro é iluminado com luz de energia coincidente à da transição interna, o centro "desaparece" no sentido que não se detetam mais, após um certo tempo, nem os níveis eletrônicos, nem o sinal magnético e nem a transição interna. Todas as evidências do centro podem ser regeneradas ou por aumento de temperatura acima de 140K, ou óticamente a energia diferente, o que o caracteriza como metaestável. Para sua identificação foram propostos vários modêlos, inicialmente envolvendo a impureza de oxigênio pela ocorrência do defeito em LEC-GaAs (*Liquid Encapsulated Czochralski*). A presença da impureza foi descartada por diversos motivos, entre êles a ocorrência constante do centro em qualquer tipo de material, deixando patente que o centro deveria envolver apenas defeitos nativos. A identificação recaiu sobre o antisítio de As, dada a semelhança dos espectros de EPR , porém se supunha estar o As_{Ga} agregado a outro defeito ou impureza (vacância, As intersticial). A identificação do EL2 com o antisítio de As isolado foi proposta a partir de estudos de fotoluminescência [22] sob pressão uniaxial que obtêm simetria das linhas compatível com uma transição $^1T_2 \rightarrow {}^1A_1$, ou seja, simetria tetraédrica, acoplada a distorção Jahn-Teller no estado excitado. Muito embora tal identificação tenha sido corroborada por vários outros experimentos, a experiência de fotoluminescência continua sendo a prova mais forte a favor do modêlo do As_{Ga} isolado. A controvérsia surge de experiências de ressonância magnética, ENDOR (*Electron Nuclear Double Resonance*) e MCD (*Magnetic Circular Dichroism*). Nessas experiências é observado um desvio da simetria tetraédrica para simetria C_{3v} que não poderia, segundo os autores [23], ser explicado por um efeito Jahn-Teller, e é interpretado como presença de uma outra impureza em estado de carga positiva, possívelmente um átomo de As intersticial distante do As_{Ga} em uma direção $< 111 >$. Muito recentemente uma nova experiência parece [24] apontar novamente, com segurança, para um centro com simetria T_d no estado neutro do defeito, reforçando a tese do As_{Ga} isolado na rêde.

Por outro lado, a impureza de antimônio substitucional ao gálio em GaAs já foi observada, por técnicas de ressonância magnética: a impureza introduz um doador no *gap* a $E(0/-) \simeq E_v + 1.04$eV, mais alto portanto que o do As_{Ga} , e não parece apresentar qualquer instabilidade estrutural. Também o antisítio de fósforo em InP, que introduz um nível aparentemente segundo doador no *gap* do semicondutor, não mostra sinais de transições estruturais. Sendo ambos os centros isoeletrônicos ao As_{Ga} , êsses resultados pareceriam ir contra a identificação do centro EL2.

Se existe controvérsia ainda sobre o centro EL2, êsse não é mais o caso dos centros DX. No início atribuido a um complexo doador-impureza desconhecida (e

daí o nome DX), é hoje fato reconhecido tratar-se de um estado do doador isolado (principalmente Si, mas também Ge, Te, e outros) que, entretanto, apresenta-se como doador *profundo* se a concentração de alumínio na liga $Al_xGa_{1-x}As$ excede um valor determinado (22% para GaAs:Si_{Ga}), ou se ao GaAs puro se aplica pressão hidrostática maior que um certo limite ($\sim$ 30Kb para o mesmo centro). As características de doador profundo são evidenciadas [20] em primeiro lugar pela energia de ionização que pode chegar a $\sim$160 meV (térmica); depois pela grande diferença entre energia de ionização térmica e ótica (esta chega a $\sim$ 1eV), indicando a ocorrência de uma grande relaxação de rêde; e finalmente pelo fenômeno de fotocondutividade persistente (*Persistent Photoconductivity*, PPC), ou seja, a baixas temperaturas os elétrons fotoexcitados para a faixa de condução não são recapturados de imediato quando se desliga a luz, indicando a existência de uma barreira para captura. No caso da impureza de germânio substitucional ao gálio, a quantidade de dados experimentais mostrando o comportamento DX é bem menor que para o silício, mas existem evidências que êsse comportamento aparece para concentrações de Al menores que 22% na liga $Al_xGa_{1-x}As$, e que o centro apresentaria características de U negativo.

A hipótese do doador isolado tanto para o DX quanto para o EL2 foi reforçada por cálculos teóricos, que previram uma transição estrutural para êsses sistemas. Antes de prosseguir, quero mencionar que aparentemente as propriedades estruturais estão vinculadas à ocupação do nível de impureza no *gap*, pois o centro EL2 só apresenta transição metaestável no estado neutro. Já para o centro DX, as propriedades estruturais anômalas podem ser evidenciadas por aplicação de pressão hidrostática ao GaAs puro, ou por efeitos de liga, ambos os tratamentos resultando no aumento do *gap* do material principalmente por "levantamento" do fundo da faixa de condução. Nessa situação, pode-se colocar no *gap* o nível *aceitador* associado à impureza (como vimos no capítulo anterior, potenciais de Mott-Hubbard orbitais estão em torno de $\sim$ 0.2–0.3eV); ao capturar um elétron, passando portanto ao estado de carga negativo, é que o centro raso passa a se comportar como profundo –com grande prejuizo para o desempenho tecnológico do material [20]. O fenômeno é explicado [25,26] a partir de cálculos teóricos, tanto para o EL2 quanto para os DX, supondo-se que o antisítio de As (ou a impureza de Si) sai da posição substitucional em direção ao interstício, como na Figura 3.1, quando então uma nova configuração de equilíbrio local, metaestável no caso do EL2 e estável no caso do DX, é alcançada. Ora, o desafio do ponto de vista teórico é entender o comportamento de tais centros, pois à primeira vista os modêlos microscópicos propostos, tanto para identificar o centro DX quanto o EL2, não parecem realmente adequados ao mecanismo de relaxação de rêde invocado para explicar as propriedades anômalas, a começar pelo fato de ser a impureza proposta para "*core*" do defeito

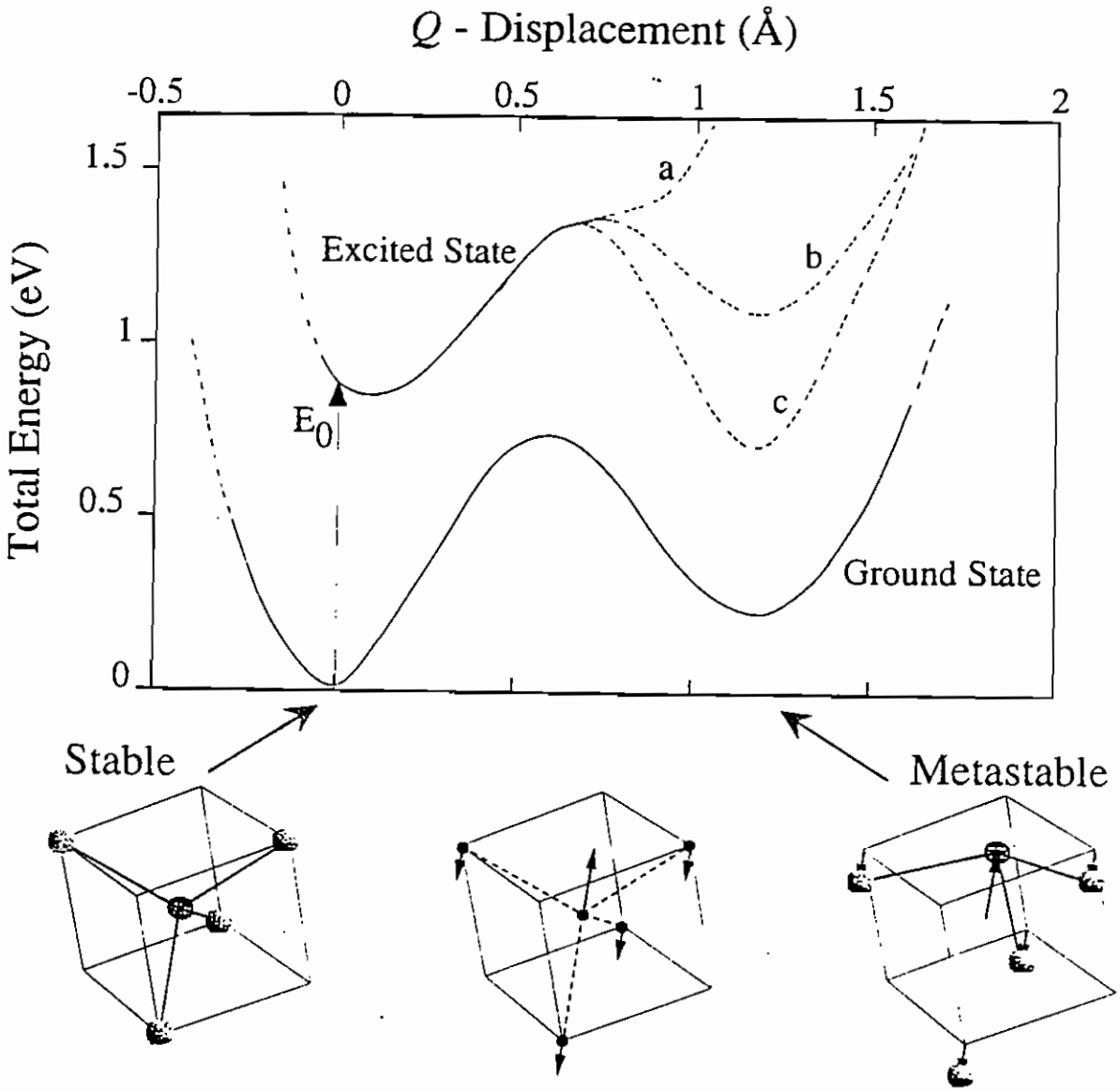

Figura 3.1: Energia total adiabática para o sistema GaAs:As_{Ga}, para movimento do átomo central em direção ao interstício, para o estado fundamental $^1A_1$ e excitado $^1A_1^*$. Resultados de cálculo em linhas sólidas, formas-tentativa em linhas tracejadas. A transição ótica é indicada pela flecha vertical. O movimento considerado para a coordenada de simetria está esquematizado (Do anexo A8).

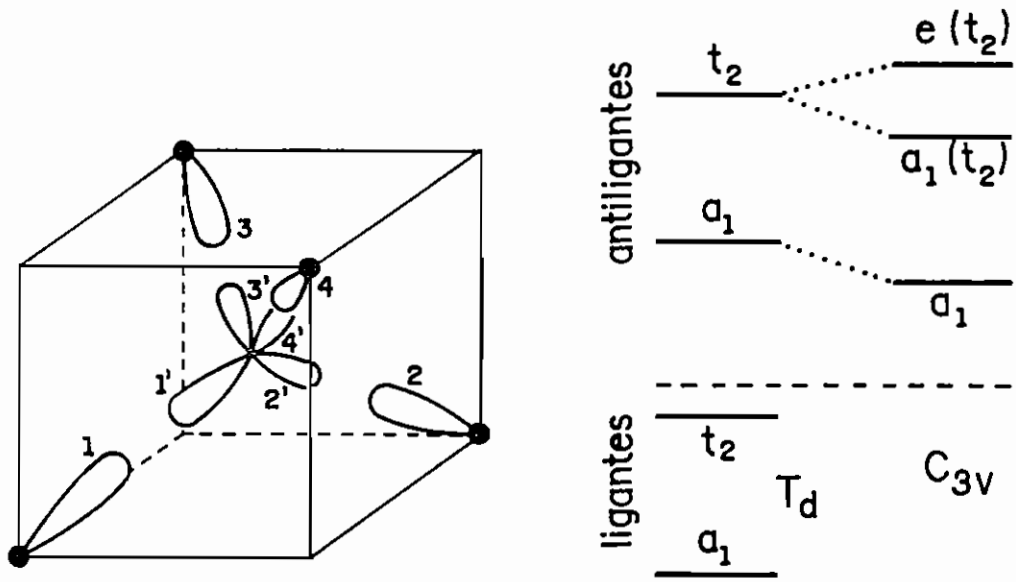

Figura 3.2: Esquema de orbitais híbridos sp^3 do sistema antisítio + primeiros vizinhos, com a simetria e ordenamento das combinações em ambiente T_d , C_{3v} .

muito parecida com o átomo que ela substitui (Si, Ge ou As substituindo o Ga). Um centro DX protótipo é a impureza de Si substitucional ao Ga em GaAs: no estado de carga neutro o centro se comporta como um doador raso típico, e é usado de fato como dopante tipo-n no material. A estrutura eletrônica do centro pode ser comparada à do P em Si, com o elétron "extra" da impureza acomodado em um estado "tipo massa efetiva", e fácilmente transferível para a faixa de condução já que o nível doador está muito próximo ao fundo da faixa. Examinando agora êsse centro de um ponto de vista de orbitais localizados como em (1.8), vemos que as alterações provocadas pela impureza s-p nos estados de um semicondutor s-p serão sentidas nos estados de simetria a_1 e t_2. Restringindo a análise aos 5 átomos centrais, defeito + primeiros vizinhos, a estrutura é formada pela combinação dos 8 orbitais indicados na Figura 3.2: os 4 híbridos da vacância de cátion (portanto híbridos sp^3 do ânion) e os 4 orbitais híbridos sp^3 da impureza. Dessa combinação resultam, em simetria tetraédrica, um conjunto de orbitais ligantes de simetrias a_1 e t_2 , e um conjunto de orbitais antiligantes de mesmas simetrias. Os orbitais ligantes são ressonantes na faixa de valência, e estão totalmente ocupados. As combinações antiligantes aparecem acima da faixa de valência, o nível a_1 como um estado ligado no *gap* e o t_2 ressonante na faixa de condução. Estando o estado a_1 ocupado por um ou dois elétrons (respectivamente doador simples, DX, e doador duplo, DL2, ou DX^-) a simetria é $^2A_1$ ou $^1A_1$ e não se esperam efeitos de distorção:

como então explicar a curva de energia na Figura 3.1? Além disso, se êsse modêlo é adequado para os centros GaAs:As_{Ga} e GaAs:Si^{-}_{Ga}, será êle extensível aos outros defeitos similares?

É interessante notar ainda que as impurezas do grupo IV podem se apresentar também como aceitadores, caso substituam não o cátion mas o ânion, e poderiam formar complexos interessantes como pares primeiros vizinhos, que seriam auto-compensados; existem indicativos desse fenômeno no caso de alta dopagem de Si em GaAs.

Nosso grupo tem se dedicado ao estudo desses centros, em particular os centros doadores duplos do tipo antisítio de ânion em materiais III-V, e os centros DX isoeletrônicos ao Si.

Gostaria de ressaltar que de fato nosso estudo de impurezas *s-p* em semicondutores tetraédricos vem de mais longe, já que no meu trabalho de doutoramento uma parte da pesquisa foi sobre o centro-A em Si, formado pela impureza substitucional de oxigênio que também apresenta instabilidade estrutural, do tipo Janh-Teller como fomos os primeiros a propor [27]. É interessante notar que o O, que deveria se comportar como um doador duplo, na realidade se comporta como um aceitador. O que ocorre é que a estrutura eletrônica, em princípio similar aos centros descritos acima, difere pela proximidade dos níveis antiligantes a_1 e t_2 , estando este último também localizado no *gap* do Si; assim, apesar de formalmente desocupado no estado neutro, o estado t_2 contribui para a distorção do centro através de um efeito pseudo-Jahn-Teller, além de provocar a captura de elétrons.

Os anexos A5 a A10 contém nossos resultados para as impurezas P, As e Sb em GaAs e InP, e Si e Ge em GaAs. Nas secções seguintes apresento os métodos teóricos utilizados para obter os resultados, e comparo as diversas aproximações, suas limitações e vantagens.

3.2 Apresentação de Técnicas

Em se tratando de impurezas *s-p* em hospedeiros do mesmo tipo, não se esperariam em princípio efeitos de localização tão fortes a ponto de tornar inadequado o estudo de campo médio *tout court*. Assim, a maioria dos estudos se desenvolve históricamente ou dentro do formalismo de Hartree-Fock sem extensão CI, ou dentro da aproximação de densidade local [27,25,26]. Entretanto, a primeira dúvida surge quando se torna claro que a transformação metaestável no EL2 envolve uma transição interna: nesse caso, a ocorrência da transição indicaria localização considerável da função de onda, possívelmente trazendo consigo evidências de efeitos de muitos elétrons; além disso, o estudo teórico deve passar pelo estudo também do estado excitado. Referindo-nos à estrutura de orbitais moleculares da Figura 3.2, o

estado fundamental do As_{Ga} neutro é $^1A_1$ oriundo da configuração de campo médio a_1^2, e o primeiro estado excitado, supostamente envolvido na transição estrutural, é $^1T_2$ da configuração $a_1^1 t_2^1$. Para estudar o estado excitado, ou passamos a um formalismo HF-CI, ou confiamos que o resultado de campo médio para a transição —a diferença de energia $(E(a_1^1 t_2^1) - E(a_1^2))$— a represente bem, isto é, que efeitos de correção de multipletos sejam pequenos. Um trabalho recente de Schmidt e Fazzio [28] indica que realmente os efeitos de multipletos são importantíssimos inclusive para explicar a transição estrutural, como discutirei mais adiante; entretanto, as correções de multipletos para a primeira transição interna provávelmente não ultrapassam $\sim$ 10% do valor da energia de transição, e assim êsses resultados de campo médio são confiáveis.

A vantagem de realizarmos um estudo apenas de campo médio é que temos liberdade plena de escolha do modêlo para representar o sistema de defeito, se de *cluster* ou se de supercélula; já o esquema HF-CI nos restringe ao modêlo de *cluster*. Ao estudarmos complexos envolvendo a impureza de Si em GaAs, incluindo pares e complexos com vacância, o modêlo de supercélula é inadequado pois precisaríamos células excessivamente grandes o que tornaria o estudo inviável atualmente, com as rotinas e computadores de que dispomos; utilizamos então um modêlo de *cluster* que discuto mais adiante. Nós estudamos o centro EL2 tanto usando um modêlo de *cluster* quanto o de supercélula, o primeiro especialmente para estudo das transições internas e o segundo focalizando as curvas de energia total tanto para o estado fundamental quanto para o primeiro estado excitado (com a supercélula foram estudados também os outros centros tipo-antisítio e o sistema GaAs:Ge_{Ga}). Ambos os modêlos foram acoplados a técnicas diferentes das utilizadas nos trabalhos descritos no capítulo anterior, refletindo a prática, indispensável nesse campo, de escolha cuidadosa da ferramenta dependendo da aplicação específica. Além disso, o estudo da transição metaestável envolve algo que foi ignorado em todos êsses modêlos, a interação dinâmica entre os elétrons e os íons da rêde, conhecida como acoplamento elétron-fônon, e que exige o desenvolvimento de outro modêlo, descrito no que segue.

3.2.1 Supercélulas Para Defeitos de Simetria Baixa

O método de supercélula utilizado é o básico, sem qualquer outra técnica acoplada, já que ao estudarmos o movimento do átomo central através da supercélula a simetria T_d é perdida, assim não é tão vantajoso explorar a simetria pontual (que complica sobremaneira as rotinas); também o uso de funções de Green para impurezas deslocadas da posição substitucional envolve um cálculo muito complexo, e o trabalho fica inviável. Deste modo, nesses trabalhos as equações de Bloch são

resolvidas de forma padrão para o cristal "de defeitos" dentro da LDA, e a base de expansão são ondas planas; o potencial externo é dado por pseudopotenciais rigorosos, obtidos de primeiros princípios. A supercélula tem 54 átomos como anteriormente, mas, como as funções de onda das impurezas sp^3 são mais difusas que para impurezas d, em alguns casos (por exemplo, localização de níveis no *gap*) é necessário o uso de mais de um ponto $\vec{k}$ para a soma em (1.6) no cálculo da densidade de carga (sómente aqui a simetria pontual do defeito pode ser vantajosamente explorada). Como estamos interessados no estudo de estados excitados é preciso que a representação de funções difusas seja especialmente boa, e para isso são introduzidos os pseudopotenciais $\ell = 2$ dos átomos envolvidos. Além disso para garantir a convergência com o tamanho da base a expansão é levada no mínimo até 8Ry em energia.

Com 54 átomos na célula e expansões dessa ordem, resultam matrizes hamiltonianas em cada $\vec{k}$ de dimensões da ordem de ~ 3000, não esparsas, e, sem usar a simetria pontual, não fatoradas. O número de integrais numéricas de dois centros escala com a terceira potência da dimensão da base, e o cálculo rápidamente se torna intratável. O problema das integrações é contornado adotando uma forma totalmente não-local (independente de $\vec{r}$) para os pseudopotenciais [29], de modo a recair na simplicidade de uso dos pseudopotenciais empíricos, apesar de estarmos usando pseudopotenciais rigorosos [30].

A dimensão muito grande da base nos obriga a buscar a solução das equações sem diagonalizar diretamente a matriz hamiltoniana. O esquema adotado foi o de Car-Parrinello [31] em que o processo de autoconsistência variacional é simulado pela evolução "temporal" das autofunções do hamiltoniano segundo uma lagrangeana clássica. A técnica trabalha apenas com os estados ocupados —uma enorme redução da base— e alguns estados virtuais. O processo de autoconsistência por Car-Parrinello é certamente muito mais lenta e trabalhosa que por diagonalização direta, quando esta última é factível, para dimensões pequenas de matriz, mas tem a vantagem de ser aplicável quando o custo computacional (tempo e memória) para a diagonalização é proibitivo.

Resumindo, usamos supercélulas de 54 átomos, e a estrutura eletrônica é obtida dentro da LDA com pseudopotenciais de primeiros princípios totalmente não-locais, incluindo até $\ell = 2$. A expansão em ondas planas vai até 8Ry, e quando necessário usamos pontos especiais de Chadi-Cohen; a autoconsistência é obtida com o algoritmo de Car-Parrinello.

3.2.2 Técnicas HF + Aglomerados Moleculares

Nessa investigação, uma necessidade clara é a obtenção de superfícies de energia total para deslocamentos atômicos, ou seja precisamos determinar *diferenças de energia* para diferentes arranjos atômicos, que representam o movimento do átomo de impureza em direção ao sítio intersticial, determinando em cada ponto qual a configuração dos átomos vizinhos que minimizam a energia (*relaxação da rêde*). Essa exigência não invalida em princípio o modêlo de *cluster*, porém elimina a possibilidade de uso do MS-X_α devido à aproximação *muffin-tin* [27].

Tentamos utilizar então o modêlo de *cluster* acoplado a técnicas de HF semiempíricas, decorrentes da **aproximação ZDO** (*Zero Differential Overlap*).

Voltando um pouco, ao inserirmos a expansão (1.8) no processo variacional de Hartree-Fock, as equações (1.1) a (1.6) resultam em um conjunto de equações acopladas para os coeficientes c^i_μ:

$$\sum_\mu [f_{\mu\nu} - \varepsilon_i \mathcal{S}_{\mu\nu}] c^i_\nu = 0 , \tag{3.1}$$

sendo $\mathcal{S}_{\mu\nu}$ a integral de *overlap*

$$\mathcal{S}_{\mu\nu} = \int d\vec{r} \phi^*_\mu(\vec{r}) \phi_\nu(\vec{r}) , \tag{3.2}$$

e $f_{\mu\nu}$ o elemento do operador de Fock entre os orbitais atômicos ϕ_μ e ϕ_ν:

$$f_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu \mid \lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda \mid \nu\sigma)] . \tag{3.3}$$

Nessa expressão o primeiro termo representa o elemento de matriz de h_1, e a soma envolve as integrais de dois elétrons

$$(\mu\nu \mid \lambda\sigma) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi^*_\mu(1) \phi^*_\lambda(2) \frac{e^2}{\mid \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \mid} \phi_\nu(1) \phi_\sigma(2) ; \tag{3.4}$$

finalmente, o elemento da matriz densidade $P_{\mu\nu}$ (ou matriz de *bond orders*) é escrito em termos dos coeficientes de expansão

$$P_{\mu\nu} = \sum_i n_i c^i_\mu c^{i*}_\nu . \tag{3.5}$$

Aqui resumi a notação compactando $(\mu, A) \rightarrow \mu\prime$, entretanto note-se que as integrais de dois elétrons (3.4) podem envolver um a quatro centros atômicos. Além disso, o número dessas integrais cresce com a potência quarta do número de funções base, o que torna o cálculo HF impraticável para "moléculas" da dimensão dos *clusters* que precisamos usar (38 a 71 átomos). Como primeira medida, as técnicas ZDO admitem a aproximação do "caroço congelado". A aproximação ZDO própriamente dita, ou NDO (*Neglect of Differential Overlap*), consiste em considerar nulo o *overlap* diferencial entre orbitais diferentes

$$\phi_\mu^\star(\vec{r})\phi_\nu(\vec{r})d\vec{r} \;=\; \delta_{\mu\nu}\;. \tag{3.6}$$

Com isso, as integrais de três e quatro centros são eliminadas, bem como muitas das de dois e um centro. As integrais remanescentes, juntamente com os elementos de H_1, são parametrizadas segundo regras severas: os parâmetros devem estar associados a espécies atômicas individuais, e devem ser tranferíveis entre sistemas moleculares; os resultados do uso desses parâmetros devem ainda ser invariantes por uma rotação dos orbitais atômicos. A parametrização deve também permitir a adoção de uma base mínima, por exemplo um orbital s e três orbitais p para os átomos As, Ga ou Si.

Após êsse ponto, as técnicas NDO divergem; a técnica que usamos, INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*) reintegra ao cálculo as integrais de troca-correlação para orbitais centrados no mesmo átomo, e usa para ajustar os parâmetros dados experimentais e/ou teóricos *ab-initio* do espectro ultravioleta dos átomos e íons; adota-se para os orbitais ϕ_μ a forma de funções de Slater

$$\phi_{n\ell}(\vec{r}) \;=\; \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r}\; Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \tag{3.7}$$

em que o expoente orbital ζ depende do número quântico *efetivo* da camada eletrônica em questão, e o *overlap* $S_{\mu\nu}$ é trazido de volta para parametrizar os elementos do hamiltoniano de um elétron entre orbitais centrados em átomos diferentes:

$$h_{\mu\nu} \;=\; \frac{1}{2}(\beta_A + \beta_B)S_{\mu\nu} \tag{3.8}$$

se o orbital μ é centrado em $\vec{R}_A$ e ν em $\vec{R}_B$; o parâmetro β, como os outros, é específico da espécie atômica mas é o único que é obtido através do ajuste de

resultados para sistemas moleculares —resultados aliás obtidos já incluindo o procedimento CI.

No estudo do EL2, optamos [A5] por utilizar o INDO acoplado a modêlos de aglomerados de 38 átomos em simetria C_{3v} , englobando o sítio do cátion e seus 4 primeiros vizinhos, e uma das "gaiolas" de interstício tetraédrico vizinho, 9 átomos a mais; as ligações pendentes do *cluster* são saturadas por 24 átomos de hidrogênio.

O uso dos métodos NDO em modêlos de aglomerados é difundido; no nosso caso particular, o problema era não existirem parâmetros (para h_1, ζ, e β) para os átomos de Ga ou As, pois sendo essas técnicas destinadas principalmente a moléculas é mais comum encontrar prontas as parametrizações para os átomos leves (Si, Al, P, etc..). Os parâmetros de h_1 e o expoente orbital foram obtidos usando o procedimento normal do INDO, a partir de dados espectroscópicos atômicos. Para a obtenção das energias de excitação utlizamos a parametrização proposta por Zerner [32] conhecida como INDO/1-S, e para as curvas de energia total do estado fundamental a parametrização INDO/2.

Já o procedimento normal para obtenção de β para determinado átomo envolve ajuste de dados para o maior número possível de moléculas que contenham aquele átomo. Para Ga e As, o número de tais sistemas é pequeno e optamos por realizar a parametrização ajustando dados para *clusters* simulando os cristais de AlAs, GaAs e GaP. Usamos *clusters* em simetria tetraédrica centrados no cátion e no ânion (5 átomos hospedeiros, 12 hidrogênios), em simetria tetraédrica centrados no interstício de cátion e de ânion (10 átomos hospedeiros, 16 hidrogênios), e em simetria C_{3v} como descrito acima; tentamos obter o melhor ajuste médio para largura da faixa de valência, *gap*, composição da faixa de valência, e distribuição de carga para os três compostos. A parametrização é feita incluindo o cálculo CI como utilizado no estudo dos defeitos, com excitações simples, duplas e triplas entre estados relevantes.

Em todos os casos as ligações são saturadas por hidrogênio, à distância fixa igual à distância entre os átomos no cristal correspondente. Apresento na próxima secção os resultados, mas adianto que a saturação por hidrogênio introduz alguns problemas de difícil solução: é comum obter-se ionicidade em cristais homopolares como o Si (a reatividade do H é sempre muito diferente da dos átomos hospedeiros), o que em geral é contornado ajustando a distância de ligação entre o átomo saturado e o saturador (entretanto jogar com a distância dos hidrogênios dificultaria o uso do *cluster* para obtenção de curvas de energia total). No nosso caso de cristais já parcialmente iônicos foi comum obter ajuste melhor para o *cluster* centrado no cátion que para o centrado no ânion, por exemplo, e quase sempre estivemos lidando com *clusters* carregados para simular o cristal neutro. Para popular os estados de valência (e deixar vazios os estados de condução) de um *cluster* T_d de

17 átomos centrado no ânion (1 ânion +4 cátions +12 hidrogênios) precisamos adicionar 3 elétrons e trabalhamos com um *cluster* carregado negativamente; se o *cluster* é centrado no cátion, removemos 3 elétrons; sómente o *cluster* de 38 átomos é neutro, no todo, mas não localmente o que gera um momento de dipolo artificial.

Para os estudos de pares e complexos (que exigem de saida *clusters* maiores) tentamos então desenhar para as técnicas HF um modêlo de saturação que mantivesse a simplicidade operacional da saturação por hidrogênio sem os incovenientes. A nossa proposta [A10] foi criar um **pseudoátomo** com características de saturador, porém também com as características relevantes do átomo hospedeiro que êle deve simular (eletronegatividade, reatividade, etc..). Formalmente, para fins de inserção no hamiltoniano *tight-binding*, podemos representar um átomo por N orbitais híbridos ($N = 4$ híbridos sp^3 no caso de semicondutores tetraédricos), cada híbrido carregando $M = \frac{M_v}{N}$ elétrons se M_v é o número de elétrons na camada de valência do átomo neutro (por exemplo $M = 1$ para um átomo do grupo IV, $M = 0.75$ para o Ga e 1.25 para o As em GaAs). Consideremos um átomo na fronteira de um *cluster*, ligado por apenas um dos híbridos a um átomo interno do *cluster* —êste é um candidato à substituição por um saturador pseudoátomo. Para um semicondutor tetraédrico, os outros $N-1 = 3$ híbridos não saturados carregam $3 \times M$ elétrons, que não queremos que interfiram com as ligações internas do aglomerado: consideramos que essa carga vai se comportar como uma blindagem efetiva do caroço atômico, definindo um pseudoátomo com Z efetivo

$$Z_{\rm eff} = Z - \frac{3}{4} M_v \tag{3.9}$$

ou seja, $Z_{\rm eff} = M$, sendo Z o número atômico de valência do átomo "pseudizado". Na verdade não trabalhamos com orbitais híbridos, para manter a invariância por rotações. Como $Z_{\rm eff}$ é próximo de 1 para átomos hospedeiros dos grupos IV, III-V e II-VI, construimos um pseudoátomo hidrogenóide com 1 orbital s. Para que as características do átomo hospedeiro sejam conservadas, os parâmetros todos são mantidos inclusive β. Apenas, uma vez que o número atômico efetivo mudou, o orbital atômico segundo (3.7) é alterado em consequência, e ajustamos então o expoente orbital ζ à nova situação, tentando obter boa descrição da faixa de valência.

Obtivemos com essa técnica resultados muito bons para sistemas protótipo bem conhecidos como Si:O e C:N [33], e pudemos construir *clusters* de 71 átomos em simetria T_d (1As+4Ga+12As+12Ga+6As+12Ga'+12As'+12Ga'), o que já cria uma região "central" suficientemente grande para que defeitos complexos possam ser estudados: não introduzimos, entretanto, as correções CI e portanto sòmente informações qualitativas puderam ser extraidas dos cálculos.

3.2.3 Acoplamento Elétron-Fônon

A transição metaestável no EL2, se o modêlo proposto do As_{Ga} isolado for verdadeiro, é extremamente curiosa: por ação da luz, apenas, seria provocado o movimento de um átomo no cristal, com deslocamento da ordem de uma distância de ligação. O processo todo poderia ser dividido em passos diferentes: no primeiro, o sistema passaria do estado fundamental $^1A_1$ para o estado excitado $^1T_2$ ainda em simetria tetraédrica (pelo princípio de Franck-Condon, a transição ótica é muito rápida para que ocorram rearranjos iônicos); o passo 2 seria a evolução do sistema para um estado vibracional altamente excitado do estado eletrônico fundamental; finalmente o passo 3 leva o sistema do estado vibracional excitado ao estado fundamental *metaestável*, por decaimento não radiativo. Êsse processo de transição, apesar do apêlo por representar a possibilidade de identificação do centro EL2 ao As_{Ga} , não havia sido investigado além do primeiro passo (transição ótica, que já gera controvérsia [34]). Nós nos propuzemos a investigar o segundo passo, transição do estado excitado para o estado vibracional alto do estado fundamental.

Lembramos que todos os estudos até agora descritos são feitos dentro da aproximação adiabática, em que a função de onda do sistema poliatômico é escrita com produto de uma função das coordenadas eletrônicas, com dependência paramétrica das coordenadas nucleares, e uma função das coordenadas nucleares:

$$\Phi(\{\vec{r}_j\},\{\vec{R}_A\}) \;=\; \Psi_R^\Gamma(\{\vec{r}_j\})\Xi_u^\Gamma(\{\vec{R}_A\})\,. \tag{3.10}$$

Depois dessa aproximação desprezamos ainda os termos na equação de Schrœdinger resultante que de algum modo acoplem estados eletrônicos e vibracionais (aproximação de Born-Oppenheimer) de forma a separarmos completamente os dois problemas: o hamiltoniano é construido como se os íons estivessem rígidamente posicionados, e posteriormente a energia total eletrônica para cada configuração iônica entra como um potencial que rege o movimento iônico. Entretanto, para estudar a evolução espontânea de um sistema em um autoestado $|\,\Gamma, u\rangle$ do hamiltoniamo adiabático a outro precisamos trazer de volta os termos de *acoplamento elétron-fônon* do hamiltoniano completo. Como qualquer investigação em defeitos profundos em semicondutores, não podemos usar os métodos derivados para espalhamento entre estados delocalizados (potenciais de deformação); não podemos tampouco utilizar os modêlos desenhados para defeitos em cristais iônicos, que tratam o defeito no extremo de localização, como uma molécula desacoplada do cristal —apesar de ser prática comum invocar êsse modêlo, conhecido como modêlo da coordenada de configuração, para explicar de maneira muito esquemática processos e mecanismos em defeitos profundos— pois nesse caso os fônos da rêde

não têm tratamento adequado. Novamente a técnica deve ser desenvolvida especialmente: nós propuzemos [A8] um **modêlo de coordenada de configuração quantitativo** para tratar o problema, em que as coordenadas de simetria para o sistema (defeito + rêde) são formalmente escritas, e a curva de energia total para a coordenada relevante (referente ao movimento que nos interessa) é obtida a partir de cálculos adiabáticos rigorosos.

Voltando, queremos calcular a probabilidade de transição por unidade de tempo de que o sistema, inicialmente no estado excitado $\mid E, s\rangle$ evolua espontâneamente para um estado alto do estado fundamental $\mid G, t\rangle$. Precisamos do elemento de matriz $< s, E \mid \hat{H}_p + \hat{H}_K \mid G, t >$ dos operadores de acoplamento definidos como

$$\hat{H}_p\Phi = \sum_L \frac{-\hbar^2}{M_L}\frac{\partial\Psi}{\partial\vec{R}_L}\frac{\partial\Xi}{\partial\vec{R}_L} \tag{3.11}$$

$$\hat{H}_K\Phi = \sum_L \frac{-\hbar^2}{2M_L}\Xi\frac{\partial^2\Psi}{\partial\vec{R}_L^2} \tag{3.12}$$

admitindo que os movimentos iônicos possam ser escritos em termos de coordenadas de simetria Q_λ:

$$\hat{H}_p\Phi = \sum_\lambda \frac{-\hbar^2}{\mu_\lambda}\frac{\partial\Psi}{\partial Q_\lambda}\frac{\partial\Xi}{\partial Q_\lambda} \tag{3.13}$$

$$\hat{H}_K\Phi = \sum_\lambda \frac{-\hbar^2}{2\mu_\lambda}\Xi\frac{\partial^2\Psi}{\partial Q_\lambda^2} \tag{3.14}$$

onde μ_λ é a massa reduzida do modo Q_λ. Agora nós ressaltamos que o tratamento usual para o acoplamento elétron-fônon na verdade parametriza o primeiro termo (que chamamos "termo de momento"), usando a variação na energia do estado eletrônico Ψ causada por um fônon de rêde; isso é justificado pois, para um estado com projeções em todos os átomos do cristal, a variação tanto em Ψ quanto em Ξ é de primeira ordem. Entretanto, vemos que êsse tratamento não é apropriado no nosso caso pois o estado que nos interessa (o estado final da transição, o estado fundamental $^1A_1$) é suficientemente localizado para não ser afetado, em primeira ordem, por um fônon. Assim o segundo termo (que chamamos "cinético") foi usado para obter a probabilidade de transição. Escrevemos então explícitamente

$$< \hat{H}_K >= \sum_{L=1}^{N} \int \{d\vec{r}\}\{d\vec{R}\} \Psi^{E*} \Xi_s^{E*} \left(\frac{-\hbar^2}{2M_L} \Xi_t^G \frac{\partial^2 \Psi^G}{\partial \vec{R}_L^2}\right) = \int d^3R \, \Xi_s^{E*} \Xi_t^G \mathcal{F}(R), \tag{3.15}$$

que pode ser aproximado por

$$< \hat{H}_K >= \mathcal{F}(R) S_{EG}^{st} \tag{3.16}$$

pois supomos que o tunelamento se passe sem mudança de configuração, e onde S_{EG}^{st} é o *overlap* direto entre Ξ_s^E e Ξ_t^G no espaço das coordenadas de simetria. Obtemos uma estimativa de $\mathcal{F}(R)$, através de uma expansão LCAO formal dos estados eletrônicos, em termos de integrais "cinéticas"

$$E_{pq} = \int d^3r \phi_p^* (-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_q) \, , \tag{3.17}$$

onde m é a massa eletrônica, e resta apenas o cálculo de S_{EG}^{st}, que exige o cálculo anterior de Ξ_u^Γ. Para tanto podem ser utilizados cálculos adiabáticos completos de estrutura eletrônica, que nos fornecem a energia total adiabática para a coordenada de simetria que nos interessa —o movimento acoplado dos átomos desde a configuração estável até a metaestável. Essa energia define o potencial $V(\mathcal{Q})$, que inclui todas as interações do sistema e descreve o movimento dos íons ao longo da coordenada $\mathcal{Q}$ (já ponderada pela massa dos íons envolvidos) através de $\mathcal{H}(P, \mathcal{Q})$:

$$(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{Q}^2} + V(\mathcal{Q})) \Xi(\mathcal{Q}) = \epsilon \, \Xi(\mathcal{Q}) \tag{3.18}$$

No nosso caso consideramos a coordenada de simetria C_{3v} mais simples que já descreva o movimento acoplado dos 5 átomos centrais —antisítio + primeiros vizinhos— e usamos como potencial as curvas calculadas de energia total, através do modêlo de supercélula, para o estado fundamental e primeiro excitado do GaAs:As_{Ga} (mostradas na Figura 3.1). A equação 3.18 foi resolvida por diferenças finitas, com uma técnica simples de diagonalização direta que exige, apenas, para boa convergência de resultados, que um número suficiente de intervalos ($\sim$ 2–3×10^3) seja considerado.

3.3 Doadores Duplos, Simples e Não Tão Simples em GaAs

Inicio a discussão pelo centro GaAs:As_{Ga} , que estudamos de diversas maneiras [A5-A8], sendo que para a obtenção da estrutura eletrônica do estado fundamental o modêlo de supercélula acoplado à técnica de pseudopotenciais dentro da LDA é indiscutívelmente o que permite melhor descrição e análise. Como comentei na introdução, o interêsse é entender o processo envolvido no deslocamento do átomo substitucional em direção ao sítio intersticial, e a presença de um outro mínimo local de energia nessa configuração deslocada como na Figura 3.1. A existência do mínimo local metaestável pode ser entendida pela análise da densidade de carga do centro, que é um dos produtos do cálculo LDA. O que se vê na densidade total de valência conforme deslocamos o átomo de As na direção $< \bar{1}\bar{1}\bar{1} >$ é o rompimento claro da ligação covalente com o vizinho $< 111 >$ (que chamarei de "distante") após a transposição da barreira de energia vista na Figura 3.1, que coincide aproximadamente com a passagem através do plano formado pelos três As vizinhos mais próximos (Figura 3.3); existe por outro lado um reforço das ligações com êsses vizinhos, mas ainda não se pode perceber porque essa configuração corresponde a um mínimo de energia. Mais esclarecedora é a análise da densidade de carga para os orbitais de impureza antiligantes a_1 e t_2 indicados na Figura 3.2. O orbital a_1 para a impureza substitucional tem um caráter antiligante quase "didático", visto na Figura 3.3, com nós sobre os 4 núcleos de As vizinhos e entre o As central e cada vizinho, e pequenos lobos se projetando na direção do interstício. É extremamente localizado, sem projeções na segunda camada de vizinhos. Sendo antiligante, a ocupação desse orbital por 1 ou 2 elétrons tende a afastar os átomos envolvidos, ou seja, provoca uma relaxação dos 4 primeiros vizinhos para fora (de ~ 0.12Å no estado neutro; menor no estado positivo). Se seguimos o que acontece com a densidade de carga desse orbital conforme o As central se movimenta, vemos uma mudança completa de caráter, com a carga se deslocando da região entre o As central e os vizinhos próximos para se concentrar sobre o vizinho distante, tomando a forma fàcilmente reconhecível do *dangling bond* naquele vizinho. Enquanto êsse *dangling bond* estiver saturado, ou seja, ocupado pelos 2 elétrons que pode acomodar, esperaríamos que a sua energia estivesse na faixa de valência (do mesmo modo que um *dangling bond* de vacância ou, de um outro ponto de vista, de superfície de *cluster*) e inerte.Realmente se seguirmos o autovalor associado a êsse orbital vemos que êle primeiro sobe um pouco no *gap*, depois a partir da barreira volta a descer e finalmente submerge na faixa de valência. Podemos explicar assim, de um enfoque puramente de campo médio, a metaestabilidade ou a existência do outro sítio localmente estável: *ao se deslocar, o átomo de antisítio transfere uma*

parte de sua carga de valência para saturar a ligação quebrada que deixa para trás. Ao mesmo tempo, o estado antiligante t_2 quebra em a_1 e e com o movimento do átomo de impureza, e o autovalor do orbital $a_1(t_2)$ a princípio desce no *gap* para depois de um anticruzamento com o $a_1(a_1)$ subir de novo em direção à faixa de condução. Êsse estado é desocupado, não contribui para a densidade de carga do estado fundamental, mas seu comportamento nos dá uma pista para o que ocorre com os estados excitados e leva a uma outra maneira de entender o fenômeno.

Novamente considerando sòmente os orbitais antiligantes de impureza, dentro da mesma simetria $^1A_1$ do estado fundamental a_1^2 encontramos, em simetria C_{3v}, outros 3 estados excitados vindos das configurações de campo médio $a_1^1a_1^1(t_2)$ ($^1A_1^*$), $a_1^2(t_2)$ ($^1A_1^{**}$) e $e^2(t_2)$, nessa ordem de energia. Como pode ser mostrado [28] a interação de configuração mais forte se dá entre o estado fundamental e o segundo estado, $^1A_1^{**}$, como mostrado esquemáticamente na figura A7-3a, e também como calculada explícitamente (por HF-CI) e mostrada na figura A5-1b. Essa interação é também parcialmente responsável pelo efeito "Jahn-Teller" no estado $^1A_1^*$, ou seja, responsável pelo abaixamento maior desse estado relativamente ao estado $^1E(a_1^1t_2^1)$, logo no início do deslocamento. O anticruzamento dos estados A_1 acompanha o anticruzamento dos autovalores a_1, e provoca a mudança de características do sistema como um todo. Fica também claro o porque da dependência com a ocupação do orbital a_1 antiligante: com a ocupação por 1 elétron apenas, os estados excitados possíveis são $^2A_1^*(t_2^1)$ e $^2E(t_2^1)$, que não interagem com o fundamental $^2A_1(a_1^1)$, e são portanto inoperantes na mudança de caráter deste.

O entendimento do processo de metaestabilidade do centro EL2 está neste ponto quase completo. É preciso ainda entender porque a metaestabilidade é vista para o As_{Ga} mas não para outros centros, por exemplo Sb_{Ga}. E é preciso entender como o átomo se desloca da posição de mínimo estável para o metaestável. No primeiro caso, realizamos um estudo sistemático de centros semelhantes (P, As e Sb em GaAs e InP) e o que se mostra (A7) é que a metaestabilidade é uma característica intrínseca de todos êsses centros. Os orbitais de impureza são muito semelhantes, as curvas de energia também, apenas existem diferenças quantitativas na altura de barreiras, na energia de transição ótica, nas grandezas dos deslocamentos e relaxações. Para o exemplo já explorado experimentalmente do GaAs:Sb_{Ga}, a importância do estudo cuidadoso das relaxações simétricas fica evidenciado pois os resultados mudam até qualitativamente em decorrência destas; entretanto, uma vez incluidos êsses efeitos, as situações são todas similares, e novamente a exlicação da *deteção ou não da metaestabilidade* passa pelo *mecanismo de transição*, que acredita-se esteja vinculado ao estado excitado $^1A_1^*$.

Parece claro dos dados experimentais que a transição estável→metaestável se faz pelos caminhos intermediários comentados na secção 3.2.3, e o cálculo explícito da

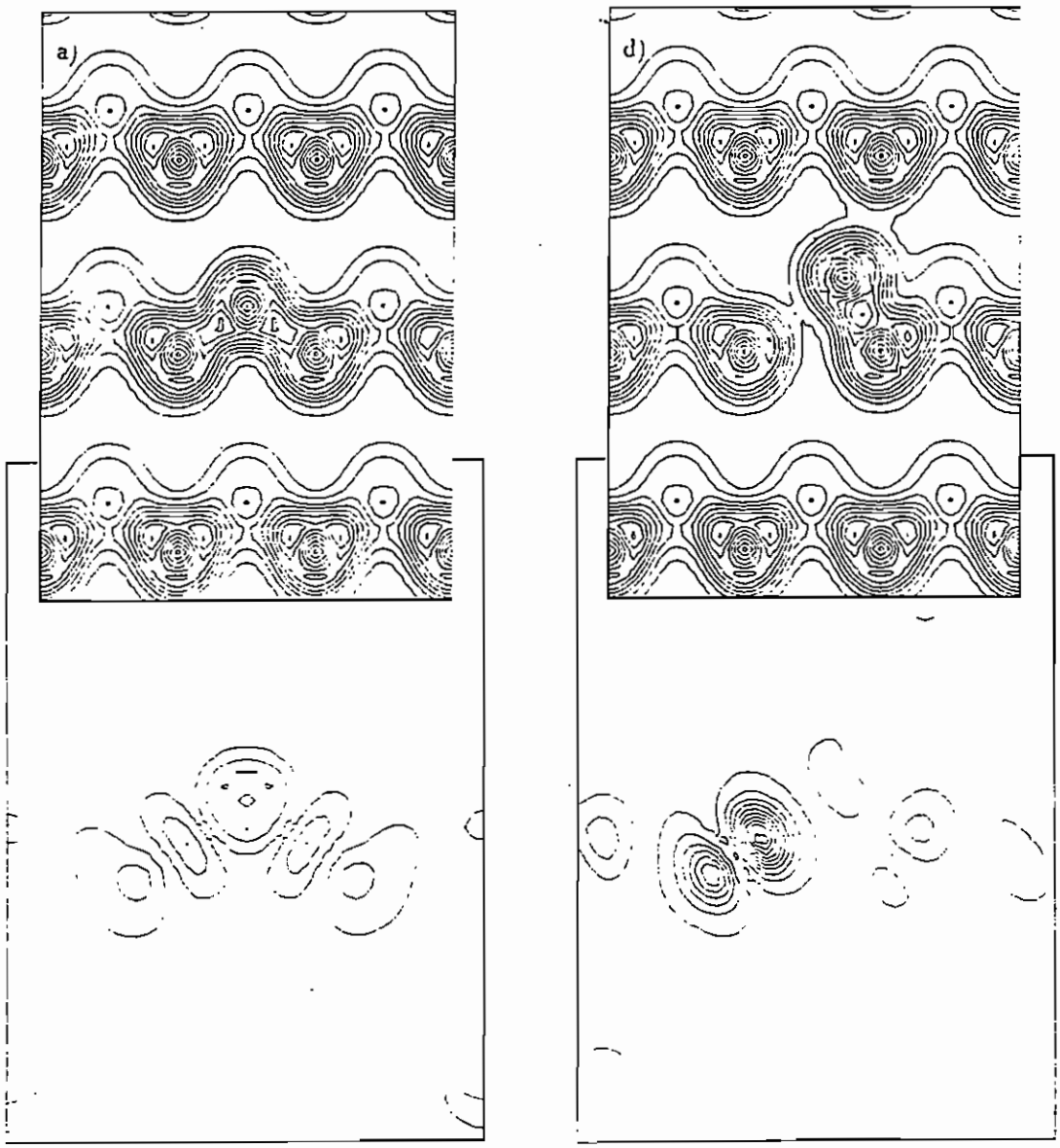

Figura 3.3: Densidade de carga no plano (110) para o sistema GaAs:As_{Ga} , na posição T_2 (esquerda) e na posição C_{3v} metaestável, (direita), total da faixa de valência (acima) e do estado antiligante a_1 (Ver texto).

probabilidade de transição exige o mapeamento quantitativo dos potenciais $V(Q)$ de estado fundamental e excitado para obtenção das funções Ξ_t^G, Ξ_s^E. Nós fizemos êsse cálculo para o centro GaAs:As_{Ga} , partindo dos cálculos LDA (uma vez que as correções de multipletos podem ser pequenas). A escolha do cálculo LDA se fez porque, como discutirei mais adiante, o modêlo de *cluster*-INDO/2 não permite obter curvas de energia quantitativamente corretas; entretanto fica a dificuldade de não ter sido possível, ainda, seguir o estado excitado para mapeamento de $V(Q)$ após a barreira de anticruzamento —quando o autovalor do orbital desocupado volta a subir misturando-se aos estados de condução. Escolhemos prosseguir com o estudo do acoplamento elétron-fônon com *formas tentativas para o potencial de estado excitado*, baseando-nos nos resultados obtidos com o *cluster*-INDO/1-S para as transições óticas.

Nossos estudos de comportamento vibrônico para o sistema GaAs:As_{Ga} , no anexo A8, produzem como primeiro resultado a frequência do fônon local associado à vibração C_{3v} do antisítio ($\sim$ 28meV), que além de ser bastante razoável pode até já ter sido detetado, com frequência muito próxima à calculada. Para a transição estável→metaestável nossos resultados são controversos. Por um lado, encontramos um valor para a probabilidade de transição $|E,s\rangle \rightarrow |G,t\rangle$ bastante alto, em tôrno de 10^{-2}ps^{-1}, compatível com o domínio do processo pela transição ótica. Porém, êsse valor só é encontrado para a forma III do potencial de estado excitado na Figura 3.1 —o que em si não apresenta maiores problemas já que é essa a forma inferida do estudo HF-CI— e para funções Ξ_s^E localizadas já no poço sobre a posição metaestável. Em outras palavras, o problema do tunelamento de uma configuração a outra passa agora ao estado excitado (que poderia ser provocado por um acoplamento elétron-fônon do tipo momento, em se tratando do estado excitado, mais delocalizado).

Por outro lado, se êsse processo pode ser responsável pela transição metaestável no As_{Ga} , certamente para o Sb_{Ga} o processo não é operante: o poço de potencial sobre o sítio substitucional naquele caso é tão profundo, como se vê na figura A6-3, que o tunelamento teria que se dar através do estado fundamental, inviabilizando o mecanismo. Assim, o fato de não ser detetada uma transição meta[illegible]l para o Sb_{Ga} está também de acôrdo com o modêlo teórico, e reforça mais do que contradiz o modêlo do As_{Ga} isolado para o EL2.

O mesmo modêlo de supercélula foi aplicado ao estudo do centro DX de Ge, sendo a dificuldade em tratar ligas contornada pelo estudo do GaAs:Ge_{Ga} sob pressão hidrostática. Cabe aqui uma discussão que tem sido levantada indiretamente ao longo dos últimos anos. Ao calcular a estrutura eletrônica de um sistema poliatômico, como comentei anteriormente, iniciamos pela aproximação adiabática ou, mais precisamente, de Born-Openheimer, considerando os núcleos

fixos e deixando os elétrons livres para se arranjarem em uma distribuição que minimize a energia total. Por outro lado, a confiabilidade do cálculo de todas as superfícies de potencial que analisamos acima depende crucialmente de estar a rêde, íons + elétrons, na sua configuração de energia mínima; assim, o que se faz é em cada ponto *relaxar* a rêde mudando a posição dos íons até que uma configuração de equilíbrio seja alcançada. Êsse procedimento é seguido desde a definição do parâmetro de rêde teórico, ou seja, para o cristal perfeito: o cristal LDA-pseudopotencial não necessàriamente tem o mesmo parâmetro de rêde que o cristal real. A discrepância entre o valor teórico e o experimental, no caso do GaAs, não é grande, mas o uso do parâmetro experimental corresponderia na verdade a estudar o centro sob pressão negativa. Para obter uma estimativa da pressão atuante no sólido "teórico" a cada parâmetro de rêde, fizemos o cálculo da módulo de volume teórico, e assim toda a nossa análise é autocoerente.

Os cálculos para o GaAs:Ge_{Ga} foram realizados a várias pressões, nos estados de carga neutro e negativo, confirmando mais uma vez a biestabilidade dos doadores simples em GaAs, que no estado de carga neutro (apenas 1 elétron no orbital a_1) são estáveis na posição substitucional e no estado negativo apresentam uma superfície de energia semelhante à do doador duplo. No caso particular do Ge, a energia dos dois mínimos é próxima (figura A9-1) e a tendência com a pressão é desestabilizar a configuração intersticial (mas muito fracamente). É interessante que obtivemos forte indicação de que o GaAs:Ge_{Ga} seria já na posição substitucional um centro de potencial de Mott-Hubbard negativo, ou em outras palavras, um centro que não seria detetável em condições de equilíbrio térmico no estado de carga neutro: ou é visto no estado positivo Ge^{+}_{Ga}, ou negativo DX^{-} (o que só é possível para valores positivos de pressão, quando o nível aceitador entra no *gap*).

Se êsses estudos puderam ser feitos com rigor suficiente a ponto de permitir inclusão de relaxação de rêde e cálculo dos níveis de ocupação, para casos mais complexos envolvendo pares de defeitos (a distâncias maiores que a de primeiros vizinhos) a situação é mais difícil. A interação entre defeitos em células contíguas já não pode ser evitada sem que se passe a células maiores, que além de exigirem maior esforço computacional tornam a análise dos níveis de defeito mais complexa pois não estamos usando funções de Green, assim dependemos sempre de um *plot* da densidade de carga orbital para estudarmos cada estado. Por outro lado o uso de funções de Green exigiria ainda mais esforço computacional. Como constatado pelos resultados para a energia total (comparar as figuras A5-1*a* e A6-2), o modêlo de *clusters* também apresenta problemas e dificuldades, mas para obtermos uma primeira estimativa do *caráter* de estados de defeito as vantagens do *cluster* ultrapassam as suas desvantagens. Investigamos uma sugestão de que uma determinada linha de luminescência detetada em GaAs:Si pudesse estar rela-

cionada com um par de defeitos envolvendo centro de Si aceitador, GaAs:Si_{As} . Para explicar uma linha de luminescência indicadora de um defeito moderadamente profundo ($E(+/0) \sim E_v + 0.13$eV) havia sido sugerido um par Si_{As} +V_{As}, sugestão baseada na abundância de ambos os defeitos nas condições de crescimento das amostras. Supomos que a vacância de ânion seja doadora, assim sua presença próxima serviria para passivar o defeito, fornecendo um elétron ao Si_{As} . A dúvida quanto a essa identificação surge quando se nota que o nível aceitador do Si_{As} está a $E(0/-) \sim E_v + 0.07$eV, o que levaria à conclusão que o defeito dominante no par é o Si_{As} , pouco provável já que a vacância provoca alterações muito mais drásticas na estrutura eletrônica do semicondutor; e que, além de ser o Si_{As} dominante, é muito pouco perturbado pela vacância tão próxima.

Para estudar êsse complexo usamos o modêlo de *cluster*-INDO acoplado à técnica de saturação por pseudoátomos descrita na secção 3.2.2, com *clusters* de 35 átomos com 36 pseudoátomos, em diversas estruturas: centrado no ânion para a simulação do cristal perfeito; com o átomo central substituido por um átomo de Si (isolado, ou com a vacância na segunda vizinhança); e retirado para produzir a vacância (também isolada, ou com um Si na segunda vizinhança). Antes de discutir os resultados relevantes para a identificação da linha de luminescência, gostaria de comentar os resultados do modêlo do pseudoátomo em si. A primeira vantagem sobre a saturação por hidrogênio é a quase-equivalência obtida para sítios equivalentes no cristal, mas não no *cluster* (por exemplo, o As central e o da segunda vizinhança): a inequivalência de sítios que deveriam ser equivalentes é um dos principais problemas do método de *cluster*, agravada pela saturação por hidrogênio, e que é bastante minorada com a saturação por pseudoátomos. Isso pode ser verificado pela distribuição de carga para o *cluster* que simula o cristal perfeito (Tabela A10-1), onde vê-se que inclusive a carga sobre o saturador é muito semelhante àquela sobre um átomo interno. A segunda vantagem (decorrente) é que a densidade de estados para a faixa de valência é excepcionalmente bem descrita (para um *cluster*) e permite que autovalores sejam localizados em relação às faixas por comparação direta, sem necessidade de "níveis de referência". Por outro lado, a versão usada desse modêlo não continha ainda a extensão CI para cálculo de excitações ou ionizações, assim não pudemos comparar o valor do *gap* ou localizar níveis de ocupação para os defeitos.

A ausência de extensão CI, que prejudica o método, não foi tão importante para os defeitos estudados pois os resultados para o par impureza-vacância são bastante significativos, indicando que a vacância realmente perturba fortemente a estrutura do Si_{As} , e o par introduziria um nível de ocupação muito mais profundo que o detetado inviabilizando a identificação proposta anteriormente. De novo considerando a abundância relativa de defeitos e impurezas, investigamos o par

(Si_{Ga} +Si_{As}), e nossos resultados apontam para tal identificação.

Resumindo, pudemos com uma mistura de métodos e formalismos entender o comportamento de defeitos doadores simples e duplos em materiais III-V. Analisando a qualidade dos resultados teóricos obtidos através dos diferentes métodos, posso dizer que o modêlo de *cluster* utilizado [A5] no estudo do As_{Ga} tem provávelmente precisão quantitativa para as transições internas: embora o único resultado que possa ser comparado com a experência e outros resultados teóricos seja a energia da primeira transição, antes da barreira, o acôrdo é muito bom considerando a ausência de correções de multipletos nos resultados em A6. Entretanto, o cálculo de curvas de energia total tem valor apenas qualitativo, e ainda assim precário pois as discrepâncias são tão grandes que levam a conclusões erradas. Um problema pode ser o momento de dipolo elétrico causado pela saturação por hidrogênio, outro a geometria do *cluster*, outro (bastante provável) a escolha do método INDO. No próximo capítulo, quando estudamos geometrias moleculares de equilíbrio, utilizamos outra técnica ZDO. Assim, mesmo tendo sanado vários problemas com o saturador pseudoátomo, ainda não usamos o modêlo para o estudo de geometrias de equilíbrio.

Os cálculos LDA com supecélulas não simetrizadas mostrou-se trabalhoso, porém factível e flexível, apenas apresentando dificuldades sérias (esperadas) no mapeamento de estados excitados. A precisão é quantitativa, inclusive para obtenção de níveis de ocupação e relaxação de rêde em GaAs.

Como os centros discutidos aqui ainda estão sob intenso debate, deve-se esperar mais algum tempo para uma visão mais limpa do problema, mas sem dúvida a contribuição teórica nesta área tem tido papel fundamental.

Capítulo 4

Semicondutores não tradicionais: Ordem e desordem em polímeros orgânicos

4.1 Introdução

Apesar de alguns materiais poliméricos terem sido já industrializados no final do século passado, foi sòmente neste século que o conceito de polipeptídeo foi formulado, considerando que algumas moléculas gigantes naturais —como as proteínas— e sintéticas são formadas pela repetição de fragmentos moleculares, em cadeias extensas não cíclicas. Os polímeros de maior interêsse eram, certamente, aquêles de origem natural como a borracha vulcanizada, as fibras têxteis como o algodão e a sêda, e as proteínas com a busca em tôrno do código genético; exceções entre os materiais sintéticos são as poliamidas (nylons), que já são objeto de estudo empírico desde o início do século. Comparativamente aos materiais inorgânicos cristalinos como os que estive discutindo nos capítulos anteriores, o material orgânico é de difícil caracterização microscópica, e o progresso no conhecimento e entendimento de mecanismos e comportamento é necessáriamente lento; paradoxalmente, entretanto, as fibras naturais de uso doméstico e industrial, como o algodão e a lã (e, por consequência, o cabêlo) são melhor caracterizados que materiais sintéticos [35], possívelmente por serem crescidos com mais contrôle que os crescidos em ambiente industrial. Note-se porém que o contrôle —genético, através da ação de enzimas— de crescimento do material natural, em condições de "estado sólido", se dá *in vivo* e foge ao contrôle humano, e o material crescido industrialmente, em geral *melt-spun*, é de dificílimo contrôle.

Em outras aplicações indutriais os polímeros eram fracamente usados, a não

ser como isolantes elétricos: um dos melhores isolantes de que se tem notícia é um polímero fluorado, e a condutividade por exemplo, do polietileno (o "plástico" de uso doméstico) é da ordem de 10^{-14}S/cm comparada a 0.6×10^6S/cm para o cobre. Apenas mais recentemente materiais poliméricos orgânicos começaram a despertar interêsse mais amplo, tecnológicamente falando, quando foi mostrado que polímeros de trans-poliacetileno (TPA) podiam apresentar condutividade metálica ($\sim 10^4$S/cm) dependendo das condições de óxido-redução do material. A condutividade no TPA pode ser variada *reversívelmente* em mais de 10 ordens de magnitude, pelo contrôle das condições de óxido-redução, o que foi chamado de "dopagem" em analogia aos semicondutores tradicionais (onde a dopagem, entretanto, não é reversível). Êsse desenvolvimento só foi possível graças à produção em laboratório de filmes finos de TPA por Shirakawa e colaboradores, em 1974 [36]: o polímero é sintetizado então em forma de filmes flexíveis e policristalinos, contrastando com a forma usual de pó cinzento e instável; entretanto, ainda hoje persistem dificuldades de contrôle real de crescimento desses polímeros [37].

Já no estudo teórico de polímeros orgânicos os problemas enfrentados são muitos, pois quase sempre a cadeia é formada pela repetição de moléculas grandes (mais que 5 átomos, sem contar os átomos de hidrogênio; por vezes muito mais que isso), em sequências longas de alto pêso molecular; as cadeias, por sua vez, podem interagir de forma não especificada; e devemos lembrar que êsses materiais não estão em geral arranjados em matrizes cristalinas, pelo contrário podem estar mesclados a outros compostos formando fibras [35,37] ou grânulos [38], ou dissolvidas em meio aquoso, "presas" em membranas, e outras configurações mais complexas. Assim, até mesmo desenhar um modêlo de estudo se torna difícil e grande parte dos estudos de mecânica (propriedades visco-elásticas, que certamente dependem da estrutura microscópica) se restringem à física clássica [37]. Entretanto, um modêlo quântico muito simples [39] para o fenômeno da condutividade no TPA teve um êxito inesperado, e motivou um crescimento dos trabalhos em polímeros *conjugados*, classe à qual pertencem tanto o TPA quanto o *cis*-poliacetileno, e os polímeros que estudamos e discuto neste capítulo [A11-A15].

Simplisticamente, uma cadeia conjugada é aquela em que as ligações carbono-carbono se alternam em simples e duplas ao longo de toda a cadeia, e a mais simples possível é a do poliacetileno na Figura 4.1. A característica comum a todas essas estruturas é portanto um esqueleto carbônico *planar*, que permite ao átomo de C a hibridização sp^2 em que o orbital s hibridiza a dois dos p formando uma estrutura triangular plana, enquanto o orbital p_z remanescente apresenta distribuição de carga axial ortogonal aos outros ("perpendicular ao plano do triângulo"). Se não houver torção pelas ligações C-C, resultando assim em um esqueleto planar, os orbitais moleculares se dividem em dois grupos não interagentes (a *separação*

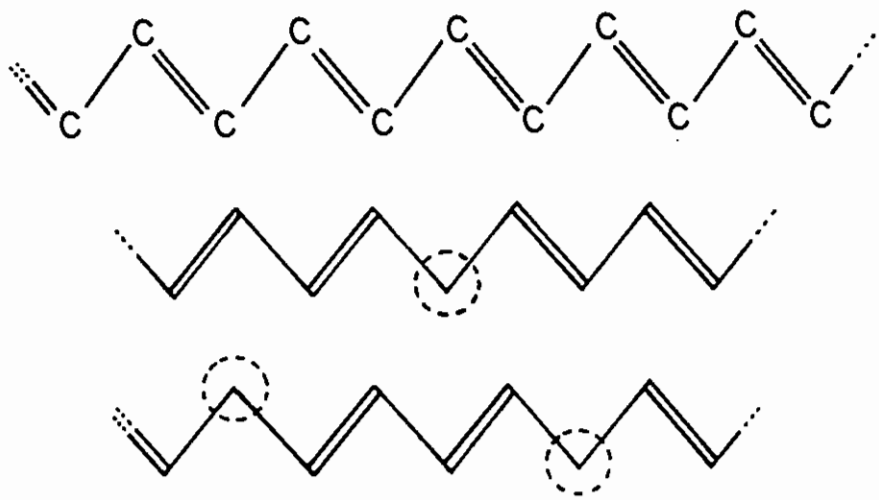

Figura 4.1: Esquema de ligações na cadeia dimerizada de trans-poliacetileno (TPA), pura (a), com um defeito conformacional do tipo sóliton (b) e do tipo pólaron (c).

sigma-pi) segundo a simetria de espelho da molécula: as ligações estruturais covalentes, no plano e simétricas por reflexão (σ), e as ligações (π) entre os orbitais p_z. Como cada p_z carrega um só elétron, as ligações π se *delocalizam* ao longo da cadeia. Em geral os dois tipos de orbital estão também separados energéticamente, de modo que as propriedades elásticas dependem da estrutura σ, enquanto as propriedades elétricas e magnéticas dependem da estrutura π.

O modêlo proposto para a condutividade no TPA está baseado em muitas aproximações, que resultam no *modêlo de cadeia única* (MCU). Em um modêlo muito similar ao proposto no começo do século por Staudinger, o filme é suposto como um arranjo de cadeias perfeitamente estiradas, perfeitamente alinhadas em uma direção preferencial, muito longas e com as pontas distribuidas aleatóriamente de forma a não interferirem com o "cristal" assim formado. A interação entre cadeias só é lembrada para justificar a planaridade das mesmas (pelo "empilhamento"), e para de algum modo contribuir para a transmissão eletrônica através do hiato entre duas pontas; no mais é desprezada. A partir daí a condutividade é explicada [39] pela presença de defeitos de conjugação em cadeias de outro modo perfeitas, infinitas e periódicas: as cadeias lineares assim idealizadas e dimerizadas constituem um semicondutor, e a condutividade seria explicada pela mobilidade não do elétron em uma faixa de energia, mas do próprio defeito —que carregaria a carga de condução— em um mecanismo totalmente diferente da condução por dopagem em semicondutores tradicionais. Os defeitos de conjugação propostos para o TPA,

mostrados na Figura 4.1, devem "se propagar sem se deformar" ou, dito de outro modo, constituem uma deformação que se propaga como um *sóliton*, e podem ser carregados positiva ou negativamente. A alta mobilidade do sóliton é explicada pela energia muito baixa necessária para mudar a conjugação de uma cadeia de TPA, mesmo semi-infinita. O modêlo de sóliton consegue explicar uma gama enorme [40] de propriedades observadas nos filmes poliméricos de TPA, o que motivou o surgimento de várias tentativas de adaptação do modêlo para cadeias mais complexas. A maioria dos polímeros planares não apresentam estrutura linear, mas quase-linear, como colares em que as contas são moléculas cíclicas (anéis); exemplos são os polibenzenos substituidos, os polipirróis, e outros. Nesses casos, a propagação de um sóliton não seria energéticamente favorável mesmo admitindo o modêlo MCU, mas estruturas muito simples compostas pela superposição de sólitons, os *pólarons*, poderiam ainda ser considerados (Figura 4.1) e têm sido a base de muitos estudos.

Nós vimos estudando polímeros lineares conjugados principalmente de duas famílias, as polianilinas e as melaninas; as primeiras tem interêsse tecnológico pois também, como o TPA, apresentam condutividade elevada, e as melaninas são de interêsse biológico e médico, pois além de estarem no pigmento cutâneo da raça humana, estão na raiz de algumas patologias importantes. Ambas as cadeias são formadas por anéis (Figuras 4.2 e 4.4), e nos dois casos a composição química envolve heteroátomos: nitrogênio nas polianilinas e nitrogênio + oxigênio nas eumelaninas; também nos dois casos existem evidências de porções planares e alguma ordem, e comportamento semicondutor. De novo paradoxalmente, os modêlos anteriores invocados para a estrutura dos dois materiais estavam baseados na hipótese de desordem estrutural extensa para as eumelaninas (que tem síntese *in vivo* enzimática), e de ordem estrutural extensa para as polianilinas (que são sintetizadas no laboratório, com muita dificuldade).

Parece claro que é necessário um estudo quantitativo ou, ao menos, semiquantitativo da natureza e extensão da desordem, e sua importância para as propriedades dos materiais. A enorme complexidade do problema força a investigação a assumir um caráter muito mais de modelagem primária que de simulação sofisticada, mas ao mesmo tempo para alcançar o patamar semiquantitativo é preciso em alguns pontos de fato realizar cálculos de estrutura eletrônica. As técnicas de cálculo utilizadas dependem do objetivo, sempre, porém em ambos os casos usamos desde métodos HF-CI até modelagens básicas, algumas vezes apenas topológicas, como descrito na próxima secção.

4.2 Apresentação de Modêlos e Técnicas

Como comentei acima, a dificuldade de estudo de polímeros orgânicos é de tal ordem que o modêlo quase-cristalino se impõe como um ponto de partida pràticamente obrigatório, ao menos para porções do material [35,37]. Para cálculos de estrutura eletrônica, o MCU é também um estágio fundamental, justificável no caso das polianilinas dadas as evidências de anisotropia forte nas propriedades eletrônicas, que indicam serem as interações ao longo da cadeia certamente as mais relevantes, tendo as laterais um papel menor. Considerando a complicação extra introduzida no estudo pela interação entre cadeias, não é razoável sua inclusão no atual estado do conhecimento. No caso das melaninas essa justificativa não se aplica, realmente, e a hipótese de trabalho assume caráter *ad hoc*, a ser avalizada pelos próprios resultados. Entretanto, mesmo dentro do MCU ainda são usualmente feitas aproximações adicionais,a começar pela planaridade da cadeia, necessária para ocorrência da separação σ-π. Em seguida, em quase todos os estudos a cadeia *longa* é modelada por uma cadeia *infinita*, e nesse caso com *periodicidade de Bloch*, com o resultado final de modelarmos um sistema tridimensional, desordenado, por um sistema unidimensional periódico [39]. Reconhecendo o exagerado grau de idealização, alguns trabalhos são realizados com um modêlo de cadeias finitas, porém em geral muito curtas, o que também pode estar longe demais do sistema real: por exemplo para o TPA, cadeias com menos de 12 carbonos [41] quando o pêso molecular médio é de $\sim$ 200 átomos.

No nosso caso, as cadeias são formadas a partir de monômeros já complexos; para as polianilinas a estrutura é razoàvelmente conhecida, mas para as melaninas nem sequer a composição química e os sítios de ligação (polimerização) são dados claramente. Reconhecendo a dificuldade intrínseca do problema, na investigação dos dois materiais tentamos, em contraposição a cálculos complexos e pouco iluminadores de estrutura eletrônica, realizar um estudo de passos modestos mas sistemático. ainda dentro do MCU, iniciando por pequenos fragmentos —o monômero e pequenos oligômeros de cada cadeia representativa— e cadeias infinitas periódicas, para depois incluir defeitos localizados, e finalmente estudar desordem aleatória (porém controlada).

O estudo de pequenos fragmentos foi desenvolvido dentro do HF-Cl, com métodos semiempíricos autoconsistentes na aproximação ZDO. Êsse passo cumpre mais de uma finalidade, principalmente no caso das melaninas. Em primeiro lugar examinamos a hipótese de planaridade, pois se a estrutura usual de monômeros e dímeros é já planar, a hipótese estará plenamente justificada e o empilhamento deve ser favorecido; por outro lado, é pouco provável a formação de uma cadeia plana se normalmente existe no dímero um ângulo de torção entre monômeros, e o

custo energético para "destorcer" a molécula é alto. Para as melaninas, mesmo a geometria do monômero mais abundante era desconhecida, e o caminho de polimerização também, ou seja, tendo o monômero vários sítios reativos através dos quais a polimerização pode seguir, diferentes sequências, com diferentes propriedades, podem ser formadas e não haviam indícios seguros de qual era a sequência (ou sequências) escolhida pela natureza. Para os estudos de geometria utilizamos [42] o método MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*), cuja principal diferença do INDO é a maneira como são calculadas as integrais de dois centros (modeladas a partir de interações de multipolos, com caráter direcional), e que é parametrizado especialmente para fornecer boas geometrias e energias de ligação [43].

Além da geometria estudamos também, com o INDO/1-S [32], o espectro de ionização e excitação ótica dos fragmentos. Aqui a motivação foi obter, principalmente para as melaninas, indícios sobre a capacidade da molécula em aceitar/doar elétrons, e verificar a região de absorção ótica e a relação com suas propriedades semicondutoras.

O passo seguinte é o estudo de defeitos localizados em cadeias de outro modo perfeitas. O defeito no caso de sequências de anéis, ainda dentro do MCU, pode ser de vários tipos: composicional ou químico, com a presença de uma molécula diferente na cadeia, que pode inclusive estar apenas em estado de oxidação diferente das outras da cadeia; estrutural ou falha de polimerização, ou seja, mesmo em um homopolímero a ligação entre monômeros pode mudar, o que pode introduzir um defeito de conjugação; e a própria ponta da cadeia pode, em alguns casos, ser considerada um defeito. Da mesma forma que para defeitos em semicondutores tradicionais, o estudo do defeito envolve o estudo anterior da cadeia perfeita, e a escolha de um modêlo adequado de simulação. Dada a dimensão de cada unidade de repetição dos polímeros em questão, o modêlo de supercélula não é aplicável, e optamos por um **modêlo de "cluster" para cadeias lineares** —aqui, cadeias finitas contendo o defeito. Na escolha do *cluster* apropriado procuramos, em cada caso, determinar o tamanho mínimo de cadeia que já pudesse ser considerada "longa": para tanto procuramos seguir as tendências da estrutura eletrônica dos oligômeros conforme se adicionam monômeros, até que se estabilizem propriedades tais como a distribuição de carga em uma região central e em cada ponta; a densidade de estados de valência; e a diferença de energia entre o último estado ocupado (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) e o primeiro desocupado (LUMO, *lowest unoccupied MO*). Após estabilização, a estrutura eletrônica desse oligômero é comparada ainda com a de uma cadeia infinita periódica, com condições de Bloch.

Para oligômeros maiores que um certo comprimento o estudo com as técnicas sofisticadas usadas para os fragmentos se tornaria proibitiva, e devemos passar a cálculos menos quantitativos e mais qualitativos. Nós optamos por admitir a se-

paração σ-π (parcialmente justificada pela análise de fragmentos) e adotamos para cálculo a **Teoria de Hückel Simplificada** (*Hückel molecular orbital*, HMO), um método muito utilizado em vários campos da química quântica e mesmo da física de sólidos [44], sempre que o objeto de estudo é por demais complexo e quando primeiras estimativas são úteis. O HMO é básicamente topológico [45], trata apenas a estrutura π, com um orbital por sítio de carbono ou heteroátomo (os átomos de hidrogênio não entram diretamente pois contribuem só para a estrutura σ), e consta da diagonalização de um hamiltoniano tipo HF simplificado e totalmente parametrizado. Cada átomo no sistema é caracterizado por uma *auto-energia* ou *energia diagonal* α, que depende da espécie atômica e do ambiente imediato, ou seja, é diferente para o carbono em $[=C-]$ e $[-C-]$; cada ligação é representada por uma *integral de ressonância* β, também específica de cada configuração; e finalmente as interações só são consideradas entre primeiros vizinhos, e não dependem de dados geométricos. Apesar de todas essas aproximações drásticas, os resultados do HMO são de qualidade surpreendente, o que se deve principalmente ao cuidado com que é feita a parametrização [46]. As informações que podem ser extraidas são a estrutura de níveis (autovalores) e a distribuição de carga π a partir da matriz densidade P_{AB} (como só há um orbital μ por sítio A, apenas o índice de sítio é usado). Nós mantivemos para cada material a mesma parametrização do HMO desde o estudo do monômero, dímero ... oligômero $\longrightarrow$ polímero infinito ordenado, e depois também no estudo de desordem aleatória. Para o polímero infinito, realizamos cálculos de estrutura de faixas usando um espaçamento regular de 1500 pontos-$\vec{k}$, o que demonstrou ser suficiente em todos os casos.

O estudo de desordem aleatória faz sentido se pudermos levar a investigação a cadeias realmente longas, e sem procedimentos de "médias" como na aproximação do cristal virtual (nosso estudo de defeitos nos mostra a ocorrência de centros altamente localizados para as melaninas, por exemplo, que seriam mascarados pelo procedimento de média do cristal virtual). Devemos assim simular cadeias de ~ 200 anéis, o que parece uma tarefa formidável mesmo usando o HMO: considerando um mínimo de 7 átomos por monômero, teríamos matrizes hamiltonianas muito grandes, e com informações de que não precisamos. Na verdade, o que queremos extrair do cálculo são a densidades de estados para a faixa de valência e o início da de condução, e a distribuição de carga para alguns estados relevantes. Usamos assim a técnica de **negative factor counting** (NFC) acoplada à técnica de **iteração inversa**, que nos permitem [47] obter essas informações, sem a necessidade de diagnalizar a matriz completa.

A NFC é especialmente eficiente para matrizes hamiltonianas diagonais por blocos, quando a matriz completa tem dimensão grande mas cada bloco é pequeno: nesse caso partimos da equação (3.1) em forma determinantal, tentando buscar os

zeros do determinante da matriz secular $\mathbf{M}(\varepsilon) = (\mathbf{f} - \varepsilon\mathcal{S})$, que pode ser escrito como

$$\det \mathbf{M} = \det \mathcal{S} \det [\tilde{\mathbf{f}} - \varepsilon \mathbf{I}] \,, \tag{4.1}$$

ou, em função das raízes de $\mathcal{S}$ e $\tilde{\mathbf{f}}$,

$$\det \mathbf{M} = [\prod_i^N s_i] \times [\prod_j^N (\varepsilon_j - \varepsilon)] \,. \tag{4.2}$$

Agora, usamos o fato de que, para uma cadeia quase-linear composta de uma sequência de anéis ou moléculas, podemos claramente construir $\mathbf{f}$ e $\mathcal{S}$ tridiagonais por blocos (certamente é êsse o caso que estivemos tratando sempre, nos oligomeros e cadeias infinitas, na aproximação de primeiros vizinhos)

$$\mathbf{f} = \begin{vmatrix} A_1 & B_2 & 0 & \cdots \\ B_2^t & A_2 & B_3 & \cdots \\ 0 & B_3^t & A_3 & \cdots \\ 0 & 0 & B_4^t & \cdots \\ \vdots & & & \end{vmatrix} \; ; \; \mathcal{S} = \begin{vmatrix} S_1 & Q_2 & 0 & \cdots \\ Q_2^t & S_2 & Q_3 & \cdots \\ 0 & Q_3^t & S_3 & \cdots \\ 0 & 0 & Q_4^t & \cdots \\ \vdots & & & \end{vmatrix} \tag{4.3}$$

para decompor $\mathbf{M}$ em uma triangular inferior $\mathbf{L}$ e uma triangular superior $\mathbf{U}$:

$$\mathbf{L}(\varepsilon) = \begin{vmatrix} I & 0 & 0 & \cdots \\ L_2(\varepsilon) & I & 0 & \cdots \\ 0 & L_3(\varepsilon) & I & \cdots \\ 0 & 0 & L_4(\varepsilon) & \cdots \\ \vdots & & & \end{vmatrix} \; ; \; \mathbf{U}(\varepsilon) = \begin{vmatrix} U_1(\varepsilon) & V_1(\varepsilon) & 0 & \cdots \\ 0 & U_2(\varepsilon) & V_2(\varepsilon) & \cdots \\ 0 & 0 & U_3(\varepsilon) & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & & & \end{vmatrix} \tag{4.4}$$

O determinante da matriz secular é dado apenas por $\mathbf{U}$,

$$\det \mathbf{M}(\varepsilon) = \prod_i^m [\prod_k^{d_i} u_{ik}(\varepsilon)] \tag{4.5}$$

sendo $u_{ik}(\varepsilon)$ o k-ésimo autovalor de $U_i(\varepsilon)$,

$$U_i(\varepsilon) = (A_i - \varepsilon S_i) - [B_{i+1}^t - \varepsilon Q_{i+1}^t](U_{i-1})^{-1}[B_{i+1} - \varepsilon Q_{i+1}] \,. \tag{4.6}$$

iniciando com

$$U_1(\varepsilon) = A_1 - \varepsilon S_1 \ . \tag{4.7}$$

Comparando (4.5) com (4.2) podemos concluir que o número de autovalores menores que ε é igual ao número de autovalores u_{ik} negativos das $U_i(\varepsilon)$, e assim a obtenção da densidade de estados passa apenas pela diagonalização das submatrizes (de dimensões pequenas, $\simeq$10–20 orbitais em cada anel). O autovetor ψ_i dado pelos coeficientes em (1.8) para um autovalor ε_i é então obtido por uma técnica de aproximações sucessivas, também baseada na decomposição da matriz secular.

Com o método acima, pudemos estudar a inclusão de defeitos composicionais e estruturais em cadeias de melaninas e polianilinas, dispostos aleatóriamente ao longo de cadeias longas de até 200 monômeros. No caso das polianilinas, o objetivo foi mostrar a influência da desordem sobre a condutividade, e em continuidade ao estudo de estrutura eletrônica descrito acima investigamos diretamente a condutividade. Para isso, construimos um modêlo ainda mais simplificado simulando uma cadeia semicondutora entre contatos metálicos. A estrutura polimérica em anéis é substituida por uma cadeia fictícia *linear*, em um hamiltoniano *tight-binding*, e os contatos são cadeias metálicas semi-infinitas. A energia diagonal e o parâmetro de acoplamento (*hopping*) em cada sítio são convenientemente ajustados aos resultados de estrutura eletrônica, pela comparação entre densidade de estados obtida para a cadeia linear fictícia, e a obtida anteriormente através do NFC-HMO. A desordem é introduzida de maneira também análoga ao cálculo anterior, apenas aqui, para simular o material real, a condutância é obtida fazendo uma média sobre um número representativo de cadeias. A probabilidade $T(E)$ de transmissão de portadores de um sítio à esquerda da cadeia (que age como barreira ao tunelamento) a outro à direita é obtida pela técnica de matrizes de tranferência [48]. Podemos a partir desses resultados estimar comprimentos de localização das funções de onda:

$$l(E) = -\frac{2\mathcal{L}}{\ln[T(E)]} \ , \tag{4.8}$$

onde $\mathcal{L}$ é o comprimento da cadeia em número de anéis, e também condutâncias, que variam, de modo grosseiro, linearmente com T. O grau de previsão quantitativa diminui progressivamente ao longo do estudo, devido à simplificação de métodos, entretanto o modêlo adotado mostrou-se bastante poderoso como discuto nas próximas secções.

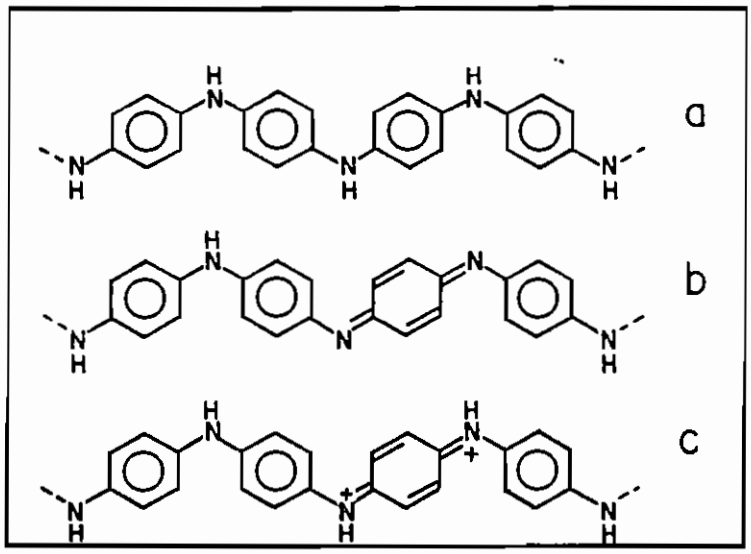

Figura 4.2: Esquema de ligações para as polianilinas: forma reduzida leucoemeraldina (a); forma oxidada a 50% emeraldina (b); e emeraldina protonada com bipólaron (c) (Dos anexos A11,A12).

4.3 Desordem Aleatória em Polianilinas

As polianilinas são polímeros quase lineares onde anéis de carbono simples são interconectados por átomos de nitrogênio ou grupos NH, como na Figura 4.2, a simetria favorecendo um anel quinônico entre átomos de N na hibridização "aza", enquanto entre grupos NH o anel é benzênico. A proporção de grupos quinona relativamente aos grupos benzeno pode ser variada por processos químicos ou eletroquímicos de óxido-redução e passa de compostos totalmente reduzidos, as leucoemeraldinas, até os totalmente oxidados, as pernigranilinas (que são instáveis). As polianilinas parcialmente oxidadas, as emeraldinas, são as mais interessantes pois pode-se aumentar espetacularmente a condutividade do material por tratamento ácido ou eletroquímico.

Existem evidências diretas, a partir de medidas de condutividade e susceptibilidade, de uma transição isolante-metal para as emeraldinas em função do tratamento ácido, enquanto na leucoemeraldina o fenômeno não se manifesta. Os estudos experimentais sobre a transição são complementados por experiências de absorção ótica, que indicam ser a leucoemeraldina um isolante, de $gap \sim 4$eV, enquanto a emeraldina seria um semicondutor, com limiar de absorção a ~ 1.5eV, e uma outra banda a ~ 3eV; entretanto a banda a ~ 1.5eV é deslocada para energias mais altas com o tratamento ácido, ao mesmo tempo que se deteta absorção no infravermelho.

O tratamento ácido resulta na protonação dos grupos de nitrogênio, ou seja, adição de íons H^+; é intuitivo que essa protonação deva ser mais ativa sobre os sítios $(=N-)$ que sobre os $(-N-)$, o que justifica a diferença de resposta das emeraldinas e leucoemeraldinas. A protonação do $(=N-)^+$ retira da estrutura π um elétron, sem afetar a conjugação, e é assim etiquetado de pólaron —um par de grupos protonados vizinhos como na Figura 4.2-*c* é um *bipólaron*. O tratamento eletroquímico causa oxidação e protonação simultâneos.

Estudos teóricos anteriores, como usual, limitavam-se a cálculos sofisticados [49] para pequenos oligômeros (4 anéis) ou a cálculos de faixas, com células unitárias da menor dimensão possível (4 anéis para a emeraldina, 2 para a leucoemeraldina). Para explicar a transição metálica, havia sido postulada uma rêde polarônica [50], ou seja, protonação uniforme da cadeia resultando em uma conjugação híbrida que deixa indistintos os grupos benzeno e quinona. Para a emeraldina perfeitamente ordenada se postula uma célula unitária de dois anéis, com dois elétrons a menos que para a leucoemeraldina: a última faixa de valência da leuco ficaria semi-ocupada, e o composto seria metálico.

A visão de ordem extensa em polímeros sintéticos contrasta com a apreensão moderna de que até mesmo para polímeros de crescimento controlado a desordem possa se apresentar inclusive em formas caóticas ou fractais [35]. Nós investigamos a influência da desordem nas polianilinas em dois níveis: na sequenciação dos grupos benzeno-quinona, resultando em compostos gradualmente oxidados; e na protonação aleatória (porém restrita aos grupos $(=N-)$) de cadeias de emeraldina.

Nosso enfoque parte do MCU com separação σ-π. Apesar de haver reconhecidamente um ângulo diedral de até 30° entre anéis, os nitrogênios estão muito provávelmente em um plano (fita) e, investigando dímeros, verificamos que a maior contribuição para os estados próximos ao LUMO e HOMO vem dos orbitais p_z dos carbonos e nitrogênios. Usando o HMO estudamos cadeias infinitas periódicas de leucoemeraldina, de emeraldina (a 50% de oxidação, ou seja, com a célula unitária da figura 4.2-*b*) e de emeraldina protonada, mas em rêde bipolarônica, mantendo a mesma célula unitária da emeraldina. Nossos resultados (ver figura A11-2) mostram a transformação esperada de isolante (leucoemeraldina) para semicondutor (emeraldina 50%), e para a emeraldina protonada obtemos a diminuição sensível do *gap* semicondutor, que entretanto continua a existir.

Nossos resultados até aqui são em tudo semelhantes ao cálculo anterior, mais refinado [50], e claramente conduziriam ao "metal polarônico" no caso de produzirmos um "cristal virtual" uniformemente protonado. A partir desse ponto, estudamos um modêlo mais realístico de cadeias longas (200 anéis) finitas, transportando para o NFC os parâmetros HMO utilizados. Assim podemos simular tanto o tratamento eletroquímico, oxidando gradualmente a cadeia, como o trata-

mento ácido, protonando gradualmente cadeias parcialmente oxidadas. Mostramos na Figura 4.3 o resultado da oxidação gradual, onde distribuimos grupos quinona aleatóriamente ao longo da cadeia, sempre entre grupos benzeno, de acordo com o grau de oxidação determinado. É interessante seguir a formação da banda de estados no *gap* da leucoemeraldina, que resulta na primeira faixa de condução da emeraldina. Os resultados para a emeraldina ordenada reproduzem fielmente os do cálculo HMO cristalino. As diferenças entre cadeias ordenadas e desordenadas, até aqui, estão na forma alargada da faixa de estados desocupados para o composto desordenado (correspondente á absorção ótica à energia $\sim$ 3eV); e ao fato que os estados próximos ao tôpo da faixa de valência são localizados, característicamente de *band tails*.

A principal diferença no comportamento da cadeia desordenada, face à ordenada, ocorre para a protonação. Conforme protonamos a cadeia de emeraldina desordenada (figura A11-4), retirando elétrons da estrutura π, o nível de Fermi desce atravessando a cauda de estados localizados, até que para $\sim$ 10% de protonação na cadeia oxidada a 50%, o nível de Fermi encontra os estados delocalizados do corpo da faixa de valência da cadeia: a transição isolante-metal!

Esses resultados, certamente geradores de controvérsia pelo caráter inovador ([51]), são corroborados pelo cálculo estimado da transmitância em cadeias de 80 sítios [A12], com os quais mostramos que a desordem é fundamental para a transição isolante-metal. Simulando cadeias ordenadas e desordenadas de emeraldina, obtemos um aumento de quase 10 ordens de magnitude no coeficiente de transmissão para a cadeia protonada desordenada relativamente à ordenada, e o comportamento da condutância com a dose de protonação obtido concorda muito bem, qualitativamente, com o observado. É bastante interessante poder reconciliar os dados físicos com os dados químicos, sem invocar premissas pouco realísticas como a ordem de longo alcance para materiais poliméricos.

Na próxima secção investigamos um caso oposto, onde a desordem extensa invocada para explicar os dados físicos parece ir contra a intuição bioquímica. Antes disso, quero discutir os resultados desse acoplamento de métodos, HMO, HMO cristalino e NFC-HMO. Ao escolhermos o HMO, estamos optando pela visão qualitativa sobre a quantitativa, o que parece justificado pela complexidade dos sistemas e pelo estágio inicial da investigação. Eu diria que os resultados obtidos até superaram as expectativas, o que é sem dúvida decorrente dos muitos anos de estudos em química teórica que levam à parametrização excepcionalmente boa do método [46,45]. Quase sempre, como ocorreu aqui, os estudos de fragmentos com técnicas mais requintadas apenas quantificam o resultado qualitativo obtido com o HMO: esse otimismo, válido para sistemas orgânicos, infelizmente não pode ser transferido para semicondutores tradicionais onde as hibridizações são diferentes.

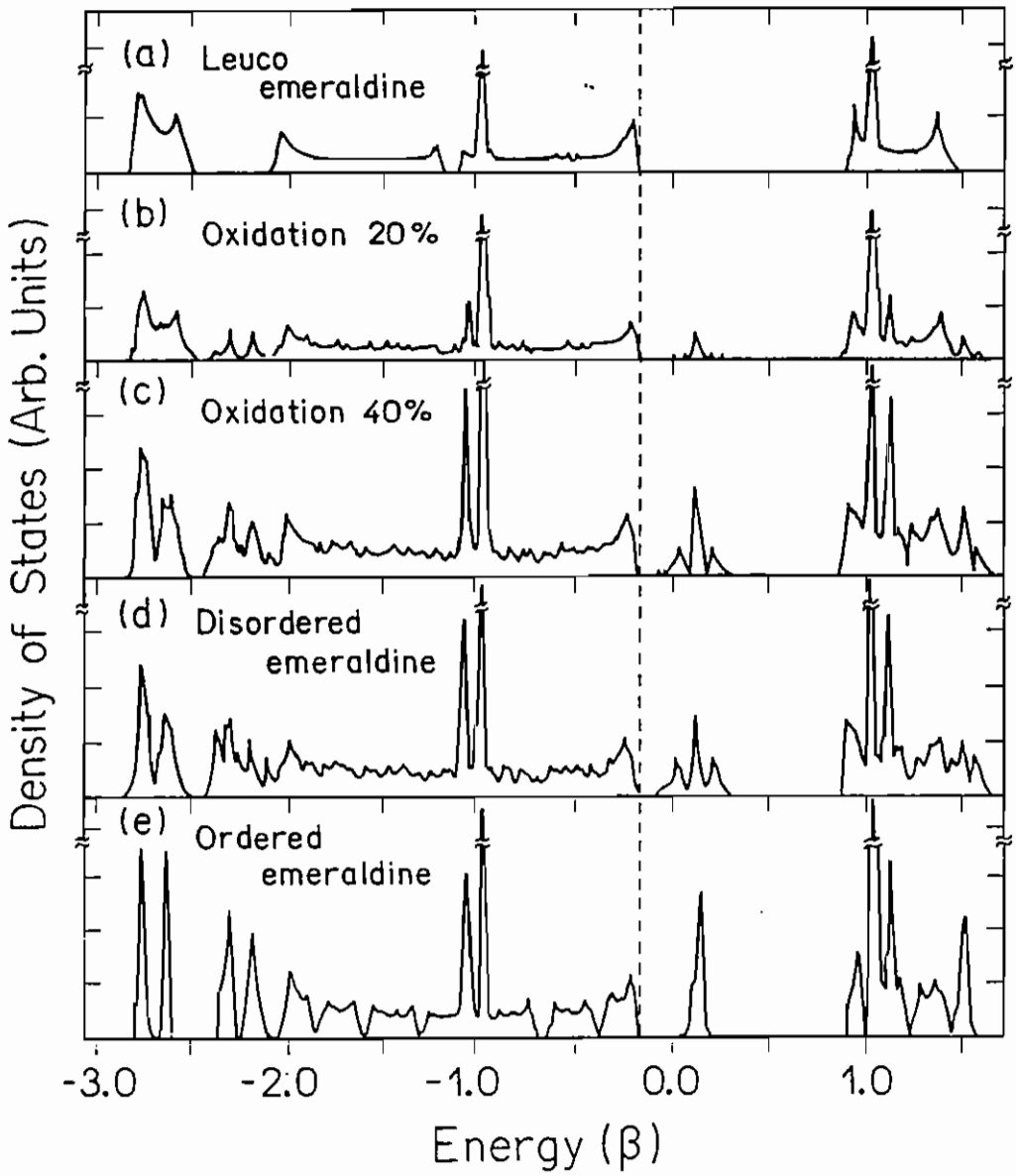

Figura 4.3: Densidade de estados obtida com o NFC-HMO para o processo de oxidação da polianilina, desde a leucoemeraldina em (*a*) até a emeraldina desordenada em (*d*); resultados para a emeraldina ordenada em (*e*). O nível de Fermi é indicado pela linha tracejada (Do anexo A11).

Uma vez escolhida a técnica de cálculo de estrutura eletrônica, os resultados obtidos pela sequência de complicantes (fragmentos→cristal→desordem) são bastante esclarecedores, propiciando uma visão microscópica detalhada dos materiais (em particular, permite quase como "efeito colateral" mostrar a existência de *delocalização efetiva* de estados em cadeias finitas, definida quando o comprimento de localização é da mesma ordem que o comprimento da cadeia $l \geq \mathcal{L}$). O esforço computacional aqui escala linearmente com o número de blocos da matriz secular, não mais com a segunda potência da ordem da matriz, assim, se truncarmos para um sistema real não dobrado as interações entre anéis, poderíamos acoplar o modêlo a técnicas mais sofisticadas, com o que esperaria obter resultados quantitativos para sistemas poliméricos, muito mais próximos à realidade que os modêlos habituais.

4.4 Melaninas: Semicondutores na Natureza

As Melaninas são encontradas em todos os níveis filogenéticos, dos fungos ao homem, e parecem ter como funções principais a proteção de tecidos contra a radiação ultravioleta, e como neutralizadoras de radicais livres. Estas funções podem ser inferidas, no homem, pela presença de melaninas tanto em regiões expostas como a pele, o cabelo, os olhos, quanto em regiões protegidas e de vital interesse médico como na medula e na região negra do cérebro. O termo "melanina" é bastante genérico, englobando tradicionalmente todos os pigmentos formados como grânulos em melanócitos. Na raça humana podemos distinguir as eumelaninas (pigmentos de cor preta ou marrom, presentes em indivíduos morenos, negros ou asiáticos) e as feomelaninas (pigmentos de cor marrom-clara, amarela ou vermelha, presentes em maior abundância em indivíduos loiros ou ruivos). Outros tipos de melanina existem ainda, como a melanina de catecol, presentes nos vegetais.

Nós nos propuzemos a estudar as eumelaninas, que têm importância médica em patologias como o mal de Parkinson, e vinha sendo investigada pelo grupo de Biofísica do IFUSP [52]. Embora não tenha sido isolada como material de composição química definida, técnicas sofisticadas de bioquímica e biofísica indicam que a eumelanina é uma copolimerização resultante da oxidação da tirosina (iniciada pela ação enzimática da tirosinase) e/ou produtos intermediários. As unidades monoméricas mais comumente encontradas (ver Figura 4.4) são: 5,6-indolquinona (mais que 80% em abundância relativa), nessa forma reduzida, na forma oxidada 5,6-dihidroxindol (hidroquinona) ou em redução intermediária (semiquinona); precursores como a dihidroxifenilalanina (DOPA), e outros compostos. A eumelanina sintética é usualmente obtida por auto-oxidação da DOPA.

A investigação experimental das melaninas naturais e sintéticas parece concluir que elas tem propriedades únicas do ponto de vista de biopolímeros: apresentam

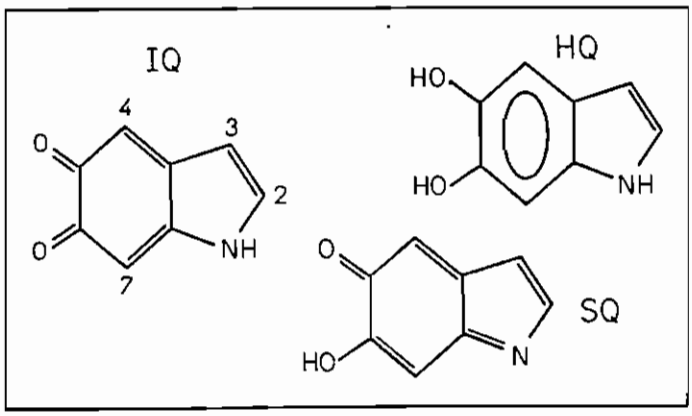

Figura 4.4: Esquema de ligações nas moléculas de 5,6-indolquinona (IQ), 5,6-dihidroxiindol (HQ) e forma intermediária semiquinona (SQ); os sítios ativos para polimerização são etiquetados na IQ para referência no texto (Do anexo A13).

em estudos de ressonância magnética um sinal de radical livre estável, e apresentam estrutura aparentemente altamente irregular, estendendo-se em três dimensões e formando partículas com baixíssima solubilidade em água. Agrupando os dados, temos:

- Dados Estruturais: estudos de Raios-X de melaninas não encontram evidências de ordem de longo alcance, porém permitem concluir que as unidades estruturais são moléculas planas (como o catecol ou a indolquinona). Além disso, uma certa ordem de empilhamento de seções planas pode ser detetada, com espaçamento interplanar de $\sim 3.5\AA$ e de curto alcance (entre 5 a 15 planos por pilha).

- Dados Óticos: experiências de absorção ótica de melaninas são pouco reveladoras, mostrando uma linha de aborção que cresce monotônicamente, começando a partir de ~ 1.5eV até o ultravioleta, sem estruturas à exceção de um ombro pouco definido a $\sim$3.0-4.0 eV. Parece confirmado que o processo de absorção ótica decorre de um espalhamento múltiplo seguido por absorção e dissipação de energia. A absorção seletiva da molécula em si é perdida.

- Dados Elétricos: um comportamento anômalo de resistividade negativa típico de semicondutores amorfos (*threshold switching*) é detetado em pastilhas sólidas de eumelanina.

- Dados Magnéticos: estudos de EPR de eumelaninas detetam um sinal de radical livre: spin 1/2, valor de g próximo ao do elétron livre (2.0030 a 2.0047) e com anisotropia muito pequena.

- Dados Bioquímicos: a atividade das melaninas em processos de óxido-redução tem sido bastante estudada, mas devemos levar em conta que tais medidas são sempre indiretas, pertinentes ao comportamento das melaninas frente a outros compostos biológicos (NADH, proteínas, etc...) e como tal de análise muito complexa. A diversidade de amostras estudadas origina resultados muitas vezes conflitantes, tanto para amostras naturais como sintéticas, e destas em relação às primeiras. Como material biológico seu comportamento é afetado pelo grau de hidratação, e muito provàvelmente pela associação a proteínas, sempre presentes em amostras naturais.

Resumindo, apesar dos muitos anos de investigações a estrutura e comportamento das melaninas ainda não foram suficientemente elucidados, principalmente porque mesmo os resultados discriminados acima ainda são objeto de controvérsia, uma vez que as características que deles emergem são contraditórias. O modêlo fenomenológico parecia apontar para uma estrutura altamente desordenada, que poderia explicar muitos dos dados sobre o comportamento físico do pigmento; entretanto também parece claro que a síntese do pigmento *in vivo* é enzimática, em contradição aparente com as características amorfas. Um modêlo teórico mais quantitativo poderia ajudar a desembaralhar os dados.

Um dos primeiros trabalhos teóricos dedicados ao assunto, de 1960, deve-se a Longuet-Higgins [53]. A partir de dados experimentais, principalmente de ressonância magnética, ele propunha que a melanina se comportasse como um semicondutor: o modelo era puramente fenomenológico, não incluindo qualquer cálculo mesmo que simplificado de estrutura eletrônica. No ano seguinte Pullman e Pullman [54] realizaram o cálculo de um dímero de indolquinona (número 1 na Figura 4.5), considerado pelos autores como possível unidade estrutural da eumelanina. O cálculo foi realizado através do HMO e chamou considerável atenção pois previa que o primeiro orbital molecular vazio seria ligante (o que não ocorre para o monômero), fato este considerado extrapolável ao polímero (não estudado). Este modelo foi logo depois abandonado, pois previa a presença de elétrons π delocalizados, o que parecia em contradição com os dados de EPR que indicavam sinal de elétron muito localizado para amostras tanto sintéticas como naturais.

Na década de 70 o interêsse pelo problema da estrutura eletrônica das melaninas se renova, com a proposta [55] de um modelo de semicondutor amorfo, que parecia descrever satisfatòriamente parte das propriedades necessárias para seu funcionamento biológico. Entretanto tratava-se ainda de um modêlo fenomenológico, totalmente baseado em dados experimentais que, como mencionamos, são na maioria das vezes controvertidos.

Nós principiamos o estudo pelos monômeros e dímeros de eumelaninas, com o mesmo HMO usado anteriormente [54]. As dimerizações possíveis são várias, pois

os sítios de carbono C_2 a C_4 e C_7 são todos ativos, assim como os de oxigênio, como visto na Figura 4.5, sendo aparentemente as mais encontradas em resíduos as que chamamos de 4 e 5, apesar de modêlos fenomenológicos postularem com frequência as de número 3 ou 2, e o único trabalho anterior referir-se ao número 1. Obtivemos como primeiro resultado que já no monômero de semiquinona (ver Figura 4.4), o primeiro orbital desocupado LUMO é ligante, e que essa característica persiste em todos os dímeros nesse estado de oxidação (e não sómente para o de número 1). Uma investigação com técnicas mais sofisticadas, o MNDO e o INDO, que realizamos em seguida [42], em primeiro lugar confirmou a planaridade do monômero e alguns dímeros, justificando a aproximação σ-π. Confirmou também a excepcional propensão a aceitar elétrons de algumas dessas estruturas, notávelmente nas formas indol e semi, quando o ganho energético é em torno de $\sim$ 2.5eV para o primeiro elétron capturado, e $\sim$ 1.5 para o segundo (com um comportamento de potencial de Mott-Hubbard negativo). A captura do primeiro elétron pode ocorrer também na forma hidro, com ganho menor, mas não a do segundo. Quanto à planaridade, como esperado o dímero 1 é perfeitamente planar, propiciando a formação de "fitas" e pilhas, enquanto o dímero 3 é naturalmente torcido, mas os outros todos práticamente não apresentam configuração preferencial. Desta forma, a hipótese de formação de pilhas é bastante razoável (as barreiras mesmo no caso das formas 3, indol e semi, não chegam a $\sim$ 2.0eV), e a separação σ-π é bastante razoável.

A partir dos dímeros estudamos *polímeros ordenados uniformemente sequenciados*, no sentido que a ligação entre monômeros segue uma direção de polimerização ditada pelo dímero. Essa limitação à forma de polimerização pode ser parcialmente justificada pela natureza enzimática do crescimento da eumelanina *in vivo*; por outro lado, é importante que o modêlo teórico seja simples o suficiente para permitir extrair informações seletivas de tendências de polimerização. Construimos cadeias lineares de até 10 monômeros seguindo as direções indicadas por 1 a 4 na Figura 4.5 (o dímero 5 não se presta à formação de polímeros uniformes), e depois cadeias infinitas no limite de Bloch, como descrito na secção 4.2. As cadeias foram construidas para as três formas redox (exceto o polímero 1, que não existe na forma indol), e por facilidade de notação são etiquetados (anexos A13-A15) pela forma redox, I (indol), S (semi) ou H (hidro) e a direção de polimerização.

Surpreendentemente, nossos resultados para êsses polímeros *ordenados* podem reconciliar os dados físicos com o processo de síntese, como pode ser entendido a partir da estrutura eletrônica do S1 [A13]. Como disse acima, para os dímeros na forma S obtém-se caráter ligante para o LUMO, caráter que se mantém no caso do S1 para a cadeia com $\mathcal{L} = 10$ unidades [A13-A14] e até a cadeia longa finita $\mathcal{L} = 200$; a diferença LUMO-HOMO, que passaria ao *gap* na cadeia infinita, estabiliza rápidamente em $\sim 0.2\beta$ para $\mathcal{L} \geq 5$. Entretanto a extrapolação prevista

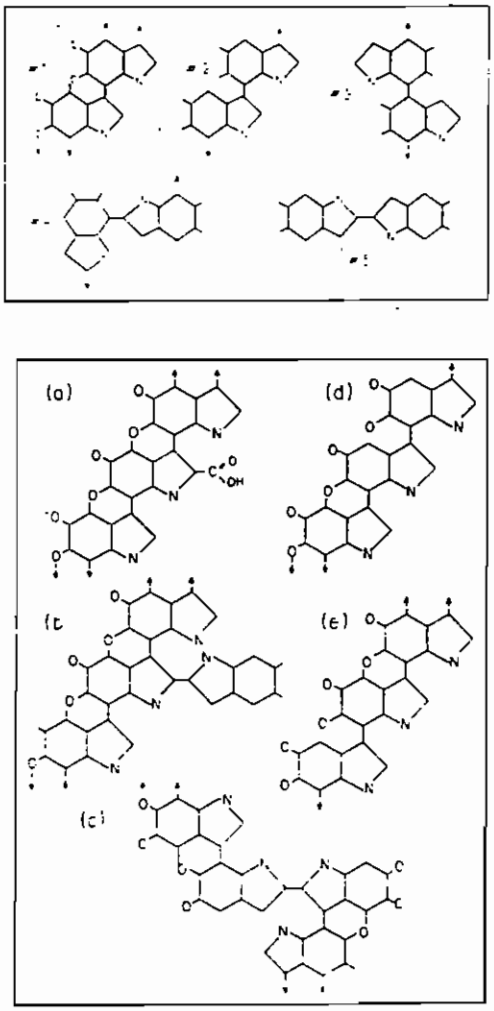

Figura 4.5: Esquema de ligações para: *acima*, dímeros estudados, e que definem as sequências de polimerização adotadas como uniformes (etiquetados como 1 a 5 para referência no texto); *abaixo*, defeitos introduzidos em cadeias de outra forma uniformes, (*a*) e (*b*) composicionais, (*c*) a (*e*) falhas de polimerização (Dos anexos A14, A15

[54] para o polímero infinito periódico não se realiza, ou seja, a primeira faixa de condução *não é ligante*, não mostrando assim caráter aceitador. O *gap* do polímero infinito, inclusive, passa a $\sim 0.4\beta$. Essa surprêsa nos faz examinar o LUMO das cadeias finitas com mais atenção, através da distribuição de carga orbital. Enquanto a distribuição total de carga para um monômero (célula) central do polímero com 6 unidades já é muito semelhante à da célula unitária do polímero infinito, o LUMO concentra mais de 70% de carga em uma das pontas do polímero (mais de 1e podem ser acomodados apenas entre o O_5, C_5 e C_4, ver figura A13-2c). Assim, *o caráter ligante do LUMO é um efeito de ponta, claramente inoperante no polímero infinito.* Se agora examinarmos a densidade de estados local (LDOS) para uma célula central da cadeia finita em comparação à densidade de estados (DOS) da cadeia infinita periódica, vemos que (a menos das singularidades de van Hove) a concordância é muito boa (Figura 4.6), inclusive para o *gap*. Por outro lado, a LDOS sobre a célula de ponta da cadeia finita mostra claramente o LUMO, que aparece em energia quase exatamente no meio do *gap* da cadeia periódica.

Podemos interpretar êsse resultado de um modo muito simples, de novo voltando ao modêlo de Staudinger para o material polimérico real: supomos o pigmento (ou pastilhas sólidas) como um empacotamento denso de cadeias não interagentes, no sentido que as características básicas obtidas no MCU —principalmente o *gap* e as características das faixas— não seriam afetadas; nêsse caso, as pontas das cadeias individuais se comportariam face ao todo como *defeitos profundos* em um semicondutor de outro modo perfeito. O comportamento aceitador dessa melanina teórica poderia ser explicado: conforme um elétron é injetado na superfície (por uma molécula doadora) ele caminha pela faixa de condução até ser capturado por um dos defeitos de ponta. Dada a extrema localização do estado de ponta o portador deve permanecer armadilhado e o sinal de EPR do spin desemparelhado deve apresentar pouca dependência com a temperatura; pode-se especular inclusive (mas aqui mais cálculos seriam necessários) que um segundo elétron não seria aceito no mesmo estado, o que explicaria a intensidade do sinal magnético, mas de qualquer forma um elétron térmicamente excitado tenderia a ser novamente capturado em outro estado de ponta.

No caso de melaninas em solução, por outro lado, as cadeias comportar-se-iam muito mais como molécilas isoladas e, como provávelmente aceitam dois elétrons (spin total $S = 0$), poderiam liberar um dêles para o meio aquoso com o acréscimo de temperatura (passando ao estado $S = \frac{1}{2}$), provocando ao mesmo tempo um acréscimo do sinal de EPR.

Nas formas hidro esse comportamento não se verifica, e as sequências do tipo 4 apresentam estados muito localizados, mas as propriedades obtidas para o S1 aparecem também para a 13. Para outras sequências, como a 12, o nível de ponta

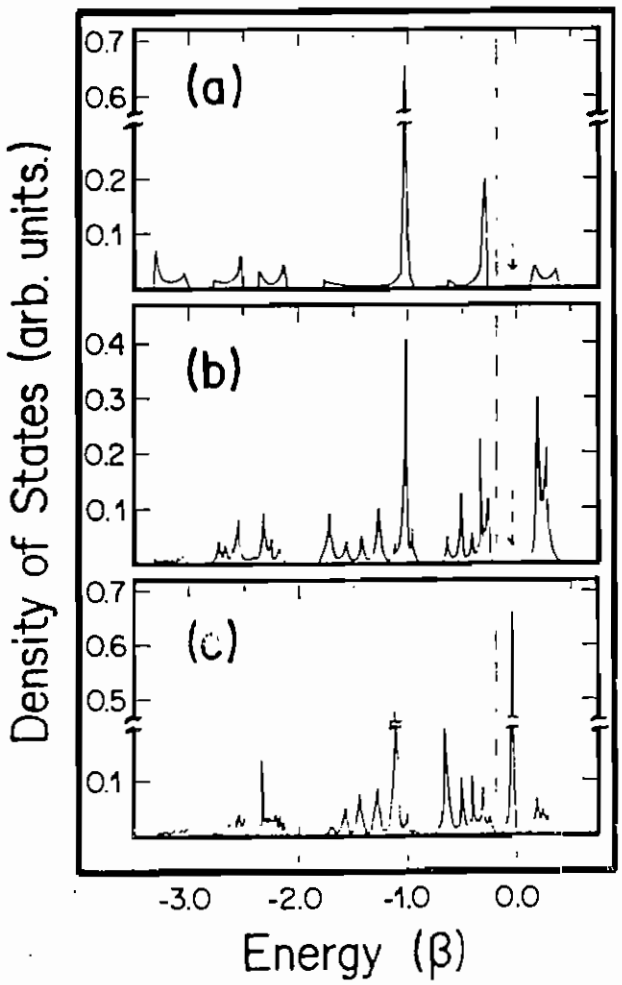

Figura 4.6: Densidade de estados obtida pelo HMO-cristalino para a célula unitária do polímero S1 (a), densidade de estados local obtida com o HMO para uma célula interna do polímero S1 com 6 anéis(b), e para a célula da ponta do mesmo polímero (c), mostrando o nível profundo de ponta. O nível de Fermi (ou HOMO) é indicado pela linha tracejada (Do anexo A13).

não é profundo mas tem caráter típico das *band-tails* de materiais amorfos.

Com êsse modêlo extremamente simples podemos reconciliar os aspectos aparentemente conflitantes dos dados experimentais sobre as melaninas: o elétron magnéticamente ativo está no modêlo altamente localizado sobre poucos átomos, enquanto o polímero em si é insaturado com elétrons π altamente delocalizados em uma estrutura ordenada.

O problema real com o modêlo é que é *muito simples*, pois na verdade alguma desordem sabe-se que o pigmento deve apresentar, e além disso muitas das mesmas propriedades são vistas em amostras sintéticas. O modêlo de sequência uniforme é muito restritivo, e o próximo passo foi introduzir defeitos em cadeias finitas ($\mathcal{L} = 10$ unidades). Introduzimos um defeito químico, a "impureza" de 5,6-indolquinona-2-ácido carboxílico (ou, alternativamente, a agregação pelo sítio 2 do radical carboxila); e vários defeitos de polimerização, como a mudança de direção de polimerização. O defeito mais importante revelou-se ser a presença de um dímero do tipo 5, seja como agregação lateral, seja "encrustrado" no meio de outra sequência (como uma "semente" para polimerização).

Aprendemos com o estudo dos defeitos [A15] que vários deles, notávelmente a "semente", introduzem defeitos muito semelhantes em caráter aos defeitos de ponta (inclusive para o H1); alguns deles, notávelmente a mudança de direção de polimerização, podem "fechar" o *gap* na região de mudança, e outros, como a agregação do radical, não produzem qualquer efeito. Passamos então ao estudo da desordem "aleatória": em cadeias de 200 monômeros introduzimos [42] defeitos de polimerização, misturando dois tipos de direção de polimerização em uma mesma sequência; e o defeito composicional da agregação do radical carboxila. De modo geral, as informações obtidas com o estudo de cadeias de 10 unidades são confirmados; o defeito mais interessante é a mistura S1-S2, que mostra a introdução de um defeito "de ponta" quando a ligação $C_4 - O_6$ é interrompida na passagem S1$\rightarrow$S2.

Do estudo conjunto de defeitos e desordem vemos que, até certo ponto, a desordem pode aumentar a densidade de armadilhas de elétrons no material. Entretanto vemos também que em alguns casos a desordem pode causar efeito contrário chegando a fechar o *gap* da cadeia. Mesmo nas melhores condições, a mistura S1-S2 por exemplo, um grau de desordem maior que um valor limite ($\sim$ 10% de defeitos) destrói completamente as características do material.

Podemos neste ponto montar um modêlo microscópico para a melanina, baseados nos resultados teóricos e experimentais. A parte ativa do pigmento seria formada majoritáriamente por cadeias planas lineares de moléculas de indol ou semiquinonas, ligadas entre si principalmente nas direções de polimerização 1 e 2. As cadeias poderiam principiar pelo dímero 5, que permaneceria como defeito nas cadeias prontas. Um certo número de defeitos de polimerização e de agregações

laterais, juntamente com as pontas físicas das cadeias, proporciona ao material as características elétricas e magnéticas de semiçondutor amorfo detetadas experimentalmente, porém a cadeia na sua concepção é básicamente ordenada, como sugerido pela síntese orgânica enzimática. A partir desse modêlo, podemos propor que o papel principal da melanina (e que justifica sua presença em regiões não iluminadas) seria a neutralização dos radicais livres, reconhecidamente citotóxicos, produzidos não só pela radiação ultravioleta ionizante mas também por atividades metabólicas.

Em conclusão, verificamos que um estudo sistemático com modêlos simples pode em casos como este, em que a situação dos dados experimentais é pouco clara, fornecer uma visão preciosa sobre processos microscópicos. O gratificante neste estudo em particular é poder penetrar, ainda que mínimamente, os fascinantes meandros da natureza.

As meninas, aprendendo a tecer ao pé da bisavó, logo percebem que o passo mais importante é descobrir a ponta da meada. Depois, é trabalhar.

67
f

Bibliografia

[1] C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).

[2] P. Hohenberg e W. Kohn, Phys.Rev. **136**, B864 (1964); W. Kohn e L. Sham, Phys.Rev. **140**, A1133 (1965).

[3] J.C. Slater, Phys.Rev. **81**, 385 (1951); *ibid* **82**, 538 (1951).

[4] A. Fazzio, M.J. Caldas e A. Zunger, Phys. Rev. B **30**, 3430 (1984).

[5] S. Sugano, Y. Tanabe e H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Semiconductors* (Academic, N.Yorque,1970).

[6] A. Fazzio, M.J. Caldas e A. Zunger, Phys. Rev. B (Rapid Commun.) **29**, 5999 (1984).

[7] M.J. Caldas, A. Fazzio e A. Zunger, Appl. Phys. Lett. **45**, 671 (1984).

[8] A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **54**, 849 (1985); S.-H. Wei e A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **59**, 144 (1987).

[9] M.J. Caldas, A. Fazzio e A. Zunger, J. Electron. Mat. **14***a*, 1035 (1985).

[10] S.T. Pantelides, Rev. Mod. Phys. **50**, 797 (1978).

[11] A. Fazzio, J.R. Leite e M.L. De Siqueira, J. Phys. C: Solid St. Phys. **12**, 3469 (1979).

[12] K. Schwarz, Phys. Rev. B **5**, 2466 (1972).

[13] U. Lindefelt, J. Phys. C: Solid St. Phys. **11**, 3651 (1978).

[14] G.A. Baraff e M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. **41**, 892 (1978); J. Bernholc, N. Lipari e S. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **41**, 895 (1978).

[15] U. Lindefelt e A. Zunger, Phys. Rev. B **26**, 846 (1982).

[16] J.S. Griffith, *The Theory of Transition Metal Ions* (Cambridge University Press, Londres, 1971).

[17] A. Zunger, Solid State Physics **39**, 275 (1986).

[18] H.K. Yoshida e A. Zunger, Phys. Rev. B **33**, 2961 (1985).

[19] C.D. Brandt, A.M. Hennel, L.M. Pawlowicz, F.P. Dabkowski, J. Lagowski e H.C. Gatos, Appl. Phys. Lett. **47**, 607 (1985).

[20] P.M. Mooney, J. Appl. Phys. **67**, 3 (1990).

[21] U. Kaufmann, Festkörperprobleme (Adv. Solid St. Phys.) **29**, 183 (1989).

[22] M. Kamińska, M. Skowroński e W. Kuszko, Phys. Rev. Lett. **55**, 2204 (1985).

[23] B.K. Meyer, D.M. Hofmann, J.R. Niklas e J.M. Spaeth, Phys. Rev. B **36**, 1332 (1987).

[24] J.M. Baranowski, comunicação privada.

[25] J. Dąbrowsky e M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **60**, 2183 (1988).

[26] D.J. Chadi e K.J. Chang, Phys. Rev. Lett. **60**, 2187 (1988).

[27] M.J. Caldas, J.R. Leite e A. Fazzio, Phys. Stat. Solidi B **98**, K109 (1980).

[28] T.M. Schmidt e A. Fazzio, Solid St. Commun. **82**, 83 (1992).

[29] L. Kleinman e D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).

[30] G.B. Bachelet, D.R. Hamann e M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).

[31] R. Car e M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).

[32] J. Ridley e M. Zerner, Theor. Chim. Acta **32**, 111 (1973);*ibid* **42**, 223 (1976).

[33] C.W. Rodrigues, Dissertação de Mestrado, USP (1989).

[34] M. Lannoo, apresentado no *DX Symposium*, Mauterndorf, Austria (1991).

[35] J.W.S. Hearle, J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Pol. Symp. **47**, 1 (1991).

[36] T. Ito, H. Shirakawa e S. Ikeda, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn. **12**, 11 (1974).

[37] J. A. Stowell, A.J. Amass, M.S. Beevers e T.R. Farren, Polymer **30**, 195 (1989).

[38] G.A. Swan, Ann. N.Y. Acad. Sci. **100**, 1005 (1963).

[39] W.P. Su, J.R. Schrieffer e A.J. Heeger, Phys. Rev. Lett. **42**, 1698 (1979).

[40] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang e A.J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun. , 578 (1977).

[41] I.R. Ducasse, T.E. Miller e Z.G. Soos, J. Chem. Phys. **76**, 4094 (1982); S. Suhai, J. Chem. Phys. **73**, 3843 (1980).

[42] D.S. Galvão, Tese de Doutoramento, Instituto de Física, UNICAMP (1989).

[43] M.J.S. Dewar e W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899 (1977).

[44] A. Katzir, J.T. Suss, A. Zunger e A. Halperin, Phys. Rev. B **11**, (1975).

[45] N. Trnajstić, *in Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculations. A: Techniques* cap. I (G.A. Segal ed., Plenum Press, N.Yorque, 1977).

[46] A. Streitwieser Jr., *Molecular Orbital Theory* (Wiley, N. Yorque, 1961).

[47] J. Ladik, M. Seel, P. Otto e A. K. Bakhshi, Chem. Phys. **108**, 203 (1986).

[48] C.E.T. Gonçalves da Silva, J. Phys. C: Solid St. Phys. **12**, 489 (1979).

[49] B. Sjogren e S. Stafstrom, J. Chem. Phys. **88**, 3840 (1988).

[50] S. Stafstrom, J.L. Brédas, A.J. Epstein, H.S. Woo, D.B. Tanner, W.S. Huang e A.G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. **59**, 1464 (1987).

[51] A. Epstein, Phys. Rev. Lett. **65**, 526 (1990); D.S. Galvão, D.A. dos Santos, B. Laks, C.P. de Melo e M.J. Caldas, Phys. Rev. Lett. **65**, 527 (1990).

[52] O problema foi-nos apresentado pelo Dr. A. Ito; ver, por exemplo, M. R. D. Kawamura, Tese de Doutoramento, Instituto de Física, USP (1986).

[53] H.C. Longuet-Higgins, Arch. Biochim. Biophys. **46**, 231 (1960).

[54] A. Pullman e B. Pullman, Biochim. Biophys. Acta **54**, 384 (1961).

[55] J. McGinness, P. Corry e P. Proctor, Science **183**, 853 (1974).

Lista de Anexos

A1 *Electronic structure of copper, silver and gold impurities in silicon*
A. Fazzio, M.J. Caldas e A. Zunger, Phys. Rev. B **32**, 934 (1985).

A2 *Excitation and ionization of Mo and W in GaAs*
N. Makiuchi, A. Fazzio e M.J. Caldas, Phys. Rev. B **34**, 2690 (1986).

A3 *Theoretical investigation of the electrical and optical activity of vanadium in GaAs*
M.J. Caldas, S.K. Figueiredo e A. Fazzio, Phys. Rev. B **33**, 7102 (1986).

A4 *Impurties in gallium arsenide and phosphide: the 4d and 5d series*
N. Makiuchi, T.C. Macedo, M.J. Caldas e A. Fazzio, Def. Diff. Forum **62/63**, 145 (1989).

A5 *Correlation effects in native defects in GaAs*
M.J. Caldas e A. Fazzio, Mat. Sci. Forum **38-41**, 119 (1989).

A6 *Anion-antisite defects in GaAs: As and Sb*
M.J. Caldas, A. Fazzio, J. Dąbrowski e M. Scheffler, Int. J. Quant. Chem. **S24**, 563 (1990).

A7 *Anion-antisite-like defects in II-V compounds*
M.J. Caldas, J. Dąbrowski, A. Fazzio e M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **65**, 2046 (1990).

A8 *Metastable transition of EL2 in GaAs: the electron-phonon-coupling channel*
M.J. Caldas e E. Molinari, Phys. Rev. subm (1992)

A9 *Electronic and structural properties of Ge_{Ga} impurity in GaAs*
A. Fazzio, T.M. Schmidt, P.P.M. Venezuela e M.J. Caldas, proc. 20th Int. Conf. Phys. Semicond. aceito (1992).

A10 *Combined study of complex defects in semiconductors*
M.J. Caldas, C.W. Rodrigues e P.L. Souza, Mat. Sci. Forum **83-87**, 1015 (1992).

A11 *Role of disorder in the conduction mechanism of polyanilines*
D.S. Galvão, D.A. dos Santos, B. Laks, C.P. de Melo e M.J. Caldas, Phys. Rev. Lett. **63**, 786 (1989).

69

A12 *Conductivity of polymer chains: A tunneling approach*
P.A. Schulz, D.S. Galvão e M.J. Caldas, Phys. Rev. B **44**, 6073 (1991).

A13 *Polymerization of 5,6-indolequinone: A view into the band structure of melanins*

D.S. Galvão e M.J. Caldas, J. Chem. Phys. **88**, 4088 (1988).

A14 *Theoretical investigation of model polymers for eumelanins. I. Finite and infinite polymers*
D.S. Galvão e M.J. Caldas, J. Chem. Phys. **92**, 2630 (1990).

A15 *Theoretical investigation of model polymers for eumelanins. II. Isolated defects*
D.S. Galvão e M.J. Caldas, J. Chem. Phys. **93**, 2848 (1990).