

UNIVERSIDADE DE AVEIRO  
Departamento de Física

TRÊS CENTROS ÓPTICOS  
RELACIONADOS COM NÍQUEL  
EM DIAMANTES SINTÉTICOS

José Carlos Fontes das Neves Lopes

*Tese apresentada para obtenção  
do grau de doutor*

Aveiro  
1999

## ERRATA

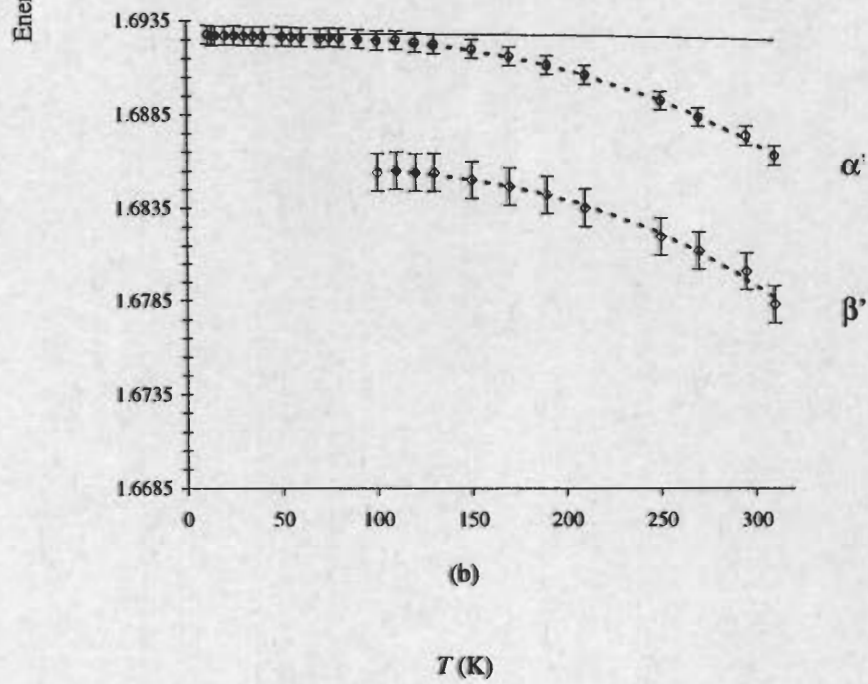
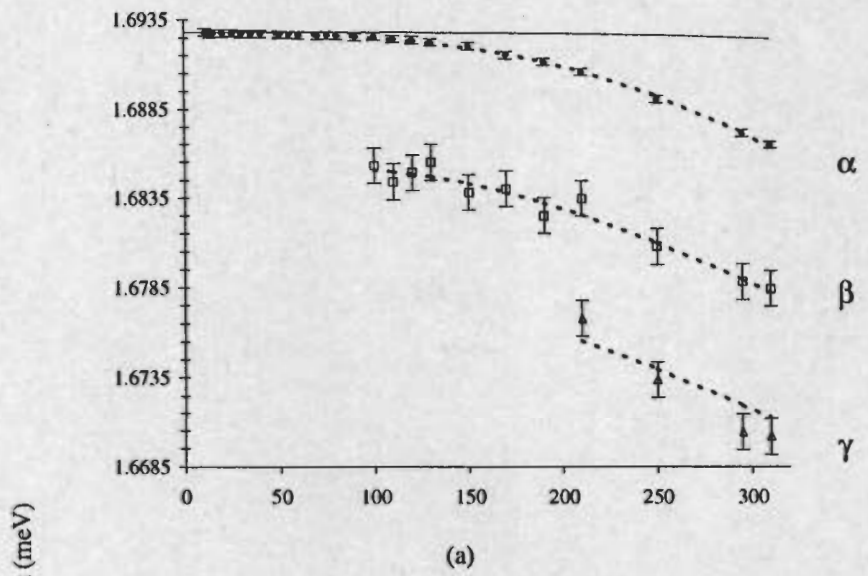
	<b>Onde está</b>	<b>Deve estar</b>
p. vi, §3, l. 6	localizado	quase-localizado
p. vi, §4, l. 4	transição dipolar num defeito	transição dipolar eléctrica num defeito
p. vi, §4, l. 5	$A_1$	$A_2$
p. vi, §4, l. 6	$(A_1)$	$(A_2)$
p. x, §4, l. 1	The 2.51 eV is only	The 2.51 eV defect is only
p. xi, §2, l. 1	at what the stage	at what stage
p. xxi	2.2 Forma dos espectros de absorção a $T = 0$	2.2 Forma dos espectros de absorção a $T = 0$ K
p. xxii	4.13 Logaritmo da razão em função da temperatura recíproca	4.13 Estrutura a energias inferiores à da LZF
p. 4, §1, l. 2	5000 K	4000 K
p. 14, §2, l. 3	ao alojamentos de	ao alojamento de
p. 19, §1, l. 9	com energia $E_i$	com energia $E_1$
p. 32, l. 25	Consequentemente, nas expressões da Sec. 2.3.1	Consequentemente, ao usarmos expressões da Sec. 2.3.1
p. 36, l. 18	$P_{(n)}(E)$	$P_n(E)$
p. 36, l. 20	$P_{(o)}(E)$	$P_o(E)$
p. 36, l. 21	$P_{(n)}(E)$	$P_n(E)$
p. 36, l. última	$[n_{BE}(\omega)+]$	$[n_{BE}(\omega)+1]$
p. 42, §2, l.2	um campo	um campo perturbador
p. 45, l.16	quando se tem em contam	quando se tem em conta
p. 46, l. 9	o desvio percentual da energia	o maior desvio percentual da energia
p. 48, §2, l.2	apêndice B	Apêndice, Sec. 8.2.2
p. 51, §2, l.3	— e não $L$ ou $S$ —, é usado	— e não $L$ ou $S$ — é usado
p. 54, nota de rodapé	usada	usado
p. 58, §2, l.7	$a_1^2 b_2^1 e^\circ, L^\circ$	$a_1^2 b_2^1 e^\circ; L^\circ$
p. 59, §2, l. 11	ímpares)	pares)

(continua no verso)

	Onde está	Deve estar
p. 61, §3, l.2	$H_{ef}$	$H_{spin}$
p. 64, §1, l.3	em vez detectores	em vez de detectores
p. 73, l.17	são a 64 meV	são 64 meV
p. 74, l.4 da legenda da fig.	(em eV)	(em meV)
p. 76, l.3 da sec. 3.3.3,	(Nazaré e Rino, 1993). Só se observa em absorção. É um	(Nazaré e Rino, 1993). É um
p. 79, l.8	isotópico	isotópico
p. 81, l.12	idêntica à do valor $g$	idêntico ao valor de $g$
p. 83, l.11	um modelo em o níquel	um modelo em que o níquel
p. 88, l.5 da sec. 3.6	N3	NE3
p. 92, l.3 da Tabela	$\Lambda L \cdot S_{(ef)} + C_{3v}$	$\Lambda L \cdot S_{(ef)}$
p. 98, l.3 da sec. 4.3.1	$[1\bar{1}0]$	$[110]$
p. 113, legenda	(cf. Eq.(2.35)). (a)	(cf. Eq.(2.35)); as linhas tracejadas resultam de ajustes polinomiais. (a)
p. 117, §1, l. última	parâmetros.	parâmetros (Davies <i>et al</i> , 1976).
p. 119, §1, l. penúltima	uma vez que não consideramos	uma vez que só consideramos
p. 121, legenda	em função de T. Reconstituição da [...] de 32 meV. O ajuste	em função de T. O ajuste
p. 122, l.9	tem ter	tem de ter
p. 136, l.8	$u_{xy}^5 u_{xy}^5$	$u_{xy}^5 v_{xy}^5$
p. 136, l.9	produto $u_{xy}^5 u_{xy}^5$ sobre $\psi_{yz}^5$ vale	Produto $u_{xy}^5 v_{xy}^5$ sobre $\psi_{yz}^5$ vale $1/\sqrt{2}$ ,
p. 154, l.3 da sec. 6.2	e $[1\bar{1}0]E$	e $[1\bar{1}0]e$
p. 154, l.7 da sec. 6.2	prensa a gás acoplada	prensa a gás ou hidráulica acoplada
p. 166, l.2	aparecem diamantes	aparecem em diamantes
p. 166, § 1, l.4	Zeman	Zeeman
p. 166, § 2, l.1	Dada que este defeito o centro	Dado que o centro

(continua)

A Fig. 4.10, na página 113, deve ser substituída por:



(FIM)

*À B.L., que sempre me ajudou  
a concretizar o que eu acreditava  
estar certo*

# Sumário

Os espectros ópticos e de EPR dos diamantes sintéticos têm características que não se observam nos espectros de diamantes naturais. Algumas delas dependem da técnica de síntese; algumas, em particular, surgem apenas em amostras crescidas na presença do Ni — sendo essa a única prova, circunstancial, de que o Ni é responsável por essas novas características.

Um primeiro problema é então o de demonstrar uma relação de causa-efeito entre Ni e certas bandas de luminescência, de absorção ou de EPR. Melhor, se o Ni está integrado (e não meramente incrustado) na rede e se faz parte do centro que dá origem a tais bandas.

É isto em poucas palavras o que expomos no capítulo 1.

Outro problema é o de, admitindo que o Ni é de facto o (ou um) responsável próximo por tais características, saber em que sítio (intersticial ou substitucional) está na rede, se está numa forma simples ou agregada, ou se pertence a uma estrutura mais complexa, qual é o seu estado de carga.

Estes problemas têm sido investigados experimentalmente por meio de várias técnicas, das quais descrevemos no capítulo 2 as mais usadas. Neste trabalho fizemos estudos de espectroscopia óptica, que envolviam submeter o cristal a compressões uniaxiais e a campos magnéticos.

O problema do Ni no diamante é um caso particular do problema dos metais de transição em substâncias monoelementares, que tem sido objecto de vários trabalhos teóricos. Ainda no capítulo 2 fazemos uma breve revisão de modelos de impurezas em cristais, nomeadamente o modelo da lacuna e o de Ludwig e Woodbury.

No capítulo 3 apresentamos uma lista descritiva dos defeitos que se sabe, ou suspeita, terem origem no níquel. Dos vários centros, apenas um deles

foi atribuído ao níquel de modo incontestável, dado ter-se encontrado uma manifestação da composição isotópica daquele elemento. Qualquer um deles está parcialmente caracterizado mas, mais do que retratar microscopicamente cada um, tem interesse descobrir que relações poderá haver entre os diferentes centros. No actual estágio de conhecimentos, tais relações são ainda bastante especulativas.

Por outro lado, e admitindo que o Ni dá origem a vários centros distintos, é de muito interesse determinar em que condições se obtêm cada um deles, para se poderem fabricar pedras com características ópticas "à lista". Mas o que é assaz importante é elaborar um modelo integrado, que contemple cada um dos defeitos. Parece, todavia, que ainda estamos longe de atingir esse desiderato.

Pela nossa parte, tentámos avançar um pouco na caracterização, realizando alguns estudos de três das bandas atribuídas ao níquel, conhecidas pela energia da linha de zero-fonões: 1,693 eV, 2,51 eV e 2,56 eV.

A primeira detecta-se apenas em absorção em diamantes sintéticos recozidos, que contenham bastante azoto. Mostramos no capítulo 4 que se trata de uma transição dipolar eléctrica num centro com simetria rômbrica, entre níveis que pertencem às representações irredutíveis  $A_1$  e  $B_1$  do grupo pontual  $C_{2v}$ . Mostramos ainda que a banda vibrónica é replicada por um modo localizado de 51 meV, mas verifica-se também acoplamento quadrático a um contínuo de modos, que é mais forte a um modo não-totalmente simétrico de 35 meV.

O centro 2,51 eV apenas se manifesta como uma absorção em diamantes com apreciável concentração de azoto — os mesmos que, uma vez sujeitos a determinados tratamentos térmicos, exibem o centro 1,693 eV. Como expomos no capítulo 5, trata-se de uma transição dipolar num defeito com simetria tetraédrica, entre estados  $A_1$  e  $T_2$  do grupo  $T_d$ , sendo o estado fundamental ( $A_1$ ) misturado por interacção spin-órbita com o estado excitado. O modelo que propomos para explicar a estrutura fina da linha de zero-fonões recorre a interacção de spin-órbita até à segunda ordem e aventa a possibilidade

de estarmos perante uma manifestação do efeito de Jahn-Teller.

No capítulo 6 ocupamo-nos do centro 2,56 eV. Deste tipo de centros, é talvez o que tem sido mais investigado, mas no entanto continua muito por desvendar. Mostramos que os espectros obtidos com as amostras sob tensão uniaxial não são reprodutíveis, o que interpretamos como sendo devido a o defeito ter várias configurações possíveis, sendo congelado numa delas ao ser arrefecido. Por outras palavras, poderá explicar-se pelo efeito de Jahn-Teller.

Por fim, no capítulo 7, tentamos um balanço do problema do níquel no diamante sintético após este trabalho, e terminamos com um comentário prospectivo de estudos que nos parecem pertinentes.



# Abstract

The optical and EPR spectra of synthetic diamond have features that are not observed in the spectra of natural diamonds. Some of those features depend on the synthesis technique; some others are only observed in samples grown in the presence of nickel — that being the only, circumstantial evidence that Ni is responsible for those new features.

A first problem, then, is to demonstrate that there is a cause-effect relation between Ni and certain EPR, luminescence or absorption bands. Rather, if Ni is not a mere inclusion but is part of the diamond lattice and belongs to the centre that gives rise to such bands.

This in brief is what we expound in the first chapter.

Another problem is, taking for granted that Ni is in fact the (or a) close cause for those features, to know whether it occupies a substitutional or an interstitial lattice site, in a simple or aggregated way, or whether it belongs to a more complex structure, and what is its charge state.

These problems have been experimentally investigated by several techniques, of which we describe in chapter two the ones most used. In this work we performed optical spectroscopy studies that involved applying uniaxial stresses and magnetic fields to the crystal.

The nickel in diamond issue is a special case of the problem of transition metal ions in mono-elemental substances, which has been the object of several theoretical studies. Also in the second chapter we briefly review the models for impurities in crystals, namely the vacancy model and the Ludwig and Woodbury model.

In the third chapter we present a descriptive list of the centres that are (supposed to be) caused by nickel. Of all those centres only one is unquestio-

nably attributed to nickel, since a manifestation of the isotopical composition was found. Each centre is partially characterised but, more than describing each one of them, what really matters is to find out what connections might there be among the several defects. At the present stage such connections have a rather speculative ground.

On the other hand, assuming that nickel gives rise to several different centres, it is interesting to determine in what conditions each of them is obtained, so that samples with tailor-made characteristics can be produced. But what is of utmost importance is to elaborate an integrated model that accounts for all and each defect. It seems however that we are still far away from that desideratum.

As far as we are concerned, we tried to progress a bit further in the characterisation work, making several studies of three bands attributed to nickel and known by their zero-phonon lines energies: 1.693 eV, 2.51 eV and 2.56 eV.

The first is detected only in absorption in annealed synthetic diamonds whose nitrogen content is not small. We show in chapter four that it is an electric dipole transition at a centre with rhombic symmetry between levels that belong to the  $A_1$  and  $B_1$  irreducible representations of the  $C_{2v}$  point group. We show that this defect is weakly and linearly coupled to a 51 meV totally symmetric mode, but there is also quadratic coupling to a continuum of modes which is stronger to a non-totally symmetric mode of 32 meV.

The 2.51 eV is only seen in absorption in diamonds with a nitrogen content that is not small — the very same that after going through some thermal treatments exhibit the 1.693 eV centre. As we show in the fifth chapter, it is an electric dipole transition in a defect with tetrahedral symmetry from a  $A_1$  to a  $T_2$  states belonging to the  $T_d$  group; the ground state ( $A_1$ ) is mixed by spin-orbit interaction with the excited state. The model we propose to explain the fine structure of the zero-phonon line evokes spin-orbit interaction up to second order and puts forward the possibility that the Jahn-Teller effect is taking place.

In the sixth chapter we deal with the 2.56 eV centre. Among the nickel-related defects this is the most investigated, and yet much remains to disclose. We show that the spectra obtained with the samples under uniaxial stresses are irreproducible which we interpret as the defect having several possible configurations and is frozen in one of them every time the crystal is cooled to very low temperatures.

Lastly in the seventh chapter we assay at what the stage the problem of nickel in synthetic diamond is left after the present work. We close with prospective comments on studies that seems appropriate to carry out in the near future.

# Lista de publicações

Nickel Related Absorption Lines in High-Pressure Synthetic Diamond

M H Nazaré, J C Lopes e H Kanda

*Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **339**, 625–630 (1994).

# Agradecimentos

Fazer este trabalho não serviu só para aprender mais Física — foi uma oportunidade para conviver com pessoas muito estimáveis. A algumas delas, pela influência directa que tiveram nesta obra, estou especialmente reconhecido:

— a Maria Helena Nazaré, que supervisionou esta tese, sem cujo impulso, liderança e saber este trabalho não teria sido possível. Apesar das suas inúmeras tarefas, sempre teve tempo e enorme paciência para me ouvir. E a sua amizade em momentos críticos de desalento foi decisiva.

— a Armando José Neves, que na prática foi coorientador, e que muito contribuiu para melhorar esta tese, nomeadamente com críticas minuciosas e sagazes ao manuscrito e pelas numerosas discussões sobre os problemas aqui tratados. Ao longo dos anos, muitos de nós que com ele trabalhámos no Departamento habituámo-nos a pedir-lhe conselhos e ajuda, a que ele sempre correspondia com generosidade e desinteressadamente. Eu tive o privilégio de beneficiar mais que os outros.

— a Manuel Jorge Soares, que tudo fez para aliviar o meu trabalho de laboratório. Com as inúmeras conversas que quotidianamente fomos travando, ajudou-me a formar uma opinião crítica sobre a vida profissional.

Quero ainda agradecer aos colegas que me substituíram no serviço docente durante as dispensas e particularmente na fase de ultimateção do trabalho.

Por fim, uma palavra de apreço aos técnicos e funcionários do Departamento.

# Índice

Sumário	v
Abstract	ix
Lista de Publicações	xiii
Agradecimentos	xv
Índice	xvii
Lista das Figuras	xxi
Lista das Tabelas	xxv
<b>1 A síntese do diamante e o problema do níquel</b>	<b>1</b>
1.1 Introdução . . . . .	2
1.2 A síntese do diamante . . . . .	2
1.3 O problema do níquel . . . . .	13
<b>2 Modelos teóricos e métodos experimentais</b>	<b>15</b>
2.1 Introdução . . . . .	16
2.2 Absorção e Luminescência . . . . .	18
2.3 Interação entre o centro opticamente activo e a rede vibrante	24
2.4 Determinação da simetria . . . . .	41
2.5 Níveis energéticos do ião-impureza . . . . .	48
2.6 Outras técnicas experimentais . . . . .	58
2.7 Montagens experimentais . . . . .	64

---

<b>3</b>	<b>O níquel em diamante</b>	<b>69</b>
3.1	Introdução . . . . .	70
3.2	O papel do azoto . . . . .	71
3.3	Centros ópticos . . . . .	73
3.4	Centros de EPR . . . . .	82
3.5	Correlações entre os centros . . . . .	85
3.6	Centros de recozimento . . . . .	88
3.7	Modelos teóricos do Ni em diamante . . . . .	89
<b>4</b>	<b>O centro 1,693 eV</b>	<b>95</b>
4.1	Introdução . . . . .	96
4.2	Detalhes experimentais . . . . .	97
4.3	Aplicação de tensões uniaxiais . . . . .	98
4.4	Propriedades vibrónicas . . . . .	108
4.5	Conclusões . . . . .	120
<b>5</b>	<b>O centro 2,51 eV</b>	<b>123</b>
5.1	Introdução . . . . .	124
5.2	Detalhes experimentais . . . . .	124
5.3	Resultados . . . . .	125
5.4	Discussão . . . . .	131
5.5	Conclusões . . . . .	151
<b>6</b>	<b>O centro 2,56 eV</b>	<b>153</b>
6.1	Introdução . . . . .	154
6.2	Detalhes experimentais . . . . .	154
6.3	Resultados . . . . .	156
6.4	Discussão . . . . .	158
6.5	Conclusões . . . . .	162
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>163</b>
7.1	Súmula . . . . .	163

---

7.2	Trabalho futuro . . . . .	165
<b>8</b>	<b>Apêndice</b>	<b>167</b>
8.1	Propriedades do diamante . . . . .	168
8.2	Dois teoremas e uma nota . . . . .	172
	<b>Bibliografia</b>	<b>175</b>



# Lista das Figuras

## Capítulo 1

1.1	Diagrama de fase do carbono. . . . .	3
1.2	Estruturas cristalográficas da grafite e do diamante. . . . .	8
1.3	Diagrama de fase do carbono e linhas de fusão do níquel. . . . .	9
1.4	Célula de alta pressão para crescimento de diamante. . . . .	10
1.5	Hábitos dos diamantes sintéticos. . . . .	12

## Capítulo 2

2.1	Diagrama das coordenadas de configuração . . . . .	29
2.2	Forma dos espectros de absorção a $T = 0$ . . . . .	34
2.3	Forma dos espectros de absorção: modo quadrático, $T = 0$ K . . . . .	38
2.4	Forma dos espectros de absorção: modo quadrático, $T > 0$ K . . . . .	39
2.5	Padrão de desdobramento por tensão uniaxial de linhas de zero-fonões . . . . .	47
2.6	Configuração electrónica e multiplicidade de spin dos centros de Ni em diamante . . . . .	55
2.7	Esquema da montagem experimental utilizada . . . . .	65

## Capítulo 3

3.1	Espectro de absorção da banda a cerca de 1,22 eV a 4 K. . . . .	74
3.2	Espectro de fotoluminescência do dobleto 1,40 eV a 2 K. . . . .	75
3.3	Espectro de absorção do centro 1,885 eV a 4 K. . . . .	77
3.4	Espectro de absorção do centro 2,51 eV a 4 K. . . . .	78
3.5	Espectro de emissão do centro 2,56 eV a 20 K. . . . .	79
3.6	Espectro de absorção do centro 3,1 eV em diamante sintético . . . . .	83
3.7	Cálculos de aglomerado dos níveis do níquel em diamante . . . . .	90

### Capítulo 4

4.1	O sistema transitório: uma LZF e três réplicas de fonão (a 15 K)	97
4.2	Comportamento sob tensão da LZF 1,693 eV a 77 K	99
4.3	Padrão de desdobramento por tensão uniaxial de um centro rômbo I	103
4.4	Desdobramento sob tensão elevada da LZF 1,693 eV a 77 K	106
4.5	Comparação entre o modelo e os resultados experimentais	107
4.6	Variação com a temperatura do coeficiente de absorção em torno de 1,693 eV	108
4.7	Reconstrução da banda vibrônica	109
4.8	Dependência com $T$ da área integrada da LZF	110
4.9	Reconstrução da LZF a diferentes temperaturas	111
4.10	Variação com $T$ da energia das componentes da LZF	113
4.11	Logaritmo da razão de intensidades em função da temperatura recíproca	115
4.12	Possíveis estruturas de níveis do centro 1,693 eV	116
4.13	Logaritmo da razão em função da temperatura recíproca	118
4.14	Reconstituição da LZF a 250 K através de acoplamento quadrático puro	119
4.15	Alargamento das linhas em função de $T$	121

### Capítulo 5

5.1	Banda vibrônica do centro 2,51 eV	126
5.2	Estrutura fina da LZF a 2,51 eV	127
5.3	Variação com a temperatura da LZF a 2,51 eV	127
5.4	Comportamento sob tensão da LZF 2,51 eV a 77 K	128
5.5	Desdobramento sob tensão de 2,1 GPa da LZF 2,51 eV a 77 K	129
5.6	Comportamento sob tensão da LZF 2,51 eV a 4 K	131
5.7	Desdobramento sob tensão de 2,1 GPa da LZF 2,51 eV a 4 K	132
5.8	Padrão de desdobramento de uma transição $T_2 \rightarrow T_2$ em $T_d$	138

---

5.9	Perturbação da LZF a 2,51 eV por compressões uniaxiais à temperatura de 77 K . . . . .	140
5.10	Comparação das intensidades observadas e previstas . . . . .	147
5.11	Perturbação da LZF a 2,51 eV por compressões uniaxiais à temperatura de 4 K . . . . .	149

### Capítulo 6

6.1	Variação com a temperatura da região de zero-fonões a 2,56 eV	155
6.2	Comportamento sob tensão da LZF 2,56 eV a 4 K . . . . .	157
6.3	Demonstração do comportamento irreprodutível da amostra HN5 sob tensão . . . . .	158
6.4	Comportamento sob campo magnético da estrutura de zero-fonões a 2,56 eV a 4 K . . . . .	159
6.5	Desdobramento sob campo magnético da transição de mais baixa energia da estrutura de zero-fonões a 2,56 eV a 4 K . . . . .	160

# Lista das Tabelas

## Capítulo 2

- 2.1 Sistemas de simetria de defeitos . . . . . 44

## Capítulo 3

- 3.1 Centros relacionados com níquel em diamante . . . . . 86  
3.2 Origem aventada dos centros ópticos relacionados com níquel  
em diamante. . . . . 92

## Capítulo 4

- 4.1 Tabela de caracteres dos grupos  $D_2$  e  $C_{2v}$  . . . . . 101  
4.2 Orientações de um centro rômbico I num cristal cúbico . . . . . 102

## Capítulo 5

- 5.1 Tabela de caracteres do grupo  $T_d^*$  . . . . . 135  
5.2 Forma e sistema próprio da matriz secular da tensão uniaxial  
nas três direcções . . . . . 136  
5.3 Coeficientes de acoplamento do grupo  $T_d^*$  . . . . . 137  
5.4 Características das linhas resultantes do desdobramento por  
compressão uniaxial numa transição  $T_2 \rightarrow T_2$  em  $T_d$  . . . . . 138  
5.5 Definição das funções de base dos estados fundamental e excitado 144  
5.6 Matriz do hamiltoniano efectivo da interacção spin-órbita até  
à segunda ordem . . . . . 145  
5.7 Sistema próprio da matriz do hamiltoniano efectivo (Tabela 5.6) 146  
5.8 Matriz do hamiltoniano da tensão uniaxial numa base perten-  
cente a  $\Gamma_5 \times \Gamma_8$  . . . . . 147

**Apêndice**

8.1	Classificação dos diamantes e algumas propriedades distintivas	168
8.2	Alguns centros ópticos no visível e UV próximo . . . . .	170
8.3	Alguns centros ópticos no infravermelho . . . . .	170
8.4	Coefficiente de expansão térmica volúmica . . . . .	171

# Capítulo 1

## A síntese do diamante e o problema do níquel

---

1.1	Introdução . . . . .	2
1.2	A síntese do diamante . . . . .	2
1.2.1	Os primórdios . . . . .	2
1.2.2	A síntese moderna . . . . .	5
1.2.3	Distinção entre diamantes naturais e artificiais . . .	10
1.2.4	Aplicações . . . . .	12
1.3	O problema do níquel . . . . .	13

---

## 1.1 Introdução

Por síntese do diamante entende-se o processo pelo qual o carbono, num estado de agregação que não é o do diamante, é transformado neste cristal. As tentativas de sintetizar diamantes constituem um capítulo empolgante da história da ciência e da técnica. Um relato pormenorizado e colorido dessas experiências encontra-se em Davies (1984). De entre os artigos de revisão sobre a física e a tecnologia da síntese do diamante, destacamos os de Muncke (1979), Wedlake (1979) e Burns e Davies (1992), bem como os contidos nas colectâneas de Pan e Kania (1995) e Davies (1994) — aos quais fomos beber a informação aqui apresentada.

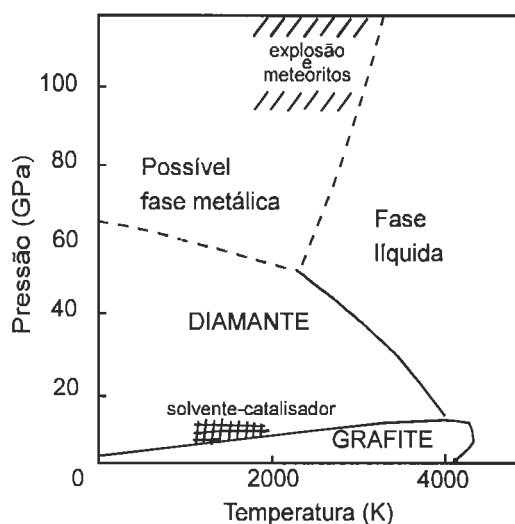
Na secção 1.2, começa-se por descrever em breves traços a história da síntese do diamante. Apresentam-se a seguir as técnicas de crescimento modernas, dando relevo àquela com que foram produzidas as pedras estudadas neste trabalho. Comparam-se os diamantes naturais com os sintéticos, referindo o interesse prático destes que justificam os investimentos que se fizeram, e continuam a fazer-se, para dominar com mestria a sua produção.

O problema do níquel nos diamantes sintéticos — a saber, as várias maneiras como aquele metal de transição pode estar hospedado no diamante — é exposto na secção 1.3.

## 1.2 A síntese do diamante

### 1.2.1 Os primórdios

Dado o valor do diamante, não é de estranhar que desde há muito se tenha tentado produzi-lo artificialmente. Após se ter descoberto, no princípio do século passado, que o constituinte essencial do diamante era o carbono, vários investigadores reivindicaram ter obtido no laboratório aquele cristal. Porém, as suas experiências, quando não eram meramente fraudulentas, tinham pouco fundamento teórico e não eram reprodutíveis. Geravam muita



**Figura 1.1:** Diagrama de fase do carbono. O tracejado nas linhas de fronteira significa que não se consegue defini-las com precisão a pressões elevadas. Indica-se a zona em que se usa o processo do solvente-catalisador; assinala-se a região em que é possível sintetizar diamantes por um método explosivo e as condições em que terão sido gerados os diamantes descobertos em meteoritos. (Adaptada de Davies, 1984.)

controvérsia porque era então difícil provar que se tratava de diamantes — dado que apenas era possível fazer verificações rudimentares, com base na forma e na dureza, em amostras minúsculas. Só com o domínio da técnica de difracção de raios X a avaliação se tornou incontroversa.

No fim do século passado, a descoberta de que os diamantes se podiam encontrar em minas — e não apenas no leito dos rios —, mostrou que eles se tinham formado nas profundezas da Terra, onde, como já era sabido, a pressão e a temperatura são muito elevadas. Assim germinou a ideia de que submetendo outra variedade alotrópica do carbono, nomeadamente a grafite, a condições semelhantes àquelas, se poderia obter a pedra preciosa.

Apenas no princípio do século XX se estabeleceram as condições de pressão e temperatura em que o diamante é termodinamicamente estável. Tinha-se então uma ideia de como se poderia converter grafite em diamante.

O diagrama de fase do carbono (Fig. 1.1) ajuda a imaginar os caminhos



possíveis para sintetizar diamante. Se, por exemplo, se usar grafite como fonte de carbono, é necessário aquecê-la até que se gere energia suficiente para romper as ligações carbono-carbono<sup>1</sup> e aplicar-lhe pressões tais que o diamante seja a forma estável de agregação do carbono. Repare-se que, a pressões e temperaturas normais, a grafite é mais estável que o diamante, mas não se observa nessas condições a transformação da pedra preciosa em grafite pela simples razão de que não está disponível a energia necessária para quebrar ligações C-C.

A conversão *directa* de grafite em diamante é possível com pressões da ordem de 20 GPa e temperaturas da ordem de 5000 K. Obter simultaneamente tais condições, e sobretudo conseguir mantê-las e reproduzi-las, apresenta dificuldades técnicas consideráveis, como é fácil de imaginar. Não é, por isso, surpreendente que, apesar de a tecnologia para gerar pressões tão elevadas ter sido desenvolvida durante o segundo quartel deste século, aquela conversão só se tenha realizado no princípio da década de '60.

Mas já antes se tinha conseguido sintetizar diamantes em condições menos exigentes. Com efeito, a primeira vez que, com êxito irrefutável e reprodutível, se conseguiu manufacturar diamantes foi em meados da década de '50, nos laboratórios de investigação da General Electric (que foi a primeira a anunciar o feito, em 1955)<sup>2</sup>, e a ASEA (que produziu diamantes em 1953, mas não o divulgou). Trata-se de empresas gigantes, o que diz bem do interesse industrial dos diamantes sintéticos.

A razão do menor nível de exigência em pressão e temperatura destas primeiras sínteses, é que nelas não foi usada apenas grafite: adicionou-se ferro ao conteúdo da célula de síntese. Era já bem conhecido da metalurgia que o ferro é um bom solvente do carbono e num dos laboratórios (ASEA) usaram "cimentite" (um carboneto de ferro). O outro grupo (General Electric) foi buscar a ideia de acrescentar ferro à descoberta de diamantes em minerais de "triolite" (sulfureto de ferro).

---

<sup>1</sup>Ver-se-á com mais pormenor, na Sec. 1.2.2, esta questão do rompimento das ligações.

<sup>2</sup>Leia-se em Strong (1989) uma narração do que se passou aqui.

Uma substância que desempenha o papel fomentador daqueles compostos metálicos é habitualmente designada solvente-catalisador. Disto se tratará adiante com mais detença. Aqui apenas se sublinha que, tal como está assinalado na Fig. 1.1, um solvente-catalisador permite obter diamantes sintéticos numa zona de trabalho vizinha de 6 GPa e 2000 K. Nesta região do espaço de fase, a diferença entre as energias de Gibbs das duas formas agregadas de carbono é tal que se dá uma transição rápida duma para a outra.

### 1.2.2 A síntese moderna

As técnicas de síntese são, hoje em dia, várias e bem dominadas. Além da técnica de altas pressões com solvente-catalisador — com base na qual foram crescidas as pedras que investigámos e que adiante será pormenorizada —, está em rápida expansão presentemente a investigação da síntese do diamante a baixas pressões (a saber, entre uma atmosfera e uma miliatmosfera), por deposição química ou física.

#### Síntese a baixas pressões

O método mais interessante do ponto de vista prático será talvez o conhecido por CVD ("chemical vapour deposition"), que permite revestir materiais, sendo muito versátil e exigindo investimentos moderados em equipamento (Snail, 1992; Sato e Kamo, 1992). Além disto, é fácil dopar os diamantes e usar carbono isotopicamente enriquecido (o que é conveniente para investigar ligações de impurezas). O depósito obtido depende criticamente da composição do gás (i.e., da proporção C:H ou C:O:H) e da temperatura do substrato.

As amostras são preparadas num reactor de plasma de microondas. Coloca-se um substrato (p. ex., uma pastilha de silício) numa câmara em que, depois de evacuada, se faz entrar uma mistura de gases (p. ex., metano e hidrogénio), ficando a pressão no interior da câmara da ordem do kPa. Introduce-se depois na cavidade, por meio de um guia de ondas, radiação

electromagnética com frequência da ordem do GHz. O substrato é aquecido a temperaturas da ordem dos 1000°C.

Outra técnica de crescimento a baixa pressão consiste em disparar iões de carbono de baixa energia (100 eV) sobre uma superfície de diamante. Também é possível produzir diamante por bombardeamento iónico de metais, semicondutores, materiais cerâmicos e vidros.

### **Síntese a altas pressões**

Quanto às técnicas de altas pressões, há-as de dois tipos: estáticas e dinâmicas. Nestas, uma explosão gera uma onda de choque que permite produzir pressões de dezenas de GPa durante um intervalo da ordem do milionésimo de segundo. Deste método explosivo resultam, além do diamante, estruturas hexagonais, conhecidas como lonsdalites. A lonsdalite é semelhante ao diamante comum: o índice de refração e a densidade são iguais; o grupo de simetria pontual dos átomos é o mesmo ( $T_d$ ); e o espaçamento interatómico é igual em ambas as estruturas. Mas o caso muda de figura quando se consideram os segundos vizinhos (os grupos espaciais são distintos). Uma vez que são necessárias condições extremamente elevadas de pressão e temperatura, só há diamantes hexagonais artificiais ou, na natureza, em sítios exóticos, como meteoritos.

Das técnicas de alta pressão estáticas, as que recorrem ao solvente-catalisador produzem (por reconstituição, de que falaremos adiante) cristais mais adequados para estudos ópticos. Acresce que têm elevado interesse industrial: como já se referiu, com um solvente-catalisador podem reduzir-se para metade, simultaneamente, a pressão e a temperatura. As vantagens são enormes:

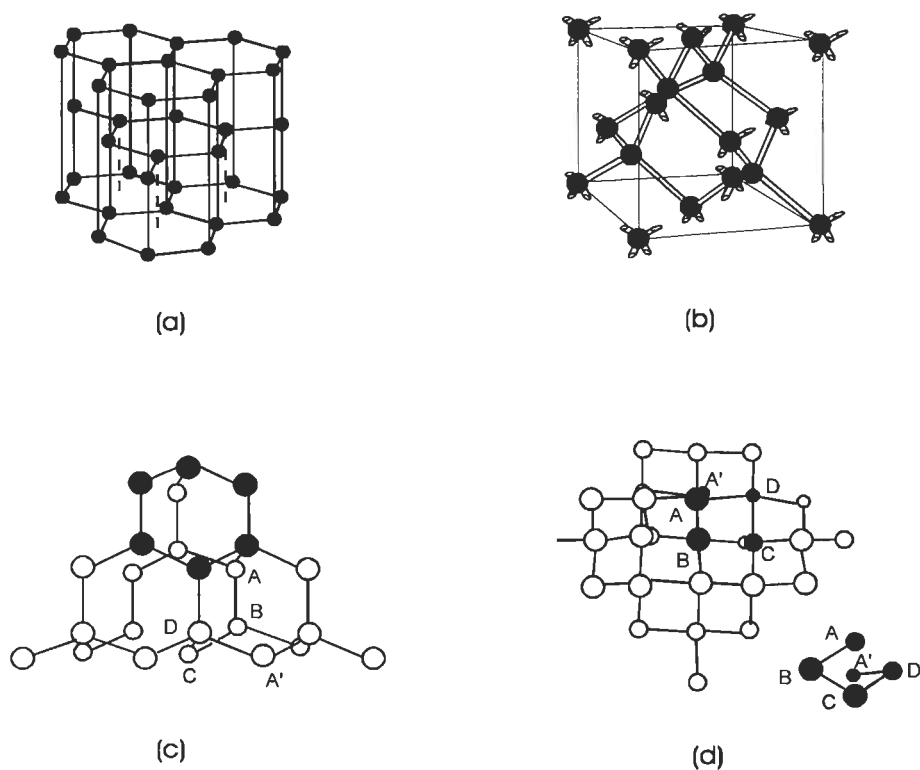
Pressões mais baixas conseguem-se com prensas mais pequenas, o que permite reduzir os custos ou, mantendo-se o tamanho das prensas, aumentar a produção. O mais importante é que, quanto menor for a temperatura de trabalho da célula, tanto mais longos podem ser os períodos de funcionamento, sendo maior o controlo da síntese e do produto final (i.e., do tipo de

diamante). Se se for muito para dentro da região de estabilidade do diamante no diagrama de fase do carbono, a cristalização é muito rápida e apenas se formam pequenas pedras. É pois necessário controlar dentro de limites estreitos a pressão e a temperatura, o que é tanto mais fácil quanto mais baixas estas forem. Usando um solvente-catalisador, após alguns minutos obtêm-se pequenos diamantes ( $\sim 1$  mm) que são extraídos dos outros intervenientes no processo usando ácidos (o diamante não é atacado por ácidos).

É possível usar como solvente-catalisador compostos não-metálicos, que podem conter carbono ou não. Todavia, as pedras assim obtidas têm pouco valor comercial, dadas a sua pequenez e a sua pobre cristalinidade. Por conseguinte, na produção comercial de diamantes por este método, é preferido um solvente-catalisador metálico. Possíveis candidatos são o ferro, o níquel, o cobalto, a platina, o paládio, o manganés, o crómio e o tântalo. Hoje em dia os mais usados são o níquel e o cobalto.

A função do solvente-catalisador é a de quebrar as ligações interatómicas da grafite, dissolvendo-a, e catalisar a síntese do diamante. O papel catalisador do metal pode ser interpretado do seguinte modo. A grafite é constituída por planos de anéis hexagonais contíguos, em que cada anel contém 6 átomos de carbono; a separação entre os planos é muito maior do que a menor distância interatómica. No diamante os hexágonos estão dobrados, com um vértice virado para cima e outro para baixo. Se o átomo metálico se mover entre os planos constituintes da grafite, pode deformar os anéis da maneira conveniente à estrutura do diamante (Fig. 1.2). Um pequeno aglomerado da grafite assim distorcida pode agora mover-se pelo solvente metálico, formando e ligando diamante.

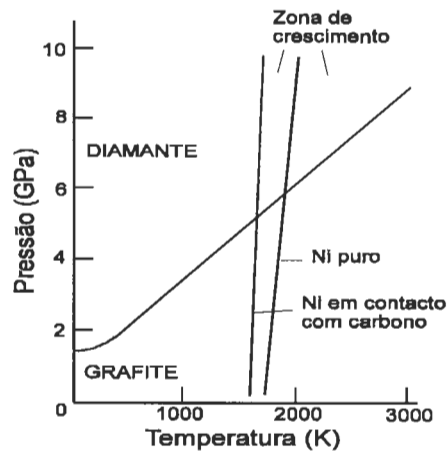
A eficácia de um elemento metálico para se fazer a síntese a uma dada condição de pressão e temperatura depende do valor, àquela condição, de certos parâmetros do elemento, tais como o ponto de fusão, a capacidade de aderir ao material gráfitico de partida, e a estabilidade de carbonetos do metal que eventualmente se formem. Se bem que o mecanismo da síntese do diamante seja bastante mal conhecido (vejam-se os capítulos 11 e 12 de Da-



**Figura 1.2:** (a) Estrutura cristalográfica da grafite (não está à escala: a distância entre os planos superior e inferior é cerca de 4,8 vezes a distância entre vizinhos próximos no mesmo plano). (b) Estrutura cristalográfica do diamante. As hastes indicam as ligações tetraédricas entre vizinhos próximos. (c) A rede do diamante, vista segundo uma direcção próxima de [110]; está realçado um anel hexagonal não-plano remanescente da grafite. (d) A rede do diamante, vista segundo uma direcção próxima de [001], indicando-se um percurso helicoidal  $ABCD A'$ , em que  $A'$  está debaixo de  $A$ . (Adaptada de Davies, 1984.)

vies, 1994), esquematicamente pode ver-se como um processo em três passos: (1) grafitização catalítica do carbono; (2) dissolução do material gráfitico, formando-se uma solução metal-carbono; (3) nucleação e crescimento do diamante. Em qualquer um destes passos, a superfície carbono-metal tem um papel crucial, dada a necessidade de o metal reagir com (ou "molhar") o carbono.

As células de síntese com solvente-catalisador — tomemos como exemplo o níquel — têm tipicamente três camadas: níquel-grafite-níquel. Os pistões



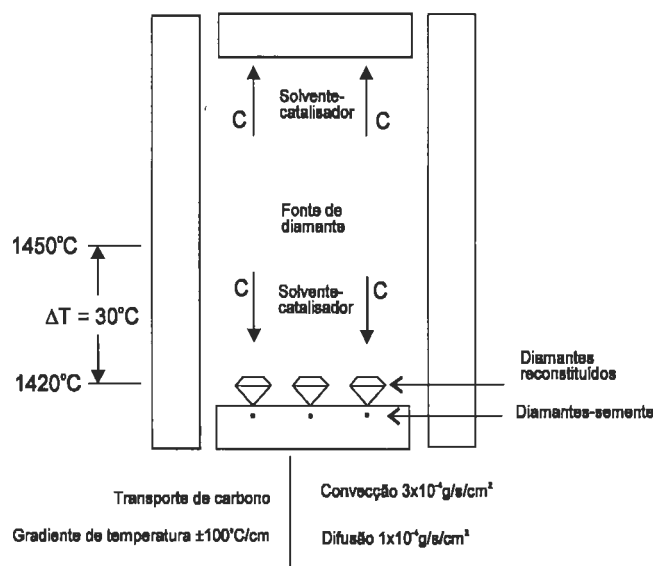
**Figura 1.3:** Diagrama de fase do carbono e linhas de fusão do níquel. A fase líquida do metal situa-se à direita das linhas. A produção de diamante ocorre no lado superior direito do diagrama. (Adaptada de Davies, 1984.)

da prensa funcionam como terminais eléctricos, através dos quais se faz passar uma corrente eléctrica para elevar a temperatura da célula. Uma fina camada de níquel, situada na fronteira com a grafite, funde-se e dissolve a grafite. Os átomos de carbono atravessam este filme e, sendo a pressão apropriada, depositam-se como diamante. Tipicamente, usam-se temperaturas na gama dos 1550-1600°C e pressões de 5-6 GPa — ver Fig. 1.3.

Nesta técnica, tanto se pode partir de substâncias que, contendo carbono, não têm a estrutura do diamante, nomeadamente materiais grafíticos e compostos orgânicos, como se pode partir de moinha de diamante. No primeiro caso, o processo é referido como síntese, mas no segundo caso é mais apropriado falar-se de crescimento ou reconstituição.<sup>3</sup> Como o nome sugere, os diamantes crescidos são geralmente maiores do que os sintetizados (a maior dimensão destes é cerca de 1 mm).

Ao contrário da síntese, em que domina a difusão de carbono através dum filme metálico, na reconstituição o transporte de carbono é determinado por

<sup>3</sup>É comum os termos "síntese" e "crescimento" serem usados folgadoamente quando o contexto impede a confusão de significados.



**Figura 1.4:** Célula de alta pressão para crescimento de diamante. (Adaptada de Burns e Davies, 1992.)

convecção (Fig. 1.4). É estabelecido um gradiente de temperatura entre a fonte de diamante e as sementes; a solubilidade do diamante é maior na zona quente do solvente-catalisador e na zona menos quente, que está supersaturada de carbono, dá-se a cristalização. As semente, que são pequenas pedras (a maior dimensão não excede 0,5 mm) bastante perfeitas, estão presas mecanicamente; o seu espaçamento determina o tamanho do produto final; actuam como uma matriz, cuja orientação cristalográfica determina a do diamante crescido.

### 1.2.3 Distinção entre diamantes naturais e artificiais

As características que estão na base de classificação tipológica (ver Apêndice, Tabela 8.1) fornecem algumas indicações sobre a origem de uma pedra: p. ex., os diamantes sintéticos são quase todos do tipo Ib, a menos que se retire o azoto do ambiente de crescimento. Mas outras características, como a

morfologia e regularidades nas zonas de crescimento, permitem determinar se uma dada pedra é natural ou laboratorial.

O hábito de crescimento depende das condições de pressão e temperatura. As diferentes faces de um cristal crescem a ritmos diferentes; as mais lentas são as de maior densidade de redes fechadas de átomos — no diamante são as faces octaédricas. As faces que crescem mais depressa tendem a chegar ao fim, a esgotar-se, num ponto ou numa aresta, ficando as faces mais lentas a dar a forma ao cristal resultante.

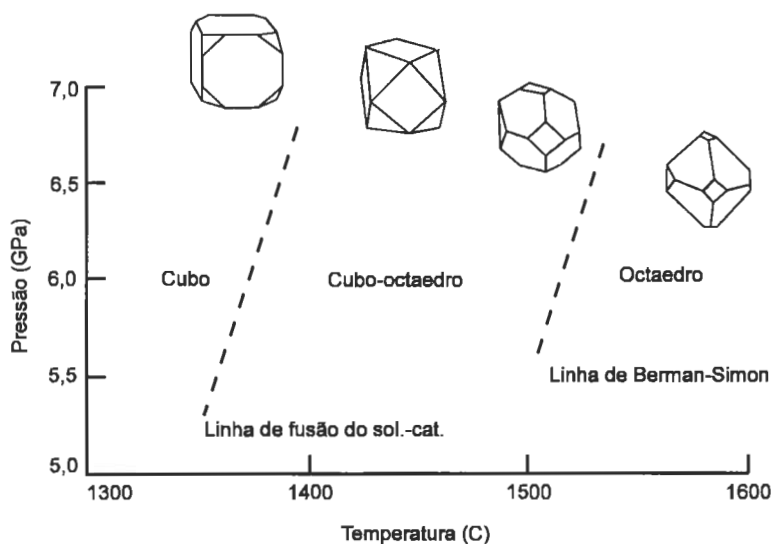
A grande maioria dos diamantes naturais apresentam hábitos de crescimento octaédrico, sendo extremamente raras as faces de crescimento  $\{100\}$ . O crescimento natural de diamantes é feito por adição de nova substância segundo planos paralelos às faces de um octaedro material. A ausência de sectores de crescimento cúbico em diamantes naturais faz com que, através da topografia de catodoluminescência, seja simples distinguir os sintéticos dos naturais dentre diamantes do tipo Ib e IIb.

Para um determinado tipo de célula de alta pressão e um dado tipo de solvente/catalisador, a morfologia do diamante sintetizado pela técnica da reconstituição depende das condições de pressão e temperatura — ver Fig. 1.5. A natureza do solvente-catalisador também é relevante (Kanda *et al*, 1989).

As impurezas também podem ajudar a distinguir: os diamantes naturais podem conter inclusões minerais, mas não contêm as fases metálicas que se observam nos sintéticos. Já estes podem conter minerais (p. ex, a pirofilite, que é usada nas cápsulas de síntese); e os crescidos pela técnica da reconstituição (em que a fonte de carbono é diamante e a pedra produzida é grande), apresentam inclusões do solvente-catalisador. As impurezas de boro e azoto segregam-se em sectores de crescimento diferentes conforme se trate de naturais ou sintéticos. Nas pedras sintetizadas por alta pressão, o teor de azoto é controlado por adição de um recolector de azoto, nomeadamente alumínio, zircónio e titânio; nas obtidas por CVD, a presença deste elemento é doseada através da composição gasosa da câmara de reacção.

Também a luminescência excitada por UV de baixa frequência ou alta





**Figura 1.5:** Hábitos dos diamantes sintéticos em função da pressão e da temperatura. A linha de Berman-Simon é uma curva semiempírica que separa a fase diamante da fase grafite. (Adaptada de Burns e Davies, 1992.)

frequência permite distinguir os sintéticos dos naturais. Estes são mais sensíveis às baixas frequências, ao passo que aqueles são inertes a essa excitação.

#### 1.2.4 Aplicações

Embora seja viável crescer grandes pedras de elevada qualidade, o seu preço pode ser superior ao de uma pedra natural equivalente devido ao elevado período de síntese: para se produzir um diamante de 14 quilates de peso são precisas cerca de 500 horas de tempo de síntese). Por isso em joalheria não se usam diamantes sintéticos.

A grande procura industrial do diamante, porém, deve-se ao facto de ocupar o grau máximo na escala de Mohs; por isso é insubstituível como abrasivo. Para este fim, usam-se pequenos grãos de diamante, que são fáceis de produzir industrialmente. Com efeito, três quartos dos diamantes usados na indústria são sintéticos. Pela sua elevada resistência ao desgaste mecânico,

é usado como revestimento de ferramentas (serras, brocas, etc.).

Outras propriedades ímpares do diamante — inércia química, a mais elevada condutividade térmica de todos os materiais, baixo coeficiente de expansão térmica, transparência desde o infravermelho até ao visível, bom isolador eléctrico (embora possa ser dopado para se tornar semiconductor) — tornam-no útil como sorvedouro de calor em electrónica, janelas e interruptores em optoelectrónica, detectores de radiação, e como meio laser.

### 1.3 O problema do níquel

Uma razão da preferência pelo níquel como solvente-catalisador é que os carbonetos de níquel não são muito estáveis e por isso não competem com a formação de diamante.

O uso de níquel na síntese ou no crescimento de diamantes dá origem a centros ópticos e de EPR que não se observam se, em lugar do níquel, for usado outro metal de transição como solvente-catalisador (nomeadamente ferro, cobalto e manganés).

Também em diamantes naturais se podem, todavia, observar tais centros (porventura não todos). Depois de Gippius *et al* (1983) terem mostrado que se podia fazer aparecer os centros 2,56 eV e 1,40 eV implantando níquel em diamantes naturais — o que evidenciava a relação daqueles centros com níquel —, Collins e Spear (1983), baseados no seu próprio trabalho e no de Wight *et al* (1971), referiram a possibilidade de diamantes naturais conterem níquel opticamente activo. O mesmo foi reiterado uma década mais tarde por Nadolinny e Yelisseyev (1993).

O facto de o quociente entre os raios covalentes Ni/C ser 3/2 levanta a questão de como pode a rede do diamante acomodar um átomo tão grande. Durante muito tempo julgou-se que os metais de transição não podiam existir como impurezas em diamante por a constante de rede ser muito pequena e as ligações serem fortes. Todavia, em todos os outros semicondutores tinham sido detectados metais de transição. Apenas se obtiveram provas de que estes

podiam incorporar a rede do diamante quando este cristal foi sintetizado, primeiro usando como solvente-catalisador Ni-Fe (e Ti-Al como recolectores de azoto) e, mais tarde, o cobalto (Lawson *et al*, 1996).

Aparentemente o sítio do Ni no diamante depende da concentração de azoto: intersticial se for muito baixa, substitucional se for elevada. Um defeito com o níquel num sítio substitucional deve ter simetria  $T_d$ ; estudos teóricos mostraram que, num sítio intersticial, a configuração mais estável corresponde a uma simetria  $C_{3v}$  (Paslovsky e Lowther, 1991).

Os centros devidos ao níquel vão ser analisados detidamente no capítulo 3. Antes disso vamos considerar, no próximo capítulo, as técnicas experimentais de estudo de defeitos pontuais e os modelos respeitantes ao alojamentos de metais de transição em substâncias como o diamante e afins.

# Capítulo 2

## Modelos teóricos e métodos experimentais

---

2.1	Introdução . . . . .	16
2.2	Absorção e Luminescência . . . . .	18
2.2.1	Forma das riscas . . . . .	22
2.2.2	Regras de Selecção . . . . .	23
2.3	Interação entre o centro opticamente activo e a rede vi- brante . . . . .	24
2.3.1	Teoria do acoplamento até à segunda ordem . . . . .	24
2.3.2	Casos particulares de acoplamento . . . . .	32
2.3.3	Efeitos da temperatura . . . . .	40
2.4	Determinação da simetria . . . . .	41
2.4.1	Sistemas de simetria de um defeito . . . . .	44
2.4.2	Cálculo dos desdobramentos por tensão uniaxial . . . . .	45

---

2.4.3	Cálculo dos desdobramentos por campo magnético	46
2.5	Níveis energéticos do ião-impureza . . . . .	48
2.5.1	Terminologia e notação . . . . .	48
2.5.2	O hamiltoniano dum ião-impureza $3d^n$ . . . . .	49
2.5.3	Tipos de modelos . . . . .	51
2.5.4	O modelo de Ludwig e Woodbury . . . . .	54
2.5.5	O modelo da lacuna . . . . .	56
2.6	Outras técnicas experimentais . . . . .	58
2.6.1	Espectroscopia Raman . . . . .	59
2.6.2	EPR e ODMR . . . . .	60
2.7	Montagens experimentais . . . . .	64
2.7.1	Variação da temperatura . . . . .	66
2.7.2	Tensão uniaxial . . . . .	67
2.7.3	Efeito Zeeman . . . . .	67

---

## 2.1 Introdução

O níquel cria no diamante defeitos pontuais, isto é, imperfeições na rede cristalina que se podem circunscrever a uma pequena esfera (onde apenas cabem o átomo-impureza e alguns vizinhos). O estudo experimental deste tipo de defeitos pode fazer-se por vários processos, nomeadamente por técnicas espectroscópicas. Estas consistem em perturbar os sistemas (em geral, irradiando-os com fotões ou electrões) de modo que eles subam para um estado excitado — e analisar a desexcitação. Tal análise pode consistir (i) na caracterização

da radiação emitida na desexcitação, ou (ii) na comparação da radiação incidente com a transmitida ou reflectida (espectroscopia de absorção), ou (iii) na caracterização da reflexão. Neste trabalho privilegiamos a espectroscopia óptica; descrevemos na Sec. 2.2 os fundamentos da absorção e da emissão. Na Sec. 2.3 explanamos os efeitos da interacção entre o electrão opticamente activo e as vibrações da rede, as quais obviamente dependem da temperatura do cristal.

Se àqueles processos ópticos se juntar um campo externo anisotrópico, pode-se determinar a simetria do defeito — Sec. 2.4. O campo perturbador pode ser de natureza eléctrica, magnética ou mecânica (tensão compressiva) e geralmente é unidireccional. A interpretação dos espectros de impurezas é feita recorrendo à teoria de grupos, que permite prever os desdobramentos relativos dos estados, bem como as intensidade relativas das várias transições e para as diferentes polarizações.

Para definir categoricamente o sítio ocupado pelo níquel são necessários estudos, baseados no  $^{13}\text{C}$ , do acoplamento dos carbonos vizinhos da impureza. Contudo, a determinação do spin efectivo permite ajuizar do sítio e do estado de carga da impureza desde que se disponha de modelos teóricos apropriados. Uma descrição pormenorizada destes modelos extravasa o âmbito deste trabalho. Limitar-nos-emos a apresentar, na Sec. 2.5, dois modelos pioneiros que, apesar de terem surgido há já várias décadas, continuam a explicar alguns aspectos do problema que nos ocupa. Um deles, o modelo fenomenológico de Ludwig e Woodbury, é mais aplicável ao caso em que o níquel ocupa um sítio intersticial no diamante; o outro, o modelo da lacuna<sup>1</sup>, é mais adequado ao caso substitucional.

Outras técnicas experimentais, que não aquelas a que recorreremos neste trabalho, são evocadas no capítulo 3, a propósito da descrição dos centros relacionados com Ni. Delas fazemos, na Sec. 2.6, uma breve descrição assim como um resumo das suas virtualidades.

---

<sup>1</sup> Este termo é usada aqui com o significado do inglês "vacancy".

Finalmente, na Sec. 2.7, descrevemos os pormenores das experiências que fizemos para os estudos dos capítulos 4 a 6 deste trabalho.

## 2.2 Absorção e Luminescência

No processo de absorção, um fóton interacciona com um electrão içando-o para um estado de energia superior. A transição pode ser: banda-a-banda (i.e., entre as bandas de valência e de condução); de estados localizados para estados numa banda do cristal; entre níveis de estados localizados; ou a formação de excitações.

O processo inverso (emissão de radiação) designa-se luminescência. Os dois processos estão relacionados pelos coeficientes  $A$  e  $B$  de Einstein. Entre dois níveis energéticos 1 e 2, sendo este superior, com populações  $N_1$  e  $N_2$ , pode haver uma transição do nível 1 para o 2 se o sistema absorver dum campo de radiação de densidade  $\rho$  um quantum de energia  $\hbar\omega_{12}$ ; o número dessas transições por unidade de tempo e de volume é  $B_{12}N_1\rho(\omega_{12})$ . Na presença do mesmo campo radiativo, os átomos no nível 2 são induzidos a transitar para o nível 1 emitindo um quantum de energia  $\hbar\omega_{12}$ ; o número destas transições por unidade de tempo e de volume é  $B_{21}N_2\rho(\omega_{12})$ . Os átomos no nível 2 podem também decair espontaneamente para o nível 1, emitindo a energia  $\hbar\omega_{12}$ ; o número destas transições por unidade de tempo e de volume é  $A_{21}N_2$ . No equilíbrio tem-se

$$B_{12}N_1\rho(\omega_{12}) = A_{21}N_2 + B_{21}N_2\rho(\omega_{12}).$$

Embora a maioria das transições de absorção também possam ocorrer no sentido inverso, os espectros respectivos não são necessariamente simétricos. A diferença deve-se ao facto de, na absorção, a transição ser um acoplamento entre estados localizados preenchidos e uma banda vazia, ao passo que, na emissão, há um acoplamento entre uma banda estreita de estados preenchidos e estados localizados vazios. Assim, em geral, o espectro de emissão é mais estreito que o de absorção. Outro factor é a mistura de estados por

acoplamento electrão-fonão: Por exemplo, no centro H3 do diamante (ver Apêndice, Tabela 8.2), há dois estados excitados cuja diferença em energia é da ordem dum quantum vibracional do centro. Estes estados são misturados por acoplamento electrão-fonão, sendo a mistura diferente para cada nível vibracional. Por consequência, a emissão, que tem origem no estado mais baixo, é diferente da absorção resultante de transições para aqueles estados.

O coeficiente de absorção à frequência  $\omega$ ,  $\kappa(\omega)$ , é definido como a fracção de intensidade (i.e., potência por unidade de área) de luz que é perdida por unidade de comprimento quando a luz de frequência  $\omega$  atravessa o cristal:

$$\kappa(\omega) = -\frac{1}{I(\omega)} \frac{dI(\omega)}{dx}.$$

Para interpretar microscopicamente o processo de absorção (Loudon, 1983; Watts, 1977), consideram-se, numa abordagem simplificada, transições dipolares eléctricas entre estados de energia (eventualmente degenerados) de um gás de baixa densidade de átomos com um único electrão. Supomos que todos os átomos estão inicialmente no estado fundamental, com energia  $E_1$  e degenerescência  $g_1$  e função de onda electrónica  $\psi_1(r)$ . O coeficiente de absorção respeitante a transições para um estado 2 de energia  $E_2$ , degenerescência  $g_2$  e função de onda  $\psi_2$  é, para luz polarizada segundo  $z$ :

$$\kappa(\omega) = \frac{\pi\omega e^2 N g_2 (n^2 + 2)^2}{\epsilon_o \hbar c V g_1 9n} |\langle \psi_2 | z | \psi_1 \rangle|^2 F(\omega). \quad (2.1)$$

Aqui  $N/V$  é a densidade de átomos,  $c$  a velocidade da luz no vazio,  $\epsilon_o$  a permissividade do vazio e  $e$  a carga do electrão. O factor  $(n^2 + 2)^2/9n$  resulta da chamada correcção de Lorentz para o campo local (o campo eléctrico na zona dum defeito é diferente do campo aplicado, longe dela, em virtude da polarização naquela zona ser distinta da do cristal perfeito). A função de forma da risca  $F(\omega)$  está normalizada; mais à frente cuidar-se-á desta função.

A "força de oscilador" para esta transição, que pode ser definida como

$$f_{12} = (E_2 - E_1) \frac{2m g_2}{\hbar^2 g_1} |\langle \psi_2 | z | \psi_1 \rangle|^2, \quad (2.2)$$



( $m$  é a massa do electrão) tem a importante propriedade de  $\sum_j f_{ij} = 1$ , isto é, a absorção total de todas as transições com origem num mesmo estado é constante. Assim, a absorção integrada constitui uma medida da concentração de átomos (ou centros ópticos) que estão no estado  $i$  (vejam-se exemplos em Davies *et al.*, 1992).

Suponha-se agora que se está no estado 2. A probabilidade de desexcitação espontânea por unidade de tempo é (Davies, 1979)

$$\frac{1}{T_{21}} = \frac{(E_2 - E_1)^2 e^2}{2\pi \hbar e^2 m \epsilon_0 c^3} f_{12}, \quad (2.3)$$

(a força de oscilador pode ser usada porque a matriz de transição é hermítica).

Dado que experimentalmente podemos medir o tempo de vida radiativa  $T_{21}$  da luminescência, podemos por conseguinte determinar  $|\langle \psi_2 | z | \psi_1 \rangle|$  e, assim, obter informação sobre as funções de onda.

Se o tempo característico para transferir energia não-radiativamente for  $T_n$ , o tempo total de decaimento vem menor que  $T_{21}$ :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{21}} + \frac{1}{T_n}. \quad (2.4)$$

A probabilidade de decaimento da luminescência  $P = T/T_{21}$  pode tornar-se substancialmente diferente de um, i.e. a luminescência pode ser aniquilada.

As medidas de absorção são particularmente úteis para a determinação absoluta da concentração de defeitos, em contraste com os processos que envolvem a emissão de fotões, pois, podendo ser difíceis de interpretar, dão apenas uma informação semiquantitativa.

A intensidade da luminescência depende da fracção da radiação excitante que é absorvida. Portanto, depende da concentração dos centros ópticos relevantes que vão produzir absorção. Todavia, não se pode inferir que se a luminescência for fraca a concentração é baixa, uma vez que existem mecanismos de transferência não-radiativa de energia. Por exemplo, é sabido que a luminescência dos centros ópticos N3 e H3 (ver Apêndice) pode ser extinta por transferência não-radiativa para o azoto agregado na forma A em diamantes do tipo Ia.

Conforme a natureza da excitação (indicada a seguir entre parêntesis), assim se designa com um prefixo a luminescência: fotoluminescência (luz), catodoluminescência (feixe de electrões), electroluminescência (tensão), etc. A luminescência pode, pois, ser activada por vários mecanismos, dependendo da escolha da perturbação excitadora. Note-se que a taxa de transição da luminescência,  $1/T_{21}$ , é independente do modo como se procedeu à excitação do centro, i.e., a catodoluminescência, a fotoluminescência, a triboluminescência e a electroluminescência fornecem basicamente a mesma informação.

A fotoluminescência é a mais selectiva, no sentido em que permite isolar processos radiativos; por exemplo, pode-se escolher luz que induza transições entre estados de outro defeito que depois transfere energia para o centro fotoluminescente. Deste fenómeno tira partido a técnica conhecida como "excitação da luminescência", que consiste em observar como varia a intensidade de um pico (o que se consegue fixando o comprimento de onda de detecção) enquanto se faz a excitação varrer um intervalo de comprimentos de onda; deste modo podem detectar-se absorções ressonantes com a emissão que está a ser observada.

A catodoluminescência foi e é usada no estudo de diamantes (Davies, 1979), porque promove uma vasta gama de processos extrínsecos e intrínsecos, enquanto na fotoluminescência ficamos restringidos a processos extrínsecos por a radiação ter energia abaixo da banda proibida. A excitação da luminescência feita por um feixe de electrões gera uma concentração elevada de pares electrão-buraco. Tipicamente, um feixe de 50 kV com uma densidade de corrente de  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  gera cerca de  $2 \times 10^{23}$  pares electrão-buraco por  $\text{cm}^3$  e por segundo, numa camada superficial com espessura entre 9 e  $18 \mu\text{m}$ . Uma vez que muitos centros podem capturar um excitão, dando luminescência ao desexcitarem-se, e uma vez que em muitos centros ópticos do diamante o tempo de decaimento luminescente é muito curto (da ordem de 10-50 ns), uma pequena concentração de defeitos pode dar origem a uma catodoluminescência intensa, ao contrário do que se verifica na fotoluminescência. Por isso, alguns centros em diamante foram primeiro detectados

por catodoluminescência.

Tratando-se de uma técnica "superficial", em que a zona excitada tem uma profundidade que é função da tensão aceleradora, permite estudar a variação duma propriedade (p. ex., a tensão interna num filme de CVD) ao longo duma direcção, e fazer topografia de sectores de crescimento (Burns e Davies, 1992); é adequada para estudar diamantes que sofreram implantação iónica, já que também esta se restringe a camadas superficiais (Clark *et al*, 1992) .

### 2.2.1 Forma das riscas

As riscas de absorção ou emissão têm uma largura resultante de vários mecanismos (Loudon, 1983). Estes processos de alargamento podem dividir-se em duas categorias; a uma está associada a forma lorentziana,

$$F_L(\omega) = \frac{\gamma/\pi}{(\omega - \omega_o)^2 + \gamma^2},$$

( $2\gamma$  é a largura a meia altura) e à outra a forma gaussiana,

$$F_G(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\delta^2}} \exp \left[ -\frac{(\omega - \omega_o)^2}{2\delta^2} \right].$$

(sendo  $\delta^{-2} = -8\ln(2\gamma^2)$ ). A primeira é a dos mecanismos homogéneos, assim chamados por todos os átomos serem semelhantes na medida em que não se pode associar experimentalmente uma determinada frequência a um determinado grupo de átomos. A largura resulta do tempo de vida radiativo, ou seja, do intervalo de tempo finito em que o estado atómico não está perturbado, em conformidade com o princípio de incerteza de Heisenberg.

A outra categoria agrupa os mecanismos, ditos heterogéneos, que têm que ver com a distribuição estatística de um dos parâmetros que determinam a frequência da transição. Estão nesta categoria o alargamento por efeito Doppler e, nos sólidos, por tensões locais (p. ex., as criadas pela impureza azoto no diamante) que podem produzir desvios na frequência de transição.

No caso mais geral, a forma da linha resulta da contribuição de vários mecanismos e a largura resultante é a convolução das várias funções de forma. Se as fontes de alargamento levarem a formas lorentzianas, a forma resultante é também lorentziana com uma largura igual à soma das larguras. Se se tratar de gaussianas, a resultante é também gaussiana, mas o quadrado da largura resultante é a soma dos quadrados das larguras componentes. No caso de se ter uma fonte lorentziana e outra gaussiana, o resultado é uma forma intermédia conhecida por função de Voigt, que não tem uma expressão analítica simples.

Um estudo de linhas de zero-fonões em diamante (Davies, 1970) mostrou que uma forma frequente a baixas temperaturas é descrita por

$$F(\omega) = A/[(\omega - \omega_0)^2 + B^2]^2, \quad (2.5)$$

que se assemelha a uma função de Voigt em que a componente lorentziana tem metade do peso da gaussiana.

### 2.2.2 Regras de Selecção

O campo radiativo interage com átomos ou defeitos através dos momentos dipolares eléctricos e magnético (os efeitos de momentos de ordem superior são em geral desprezáveis). É a forma destes operadores que dá as regras de selecção. As probabilidades de transição são proporcionais a elementos de matriz; quando estes são nulos por razões de simetria, as transições são proibidas.

A regra mais importante para que uma transição seja permitida resulta da simetria de inversão. O momento dipolar eléctrico liga estados de paridade oposta, ao passo que o momento dipolar magnético liga estados da mesma paridade.

Considerando a Eq. (2.1) vê-se que a absorção só pode dar-se se a representação irreductível à qual pertence  $z$  estiver contida no produto das representações dos estados final e inicial.

As regras de selecção relativas à simetria octaédrica do diamante proíbem a absorção associada a modos ópticos de vibração (Lax e Burstein, 1955). As bandas de absorção intrínseca na região de frequências superiores à linha Raman são devidas a processos de dois fonões que estão relacionados com termos de segunda ordem do momento eléctrico.

## 2.3 Interacção entre o centro opticamente activo e a rede vibrante

Com excepção da emissão da orla da banda e da banda luminescente *A*, todas as bandas de luminescência em diamante estão associadas a centros vibrónicos. Os níveis de energia destes centros estão situados na banda proibida do diamante. Um processo de absorção dá origem a uma linha de zero-fonões (LZF) muito estreita (tipicamente a largura é da ordem de 1 meV) e a uma banda a energias superiores; um processo de emissão é semelhante, situando-se a banda a energias inferiores à LZF. No modelo da Sec. 2.2, os átomos eram considerados isolados, formando um gás. Nos gases, as linhas são muito estreitas porque são determinadas pelo tempo de vida e pelo efeito Doppler, enquanto nos sólidos temos em geral bandas espectrais mais ou menos largas. Este alargamento das bandas deve-se à interacção entre as vibrações da rede e os estados electrónicos das impurezas.

### 2.3.1 Teoria do acoplamento até à segunda ordem

O centro faz parte duma rede que sofre distorções estáticas e dinâmicas.<sup>2</sup> Simplificamos supondo que o centro é um átomo-impureza e que os átomos da rede estão a vibrar harmonicamente em torno de posições de equilíbrio. Assim, o átomo-impureza está sujeito a um campo electrostático, produzido pela rede "congelada" na configuração de equilíbrio, e a um campo dinâmico,

---

<sup>2</sup>Esta resenha baseia-se em Fitchen (1968), Imbusch (1978), Keil (1965), Maradudin (1966), Pryce (1966), Rebane (1970) e Watts (1977).

gerado pelas vibrações, que perturba os níveis de energia electrónicos determinados pelo campo estático. Uma vez que os electrões do átomo-impureza se movem mais depressa que os núcleos da rede, os estados electrónicos estão constantemente a ajustar-se ao campo cristalino. Assim, primeiro acham-se os estados vibracionais e depois determinam-se os estados electrónicos da impureza tomando como parâmetros ajustáveis as distâncias aos átomos da rede vizinhos. Esta é a aproximação adiabática de Born-Oppenheimer (Born e Huang, 1954). O hamiltoniano do sistema impureza-rede é dado por  $H = H_R + H_I + H_C$ , em que  $H_R$  é o termo que descreve a rede,  $H_I$  é o termo do átomo-impureza quando livre, e  $H_C$  é a energia de interacção (acoplamento) entre o átomo-impureza e o campo cristalino da rede. Na aproximação adiabática, os movimentos dos electrões podem ser tratados separadamente dos movimentos dos núcleos. As funções próprias de  $H$ , as chamadas funções de onda vibrónicas, são da forma

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}),$$

onde  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{R}$  representam respectivamente as coordenadas electrónicas e nucleares. A função de onda electrónica  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  é a solução de

$$H\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = V(\mathbf{R})\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

quando se consideram os núcleos infinitamente pesados. Na prática, porém, usam-se funções de onda electrónicas  $\phi(\mathbf{r})$  que não dependem de  $\mathbf{R}$ , como se verá adiante. Os núcleos movem-se (lentamente em comparação com os electrões) no potencial efectivo dos electrões,  $V(\mathbf{R})$ , ou seja, o seu movimento depende do estado electrónico. Os estados vibracionais dos núcleos,  $\chi(\mathbf{R})$ , são funções próprias do hamiltoniano  $H_A$  que resulta de se substituir o termo da energia potencial em  $H_R$  pelo potencial adiabático  $V(\mathbf{R})$ . Considera-se um aglomerado formado apenas pelo átomo-impureza e por átomos da rede vizinhos próximos e só se têm em conta os modos normais deste aglomerado, descritos por coordenadas normais  $Q_i$  — é o chamado modelo das coordenadas de configuração. Cada modo contribui para a energia vibracional com

um termo  $\epsilon_{n_i}$  dado por

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M_i} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} M_i \omega_i^2 \right] \varphi_{n_i}(Q_i) = \epsilon_{n_i} \varphi_{n_i}(Q_i),$$

sendo  $M_i$  e  $\omega_i$  a massa e a frequência do modo  $i$ ,  $\varphi_i$  funções de oscilador harmónico e  $n_i$  o respectivo número quântico. O hamiltoniano de acoplamento,  $H_C$ , pode ser expandido em termos das coordenadas normais:

$$H_C = U^0(\mathbf{r}) + \sum_i U_i^{(1)}(\mathbf{r}) Q_i + \sum_{i,j} U_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}) Q_i Q_j + \dots \quad (2.6)$$

As duas primeiras parcelas de (2.6) representam o acoplamento linear e descrevem a variação de energia do sistema resultante de desvios nas posições de equilíbrio dos núcleos em volta da impureza. A terceira parcela descreve o acoplamento quadrático; quando  $i = j$ , indica alterações das frequências da rede provocadas pela transição electrónica; os termos cruzados ( $i \neq j$ ) representam a interacção entre modos normais independentes. Adiante se tratará com pormenor dos efeitos dos dois tipos de acoplamento. Por ora basta referir que não teremos de lidar com os problemas que trazem os termos cruzados, já que estes são desprezáveis nas situações que nos importam; por outras palavras, sempre que usarmos a Eq. (2.6), subentendemos que  $i = j$ . O hamiltoniano  $H_I + U^0(\mathbf{r})$  descreve o átomo-impureza no campo cristalino médio; designamos  $\phi(\mathbf{r})$  os seus estados próprio, que supomos não terem degenerescência orbital. Esta suposição permite desprezar efeitos de Jahn-Teller. Segundo o teorema de Jahn-Teller, quando um estado electrónico é degenerado numa dada simetria, a configuração da rede tende a alterar-se de modo a baixar a simetria, levantando a degenerescência. Este efeito dá origem a complexos acoplamentos vibrónicos.<sup>3</sup> Dado que pretendemos descrever transições<sup>4</sup> entre um estado fundamental  $f$  e um estado excitado

<sup>3</sup>Lembremos o comentário (van Vleck, 1939, citado por Low, 1960) de que "o efeito Jahn-Teller tem o mérito de desaparecer quando não é necessário".

<sup>4</sup>Embora não seja sempre necessário explicitar o tipo de transição, estaremos quase sempre a pensar em processos de absorção, a menos que se indique o contrário.

$e$ , e uma vez que certas grandezas — nomeadamente as funções de onda e os respectivos valores próprios, os potenciais adiabáticos e as coordenadas de configuração — dependem do estado do sistema, devemos discriminá-las com um índice  $f$  ou  $e$ . Contudo, simplifica-se bastante se se tomar como referência o estado fundamental. Isto quer dizer várias coisas: que o mínimo do potencial adiabático do estado fundamental é tomado como zero; que, no caso das coordenadas normais, só se consideram as do estado fundamental — e, por isso, não virão afectadas daqueles índices —; finalmente, que o hamiltoniano do estado excitado se escreve como a soma do hamiltoniano do estado fundamental (de que se retiram os termos da energia estática da rede) com termos de desvio. Assim, escreve-se o potencial adiabático do estado fundamental como

$$V^f = \sum_i \frac{1}{2} M_i (\omega_i^f)^2. \quad (2.7)$$

Consequentemente,

$$H_A^f = \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2M_i} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + V^f \right] \chi_{n^f}^f(\mathbf{R}) = E_{n^f}^f \chi_{n^f}^f(\mathbf{R}). \quad (2.8)$$

As soluções da Eq. (2.8) são dadas por

$$\chi_{n^f}^f(\mathbf{R}) = \prod_i \varphi_{n_i^f}^f(Q_i) \quad (2.9)$$

e os valores próprios de  $\varphi_{n_i^f}^f$  são

$$\epsilon_{n^f}^f = \left( n^f + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i^f. \quad (2.10)$$

Considerando apenas os três primeiros termos na Eq. (2.6), e definindo os seguintes elementos de matriz

$$A_i \equiv \langle \phi^e | U_i^{(1)} | \phi^e \rangle, \quad \langle \phi^e | U_{ii}^{(2)} | \phi^e \rangle \equiv \frac{1}{2} M_i \left[ (\omega_i^e)^2 - (\omega_i^f)^2 \right],$$

o potencial adiabático do estado excitado vem:

$$V^e = E_{fe} + \sum_i A_i Q_i + \frac{1}{2} \sum_i M_i (\omega_i^e)^2 Q_i^2. \quad (2.11)$$



Donde,

$$H_A^e = \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2M_i} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + V^e \right] \chi_{n^e}^e(\mathbf{R}) = E_{n^e}^e \chi_{n^e}^e(\mathbf{R}). \quad (2.12)$$

A solução de (2.12) é

$$\chi_{n^e}^e(\mathbf{R}) = \prod_i \varphi_{n_i^e}^e(Q_i). \quad (2.13)$$

e os valores próprios de  $\varphi_{n_i^e}^e$  são

$$\epsilon_{n^e}^e = E_{fe} + A_i^2 \hbar \omega_i^e + \left( n^e + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i^e. \quad (2.14)$$

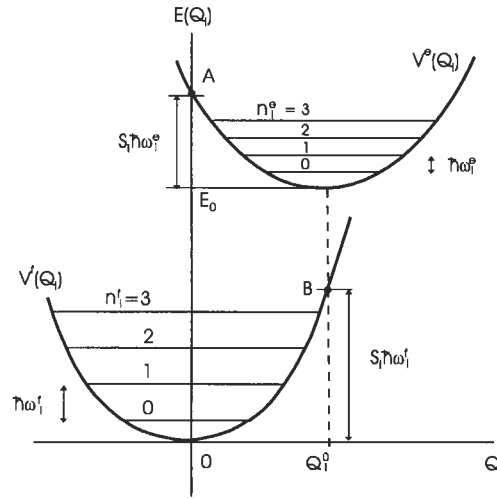
É conveniente dar outra forma à Eq. (2.11), para facilitar a sua representação. Se considerarmos apenas o modo  $i$ , é fácil ver que o mínimo de  $V^e(Q_i)$  ocorre a  $Q_i^0 = -A_i/M_i (\omega_i^e)^2$ . Então, reescrevemos  $V^e$  na forma

$$V^e = E_{fe} - \sum_i \frac{A_i^2}{2M_i (\omega_i^e)^2} + \frac{1}{2} \sum_i M_i (\omega_i^e)^2 (Q_i - Q_i^0)^2 \quad (2.15)$$

Podem ver-se na Fig. 2.1 os dois potenciais adiabáticos, Eqs. (2.7) e (2.11), e os níveis de energia vibracionais, Eqs. (2.10) e (2.14), representados no diagrama de coordenadas de configuração para um modo  $i$ . O mínimo do estado excitado está deslocado: horizontalmente, de  $Q_i^0 = A_i/M_i \omega_i^e{}^2$  em relação à origem; e verticalmente, de

$$\frac{1}{2} (Q_i^0)^2 M_i (\omega_i^e)^2 = \frac{A_i^2}{2M_i \omega_i^e} = S_i \hbar \omega_i^e$$

em relação ao que seria a energia da transição se a rede mantivesse, rigidamente, a configuração de equilíbrio do estado fundamental. O parâmetro  $Q_i^0$  mede a intensidade da interacção linear entre o electrão e a rede — ou melhor, o seu modo  $i$ . Todavia, para caracterizar a intensidade usa-se antes o parâmetro adimensional  $S_i$ , conhecido como factor de Huang-Rhys. Note-se que, devido ao acoplamento quadrático, as parábolas são diferentes por as frequências serem diferentes; o mesmo acontece com as separação entre os níveis vibrónicos. Durante a transição electrónica os átomos da rede não ajustam a suas posições, i.e., as transições dão-se a um valor fixo de  $Q_i$  —



**Figura 2.1:** Diagrama das coordenadas de configuração para acoplamento quadrático a um modo  $i$ .  $E_0 = E_{fe} - S_i \hbar \omega_i^e$ .

é o princípio de Franck-Condon. Assim, de acordo com este princípio, a absorção de um fóton corresponde à transição entre o mínimo de  $V^f$  para o ponto  $A$  na Fig. 2.1; a emissão de um fóton corresponde à transição do mínimo de  $V^e$  para o ponto  $B$ , seguindo-se a relaxação para o mínimo de  $V^f$  por emissão de fonões. Os espectros respectivos, porém, não consistem de uma única risca, mas sim de uma banda resultante de todas as possíveis transições vibracionais.

### A Função de Forma da Linha

De um modo geral, as transições electrónicas dão origem a bandas largas de múltiplos fonões e também a finas linhas de zero-fonões (LZFs), i.e., aquelas em que  $n^f = n^e$ . As intensidades relativas são determinadas pela intensidade do acoplamento electrão-rede, como se verá abaixo. A probabilidade duma transição óptica no defeito é proporcional ao quadrado do elemento de matriz dipolar eléctrico; como este operador não actua sobre os estados vibracionais, tem-se, nas aproximações adiabática e de Condon,  $\langle \chi_{n^e}^e(Q) | \chi_{n^f}^f(Q) \rangle \langle \phi^e | \mathbf{r} | \phi^f \rangle$ . Em geral um fonão pode estar acoplado a uma

transição electrónica, cujo operador se transforma como a representação irreductível  $\Gamma$ , se  $\Gamma_f \times \Gamma \times \Gamma_e$  contiver uma representação irreductível pertencente à redução do grupo espacial do fonão ao grupo pontual do defeito. A forma da linha é determinada pelo integral de sobreposição vibracional, ou seja, a probabilidade de transição normalizada ou função de forma normalizada<sup>5</sup> é  $|\langle \chi_{n^e}^e(Q) | \chi_{n^f}^f(Q) \rangle|^2$ . À temperatura do zero absoluto, só os níveis  $n_i^f = 0$  estão ocupados, mas, a uma temperatura finita, outros níveis podem ser povoados termicamente. A forma da linha é então determinada fazendo uma média térmica sobre o estado fundamental. A função de forma normalizada de uma transição electrónica entre os estados  $f$  e  $e$  vem então:

$$F_{fe}(E) = \sum_{n^f} P_m \sum_{n^e} |\langle \chi_{n^e}^e | \chi_{n^f}^f \rangle|^2 \delta(\epsilon_{n^e}^e - \epsilon_{n^f}^f - E) \quad (2.16)$$

$$= \overline{\left[ \sum_{n^e} |\langle \chi_{n^e}^e | \chi_{n^f}^f \rangle|^2 \delta(\epsilon_{n^e}^e - \epsilon_{n^f}^f - E) \right]_{n^f}}, \quad (2.17)$$

onde  $P_m$  é a probabilidade (estatística de Boltzmann) de o nível vibracional  $n^f$  estar ocupado,  $\overline{[\dots]}_{n^f}$  é uma média térmica sobre o estado fundamental e  $\delta$  é a função de Dirac. Considerando as Eqs. (2.9) e (2.13), a representação espectral da função  $\delta$ ,

$$\delta(E - E') = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp\left[-\frac{it}{\hbar}(E - E')\right], \quad (2.18)$$

e o facto de

$$\begin{aligned} \overline{[f(\{n_i\})]_n} &= \prod_i \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right) \right] \times \sum_{n_i} \exp\left(-\frac{\epsilon_{n_i}}{k_B T}\right) \times f(\{n_i\}) \\ &= \prod_i \overline{[f(\{n_i\})]_{n_i}}, \end{aligned}$$

pode-se reescrever a função de forma como

$$F_{fe}(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp\left[-\frac{it}{\hbar}(E - E_{fe})\right] \prod_i \mathcal{F}_i(t) \quad (2.19)$$

<sup>5</sup>Usaremos indistintamente as duas designações.

onde

$$\mathcal{F}_i(t) = \overline{\left[ \left| \langle \chi_{n_i^e}^e | \chi_{n_i^f}^f \rangle \right|^2 \times \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \left( \epsilon_{n_i^f}^f - \epsilon_{n_i^e}^e \right) \right) \right]}_{n_i}$$

é a transformada de Fourier da função de forma no caso em que só o modo  $i$  está presente. Por conseguinte, determinando a função de forma individual de cada modo, obtém-se a função de forma total achando a transformada inversa do produto das transformadas de cada modo. Em alternativa, recorrendo ao teorema da convolução,<sup>6</sup> podemos escrever a expressão (2.19) na forma de uma convolução de  $N$  funções, tantas quanto o número de modos:

$$F_{fe}(E) = \int \cdots \int F_{fe}^{(1)}(E_1) F_{fe}^{(2)}(E_2 - E_1) \cdots F_{fe}^{(N)}(E - E_{N-1}) dE_1 \cdots dE_{N-1}, \quad (2.20)$$

sendo  $F_{fe}^{(i)}(E)$  a função de forma relativa ao modo  $i$ . As funções de forma, sendo probabilidades de transição, têm de ser multiplicadas pela frequência para se obter o coeficiente de absorção, ou pelo cubo da frequência para reproduzir um espectro de emissão — cf. Eqs. (2.1) e (2.3). Considerando de novo a Eq. (2.17), é fácil percebermos que os espectros teriam uma forma nunca observada: um conjunto de picos igualmente espaçados. Como se verá nas secções seguintes, à medida que consideramos mais modos a diferentes frequências, o espaçamento médio entre as funções delta vai-se estreitando até não ser resolúvel pelo espectrómetro. Com efeito, o espectrómetro sintonizado para uma dada frequência  $\omega$  deixa passar uma banda de frequências  $[\omega - \frac{1}{2}\Delta\omega, \omega + \frac{1}{2}\Delta\omega]$ , pelo que a sua resposta é a convolução duma função delta com uma onda quadrada — ou melhor, com uma gaussiana — de largura  $\Delta\omega$ . Além deste efeito, há outras fontes de alargamento que deixámos de lado ao fazermos a aproximação adiabática e ao tomarmos apenas termos harmónicos nos potenciais adiabáticos.

---

<sup>6</sup>Segundo o qual a transformada inversa do produto das transformadas de Fourier de duas funções é igual à convolução das duas funções,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt F G \exp(-itx) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(y) f(x - y) dy.$$

### 2.3.2 Casos particulares de acoplamento

Seguidamente vamos ver qual é a forma dos espectros em alguns casos particulares da teoria do acoplamento quadrático que acabamos de expor: o acoplamento linear a um modo, à temperatura do zero absoluto e a uma temperatura finita; o acoplamento linear a vários modos a 0 K e a  $T > 0$  K; e o acoplamento quadrático puro a um modo.

#### Acoplamento linear a um modo

O modelo mais elementar de acoplamento obtém-se fazendo duas simplificações. A primeira consiste em reter apenas os dois primeiros termos em (2.6). Isto equivale a considerar  $\omega^f = \omega^e$ ; conseqüentemente, as parábolas da Fig. 2.1 têm a mesma abertura e a separação entre os níveis vibrónicos é a mesma nos dois estados. A outra consiste em supor que apenas uma coordenada é suficiente para descrever as vibrações da rede em torno do átomo-impureza. Em muitos casos, esta coordenada é a do modo totalmente simétrico, dito "respiratório" ou radial, à frequência  $\omega$ . Com efeito, se  $\phi$  pertencer à representação unidimensional  $\Gamma$  (o spin não está contemplado) do grupo pontual do defeito, a correcção de primeira ordem à energia  $\epsilon_i$  de um modo  $Q_i$  é  $A_i Q_i \equiv \langle \phi | U_i^{(1)} | \phi \rangle Q_i$ , só é não-nula se o elemento de matriz se transformar como a representação totalmente simétrica; para isso,  $U_i^{(1)}$  tem de se transformar como a representação  $\Gamma_i$  contida em  $\Gamma \times \Gamma$ , ou seja, a representação totalmente simétrica  $\Gamma_1$ . Portanto, basta considerar o modo respiratório. Por outro lado, uma vez que cada termo do hamiltoniano tem de ser invariante sob uma transformação de simetria que actua sobre as coordenadas  $\mathbf{r}$  e  $Q$  (ou  $\mathbf{R}$ ),  $U_i^{(1)}$  e  $Q_i$  têm de pertencer à mesma representação irreductível. Conseqüentemente, nas expressões da Sec. 2.3.1 ignoramos o índice dos modos. Os potenciais adiabáticos dos dois estados são:

$$\begin{aligned} V^f &= \frac{1}{2} A Q^2, \\ V^e &= E_0 + \frac{1}{2} A (Q - Q^0)^2. \end{aligned}$$

Os níveis vibrónicos são, fazendo  $n^f = m$  e  $n^e = n$ :

$$\begin{aligned} E_m^f = \epsilon_m^f &= (m + \frac{1}{2})\hbar\omega, \\ E_n^e = \epsilon_n^e &= E_0 + (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \end{aligned}$$

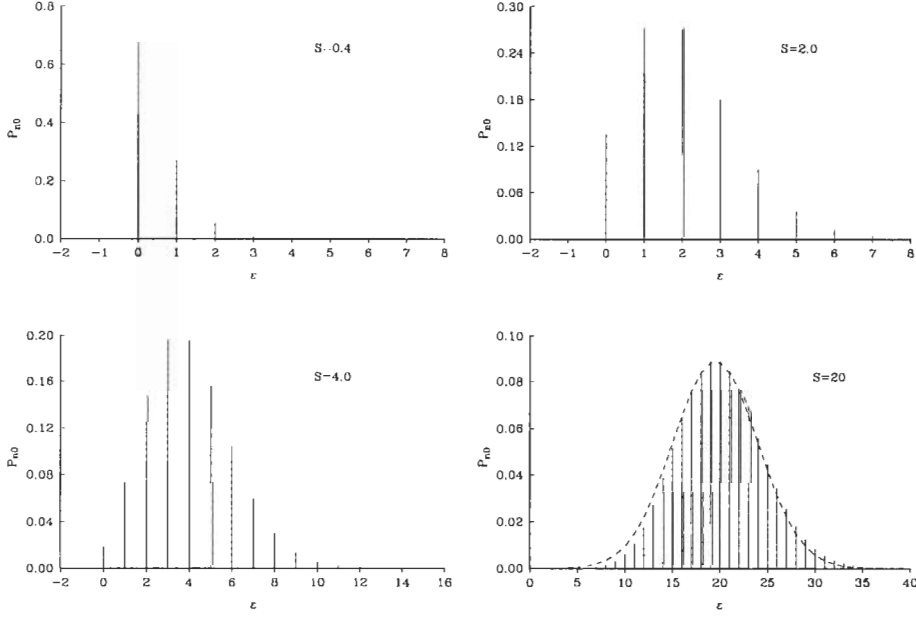
Mostra-se que a probabilidade de transição é dada por

$$P_{nm} = e^{-S} \frac{m!}{n!} S^{n-m} [L_m^{n-m}(S)]^2, \quad (2.21)$$

onde as funções  $L$  são polinómios de Laguerre. Quando  $n = m = 0$ ,  $P = e^{-S}$ ; isto significa que  $e^{-S}$  é a fracção de intensidade contida na linha de zero-fonões. À temperatura do zero absoluto, só o nível  $m = 0$  está ocupado; sendo  $L_0^n(S) = 1$ , tem-se

$$P_{n0} = \frac{S^n}{n!} e^{-S} \quad \text{a } T = 0 \text{ K.} \quad (2.22)$$

As intensidades relativas da LZF e das bandas de múltiplos fonões são determinadas pela intensidade do acoplamento electrão-rede. No acoplamento forte — de que é exemplo o centro  $F$  (electrão ligado à lacuna de um ião negativo num metal alcalino) —,  $S$  é grande e o desvio lateral das parábolas também; assim, as funções  $\chi_0^f$  e  $\chi_0^e$  não se sobrepõem apreciavelmente e não há LZF: toda a intensidade está na banda larga. No acoplamento fraco — caso de impurezas de metal de transição — a intensidade está praticamente toda na LZF. O espectro de absorção descrito pela Eq. (2.22) é uma série de linhas com energias  $\hbar\omega_{0n} = E_0 + n\hbar\omega$ . Na Fig. 2.2 representam-se espectros hipotéticos, à temperatura de zero absoluto, para diferentes intensidades de acoplamento, indicadas pelo factor de Huang-Rhys. O máximo de intensidade ocorre quando  $n \approx S$ ; assim, o número inteiro mais próximo do factor de Huang-Rhys dá o número mais provável de fonões que participam na transição. À medida que  $S$  aumenta, a LZF vai definhando; quando o acoplamento é forte, a forma do espectro tende para uma gaussiana. Para temperaturas  $T > 0 \text{ K}$ , os níveis com  $m > 0$  passam a estar povoados e, como se deduz da Eq. (2.21), surgem linhas a energias inferiores à da LZF.



**Figura 2.2:** Probabilidade de transição entre os estados  $\chi_0^f$  e  $\chi_n^e$ , à temperatura do zero absoluto, para diferentes intensidades de acoplamento vibrónico, indicadas pelo factor de Huang-Rhys. No exemplo de acoplamento forte, representa-se para comparação uma envolvente gaussiana. O parâmetro adimensional  $\epsilon$  é definido como  $(\hbar\omega_{0n} - E_0)/\hbar\omega$ .

Designando  $p = n - m$  a variação líquida do nível vibracional, ou seja, o número de quanta vibracionais que são excitados na transição, o espectro é uma série de riscas com energias

$$E_p = E_0 + p\hbar\omega,$$

cuja intensidade normalizada é dada por

$$P_p = \exp\left[\frac{p\hbar\omega}{2k_B T} - S \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right] J_p\left[S \operatorname{csch}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right], \quad (2.23)$$

onde  $J_p$  é a função de Bessel de primeira espécie com argumento imaginário. Quando não é possível discriminar as componentes de uma série de riscas, como acontece por exemplo quando o acoplamento é forte, é conveniente descrever a forma da linha em termos de momentos, nomeadamente os três

primeiros:

$$\begin{aligned} M_0 &= \sum_{p=-\infty}^{\infty} P_p = 1 \\ M_1 &= \sum_{p=-\infty}^{\infty} P_p E_p = E_0 \pm S\hbar\omega = \bar{E} \\ M_2 &= \sum_{p=-\infty}^{\infty} P_p (E_p - \bar{E})^2 = S(\hbar\omega)^2 \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \end{aligned}$$

O sinal mais refere-se à absorção e o sinal menos à emissão.

### Acoplamento linear a $N$ modos

Agora a única simplificação que fazemos nas expressões da Sec. 2.3.1 é a de considerar as frequências iguais ( $\omega^f = \omega^e$ ). Suponhamos que há  $N$  modos. A intensidade do acoplamento a cada modo é dada por  $S_i$  e a probabilidade  $P_{p_i}$  de, no modo  $i$ , serem excitados  $p_i$  quanta é dada por uma expressão análoga à Eq. (2.23). A probabilidade dum a transição em que sejam excitados  $p_i$  quanta por cada um dos  $N$  modos vem

$$P_{p_1 \dots p_N} = \prod_i^N P_{p_i}.$$

Esta transição ocorre à energia

$$E = E_0 + \sum_i^N p_i \hbar\omega_i.$$

A LZF surge a  $E = E_0$  e a sua intensidade é

$$P_0(T) = \prod_k^N \exp \left[ -S_k \coth \left( \frac{\hbar\omega_k}{2k_B T} \right) \right] J_0 \left[ S_k \operatorname{csch} \left( \frac{\hbar\omega_k}{2k_B T} \right) \right].$$

Quando os modos são degenerados ( $\omega_k = \omega$ ), vem, a  $T = 0$  K, usando o índice  $t$  para designar o número total de fonões excitados,

$$P_t = \frac{S^t e^{-S}}{t!}.$$



onde  $S = \sum_i^N S_i$ . Vemos assim que o acoplamento fraco a muitos modos degenerados resulta na mesma função de forma que o acoplamento forte a um único modo com a mesma frequência. Suponhamos agora que o número de modos é muito elevado, de maneira que podemos considerar uma distribuição contínua entre zero e a frequência de corte  $\omega_c$ . À temperatura do zero absoluto, a probabilidade duma transição excitar um único fonão de energia  $\hbar\omega$  é — cf. Eqs. (2.17) e (2.22):

$$P_1(\omega) = \sum_{i=1}^N S_i e^{-S} \delta(\omega - \omega_i),$$

onde  $S \equiv \sum_{i=1}^N S_i$ . A probabilidade de excitar  $n$  fonões de uma energia tal que  $\omega = \sum_{i=1}^n \omega_i$  vem — cf. Eq. (2.20):

$$P_n(\omega) = \frac{1}{n!} \int_0^{\omega_M} P_1(\omega_1) d\omega_1 \cdots \int_0^{\omega_c} P_1(\omega_n) d\omega_n \delta(\omega - \omega_1 - \cdots - \omega_n) \delta\omega_n. \quad (2.24)$$

Portanto, a probabilidade da transição que envolve  $n$  fonões é proporcional à  $n$ -ésima convolução da probabilidade de transição de um fonão com ela mesma:

$$P_n(\omega) \propto \int P_{n-1}(\omega - \omega') P_1(\omega') d\omega'. \quad (2.25)$$

A probabilidade total da absorção à energia  $E = E_0 + \hbar\omega$  é

$$P(E) = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(E),$$

em que as componentes  $P_{(n)}(E)$  satisfazem as seguintes condições ( $T = 0$  K):

$$\left. \begin{aligned} \int_0^{\infty} P(E) dE &= 1, \\ \int_0^{\infty} P_{(0)}(E) dE &= e^{-S}, \\ \int_0^{\infty} P_{(n)}(E) dE &= \frac{S^n}{n!} e^{-S}. \end{aligned} \right\} \quad (2.26)$$

Desta maneira, conhecendo o factor de Huang-Rhys e a função de forma da banda de um-fonão, podemos calcular a forma de toda a banda vibrónica. Quando a temperatura é diferente de zero, a probabilidade duma transição em que é criado um fonão de frequência  $\omega$  é

$$P_1(\omega) \propto e^{-S} [n_{BE}(\omega) + 1] g(\omega) / \omega, \quad (2.27)$$

onde  $n_{BE} = \left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1\right) \right]^{-1}$  é o factor de Bose-Einstein,  $g(\omega)$  é a densidade de fonões e o factor de Huang-Rhys é dado por

$$S \propto \int_0^{\omega_M} d\omega [2n_{BE}(\omega) + 1] g(\omega)/\omega, \quad (2.28)$$

### Acoplamento quadrático puro

No modelo de acoplamento linear consideramos apenas os modos tais que os potenciais adiabáticos dos estados fundamental e excitado diferem apenas de uma constante mais um termo linear no deslocamento do modo. Vamos agora supor que este termo linear é nulo; é o que acontece, por razões de simetria, com os modos ímpares quando o sítio da impureza possui centro de inversão. Considerando apenas um modo, os potenciais adiabáticos obtêm-se das Eqs. (2.7) e (2.11) ignorando o índice  $i$  e os somatórios e fazendo  $A_i = 0$ . Procedendo analogamente, chega-se às funções próprias a partir das Eqs. (2.9) e (2.13) e aos valores próprios a partir das Eqs. (2.10) e (2.14).

**Um Modo Quadrático,  $T = 0\text{ K}$**  A função de forma pode escrever-se como um integral de Fourier que, à temperatura do zero absoluto, fica:

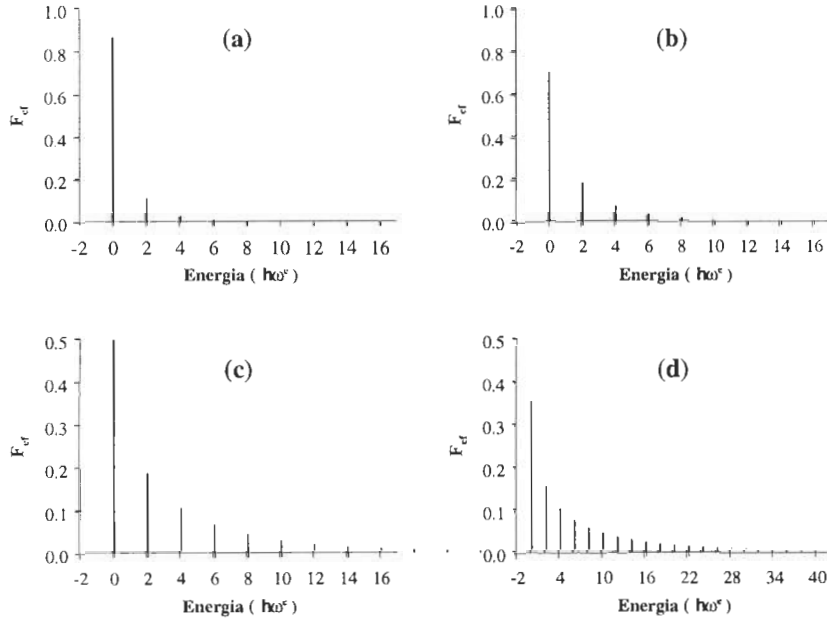
$$F_{ef} = \frac{(\omega^e \omega^f)^{1/2}}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(-i\omega t) \left[ \omega_+^2 - \omega_-^2 \exp(2i\omega^e t) \right]^{-1/2}.$$

Expandindo a expressão dentro de parêntesis rectos numa série de potências em  $\exp(2i\omega^e t)$  e usando a Eq. (2.18), a função de forma vem:

$$F_{ef} = \frac{2(\omega^e \omega^f)^{1/2}}{\omega^f + \omega^e} \sum_{l=0}^{\infty} \delta(2l\omega^e - \omega) \frac{(2l)!}{2^{2l}(l!)^2} \left( \frac{\omega^e - \omega^f}{\omega^e + \omega^f} \right)^{2l}. \quad (2.29)$$

onde

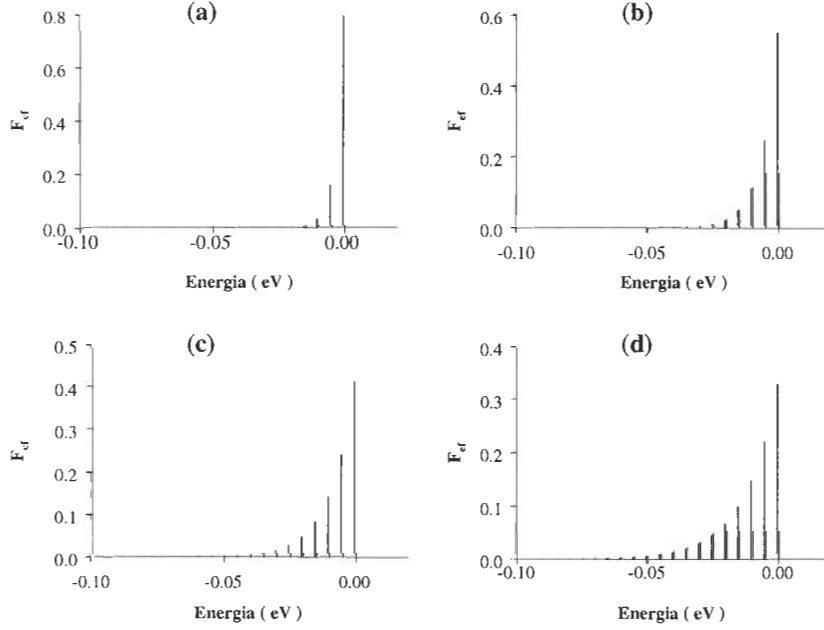
$$\begin{aligned} \omega &= \frac{E - E_{ef}}{\hbar} + \frac{1}{2} (\omega^f - \omega^e), \\ \omega_+ &= (\omega^f + \omega^e)^2, \\ \omega_- &= (\omega^f - \omega^e)^2. \end{aligned} \quad (2.30)$$



**Figura 2.3:** Forma da linha devida a um modo quadrático a  $T = 0$  K para quatro valores da constante de acoplamento definida aqui como  $x \equiv (\omega^e - \omega^f) / (\omega^e + \omega^f)$ : (a)  $x^2 = \frac{1}{4}$  (ou  $\omega^f = 3\omega^e$ ); (b)  $x^2 = \frac{1}{2}$  ( $\omega^f \approx 6\omega^e$ ); (c)  $x^2 = \frac{3}{4}$  ( $\omega^f \approx 14\omega^e$ ); (d)  $x^2 = \frac{7}{8}$  ( $\omega^f \approx 30\omega^e$ ). (Adaptada de Keil, 1965.)

A representação gráfica da Eq. 2.29 consiste numa série de riscas espaçadas de duas vezes a frequência vibracional do estado excitado, como se pode ver na Fig. 2.3. O pico da função de forma é sempre a  $\omega = 0$  e a largura a meia-altura é da ordem da frequência do estado excitado. Não há absorções a energias inferiores a  $\omega = 0$  e, a energias superiores, observa-se uma cauda independentemente de qual das frequências  $\omega^f$  e  $\omega^e$  é a maior. O corte abrupto a baixas energias resulta de, a  $T = 0$ , apenas o estado  $n^f = 0$  estar ocupado e a transição de menor energia ser  $n^f = 0 \rightarrow n^e = 0$ .

**Um Modo Quadrático,  $T > 0$  K** Para temperaturas finitas, a energia de uma transição não depende apenas da diferença entre os números quânticos



**Figura 2.4:** Forma da linha devida a um modo quadrático a  $T > 0$  K, com  $\omega^f \approx \omega^e$ , a temperaturas diferentes: (a)  $k_B T = 0.02$  eV, (b)  $k_B T = 0.04$  eV, (c)  $k_B T = 0.06$  eV, (d)  $k_B T = 0.08$  eV. Escolheram-se frequências tais que  $\hbar\omega^f = 0.032$  eV e  $\hbar\omega^e = 0.025$  eV. A coordenada de energia é  $\hbar\omega = E - E_{ef}$ . (Adaptada de Keil, 1965.)

vibracionais dos estados fundamental e excitado. Por conseguinte, a função de forma não pode ser descrita por uma expressão simples. Partindo da Eq. (2.17), chega-se a

$$F_{ef}(\hbar\omega) = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega^f}{k_B T}\right) \right] \sum_{n^f} \exp\left(-\frac{n^f \hbar\omega^f}{k_B T}\right) \times \sum_{n^e} |S_{n^f n^e}|^2 \delta(n^e \hbar\omega^e - n^f \hbar\omega^f - \hbar\omega), \quad (2.31)$$

onde  $S_{n^f n^e} = \int \phi_{n^f}^f(Q) \phi_{n^e}^e(Q) dQ$  e  $\omega$  é definido pela Eq. (2.30). Mostra-se que  $S_{n^f n^e}$  só é não-nulo quando  $n^f$  e  $n^e$  tiverem a mesma paridade.

Consideremos apenas um caso simples:  $\omega^f \approx \omega^e$ . Neste caso espera-se que a maior contribuição para os integrais de sobreposição seja quando

$n^f = n^e = n$ . Mostra-se que, neste caso simples,  $S_{nn} = -\frac{1}{4}x^2(n^2 + n + 1)$ , com  $x \equiv \frac{\omega^e - \omega^f}{\omega^e + \omega^f}$ . Desprezando termos de  $O(x^2)$ , a Eq. (2.31) vem

$$F_{ef}(\hbar\omega) = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega^f}{k_B T}\right) \right] \sum_{n^f} \exp\left(-\frac{n^f \hbar\omega^f}{k_B T}\right) \delta\left[n^f \hbar(\omega^e - \omega^f - \omega)\right]. \quad (2.32)$$

### 2.3.3 Efeitos da temperatura

Como se viu na Sec. 2.3.2, o acoplamento linear prevê que o único efeito da temperatura é o de alterar a intensidade das riscas:

$$I_0(T) \propto \exp\left[-\int d\omega P_1(\omega) (2n_{BE}(\omega) + 1)\right]. \quad (2.33)$$

Ora, é um dado empírico que, à medida que a temperatura aumenta, as linhas também se deslocam e se alargam. Estes dois efeitos são contemplados se se considerar o acoplamento quadrático. A posição da LZF pode escrever-se como

$$E_0 = E_{fe} - \sum_i S_i \hbar\omega_i + \sum_i \hbar\Delta\omega \left[n_{BE}(\omega) + \frac{1}{2}\right] \quad (2.34)$$

O primeiro termo — que, recorde-se, é a energia que a transição teria se a rede fosse rígida — é responsável pelo desvio estático, isto é, aquele provocado pela expansão térmica da rede, e que é dado por

$$\Delta E_{ETR} = -\Delta E_{CH} (c_{11} + 2c_{12}) \int_0^T \alpha(T) dT, \quad (2.35)$$

onde  $\alpha(T)$  é o coeficiente de expansão volúmica,  $c_{11}$  e  $c_{12}$  são constantes elásticas e  $\Delta E_{CH}$  é o desvio da linha provocado por uma compressão hidrostática unitária. O último termo da Eq. (2.34) resulta do acoplamento quadrático e introduz o desvio de frequência  $\Delta\omega_i \equiv \omega_i^e - \omega_i^f$ , que faz com que as transições de zero-fonões surjam também deslocadas umas das outras sem que, porém, estejam individualmente resolvidas. Por consequência, a envolvente desloca-se e alarga-se, da maneira que seguidamente se verá. Postula-se que os modos importantes para o acoplamento quadrático são

os mesmos que para o acoplamento linear e, também, que os coeficientes de acoplamento quadrático de um modo são proporcionais ao quadrado dos respectivos coeficientes de acoplamento linear. Simbolicamente, e tendo em conta que  $S_i$  depende inversamente de  $\omega_i$ , isto significa que

$$\Delta\omega_i \propto S_i\omega_i^2 \propto \omega_i.$$

Define-se uma função relacionada com a densidade de modos,  $g(\omega)$ :

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= \sum_i \hbar \Delta\omega_i \delta(\omega - \omega_i) \\ &\propto \sum_i S_i \omega_i^2 \delta(\omega - \omega_i) \\ &\propto \omega g(\omega) \propto \frac{\kappa^{(1)}(E)}{E} \omega^2. \end{aligned} \quad (2.36)$$

O desvio da LZF devido ao acoplamento quadrático vem então:

$$\Delta E_{AQ}(T) = \alpha \int_0^{\omega_c} d\omega \rho(\omega) \left[ n_{BE}(\omega) + \frac{1}{2} \right], \quad (2.37)$$

onde o parâmetro ajustável  $\alpha$  mede a intensidade do acoplamento quadrático. Por sua vez, o alargamento lorentziano traduz-se na seguinte dependência com  $T$  da largura a meia-altura  $\Gamma$ :

$$\Gamma(T) = \frac{\pi\alpha^2}{\hbar^2} \int_0^{\omega_c} d\omega \rho^2(\omega) [n_{BE}(\omega) + 1], \quad (2.38)$$

## 2.4 Determinação da simetria

Para interpretar os espectros de impurezas existem duas linhas teóricas, distintas mas complementares (Duff, 1993). A primeira baseia-se na solução numérica/variacional da equação da massa efectiva para gerar vectores próprios, a partir dos quais se calculam as intensidades das transições bem como os valores próprios da energia dos estados fundamental e excitado. A grande vantagem deste método é a sua proximidade a "primeiros princípios".

Em alternativa — e é essa que é seguida aqui — usa-se a teoria de grupos para prever os desdobramentos relativos dos estados, bem como as intensidade relativas das várias transições e para as diferentes polarizações. Neste processo apenas é necessário presumir a simetria da impureza a estudar, e conhecer a simetria da perturbação aplicada e a do operador de momento dipolar. Como não se trata de um método de "primeiros princípios", as previsões são dadas em termos de alguns parâmetros dependentes do material; estes podem ser obtidos experimentalmente, ou determinados por outro processo teórico. A força deste método reside na facilidade com que se passa de um sistema para outro (basta mudar os valores dos parâmetros que dependem do material) e no facto de serem intrínsecos ao formalismo os efeitos não-lineares da interacção entre níveis resultantes de desdobramentos produzidos pela perturbação.

Na prática, para determinarmos a simetria de um defeito, aplica-se ao cristal hospedeiro um campo um campo perturbador anisotrópico,  $\mathcal{C}$ , estudando as alterações que este provoca na absorção ou emissão. Esse campo pode ser de natureza eléctrica, magnética ou mecânica (tensão compressiva) e geralmente é unidireccional. Em aproximação linear, o hamiltoniano da perturbação pode escrever-se

$$H_p = \sum_{i,j} c_{ij} \mathcal{C}_{ij}$$

onde:

—  $\mathcal{C} \equiv \mathcal{T}$  no caso da tensão uniaxial. Escreveremos o hamiltoniano, numa aproximação linear, como  $H_{\mathcal{T}} = \sum_{i,j} V_{ij} \mathcal{T}_{ij}$ , sendo  $V_{ij}$  operadores electrónicos.

— ou  $\mathcal{C} \equiv \mathbf{B}$  no caso do efeito Zeeman<sup>7</sup>. Escreveremos o hamiltoniano de Zeeman como  $H_Z = \mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}$ , onde  $\mathbf{g}$  é o tensor giromagnético,  $\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m} = 0,0579 \text{ meV/tesla}$  é o magnetão de Bohr e  $\mathbf{J}$  é o momento angular.

<sup>7</sup>O campo magnético, sendo um vector axial ou pseudovector, é de facto um tensor de segunda ordem simétrico (Nye, 1957).

Considerando o hamiltoniano da tensão uniaxial  $H_\tau$ , vê-se que permanece invariante se o sistema for rodado de um ângulo arbitrário em torno da direcção do campo, ou se se fizer uma reflexão num plano perpendicular àquela direcção ou numa infinidade de planos que contêm aquela direcção. Isto significa que o grupo pontual das tensões uniaxiais é  $C_{\infty h} \times C_i = D_{\infty h}$ . Do ponto de vista da simetria, a grande diferença entre um campo magnético e uma tensão uniaxial é que apenas esta tem simetria de inversão no tempo. Isto implica que o hamiltoniano de Zeeman não possua a simetria de reflexão nos planos que contêm a direcção do campo. Assim, o grupo pontual do campo magnético é  $C_\infty \times C_i = C_{\infty h}$ . Os elementos de simetria deste grupo são comutativos — é, pois, um grupo abeliano. Uma vez que as representações irreduzíveis de um grupo abeliano são unidimensionais, toda a degenerescência (excepto a de Kramers) do sistema é levantada pelo campo magnético. O grupo (duplo) de simetria de  $H_Z$  é  $C_{\infty h}^*$ , sendo o eixo de simetria a direcção do campo. O campo magnético reduz a simetria do hamiltoniano total ao subgrupo comum ao grupo do defeito e a  $C_{\infty h}^*$ . Esse subgrupo comum depende da direcção cristalográfica segundo a qual se aplica o campo. Habitualmente os campos são aplicados segundo  $[001]$ ,  $[111]$  e  $[1\bar{1}0]$ , sendo os subgrupos comuns respectivamente  $S_4^*$ ,  $C_3^*$  e  $C_{1h}^*$ .

As compressões uniaxiais alteram as posições relativas dos átomos de um centro óptico e, por consequência, alteram as energias dos estados; se estes forem degenerados, podem sofrer desdobramentos. Sabendo as alterações da energia dos estados, e dadas as regras de selecção da transição, pode descobrir-se a simetria do defeito. Porém, uma vez que apenas afectam as coordenadas espaciais do centro, as compressões nada revelam quanto aos estados de spin. Estes investigam-se directamente por meio de uma perturbação magnética.

Por outro lado, considerando de novo a Eq. (2.1), como a absorção depende da polarização, a aplicação de luz polarizada paralela ou perpendicularmente à tensão pode induzir diferentes transições, fornecendo informação adicional. (Alternativamente, podemos excitar com luz não-polarizada e ana-



Tabela 2.1: Sistemas de simetria de defeitos.

Sistema	Subgrupos	Elementos de simetria comuns
Cúbico	$T, T_u, T_d, O$ e $O_h$	
Tetragonal	$D_{4h}, D_4, C_{4v}, D_{2d}, C_{4h}, S_4$ e $C_4$	$C_4//[001]$
Trigonal	$D_{3d}, D_3, C_{3v}, S_6$ e $C_3$	$C_3//[111]$
Rômbico I	$D_{2h}, D_2$ e $C_{2v}$	$C_2//[110], C_2'//[1\bar{1}0], C_2''//[001]$
Rômbico II	$D_{2h}, D_2$ e $C_{2v}$	$C_2//[001], C_2'//[110], C_2''//[100]$
Monoclínico I	$C_{2h}, C_2$ e $C_{1h}$	$C_2//[110]$
Monoclínico II	$C_{2h}, C_2$ e $C_{1h}$	$C_2//[001]$
Triclínico	$C_1$ ou $S_2$	sem restrições à orientação do defeito

lisar a radiação emergente com um polarizador.)

### 2.4.1 Sistemas de simetria de um defeito

O grupo pontual de um defeito é um subgrupo do grupo do cristal hospedeiro. Os seus elementos de simetria têm de coincidir com elementos do cristal que tenham simetria igual ou superior. Assim, num cristal cúbico, os possíveis grupos de simetria do defeito podem repartir-se por oito sistemas de simetria. Cada um destes caracteriza-se pelo menor conjunto comum de elementos de simetria com determinadas orientações no cristal — ver Tabela 2.1.

### 2.4.2 Cálculo dos desdobramentos por tensão uniaxial

O hamiltoniano da perturbação é escrito em termos do tensor das tensões (ou em termos do tensor das deformações),  $\mathcal{T}$ , sendo  $\mathcal{T}_{ij} = n_i n_j p$ , onde  $n_i$  e  $n_j$  são os co-senos dos ângulos entre a direcção da pressão aplicada (de valor  $p$ ) e as direcções  $i$  e  $j$ . Para facilitar os cálculos, o hamiltoniano  $H_\tau$  é escrito em termos de uma soma de combinações lineares tais que cada uma delas se transforma como uma linha numa representação irredutível do grupo do defeito (o elemento  $\mathcal{T}_{ij}$  transforma-se como o produto das coordenadas  $ij$ ). Para cada estado  $\psi$  (pertencente a uma representação irredutível), é calculada a matriz secular  $\langle \psi | H_\tau | \psi \rangle$ . Para cada uma das direcções ([001], [111] e [110]) em que a tensão uniaxial é aplicada ao cristal convenientemente cortado, determinam-se os valores próprios da matriz secular, que indicam a maneira como cada estado é perturbado, bem como os vectores próprios, que são os estados (eventualmente desdobrados). A probabilidade dum transição dipolar entre dois estados  $\psi_i$  e  $\psi_j$  é calculada usando tabelas de grupos; estes cálculos são abreviados quando se tem em conta a regra de selecção segundo a qual o produto das três representações a que pertencem  $\psi_i$  e  $\psi_j$  e o momento dipolar  $\mathbf{d}$  tem de conter a representação totalmente simétrica. A intensidade relativa dum transição é dada por  $|\langle \psi_i | d_k | \psi_j \rangle|^2$ , sendo  $d_k$  a projecção do momento dipolar sobre  $\mathcal{T}$  (polarização  $\pi$ ) ou sobre uma direcção perpendicular (polarização  $\sigma$ ). Quando  $\mathcal{T} // [110]$ , o cristal torna-se biaxial, havendo duas direcções não-equivalentes (a saber,  $[1\bar{1}0]$  e  $[001]$ ) para a polarização  $\sigma$ .

Este tipo de estudos foram publicados por Kaplyanskii (1964a,b), Runciman (1965), Hughes e Runciman (1967), e revistos por Fitchen (1968) — donde extraímos a Fig. 2.5 que resume os resultados desses trabalhos —, bem como Brousseau (1988).

Nos capítulos 4 a 6 estão descritos com pormenor estudos que envolvem aplicação de campos uniaxiais a defeitos.

### A "dureza" de um centro

O desvio de uma risca espectral de um defeito, desdobrada por uma tensão compressiva aplicada ao cristal, depende da alteração local das constantes elásticas. É sabido que as lacunas tornam a rede mais "solta" ou "mole", ao passo que uma átomo-impureza, substitucional ou intersticial, cujo raio seja maior que o dos átomos da rede hospedeira, "endurece" a rede. Assim, um centro que contenha lacunas será mais mole do que defeitos intersticiais.

Uma maneira de quantificar a "dureza" de um centro consiste em medir  $\delta$ , o desvio percentual da energia,  $E$ , de uma risca produzido por uma tensão unitária (Gippius *et al*, 1983):

$$\delta \equiv \frac{(\Delta E)_{max}}{E\mathcal{T}}. \quad (2.39)$$

Exprimindo  $\mathcal{T}$  em GPa (que é a ordem de grandeza das tensões de trabalho em diamante), a energia do centro em eV e o desvio energético em meV,  $\delta$  vem da ordem de  $\text{Pa}^{-1}$ .

No caso da lacuna isolada em diamante, que dá origem ao centro óptico GR1 (741 nm), obtém-se  $\delta = 4,5 \text{ Pa}^{-1}$  (Walker, 1979). Já o centro ND1 (lacuna negativa) se caracteriza por  $\delta = 1,2 \text{ Pa}^{-1}$  (Davies, 1970).

O centro 736 nm é produzido por dois átomos de Si. Uma vez que o raio atômico do silício é 50% maior que o do carbono, os átomos de Si vão endurecer a rede do diamante. O valor do parâmetro  $\delta$  deste centro é inferior a  $0,1 \text{ Pa}^{-1}$  (Gippius *et al*, 1983).

Dado que o raio atômico do níquel é 1,6 vezes o do carbono, devemos esperar que a impureza níquel, quando isolada na rede do diamante, dê origem a defeitos duros — portanto, devemos esperar  $\delta < 0,1 \text{ Pa}^{-1}$ .

### 2.4.3 Cálculo dos desdobramentos por campo magnético

Para se saber como é que um estado se comporta sob o campo, emprega-se a teoria das perturbações de primeira ordem degeneradas. Para isso tem de

		[100]	[111]	[110], $\sigma // [1\bar{1}0]$	[110], $\sigma // [001]$
Monoclínico I	$A \leftrightarrow A$	$\begin{array}{c} 2 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 8 \\   \\ 2 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 3 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 3 \end{array}$	$\begin{array}{c} 2 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 2 \\   \\ 2 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$
	$B \leftrightarrow B$	$\begin{array}{c} 2 \\   \\ 5 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 8 \\   \\ 14 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 9 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 2 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 9 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 4 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 2 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 2 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 4 \end{array}$
Monoclínico II	$A \leftrightarrow A$	$\begin{array}{c} 2 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$
	$B \leftrightarrow B$	$\begin{array}{c} 2 \\   \\ 2 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 2 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$
Rômbico I	$A_1 \leftrightarrow B_1$	$\begin{array}{c} 2 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 4 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 3 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 2 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$
	$A_1 \leftrightarrow B_{23}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 2 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 2 \\   \\ 2 \end{array}$
Rômbico II	$A_1 \leftrightarrow B_1$	$\begin{array}{c} 2 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 2 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$
Trigonal	$A \leftrightarrow A$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 3 \\   \\ 4 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 2 \\   \\ 2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 2 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$
	$A \leftrightarrow E$	$\begin{array}{c} 4 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 3 \end{array}$	$\begin{array}{c} 16 \\   \\ 6 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 9 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 3 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 2 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 3 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 2 \end{array}$
Tetragonal	$A \leftrightarrow A$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array}$
	$B \leftrightarrow B$	$\begin{array}{c} 2 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 4 \\   \\ 3 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 2 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$
	$A \leftrightarrow E$	$\begin{array}{c} 2 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$
Cúbico	$E \leftrightarrow E$	$\begin{array}{c} 2 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$
	$A_1 \leftrightarrow T_1$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array}$
	$E \leftrightarrow T_{12}$	$\begin{array}{c} 4 \\   \\ 3 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 2 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 3 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 4 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 3 \end{array}$
	$T_1 \leftrightarrow T_1$	$\begin{array}{c} 2 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 2 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$
	$T_2 \leftrightarrow T_2$	$\begin{array}{c} 2 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 2 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$
	$T_1 \leftrightarrow T_2$	$\begin{array}{c} 2 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 4 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 4 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$
	$\Gamma_4 \leftrightarrow \Gamma_4$	$\begin{array}{c} 4 \\   \\ 1 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 3 \end{array}$	$\begin{array}{c} 4 \\   \\ 3 \end{array} \begin{array}{c}   \\   \\ 1 \end{array}$	*	*
	$\Gamma_3 \leftrightarrow \Gamma_3$	$\begin{array}{c} * \\   \\   \\   \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} * \\   \\   \\   \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} * \\   \\   \\   \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} * \\   \\   \\   \\   \end{array}$

**Figura 2.5:** Padrão de desdobramentos por tensão uniaxial de linhas de zero-fonões relativas a transições em centros pertencentes aos oito sistemas de simetria. O espaçamento entre as riscas é arbitrário. Junto de cada risca indica-se a sua intensidade relativa; o asterisco indica que a razão das intensidades não é única. As riscas superiores estão polarizadas paralelamente à tensão; as inferiores, transversalmente. (Adaptada de Fitchen, 1968.)

se escrever a matriz que representa  $H_Z$  no subespaço do estado em questão, e diagonalizá-la.

Para deduzir a forma mais geral, o hamiltoniano de Zeeman é escrito como um somatório de termos tais que, em cada um deles, o operador (a saber, uma combinação linear de produtos de componentes do momento angular) pertence a uma linha duma representação do grupo simples, e o seu coeficiente (a saber, a mesma combinação linear que a dos operadores, mas com componentes do campo magnético) pertence à mesma linha da mesma representação irreduzível; o somatório é estendido a todas as linhas de todas as representações do grupo simples. Têm de ser eliminadas as combinações que não sejam invariantes sob a inversão no tempo.

Deste modo, e de acordo com o teorema de Unsöld generalizado (ver apêndice B), assegura-se que  $H_Z$  mantém a sua forma escalar (portanto, pertence a  $\Gamma_1$ ) sob as transformações de coordenadas do grupo do defeito.

As regras de selecção, os desdobramentos e as intensidades relativas das componentes de Zeeman foram calculados por Bhattacharjee e Rodriguez (1972) para o caso duma impureza ocupando um sítio substitucional com simetria  $T_d$ .

## 2.5 Níveis energéticos do ião-impureza

### 2.5.1 Terminologia e notação

Os electrões de um átomo-impureza (de número atómico  $Z$ ) podem dividir-se em três grupos (Zunger, 1986): (i) do âmag, (ii) religantes e (iii) activos. Os do primeiro grupo correspondem às camadas fechadas completas (configuração do gás nobre do maior número atómico inferior a  $Z$ ). Os electrões religantes são os envolvidos nas ligações pendentes e portanto são quimicamente inertes. Os electrões activos são os que controlam as características eléctricas, magnéticas e ópticas.

O interesses desta divisão é que impurezas com o mesmo número de

electrões activos exibem propriedades semelhantes em ambientes quimicamente distintos. Sem embargo, o número de electrões activos depende do sítio ocupado pelo átomo-impureza na rede hospedeira.

Para indicar o número de electrões activos, na literatura são usadas várias grandezas que se definem seguidamente, usando o exemplo de um ião  $3d$ , com a configuração [âmago] $3d^n 4s^m$ , numa rede em que a valência do átomo hospedeiro é  $N_H$  (para sítios intersticiais vazios,  $N_H = 0$ ).

A valência nominal do ião-impureza é  $N_I = n + m$ .

A carga formal  $q$  do centro (isto é, a impureza num dado estado de carga e num dado sítio) é a carga que o sítio adquire devido à presença do ião-impureza; é indicada em índice superior. Um conceito afim, usado na literatura química, é o de estado de oxidação formal do átomo de transição,  $N_H + q$ ; é a carga local existente de facto no ião-impureza, relativamente ao vácuo. Indica-se em índice superior entre parêntesis.

O número de electrões de valência do ião-impureza é  $N_I - q$ .

Em suma,  $Z - N_I$  electrões formam o âmago,  $N_H$  dos  $N_I - q$  electrões de valência da impureza refazem as ligações pendentes e os restantes  $N = N(q) = (N_I - q) - N_H$  são os electrões activos. Exemplifiquemos com o átomo de níquel (configuração livre  $[\text{Ar}]3d^8 4s^2$ ) no diamante (o índice inferior indica o sítio, substitucional ou intersticial) :

— O centro  $\text{Ni}_s^-$ ,  $3d^7$ ,  $\text{Ni}^{(3)}$ , tem carga formal  $-1$ ; há quatro electrões religantes e 7 electrões activos; o ião níquel tem valência nominal 11 e está no estado de oxidação  $+3$ .

— O centro  $\text{Ni}_i^+$ ,  $3d^9$ ,  $\text{Ni}^{(1)}$ , tem carga formal  $+1$ ; não há electrões religantes, há 9 electrões activos; o ião níquel tem valência nominal 9 e está no estado de oxidação  $+1$ .

### 2.5.2 O hamiltoniano dum ião-impureza $3d^n$

De acordo com a hipótese em que se baseia a teoria do campo cristalino, o hamiltoniano de ião  $3d$  substitucional pode ser escrito separadamente do

hamiltoniano do cristal hospedeiro:

$$H = H_a + H_e + H_c + \text{interacções fracas.}$$

$H_a$  é o hamiltoniano dos electrões na aproximação do campo central. É o termo principal e que permite definir as configurações atómicas.

$H_e$ , o termo de correcção electrostática, é a diferença entre a interacção coulombiana exacta e a considerada em  $H_a$ . Conduz aos termos espectrais no esquema de acoplamento  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ .

$H_c$  é o potencial devido ao campo cristalino, isto é, aos átomos da rede que se supõe estarem "congelados" na sua configuração de equilíbrio.

As interacções fracas (em comparação com  $H_e$  e  $H_c$ ) compreendem:

- a interacção spin-órbita,  $H_{so} = \lambda \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$ ,
- aplicação de tensões exteriores ao cristal,  $H_\tau = \sum_{i,j} V_{ij} \tau_{ij}$ , onde  $V_{ij}$  são operadores electrónicos,  $\tau_{ij}$  é o tensor das tensões e  $i$  e  $j$  são coordenadas cartesianas,
- perturbações magnéticas por campos aplicados ao cristal,

$$H_Z = g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{J}.$$

Outras interacções fracas são a interacção spin-spin, o acoplamento dinâmico electrão-rede (responsável pelo efeito Jahn-Teller) e as deformações do sítio da impureza provocadas por um defeito vizinho (p. ex., uma lacuna adjacente).

Para estudar o efeito sobre  $H_a$  dos restantes termos do hamiltoniano, há dois caminhos possíveis: a aproximação do campo fraco ( $H_c \ll H_e$ ) e a do campo forte ( $H_e \gg H_c$ ). (Ignoramos o chamado esquema de acoplamento das terras raras, em que a ordem decrescente das interacções é  $H_a, H_e, H_{so}, H_c$ .)

No primeiro caso, os electrões  $3d$  são primeiro acoplados entre si, como se o não fosse livre, para formar os termos espectrais  $^{2s+1}L$ , que são funções próprias de  $H_e$ , e os elemento de matriz de  $H_c$  são calculados entre estes estados. Estes são estados multieletrónicos, quer dizer, representam o conjunto dos electrões  $d$  como um todo; para se indicar a sua simetria usam-se letras

maiúsculas (p. ex.,  $E$  e  $T_2$ ).

Em alternativa (campo forte), os  $n$  electrões são colocados nas configurações  $(t_2)^m(e)^{n-m}$  que diagonalizam  $H_c$ , formando-se a partir deles os termos cristalinos  $^{2S+1}\Gamma$ ; entre estes calculam-se depois os elementos de matriz da interacção electrostática. Aqui, os estados são unieletrónicos, quer dizer, dizem respeito a cada electrão  $3d$  por si, desligado dos seus parceiros  $3d$ ; é comum indicar a sua simetria por letras minúsculas (p. ex.,  $e$  e  $t_2$ ).

A interacção spin-órbita actua a seguir sobre os termos cristalinos ou espectrais. O seu efeito é o de separar os estados conforme o spin. Tal como no caso do ião livre, em que  $\mathbf{J}$  — e não  $\mathbf{L}$  ou  $\mathbf{S}$  —, é usado para classificar as funções próprias, aqui é a representação do grupo spinor de todo o sistema que, em rigor, tem de ser usado. Estas representações obtêm-se tomando o produto directo da representação espacial com a representação de spin conveniente. Esta pode ser encontrada na Tabela A14 de Griffith (1964).

A regra de Hund é aplicada de maneira diferente conforme a aproximação do campo cristalino. Na aproximação de campo fraco, a energia é minimizada só depois de se terem distribuído os electrões de acordo com o princípio de exclusão de Pauli e respeitando a regra do spin máximo. Na aproximação do campo forte, a regra do spin máximo só é aplicada depois de se ter minimizado a energia da distribuição (a saber, preenchendo completamente as orbitais de menor energia, seguindo o princípio de exclusão de Pauli).

### 2.5.3 Tipos de modelos

Os métodos teóricos são de dois tipos: os empíricos e os *ab initio* (ou de "primeiros princípios") (Briddon e Jones, 1993). Os primeiros são fáceis de implementar e são pouco exigentes em termos de capacidade computacional. Todavia, as aproximações podem falhar inesperadamente e os parâmetros que se obtêm para moléculas pequenas não são necessariamente transferíveis para um sólido. Por exemplo, parâmetros que dão bons resultados para pequenas moléculas contendo átomos de silício, podem prever que a substância



silício é um metal. Apesar disso, este tipo de cálculos tem permitido prever acertadamente a estrutura e as energias relativas de defeitos em sólidos.

Pelo contrário, os métodos *ab initio* não necessitam que se atribuam valores de dados experimentais aos parâmetros do modelo, exceptuando os números atômicos e as massas dos átomos que participam na estrutura, e as frequências de vibração. Com isto conseguem prever as propriedades electrónicas de átomos, sólidos e moléculas.

A origem dos níveis associados a um ião-impureza de metal de transição é um problema complicado por duas razões. Uma é a possibilidade de haver uma grande hibridação covalente com a rede hospedeira; essa hibridação altera a configuração do ião metálico. Outra é a possibilidade de o ião-impureza induzir uma distorção significativa da rede; essa distorção pode ter uma extensão considerável e, por conseguinte, pode ser extremamente difícil calcular a sua repercussão na estrutura electrónica do ião.

Acontece que se progrediu muito nos estudos teóricos da estrutura electrónica que os metais de transição adquirem quando se alojam na rede do silício. O silício situa-se imediatamente abaixo do carbono na Tabela Periódica e forma cristais isoestruturais com o diamante. Os metais do grupo  $3d$  — Ti, V, Cr, Mn, Fe e Ni — difundem-se com facilidade no silício, a temperaturas próximas do ponto de fusão deste. É fácil dopá-lo com aqueles metais, introduzindo níveis profundos dadores e aceitadores. É pois de esperar que o conhecimento desses trabalhos sobre impurezas de transição no silício nos tragam alguma luz sobre o problema do níquel no diamante.

A teoria da massa efectiva e suas correcções descrevem cabalmente os estados de impureza superficiais. O caso dos defeitos profundos — de que a lacuna no diamante é um exemplo — é mais complicado em virtude de as relaxações da rede e as distorções em volta do defeito ou da impureza serem determinantes da índole dos defeitos associados.

As abordagens deste caso têm sido de dois tipos. Numas, parte-se dos

estados do cristal infinito; noutras, do ambiente local do defeito.

Nas primeiras, começa-se com as soluções para o cristal perfeito (funções de Bloch), introduz-se a perturbação (potencial do defeito ou da impureza) e, usando a teoria das perturbações, busca-se uma descrição dos estados perturbados tomando para base as funções de Bloch. Nas outras, a fim de descrever a estrutura electrónica do defeito, começa-se com as orbitais pendentemente extremamente localizadas.

Cada uma destas abordagens é incompleta e tem limitações. Por exemplo, as abordagens da localização extrema não conseguem indicar a posição, relativamente às orlas das bandas, dos níveis electrónicos introduzidos pelo defeito ou impureza. Isso é conseguido com as abordagens que partem de estados perfeitos, as quais todavia são frouxas no que é um ponto forte das outras: permitirem estudar as distorções da rede e as relaxações em volta do defeito.

Uma terceira maneira de tratar o problema reúne as vantagens de ambas. Considera que o defeito profundo num semiconductor pode simular-se por um aglomerado de átomos hospedeiros envolvendo o defeito. O sistema é então tratado como uma molécula gigante; os níveis de energia e as funções de onda de todo o aglomerado obtêm-se usando técnicas da orbital molecular (Messmer e Watkins, 1973).

Fizeram-se algumas tentativas de aplicação destas técnicas de aglomerado ao problema do níquel no diamante; faremos uma resenha dos resultados na Sec. 3.7.

Um descrição pormenorizada dos vários modelos extravasa o âmbito deste trabalho. Limitar-nos-emos a apresentar dois modelos pioneiros que, apesar de terem surgido há já várias décadas, continuam a explicar alguns aspectos do problema que nos ocupa. Um deles, o modelo fenomenológico de Ludwig e Woodbury, é mais aplicável ao caso em que o níquel ocupa um sítio inters-

ticial no diamante; o outro, o modelo da lacuna<sup>8</sup>, é mais adequado ao caso substitucional.

No diamante, a ligação química entre o níquel e os carbonos é forte no caso intersticial e fraca no caso substitucional. Por isso, na situação substitucional, serão apropriados modelos baseados na lacuna.

Os estados da impureza devem ter carácter diferente conforme o sítio que a impureza ocupa na rede, uma vez que no caso substitucional há um estabelecimento de ligações com átomos hospedeiros. Neste caso, têm de ser quebradas ligações antes do defeito se poder alojar — isto é, tem de se criar uma lacuna na rede. A lacuna (antes de ser preenchida) tem ligações pendentes cujas orbitais, quando ocupadas por electrões, conferem à lacuna vários estados de carga. Se a ligação do ião-impureza ao sítio substitucional for forte, o carácter de ligação pendente será atenuado; mas, se for fraca, é natural que aquele carácter predomine.

#### 2.5.4 O modelo de Ludwig e Woodbury

O modelo fenomenológico de Ludwig e Woodbury (1960) foi desenvolvido a partir de estudos de EPR sobre metais de transição em silício. Conseguem descrever qualitativamente a estrutura electrónica de metais que, enquanto impurezas em semicondutores, formam estados profundos.

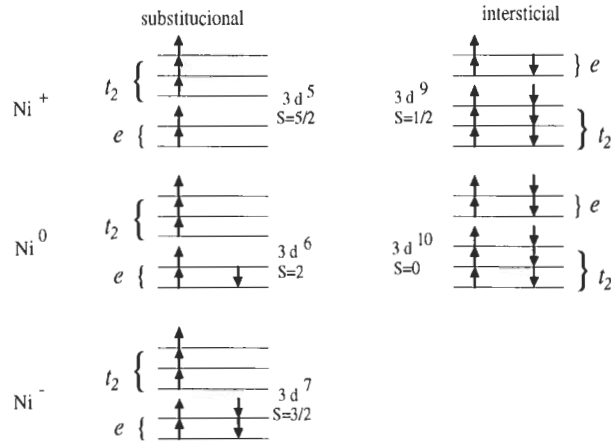
No caso de um ião de metal de transição, com a configuração livre  $3d^n 4s^2$ , ocupar:

— um sítio substitucional no silício, espera-se que adquira a configuração  $3d^{n-2}$  uma vez que 4 electrões (todos os da orbital  $4s$  mais os necessários da orbital  $3d$ ) vão ser transferidos a fim de completar as ligações tetraédricas com os 4 vizinhos próximos. O campo cristalino tetraédrico que estes geram desdobra as orbitais  $3d$  em dois conjuntos,  $e$  e  $t_2$ , este último com energia superior.

— um sítio intersticial, espera-se que adquira a configuração  $3d^{n+2}$ , uma

---

<sup>8</sup>Este termo é usada aqui com o significado do inglês "vacancy".



**Figura 2.6:** Configuração eletrônica e multiplicidade de spin dos centros de Ni em diamante, de acordo com o modelo de Ludwig e Woodbury.

vez que os elétrons  $4s$ , que não são necessários para estabelecer ligações com os átomos de silício próximos vizinhos, são transferidos para a camada  $3d$ . As orbitais  $3d$  são divididas em dois subconjuntos,  $e$  e  $t_2$ , sendo este último inferior em energia.

A razão da ordem energética dos níveis é que as funções de onda do dobleto estão orientadas segundo os eixos cristalográficos (dependências angulares em  $3z^2 - r^2$  e  $x^2 - y^2$ ) em direção aos átomos da rede, ao passo que as do tripleto estão alinhadas com as diagonais das faces do cubo (dependências angulares  $xy$ ,  $yz$  e  $zx$ ). As regiões de menor densidade eletrônica estão nas direções cúbicas.

Em ambos os casos, os estados  $e$  e  $t_2$ , associados às orbitais metálicas  $d$ , estão localizadas dentro da banda proibida e são preenchidos segundo a regra de Hund de maximização do spin.

Uma verificação importante de Ludwig e Woodbury é que a ocupação da camada  $3d$  de iões de metal de transição em silício depende grandemente da posição (substitucional ou intersticial) do ião e do seu estado de carga — ver Fig. 2.6. Por sua vez, o estado de carga depende da concentração e do tipo de agente dopante, ou seja, do nível da energia de Fermi no cristal.

### 2.5.5 O modelo da lacuna

O modelo pioneiro de Coulson e Kearsley (1957) considera a molécula-defeito e as orbitais pendentes extremamente localizadas. Sem embargo das suas limitações, continua a ser muito útil para explicar o estado fundamental da lacuna neutra e as distorções de Jahn-Teller associadas, embora haja várias questões por esclarecer: por exemplo, as energias envolvidas na alteração do estado de carga e a posição adentro da banda proibida do estado fundamental. Recentemente, Mainwood e Stoneham (1997) propuseram um modelo empírico que prevê as energias dos vários estados de carga da lacuna; o modelo deriva do de Coulson e Kearsley (1957) e segue Lannoo e Bourgoin (1981).

No diamante, em que cada átomo de carbono está rodeado por quatro átomos de carbono situados nos vértices de um tetraedro, podemos descrever a lacuna como quatro orbitais híbridas  $sp^3$ , cada uma proveniente de um dos quatro vizinhos, apontando para o espaço vazio da rede. Na lacuna neutra,  $L^0$ , há quatro electrões ocupando as orbitais; na lacuna ionizada negativamente,  $L^-$ , há 5 electrões; e assim sucessivamente. O estado de carga em que a lacuna se pode encontrar —  $L^{2-}$ ,  $L^-$ ,  $L^0$ ,  $L^+$ , ou  $L^{2+}$  — depende da posição do nível de Fermi.

A primeira hipótese do modelo é que, na vizinhança do defeito, o comportamento do sistema é completamente descrito pelas quatro ligações pendentes e pelos electrões que as ocupam. A região da lacuna é encarada como um molécula; as funções de onda electrónicas são construídas a partir das orbitais atómicas (a chamada aproximação LCAO, "Linear Combination of Atomic Orbitals"). A molécula-defeito tem a simetria  $T_d$ ; as funções de onda unieletrónicas transformam-se como  $a_1$  e  $t_2$  (é costume usarem-se letras minúsculas para designar a simetria destas funções). O conjunto dos  $n$  electrões da lacuna pode ter configurações que se escrevem  $a_1^p t_2^{n-p}$ , com  $p = 0, 1, \dots, n$ . Cada uma destas configurações corresponde a estados (ditos multieletrónicos) da lacuna cuja simetria se obtém decompondo o produto

de  $p$  por  $n-p$  factores  $(A_1 \times A_1 \dots) \times (T_2 \times T_2 \dots)$ . Por exemplo, a lacuna neutra pode ter as configurações  $a_1^2 t_2^2$ ,  $t_2^4$  e  $a_1 t_2^3$ ; às duas primeiras correspondem estados com simetria (os índices superiores indicam a multiplicidade de spin,  $2S+1$ )  ${}^1A_1 + {}^1E + {}^3T_1 + {}^1T_2$ ; à última,  ${}^5A_2 + {}^3A_2 + {}^3E + {}^1E + {}^3T_1 + {}^1T_1 + {}^3T_2 + {}^1T_2$ .

A interacção de configuração tem um efeito considerável, podendo inverter a ordem dos estados multieletrónicos que resultaria da simples aplicação da regra de Hund. No caso das lacunas carregadas, há outro termo na energia, quadrático na carga, que nada tem que ver com as ligações pendentes, antes é devido à polarização da rede em volta do defeito.

No estado fundamental, a lacuna neutra é diamagnética com spin electrónico  $S = 0$ . Trata-se de um estado  ${}^1E$ , o que é plausível considerando um argumento simples: a distribuição electrónica mais estável é a de um electrão da lacuna por átomo de carbono; só há duas maneiras independentes de emparelhar os electrões de modo a obter um estado singlete; essas duas maneiras formam uma base para uma representação de  $T_d$  que é irredutível do tipo  $E$ .

Tratando-se de um estado degenerado, pelo teorema de Jahn-Teller não é estável: haverá uma distorção, de modo que a simetria será menor que  $T_d$ . Nos casos de  $L^+$  e  $L^0$ , a distorção é tetragonal. No caso  $L^-$ , a distorção é um misto de trigonal e tetragonal.

No modelo de Coulson e Kearsley (1957), a estabilidade dos estados de carga aumenta de  $n = 1$  até  $n = 4$ , diminuindo para  $n > 4$ . Porém, no modelo de Mainwood e Stoneham (1997), o estado que é mais estável depende da energia de Fermi ( $E_F$ ) relativamente à orla da banda de valência ( $E_v$ ) ou de condução ( $E_c$ ). Assim, em diamantes do tipo: (i) Ib,  $E_F = E_v + 0,36$  eV,  $L^+$  é mais estável que  $L^0$ ; (ii) Ia,  $E_F = E_c - 4$  eV,  $L^0$  é mais estável que  $L^+$  ou  $L^-$ ; (iii) IIa,  $E_F = E_v + 2,75$  eV,  $L^0$  é mais estável que  $L^+$  ou  $L^-$ ; (iv) Ib,  $E_F = E_c - 1,7$  eV,  $L^-$  é mais estável que  $L^0$ .

Todos os modelos da lacuna prevêem que, cerca de 0,2 eV acima do nível  ${}^1E$ , há um estado paramagnético com  $S = 1$ , o estado  ${}^3T_1$ , que todavia nunca foi observado. Contudo, das transições com origem no estado fundamental,

a de menor energia é a que tem por destino não o estado  ${}^3T_1$ , mas o estado  ${}^1T_2$ , uma vez que as transições dipolares eléctricas não produzem alteração do spin. (Trata-se do sinal de absorção a 1,673 eV, conhecido como GR1.)

Na tabela 2 de Mainwood e Stoneham (1997) podem encontrar-se os estados de carga da lacuna no diamante, os respectivos estados multieletrónicos e as respectivas energias relativamente ao estado fundamental ( ${}^1E$ ) da lacuna neutra. Lowther (1993) apresenta uma revisão dos modelos moleculares da lacuna neutra e aplica uma dessas abordagens aos cálculos dos estados excitados da lacuna no diamante.

Watkins (1986) propôs um modelo para a lacuna em silício, baseando-se em estudos experimentais de EPR e cálculos do tipo LCAO. Segundo esse modelo, a lacuna — que em simetria  $T_d$  tem orbitais  $a_1$  e  $t_2$  — sofre distorções de Jahn-Teller tetragonais. Considerando as correlações das representações irreduzíveis, as orbitais transformam-se do seguinte modo:  $a_1(T_d) \rightarrow a_1(D_{2d})$ ,  $t_2(T_d) \rightarrow b_2 + e(D_{2d})$ . Assim, as lacunas carregadas têm as configurações (em  $D_{2d}$ ):  $L^+$ ,  $a_1^2 b_2^1 e^0$ ,  $L^0$ ,  $a_1^2 b_2^2 e^0$ ;  $L^-$ ,  $a_1^2 b_2^2 e^1$ .

Aplicando as conclusões deste modelo ao caso de um átomo-impureza  $3d$  substitucional em silício, a configuração electrónica seria a de uma camada  $3d$  completa no interior de uma lacuna, com os restantes electrões a ocuparem estados de lacuna  $t_2$ . Assim, o ião  $Ni_s^-$  vai contribuir com um electrão para a orbital  $t_2$ , que fica com três; o centro  $Ni_s^-$  é, por conseguinte, isoelectrónico com  $L^-$ . A distorção de Jahn-Teller tetragonal leva a que as orbitais  $t_2$  de  $T_d$  se desdobrem em  $a_1$  e  $b_2$  de  $D_{2d}$ , que em conjunto albergam dois pares de electrões; o quinto electrão fica isolado na orbital  $e$ , o que explica que o defeito tenha spin  $\frac{1}{2}$ .

## 2.6 Outras técnicas experimentais

Fazemos aqui uma descrição de técnicas usadas no estudo de defeitos pontuais, as quais, embora não tenham sido usadas neste trabalho, são referidas no capítulo três, onde se apresenta uma resenha do que actualmente é co-

nhecido sobre o níquel em diamante.

### 2.6.1 Espectroscopia Raman

A difusão Raman (Cardona, 1982) é gerada por um momento dipolar radiante  $\mathbf{p}$  induzido num sistema pelo campo eléctrico  $\mathbf{E}$  duma onda electromagnética nele incidente:  $\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E}$ . O tensor da polarizabilidade  $\alpha$  pode ser expandido em termos de coordenadas normais do sistema. O termo de ordem zero responsável pela difusão elástica ou de Rayleigh. Os termos seguintes descrevem a difusão inelástica: o de primeira ordem representa aquilo a que habitualmente se chama difusão Raman; os termos de ordem superior referem-se à difusão Raman de segunda ordem, terceira ordem etc. Em sólidos, as excitações do sistema responsáveis pelo fenómeno de difusão inelástica são nomeadamente os modos ópticos de vibração da rede (quando intervêm modos acústicos, o efeito é mais conhecido como difusão Brillouin). Porém, as excitações difusoras podem ser de diversa índole: de electrões livres ou de condução, transições electrónicas em átomos, polaritões, plasmões, magnões, inversão de spin ("spin flips" electrónicos).

Nos cristais centrossimétricos como o diamante, um modo de vibração ou é activo (i.e., observável) em absorção de infravermelho ou é activo em Raman (esta regra é conhecida como princípio da mútua exclusão). O grupo pontual do diamante,  $O_h$ , tem representações pares e ímpares devido à existência de inversão. A decomposição do tensor Raman (de segunda ordem) em representações irreduzíveis de  $O_h$  só tem componentes pares; a do vector dipolar eléctrico só tem componentes ímpares. Assim, a difusão Raman acopla estados  $|i\rangle$  e  $|j\rangle$  com a mesma paridade, enquanto na absorção os estados têm de ter paridades opostas. Isto determina que os modos acústicos (que têm paridade ímpar) só são activos em absorção, ao passo que os ópticos (que são ímpares) só são activos em Raman. Podemos ter modos activos em ambos os processos se considerarmos o efeito de segunda ordem (o tensor Raman de terceira ordem decompõe-se em representações ímpares.)



Até hoje o efeito Raman tem sido usado em diamantes (Clark *et al*, 1979) para:

— comparar espectros de emissão de amostras diferentes ou duma dada amostra submetida a vários processos (aquecimento, etc.). A comparação faz-se pelo quociente das intensidades da fotoluminescência e da difusão Raman de primeira ordem, já que ambas dependem do volume da amostra e da intensidade da luz de excitação.

— detectar a presença de carbono amorfo ou grafitico em pedras que foram sujeitas a implantação iónica.

— estudar tensões internas e vários defeitos em filmes de diamante através das alterações na posição e na espessura do pico.

— detectar diferentes formas de carbono, possibilitando a aferição da qualidade do diamante.

Tanto quanto sabemos, não se fez uso da espectroscopia Raman para estudar defeitos pontuais em diamantes.

### 2.6.2 EPR e ODMR

A técnica de EPR (ressonância paramagnética electrónica, também conhecida como ESR, ressonância electrónica de spin)<sup>9</sup> é usada para estudar materiais (habitualmente paramagnéticos) que contenham electrões desemparelhados. Estes podem pertencer a átomos com número ímpar de electrões (como o azoto atómico), a iões com camadas interiores parcialmente preenchidas (como os metais de transição), a centros de cor (que envolvem electrões ou buracos presos em várias sítios da rede) ou a materiais irradiados.

A amostra é colocada numa cavidade de ressonância de microondas (ou radiofrequência) e, simultaneamente, sob um campo magnético externo, absorvendo radiação electromagnética duma maneira que é característica das posições e do ambiente cristalino dos electrões desemparelhados.

---

<sup>9</sup>Atherton (1973), Bleaney e Owen (1965), (1979), Bourgoïn e Lannoo (1983), Clark *et al*, Low (1960), Poole e Farach (1986)

O campo do magnete cria, no caso mais simples, dois níveis de Zeeman cuja separação energética depende do campo; cada electrão ocupa um ou outro destes níveis conforme o seu spin é paralelo ou antiparalelo ao campo. Perpendicularmente a este, acrescenta-se o campo magnético da radiação, mais fraco. Quando a energia dos fótons é igual à separação entre os dois estados electrónicos, ocorrem transições (dipolares magnéticas) ressonantes: electrões do nível inferior saltam para o nível superior e deste, por emissão estimulada, transitam para aquele. Dado que são iguais os coeficientes de emissão estimulada e de absorção, e uma vez que, na maioria dos casos, o nível inferior é o mais povoado, o saldo deste processo é um sinal de absorção, que é proporcional à diferença de populações. Sendo a razão das populações, na maioria dos casos, dada pelo factor de Boltzmann, melhora-se a sensibilidade usando frequências altas e temperaturas baixas.

Na prática, a frequência é fixa (seja  $\omega_0$ ) e o campo é variado até à ressonância, que se atinge para o valor  $B_0 = (\hbar\omega_0)/(g\mu_0\mu_B)$ , onde o factor  $g$  é uma constante adimensional,  $\mu_B$  é o magnetão de Bohr e os outros símbolos têm o significado habitual. O valor de  $g$  depende da orientação do campo magnético em relação ao eixo de simetria do campo cristalino e assim  $g$  é um tensor que reflecte a anisotropia do campo local.

A maneira habitual de interpretar a estrutura dum espectro de EPR é através do chamado hamiltoniano de spin,  $H_{el} = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}$ . Trata-se de uma abordagem fenomenológica em que os papéis dos momentos angulares são representados por um spin efectivo e  $g$  é tomado como um parâmetro empírico que mede o momento eficaz do dipolo magnético associado ao spin. Por outras palavras, o spin efectivo indica o número de desdobramentos e  $g$  mede o desdobramento espectroscópico.

Dado que nos sólidos (como nos líquidos) o momento orbital frequentemente está extinto (i.e., a degenerescência orbital é levantada pelo campo cristalino), apenas o spin entra em jogo, pelo que os valores de  $g$  são quase sempre próximos de 2,0023 — que é o valor para o electrão livre.

O tensor  $g$  é um elipsóide cujos eixos principais se designam  $g_1$ ,  $g_2$  e  $g_3$

ou  $g_{\parallel}(= g_1)$  e  $g_{\perp}$  quando  $g_2 = g_3$ . Nos cristais cúbicos, para se obterem os valores destes parâmetros bem como a orientação do elipsóide relativamente aos eixos cristalográficos, a amostra é colocada de maneira que o eixo  $\langle 110 \rangle$  fica perpendicular ao campo magnético e vai sendo rodada em torno daquele eixo. Numa gama de rotações entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$ , o campo magnético vai ficando sucessivamente paralelo às direcções  $[100]$ ,  $[111]$  e  $[110]$ .

Nos espectros (intensidade de absorção de microondas em função do campo magnético), o número, as posições, as intensidades e as formas das linhas que os compõem permitem especificar propriedades como o grau de cristalinidade, estados de valência iónicos, ambientes cristalinos locais e defeitos.

Usa-se geralmente a banda X de frequências (8,5-10 GHz), mas pode também usar-se a banda Q (cerca de 35 GHz) ou a S (2-4 GHz). Fazer espectros a várias frequências permite saber várias coisas: factores  $g$  anisotrópicos produzem separações que variam linearmente com a frequência, ao passo que as separações de componentes hiperfinas são independentes da frequência; o mecanismo de alargamento das riscas pode também ser identificado — se for devido a anisotropia não-resolvida do factor  $g$ , a largura aumenta com a frequência.

O campo do magnete pode ser variado num intervalo contido entre 0,5 mT e 500 mT. Para se aumentar a sensibilidade, o campo pode ser modulado a baixas frequências (20 ou 400 Hz) ou a médias (100 kHz), o que torna a técnica mais sensível.

### Interacções fina e hiperfina

Frequentemente os espectros contêm linhas resultantes de interacções não contempladas no hamiltoniano de spin e que constituem perturbações a este.

Quando  $S > \frac{1}{2}$ , pode encontrar-se nos espectros estrutura fina, associada a termos de ordem superior em  $S$ , dos quais o mais importante é o termo quadrático  $H_{ef} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$ , onde  $\mathbf{D}$  é o tensor de estrutura fina. O efeito deste termo do hamiltoniano é o de tornar desigual o desdobramento dos níveis de

Zeeman descrito pelo hamiltoniano de spin. A estrutura fina resulta de: interacções dipolares magnéticas entre duas componentes de um centro; ou de campos eléctricos locais que modificam os níveis energéticos por efeito Stark.

A estrutura hiperfina é descrita por  $H_{hf} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}$ , em que  $\mathbf{A}$  é o tensor de estrutura hiperfina e  $\mathbf{I}$  o spin nuclear. O seu efeito é desdobrar cada nível de Zeeman em  $2I + 1$  componentes; as transições obedecem a  $\Delta M_I = 0$  ( $M_I$  é a projecção de  $\mathbf{I}$  sobre a direcção do campo),  $\Delta M_S = \pm 1$ . É produzida pela interacção entre o spin e os momentos magnéticos dos núcleos vizinhos. Dado que os momentos magnéticos nucleares são cerca de três ordens de grandeza menores que os electrónicos, as povoações de dois estados de spin nuclear são menos diferentes entre si que as de estados de spin electrónico nas mesmas condições; por conseguinte, as riscas de estrutura hiperfina tem sensivelmente a mesma intensidade.

Considerando que todas estas interacções podem intervir simultaneamente e que, num dado espectro, podem estar sobrepostas estruturas com géneses distintas, fácil é concluir que a interpretação dos espectros de EPR pode ser deveras difícil e raramente é inequívoca.

## ODMR

Quando a amostra já está em ressonância num campo magnético a uma dada frequência de microondas, pode aplicar-se-lhe uma outra frequência ressonante — é o que se chama uma técnica de ressonância dupla, de que a ODMR é um exemplo (a sigla significa "Optically Detected Magnetic Resonance") (J J Davies, 1976). Esta consiste em içar átomos para um estado excitado (por exemplo usando luz visível) que seja um multiplete de spin; este é desdobrado em vários subníveis pelo campo do magnete e a população destes é alterada pelas transições induzidas por microondas (ou radiofrequência).

Naturalmente, a técnica é mais adequada a materiais fluorescentes que tenham estados com tempos de vida relativamente longos e em que o estado excitado possa ser povoado significativamente.

Ao contrário do EPR, não se mede a absorção das microondas, mas antes o efeito que essa absorção tem sobre a luz emitida ao dar-se a relaxação do estado excitado. Isto tem a vantagem de, em vez de detectores de microondas, se usarem detectores ópticos, que são mais sensíveis que aqueles. Por outro lado, a correlação entre um espectro de ODMR (variação da intensidade luminosa com o campo magnético) e uma banda de luminescência pode ser feita mais facilmente, estudando-se a variação com o comprimento de onda da intensidade do sinal de ODMR.

As alterações na emissão podem não se manifestar na intensidade total, mas sim na intensidade de uma linha polarizada. Se as transições induzidas pelas microondas alterarem as populações de subníveis do estado excitado e as transições (ópticas) destes subníveis para o estado fundamental tiverem polarizações diferentes, as intensidades das linhas respectivas são alteradas. Tal alteração pode ser da ordem de alguns pontos percentuais e pode ser várias ordens de grandeza maior do que a variação da absorção de microondas.

### Aplicações em diamante

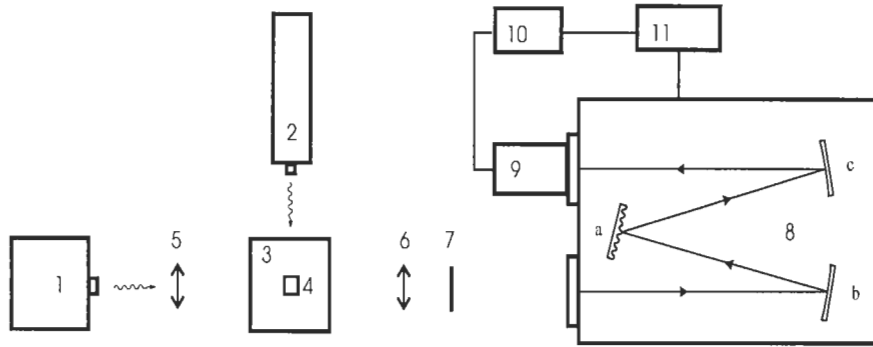
O diamante puro é diamagnético, portanto, qualquer sinal de EPR observado em diamante só pode ser devido a defeitos com spins eletrônicos desemparelhados. Um sinal de EPR que se observa na maioria dos diamantes sintéticos é uma estrutura hiperfina de três linhas associada a um spin nuclear  $I = 1$ . A origem deste sinal é inequívoca, já que na Natureza só existe um elemento com um isótopo quase 100% abundante com spin nuclear unitário — o azoto.

## 2.7 Montagens experimentais

Nesta seção descrevem-se de um modo genérico as diferentes experiências que são referidas nos capítulos 4 a 6.

A montagem experimental utilizada para obter espectros de absorção ou de fotoluminescência na região visível está no diagrama 2.7. Na legenda

identificam-se os vários elementos do sistema de medida. A lâmpada, usada



**Figura 2.7:** Esquema da montagem experimental utilizada em absorção e fotoluminescência: 1 - Lâmpada; 2 - Laser; 3 - Célula de montagem da amostra; 4 - Amostra; 5 e 6 - Lentes; 7 - Polarizador; 8 - Monocromador (configuração de Czerny-Turner), 8a - rede de difração, 8b - espelho de colimação, 8c - espelho de focagem; 9 - Fotomultiplicador; 10 - Amplificador; 11 - Computador

apenas em absorção, era de filamento de tungstênio (quartzo-halogênio) de (100 W) ou de xénon (1000 W), com fonte de tensão estabilizada. Para corrigir os espectros de absorção, registava-se o espectro da lâmpada em condições ópticas semelhantes às da experiência.

O laser, usado apenas em fotoluminescência, era de ião de argon, ou um Spectra Physics de 2 W a emitir apenas uma das riscas visíveis (geralmente a de 514,5 nm), ou um Spectra Physics de 25 W a emitir no UV; a radiação emitida por ambos tinha polarização predominantemente vertical.

O polarizador antes da entrada do monocromador apenas foi usado nas experiências em que a mostra era sujeita a um campo magnético ou mecânico (ver abaixo).

O monocromador, do tipo Czerny-Turner, era um Spex 1704, com distância focal de um metro e continha uma rede de difração de 1200 traços/mm, com eficiência máxima a 500 nm ou a 600 nm.

Usou-se um fotomultiplicador RCA C31034, com resposta espectral quase

constante entre os 200 e os 930 nm, e contido num crióstato termoeléctrico para redução da corrente de fundo ( $<30$  cont./s a  $-30$  °C). O sinal do fotomultiplicador era amplificado por um contador de fótons Princeton Applied Research (modelo 1105) ou alternativamente pelo módulo Spex DM303 DC Acquisition Module, e enviado para um computador que também controlava o espectrómetro.

As experiências foram efectuadas a temperaturas criogénicas. Para garantir bons contactos térmicos, as amostras eram fixadas com auxílio de índio em suportes de cobre ou coladas com uma pasta apropriada ("cry-con"). Pela mesma razão, interpôs-se índio entre o porta-amostra e a ponta fria do crióstato.

Conforme o tipo de medidas e as temperaturas pretendidas, usaram-se diferentes fluidos criogénicos (quase sempre hélio, mas por vezes azoto) e diversos crióstatos. Todos estes equipamentos necessitam de um vazio da ordem de  $10^{-6}$  mbar, que se obtinha por meio de um sistema constituído por uma bomba rotativa e uma bomba difusora.

### 2.7.1 Variação da temperatura

Para se estudar o comportamento das transições ópticas em função da temperatura da amostra, habitualmente usou-se um crióstato de ciclo fechado Air-Products Displex. Este aparelho permite variar a temperatura da amostra entre 10 K e os 300 K; a regulação da temperatura é conseguida graças a um termopar de Chromel-Ouro (0,07% Fe) e a uma resistência de aquecimento, ambos colocados na ponta fria, que se ligam a uma unidade APD-E 3700 de indicação e controlo da temperatura.

Nas experiências em que a gama de temperaturas de interesse estava perto do ponto de ebulição do hélio, utilizava-se um crióstato de fluxo Oxford CF1204. A estabilização da temperatura e a taxa de variação desta eram controladas por sistema Oxford ITC4.

Para se descer abaixo de 4 K, aspirava-se a atmosfera de hélio num crióstato

de banho com uma bomba rotativa de grande capacidade.

### 2.7.2 Tensão uniaxial

Nas medidas de espectroscopia sob tensão uniaxial usaram-se amostras cortadas em paralelepípedos de  $\sim 1$  mm de lado, um deles com faces  $[001]$ ,  $[110]$  e  $[1\bar{1}0]$ ; e o outro, com faces  $[111]$ ,  $[1\bar{1}0]$  e  $[11\bar{2}]$ .

A amostra era montada numa célula de tensões uniaxiais que funciona dentro de um crióstato. A célula é constituída por um par de pequenos êmbolos de aço carbonado, um sobre o outro, entre os quais se coloca o cristal orientado; um dos êmbolos é fixo e o outro é empurrado por uma haste que transmite a pressão gerada ou por pesos de chumbo, ou por uma prensa hidráulica, ou por ar comprimido.

O arrefecimento faz-se mergulhando a célula num crióstato de banho ou de fluxo, ou colocando a célula em contacto com a ponta fria (por contacto com um reservatório de azoto líquido) de um crióstato de paredes reforçadas. Neste último caso, a haste que desloca o êmbolo móvel é feita de um material cerâmico (óxido de zircónio) que actua também como isolante térmico.

Eventuais irregularidades no contacto entre as faces da amostra e os êmbolos podem dar origem a tensões desiguais, susceptíveis de despedaçar o diamante. Para obviar a este risco, a face do êmbolo em contacto a amostra era revestida com folha de alumínio antes da cada experiência.

Para cada valor da pressão, registavam-se dois espectros, um com o eixo do polarizador paralelo ao eixo da tensão (é a chamada polarização  $\pi$ ) e outro com o eixo do polarizador perpendicular ao da tensão (polarização  $\sigma$ ).

### 2.7.3 Efeito Zeeman

Um sistema Oxford MD6 foi empregue nas experiências de Zeeman. O sistema compreende um magnete supercondutor de 5 tesla, montado horizontalmente na cauda de um crióstato de hélio. Um dispositivo que permite variar a temperatura da amostra entre os 1,5 K e os 300 K, está também incorporado



no sistema. Um controlador de temperatura digital DTC2 associado a um sensor de ródio-ferro são garantes de uma alta estabilidade na temperatura. A amostra é montada na região central do campo, e o seu acesso óptico é feito através de janelas recortadas na cauda do crióstato.

As medidas podem realizar-se na configuração de Voigt — isto é, com a luz emitida a ser observada numa direcção perpendicular à do campo magnético —, ou na configuração de Faraday, em que a direcção de observação é paralela à do campo. A luminescência excita-se numa geometria de  $90^\circ$ , com a luz de excitação a viajar numa direcção perpendicular à direcção de detecção. Na configuração de Voigt é possível analisar a luz emitida em termos de polarizações  $\pi$  e  $\sigma$ ; na de Faraday, a polarização circular da emissão é transformada em linear por meio de uma lâmina retardadora antes de chegar ao analisador.

Nas medidas realizadas à temperatura do He líquido, foi usado um crióstato de banho de hélio equipado com uma cauda óptica, fabricado pela Oxford Instruments. Uma bomba rotativa associada permitia diminuir a pressão do vapor e desse modo reduzir a temperatura para cerca de 2 K.

# Capítulo 3

## O níquel em diamante

---

3.1	Introdução . . . . .	70
3.2	O papel do azoto . . . . .	71
3.3	Centros ópticos . . . . .	73
3.3.1	O centro 1,22 eV (1,02 $\mu\text{m}$ ) . . . . .	73
3.3.2	O centro 1,40 eV (884 nm) . . . . .	74
3.3.3	O centro 1,885 eV (657,6 nm) . . . . .	76
3.3.4	O centro 2,51 eV (494 nm) . . . . .	77
3.3.5	O centro 2,56 eV (484 nm) . . . . .	78
3.3.6	O centro 3,1 eV (0,41 $\mu\text{m}$ ) . . . . .	82
3.4	Centros de EPR . . . . .	82
3.5	Correlações entre os centros . . . . .	85
3.6	Centros de recozimento . . . . .	88
3.7	Modelos teóricos do Ni em diamante . . . . .	89

---

### 3.1 Introdução

O níquel é uma das principais impurezas em diamante. Pensa-se que, de entre todos os metais de transição, é o único que é incorporado no diamante na forma de átomos dispersos (Lowther, 1995).

O mecanismo pelo qual o níquel adquire uma posição estável na rede não é claro. Especulou-se que a deformação ("strain") da rede, que é grande, poderá ser acomodada à custa de lacunas, como sugeriram Nadolinny e Yelissyev (1993), ou então (Loubser, 1977) os centros estarão muito perto da superfície da amostra.

O Ni está presente em diamantes naturais em quantidades situadas entre 0,02 e 80 p.p.m. (por peso) (Sellschop, 1979, Tabela 4.1); por tipos, os diamantes com maior concentração de Ni (entre 0,7 e 1,0 p.p.m.) são os Ib (Sellschop, 1979, Tabela 4.7). Terão sido Nadolinny e Yelissyev (1993) os primeiros a demonstrar que o Ni aparece em diamantes naturais na forma de impureza estrutural.

Nos diamantes sintéticos, a presença do níquel manifesta-se por uma variedade de características ópticas que são observados somente nas pedras em cuja síntese foi usado aquele metal. Esta circunstância é a única prova da relação entre o metal e aquelas suas putativas manifestações; como se verá adiante, só em relação a um dos centros há provas inequívocas de ser originado pelo níquel.

Tais características espectrais dependem da localização do nível de Fermi no material massivo, a qual é ditada, entre outras, pela concentração de azoto (Lowther, 1995). Assim, analisar-se-ão na Sec. 3.2 as conexões que poderá haver entre os centros e o azoto.

Os centros ópticos relacionados com níquel — que serão descritos pormenorizadamente na Sec. 3.3 — são os seguintes:<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Tomamos o produto da energia em electrão-volt numa transição pelo seu comprimento de onda em nanómetros como sendo  $E(\text{eV}) \times \lambda(\text{nm}) = 1239.511$ ; este valor tem em conta o índice de refração do ar.

— bandas vibrónicas de luminescência com linhas de zero-fonões (LZFs) a 1,40 eV (884 nm) e 2,56 eV (484 nm).

— bandas de absorção vibrónicas com LZFs a 1,40 eV, 1,885 eV (657,6 nm) e 2,51 eV (494 nm); um conjunto de LZFs centradas em  $\sim 1,22$  eV ( $1,02 \mu\text{m}$ ), em absorção; e uma série de linhas de absorção com energias perto de 3,1 eV ( $0,41 \mu\text{m}$ ).

Nas mesmas pedras que exibem estes centros, e só nessas, podem também detectar-se certos sinais de EPR (Sec. 3.4). A atribuição destes sinais ao níquel é, a maioria das vezes, também circunstancial.

A correlação entre os centros é ainda um assunto bastante especulativo. Será apresentado um resumo do estado de coisas na Sec. 3.5.

O essencial da informação contida nas Secções 3.3 a 3.5 está sumariado na Tabela 3.1.

Aplicando tratamentos térmicos a diamantes sintetizados com níquel, obtêm-se uma miríade de novas características nos espectros ópticos e de EPR. Destas se darão alguns exemplos no final deste capítulo (Sec. 3.6).

Apresentamos, por fim, na Sec. 3.7, um resumo dos resultados da aplicação de modelos teóricos ao problema da impureza de níquel em diamante.

## 3.2 O papel do azoto

O azoto é a mais importante impureza do diamante: serve inclusivamente de critério na classificação do cristal — ver Apêndice, Tabela 8.1. A presença do azoto reveste várias formas de agregação habitualmente designada por letras (A, B, C,...). As mais importantes para o nosso propósito são:

— a forma A, a saber, dois átomos em posições substitucionais vizinhas próximas.

— a forma B, que envolve mais que dois átomos, mas cuja estrutura se desconhece. Pensa-se que serão quatro átomos substitucionais num arranjo tetraédrico em torno duma lacuna.

— a forma C, que é o azoto isolado em posição substitucional.

Cada uma das formas manifesta-se de maneira característica nos espectros de absorção entre  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $1350\text{ cm}^{-1}$  (Clark *et al*, 1992; Evans, 1992). A partir deles é possível determinar, por meio de fórmulas empíricas (Chrenko *et al*, 1971; Woods *et al*, 1990a e 1990b), a concentração de azoto em cada uma das formas de agregação.

A absorção na zona visível do espectro — ou seja, a cor — dá-nos uma ideia do teor de azoto. Os diamantes de tipo Ib naturais são amarelos devido à absorção na região azul produzida pelo azoto disperso; a intensidade da cor depende da concentração de azoto. Os diamantes sintéticos em cujo processo de síntese não se usou recolector de azoto, apresentam também aquela cor; a concentração de azoto típica é entre 50 e 300 p.p.m..

Os cristais de tipo *p*, obtidos por dopagem com um dador como o boro, nos quais a concentração de azoto neutro é reduzida por compensação, apresentam cor azul.

Se o solvente-catalisador contiver uma pequena percentagem (digamos, 2%) de recolector de azoto, a concentração desta impureza é baixa (digamos, da ordem de 5 a 10 p.p.m.) e o diamante é esverdeado, devido a uma reduzida absorção no azul e a absorção no vermelho. Se a quantidade de recolector for maior (p. ex., 5 ou 6%), o conteúdo de azoto é tão pequeno (<5 p.p.m.) que é indetectável por absorção; as pedras assim crescidas apresentam uma cor castanha que lhes é dada por um contínuo de absorção, com limiar a 1,7 eV.

As intensidades relativas das diferentes bandas, de luminescência ou de absorção, associadas aos centros de níquel numa dada amostra, dependem do conteúdo de azoto desta. Quando não se acrescenta um recolector de azoto, os sistemas predominantes são o 1,883 eV e 2,51 eV. Quando se acrescenta um recolector, aparece o sistema 1,40 eV.

Sujeitando a tratamentos térmicos diamantes que contêm Ni, surgem uma variedade de novos centros ópticos, adiante chamados "de recozimento". Uma hipótese de explicação é a seguinte (Collins *et al*, 1990; Lawson *et al*, 1993):

Submetendo o diamante a temperaturas elevadas (acima de  $1700^{\circ}\text{C}$ ), sob

elevada pressão estabilizada, o azoto pode migrar e aglomerar-se. O azoto substitucional actua como um dador no diamante; quando está presente em grandes quantidades, obriga a que o nível de Fermi do diamante se situe perto do nível dador do azoto, que está a cerca de 2,1 eV abaixo da banda de condução; quando se produz agregação do azoto por recozimento, o nível de Fermi vai descendo para o meio da banda proibida do diamante. Este processo pode interferir no equilíbrio dos estados de carga dos vários centros.

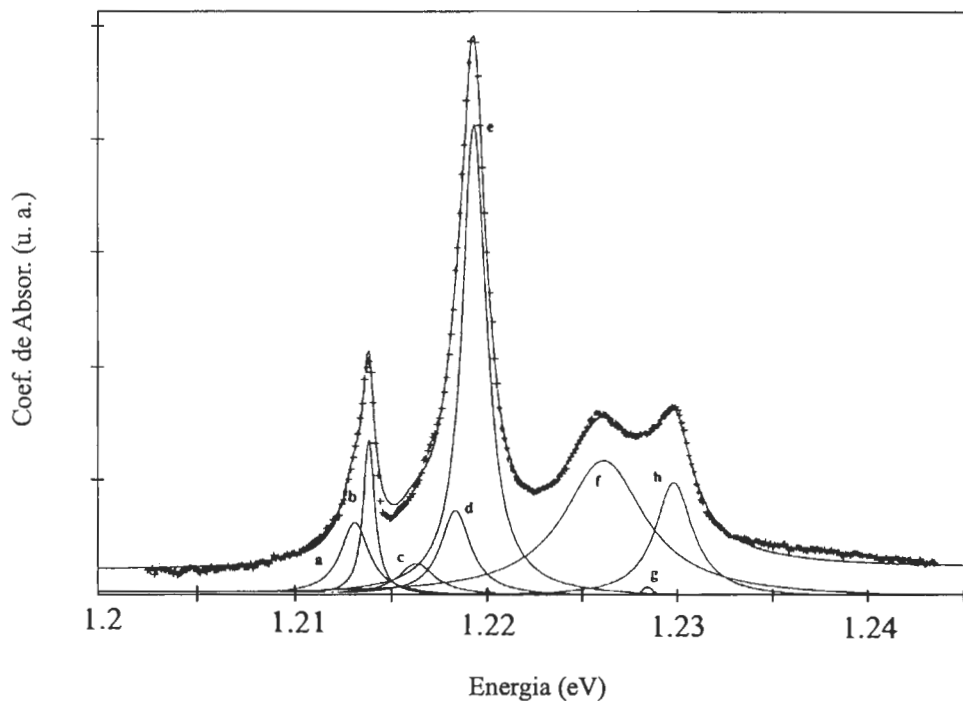
### 3.3 Centros ópticos

#### 3.3.1 O centro 1,22 eV (1,02 $\mu\text{m}$ )

Em diamantes castanhos — portanto, com muito pouco azoto —, Lawson *et al* (1993) descobriram, em absorção, uma complexa estrutura de oito LZFs centrada a cerca de 1,22 eV, que *grosso modo* se pode subdividir em três grupos (Fig. 3.1): um grupo central e mais proeminente, constituído por três linhas (*c*, *d* e *e*); com energias inferiores, um par de linhas (*a* e *b*); e, do lado das maiores energias, uma tríade de linhas mal resolvidas (*f*, *g* e *h*). A banda de fonões estende-se até ao duplete 1,40 eV (*vide infra*); as energias dos fonões dominantes são a 64 meV, 113 meV, 152 meV e 164 meV, com erro de  $\pm 2$  meV.

A estrutura apresenta efeito fotocromico: o centro desaparece se se filtrar a luz incidente na amostra de maneira que sejam cortadas as frequências superiores a 1,7 eV, e reaparece instantaneamente retirando o filtro — ou mantendo-o, mas irradiando a amostra com uma risca verde ou azul dum laser de  $\text{Ar}^+$ . Este processo é instantâneo e reversível.

O grupo de linhas de mais alta energia está polarizado perpendicularmente ao grupo de menor energia, ao passo que o grupo central apresenta pequenos efeitos de polarização. Este resultado sugere que no centro 1,22 eV haja dois momentos dipolares perpendiculares entre si. A existência de di-croísmo exclui a possibilidade de o centro ter uma simples configuração te-



**Figura 3.1:** Espectro de absorção da banda a cerca de 1,22 eV, obtido à temperatura de 4 K. A linha que passa pelos pontos experimentais (+) resulta de um ajuste com oito lorentzianas. Estas, também representadas e assinaladas com letras, têm máximos às seguintes energias (em eV): 1213,1 (a), 1213,9 (b), 1216,3 (c), 1218,4 (d), 1219,4 (e), 1226,2 (f), 1228,4 (g), 1229,8 (h). (Adaptada de Lawson *et al*, 1993.)

traédrica (a qual na rede cúbica dá origem a transições isotrópicas); por outro lado, indica que os centros estão distribuídos de maneira não-aleatória por eixos cúbicos que, não fora essa distribuição, seriam equivalentes.

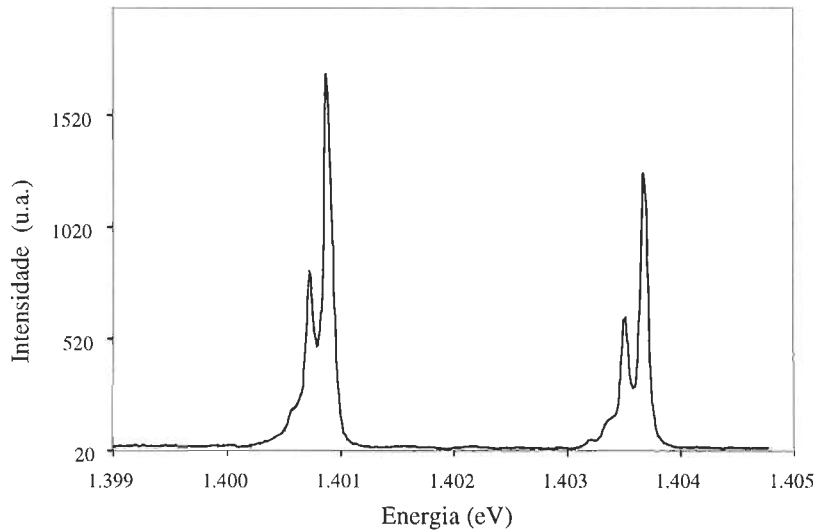
### 3.3.2 O centro 1,40 eV (884 nm)

O centro 1,40 eV é porventura o mais bem caracterizado até hoje.

Pode ser detectado (por catodoluminescência) em diamantes naturais implantados com  $\text{Ni}^+$  (Gippius *et al*, 1983) e em cristais sintéticos em que se usou um solvente contendo recolector de azoto.

Trata-se de um dobleto com LZFs a 1,401 eV e 1,404 eV, observável tanto em absorção como em luminescência. Collins e Spear (1982, 1983) mostraram que o dobleto tem origem num desdobramento de 2,7 meV do estado fundamental, uma vez que, nos espectros de emissão, as intensidades relativas não dependem da temperatura. Num estudo de amostras em que as linhas do dobleto eram muito mais estreitas do que nos trabalhos anteriores, Davies *et al* (1989) verificaram que cada uma daquelas linhas apresenta estrutura fina e demonstraram que esta é devida à composição isotópica do níquel (Fig. 3.2). Deste modo, ficou provado que o centro é devido ao níquel.

A banda só é observada em amostras de tipo Ib, pelo que o azoto deve estar envolvido; porém, como nem todas as amostras com iguais concentrações daquela impureza (determinadas pela intensidade da banda de absorção a  $1130\text{ cm}^{-1}$ ) a exibem, o azoto só por si não pode ser responsável por ela.



**Figura 3.2:** Espectro de fotoluminescência do dobleto 1,40 eV à temperatura de 2K. (Neves, 1994)

O centro apresenta dicroísmo: quando observadas através de um polariza-



dor, as suas intensidades dependem do ângulo que o eixo daquele faz com um plano de crescimento (111), tanto em absorção como em luminescência, sendo que a intensidade da componente de maior energia varia de 100%, enquanto a de menor energia varia apenas de 30% (Collins, 1989b). O significado deste dicroísmo é o mesmo que o referido a propósito do centro 1,22 eV.

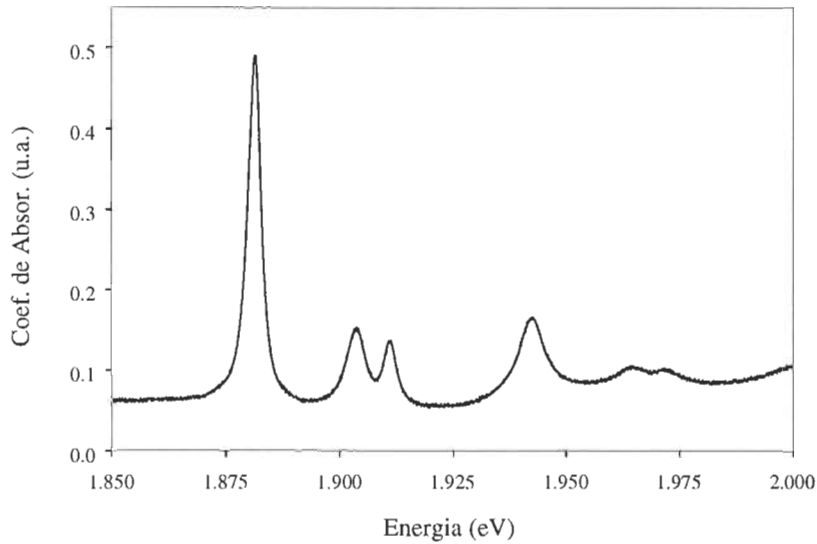
A banda subsiste mesmo a 200 K, ao contrário da banda 2,56 eV que, como se verá adiante, é aniquilada àquela temperatura.

Nazaré *et al* (1991) provaram que os centros têm simetria trigonal e que há um povoamento desigual das diferentes orientações trigonais. Concluíram que as linhas a 1,401 eV e 1,404 eV são transições, respectivamente, entre dois estados  $\Gamma_4$  e entre  $\Gamma_5$  e  $\Gamma_4$  do grupo duplo  $C_{3v}^*$ . O centro terá spin  $\frac{1}{2}$  e conterá apenas um átomo de níquel — possivelmente um  $\text{Ni}^+$  intersticial, com a configuração electrónica  $3d^9$  distorcida segundo uma direcção [111] (Nazaré *et al*, 1991; Paslovsky e Lowther, 1992).

Usando os dados de Nazaré *et al* (1991) e a definição (2.39), obtemos  $\delta = 3,8 \text{ Pa}^{-1}$ ; trata-se, pois, de um defeito mole. Atendendo a que o defeito envolve níquel, sem margem para dúvidas, e que este, se isolado no diamante, origina defeitos duros, podemos concluir que o centro 1,4 eV envolve lacunas.

### 3.3.3 O centro 1,885 eV (657,6 nm)

É a característica de absorção dominante em pedras cujo teor de azoto é elevado ( $>50$  p.p.m.). Também se observa em luminescência, mas o sinal é muito fraco (Nazaré e Rino, 1993). Só se observa em absorção. É um sistema constituído por três LZFs a 1,885 eV, 1,907 eV e 1,915 eV, replicado duas vezes por fonões de 61 meV (Fig. 3.3). A intensidade do sinal de absorção deste centro diminui se o cristal for iluminado com fotões de energia superior a 2,47 eV (502 nm), como referem Hofmann *et al* (1994) num estudo de EPR do ião  $\text{Ni}_3^-$ ; os autores alvitram que tal comportamento pode indicar o envolvimento daquele ião no centro, sem excluirmos a hipótese de outros processos de alteração da carga.



**Figura 3.3:** Espectro de absorção do centro 1,885 eV à temperatura de 4K. (Nazaré *et al*, 1996)

Nazaré *et al* (1995a e 1996) mostraram que se trata de transições dipolares eléctricas entre um estado fundamental que se transforma como  $A_1$  e três estados excitados que se transformam como  $B_1$  num centro de simetria  $C_{2v}$ . Como os sinais de EPR em diamantes com elevada concentração de azoto dão sinais típicos de  $Ni^-$  e N (Isoya *et al*, 1990a), Nazaré *et al* (1995a e 1996) sugeriram que o sistema 1,885 eV seja um complexo Ni-N com simetria  $C_{2v}$ .

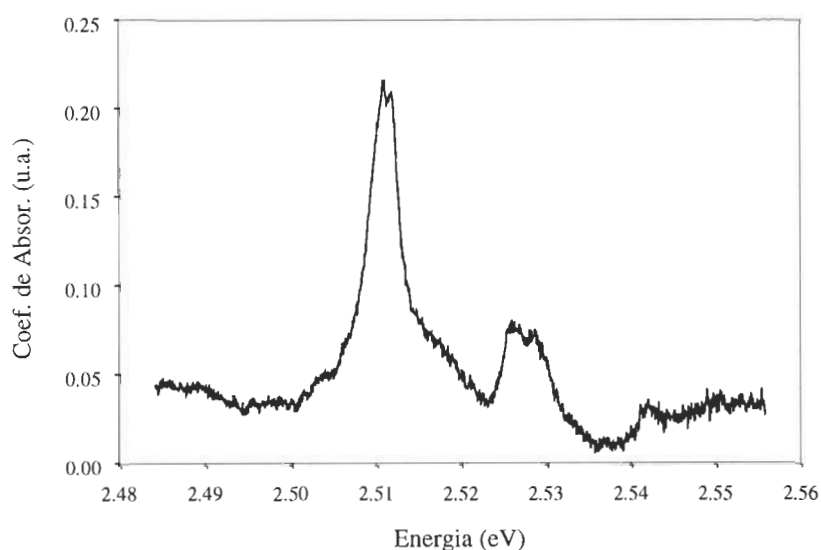
De acordo com os dados de Nazaré *et al* (1995a), podemos estimar um valor de  $\delta$  (Eq. (2.39)) da ordem de  $1 \text{ Pa}^{-1}$ , portanto não é um centro duro (cf. Sec. 2.4).

### 3.3.4 O centro 2,51 eV (494 nm)

É observado apenas em absorção e é intenso nos cristais em que a concentração de azoto é alta. Apresenta estrutura fina (Fig. 3.4), constituída por três linhas a 2,509 eV, 2,510 eV e 2,511 eV, que mantêm a intensidade relativa

a diferentes temperaturas. Este centro tem um comportamento inteiramente análogo ao do centro 1,885 eV quando irradiado por fótons de energia maior que 2,47 eV, o que poderá indicar uma intervenção do ião  $\text{Ni}_5^-$  (Hofmann *et al.*, 1994).

No capítulo 5 apresentam-se estudos que visaram determinar a simetria deste centro.

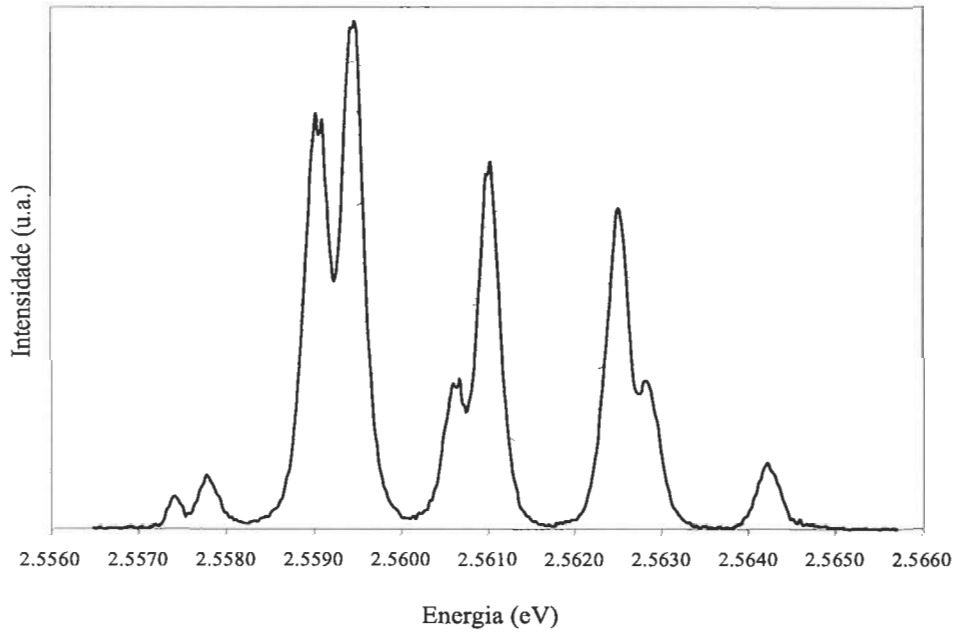


**Figura 3.4:** Espectro de absorção do centro 2,51 eV à temperatura de 4 K.

### 3.3.5 O centro 2,56 eV (484 nm)

A ligação entre o níquel e o centro 2,56 eV foi estabelecido por Gippius *et al.* (1983), através da implantação daquele metal em diamantes naturais, e por Collins e Spear (1983), com base em estudos ópticos de diamantes sintéticos.

É o único dos centros ópticos até agora relacionados com níquel que não é detectável em absorção. Embora tenha sido detectado em experiências de catodoluminescência (Collins e Spear, 1983), também se observa em foto-



**Figura 3.5:** Espectro de emissão do centro 2,56 eV a 20 K.

luminescência desde que a excitação tenha comprimento de onda inferior a  $\sim 400$  nm. O sinal é mais intenso em amostras com baixo teor de azoto.

Apresenta-se como uma estrutura de cinco transições (Fig. 3.5), separadas de 1,6 meV, e todas elas excepto a de menor energia são doubletos (voltaremos a tratar este assunto no Cap. 6). A estrutura depende fortemente de  $T$ ; acima de  $\sim 200$  K, a emissão extingue-se. A termalização segue a distribuição de Boltzmann (Collins *et al*, 1990), o que elimina a hipótese de a estrutura fina ser devida a desdobramento isptópico.

A literatura recente sobre este centro é já considerável e de seguida apresentamos uma revisão das várias facetas já conhecidas deste centro.

### Absorção

Collins e Spear (1983) não conseguiram detectar absorção associada a este centro, o que atribuíram à sua pequena concentração. O facto de, apesar

dessa pequena concentração, ter uma catodoluminescência brilhante é, segundo eles, uma consequência de um muito curto tempo de decaimento da luminescência:  $10,5 \pm 0,1$  ns. Este tempo de decaimento foi comentado por Pereira *et al* (1994) (que obtiveram 140 ms a 2,3 K para o tempo de vida radiativa do centro): ou foi medido à temperatura ambiente, em que os processos não-radiativos sobredominam; ou as amostras de Collins e Spear contêm outros defeitos que reduzem a eficiência quântica ("quantum yield") da luminescência mesmo a baixas temperaturas.

A ausência de absorção pode explicar-se pelo facto de o nível de partida (o estado final na fotoluminescência, portanto) não estar povoado. Também pode explicar-se por o estado final da absorção (portanto, o estado inicial da fotoluminescência) estar ocupado; bastaria então iluminar o cristal com luz branca para aquele estado ficar despovoado.

### Luminescência

A catodoluminescência deste centro é fraca à temperatura ambiente, mas torna-se a emissão dominante a  $T < 100$  K. É mais intensa em pedras com muito baixo teor de azoto ( $< 5$  p.p.m.), que têm uma cor castanha escura (Lawson *et al*, 1993).

A luminescência a 2,56 eV é muito intensa em diamantes que contêm simultaneamente níquel substitucional e azoto dador. Collins *et al* (1990) descobriram que existe uma correlação entre a intensidade da banda 2,56 eV e o conteúdo de Ni.

### Acoplamento vibrónico

Abaixo de 5 K, sobressai a linha de menor energia, a 2,5569 eV, cuja índole parece ser diferente das outras quatro. Pereira *et al* (1994) observaram que aquela transição tem um acoplamento vibrónico preferencial com um modo quase-localizado a 2,536 eV (488,8 nm), a 21 meV da linha, cuja largura a 2,3 K é de 7,5 meV. Os mesmos autores referem que a banda de luminescência

a 4 K pode ser reconstruída com um factor de Huang-Rhys de 2,2 e uma distribuição de modos em que predomina o modo local a 21 meV; mas para reconstruir a banda a 20 K — da qual a linha a 2,5569 eV está ausente —, o factor de Huang-Rhys é menor e a intensidade do modo localizado é menor.

### EPR

Isoya *et al* (1990a) observaram uma ressonância a  $g = 2,032 \pm 0,001$  que atribuíram à presença de níquel substitucional. Pereira *et al* (1994) relatam a observação deste sinal e a não-observação de sinais de EPR de  $\text{Ni}_i^+$  ( $g = 2,01$ ) (Isoya *et al* 1990b). Donde este centro pode estar relacionado com  $\text{Ni}_s^-$ .

### ODMR

Pereira *et al* (1994) mostraram que o sinal de ODMR tem uma ressonância com  $g = 2,032 \pm 0,001$  idêntica à do valor  $g$  do  $\text{Ni}^-$ ; o espectro de EPR do  $\text{Ni}^-$  foi encontrado nas mesmas amostras. Segundo Pereira *et al* (1995), não há ainda provas suficientes para decidir se a luminescência do 2,56 eV é devida ao  $\text{Ni}^-$  ou se a ressonância de  $\text{Ni}^-$  é detectável por um processo de "shunt pass". Se o centro for devido ao ião  $\text{Ni}^-$ , com a configuração  $3d^7$ , é de esperar que, em simetria  $T_d$ , haja um estado fundamental  $^4A_2$  e estados excitados  $^4T_1$  e  $^4T_2$ . Estes, por acoplamento spin-órbita, dariam subníveis  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  e dois  $\Gamma_8$ , o que explicaria, na ausência do efeito Jahn-Teller, a existência das 4 bandas que são visíveis a 20 K. Todavia, a linha de menor energia não é explicada; a diferente probabilidade de transição e o diferente acoplamento vibrónico indiciam que tem origem num estado electrónico diferente (Pereira *et al*, 1994).

Nazaré *et al* (1995) usaram amostras cuja concentração de azoto neutro substitucional foi estimada (através da absorção a  $1130 \text{ cm}^{-1}$ ) em  $10^{19}/\text{cm}^{-3}$  ou 50 p.p.m.. Observaram dois sinais: um com  $g = 0024$ , associado a azoto neutro substitucional isolado; e o outro, com um  $g$  isotrópico de 2,0324(5). Como se viu, Isoya *et al* (1990a), usando EPR, identificaram o sinal de

$g = 2,0319$  com  $\text{Ni}^-$  substitucional simples e tetraédrico. Dado que não foi relatado qualquer outro sinal de EPR perto deste valor de  $g$ , Nazaré *et al* (1995) consideraram que a linha isotrópica de  $g = 2,032$  diz respeito ao  $\text{Ni}_s^-$ .

Através da polarização, demonstraram que o azoto está envolvido na luminescência. Mostraram que a luminescência se dá por meio de processos que envolvem simultaneamente  $\text{Ni}_s^-$  e azoto neutro substitucional,  $\text{N}_s^0$ .

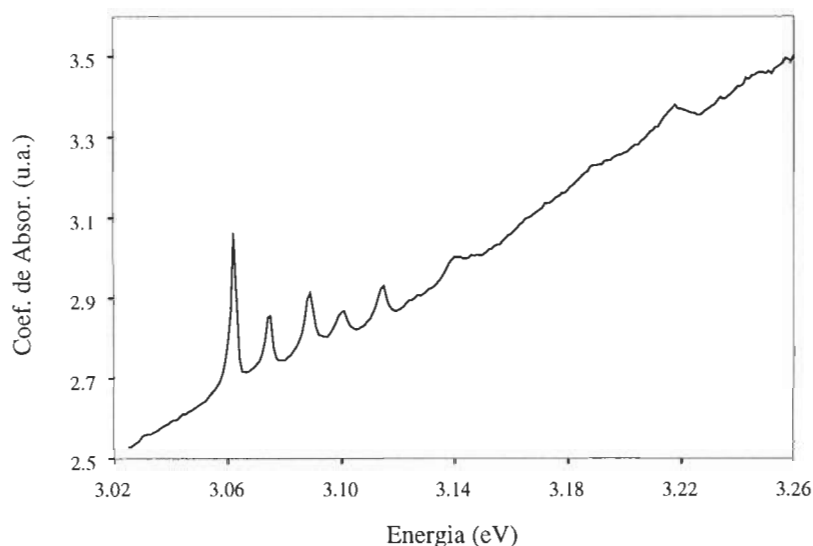
Quanto à parte que depende do Ni, é ela que apresenta a complexa estrutura associada ao 2,56 eV. Tal complexidade é própria de transições localizadas num defeito. Como explicar que se observe na luminescência o estado fundamental de  $\text{Ni}_s^-$  detectado em EPR? Nazaré *et al* (1995) aventam duas hipóteses. Uma é a transferência, dependente do spin, de um buraco de um aceitador distante para o  $\text{Ni}_s^-$ , produzindo um estado excitado luminescente de  $\text{Ni}_s^0$ . Outra hipótese é a luminescência resultar da transição do  $\text{Ni}_s^-$  dum estado excitado para o fundamental, conservando-se a memória de spin no ciclo de bombagem.

### 3.3.6 O centro 3,1 eV (0,41 $\mu\text{m}$ )

O sistema de absorção a 3,1 eV (relatado pela primeira vez por Collins *et al*, 1990) compreende seis linhas: 3,064 eV, 3,076 eV, 3,090 eV, 3,102 eV, 3,117 eV e 3,128 eV (Fig. 3.6). É visto apenas nos sectores de crescimento octaédrico de pedras com baixo teor de azoto. Poderá também estar presente se a concentração de azoto for maior; contudo, a absorção devida ao azoto a cerca de 3,1 eV impede a detecção daquele centro.

## 3.4 Centros de EPR

O EPR revelou-se uma técnica muito útil para identificar e caracterizar os centros de níquel. A prova de que o níquel é uma impureza estrutural do diamantes foi obtida por Loubser e van Ryneveld (1966), ao observarem um sinal de EPR em diamante sintético (policristalino e monocristalino), que



**Figura 3.6:** Espectro de absorção do centro 3,1 eV num diamante sintetizado na presença de níquel com baixo teor de azoto. (Neves, 1994.)

estava ausente dos espectros de amostras fabricadas sem níquel. O sinal era isotrópico e tinha  $g = 2,0310$ . O centro que produz este sinal é conhecido por "W8".

A confirmação directa da relação entre aquela linha e o níquel foi feita por Samoilovich *et al* (1971), que observaram a estrutura hiperfina relativa ao isótopo  $^{61}\text{Ni}$ , cujo spin nuclear é  $\frac{3}{2}$ . As amostras usadas eram diamantes pulverizados, que tinham sido crescidos com um solvente enriquecido (a 86%) com aquele isótopo (cuja abundância natural é 1,2%).

Samoilovich *et al* (1971) referem dados relativos ao níquel noutros materiais. No silício, a linha isotrópica do níquel tem um  $g = 2,026$ , para a qual foi proposto um modelo em o níquel ocupa um sítio intersticial na forma  $\text{Ni}^+$  com  $S = \frac{1}{2}$ . Já no caso do germânio, o níquel estará presente como  $\text{Ni}^-$  num sítio substitucional.

Em monocristais de diamante, não foi possível determinar, pelos métodos convencionais de EPR cw, nem a localização nem o spin efectivo da impureza



Ni, uma vez que apenas se observam espectros de EPR isotrópicos. Sítios tetraédricos, tanto substitucionais como intersticiais, têm uma simetria suficientemente elevada para não ser de esperar estrutura fina associada a estados de spin  $S \leq \frac{3}{2}$ .

Todavia, com EPR pulsado ou de transformada de Fourier, já é possível medir o spin e a localização da impureza Ni. Usando estas técnicas, Isoya *et al* (1990a) estudaram o sinal de EPR com  $g = 2,0319$ , que puderam atribuir a Ni no estado de spin efectivo  $S = \frac{3}{2}$ ; propuseram que o centro seja um  $\text{Ni}^-(3d^7)$  substitucional.

Isoya *et al* (1990a e b) encontraram, em diamantes sintéticos, um centro com  $g = 2,0319$  e spin aparente de  $S = \frac{3}{2}$ . Este centro tem sido associado ao  $\text{Ni}^-$  num sítio substitucional. Este centro também se correlaciona com os sistemas a 1,883 eV e 2,51 eV (Lawson e Kanda, 1993).

Dois centros, baptizados NIRIM-1 e NIRIM-2, foram descobertos por Isoya *et al* (1990b). O centro NIRIM-1 tem  $g=2,0112$  e spin efectivo  $S = \frac{1}{2}$ , e foi atribuído a  $\text{Ni}^+(3d^9)$  isolado em posição intersticial. Este sinal é particularmente intenso em amostras de cor verde ou castanha, obtidas com um solvente que contenha um recolector de azoto, e em amostras azuis que, além de conterem pouco azoto, tenham sido dopadas com boro.

O centro NIRIM-2, cujo tensor  $g$  é axialmente simétrico ( $S = \frac{1}{2}$ ,  $g_{\parallel} = 2,3285$ ,  $g_{\perp} \approx 0$ ) foi observado em cristais esverdeados. Tem origem num ião  $3d^9$  intersticial, mergulhando no campo cristalino de um octaedro com distorção trigonal. Os autores sugerem que a distorção seja devida a uma lacuna associada ao defeito, ou por uma compensação local de carga.

Num estudo de foto-EPR, Hofmann *et al* (1994) estudaram o sinal do  $\text{Ni}_s^-$ , tendo verificado que a sua intensidade diminui se o cristal for iluminado com luz de energia superior a 2,47 eV, havendo um segundo limiar (acima da qual se acentua o efeito de apagamento) a 3,1 eV. Concluíram que aquele ião introduz um estado aceitador situado 3,03 eV acima da banda de valência.

## 3.5 Correlações entre os centros

Vários autores têm tentado estabelecer correlações entre os diferentes centros ópticos e de EPR. Tais correlações são meramente descritivas e circunstanciais, faltando um modelo que dê conta, de um ponto de vista microscópico, dessas correlações. Seguidamente apresenta-se uma resenha do que foi publicado sobre este tema.

### Os centros 1,22 eV e 1,40 eV

São mais fortes em diamantes com baixa concentração de azoto (Collins *et al*, 1990). Ambos exibem dicroísmo. Verifica-se que, quando se faz desaparecer o centro 1,22 eV (filtrando a luz de excitação), o centro 1,40 eV aumenta de intensidade (Lawson *et al*, 1993). Estes autores sugeriram que o centro 1,22 eV é um estado de carga do níquel diferente do do centro 1,40 eV.

### Os centros 1,40 eV e 2,56 eV

Os centros 1,40 eV e 2,56 eV mostram uma catodoluminescência muito mais fraca em diamantes crescidos usando ligas de Co-Fe em comparação com Fe-Ni e não é sequer detectável quando se usam ligas de Fe-Al (Collins *et al*, 1990). Aparecem em diamantes sintéticos cuja impureza dominante é o azoto. Collins e Spear (1983) dizem haver uma tendência para a banda 2,56 eV ser forte quando a 1,40 eV também o é, mas Lang e Meaden (1991) dizem que há uma dependência do comportamento de ambas com a microestrutura da superfície de crescimento. Os centros 2,56 eV e 1,4 eV — que são características habituais dos espectros ópticos de diamantes sintéticos — podem ser facilmente criados em diamantes naturais por meio da implantação de iões de níquel e subsequente recozimento a temperaturas superiores a 800-1000°C (ver Filipp *et al*, 1992, e referências aí citadas).

**Tabela 3.1:** Centros relacionados com níquel em diamante. (Abs. - absorção; EF - estrutura fina; Lum. - luminescência; [N] - concentração de azoto.)

Designação	1,22 eV	1,40 eV	1,885 eV	2,51eV
Descrição	Abs., 8 LZFs em volta de 1,22 eV	Abs. e Lum., duplo com EF	Abs., 3 LZFs replicadas 2 vezes por fônons de 61 meV	Abs. apenas, 3 LZFs
Diamantes em que se observa	castanhos (logo [N] muito baixa, < 5 p.p.m.)	tipo Ib, [N] baixa	[N] elevada (> 50 p.p.m.)	[N] elevada
Estrutura	—	apenas 1 átomo de Ni(?); Ni <sub>i</sub> <sup>+</sup> , distorção segundo [111] (?)	—	—
Simetria	—	C <sub>3v</sub>	C <sub>2v</sub>	—
Outras características	dicroísmo	dicroísmo; S = ½ (?)	—	—
Correlações	1,40 eV	1,22 eV	2,51 eV	1,885 eV
Comentários	—	EF devida à composição isotópica do Ni; equivalente óptico de NIRIM-2 (?)	complexo Ni-N (?)	Não há termalização

**Tabela 3.1 (cont.)** Centros relacionados com níquel em diamante. (Abs. - absorção; EF - estrutura fina; Lum. - luminescência; [N] - concentração de azoto.)

2,56 eV	3,1 eV	W8	NIRIM-1	NIRIM-2
Lum. apenas, 5 doubletos, termalização	Abs.	$g = 2,0310;$ $g = 2,0319$ e $S = \frac{3}{2}$	$g = 2,0112,$ $S = \frac{1}{2}$	$g_{\parallel} = 2,3285,$ $g_{\perp} \approx 0, S = \frac{1}{2}$
[N] baixa (< 10 p.p.m.)	[N] baixa	—	crístais verdes, castanhos ou azuis	crístais esverdeados
$Ni_s^-$ (?)	—	$Ni_s^-$	$Ni_t^+$ ( $3d^9$ ) isolado,	$Ni^+$ +lacuna (?)
—	—	tetraédrica	—	trigonal
$g = 2,0324$ (ODMR)	—	—	—	—
3,1 eV	2,56 eV	1,885 e 2,51 eV	—	—
—	Não se observa se [N] alta	—	[N] baixa	[N] baixa. Corresponde a 1,40 eV (?)

### Centros ópticos e de EPR

Não estão estabelecidas com solidez as correspondências entre centros de EPR e centros ópticos. Supõe-se que o centro 1,40 eV é o equivalente óptico do NIRIM-2 (Isoya *et al.*, 1990b). Verificou-se que as pedras que dão o sinal de EPR com  $g = 2,0319$  e  $S = \frac{3}{2}$  também exibem os centros 1,885 eV e 2,51 eV (Isoya *et al.*, 1990a). Mostrou-se igualmente que, fazendo variar a intensidade destes dois centros ópticos através das concentrações de azoto e níquel, a intensidade daquele sinal de EPR seguia essa variação (Lawson e Kanda, 1993).

## 3.6 Centros de recozimento

Aplicando tratamentos de pressão e temperatura (recozimentos) a pedras com defeitos relacionados com níquel, obtém-se uma miríade de novos sinais ópticos (Lawson e Kanda, 1993; Nadolinny e Yelisseyev, 1993; Nadolinny e Yelisseyev, 1994; Yelisseyev e Nadolinny, 1995). Seguem-se alguns exemplos.

Três centros de EPR, designados NE1, NE2 e N3, contêm  $\text{Ni}^+$  no estado de carga  $3d^9$  e  $S = \frac{1}{2}$  (Nadolinny e Yelisseyev, 1993). As diferenças entre eles devem-se à presença de dois ou três átomos de azoto em diferentes posições, com lacunas entre o metal e o azoto. Estes centros também podem aparecer em certas zonas da pedra crua (p.ex., junto às sementes ou a inclusões metálicas). NE1, NE2 e NE3 são análogos às bandas vibrônicas S2, S3 e a um sistema a 523,2 nm (Nadolinny e Yelisseyev, 1993). Os centros NE6 e NE7 estão correlacionados com picos de luminescência termoestimulada (que é definida como a emissão de um cristal aquecido a uma dada temperatura, após excitação preliminar a baixa temperatura). Estes picos mostraram que no diamante há trapas superficiais contendo níquel que podem ser responsáveis por condução de tipo  $n$  (o azoto, que é um dador em diamante, dá origem a defeitos profundos que não influenciam grandemente a condutividade).

Os centros NE1-NE4 têm uma componente estrutural comum: uma dupla

semilacuna, no centro da qual está um ião  $\text{Ni}^+$ ,  $3d^9$ : (LNiL). Além disto, NE1 tem dois átomos de azoto, ao passo que NE2 e N3 têm três. O centro NE5 também tem dois átomos de azoto mas separados por lacunas: N-L-(LNiL)-L-N.

Os centros NE1 e NE5 pertencem ao grupo pontual  $C_{2v}$ ; o centro NE4, a  $C_{2v}$ ; e NE2 e NE3, a  $C_s$ .

### 3.7 Modelos teóricos do Ni em diamante

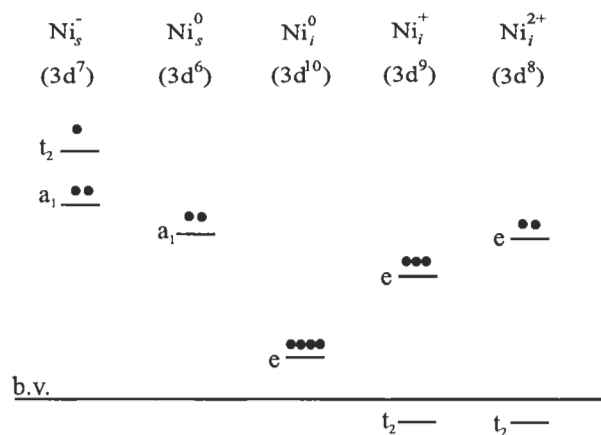
Fizeram-se várias aplicações de modelos de aglomerado ao problema do níquel em diamante — como já se referiu na Sec. 2.5.5, onde se explicou o interesse destes tipo de modelos. Aqui apresentam-se alguns resultados de tais aplicações.

Os trabalhos de Paslovsky e Lowther (1992 e 1993) estribaram-se nas seguintes hipóteses: (i) a estrutura electrónica do níquel está bastante localizada; (ii) os parâmetros moleculares são extensíveis ao sólido; (iii) a distorção assimétrica da rede está confinada à primeira camada de átomos em volta do defeito. As previsões daqueles autores são que o níquel em posição substitucional não sofre uma relaxação assimétrica, ou seja, uma distorção segundo [100] ou [111] — ao contrário do níquel num sítio intersticial, onde a distorção segundo [111] é extremamente provável—, e que os centros são extremamente instáveis.

Os resultados relevantes estão resumidos na Fig. 3.7.

Um sítio substitucional conduz a estados unielectrónicos  $a_1$  e  $t_2$ , situados na banda proibida; um sítio intersticial conduz a estados  $e$  e  $t_2$ . Um estado  $a_1$  está associado à orbital metálica  $4s$ , ao passo que as orbitais metálicas  $3d$  estão associadas aos estados  $e$  e  $t_2$ . Há uma grande hibridação destes estados com as orbitais dos carbonos vizinhos.

Como se pode ver no caso do níquel na forma neutra,  $\text{Ni}^0$ , na situação substitucional a orbital  $a_1$  está completamente preenchida com dois electrões e, na situação intersticial, a orbital  $e$  está completamente preenchida com



**Figura 3.7:** Cálculos de aglomerado dos níveis unieletrónicos para diferentes estados de carga do níquel em sítios substitucionais e intersticiais do diamante (b.v.: = banda de valência). (Adaptada de Lowther, 1995.)

quatro electrões. Por causa do preenchimento completo dos níveis, a ligação de  $Ni^0$  é relativamente fraca, seja num sítio substitucional seja intersticial.

A estrutura dos multipletos, que resulta das correlações electrão-electrão, é muito difícil de calcular por um processo *ab initio*. Como esta abordagem de aglomerado não permite tirar conclusões definitivas quanto aos multipletos, não é possível confrontar as suas previsões directamente com os dados experimentais. Para ultrapassar esta limitação, recorre-se à teoria de grupos.

Isto foi tentado por Lowther (1995), que procurou dar uma descrição unificada de todos os centros ópticos relacionados com níquel, tendo em conta o dicroísmo de alguns deles (ver Sec. 3.3). Segue-se um resumo desse trabalho.

### Os centros $Ni_i^{2+}$ e a absorção a 1,22 eV

O ião  $Ni_i^{2+}$  terá como configuração de menor energia  $t_2^6e^2$ . Esta configuração dá origem aos multipletos  $^1A_1$ ,  $^1E$  e  $^3A_2$ , devendo ser este o de mais baixa energia, de acordo com a regra de Hund. O primeiro estado excitado terá a configuração  $t_2^5e^3$ , surgindo os multipletos  $^1T_1$ ,  $^1T_2$ ,  $^3T_1$  e  $^3T_2$ , tendo qualquer um dos dois últimos a mais baixa energia.

A interacção spin-órbita desdobra  ${}^3T_2$  em estados  $A_1$ ,  $T_1$  e  $(E, T_2)$ , cujas energias estão desviadas respectivamente de  $-2\Lambda$ ,  $-\Lambda$  e  $+\Lambda$ , sendo  $\Lambda$  o parâmetro que mede aquela interacção.

Uma distorção trigonal baixa a simetria para  $C_{3v}$ , dando origem a uma estrutura de níveis entre os quais se calculam as intensidades relativas das transições ópticas, para as duas polarizações, em termos da razão  $\Lambda/v$ , sendo  $v$  uma medida do desdobramento trigonal.

Este modelo reproduz o centro 1,22 eV quando  $\Lambda/v \simeq \frac{1}{2}$ . O valor de  $\Lambda$  pode ser estimado a partir dos espectros e é  $\approx 6$  meV. O facto de este valor ser muito menor que os  $\approx 40$  meV do valor correspondente ao ião de níquel livre significa que há uma deslocalização electrónica (afastamento em relação ao níquel) e uma forte extinção de Jahn-Teller no centro. Por outro lado, admitindo aquele valor de  $\Lambda = 6$  meV, tem-se  $v \approx 12$  meV, portanto uma pequena distorção trigonal.

### Os centros $\text{Ni}_i^+$ e a absorção a 1,40 eV

Os cálculos de Paslovky e Lowther (1992) confirmaram as sugestões de que o dobleto 1,40 eV resulta de transições ópticas num defeito de níquel intersticial, no qual há uma hibridação electrónica e uma distorção da rede consideráveis. Os cálculos indicam que  $\text{Ni}_i^+$  deve residir num sítio com simetria  $C_{3v}$  e que os estados situados na banda proibida têm o carácter orbital (a saber,  $A$  e  $E$ ) e o spin dos estados responsáveis pelo dobleto, tal como se depreende dos espectros experimentais. O dobleto é explicado por um mecanismo de spin-órbita e o acentuado dicroísmo é também previsto.

O estado de multiplete de mais baixa energia associado ao ião  $\text{Ni}^+$  é  ${}^2E(t_2^6e^3)$  e o primeiro estado excitado é  ${}^2T_2(t_2^5e^4)$ . Acrescentando o acoplamento spin-órbita e uma pequena distorção trigonal, obtém-se a estrutura de níveis entre os quais se dão as transições polarizadas. Obtém-se um acordo razoável com os espectros experimentais quando se faz a interacção spin-órbita da mesma ordem de grandeza que a perturbação trigonal.



**Tabela 3.2:** Origem das transições ópticas com níquel em diamante, sugeridas com base num modelo de aglomerado (Lowther, 1995).  $\Lambda L \cdot S$  indica um desdobramento por interacção spin-órbita no estado fundamental (ef) ou no estado excitado (ee);  $C_{3v}$  indica distorção segundo  $\langle 111 \rangle$ ; Abs. e Lum. significam absorção e luminescência, respectivamente.

Centro óptico	Estado do ião	Dicroísmo	Transição entre multipletos em $T_d$	Perturbação
1,22 eV	$Ni_i^{2+}$	sim	${}^3A_2(e^2t_2^6) \xrightarrow{\text{Abs.}} {}^3T_2(e^3t_2^4)$	$\Lambda L \cdot S_{(ee)} + (C_{3v} + \Lambda L \cdot S_{(ef)})$
1,40 eV	$Ni_i^+$	sim	${}^2E(e^3t_2^6) \xrightleftharpoons{\text{Abs.}} {}^2T_2(e^4t_2^5)$	$\Lambda L \cdot S_{(ef)} + C_{3v}$
1,885 eV	$Ni_s^-$	não	${}^2T_2(a_1^2t_2) \xrightleftharpoons{\text{Abs.}} {}^2E(a_1t_2^3)$	$\Lambda L \cdot S_{(ef)} + C_{3v}$
2,51 eV	$Ni_s^-$	não	${}^2T_2(a_1^2t_2) \xrightarrow{\text{Abs.}} {}^2T_1(a_1t_2^3)$	$\Lambda L \cdot S_{(ef)}$
3,1 eV	$Ni_s^-$	não	${}^2T_2(a_1^2t_2) \xrightarrow{\text{Abs.}} {}^2T_2(a_1t_2^3)$	$\Lambda L \cdot S_{(ef)}$

### Os centros $Ni_s^-$ , as absorções a 1,885 eV, 2,51 eV e 3,1 eV

Como se viu acima, o modelo prevê para o ião  $Ni_s^-$  a configuração  $a_1^2t_2$ . Dos multipletos correspondentes, o de menor energia é  ${}^2T_2$ . Tendo em conta que o primeiro estado excitado tem a configuração  $a_1t_2^2$ , são possíveis transições de  ${}^2T_2(a_1^2t_2)$  para os multipletos (do primeiro estado excitado)  ${}^2E$ ,  ${}^2T_1$  e  ${}^2T_2$ . Note-se que, como se viu na Sec. 2.5.5, a mesma configuração unieletrónica se aplica igualmente à lacuna positiva, no modelo de Coulson e Kearsley (1957).

Neste ponto, o modelo só é manejável se se fizerem aproximações tais que as energias dos multipletos, resultantes dos três electrões nas diferentes configurações  $a_1^p t_2^{n-p}$ , são dadas em termos de dois parâmetros, cuja razão

é ajustada. Um dos parâmetros é a diferença de energias entre os estados unielectrónicos  $a_1$  e  $t_2$ ; o outro é um integral de troca, cujo valor encontrado neste cálculo é muito próximo do obtido para a lacuna neutra no diamante (Lowther, 1993).

Estes cálculos prevêem que o centro 1,885 eV tenha simetria tetraédrica, o que não é confirmado pelos estudos de piezospectroscopia (cf. Sec. 3.3).

Na Tabela 3.2 encontram-se as conclusões principais destes cálculos.



# Capítulo 4

## O centro 1,693 eV

---

4.1	Introdução . . . . .	96
4.2	Detalhes experimentais . . . . .	97
4.3	Aplicação de tensões uniaxiais . . . . .	98
4.3.1	Resultados experimentais . . . . .	98
4.3.2	Discussão . . . . .	100
4.4	Propriedades vibrônicas . . . . .	108
4.4.1	Resultados experimentais . . . . .	108
4.4.2	Discussão . . . . .	108
4.5	Conclusões . . . . .	120

---

## 4.1 Introdução

Como vimos no capítulo anterior, em diamantes sintéticos cujo conteúdo de azoto ( $[N]$ ) não é baixo — digamos,  $[N] > 50$  p.p.m. —, os sistemas 1,883 eV e 2,51 eV predominam de entre o conjunto de centros ópticos relacionados com níquel.

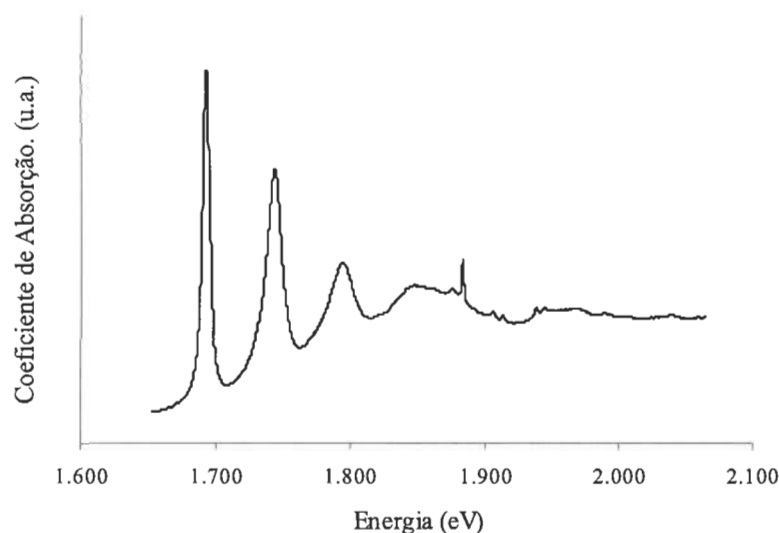
Quando uma destas pedras é recozida a altas temperaturas, as características ópticas relacionadas com níquel podem alterar-se drasticamente. Lawson e Kanda (1993) referem que, à medida que a temperatura de recozimento vai aumentando entre 1500 e 1900°C, tanto o sistema 1,883 eV como o 2,51 eV começam a esvaecer, ao passo que um novo conjunto de linhas de absorção começa a surgir. Este novo conjunto tem uma estrutura complexa, e aqueles autores conjecturam que poderá haver pelo menos quatro sistemas vibrónicos independentes. A 1900°C, três destes ainda existem — e por isso lhes chamaremos estáveis —, enquanto o outro, que designaremos transitório, já não é visível.

A característica predominante deste sistema transitório é um grupo de quatro linhas, separadas entre si de  $(50 \pm 1)$  meV: uma LZF a 1,693 eV, cuja largura a meia-altura é de 6 meV a 15 K, e três réplicas de fonão (Fig. 4.1). Este grupo é mais intenso quando o recozimento extingue completamente os sistemas 1,883 eV e 2,51 eV. Esta estrutura transitória começa a atenuar-se a  $\sim 1700^\circ\text{C}$  e desaparece completamente a  $\sim 1800^\circ\text{C}$ .

O conjunto de linhas de recozimento deve, todo ele, estar relacionado com níquel e também com azoto, por duas razões: (i) as linhas não se observam em diamantes em cuja síntese se usou cobalto em lugar do níquel, (ii) nem se detectam se o conteúdo de azoto das amostras for muito baixo.

Acresce que, na gama de temperaturas de recozimento que tornam observável o centro 1,693 eV, o azoto fica móvel e, na gama em que o centro define, é dominante o azoto da forma *A* (Sec. 3.2).

Portanto, especulou-se (Lawson e Kanda, 1993) que a estrutura transitória poderá envolver níquel e um azoto isolado e que a estrutura estável



**Figura 4.1:** O sistema transitório: uma LZF e três réplicas de fonão (a 15 K). O pico sobre o terceiro fonão é uma transição alheia ao sistema 1,693 eV.

será constituída de combinações de níquel e um par de azoto.

O nosso propósito aqui é o de tentar determinar a simetria pontual da estrutura transitória, estudando o efeito de tensões uniaxiais sobre a LZF a 1,693 eV e a distribuição dos modos envolvidos na interação electrão-rede, estudando a banda vibrónica.

## 4.2 Detalhes experimentais

Usou-se um diamante, sintetizado no Japão por NIRIM ("National Institute for Research in Inorganic Materials"), que em cru tinha cor amarela, indicativa da presença de quantidade apreciável de azoto. As características ópticas relativas ao níquel eram os sistemas 1,883 eV e 2,51 eV. Esta pedra foi recozida (também no NIRIM) a 1600°C, depois cortada e polida em dois paralelepípedos, um com faces [111],  $[1\bar{1}0]$  e [112], conhecido como H929; o outro com faces [001], [110] e  $[1\bar{1}0]$ , conhecido como H931.

Para o estudo sob tensão uniaxial, o arrefecimento fez-se quer por banho em azoto líquido, quer por contacto térmico com o líquido através da ponta fria do crióstato.

No estudo da variação da temperatura foi usado um crióstato de ciclo fechado. Registaram-se espectros de absorção da pedra H929, entre  $\sim 1,53$  eV e  $\sim 1,97$  eV, a várias temperaturas na gama dos 10 K aos 400 K.

A montagem experimental para a aplicação de pressão, a variação da temperatura e a obtenção e registo dos espectros foi a indicada na Sec. 2.7, tendo-se usado uma lâmpada de tungsténio de 100 W.

## 4.3 Aplicação de tensões uniaxiais

### 4.3.1 Resultados experimentais

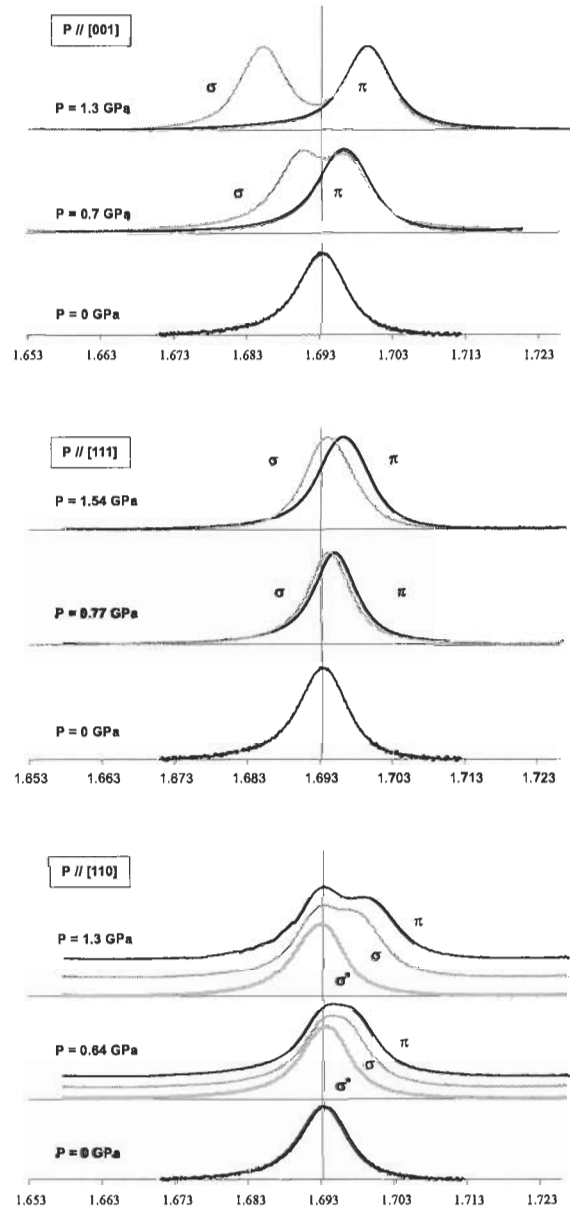
Na Fig. 4.2 mostram-se espectros de absorção a tensão nula, intermédia (0,6-0,8 GPa) e alta (1,3-1,5 GPa), sendo a pressão aplicada segundo cada uma das direcções [001], [111] e  $[1\bar{1}0]$ ; para cada caso mostram-se as polarizações paralela ( $\pi$ ) e perpendicular ( $\sigma$ ) à tensão.

Os espectros estão corrigidos com respeito à linha-de-base e normalizados à intensidade máxima.

Para tensões paralelas a [001], a linha  $\sigma$  desdobra-se em duas componentes de intensidades sensivelmente iguais. Nos espectros  $\pi$ , conseguem-se distinguir duas bandas, das quais a principal coincide com uma das componentes  $\sigma$ , sendo a segunda a pequena banda referida atrás.

Os efeitos das tensões segundo [111], tanto no que no concerne aos desvios das linhas como aos desdobramentos, são muito menores do que nos outros casos. A linha  $\pi$  não se desdobra e a linha  $\sigma$  não é manifesto que o faça.

Quando a tensão é paralela a  $[1\bar{1}0]$ , os espectros  $\pi$  são sensivelmente iguais, qualquer que seja a direcção de propagação da luz — evidenciando a índole dipolar eléctrica da transição. As linhas de polarização  $\pi$  e  $\sigma//[1\bar{1}0]$  desdobram-se em duas componentes, das quais a de mais baixa energia



**Figura 4.2:** Comportamento sob tensão da LZF 1,693 eV a 77 K: Coeficiente de Absorção (u.a.) em função da Energia (eV). Para cada direcção da pressão aplicada, mostram-se espectros de ambas as polarizações para três valores da pressão aplicada,  $P$ . Quando  $P//[110]$ , as duas polarizações transversais são  $\sigma//[1\bar{1}0]$  e  $\sigma'//[001]$ .



tem uma posição comum a ambas as polarizações e igual à da polarização  $\sigma'//[001]$ , que não sofre desdobramento. As razões de intensidade são de aproximadamente 6:5 tanto em  $\pi$  como em  $\sigma$ .

Na gama de pressões que foram aplicadas (de zero a 1,5 GPa), verificamos que, em todas as direcções e para ambas as polarizações, as energias das linhas variam linearmente com a pressão. Isto mostraremos na secção seguinte, quando conferirmos o modelo que interpreta estes resultados.

### 4.3.2 Discussão

A fim de interpretar estes resultados experimentais, admitimos que o sistema 1,693 eV é devido a transições dipolares eléctricas por dipolo  $\langle 110 \rangle$  em centros anisotrópicos de simetria rômbrica I. Esta conjectura resulta de comparar o padrão de desdobramento obtido com os publicados por Kaplyanskii (1964a) e Fitchen (1968) — cf. Fig. 2.5. No diamante, um centro rômbrico I pertence necessariamente ao grupo pontual  $C_{2v}$ , em que o eixo  $C_2$  ( $Z$  em coordenadas locais) está segundo os eixos  $\langle 100 \rangle$  ( $X$  ou  $Y$ ). Os estados entre os quais se dá a transição por dipolo  $\langle 110 \rangle$  podem pertencer às seguintes representações irredutíveis de  $C_{2v}$ :  $A_1$  e  $B_1$  ou  $A_2$  e  $B_2$  por dipolo  $X$ ; e  $A_2$  e  $B_1$  ou  $A_1$  e  $B_2$  por dipolo  $Y$ . Uma vez que as experiências de compressão uniaxial não permitem distinguir entre as várias possibilidades, vamos supor que a transição é por dipolo  $X$  entre  $A_1$  e  $B_1$ .

Façamos uma breve descrição do modelo antes de o confrontar com os resultados experimentais.

Os centros anisotrópicos estão distribuídos segundo vários eixos de simetria da rede cúbica, dizendo-se que existe degenerescência orientacional; no presente caso, sucede que a distribuição é uniforme. Esta degenerescência é levantada por aplicação de uma compressão uniaxial, uma vez que esta afecta de maneira diferente a energia dos centros com orientações distintas relativamente à tensão.

**Tabela 4.1:** Tabela de caracteres dos grupos  $D_2$  e  $C_{2v}$ . (Adaptada de Tinkham, 1964.)

$D_2$	$E$	$C_2^z$	$C_2^y$	$C_2^x$	Bases	Bases	
$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	para $D_2$	para $C_{2v}$	
$A_1$	$A_1$	1	1	1	1	$x^2, y^2, z^2$	$x^2, y^2, z^2; z$
$B_1$	$A_2$	1	1	-1	-1	$xy; R_z, z$	$xy; R_z$
$B_2$	$B_1$	1	-1	1	-1	$xz; R_y, y$	$xz; R_y, x$
$B_3$	$B_2$	1	-1	-1	1	$yz; R_x, x$	$yz; R_x, y$

O desvio energético é dado por (Kaplyanskii, 1964a)

$$\Delta E = \mathcal{A}_{xx}\tau_{xx} + \mathcal{A}_{yy}\tau_{yy} + \mathcal{A}_{zz}\tau_{zz} + 2\mathcal{A}_{xy}\tau_{xy} + 2\mathcal{A}_{yz}\tau_{yz} + 2\mathcal{A}_{zx}\tau_{zx}, \quad (4.1)$$

onde: os índices indicam coordenadas cristalográficas;  $\tau$  é o tensor das tensões; e  $\mathcal{A}$  é um tensor simétrico que, para o caso do sistema rômico I, vale<sup>1</sup>

$$\begin{pmatrix} \mathcal{A}_2 & \mathcal{A}_3 & 0 \\ & \mathcal{A}_2 & 0 \\ & & \mathcal{A}_1 \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

A perturbação é calculada para cada direcção de compressão e todas as seis orientações distintas (no que respeita à tensão uniaxial) segundo as quais um centro rômico I pode incorporar-se na rede do diamante (centros que só diferem por uma inversão são igualmente afectados pela tensão e por isso são idênticos neste contexto).

Os grupos pontuais do sistema rômico ( $D_2, C_{2v}$ ) só têm representações unidimensionais — ver Tabela 4.1.

Ora, um estado não-degenerado — portanto, pertencente a uma representação unidimensional — só pode ser perturbado por uma perturbação

<sup>1</sup>A indicação dos elementos de matriz segue Kaplyanskii (1964a) e não deve confundir-se com a notação de Mulliken para representações irreduzíveis.

**Tabela 4.2:** Orientações de um centro rômboico I num cristal cúbico: coordenadas locais  $X, Y, Z$  em termos das coordenadas cristalinas  $x, y, z$ .

Orientação	X	Y	Z	$\Delta V$
1	110	$\bar{1}10$	001	$\mathcal{A}_1\tau_{zz} + \mathcal{A}_2(\tau_{xx} + \tau_{yy}) + 2\mathcal{A}_3\tau_{xy}$
2	$\bar{1}10$	110	00 $\bar{1}$	$\mathcal{A}_1\tau_{zz} + \mathcal{A}_2(\tau_{xx} + \tau_{yy}) - 2\mathcal{A}_3\tau_{xy}$
3	011	0 $\bar{1}1$	100	$\mathcal{A}_1\tau_{xx} + \mathcal{A}_2(\tau_{yy} + \tau_{zz}) + 2\mathcal{A}_3\tau_{yz}$
4	01 $\bar{1}$	0 $\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}00$	$\mathcal{A}_1\tau_{xx} + \mathcal{A}_2(\tau_{yy} + \tau_{zz}) - 2\mathcal{A}_3\tau_{yz}$
5	101	10 $\bar{1}$	010	$\mathcal{A}_1\tau_{yy} + \mathcal{A}_2(\tau_{xx} + \tau_{zz}) + 2\mathcal{A}_3\tau_{xz}$
6	$\bar{1}01$	$\bar{1}0\bar{1}$	0 $\bar{1}0$	$\mathcal{A}_1\tau_{yy} + \mathcal{A}_2(\tau_{xx} + \tau_{zz}) - 2\mathcal{A}_3\tau_{xz}$

pertencente à representação totalmente simétrica do grupo pontual. Assim, num centro rômboico I, a única tensão que pode perturbar um estado é da forma

$$\Delta V = a\mathcal{T}_{XX} + b\mathcal{T}_{YY} + c\mathcal{T}_{ZZ},$$

onde os índices representam coordenadas locais. Para exprimirmos a perturbação em termos das coordenadas cristalinas, recorreremos à Tabela 4.2: por exemplo, para o centro com a orientação 1,

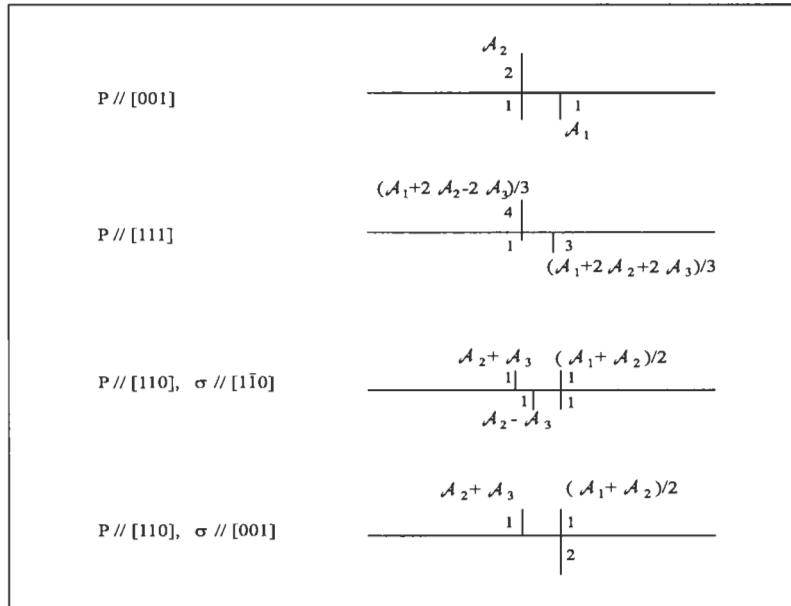
$$\begin{aligned} X &= \frac{x+y}{\sqrt{2}}, \\ Y &= \frac{-x+y}{\sqrt{2}}, \\ Z &= z. \end{aligned}$$

Dado que o elemento tensorial  $\mathcal{T}_{ij}$  se transforma como o produto  $ij$ , vem

$$\Delta V = \frac{a+b}{2}(\mathcal{T}_{xx} + \mathcal{T}_{yy}) + (a-b)\mathcal{T}_{xy} + c\mathcal{T}_{zz}.$$

Definindo  $\mathcal{A}_1 \equiv c$ ,  $\mathcal{A}_2 \equiv (a+b)/2$  e  $\mathcal{A}_3 \equiv (a-b)/2$ , tem-se a expressão da Tabela 4.2 relativa à orientação 1.

É também necessário conhecer, para as direcções apropriadas do campo eléctrico, as probabilidades de transição entre dois níveis que se transformam



**Figura 4.3:** Padrão de desdobramento por tensão uniaxial da LZF de um centro rômboico I. A ordem das componentes e a separação entre elas é arbitrária. As linhas superiores referem-se à polarização  $\pi$ ; as inferiores, à polarização  $\sigma$ . Os números junto de cada componente indicam a sua intensidade relativa. Indica-se igualmente a taxa de desvio de cada linha.

como as representações  $A_1$  e  $B_1$  de um grupo pontual do sistema rômboico I. Consideremos uma transição dipolar eléctrica  $\langle f|X|i\rangle$ . Suponhamos também que aplicamos uma tensão  $P$  segundo [001]; os centros são perturbados de  $\mathcal{A}_1P$  ou de  $\mathcal{A}_2P$ . Para a polarização  $\pi$ , por exemplo, o campo eléctrico da luz  $\mathbf{E}$  é paralelo a [001]; o produto escalar entre  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{X}$  só é não-nulo para as orientações 3, 4, 5 e 6, valendo para cada uma  $\pm 1/\sqrt{2}$ ; então, em cada centro, a intensidade associada à transição é proporcional a  $1/2$ . A intensidade total da transição relativa à polarização  $\pi$  é proporcional a 2, sendo os centros perturbados de  $\mathcal{A}_2P$ . Repetindo este tipo de cálculos, chega-se ao padrão de desdobramentos da Fig. 4.3.

Comparando o número de componentes, verifica-se uma grande semelhança entre o modelo e os resultados experimentais. No entanto, como

se conclui de uma simples inspecção da Fig. 4.4, onde se mostra uma reconstrução dos espectros experimentais a pressões elevadas, há algumas discrepâncias que passamos a considerar.

Em todas as direcções de pressão e para qualquer valor desta, observa-se uma pequena banda do lado das baixas energias — excepto quando há um desvio significativo das linhas desdobradas, como nos espectros  $\sigma$  para tensões paralelas a [100]. Tal banda situa-se entre aproximadamente 6 e 8 meV abaixo das linhas maiores, tem uma intensidade entre 5 e 15%, *grosso modo*, da intensidade total e a sua largura a meia-altura varia entre cerca de 1,1 e duas vezes a das linhas principais.

Não parece que a pequena banda seja uma banda espúria, resultante de tensões não-homogéneas, uma vez que ela se observa mesmo a pressão nula. Também não deve resultar de erros no alinhamento da amostra, pois observa-se em todas as direcções de pressão, e é pouco provável que se cometesse sempre um mesmo erro sistemático de cada vez que a mostra era montada.

A pequena banda ou é alheia ao centro 1,693 eV — e então não devemos considerá-la nesta análise —, ou, pertencendo-lhe, é provavelmente também uma LZF, mas que resulta da transição entre níveis vibrónicos que não os da LZF mais intensa. Mais à frente, ao examinarmos o comportamento da banda vibrónica com a temperatura, apresentamos o fundamento desta hipótese.

O facto de a pequena banda excepcionalmente não ser detectável numa situação em que é grande o desvio das componentes desdobradas, é explicável simplesmente por o desdobramento produzir uma divisão da intensidade, que já de si é pequena.

Aceitando que podemos, assim, descartar-nos da pequena banda na análise dos efeitos da pressão, temos de considerar a discrepância com o modelo nos espectros  $\sigma$  de tensões segundo [111]. O modelo prevê duas componentes, sendo uma três vezes mais intensa do que a que coincide com a risca dos espectros  $\pi$ . Tal não é nítido nos espectros experimentais. Porém, é perfeitamente possível ajustar os espectros de acordo com o modelo: impondo que a energia da componente menos intensa seja igual à da linha  $\pi$ , obtém-se

o ajuste indicado na Fig. 4.4. É natural esta incerteza quando as taxas de desvio são tão pequenas como as mostradas na Fig. 4.2.

No que concerne às intensidades relativas das linhas, o acordo com o modelo é muito satisfatório. Os casos de menor acordo são nos espectros  $\sigma$  das compressões segundo [111], em que, ajustando da maneira que acabamos de indicar, a razão de intensidades é de 7:3, contra 3:1 do modelo, e nos espectros  $\pi$  para tensões paralelas a [110], em que o modelo prevê que as duas componentes tenham a mesma intensidade, ao passo que se observa uma razão de 6:5.

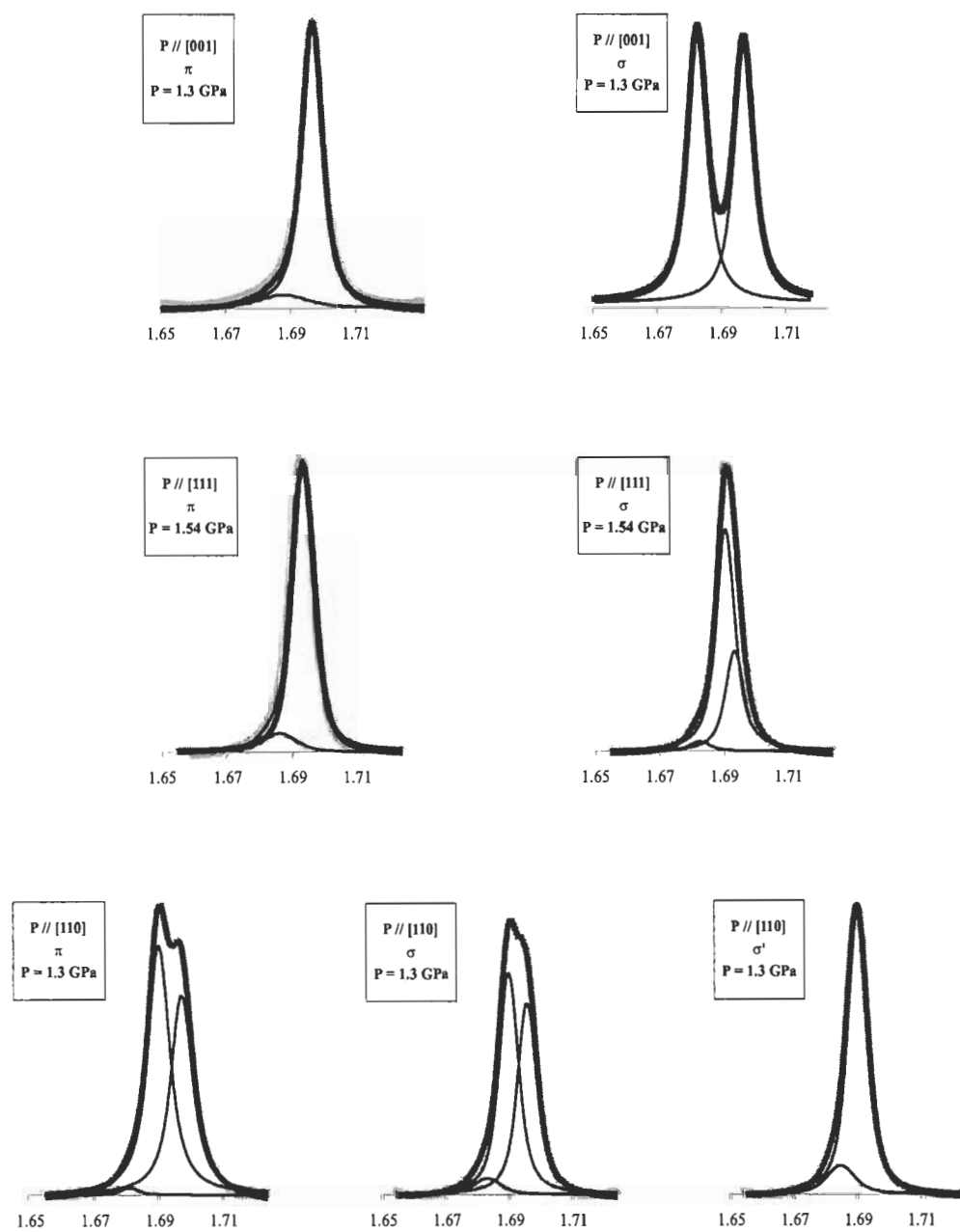
No que diz respeito às taxas de desvio, uma comparação entre o modelo e os dados experimentais é apresentada na Fig. 4.5. Verificamos que os desvios variam linearmente com a tensão, o que indica que esta não induz interações entre os estados envolvidos na transição e outros estados electrónicos.

A barra de erro em cada ponto representa um majorante do erro, considerando a flutuação da tensão aplicada, a escolha da linha de base, a assimetria das linhas e o conjunto de restrições impostas aos parâmetros de ajuste.

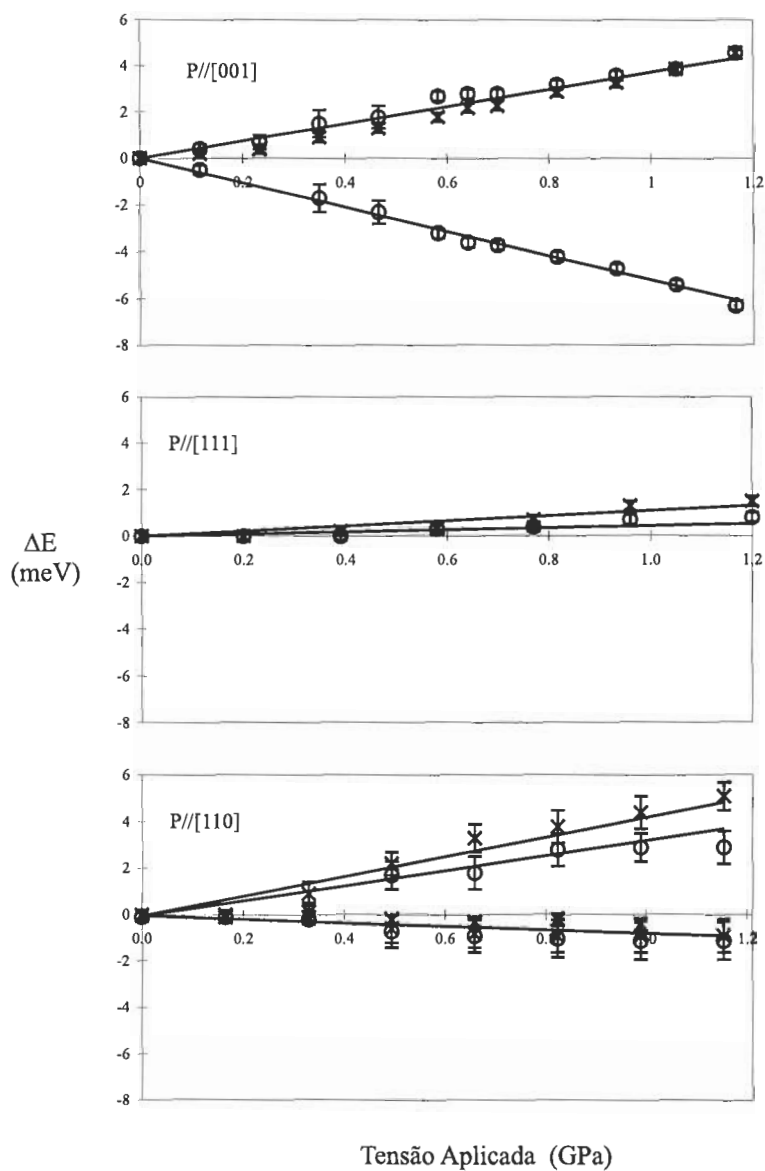
As rectas representam o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, das taxas de desvio indicadas na Fig. 4.3. Obtiveram-se  $\mathcal{A}_1 = -5,2 \text{ meV/GPa}$ ,  $\mathcal{A}_2 = 3,8 \text{ meV/GPa}$ ,  $\mathcal{A}_3 = -0,49 \text{ meV/GPa}$ . É de sublinhar que o parâmetro  $\mathcal{A}_3$  tem um valor que é muito inferior aos dos outros dois parâmetros (estamos a comparar módulos). Isto significa que o centro tem uma simetria quase tetragonal; neste sistema, as transições entre estados pertencentes às representações irreduzíveis  $A$  e  $E$  dos grupos pontuais  $D_4$ ,  $C_{4v}$  e  $D_{2d}$  produzem um padrão de desdobramentos por tensão uniaxial muito semelhante ao que consideramos aqui — cf. de novo a Fig. 2.5.

Das taxas de desvio deduz-se um valor de 3 para o parâmetro de dureza (Eq. (2.39)); trata-se, pois, de um centro mole.

Estes valores são da mesma ordem de grandeza que os relatados para os sistemas 1,883 eV (Sec. 3.3) e 2,51 eV (Cap. 5).



**Figura 4.4:** Comportamento da LZF 1,693 eV, a 77 K, sob tensão elevada : Coeficiente de Absorção (u.a.) em função da Energia (eV). A cinzento mostra-se o espectro experimental; as linhas finas representam as bandas componentes e a linha carregada a banda reconstruída.



**Figura 4.5:** Comparação entre o modelo e os resultados experimentais dos desvios em energia ( $\Delta E$ ) da LZF 1,693 eV sob tensão uniaxial, segundo as três direcções indicadas. O símbolo  $\times$  refere-se à polarização  $\pi$ ; os símbolos  $\circ$  e  $*$  são usados para a polarização  $\sigma$  mas, no caso da direcção [110], o primeiro é para  $\sigma//[1\bar{1}0]$  e o segundo para  $\sigma'//[001]$ .



## 4.4 Propriedades vibrônicas

### 4.4.1 Resultados experimentais

Estudámos a evolução com a temperatura, entre  $\sim 10$  K e a temperatura ambiente da LZF e da banda vibrônica.

Na Fig. 4.6 mostram-se espectros abrangendo a banda vibrônica, corrigidos da resposta à lâmpada, a quatro temperaturas diferentes.

É evidente que, à medida que a temperatura aumenta, a intensidade das linhas vai diminuindo e estas vão-se deslocando para energias mais baixas.

Acresce que, acima de 100 K, a LZF adquire uma forma nitidamente assimétrica — como se verá pormenorizadamente mais adiante.

### 4.4.2 Discussão

Tentámos reconstruir o espectro à temperatura mais baixa usando uma distribuição de modos, obtida por tentativa e erro, entre zero e a frequência de corte (correspondente a 165 meV). Aquela distribuição dividida pela frequência dá

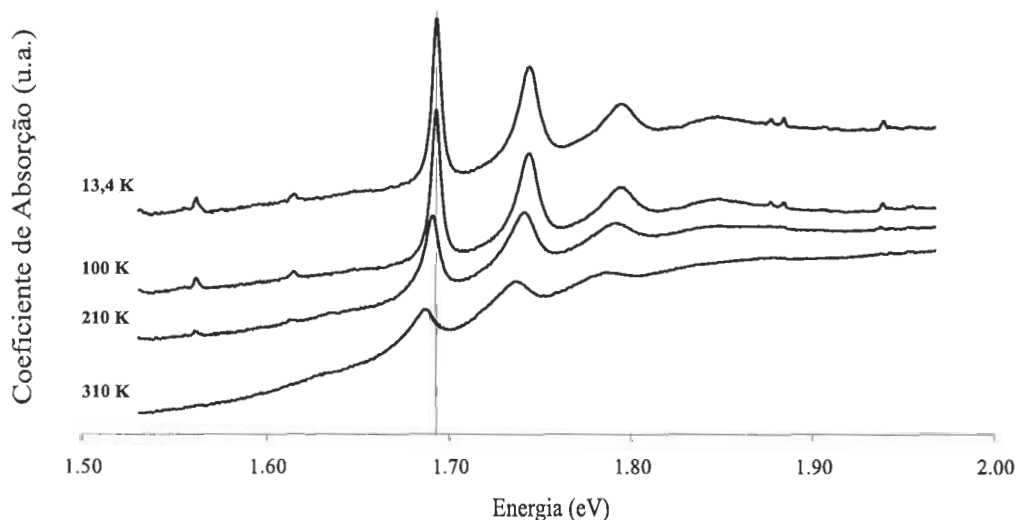
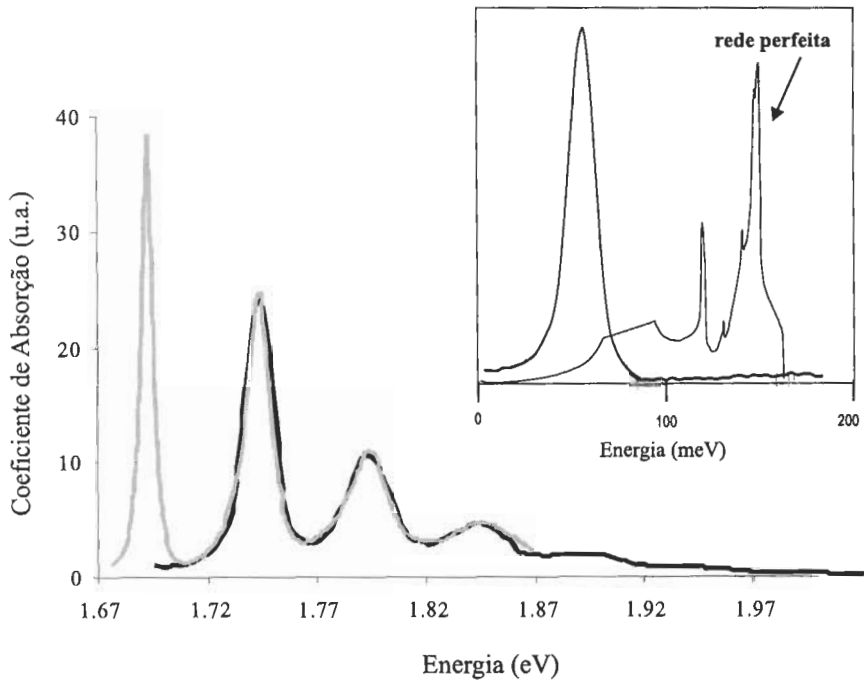


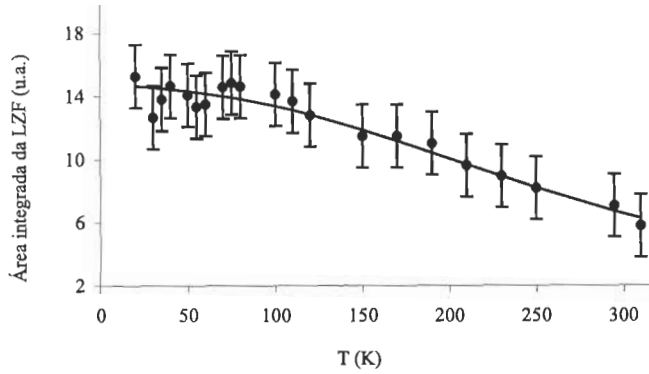
Figura 4.6: Variação com a temperatura do coeficiente de absorção em torno de 1,693 eV.



**Figura 4.7:** Reconstrução da banda vibrônica: a linha cinzenta é o espectro experimental; a linha a carregado, o espectro reconstruído. Inserido: a densidade de modos usada na reconstrução e a calculada para a rede perfeita (segundo Zdetsis, 1979); as ordenadas das duas curvas estão em unidades arbitrárias.

uma distribuição de probabilidade,  $P_1$  que se normaliza segunda as equações (2.26). A este resultado somam-se as funções  $P_n$  ( $n > 1$ ), devidamente normalizada a  $e^{-S} \frac{S^n}{n!}$ , que resultam da convolução da distribuição  $P_{n-1}$  com a  $P_1$ . O número  $n - 1$  de convoluções consideradas é o necessário para se conseguir reproduzir a banda.

Na Fig. 4.7 compara-se o espectro experimental com o calculado usando a densidade de modos representada no inserido da figura, atribuindo o valor de 1,4 ao factor de Huang-Rhys e fazendo seis convoluções. Deve notar-se que se usou uma linha-de-base linear e que este tipo de linha-de-base é em regra deficiente em espectros tão largos como este (tem porém a vantagem de tornar menos arbitrária a subtracção do fundo); e que, por outro lado, existe uma absorção subjacente ao terceiro fonão, que altera a intensidade



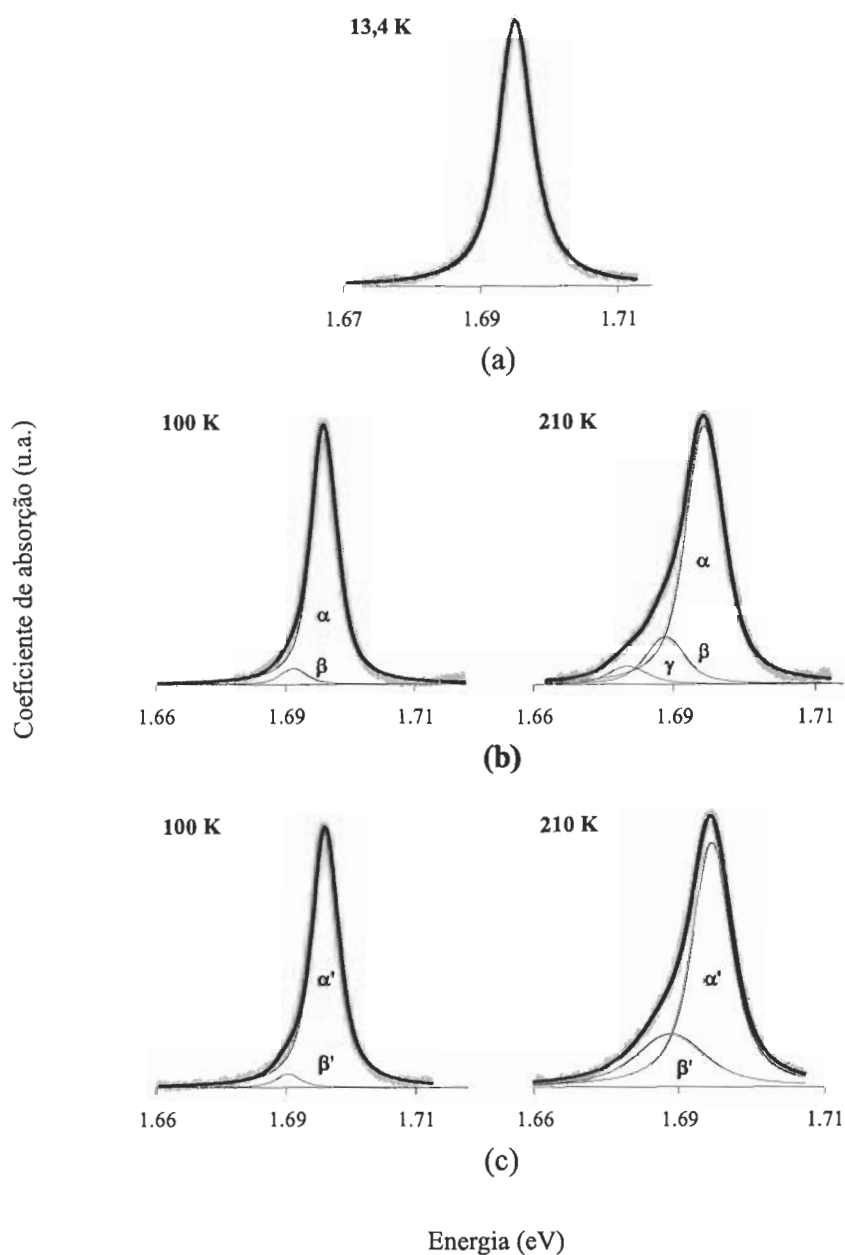
**Figura 4.8:** Dependência com a temperatura da área integrada da LZF: comparação do modelo de acoplamento linear (linha contínua) com os dados experimentais ( $\bullet$ ). As barras de erro representam estimativas do erro máximo, tendo em conta a definição dos limites da LZF e da linha-de-base.

aparente deste e torna problemática a escolha dos pontos de amarração da linha-de-base.

De acordo com o modelo linear de acoplamento electrão-rede, a intensidade da LZF varia com a temperatura da maneira descrita pela Eq. (2.33). Na Fig. 4.8 compara-se o modelo com os resultados experimentais da evolução com  $T$  da intensidade da LZF.

A densidade de modos usada para a reconstrução é basicamente uma distribuição (de forma aproximadamente voigtiana) bastante estreita (a largura a meia-altura é cerca de 15 meV), centrada em 51 meV. Esta distribuição só é significativa numa gama de energias onde a densidade de modos da rede perfeita é muito baixa — cf. inserido da Fig. 4.7. Trata-se pois de um modo quase-localizado ou, melhor dizendo, de uma ressonância — o que é indicativo da presença de átomos mais pesados que os da rede.

Aceitando que o ajuste é satisfatório, podemos dizer que a teoria do acoplamento linear fraco a um modo de 51 meV descreve cabalmente as características genéricas da banda vibrónica — a saber, a separação das linhas e as intensidades relativas.



**Figura 4.9:** Reconstrução da LZF a diferentes temperaturas. A linha cinzenta é o espectro experimental; a linha a carregado é a soma das linhas delgadas. O número de voigtianas depende da temperatura e das restrições. (a) Uma voigtiana é suficiente a baixas temperaturas ( $\lesssim 77$  K). (b) Com voigtianas da mesma forma e largura, é imperativo usar duas acima de  $\sim 100$  K e três acima de  $\sim 200$  K. (c) Se as componentes tiverem a mesma forma mas deixarmos que as larguras difiram, bastam duas acima de  $\sim 100$  K.

Analisemos agora o comportamento da LZF com a variação da temperatura. Sabemos que uma LZF se desloca e alarga quando a temperatura sobe, como se expôs na Sec. 2.3.3. Porém, antes de analisarmos a evolução com  $T$  da largura e da posição do máximo da LZF, temos de considerar o facto de, à medida que a temperatura aumenta, se tornar aparente a existência de um ombro do lado das baixas energias da banda com pico a 1,693 eV. Importa investigar a natureza da transição que dá origem a esse ombro; nomeadamente, averiguar se se trata de uma transição electrónica que dá origem a outra LZF ou se, pelo contrário, é a LZF que ganha estrutura interna.

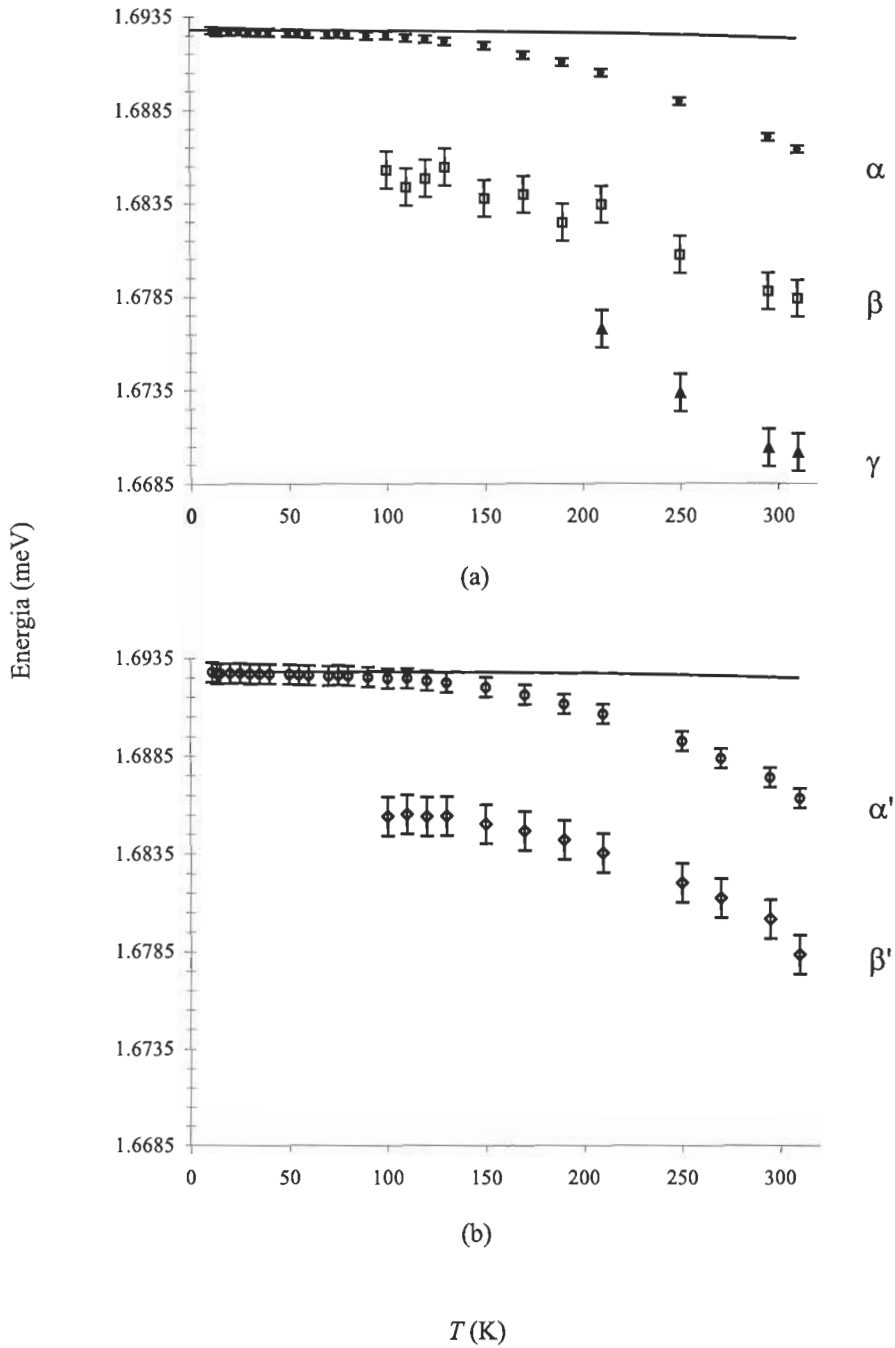
Na Fig. 4.9 exemplifica-se a reconstrução dessa banda a diferentes temperaturas.

A temperaturas inferiores às do azoto líquido, conseguimos reconstruir a banda LZF com uma única voigtiana. Mas, acima de 100 K, torna-se imperativo usar mais que uma componente.

Se impusermos que as componentes tenham larguras iguais, conseguimos bons ajustes até cerca de 160 K com duas voigtianas — que designaremos  $\alpha$  e  $\beta$ , por ordem decrescente de energias e intensidades — separadas de sensivelmente 7 meV. Contudo, a partir de 200 K, é imprescindível uma terceira voigtiana (linha  $\gamma$ ), separada de  $\sim 7$  meV da segunda. Às temperaturas acima das quais temos de acrescentar uma voigtiana para reconstruir a LZF (100 K e 200 K) correspondem energias térmicas de cerca de 8 meV e 16 meV, que são valores notavelmente muito próximos das separações energéticas dos centróides das voigtianas.

Alternativamente, conseguimos bons ajustes entre  $\sim 80$  K e a temperatura ambiente só com duas voigtianas com a mesma forma mas larguras distintas, que designaremos  $\alpha'$  e  $\beta'$ , sendo esta a de menor energia, menor intensidade e maior largura. Se impusermos que a separação entre elas seja de  $\sim 7$  meV, o ajuste continua bom.

Na Fig. 4.10 mostra-se como varia com a temperatura o centróide de cada voigtiana usada na reconstrução da LZF. Fizemos várias tentativas de reconstrução e, com base na dispersão de valores encontrados para o centróide de



**Figura 4.10:** Variação com a temperatura da energia do centróide de cada voigtiana usada na reconstrução LZF. As barras de erro indicam uma estimativa do majorante do erro da energia, feita a partir de várias tentativas de reconstrução. A linha contínua representa a contribuição da expansão térmica da rede para o desvio das linhas (cf. Eq. (2.35)). (a) Voigtianas com a mesma forma e largura. (b) Voigtianas com a mesma forma, mas larguras distintas.

cada componente, estimámos o majorante do erro. Verificámos que a componente de maior energia quase não variava duma tentativa para outra, ao passo que a componente de menor energia era muito dependente da escolha dos limites da LZF e da linha-de-base. Tendo isto em conta, pode afirmar-se que, nas gamas de temperatura em que a LZF tem duas ou três componentes, a separação entre elas é de sensivelmente 7 meV e independente da temperatura e do critério usado (larguras iguais ou variáveis).

Na mesma figura representa-se também o desvio que a expansão térmica da rede provoca na posição da LZF; esta questão será considerada mais à frente.

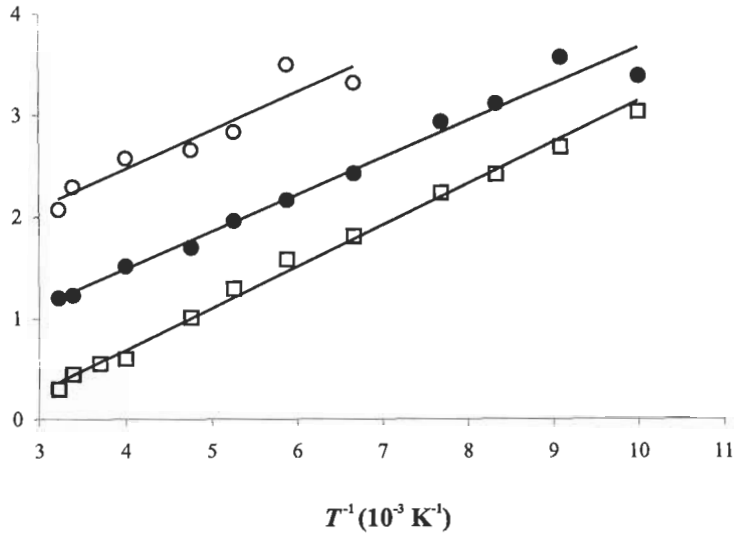
Para cada uma das hipóteses estudámos a dinâmica de intensidades das linhas — Fig. 4.11. Na hipótese das larguras iguais, as energias de activação são de  $\sim 32$  meV; na hipótese das larguras distintas, a energia de activação é de  $\sim 35$  meV.

Que estruturas de níveis podem descrever esta evolução com  $T$  da LZF, numa ou noutra hipótese?

Podemos imaginar um esquema de três níveis electrónicos no estado fundamental, separados da energia de activação, e outros tantos no estado excitado, separados da energia de activação menos  $\sim 7$  meV. Com os níveis pertencendo às representações irreduzíveis arbitradas da maneira que se indica na Fig. 4.12(a), apenas são possíveis as três transições assinaladas.

Este esquema prevê que as linhas tenham a mesma largura, já que são todas transições electrónicas, e prevê também as separações e as energias de activação observadas experimentalmente. Todavia, é difícil explicar a origem daqueles níveis, com aquela simetria e aquele espaçamento. Além disto, devemos inquirir se a tensão não poderá misturar estados tão próximos; esta questão será abordada no contexto do esquema seguinte, mais simples.

Um segundo esquema deduz-se do anterior. Se considerarmos que os níveis  $A_2$  e  $B_2$  estão muito próximos um do outro, sendo quase-degenerados, obtém-se o esquema da Fig. 4.12(b), em que tanto  $S^f$  e como  $S^e$  têm carácter de  $A_2$  e  $B_2$ . Então, as linhas  $\beta$  e  $\gamma$  colapsam numa única linha mais larga



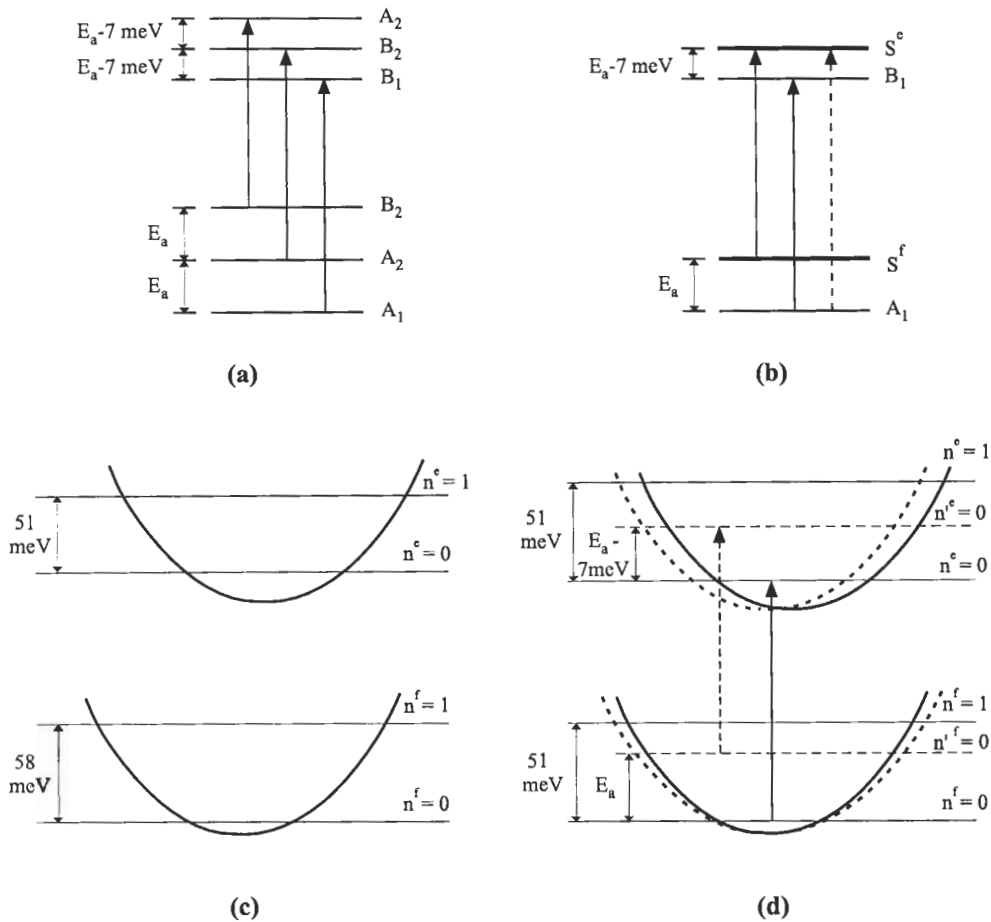
**Figura 4.11:** Logaritmo da razão de intensidades em função da temperatura recíproca. As rectas resultam de ajustes aos pontos, das quais se indicam a seguir os parâmetros  $E_a$  (energia de activação) e  $b$  (exponencial da ordenada na origem). ○ :  $\log(I_\alpha/I_\gamma)$ ,  $E_a = 33 \pm 5 \text{ meV}$ ,  $b = 2,6 \pm 0,8$ . ● :  $\log(I_\alpha/I_\beta)$ ,  $E_a = 32 \pm 2 \text{ meV}$ ,  $b = 1,0 \pm 0,1$ . □ :  $\log(I_{\alpha'}/I_{\beta'})$ ,  $E_a = 35 \pm 1 \text{ meV}$ ,  $b = 0,38 \pm 0,03$ .

( $\beta'$ ).

Alternativamente, podemos supor que o nível superior de cada estado é um nível não-degenerado com uma simetria conveniente, por exemplo,  $S^f = B_1$  e  $S^e = A_1$ . Seriam apenas observáveis duas transições, com larguras iguais.

Nesta alternativa, os níveis podem ser misturados por uma perturbação que se transforme como  $B_1$ , como por exemplo uma tensão  $\mathcal{T}_{XZ}$ . A acontecer tal mistura no estado excitado, além de se notar um encurvamento das taxas de desvio (o que, como já referimos, não acontece), a transição a tracejado na Fig. 4.12(b) deixaria de ser proibida e teria uma energia de  $E_a - 7 \text{ meV} \simeq 28 \text{ meV}$  acima da linha  $\alpha$ , isto é, situar-se-ia entre a LZF e o primeiro fonão. Nos espectros a alta pressão segundo  $[111]$  e  $[110]$  (segundo  $[001]$ ,  $\mathcal{T}_{XZ}$  é nula), porém, não encontramos qualquer vestígio de uma transição





**Figura 4.12:** Possíveis estruturas de níveis do centro 1,693 eV. (a) Três níveis igualmente espaçados no estado fundamental (de  $E_a$ ) e no estado excitado (de  $E_a - 7 \text{ meV}$ ). Apenas são possíveis três transições eletrônicas que têm a mesma largura e estão separadas de 7 meV (b) Caso particular do anterior, em que o par de níveis superior em cada estado é quase-degenerado ( $S^f = S^e = A_2 + B_2$ ); alternativamente, os níveis superiores de cada estado são não-degenerados e têm um simetria apropriada, como por exemplo  $S^f = B_1$  e  $S^e = A_1$ . São possíveis duas transições eletrônicas; a seta a tracejado é uma transição proibida (ver texto). (c) A LZF consiste de duas transições vibrônicas ( $0 \rightarrow 0$  e  $1 \rightarrow 1$ ) separadas entre si de 7 meV devido a acoplamento quadrático. (d) A LZF consiste de duas transições vibrônicas separadas entre si de 7 meV. Uma está associada a um modo  $A_1$  de 51 meV, ao qual só existe acoplamento linear (conjunto de linhas a cheio); a outra, a um modo  $B_1$ , de energia aproximadamente igual à energia de ativação das riscas  $\alpha'$  e  $\beta'$ , ao qual só existe acoplamento quadrático (conjunto de linhas a tracejado).

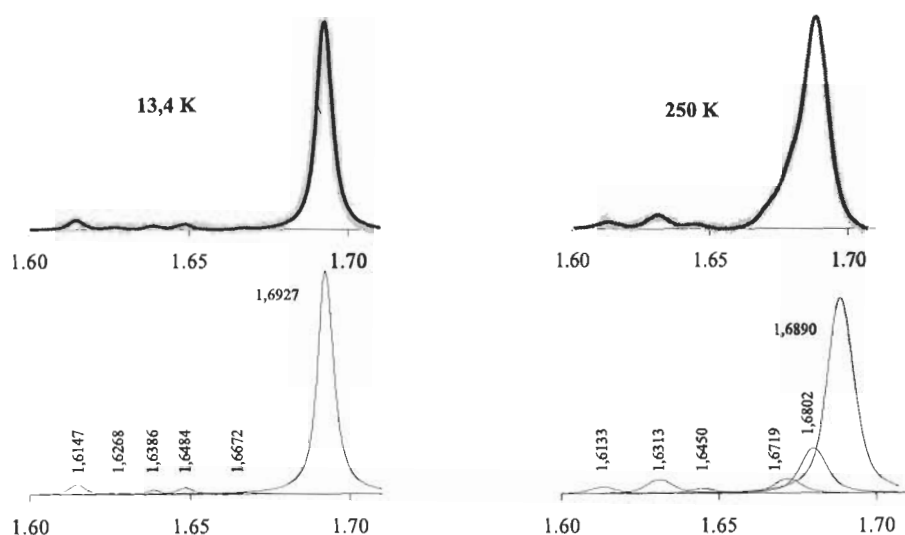
nessa zona.

Se tal acontecesse, era uma prova a favor do esquema. Mas um resultado negativo não é razão para o rejeitar, uma vez que a mistura pode simplesmente não ser significativa. Com efeito, para uma separação de 28 meV entre dois níveis e tomando os valores de  $\mathcal{A}_1$ ,  $\mathcal{A}_2$  e  $\mathcal{A}_3$  determinados atrás, só começa a ocorrer uma mistura se o respectivo parâmetro for duas vezes maior que o maior de  $\mathcal{A}_1$ ,  $\mathcal{A}_2$  e  $\mathcal{A}_3$  (Neves, 1999). Em contrapartida, tomando o exemplo do centro H3, onde são bem visíveis os efeitos da mistura por compressão uniaxial de dois níveis separados de 14 meV, o valor do parâmetro de mistura é muito próximo dos valores dos restantes parâmetros.

Na busca de esquemas que nos permitam explicar os resultados experimentais, é importante ter presente que uma LZF não é uma linha pura, no sentido em que não é uma transição entre um único par de termos; antes, é uma sobreposição de todas as transições que não alteram o estado vibracional da rede — é uma "quase-linha", na terminologia de Rebane (1970). Desde que a frequência do oscilador ( $\omega$ ) varie durante a transição electrónica, as energias das transições que contribuem para uma LZF ( $0 \rightarrow 0$ ,  $1 \rightarrow 1$ ,  $2 \rightarrow 2$ , ...) são diferentes umas das outras. Portanto, qualquer LZF tem estrutura interna excepto a baixas temperaturas ( $k_B T \ll \hbar \omega$ ). Habitualmente não se consegue discriminar a estrutura fina numa LZF porque a diferença de energia  $\hbar(\omega^e - \omega^f)$  é normalmente pequena, mas não é forçoso que o seja sempre.

Assim, podemos conceber um esquema em que a energia dos quanta de vibração no estado excitado é de 51 meV e de 58 meV no estado fundamental. A LZF é constituída, na gama de temperaturas de trabalho, pelas transições  $0 \rightarrow 0$  e  $1 \rightarrow 1$ ; a segunda — cujos estados inicial e final envolvem fonões e por isso não têm energia tão bem definida como os estados zero — será mais larga que a primeira.

Esta grande diferença entre  $\omega^e$  e  $\omega^f$  é até consistente com a distribuição de modos considerada (recordar inserido da Fig. 4.7): basicamente, uma ressonância à energia de 51 meV. Com efeito, nesta gama de energias, é baixa

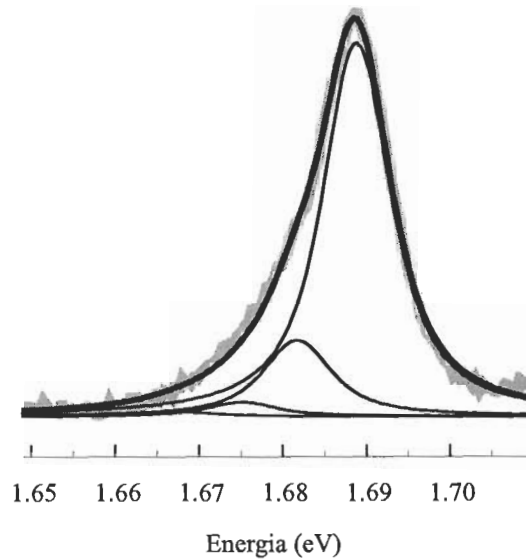


**Figura 4.13:** Estrutura a energias inferiores à da LZF, a 13,4K e 250 K. Os gráficos superiores são o espectro experimental (linha cinzenta) e o reconstruído (linha carregada), usando as voigtianas das figuras inferiores. Para cada temperatura, a largura e a forma das linhas são iguais.

a densidade de modos do diamante puro; por conseguinte, é de esperar que as vibrações tenham maior amplitude junto do defeito (Davies *et al*, 1976). Comparando com as vibrações moleculares, não é de estranhar uma variação de 12% da frequência vibracional entre diferentes estados electrónicos.

Neste esquema (Fig. 4.12(c)), aquelas duas transições correspondem respectivamente às linhas  $\alpha'$  e  $\beta'$ ; a transição  $1 \rightarrow 0$  é conhecida como "fonão quente" e deve ter uma energia de 58 meV abaixo da linha  $0 \rightarrow 0$ . Comparando esta zona do espectro a duas temperaturas, uma baixa e outra alta — Fig. 4.13 —, verificamos que, à medida que a temperatura sobe, vai-se tornando aparente uma banda que, a 250 K, tem a energia de 1,6313 eV e que pode ser o fonão quente.

Este esquema, aparentemente tão satisfatório, não consegue porém explicar que a energia de activação (35 meV) seja bastante inferior à separação entre os níveis vibrónicos do estado fundamental (58 meV).



**Figura 4.14:** Reconstituição da LZF a 250 K usando o modelo de acoplamento quadrático puro a um modo de 32 meV. A linha cinza é o espectro experimental; a linha negra carregada é a soma das quatro linhas delgadas. Estas têm larguras iguais e as suas intensidades são proporcionais às das riscas da Fig. 2.4(a).

Para explicarmos aquela energia de ativação mantendo o esquema básico de duas transições vibrônicas, imaginamos que, além do modo totalmente simétrico — de energia 51 meV e que explica a banda vibrônica —, existe um outro modo, que no estado fundamental tem uma energia igual à energia de ativação observada experimentalmente, e ao qual apenas existe acoplamento quadrático. Dado que tal modo não é detectável na banda vibrônica, ele tem de pertencer a uma representação irreduzível que não  $A_1$ . Na Fig. 4.12(d) representam-se níveis vibrônicos de cada modo; as parábolas a tracejado, relativas ao modo não-totalmente simétrico, têm curvaturas diferentes e são coaxiais uma vez que não consideramos acoplamento quadrático; as outras duas, pelo contrário, estão desviadas lateralmente e têm curvaturas iguais.

Na Sec. 2.3 considerámos o acoplamento quadrático puro. O caso representado na Fig. 2.4(a) é justamente o que nos convém. Na Fig. 4.14 mostramos a reconstrução da LZF usando o acoplamento quadrático puro a um

modo de 32 meV. Foi escolhido este valor da energia dos quanta porque arbitramos que todas as componentes tivessem a mesma largura; as proporções entre as áreas são iguais às alturas das riscas na Fig. 2.4(a). Dada a semelhança entre a linha experimental e a calculada, o esquema dos dois modos é bastante plausível.

No contexto deste esquema, podemos isolar a linha  $\alpha$  (ou  $\alpha'$ ) a fim de analisar o efeito da temperatura sobre a energia da linha e a sua largura. O desvio da posição da LZF com  $T$ , dado pela Eq. (2.34), é provocado pela expansão térmica da rede e pelo acoplamento quadrático.

O efeito da expansão térmica da rede é muito pequeno, como se mostra na Fig. 4.10: por exemplo, a 300 K, é de 1 meV, ao passo que o desvio observado é de 6 meV.

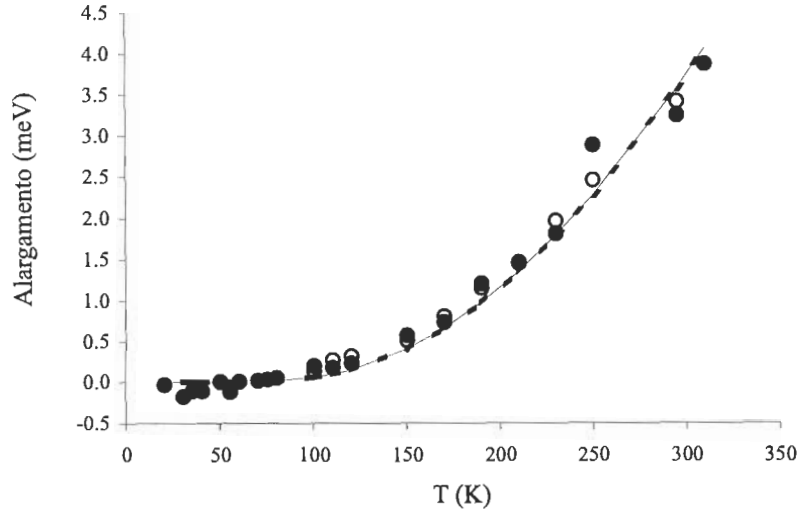
O acoplamento quadrático, no esquema que estamos a considerar, só pode ser ao modo não-totalmente simétrico. Mas não conseguimos com isso reproduzir o desvio experimental. A teoria tem de ser alargada no sentido em que a Eq. (2.37) resulta de se considerarem apenas termos quadráticos diagonais e de se postular que o acoplamento quadrático a um modo de frequência  $\omega$  é proporcional ao quadrado do acoplamento linear a esse modo.

No que diz respeito ao alargamento, os resultados experimentais conseguem ser ajustados através da Eq. (2.38) com um factor de Huang-Rhys de 1,4 — Fig. 4.15 —, confirmando o valor a que se tinha chegado ao reproduzir a banda vibrónica.

## 4.5 Conclusões

A partir do seu comportamento sob tensão uniaxial, pode inferir-se que a LZF 1,693 eV é uma transição dipolar eléctrica de  $A_1 \rightarrow B_1$  (ou  $A_2 \rightarrow B_2$ ) num defeito com simetria rômbrica I

do grupo pontual  $C_{2v}$ . Os parâmetros que determinam as taxas de desvio são semelhantes aos obtidos para os centros 1,883 eV e 2,51 eV e indicam tratar-se de um centro mole, com uma simetria próxima da tetragonal.



**Figura 4.15:** Alargamento das linhas  $\alpha$  (•) e  $\alpha'$  (◦) em função de  $T$ . Reconstituição da LZF a 250 K usando o modelo de acoplamento quadrático puro a um modo de 32 meV. O ajuste, indicado pela linhas contínua (•) e tracejada (◦), conduz a um factor de Huang-Rhys de 1,4.

O centro apresenta uma banda vibrónica que é reproduzida por uma ressonância ou modo localizado de 51 meV, valendo 1,4 o factor de Huang-Rhys. A existência de uma ressonância é típica de um átomo pesado — o que corrobora a possibilidade de o defeito envolver níquel.

A altas temperaturas (acima de  $\sim 77$  K), a LZF exhibe estrutura. Esboçámos vários esquemas para explicar esse facto, mas a escolha de um em detrimento dos outros é dificultada por o centro não ter luminescência nem haver sinais de misturas de estados. Talvez um esquema que envolve dois modos ressonantes, em que um é totalmente simétrico e o outro não, seja o mais acertado. Será interessante tentar encontrar provas da existência dos modos usando espectroscopia de Raman e de infravermelho.

Dadas as provas de que no centro 1,693 eV o azoto e o níquel desempenham um papel crucial (Lawson e Kanda, 1993) e tendo em conta os nossos resultados — nomeadamente que o centro tem simetria  $C_{2v}$ , deve envolver

um átomo pesado, e, sendo "mole", deve conter lacunas — procurámos um modelo estrutural que tenha estas características. Em diamante recozidos de maneira semelhante aos que usámos, o centro de EPR NE1 tem simetria  $C_{2v}$ , envolve um ião  $Ni^+$ ,  $3d^9$ , dois átomos de azoto e duas lacunas — ver Sec. 3.6. A estrutura de NE1 é citada como sendo N-(LNiL)-N, estando todos os "átomos" no mesmo plano, e em que direcção definida por N-Ni-N faz um ângulo de  $14^\circ$  com o eixo [011]. Este modelo adapta-se àquilo que sabemos do centro 1,693 eV. Todavia se, como se pensa (Sec. 3.6), o centro NE1 é análogo ao sistema vibrónico S3, aquele modelo estrutural que pretendemos tem ter algo diferente deste: ou o estado de carga do ião metálico, ou o número de lacunas, ou os ângulos entre os diferentes constituintes. Porém, sem estudos de outro tipo é estéril tentar pormenorizar a estrutura "molecular" do defeito.

# Capítulo 5

## O centro 2,51 eV

---

5.1	Introdução . . . . .	124
5.2	Detalhes experimentais . . . . .	124
5.3	Resultados . . . . .	125
5.3.1	Características da banda de absorção . . . . .	125
5.3.2	Aplicação de tensões uniaxiais . . . . .	126
5.4	Discussão . . . . .	131
5.5	Conclusões . . . . .	151

---



## 5.1 Introdução

Sobre o centro 2,51 eV há pouca informação. Como já referimos na Sec. 3.3, é observado apenas em absorção e a intensidade do sinal é tanto maior quanto maior a concentração de azoto nos cristais. Apresenta estrutura fina, cujas componentes mantêm a intensidade relativa a diferentes temperaturas.

Tem sido sugerido que o ião  $\text{Ni}_s^-$  poderá estar associado a este defeito. Collins *et al* (1998) mostraram que existe uma correlação entre a intensidade da absorção integrada do centro e a concentração daquele ião, mas salientam que a correlação deve ser indirecta, na medida em que a concentração do defeito é muito inferior à do ião. Aqueles autores concluem que, a não ser que a força de oscilador de centros relacionados com níquel seja atipicamente baixa, a absorção a 2,51 eV deve ser uma transição electrónica num defeito cuja concentração varia proporcionalmente com a de  $\text{Ni}_s^-$ .

Num estudo de EPR em diamantes contendo aquele ião, Hofmann *et al* (1994) observaram que, à semelhança do que acontece com o centro 1,885 eV, a intensidade do sinal de absorção do centro 2,51 eV diminui se o cristal for iluminado com fótons de energia superior a 2,47 eV (502 nm). Os autores alvitram que tal comportamento pode indicar o envolvimento daquele ião no centro, sem excluírem a hipótese de outros processos de alteração da carga.

Neste capítulo, depois de descrevermos a banda de absorção e a sua evolução com a temperatura, relatamos estudos relativos à aplicação de compressões uniaxiais.

## 5.2 Detalhes experimentais

Usámos três diamantes sintéticos. Um deles, conhecido como HN1, foi produzido pela De Beers. Tinha uma forma poliédrica e uma ligeira tonalidade amarelada, indicativa de baixa concentração de azoto.

Os outros dois diamantes foram sintetizados no Japão pelo NIRIM ("National Institute for Research in Inorganic Materials"). Apresentavam um tom

amarelo, indicativo da presença de quantidade apreciável de azoto: a partir da absorção a  $1130\text{ cm}^{-1}$ , a concentração de azoto substitucional simples foi estimada em 250 p.p.m. (Nazaré *et al*, 1994). Estes diamantes foram cortados em dois paralelepípedos polidos: um deles, conhecido como KA, com faces  $[111]$ ,  $[1\bar{1}0]$  e  $[112]$ ; o outro, conhecido como KB, com faces  $[001]$ ,  $[110]$  e  $[1\bar{1}0]$ .

No estudo da variação da temperatura foi usado um crióstato de ciclo fechado. Para aplicar tensões uniaxiais, o arrefecimento a 77 K fez-se quer por banho em azoto líquido, quer por contacto térmico com o líquido através da ponta fria do crióstato; as experiências a 4 K foram feitas num crióstato de fluxo equipado com uma prensa a gás.

A montagem experimental para a aplicação de pressão, a variação da temperatura e a obtenção e registo dos espectros foi a indicada na Sec. 2.7, tendo-se usado uma lâmpada de tungsténio de 100 W.

## 5.3 Resultados

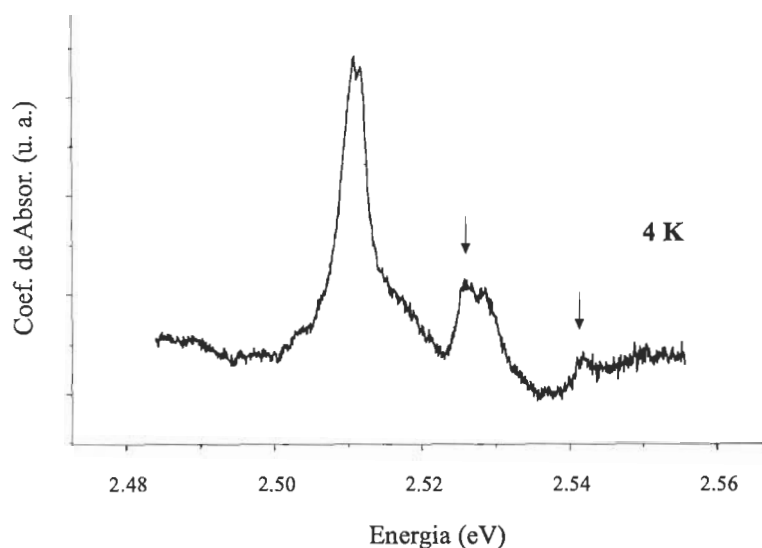
Registaram-se espectros de absorção entre 2,48 eV e 2,56 eV a várias temperaturas na gama dos 4 K aos 100 K. Aplicaram-se tensões compressivas até cerca de 2 GPa, segundo as direcções  $[001]$ ,  $[111]$  e  $[110]$ , às temperaturas do azoto líquido e do hélio líquido.

### 5.3.1 Características da banda de absorção

Na Fig. 5.1 mostra-se um espectro de absorção da amostra KA à temperatura do He líquido. Além da LZF a 2,51 eV, podem ver-se duas réplicas de fonão, distanciadas de 15 meV e 30 meV relativamente a ela.

A LZF apresenta estrutura fina, constituída por três componentes que, a 4 K, têm as energias de 2,509 eV, 2,510 eV e 2,511 eV. Estas componentes não estão bem resolvidas nas amostras com mais azoto — Fig. 5.2.

Estas componentes de estrutura fina apresentam a mesma intensidade



**Figura 5.1:** Banda vibrónica do centro 2,51 eV na amostra KA à temperatura de 4 K. São visíveis as réplicas (assinaladas com setas) a 15 meV e 30 meV da LZF.

relativa em toda a gama de temperaturas em que são discerníveis. Como se pode verificar na Fig. 5.3, à medida que a temperatura aumenta, as linhas vão-se alargando e a intensidade do sinal vai diminuindo, como se espera duma LZF.

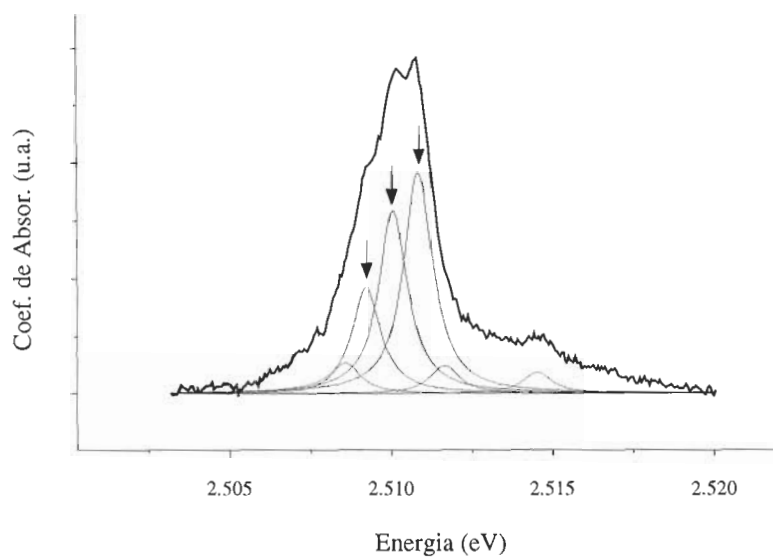
### 5.3.2 Aplicação de tensões uniaxiais

#### Experiências a $T = 77\text{ K}$

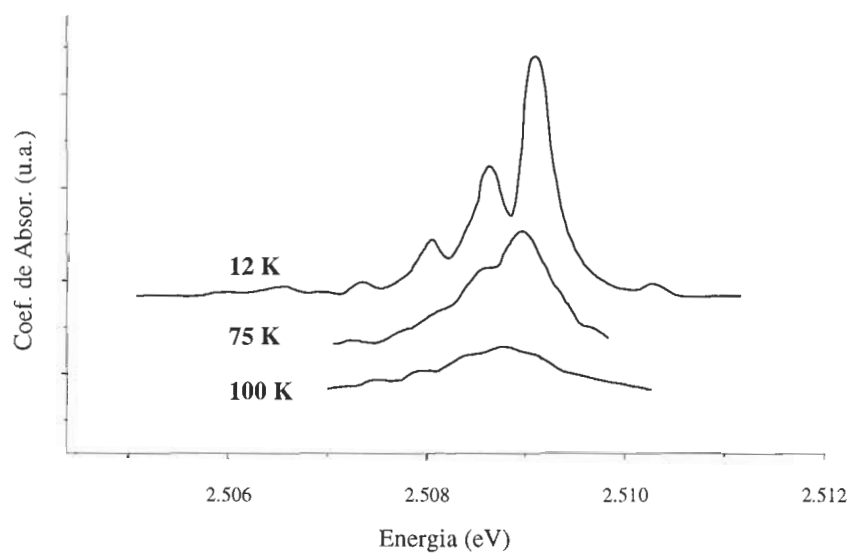
Na Fig. 6.2 mostram-se espectros de absorção às tensões de zero GPa, 1,1 GPa e 2,1 GPa, sendo a pressão aplicada segundo cada uma das direcções [001], [111] e [110]; para cada caso mostram-se as polarizações paralela ( $\pi$ ) e perpendicular ( $\sigma$ ) à tensão. Na Fig. 5.5 exemplifica-se o ajuste dos espectros para a pressão de 2,1 GPa.

Os espectros estão corrigidos com respeito à linha de base e normalizados à intensidade máxima.

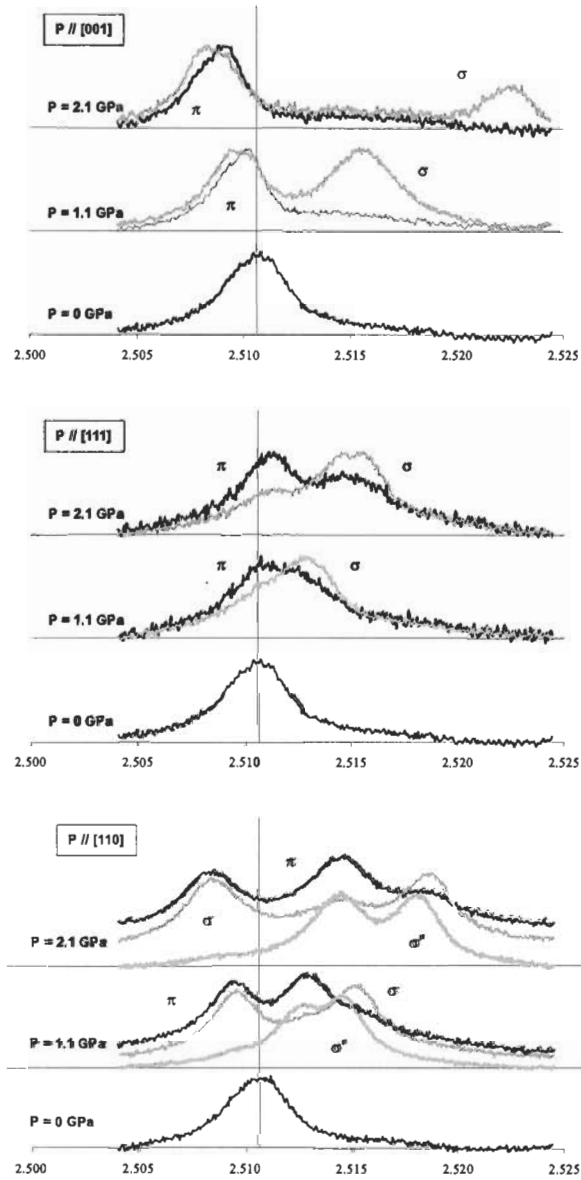
Como se referiu atrás, a 77 K não se detecta a estrutura fina da LZF. As-



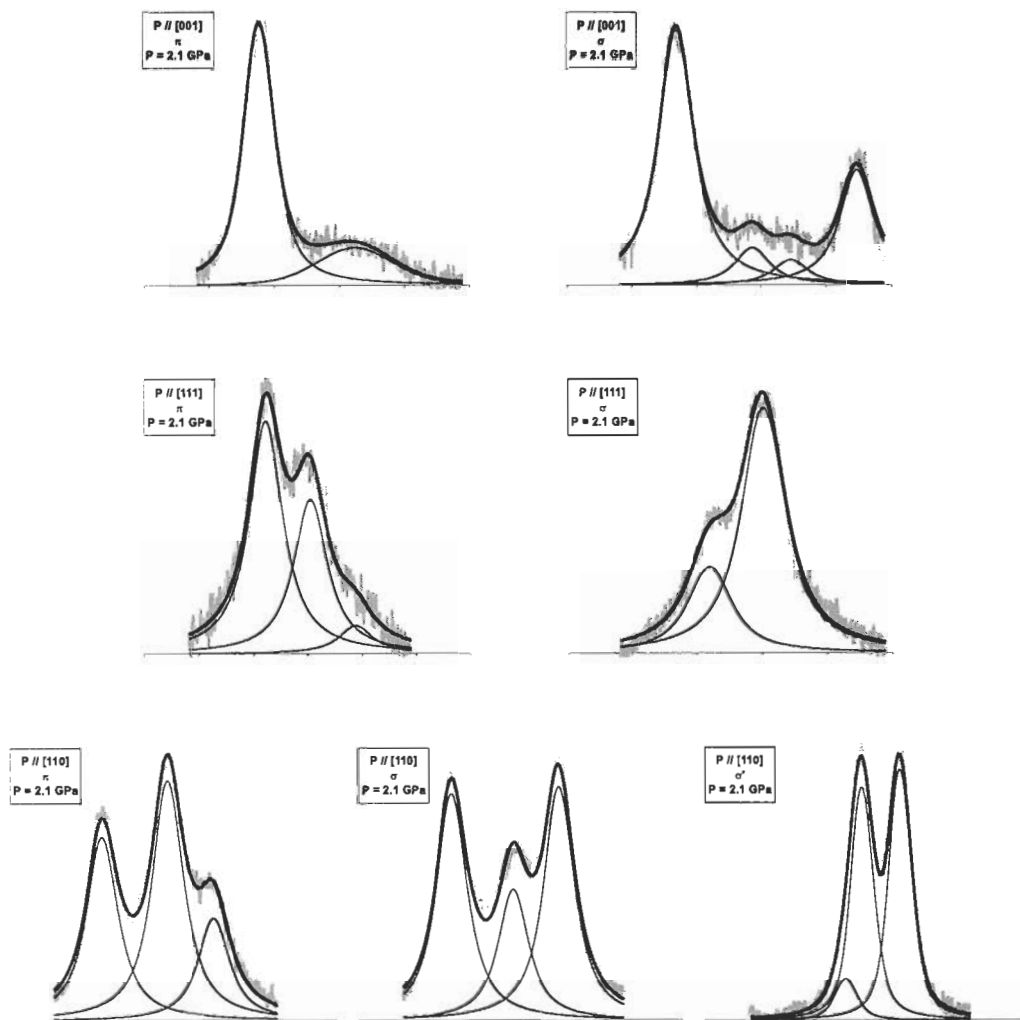
**Figura 5.2:** Estrutura fina da LZF a 2,51 eV do diamante KA à temperatura de 4 K. As componentes de estrutura fina, assinaladas com setas, têm as energias de 2,509 eV, 2,510 eV e 2,511 eV.



**Figura 5.3:** Variação com a temperatura da LZF a 2,51 eV na amostra HN1.



**Figura 5.4:** Comportamento sob tensão da LZF 2,51 eV a 77 K: Coeficiente de Absorção (u.a.) em função da Energia (eV). Para cada direcção da pressão aplicada, mostram-se espectros de ambas as polarizações para três valores da pressão aplicada,  $P$ . Quando  $P // [110]$ , as duas polarizações transversais são  $\sigma // [1\bar{1}0]$  e  $\sigma' // [001]$ .



**Figura 5.5:** Comportamento da LZF 2,51 eV, a 77 K, sob tensão de 2,1 GPa : Coeficiente de Absorção (u.a.) em função da Energia (eV). A cinzento mostra-se o espectro experimental; as linhas finas representam as bandas componentes e a linha carregada a banda reconstruída. Quando  $P//[110]$ , as duas polarizações transversais são  $\sigma//[1\bar{1}0]$  e  $\sigma'//[001]$ .

sim, em relação às experiências àquela temperatura, por LZF deve entender-se a envolvente dessa linha.

Para tensões paralelas a [001], nos espectros  $\pi$  a LZF não se divide, apenas se desloca para baixas energias, deixando visível uma banda de absorção (bem evidente na Fig. 5.6) que já existe à pressão zero e é alheia ao centro 2,51 eV. Nos espectros  $\sigma$ , a LZF desdobra-se em duas componentes, que se desviam em sentidos opostos. São visíveis, entre as linhas desdobradas, duas bandas que supomos não pertencerem ao centro em questão.

Quanto aos efeitos das tensões segundo [111], os espectros  $\pi$  desdobram-se em três componentes que se desviam para altas energias com o aumento da pressão, embora a componente de mais baixa energia (e maior intensidade) se desloque a uma taxa menor que as outras. Nos espectros  $\sigma$  há um desdobramento em duas linhas que se deslocam para maiores energias à medida que a pressão aumenta, sendo que a de menor energia (e menos intensa) apresenta uma menor taxa de desvio.

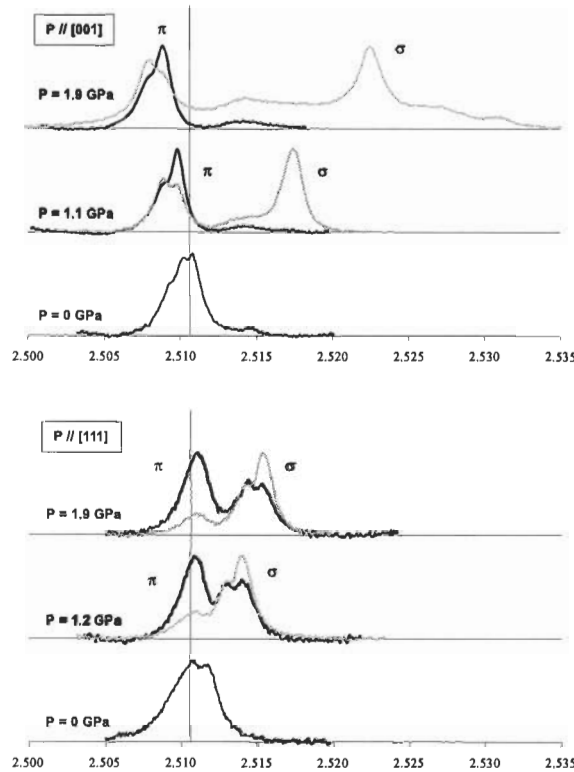
Quando a tensão é paralela a [110], tanto nos espectros  $\pi$  como nos  $\sigma//[1\bar{1}0]$  a LZF desdobra-se em três componentes, das quais a de menor energia se desvia para energias inferiores à da LZF a pressão nula e as outras duas para energias superiores. Note-se que as intensidades relativas das três linhas desdobradas são diferentes nas duas polarizações.

Na gama de pressões que foram aplicadas (de zero a 2,1 GPa), verificamos que, em todas as direcções e para ambas as polarizações, as energias das linhas variam linearmente com a pressão, como se verá adiante.

### Experiências a $T = 4$ K

Os espectros obtidos com as amostras sob pressão a 4 K — ver Fig. 5.7 — são semelhantes aos correspondentes espectros a 77 K (não dispomos de dados fidedignos para compressões segundo [110] a 4 K). Porém, algumas componentes apresentam uma óbvia estrutura fina, como seria de esperar.

Como se refere na legenda da Fig. 5.7, há componentes necessárias para o ajuste mas que se pode duvidar, com base na análise da alteração dos espec-



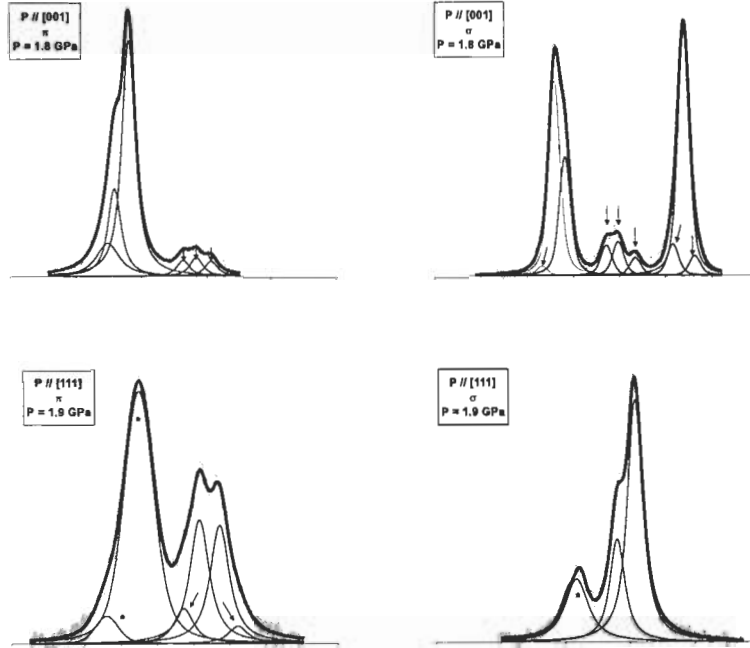
**Figura 5.6:** Comportamento sob tensão da LZF 2,51 eV a 4 K: Coeficiente de Absorção (u.a.) em função da Energia (eV). Para cada direcção da pressão aplicada, mostram-se espectros de ambas as polarizações para três valores da pressão aplicada,  $P$ .

tros com a pressão, que pertençam ao centro; tais componentes, assinaladas com setas na figura, não foram consideradas na comparação com o modelo teórico. Outras componentes, assinaladas com asteriscos na Fig. 5.7, são mais largas que as restantes; é claro que, se tivéssemos imposto iguais larguras, o número de linhas seria maior.

## 5.4 Discussão

A LZF é muito mais intensa que a réplica de um-fonão — veja-se de novo a Fig. 5.2 —, o que evidencia um muito fraco acoplamento com a rede; a





**Figura 5.7:** Comportamento da LZF 2,51 eV, a 4 K, sob tensão de 1,9 GPa : Coeficiente de Absorção (u.a.) em função da Energia (eV). A cinzento mostra-se o espectro experimental; as linhas finas representam as bandas componentes e a linha carregada a banda reconstruída.

partir do logaritmo da razão das intensidades das duas riscas (cf. Eq. (2.26)), conclui-se que o factor de Huang-Rhys é cerca de  $1/4$ .

A existência de estrutura fina pode ser explicada por um desdobramento do estado fundamental ou do estado excitado. No primeiro caso, deveriam observar-se alterações drásticas com a temperatura das intensidades relativas de duas componentes. Com efeito, considerando um desdobramento de 1 meV e a distribuição de Boltzmann, a razão das intensidades de duas componentes adjacentes, a uma dada temperatura, seria proporcional a  $\exp(-1 \times 10^{-3} / (k_B T))$ ; se a temperatura passasse, por exemplo, de 4 K para 20 K, aquela razão variava de  $\exp[-1 \times 10^{-3} k_B / (1/4 - 1/20)] \simeq 10$  — uma ordem de grandeza, portanto. Ora, como se referiu já, aquela razão é sensivelmente a mesma às duas temperaturas. Portanto, a estrutura fina

resulta de um desdobramento do estado excitado — não do estado fundamental.

Antes de tentarmos explicar as características de estrutura fina da LZF, precisamos de conhecer a simetria dos níveis da transição. Por isso, discutimos seguidamente as experiências de aplicação de tensões a 77 K — as mais simples de analisar.

### Compressões uniaxiais a $T = 77$ K

Considerando o número e a polarização das componentes de desdobramento tensional, a melhor conjectura que se conseguiu fazer, por confronto com a Fig. 2.5, foi que o centro 2,51 eV é uma transição entre dois estados  $T_2$  de um defeito com simetria pontual tetraédrica, acontecendo que a degenerescência do estado fundamental não é levantada pela tensão. É esta hipótese que passamos a delinear desenvolvidamente.

As tensões segundo [001] reduzem a simetria de tetraédrica para tetragonal,  $T_d \rightarrow D_{2d}$ , e o estado  $T_2$  desdobra-se em  $B_2 + E$ . Para tensões segundo [111], a redução é trigonal,  $T_d \rightarrow C_{3v}$ , e o desdobramento é  $T_2 \rightarrow A_1 + E$ . Relativamente a tensões paralelas a [110], tem-se uma redução rômbrica,  $T_d \rightarrow C_{2v}$ , e  $T_2 \rightarrow A_1 + B_1 + B_2$ .

Os cálculos das transições permitidas e das suas intensidades tanto podem ser feitas em termos de  $T_d$  como em termos dos sistemas reduzidos. Aqui vamos exemplificar usando o primeiro caminho.

O hamiltoniano da perturbação escreve-se na forma de simetria adaptada (*vide* Sec. 2.4) recorrendo à tabela de caracteres do grupo  $T_d$  (Tabela 5.1):

$$H_\tau = V_{A_1} \mathcal{T}_{A_1} + V_{E_\theta} \mathcal{T}_\theta + V_{E_\epsilon} \mathcal{T}_\epsilon + V_{T_{2,z}} \mathcal{T}_{xy} + V_{T_{2,y}} \mathcal{T}_{xz} + V_{T_{2,x}} \mathcal{T}_{yz} \quad (5.1)$$

onde:  $V_{A_1}$ ,  $V_{E_\theta}$ ,  $V_{E_\epsilon}$  e  $V_{T_{2,i}}$  são operadores electrónicos que se transformam como as representações irredutíveis de  $T_d$  indicadas em índice; e  $\mathcal{T}_{ij}$  são os componentes do tensor das tensões, sendo

$$\mathcal{T}_{A_1} = \mathcal{T}_{xx} + \mathcal{T}_{yy} + \mathcal{T}_{zz},$$

$$\begin{aligned}\mathcal{T}_\theta &= 2\mathcal{T}_{zz} - \mathcal{T}_{xx} - \mathcal{T}_{yy}, \\ \mathcal{T}_\epsilon &= \sqrt{3}(\mathcal{T}_{xx} - \mathcal{T}_{yy}).\end{aligned}$$

A matriz secular da perturbação da Eq. (5.1), escrita na base  $\{|T_{2,x}\rangle, |T_{2,y}\rangle, |T_{2,z}\rangle\}$ , ou simplesmente  $\{|\xi\rangle, |\eta\rangle, |\zeta\rangle\}$  (na notação de Griffith, 1964), vem:

$$[H_\tau] = \begin{bmatrix} A\mathcal{T}_{A_1} + \frac{B}{2}(\sqrt{3}\mathcal{T}_\theta - \mathcal{T}_\epsilon) & C\mathcal{T}_{xy} & C_{xz} \\ C\mathcal{T}_{xy} & A\mathcal{T}_{A_1} - \frac{B}{2}(\sqrt{3}\mathcal{T}_\theta + \mathcal{T}_\epsilon) & C\mathcal{T}_{yz} \\ C\mathcal{T}_{zx} & C\mathcal{T}_{yz} & A\mathcal{T}_{A_1} + B\mathcal{T}_\theta \end{bmatrix} \quad (5.2)$$

onde:

$$\left. \begin{aligned} A &\equiv \langle T_2 || V_{A_1} || T_2 \rangle = \langle T_{2,i} | V_{A_1} | T_{2,i} \rangle, \\ B &\equiv \langle T_2 || V_E || T_2 \rangle = \langle T_{2,z} | V_{E_\theta} | T_{2,z} \rangle \\ &= -2 \langle T_{2,x} | V_{E_\theta} | T_{2,x} \rangle = -2 \langle T_{2,y} | V_{E_\theta} | T_{2,y} \rangle \\ &= (+2/\sqrt{3}) \langle T_{2,x} | V_{E_\epsilon} | T_{2,x} \rangle = (-2/\sqrt{3}) \langle T_{2,y} | V_{E_\epsilon} | T_{2,y} \rangle, \\ C &\equiv \langle T_2 || V_{T_2} || T_2 \rangle \\ &= \langle T_{2,x} | V_{T_2} | T_{2,z} \rangle = \langle T_{2,y} | V_{T_2} | T_{2,x} \rangle = \langle T_{2,z} | V_{T_2} | T_{2,y} \rangle, \end{aligned} \right\} \quad (5.3)$$

tendo-se usado  $\langle T_2 || V || T_2 \rangle$  para indicar o elemento de matriz reduzido (ver Apêndice sobre teoria de grupos). Para cada direcção da tensão uniaxial, esta matriz é reescrita de maneira particular. Para uma tensão de valor  $t$  aplicada:

- segundo [001],  $\mathcal{T}_{A_1} = t$ ,  $\mathcal{T}_\theta = 2t$ ,  $\mathcal{T}_\epsilon = \mathcal{T}_{xy} = \mathcal{T}_{yz} = \mathcal{T}_{zx} = 0$ .
- segundo [111],  $\mathcal{T}_{A_1} = t$ ,  $\mathcal{T}_\theta = \mathcal{T}_\epsilon = 0$ ,  $\mathcal{T}_{ij} = t/3$ ,  $i \neq j$ .
- segundo [110],  $\mathcal{T}_{A_1} = t$ ,  $\mathcal{T}_\theta = -t$ ,  $\mathcal{T}_\epsilon = 0$ ,  $\mathcal{T}_{xy} = t/2$ ,  $\mathcal{T}_{iz} = 0$ .

Para cada direcção, calcula-se o sistema de valores próprios e vectores próprios, indicados na Tabela 5.2. Nesta tabela vemos que, para tensões aplicadas segundo [001] e [111], dois dos três estados próprios são degenerados; para as tensões paralelas a [110], a degenerescência é completamente levantada.

Para distinguir os valores próprios (dados na Tabela 5.2) do estado fundamental dos do estado excitado, acrescentaremos aos parâmetros  $A$ ,  $B$  e  $C$

Tabela 5.1: Tabela de caracteres do grupo duplo  $T_d^*$  (Adaptada de Koster *et al*, 1963)

		$E$	$\bar{E}$	$8C_3$	$8\bar{C}_3$	$3\bar{C}_2$	$3C_2$	$6S_4$	$6\bar{S}_4$	$6\sigma_d$	$6\bar{\sigma}_d$	Bases
$A_1$	$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R$ ou $xyz$
$A_2$	$\Gamma_2$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$S_x S_y S_z$
$E$	$\Gamma_3$	2	2	-1	-1	2	0	0	0	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2), (x^2 - y^2)$
$T_1$	$\Gamma_4$	3	3	0	0	-1	1	1	-1	-1	-1	$S_x, S_y, S_z$
$T_2$	$\Gamma_5$	3	3	0	0	-1	-1	-1	1	1	1	$x, y, z$
$E'$	$\Gamma_6$	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0	$\phi(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}), \phi(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
$E''$	$\Gamma_7$	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0	$\Gamma_6 \times \Gamma_2$
$U'$	$\Gamma_8$	4	-4	-1	1	0	0	0	0	0	0	$\phi(\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}), \phi(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2})$ $\phi(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}), \phi(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$

um índice  $e$  no primeiro caso e um índice  $f$  no outro.

A diferença entre os valores próprios dos estados inicial e final de cada transição dá a taxa de desvio dessa transição, ou seja, a variação da sua energia por unidade da tensão que a provoca. Experimentalmente, é impossível determinar cada um dos parâmetros relacionados com a componente totalmente simétrica da perturbação<sup>1</sup>; apenas se pode medir a diferença  $A^e - A^f$ , que designaremos  $A'$ .

A partir dos coeficientes de acoplamento das funções de base das representações irredutíveis de  $T_d$  — de que se indicam, na Tabela 5.3, os relativos à representação irredutível  $\Gamma_5$  —, calculam-se as transições possíveis e as respectivas intensidades.

<sup>1</sup>Uma transição entre estados degenerados não é desdobrada por uma perturbação totalmente simétrica (p. ex., uma compressão hidrostática); esta produz somente um desvio da frequência da radiação absorvida ou emitida.

**Tabela 5.2:** Forma e sistema próprio da matriz secular (5.2) nas três direcções da compressão uniaxial.

$\tau$	Matriz secular	valor próprio	vector próprio
$// < 001 >$	$\begin{bmatrix} A - B & 0 & 0 \\ 0 & A - B & 0 \\ 0 & 0 & A + 2B \end{bmatrix} t$	$(A - B)t$ $(A - B)t$ $(A + 2B)t$	$(1, 0, 0)$ $(0, 1, 0)$ $(0, 0, 1)$
$// < 111 >$	$\begin{bmatrix} A & \frac{C}{3} & \frac{C}{3} \\ \frac{C}{3} & A & \frac{C}{3} \\ \frac{C}{3} & \frac{C}{3} & A \end{bmatrix} t$	$(A - C/3)t$ $(A - C/3)t$ $(A + 2C/3)t$	$(\bar{1}, 0, 1)$ $(\bar{1}, 1, 0)$ $(1, 1, 1)$
$// < 110 >$	$\begin{bmatrix} A + \frac{B}{2} & \frac{C}{2} & 0 \\ \frac{C}{2} & A + \frac{B}{2} & 0 \\ 0 & 0 & A - B \end{bmatrix} t$	$\frac{1}{2}(2A + B + C)t$ $\frac{1}{2}(2A + B - C)t$ $(A - B)t$	$(1, 1, 0)$ $(\bar{1}, 1, 0)$ $(0, 0, 1)$

Por exemplo, para pressões paralelas a  $[001]$ , os dipolos  $\pi$  transformam-se como  $z$  e, portanto, transformam-se como a função de base  $\psi_{xy}^5$  (na notação de Koster *et al*, 1963) da representação irreduzível  $T_2$ ; os dipolos  $\sigma$  pertencem às funções de base  $\psi_{xz}^5$  e  $\psi_{yz}^5$  de  $T_2$ . Como vimos, o nível fundamental, no exemplo que estamos a considerar, tem um estado não-degenerado que pertence à função de base  $\psi_{xy}^5$ , e um estado degenerado descrito por uma combinação linear de  $\psi_{yz}^5$  e  $\psi_{xz}^5$ . Consultando a Tabela 5.3, verificamos que o produto  $u_{xy}^5 u_{xy}^5$  não tem componente segundo as funções de base  $\psi^5$ ; a projecção do produto  $u_{xy}^5 u_{xz}^5$  sobre  $\psi_{yz}^5$  vale  $1/\sqrt{2}$ , e o mesmo sobre  $\psi_{xz}^5$ . Isto significa que, por dipolo  $\pi$ , não há transições a partir do estado não-degenerado; há apenas duas transições: do estado degenerado fundamental para o estado degenerado excitado, cada qual com uma intensidade proporcional a  $|1/\sqrt{2}|^2$ ; a intensidade da risca (obviamente, só se vê uma) é proporcional à unidade.

Fazendo raciocínios completamente análogos, chega-se à conclusão de que

**Tabela 5.3:** Coeficientes de acoplamento do grupo  $T_d$  (Adaptada de Koster *et al*, 1963)

	$u_{yz}^5 v_{yz}^5$	$u_{yz}^5 v_{xz}^5$	$u_{yz}^5 v_{xy}^5$	$u_{xz}^5 v_{yz}^5$	$u_{xz}^5 v_{xz}^5$	$u_{xz}^5 v_{xy}^5$	$u_{xy}^5 v_{yz}^5$	$u_{xy}^5 v_{xz}^5$	$u_{xy}^5 v_{xy}^5$
$\psi_1$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
$\psi_1^3$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$
$\psi_2^3$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0
$\psi_x^4$	0	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
$\psi_y^4$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0
$\psi_z^4$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0
$\psi_{yz}^5$	0	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
$\psi_{xz}^5$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0
$\psi_{xy}^5$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0

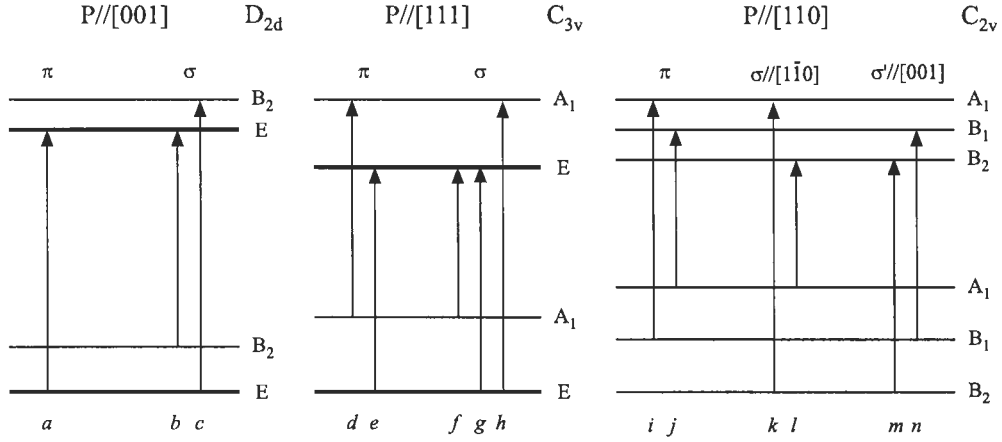
há duas transições permitidas por dipolo  $\sigma$  entre um estado não-degenerado e outro degenerado, cada qual com uma intensidade proporcional a 1/2.

As intensidades relativas são habitualmente expressas por números inteiros; no exemplo que estamos a considerar, exprimimos a razão das intensidades das riscas  $\pi$  e  $\sigma$  como 2:1:1. Note-se que se verifica, como deve, a conservação das intensidades, isto é, a soma total das intensidades das transições por dipolo  $\pi$  é igual à soma total das intensidades das transições por dipolo  $\sigma$ .

Na Fig. 5.8 e na Tabela 5.4 estão sumariadas as previsões do modelo.

A determinação dos parâmetros (5.3) a partir dos dados experimentais foi feita por ajuste de mínimos quadrados das taxas de desvio (induzido pela compressão) de cada componente desdobrada — Fig. 5.9. Obtivemos os seguintes valores, em meV/GPa:  $A' = 1,45$ ;  $B^f = 0$ ;  $B^e = 2,15$ ;  $C^f = -0,350$ ; e  $C^e = -2,28$ . Como se pode verificar, o acordo com o modelo é bastante bom.

A maior taxa de desvio foi verificada para uma componente  $\sigma$  relativa à deformação tetragonal. O parâmetro de dureza (Eq. 2.39) vale  $\delta = 2,5 \text{ Pa}^{-1}$ ;



**Figura 5.8:** Padrão de desdobramento de uma transição  $T_2 \rightarrow T_2$  em  $T_d$  por compressões uniaxiais. Junto de cada nível indicam-se as representações irredutíveis dos grupos reduzidos a que os estados pertencem. Debaixo de cada transição indica-se o seu rótulo.

**Tabela 5.4:** Características das linhas resultantes do desdobramento por compressão uniaxial duma transição  $T_2 \rightarrow T_2$  em  $T_d$ . Usam-se os mesmos rótulos da Fig. 5.8.

Transição	Polarização	Intensidade	
		relativa	Taxa de desvio
<i>a</i>	$\pi$	2	$A' + 2B^e + B^f$
<i>b</i>	$\sigma$	1	$A' + 2(B^e - B^f)$
<i>c</i>	$\sigma$	1	$A' - B^e + B^f$
<i>d</i>	$\pi$	4	$A' + \frac{2}{3}(C^e - C^f)$
<i>e</i>	$\pi$	2	$A' - \frac{1}{3}(C^e - C^f)$
<i>f</i>	$\sigma$	1	$A' - \frac{1}{3}(C^e + 2C^f)$
<i>g</i>	$\sigma$	4	$A' - \frac{1}{3}(C^e - C^f)$
<i>h</i>	$\sigma$	1	$A' + \frac{1}{3}(2C^e + C^f)$
<i>i</i>	$\pi$	1	$A' - B^e - \frac{1}{2}(B^f + C^f)$
<i>j</i>	$\pi$	1	$A' + \frac{1}{2}(B^e + C^e) + B^f$
<i>k</i>	$\sigma$	1	$A' - B^e - \frac{1}{2}(B^f - C^f)$
<i>l</i>	$\sigma$	1	$A' + \frac{1}{2}(B^e - C^e) - B^f$
<i>m</i>	$\sigma'$	1	$A' + \frac{1}{2}(B^e - C^e - B^f + C^f)$
<i>n</i>	$\sigma'$	1	$A' + \frac{1}{2}(B^e + C^e - B^f - C^f)$

trata-se pois de um centro bastante mole.

### A estrutura fina da LZF

Então, agora que temos informação sobre a simetria dos estados envolvidos na transição, vamos tentar explicar a estrutura fina da LZF. A hipótese mais simples é que ela resulta do desdobramento de um quadripleto por interação spin-órbita.

Admitamos que o ião de níquel ocupa uma posição substitucional e tem a configuração  $3d^7$  ( $\text{Ni}_s^-$ ). Este ião tem dois termos quadripletos,  $P$  e  $F$ , sendo este último, o de menor energia (pela regra de Hund), aquele que vamos considerar.

As funções orbitais  $F$  pertencem à representação irredutível  $D_3$  do grupo das rotações puras. Aquelas funções podem exprimir-se como combinações lineares de produtos de duas funções  $d$  unieletrónicas; devido à propriedade de transformação dos harmónicos esféricos,

$$Y_l^m(\pi - \theta, \varphi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \varphi),$$

são funções pares quanto à inversão no espaço. Portanto, pertencem à representação irredutível  $D_3^+$  do grupo das rotações-inversões.

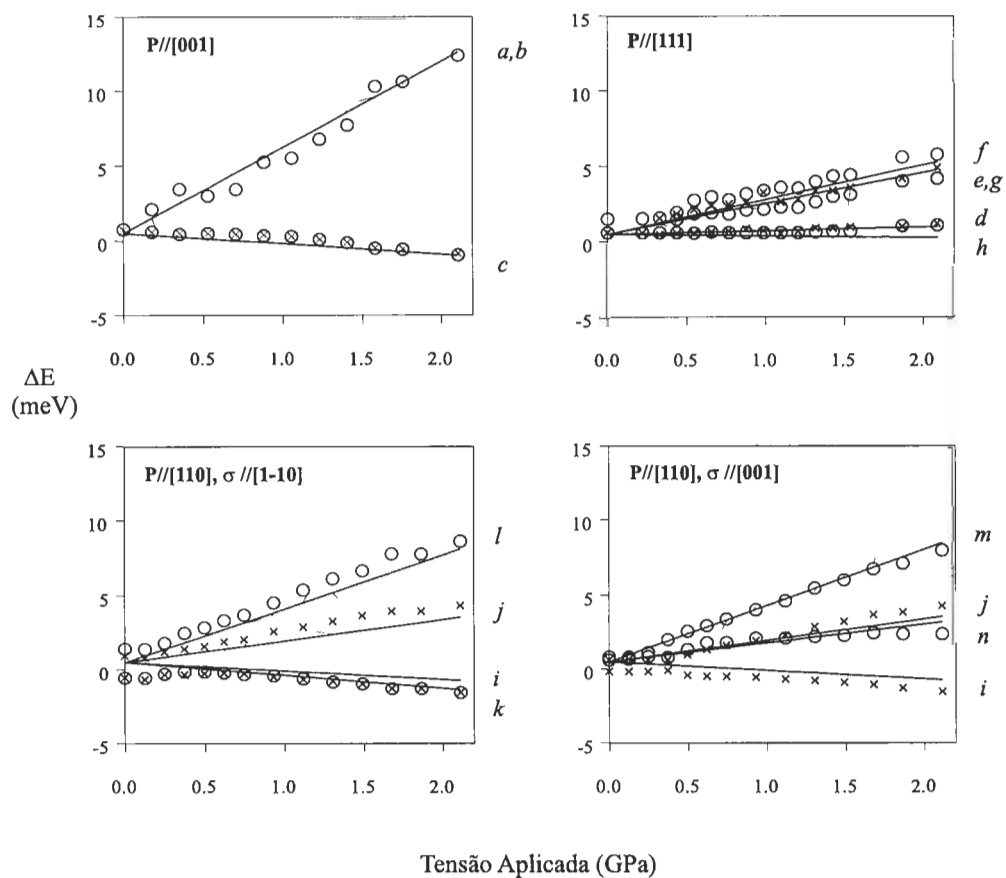
A decomposição deste termo num campo cristalino tetraédrico é a seguinte (cf. Tabela 86 de Koster *et al*, 1963):

$$D_3^+ = {}^4A_2 + {}^4T_1 + {}^4T_2$$

Admitimos que a separação entre os termos é suficientemente grande para que a interação spin-órbita seja tratada como uma perturbação.

Os diagramas de níveis de energia foram calculados para um campo octaédrico (Tanabe e Sugano, 1954; Griffith, 1964; Sugano *et al*, 1970); para um campo tetraédrico, a ordem dos termos é inversa. Assim, no caso que nos interessa, o estado fundamental é  ${}^4A_2$  e o primeiro estado excitado é  ${}^4T_2$ .





**Figura 5.9:** Perturbação da LZF a 2,51 eV por compressões uniaxiais à temperatura de 77 K. Os valores experimentais relativos às polarizações  $\pi$  e  $\sigma$  estão representados respectivamente por  $\times$  e  $\circ$ . As linhas rectas indicam taxas de desvio determinadas por ajuste dos parâmetros (5.3), com base no modelo descrito no texto, e estão rotuladas de acordo com a Tabela 5.4. Para as tensões segundo [110], não se considerou a componente  $\pi$  de maior energia dado que não é prevista pelo modelo.

Uma vez que estes termos têm a mesma origem, temos de averiguar se são possíveis transições "internas". Temos de considerar as várias regras de selecção.

Uma primeira regra é aquela segundo a qual uma transição que se transforme como a representação irreductível  $\Gamma_t$  é permitida entre dois níveis pertencentes a  $\Gamma_i$  e  $\Gamma_f$  se o produto  $\Gamma_i \times \Gamma_t$  contiver  $\Gamma_f$ . Mas, mesmo que esta regra da teoria de grupos permita uma transição, não é garantido que esta se observe, pois há que considerar as outras regras de selecção: a da paridade e a de spin.

Esta última é claramente obedecida neste caso, já que todos os termos têm a mesma multiplicidade. Mas, como têm a mesma paridade, as transições dipolares eléctricas, que são ímpares, não são permitidas.

Temos então duas possibilidades: ou a transição tem paridade par e portanto outra índole (nomeadamente, dipolar magnética ou quadripolar eléctrica), ou há um mecanismo que levanta a regra. Um cálculo de ordem de grandeza (Sugano *et al*, 1970) mostra que a força de oscilador de uma transição dipolar eléctrica proibida é  $10^4$  vezes menor que a de uma transição dipolar permitida, mas é  $10^2$  maior que a de uma transição dipolar magnética e  $10^3$  vezes maior que uma quadripolar eléctrica. É assim mais provável que a proibição seja levantada por uma perturbação que misture estados pares com ímpares — nomeadamente, uma distorção da simetria cúbica. Essa distorção pode ser produzida por um campo ímpar de baixa simetria ou por certos modos de vibração da rede. Outra maneira de explicar transições que violam a regra da paridade baseia-se no facto de que os estados unieletrónicos não são estados  $d$  puros, mas contêm uma contribuição dos estados ligantes.

Pela regra da teoria de grupos já referida, não são permitidas transições dipolares eléctricas entre  ${}^4A_2$  e  ${}^4T_2$ . A fazer fé nos resultados das experiências de compressão uniaxial a 77 K, o estado excitado pertence a  $T_2$ , assim como o estado fundamental, sendo que este quase não se desdobra. Ora, se admitirmos que a interacção spin-órbita é suficientemente forte para que o estado fundamental  ${}^4A_2$  esteja misturado com o primeiro estado excitado — e por-

tanto adquira carácter de  $\Gamma_5$  —, a transição torna-se permitida —  $\Gamma_5 \times \Gamma_5$  contém  $\Gamma_5$  —, além de que o estado inicial não se desdobra.

Em relação ao estado fundamental, esta mistura é o único efeito da interacção spin-órbita. Assim, os únicos parâmetros relativos ao estado fundamental são  $\mu$  e um outro (adiante designado  $W$ ) que representa a energia da transição na ausência de qualquer perturbação. Deste modo, no que diz respeito a desdobramentos por interacção spin-órbita, apenas temos de nos ocupar do estado excitado.

Se considerarmos apenas interacção spin-órbita de primeira ordem,

$$H_{so} = \Lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S},$$

obtemos três transições. As separações energéticas entre elas são (Sugano *et al*, 1970)  $3\Lambda/2$  e  $5\Lambda/2$ , ou seja, são ajustáveis mas, em contraste com as separações experimentais, são sempre necessariamente diferentes. Por outro lado, as probabilidades de transição são de aproximadamente  $\frac{5}{100} : \frac{1}{3} : \frac{2}{3}$ , ou seja, só duas transições seriam observáveis na prática.

Estendamos a aproximação até à segunda ordem. O hamiltoniano efectivo é da forma (Slack *et al*, 1966)

$$\tilde{H}_{so} = \lambda \tilde{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{S} + \kappa (\tilde{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{S})^2 + \rho (\tilde{L}_x^2 S_x^2 + \tilde{L}_y^2 S_y^2 + \tilde{L}_z^2 S_z^2) \quad (5.4)$$

Este hamiltoniano inclui todos os termos possíveis de primeira e segunda ordem em  $S_x$ ,  $S_y$  e  $S_z$  e em  $\tilde{L}_x$ ,  $\tilde{L}_y$  e  $\tilde{L}_z$ .

O operador hermítico  $\tilde{\mathbf{L}} = (\tilde{L}_x, \tilde{L}_y, \tilde{L}_z)$  ( $x$ ,  $y$ , e  $z$  indicam os eixos cúbicos) representa o momento angular efectivo e é definido de tal modo que os únicos elementos de matriz não-nulos entre as três orbitais reais de  ${}^4T_2$  são

$$\langle \eta | \tilde{L}_x | \zeta \rangle = \langle \zeta | \tilde{L}_y | \xi \rangle = \langle \xi | \tilde{L}_z | \eta \rangle = -i.$$

No nosso caso,  $\tilde{L} = 1$ .

Os parâmetros  $\lambda$ ,  $\kappa$  e  $\rho$  vão ser ajustados de maneira a conseguir reproduzir a estrutura da LZF. Operacionalmente,  $\lambda$  desdobra o estado  $T_2$  em três

(distanciados de  $-\frac{5}{2}\lambda$ ,  $-\lambda$  e  $+\frac{3}{2}\lambda$  em relação ao estado inicial);  $\kappa$  altera a separação entre os níveis desdobrados; e  $\rho$  acrescenta um quarto nível.

Consideremos agora as funções de base dos estados entre os quais se dá a transição.

Um spin de  $3/2$  pertence à representação irredutível  $\Gamma_8$  de  $T_d$ ; designamos a base própria como

$$\left\{ \Upsilon_{\frac{3}{2}}, \Upsilon_{\frac{1}{2}}, \Upsilon_{\frac{1}{2}}, \Upsilon_{\frac{3}{2}} \right\}, \quad (5.5)$$

em que o índice indica a projecção do spin.

O estado fundamental é o produto de  $A_2$  por  $\Gamma_8$  com um termo de mistura de  $\Gamma_5$ ; o estado excitado  ${}^4T_2$  resulta de  $T_2 \times \Gamma_8$ . Recorrendo a uma tabela dos coeficientes de acoplamento de  $T_d$  (Tabela 83 de Koster *et al*, 1963), escrevemos as funções de base dos dois estados como se indica na Tabela 5.5.

Na base

$$\left\{ \Psi_{\frac{3}{2}}^8, \Psi_{\frac{1}{2}}^8, \Psi_{\frac{1}{2}}^8, \Psi_{\frac{1}{2}}^8, \Psi_{\frac{3}{2}}^8, \Phi_{\frac{3}{2}}^8, \Phi_{\frac{1}{2}}^8, \Phi_{\frac{1}{2}}^8, \Phi_{\frac{1}{2}}^8, \Phi_{\frac{3}{2}}^8, \Psi_{\frac{1}{2}}^7, \Psi_{\frac{1}{2}}^7, \Psi_{\frac{1}{2}}^6, \Psi_{\frac{1}{2}}^6 \right\}, \quad (5.6)$$

a matriz do hamiltoniano efectivo vem como se indica na Tabela 5.6.

O sistema próprio desta matriz está indicado na Tabela 5.7.

As probabilidades de transição dipolar eléctrica entre os estados do nível fundamental e os estados próprios (normalizados) da Tabela 5.7 dependem igualmente de um factor que é função do parâmetro de mistura  $\mu$ , pelo que este parâmetro não afecta a razão de intensidades. As probabilidades de transição relativas aos níveis (I) e (II) da Tabela 5.7 são independentes dos parâmetros  $\lambda$ ,  $\kappa$  e  $\rho$ , e sempre mais pequenas que as probabilidades para os outros dois níveis.

Para replicar o número de componentes, a separação entre elas e as intensidades relativas, o conjunto de condições impostas aos parâmetros foram as seguintes: os níveis (I) e (II) terem a mesma energia; o nível (IV) estar 1 meV acima de (III) e 2 meV acima de (I) e (II). Este sistema de condições fornece duas soluções, das quais só uma conduz a um padrão de intensidades

**Tabela 5.5:** Definição das funções de base: (a) Estado fundamental  ${}^4A_2$  misturado por spin-órbita com o estado excitado  $T_2$ ;  $a_2$  é uma função de onda orbital pertencente a  $A_2$ ;  $\mu$  é o parâmetro de mistura; as funções  $\Psi^8$  pertencem ao subespaço de  $T_2 \times \Gamma_8$  que se transforma como  $\Gamma_8$  (ver funções do estado excitado). (b) Estado excitado  ${}^4T_2$ ; o índice superior das funções  $\Psi$  e  $\Phi$  indica o subespaço de  $T_d$  a que estão associadas;  $\{\psi_\xi, \psi_\eta, \psi_\zeta\}$  é uma base real de  $T_2$ ; as funções  $\Upsilon$  são as da expressão (5.5).

## Estado fundamental

$$\begin{aligned}\Xi_{\frac{3}{2}} &= a_2 \Upsilon_{\frac{1}{2}} + \mu \Psi_{\frac{3}{2}}^8 \\ \Xi_{\frac{1}{2}} &= a_2 \Upsilon_{\frac{3}{2}} - \mu \Psi_{\frac{1}{2}}^8 \\ \Xi_{\frac{1}{2}} &= a_2 \Upsilon_{\frac{3}{2}} - \mu \Psi_{\frac{1}{2}}^8 \\ \Xi_{\frac{3}{2}} &= a_2 \Upsilon_{\frac{1}{2}} + \mu \Psi_{\frac{3}{2}}^8\end{aligned}$$

## Estado excitado

$$\begin{aligned}\Psi_{\frac{6}{2}}^6 &= \frac{i}{2\sqrt{3}} \psi_\xi \Upsilon_{\frac{3}{2}} + \frac{i}{2} \psi_\xi \Upsilon_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2\sqrt{3}} \psi_\eta \Upsilon_{\frac{3}{2}} - \frac{1}{2} \psi_\eta \Upsilon_{\frac{1}{2}} - \frac{i}{\sqrt{3}} \psi_\zeta \Upsilon_{\frac{3}{2}} \\ \Psi_{\frac{6}{2}}^6 &= -\frac{i}{2} \psi_\xi \Upsilon_{\frac{1}{2}} - \frac{i}{2\sqrt{3}} \psi_\xi \Upsilon_{\frac{3}{2}} - \frac{1}{2} \psi_\eta \Upsilon_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2\sqrt{3}} \psi_\eta \Upsilon_{\frac{3}{2}} - \frac{i}{\sqrt{3}} \psi_\zeta \Upsilon_{\frac{3}{2}} \\ \Psi_{\frac{7}{2}}^7 &= -\frac{i}{2} \psi_\xi \Upsilon_{\frac{3}{2}} + \frac{i}{2\sqrt{3}} \psi_\xi \Upsilon_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \psi_\eta \Upsilon_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2\sqrt{3}} \psi_\eta \Upsilon_{\frac{1}{2}} - \frac{i}{\sqrt{3}} \psi_\zeta \Upsilon_{\frac{1}{2}} \\ \Psi_{\frac{7}{2}}^7 &= -\frac{i}{2\sqrt{3}} \psi_\xi \Upsilon_{\frac{1}{2}} + \frac{i}{2} \psi_\xi \Upsilon_{\frac{3}{2}} + \frac{1}{2\sqrt{3}} \psi_\eta \Upsilon_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \psi_\eta \Upsilon_{\frac{3}{2}} - \frac{i}{\sqrt{3}} \psi_\zeta \Upsilon_{\frac{1}{2}} \\ \Psi_{\frac{8}{2}}^8 &= \frac{i}{\sqrt{5}} \psi_\xi \Upsilon_{\frac{3}{2}} + \frac{2i}{\sqrt{15}} \psi_\xi \Upsilon_{\frac{1}{2}} - \frac{1}{\sqrt{5}} \psi_\eta \Upsilon_{\frac{3}{2}} + \frac{2}{\sqrt{15}} \psi_\eta \Upsilon_{\frac{1}{2}} - \frac{i}{\sqrt{15}} \psi_\zeta \Upsilon_{\frac{1}{2}} \\ \Psi_{\frac{8}{2}}^8 &= -\frac{i}{\sqrt{5}} \psi_\xi \Upsilon_{\frac{1}{2}} - \frac{1}{\sqrt{5}} \psi_\eta \Upsilon_{\frac{1}{2}} + i \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}} \psi_\zeta \Upsilon_{\frac{3}{2}} \\ \Psi_{\frac{8}{2}}^8 &= -\frac{i}{\sqrt{5}} \psi_\xi \Upsilon_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{\sqrt{5}} \psi_\eta \Upsilon_{\frac{1}{2}} - i \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}} \psi_\zeta \Upsilon_{\frac{3}{2}} \\ \Psi_{\frac{8}{2}}^8 &= \frac{i}{\sqrt{15}} \psi_\xi \Upsilon_{\frac{1}{2}} + \frac{i}{\sqrt{5}} \psi_\xi \Upsilon_{\frac{3}{2}} - \frac{2}{\sqrt{15}} \psi_\eta \Upsilon_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{\sqrt{5}} \psi_\eta \Upsilon_{\frac{3}{2}} + \frac{i}{\sqrt{15}} \psi_\zeta \Upsilon_{\frac{1}{2}} \\ \Phi_{\frac{8}{2}}^8 &= \frac{i}{2\sqrt{5}} \psi_\xi \Upsilon_{\frac{3}{2}} - i \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}} \psi_\xi \Upsilon_{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2\sqrt{5}} \psi_\eta \Upsilon_{\frac{3}{2}} - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}} \psi_\eta \Upsilon_{\frac{1}{2}} - i \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}} \psi_\zeta \Upsilon_{\frac{1}{2}} \\ \Phi_{\frac{8}{2}}^8 &= -\frac{i}{2\sqrt{5}} \psi_\xi \Upsilon_{\frac{1}{2}} + i \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}} \psi_\xi \Upsilon_{\frac{3}{2}} - \frac{1}{2\sqrt{5}} \psi_\eta \Upsilon_{\frac{1}{2}} - \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}} \psi_\eta \Upsilon_{\frac{3}{2}} - \frac{i}{\sqrt{15}} \psi_\zeta \Upsilon_{\frac{3}{2}} \\ \Phi_{\frac{8}{2}}^8 &= i \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}} \psi_\xi \Upsilon_{\frac{3}{2}} - \frac{i}{2\sqrt{5}} \psi_\xi \Upsilon_{+1/2} + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}} \psi_\eta \Upsilon_{\frac{3}{2}} + \frac{1}{2\sqrt{5}} \psi_\eta \Upsilon_{\frac{1}{2}} + \frac{i}{\sqrt{15}} \psi_\zeta \Upsilon_{\frac{3}{2}} \\ \Phi_{\frac{8}{2}}^8 &= -i \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}} \psi_\xi \Upsilon_{\frac{1}{2}} + \frac{i}{2\sqrt{5}} \psi_\xi \Upsilon_{\frac{3}{2}} + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}} \psi_\eta \Upsilon_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2\sqrt{5}} \psi_\eta \Upsilon_{\frac{3}{2}} + i \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}} \psi_\zeta \Upsilon_{\frac{1}{2}}\end{aligned}$$

**Tabela 5.6:** Matriz do hamiltoniano efectivo (5.4) na base (5.6).  $e_1 \equiv \kappa - \lambda + \frac{17}{10}\rho$ ,  $e_2 \equiv \frac{3}{20}(15\kappa + 10\lambda + 22\rho)$ ,  $e_3 \equiv \frac{1}{4}(25\kappa - 10\lambda + 14\rho)$ ,  $e_4 \equiv \frac{3}{4}(3\kappa + 2(\lambda + \rho))$ .

$$\begin{pmatrix} e_1 & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{5}\rho & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e_1 & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{5}\rho & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e_1 & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{5}\rho & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_1 & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{5}\rho & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{3}{5}\rho & 0 & 0 & 0 & e_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{5}\rho & 0 & 0 & 0 & e_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{5}\rho & 0 & 0 & 0 & e_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3}{5}\rho & 0 & 0 & 0 & e_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_4 \end{pmatrix}.$$

semelhante ao experimental:

$$\lambda = -\frac{13}{60}, \quad \kappa = -\frac{38}{60} \quad \text{e} \quad \rho = -\frac{50}{60}.$$

A correspondente razão de intensidades é 4: 11,6 : 24,4 (ordem crescente de energias). Na Fig. 5.10 compara-se esta previsão do modelo com espectros experimentais. O acordo é bastante bom numa das amostras — a que tem menos azoto —, mas menos satisfatório nas outras. Nestas, além de as componentes não estarem resolvidas, há outras absorções adjacentes que trazem uma grande incerteza à linha-de-base e, por arrastamento, às intensidades relativas das componentes, pelo que podemos esperar que o acordo com o modelo seja de facto melhor.

### Compressões uniaxiais a 4 K

Aceitando como boa esta aproximação, temos de acrescentar o efeito da compressão uniaxial, que tomamos como uma perturbação da mesma ordem que

**Tabela 5.7:** Sistema próprio da matriz do hamiltoniano efectivo (Tabela 5.6). Indicam-se as representações irredutíveis a que pertencem os níveis; estes estão rotulados (I-IV).

---



---

(I)	$\frac{1}{4}(25\kappa - 10\lambda + 14\rho) :$	$\left\{ \begin{array}{l} (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0) \\ (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0) \end{array} \right. \quad (\Gamma_7)$
(II)	$\frac{3}{4}[3\kappa - 2(\lambda + 14\rho)] :$	$\left\{ \begin{array}{l} (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0) \\ (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1) \end{array} \right. \quad (\Gamma_6)$
(III)	$\frac{1}{8} \left( 13\kappa + 2\lambda + 20\rho - \sqrt{25(\kappa + 2\lambda)^2 + 64(\kappa + 2\lambda)\rho + 64\rho^2} \right) :$	$\left\{ \begin{array}{l} \left( 0, 0, 0, -\frac{25\kappa + 50\lambda + 32\rho + 5\sqrt{25(\kappa + 2\lambda)^2 + 64(\kappa + 2\lambda)\rho + 64\rho^2}}{24\rho}, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0 \right) \\ \left( 0, 0, -\frac{25\kappa + 50\lambda + 32\rho + 5\sqrt{25(\kappa + 2\lambda)^2 + 64(\kappa + 2\lambda)\rho + 64\rho^2}}{24\rho}, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0 \right) \\ \left( 0, -\frac{25\kappa + 50\lambda + 32\rho + 5\sqrt{25(\kappa + 2\lambda)^2 + 64(\kappa + 2\lambda)\rho + 64\rho^2}}{24\rho}, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0 \right) \\ \left( -\frac{25\kappa + 50\lambda + 32\rho + 5\sqrt{25(\kappa + 2\lambda)^2 + 64(\kappa + 2\lambda)\rho + 64\rho^2}}{24\rho}, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0 \right) \end{array} \right. \quad (\Gamma_8(\psi) + \Gamma_8(\phi))$
(IV)	$\frac{1}{8} \left( 13\kappa + 2\lambda + 20\rho + \sqrt{25(\kappa + 2\lambda)^2 + 64(\kappa + 2\lambda)\rho + 64\rho^2} \right) :$	$\left\{ \begin{array}{l} \left( 0, 0, 0, -\frac{25\kappa + 50\lambda + 32\rho - 5\sqrt{25(\kappa + 2\lambda)^2 + 64(\kappa + 2\lambda)\rho + 64\rho^2}}{24\rho}, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0 \right) \\ \left( 0, 0, -\frac{25\kappa + 50\lambda + 32\rho - 5\sqrt{25(\kappa + 2\lambda)^2 + 64(\kappa + 2\lambda)\rho + 64\rho^2}}{24\rho}, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0 \right) \\ \left( 0, -\frac{25\kappa + 50\lambda + 32\rho - 5\sqrt{25(\kappa + 2\lambda)^2 + 64(\kappa + 2\lambda)\rho + 64\rho^2}}{24\rho}, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0 \right) \\ \left( -\frac{25\kappa + 50\lambda + 32\rho - 5\sqrt{25(\kappa + 2\lambda)^2 + 64(\kappa + 2\lambda)\rho + 64\rho^2}}{24\rho}, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0 \right) \end{array} \right. \quad (\Gamma_8(\psi) + \Gamma_8(\phi))$

---



---

a interacção spin-órbita.

Uma vez que a tensão não desdobra o estado fundamental, basta-nos estudar o estado excitado. A matriz do hamiltoniano (5.1) escrita na base

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_\xi \Upsilon_{\frac{3}{2}}, \psi_\xi \Upsilon_{\frac{1}{2}}, \psi_\xi \Upsilon_{\frac{1}{2}}, \psi_\xi \Upsilon_{\frac{3}{2}}, \\ \psi_\eta \Upsilon_{\frac{3}{2}}, \psi_\eta \Upsilon_{\frac{1}{2}}, \psi_\eta \Upsilon_{\frac{1}{2}}, \psi_\eta \Upsilon_{\frac{3}{2}}, \psi_\zeta \Upsilon_{\frac{3}{2}}, \psi_\zeta \Upsilon_{\frac{1}{2}}, \psi_\zeta \Upsilon_{\frac{1}{2}}, \psi_\zeta \Upsilon_{\frac{3}{2}}, \end{array} \right\} \quad (5.7)$$

fica como na Tabela 5.8 (a matriz é simétrica). O parâmetro  $W$  é a energia da transição quando a tensão é nula e os parâmetros  $B$  e  $C$  são definidos de maneira análoga a (5.3).

A fim de determinar o sistema próprio do hamiltoniano da perturbação,  $\tilde{H}_{so} + H_\tau$ , as matrizes tridimensionais que representam os operadores de

**Tabela 5.8:** Matriz do hamiltoniano (5.1) na base (5.7), em que  $e_1 \equiv W + A\mathcal{T}_{A_1} + B(2\mathcal{T}_{xx} - \mathcal{T}_{yy} - \mathcal{T}_{zz})$ ,  $e_2 \equiv W + A\mathcal{T}_{A_1} + B(2\mathcal{T}_{yy} - \mathcal{T}_{xx} - \mathcal{T}_{zz})$ ,  $e_3 \equiv W + A\mathcal{T}_{A_1} + B(2\mathcal{T}_{zz} - \mathcal{T}_{xx} - \mathcal{T}_{yy})$ .

---



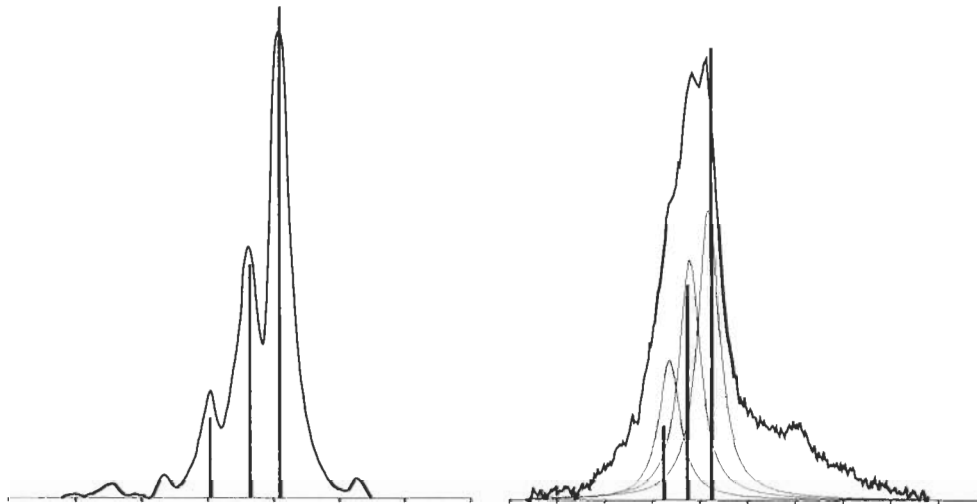
---


$$\begin{pmatrix} e_1 & 0 & 0 & 0 & C\mathcal{T}_{xy} & 0 & 0 & 0 & C\mathcal{T}_{xz} & 0 & 0 & 0 \\ & e_1 & 0 & 0 & 0 & C\mathcal{T}_{xy} & 0 & 0 & 0 & C\mathcal{T}_{xz} & 0 & 0 \\ & & e_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C\mathcal{T}_{xz} & 0 \\ & & & e_1 & 0 & 0 & 0 & C\mathcal{T}_{xy} & 0 & 0 & 0 & C\mathcal{T}_{xz} \\ & & & & e_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & e_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & & e_2 & 0 & C\mathcal{T}_{yz} & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & & & e_2 & 0 & C\mathcal{T}_{yz} & 0 & 0 \\ & & & & & & & & e_3 & 0 & C\mathcal{T}_{yz} & 0 \\ & & & & & & & & & e_3 & 0 & C\mathcal{T}_{yz} \\ & & & & & & & & & & e_3 & 0 \\ & & & & & & & & & & & e_3 \end{pmatrix}$$


---



---



**Figura 5.10:** Comparação das intensidades observadas e previstas. Esquerda: amostra HN1 a 12K. Direita: amostra KA a 4K



momento angular  $\tilde{L}_x$ ,  $\tilde{L}_y$  e  $\tilde{L}_z$  na base-padrão têm de ser reescritas numa base em que o eixo dos  $zz$  coincida com o eixo segundo o qual a tensão é aplicada. Assim, para tensões paralelas a  $[111]$ , a base é  $\{(11\bar{2}), (\bar{1}10), (11\bar{2})\}$ ; e segundo  $[110]$ , é  $\{(001), (1\bar{1}0), (110)\}$ .

A matriz que representa operador da Eq. (5.4) na base rodada apropriadamente para cada direcção da tensão é somada à matriz da Tabela 5.8 na forma particular de cada direcção da tensão, e a matriz resultante é diagonalizada. Fazendo isto para os vários valores da pressão, obtêm-se as taxas de desvio.

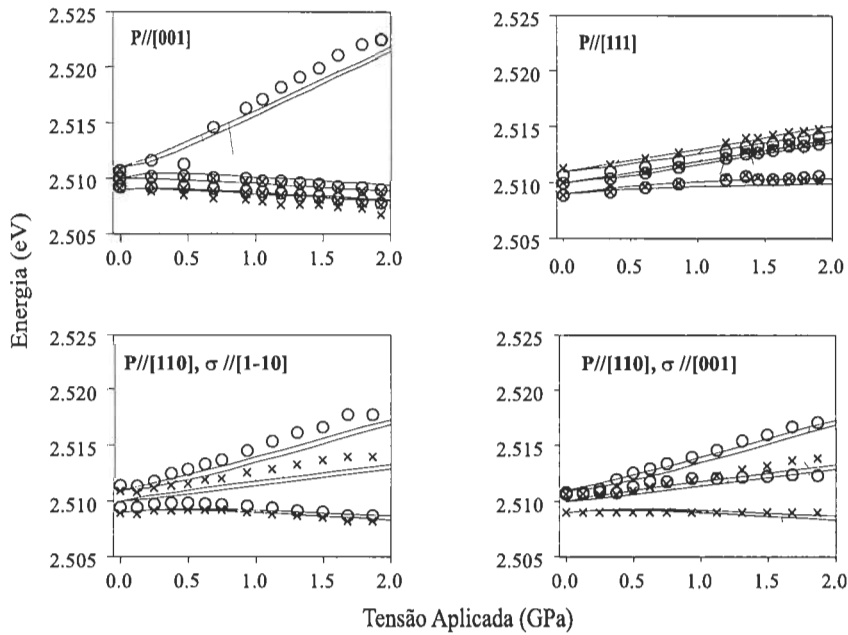
Na Fig. 5.11 compara-se este modelo com os dados experimentais. Para traçar as linhas contínuas, não se fez um ajuste aos pontos experimentais; parecendo razoável a suposição de que, na gama de temperaturas de trabalho, os parâmetros da matriz secular da compressão não dependem da temperatura, atribuímos os seguintes valores aos parâmetros:  $W = 2,5095 \text{ eV}$ ,  $A = 1,45 \text{ meV/GPa}$  ( $\equiv A'$  de  $T = 77 \text{ K}$ ),  $B = 2,15 \text{ meV/GPa}$  ( $\equiv B^e$  de  $T = 77 \text{ K}$ ) e  $C = -1,93 \text{ meV/GPa}$  ( $\equiv C^e - C^f$  de  $T = 77 \text{ K}$ ).

Verificamos que o acordo é bastante satisfatório.

Tratemos agora do significado dos três parâmetros de interacção spin-órbita.

Considerando a interacção spin-órbita apenas em primeira ordem, temos  $\lambda = \Lambda$  (o coeficiente de spin-órbita do ião livre) e  $\kappa = \rho = 0$ . Se estendermos o acoplamento entre os termos  ${}^4A_2$  e  ${}^4T_2$  por spin-órbita até à segunda ordem, os coeficientes  $\lambda$ ,  $\kappa$  e  $\rho$  vêm corrigidos por termos da ordem de  $\Lambda^2/\Delta$ , em que  $\Delta$  é um parâmetro da teoria do campo cristalino que corresponde à separação energética entre os estados  ${}^4A_2$  e  ${}^4T_2$ ; isto é, podemos escrever expressões analíticas para  $\lambda$ ,  $\kappa$  e  $\rho$  que envolvem apenas dois parâmetros:  $\Lambda$  e  $\Delta$ . Outras contribuições podem surgir por acoplamento de termos com outras multiplicidades, mas só se estiverem energeticamente próximos, ou por via do efeito Jahn-Teller dinâmico.

Este consiste no levantamento de degenerescências electrónicas não por uma deformação permanente (no sentido em que persiste durante o tempo



**Figura 5.11:** Perturbação da LZF a 2,51 eV por compressões uniaxiais à temperatura de 4 K. Os valores experimentais relativos às polarizações  $\pi$  e  $\sigma$  estão representados respectivamente por  $\times$  e  $\circ$ . As linhas rectas indicam taxas de desvio (ver texto). Os pontos experimentais para pressões segundo [110] foram obtidos a 77 K.

característico da experiência), mas por acoplamento com modos de vibração degenerados. E, porque os modos são degenerados, há várias posições de equilíbrio com a mesma energia entre as quais o sistema pode vaguear dinamicamente (desde que a energia térmica seja suficiente para vencer a barreira de potencial entre as diferentes configurações) de modo que, durante o tempo característico da experiência, a deformação é em média nula.

Na prática, qualquer íon de metal de transição pode exibir efeitos de Jahn-Teller em um ou vários estados excitados, se bem que haja muitos termos degenerados que têm um tão fraco acoplamento com a rede que tal efeito pode

ser desprezado (Sturge, 1967). Nos iões do grupo  $3d$ , os desdobramentos de spin-órbita são da mesma ordem que os quanta vibracionais; assim, se o efeito de Jahn-Teller for suficientemente forte para se manifestar, então provavelmente deve ser mais forte que o acoplamento spin-órbita.

O tipo de efeitos produzidos pela interação de Jahn-Teller depende (Ham, 1965): da razão entre  $E_{JT}$  — a energia de Jahn-Teller (que indica o abaixamento de energia do nível vibrónico em relação à configuração simétrica)— e  $\Lambda$  (o coeficiente de spin-órbita de primeira ordem); da razão entre  $E_{JT}$  e  $a(s)$  energia(s) efectiva(s) do(s) modo(s) envolvido(s); e da(s) simetria(s) deste(s).

Demonstrou-se (Ham, 1965) que, se o desdobramento por Jahn-Teller for bastante superior ao desdobramento por spin-órbita e às energias dos fonões, o efeito de Jahn-Teller pode aniquilar parcialmente a interacção spin-órbita de primeira ordem num dado estado, ao passo que pode diminuir ou aumentar as interacções de segunda ordem dentro desse estado. Os parâmetros  $\lambda$ ,  $\kappa$  e  $\rho$  do hamiltoniano efectivo já não são dados como acima, por expressões resultantes da teoria do campo cristalino, mas dependem, além da interacção spin-órbita, da interacção de Jahn-Teller e da energia dos fonões. Nomeadamente,  $\kappa$  e  $\rho$  podem tomar valores bastante maiores que na ausência de efeito Jahn-Teller (Ham, 1965).

Um dos efeitos da interacção de Jahn-Teller é o de diminuir a taxas de desvio em experiências de aplicação de compressões uniaxiais; esses efeitos observam-se nas direcções [111] se o acoplamento for a modos  $e$  e nas direcções [001] e [110] se o acoplamento for a modos  $t_2$  (Ham, 1965; Sturge, 1967; Baraff, 1989).

Também nas experiências de Zeeman, o aniquilamento parcial de  $\tilde{L}$ , por via do acoplamento de Jahn-Teller, reduz a contribuição orbital directa ( $\propto \tilde{L} \cdot \mathbf{B}$ ) para o desdobramento de Zeeman, aumenta as contribuições de segunda ordem (que surgem do efeito combinado da interacção de spin-órbita e da interacção entre  $\tilde{L}$  e  $\mathbf{B}$ ) em relação aos termos correspondentes derivados do desdobramento pelo campo cristalino, mas não altera a contribuição directa do spin ( $\propto \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}$ ) (Ham, 1965).

Em relação aos resultados que estamos a apreciar, parece pois que o facto de  $\kappa$  e  $\rho$  serem bem maiores que  $\lambda$  é uma manifestação do efeito Jahn-Teller dinâmico. O acoplamento deve ser a um contínuo de modos, não parecendo haver um acoplamento preferencial a modos de uma energia particular com simetria particular.

## 5.5 Conclusões

O centro de absorção com LZF a 2,51 eV apresenta réplicas de fonão de 15 meV; o factor de Huang-Rhys é cerca de 1/4. A temperaturas inferiores à do azoto líquido, a LZF exhibe estrutura fina, constituída por três linhas igualmente separadas de 1 meV. As intensidades relativas destas componentes não variam com a temperatura, o que permite inferir que o estado excitado — e não o fundamental — está desdobrado.

As experiências de tensão uniaxial a 77 K são globalmente descritas por um modelo que admite ser a LZF uma transição dipolar eléctrica entre dois estados  $T_2$  num centro de simetria tetraédrica, sendo que o estado de partida praticamente não se desdobra. O modelo prevê todas menos uma das ricas desdobradas, mas as intensidades relativas previstas não assentam às experimentais. Os valores obtidos para as taxas de desvio indicam tratar-se de um centro com dureza comparável à da lacuna.

Com base na informação sobre a simetria dos níveis, tentámos explicar a origem da estrutura fina da LZF. Admitimos que os níveis têm origem num termo espectral  ${}^4F$  de um ião de níquel substitucional. Este termo, num ambiente tetraédrico, desdobra-se em três, dos quais os de mais baixa energia são  ${}^4A_2$  e  ${}^4T_2$ . Para levantarmos a proibição de transições dipolares eléctricas entre estes dois termos, admitimos que o estado fundamental está misturado com o excitado por interacção spin-órbita.

As energias e as intensidades relativas das componentes de estrutura fina da LZF são satisfatoriamente reproduzidas se o desdobramento do estado excitado for devido a interacção spin-órbita até à segunda ordem, com um

momento orbital efectivo de 1 e spin  $3/2$ . Este valor do spin é meramente tentativo e carece de confirmação por experiências de Zeeman, que ainda não foram efectuadas. No hamiltoniano efectivo de spin-órbita, os coeficientes dos termos de segunda ordem são bastante superiores ao coeficiente do termo de primeira ordem, o que interpretamos como um indício de efeito de Jahn-Teller.

A perturbação de spin-órbita do estado excitado e a perturbação por compressões uniaxiais são da mesma ordem de grandeza. Diagonalizando simultaneamente as matrizes das duas perturbações, e atribuindo aos parâmetros tensionais os valores obtidos por ajuste nas experiências a 77 K, obtêm-se taxas de desvio que reproduzem cabalmente os resultados das experiências a 4 K.

Em suma, são necessários resultados de efeito Zeeman para determinar o spin. Contudo, em virtude da largura da LZF e do número de linhas resultante dos desdobramentos de um spin de  $3/2$ , podemos antecipar que a experiência possa não ser conclusiva. Acresce que, a existir efeito de Jahn-Teller, este pode também complicar a interpretação dos espectros. É necessário trabalhar a hipótese da acção do efeito de Jahn-Teller de maneira que se possa confrontá-la com os resultados experimentais.

Falta testar o modelo no que respeita às intensidades e às polarizações das linhas desdobradas por tensões uniaxiais.

Finalmente, tendo em conta, por um lado, o que aqui se investigou sobre a simetria do defeito e, por outro lado, o que se julga saber sobre os papéis do azoto e do ião  $\text{Ni}_s^-$  (Collins *et al*, 1998), falta determinar a origem e a estrutura do centro.

# Capítulo 6

## O centro 2,56 eV

---

6.1	Introdução . . . . .	154
6.2	Detalhes experimentais . . . . .	154
6.3	Resultados . . . . .	156
6.3.1	Características da banda de emissão . . . . .	156
6.3.2	Aplicação de tensões uniaxiais . . . . .	156
6.3.3	Aplicação de campos magnéticos . . . . .	156
6.4	Discussão . . . . .	158
6.5	Conclusões . . . . .	162

---

## 6.1 Introdução

Dos centros ópticos relacionados com níquel, o centro 2,56 eV é certamente o que tem sido mais estudado, como se expôs na Sec. 3.3. No entanto, para além das características do centro e da importância do papel do azoto, o que tem sido publicado sobre a origem e a estrutura do defeito não vai muito além de especulações fundamentadas.

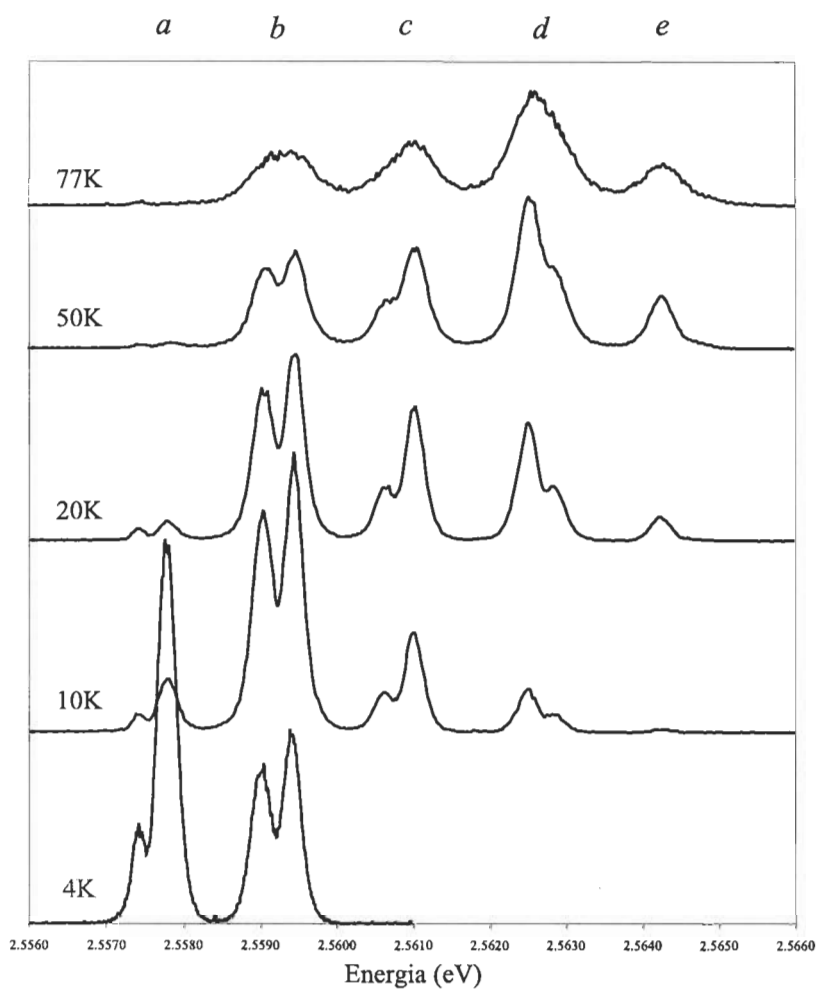
Neste capítulo descrevemos a forma da banda a diferentes temperaturas e relatamos os resultados de experiências de aplicação de tensões uniaxiais e de campos magnéticos.

## 6.2 Detalhes experimentais

Usámos dois conjuntos de amostras orientadas produzidas pela De Beers: um par de diamantes conhecidos como GW2A e GW3 e outro par, HN4 e HN5. Os diamantes GW2A e HN4 estão cortados segundo  $[001]$ ,  $[110]$  e  $[1\bar{1}0]$  E GW3 e HN5 segundo com as faces  $[111]$ ,  $[110]$  e  $[11\bar{2}]$ .

Para o estudo da variação com a temperatura, a amostra foi colocada num crióstato de fluxo. As compressões uniaxiais foram aplicadas por meio de uma prensa a gás acoplada a um crióstato de fluxo. Na aplicação de campos magnéticos até 5 tesla, foi usada a configuração de Voigt.

Em todas as experiências, a fotoluminescência foi excitada com um laser multimodo no UV. Nas experiências de compressão uniaxial com os diamantes HN4 e HN5, o feixe UV atravessava um filtro espectral passa-banda a 365 nm, a fim de eliminar a fluorescência do laser; foi também usada uma lâmina retardadora de  $\lambda/4$ , de maneira que a polarização do feixe era circular.



**Figura 6.1:** Variação com a temperatura da região de zero-fonões a 2,56 eV na amostra GW2A. No cima da figura indicam-se os rótulos das transições.



## 6.3 Resultados

### 6.3.1 Características da banda de emissão

A estrutura de zero-fonões consiste de cinco transições e depende drasticamente da temperatura — Fig. 6.1.

Embora todas as transições — rotuladas na Fig.6.1 de *a* a *e* por ordem crescente de energia — aparentem ser dobletos, exceptua-se a transição *a*, que é um singlete. De facto, a componente de menor energia do putativo doubleto só aparece se a fotoluminescência for excitada com um laser de  $\text{Ar}^+$ , mas não se observa se o feixe laser for filtrado espectralmente ou se se usar uma lâmpada de xénon, assim como não aparece nos espectros de catodoluminescência (Collins *et al*, 1990). Tal pseudo-componente resulta da fluorescência do laser que é difundida para o espectrómetro.

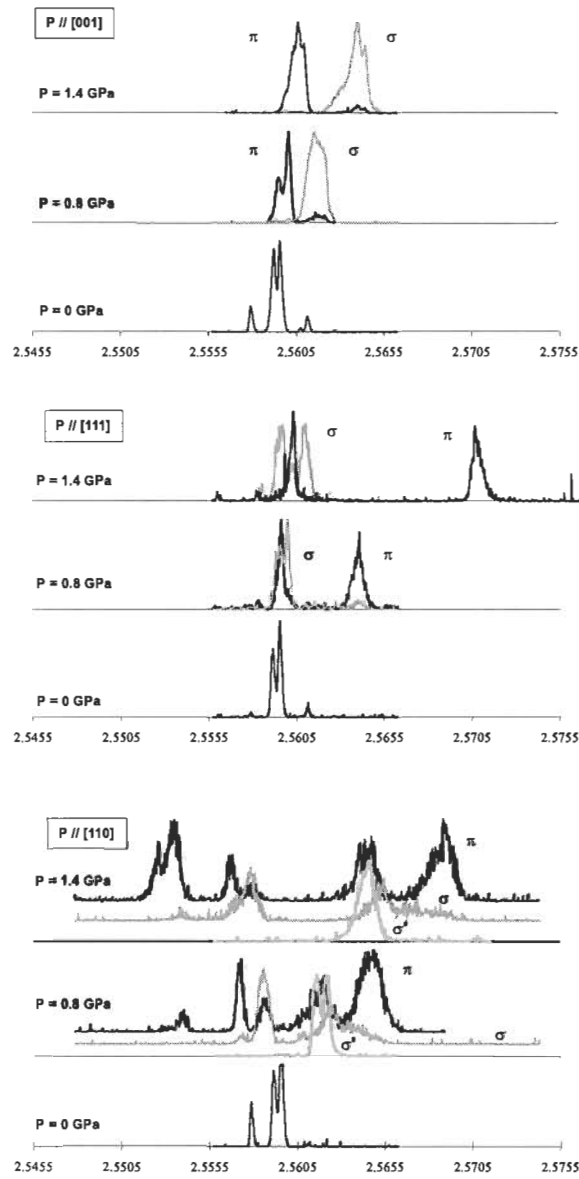
### 6.3.2 Aplicação de tensões uniaxiais

Na Fig.6.2 exemplificam-se os resultados obtidos com as amostras GW2A e GW3 sob pressão, à temperatura do hélio líquido.

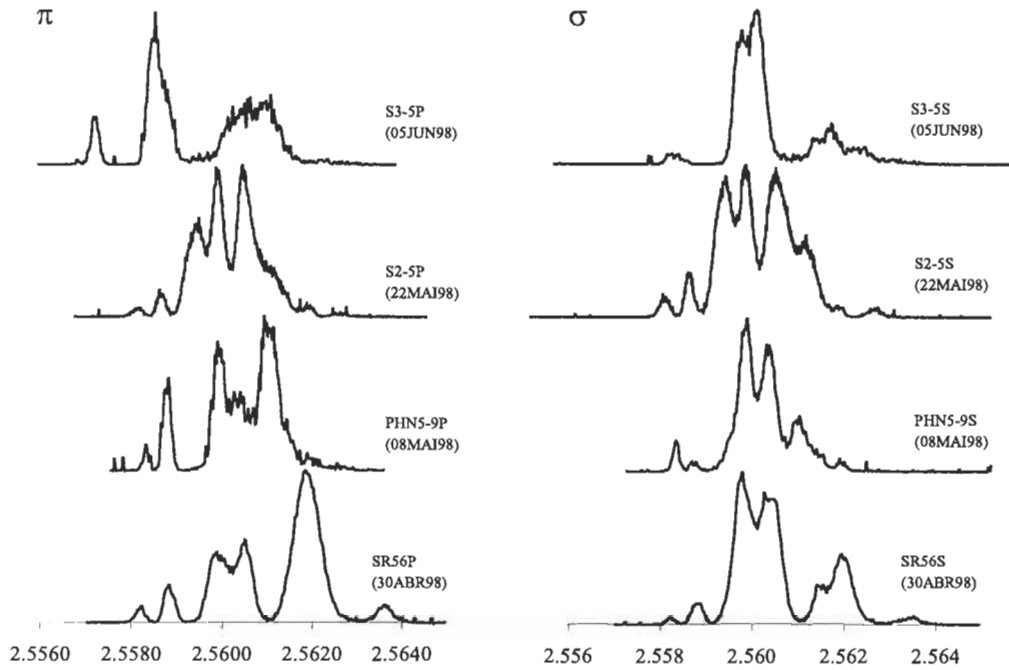
Tentámos confirmar estes espectros (e obter espectros melhores) usando o segundo conjunto de amostras orientadas (HN4 e HN5), mas deparámos com uma surpreendente falta de reprodutibilidade dos resultados. Essa não-reprodutibilidade verificava-se em todas as direcções em que a tensão era aplicada, mas era particularmente acentuada no caso da direcção [111], que está ilustrado na Fig. 6.3. Os diferentes espectros desta figura foram obtidos em dias diferentes; em alguns casos, a amostra era arrefecida no escuro, noutros iluminada pelo feixe UV.

### 6.3.3 Aplicação de campos magnéticos

As amostras GW2A e GW3 foram também estudadas sob campos magnéticos, na configuração de Voigt. Na Fig. 6.4 demonstram-se os resultados obtidos e



**Figura 6.2:** Comportamento sob tensão da LZF 2,56 eV a 4 K nas amostras GW2A e GW3: Intensidade da emissão (u.a.) em função da Energia (eV). Para cada direcção da pressão aplicada, mostram-se espectros (normalizados à intensidade máxima) de ambas as polarizações para três valores da pressão aplicada,  $P$ . Quando  $\mathbf{P} // [110]$ , as duas polarizações transversais são  $\sigma // [1\bar{1}0]$  e  $\sigma' // [001]$ .



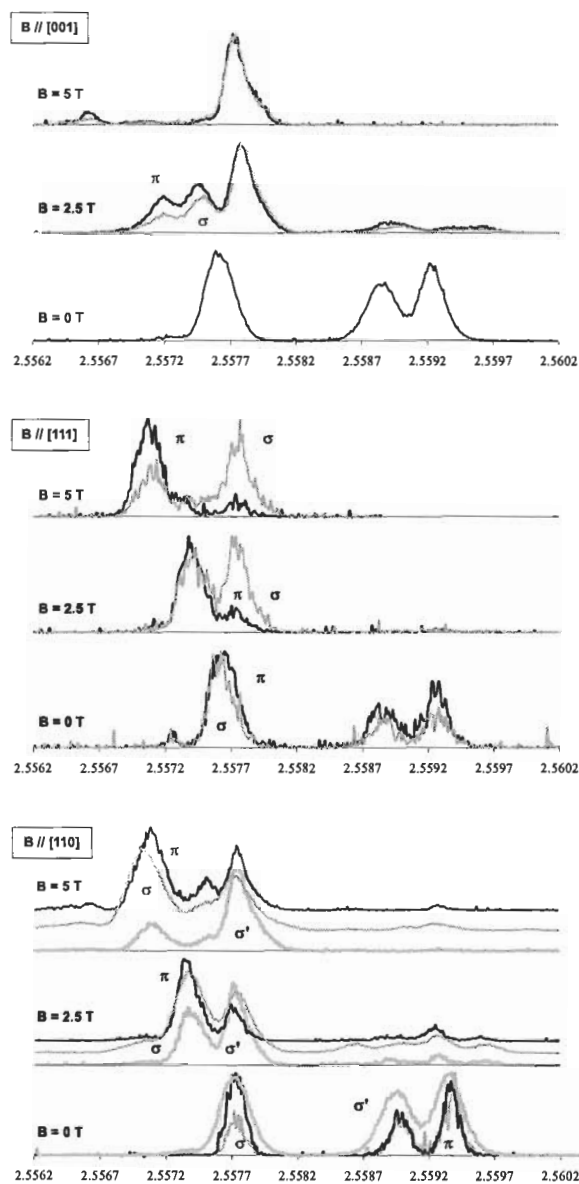
**Figura 6.3:** Demonstração do comportamento irreprodutível da amostra HN5 sob tensão nominal de  $(0,20 \pm 0,05)$  GPa à temperatura nominal de 4 K.

na Fig. 6.5 mostra-se uma possível reconstrução dos espectros.

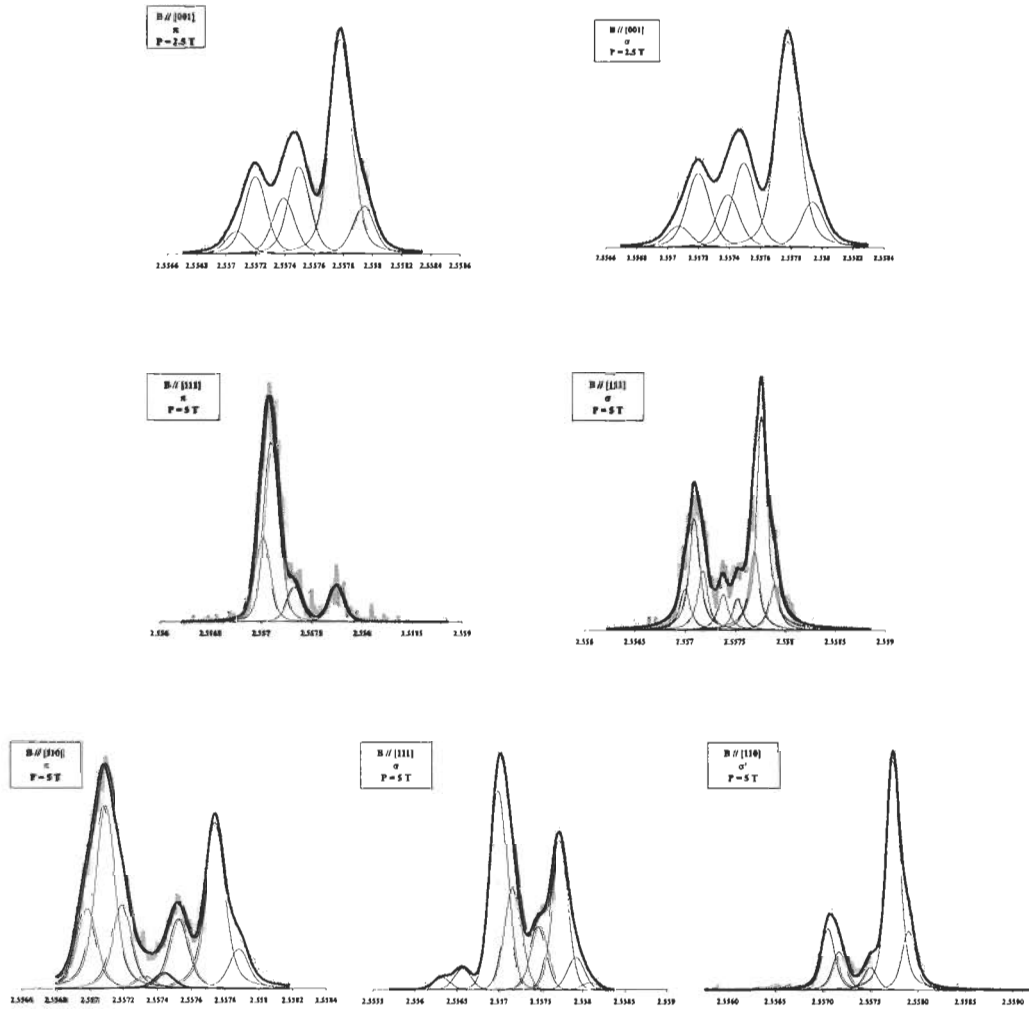
## 6.4 Discussão

A transição *a* é a única que não é um dobleto e tem um acoplamento vibrónico diferente das restantes, como vimos na Sec. 3.3. Acresce que a razão da probabilidade de transição da linha *b* para a da linha *a* é cerca de 40, ao passo que entre as linhas *b* a *e* as razões das probabilidade são 2:3:6:3 (Pereira *et al*, 1994). É assim provável que a linha *a* tenha origem num nível electrónico diferente dos das outras transições.

Uma vez que a razão de intensidades das componentes de cada um dos dobletos *b* a *e* não variam com a temperatura, é o estado final da transição



**Figura 6.4:** Comportamento sob campo magnético (configuração de Voigt) da estrutura de zero-fonões a 2,56 eV a 4 K: Intensidade da emissão (u.a.) em função da Energia (eV). Para cada direcção do campo magnético aplicado, mostram-se espectros (normalizados à intensidade máxima) de ambas as polarizações para três valores do campo aplicado,  $B$ . Quando  $B//[110]$ , as duas polarizações transversais são  $\sigma//[1\bar{1}0]$  e  $\sigma'//[001]$ .



**Figura 6.5:** Desdobramento sob campo magnético da transição de mais baixa energia da estrutura de zero-fonões a 2,56 eV da LZF a 4 K: Intensidade de emissão (u.a.) em função da Energia (eV). A cinzento mostra-se o espectro experimental; as linhas finas representam as bandas componentes e a linha carregada a banda reconstruída. Quando  $B//[110]$ , as duas polarizações transversais são  $\sigma//[1\bar{1}0]$  e  $\sigma'//[001]$ . Note-se que, no caso da direcção [001], escolhemos espectros obtidos com um campo de apenas 2,5 T, dado que, para campos superiores, as componentes de menor energia rapidamente se extinguem.

está desdobrado. Por outro lado, como aquela razão de intensidades varia de dobleto para doubleto, os cinco níveis  $a - e$  têm de ter simetrias diferentes uns dos outros.

A irreprodutibilidade dos resultados da aplicação de tensões uniaxiais impede-nos de testar qualquer modelo do centro. Resta-nos tentar perceber a causa dessa irreprodutibilidade. Esta pode ser explicada pela possibilidade de o defeito tomar várias configurações com simetrias diferentes e ficar congelado numa delas de cada vez que o diamante é arrefecido. Ou seja, podemos estar perante uma manifestação do efeito de Jahn-Teller.

As experiências de Zeeman a 4K apenas permitem estudar o estado de mais baixa energia. Isto poderá ser uma simplificação vantajosa, mas ainda assim não temos um modelo que explique a reconstrução da Fig. 6.5. Sem embargo, aquela reconstrução é uma entre outras possíveis, e podemos pensar noutras hipóteses plausíveis. Por exemplo, a hipótese de que o campo magnético desdobra o singleto em três linhas largas, cada uma delas com duas componentes, em todas as direcções e para ambas as polarizações. Todavia, continuamos sem um modelo.

Uma vez que não fizemos efeito Zeeman sobre os diamantes HN4 e HN5, tão-pouco o repetimos com os diamantes GW2A e GW3, não podemos garantir que não se verifique uma irreprodutibilidade do género da que se regista com a aplicação de tensão. Devemos, porém, acrescentar que a análise vai ter de levar em conta termos em  $B^2$  uma vez que algumas das linhas desdobradas apresentam uma taxa de desvio não-linear: é o caso das componentes de menor energia, para campos segundo [001], que rapidamente se atenuam à medida que o campo aumenta.

## 6.5 Conclusões

*"Ever tried? Ever failed?  
It doesn't matter, try again,  
Fail better!"*  
Samuel Beckett

Precisamos de explicar a irreprodutibilidade dos resultados de tensão uniaxial, nomeadamente explorando a hipótese de ocorrência do efeito de Jahn-Teller. Devemos averiguar se tal comportamento é dependente da amostra, se pode ser eliminado arrefecendo o diamante em determinadas condições, ou irradiando o diamante com luz de determinada energia.

É também necessário confirmar os resultados de efeito Zeeman. Vai ser necessário aplicar campos magnéticos a temperaturas superiores à do Hélio líquido para se estudar outros níveis excitados que não o de mais baixa energia.

# Capítulo 7

## Conclusões

---

7.1	Súmula . . . . .	163
7.2	Trabalho futuro . . . . .	165

---

*"Uma tese não se acaba  
— abandona-se."*  
Anónimo do séc. XX

### 7.1 Súmula

Estudámos três centros ópticos em diamantes sintetizados na presença de níquel: 2,56 eV, 2,51 eV e 1,693 eV. O primeiro observa-se apenas em luminescência em amostras com baixa concentração de azoto; o segundo apenas se detecta em absorção em diamantes com maior teor de azoto ( $> 50$  p.p.m.); o terceiro também só é observável em absorção em amostras com grande teor de azoto e que foram submetidas a tratamentos térmicos.

A partir do seu comportamento sob tensão uniaxial, inferimos que a LZF a 1,693 eV é uma transição dipolar eléctrica num defeito com simetria rômbrica I, de  $A_1 \rightarrow B_1$  (ou  $A_2 \rightarrow B_2$ ) do grupo pontual  $C_{2v}$ . Os parâmetros



que determinam as taxas de desvio são semelhantes aos obtidos para os centros 1,883 eV e 2,51 eV e indicam tratar-se de um centro mole, com uma simetria próxima da tetragonal.

O centro apresenta uma banda vibrónica que é reproduzida por uma ressonância ou modo localizado de 51 meV, valendo 1,4 o factor de Huang-Rhys.

A altas temperaturas (acima de  $\sim 77$  K), a LZF exhibe estrutura. Esboçámos vários esquemas para explicar esse facto, mas a escolha de um em detrimento dos outros é dificultada por o centro não ter luminescência nem haver sinais de misturas de estados. Talvez um esquema que envolve dois modos ressonantes, em que um é totalmente simétrico e o outro não, seja o mais acertado.

Dadas as provas de que no centro 1,693 eV o azoto e o níquel desempenham um papel crucial e tendo em conta os nossos resultados — nomeadamente que o centro tem simetria  $C_{2v}$ , deve envolver um átomo pesado, e, sendo "mole", deve conter lacunas —, um modelo estrutural que tem em conta estas características pode ser semelhante à do centro de EPR NE1, a saber: N-(LNiL)-N, sendo esta estrutura plana.

O centro de absorção com LZF a 2,51 eV apresenta réplicas de fonão de 15 meV; o factor de Huang-Rhys é cerca de 1/4. A temperaturas inferiores à do azoto líquido, a LZF exhibe estrutura fina, constituída por três linhas igualmente separadas de 1 meV. As intensidades relativas destas componentes não variam com a temperatura, o que permite inferir que o estado excitado — e não o fundamental — está desdobrado.

As experiências de tensão uniaxial a 77 K são globalmente descritas por um modelo que admite ser a LZF uma transição dipolar eléctrica entre dois estados  $T_2$  num centro de simetria tetraédrica, sendo que o estado de partida praticamente não se desdobra. O modelo prevê todas menos uma das ricas desdobradas, mas as intensidades relativas previstas não assentam às experimentais.

Com base na informação sobre a simetria dos níveis, tentámos explicar

a origem da estrutura fina da LZF admitindo que os níveis têm origem num termo espectral  ${}^4F$  de um ião de níquel substitucional. Este termo, num ambiente tetraédrico, desdobra-se em três, dos quais os de mais baixa energia são  ${}^4A_2$  e  ${}^4T_2$ . Para levantarmos a proibição de transições dipolares eléctricas entre estes dois termos, admitimos que o estado fundamental  ${}^4A_2$  está misturado com o excitado por interacção spin-órbita.

As energias e as intensidades relativas das componentes de estrutura fina da LZF são satisfatoriamente reproduzidas se o desdobramento do estado excitado for devido a interacção spin-órbita até à segunda ordem, com um momento orbital efectivo de 1 e spin 3/2. Este valor do spin é meramente tentativo e carece de confirmação por experiências de Zeeman, que ainda não foram efectuadas. No hamiltoniano efectivo de spin-órbita, os coeficientes dos termos de segunda ordem são bastante superiores ao coeficiente do termo de primeira ordem, o que interpretamos como um indício de efeito de Jahn-Teller.

O mesmo efeito poderá explicar o comportamento errático do centro 2,56 eV sob tensão. Tal comportamento não nos permite tirar conclusões dos dados de que dispomos, tanto os relativos à aplicação de tensões como de campos magnéticos

## 7.2 Trabalho futuro

A conexão inequívoca entre o níquel e os centros com ele relacionados continua por fazer, à excepção do centro 1,4 eV. As provas que temos dessa conexão são de teor semelhante à referida em relação ao centro 1,693: a possibilidade de o defeito envolver níquel é corroborada pela existência de uma ressonância típica de um átomo pesado. Talvez as provas dessa relação continuem circunstanciais enquanto não se produzirem diamantes sintetizados na presença de níquel isotopicamente enriquecido, como já foi sugerido há anos (Neves, 1994).

A correlação entre centros ópticos e de EPR é outro aspecto que per-

manece bastante especulativo. Agora que sabemos que os centros 1,693 eV e NE1 aparecem diamantes recozidos de maneira semelhante e têm a mesma simetria, é interessante investigar se o que têm de comum é meramente circunstancial ou se serão o análogo um do outro. Precisamos de mais informação para tentar pormenorizar a estrutura "molecular" do defeito.

Em relação ao centro 2,51 eV, falta testar o modelo no que respeita às intensidades e às polarizações das linhas desdobradas por tensões uniaxiais. É necessário determinar o spin efectivo, embora a largura da LZF possa dificultar a interpretação dos resultados de Zeman, sobretudo se não for reduzido o número de linhas desdobradas. Acresce que, a existir efeito de Jahn-Teller, este pode também complicar a interpretação dos espectros. É ainda preciso trabalhar a hipótese da acção do efeito de Jahn-Teller de maneira que se possa confrontá-la com resultados experimentais. Finalmente, tendo em conta, por um lado, o que aqui se investigou sobre a simetria do defeito e, por outro lado, o que se julga saber sobre os papéis do azoto e do ião  $\text{Ni}_g^-$ , será possível avançar um pouco na determinação da origem e da estrutura do centro.

Dada que este defeito o centro 2,56 eV se tem revelado bastante inescrutável, talvez se ganhe algum discernimento quanto a maneiras de o investigar se estudarmos antes o defeito que com ele está relacionado, o 3,1 eV. Sem embargo, é importante averiguar experimentalmente se o comportamento irreprodutível sob tensão uniaxial é dependente da amostra, se pode ser eliminado por algum processo (irradiando o diamante com luz de determinada energia, fazendo vários ciclos de arrefecimento e compressão, etc.). A explicação da irreprodutibilidade explorando a hipótese de ocorrência do efeito de Jahn-Teller será um trabalho deveras interessante, especialmente se o mesmo efeito comprovadamente ocorrer no centro 2,51 eV. Tendo em conta o comportanto sob tensão, os resultados de efeito Zeeman carecem de confirmação; acresce que é necessário aplicar campos magnéticos a temperaturas superiores à do Hélio líquido para se estudar outros níveis excitados que não o de mais baixa energia.

# Capítulo 8

## Apêndice

---

8.1 Propriedades do diamante .....	168
8.1.1 Classificação dos diamantes.....	168
8.1.2 Estrutura cristalina .....	169
8.1.3 Miscelânea .....	169
8.1.4 Propriedades ópticas .....	170
8.1.5 Propriedades térmicas .....	171
8.2 Dois teoremas e uma nota .....	172
8.2.1 O teorema de Wigner-Eckart generalizado	172
8.2.2 O teorema de Unsöld generalizado .....	173
8.2.3 Simetria de inversão no tempo .....	173

---

## 8.1 Propriedades do diamante

Os dados indicados nesta secção foram extraídos de Field (1992), excepto quando outra referência for explicitamente indicada.

### 8.1.1 Classificação dos diamantes

Tabela 8.1: Classificação dos diamantes e algumas propriedades distintivas

Propriedade	Tipo de diamante			
	Ia	Ib	IIa	IIb
<b>Característica definidora do tipo</b>	Azoto agregado <sup>1</sup>	Azoto substitucional <sup>2</sup>	Nenhuma das outras	Semicondução do tipo <i>p</i>
<b>Concentração típica de azoto</b>	~ 0,3%	< 500 ppm	Insuficiente para ser detectado por absorção de IV ou UV	Muito baixa (inferior à do tipo <i>IIa</i> )
<b>Abundância do tipo</b>	Maioria dos diamantes naturais	Muito raro ( $\approx 0,1\%$ ) na natureza; quase todos os sintéticos	Muito raro na natureza	Extremamente raro na natureza
<b>Resistividade eléctrica (<math>\Omega.m</math>)</b>	$> 10^{13}$	$> 10^{13}$	$> 10^{11}$	0,1—10
<b>Absorção no IV</b>	Bandas entre $1100\text{ cm}^{-1}$ e $1300\text{ cm}^{-1}$	Banda com pico a $1130\text{ cm}^{-1}$	Banda intrínseca da rede	Bandas aceitadoras
<b>Absorção no visível e UV</b>	Grande para fotões de energia $> 4\text{ eV}$	Aumenta com energia do fotão	Reduzida abaixo da absorção fundamental ( $5,5\text{ eV}$ ) com cauda junto a esta	Reduzida abaixo da absorção fundamental
<b>Outras características</b>	Não têm sinal de EPR	Têm sinal de EPR		

<sup>1</sup> A forma *A* de agregação (dois átomos de azoto em posição substitucional adjacentes) dá origem ao subtipo *IaA*; a forma *B* de agregação (número par de átomos de azoto, p. ex. 4 azotos substitucionais dispostos simetricamente em torno duma lacuna), ao subtipo *IaB*.

<sup>2</sup> Chamados centros *C* ou *P1*.

### 8.1.2 Estrutura cristalina

Grupo pontual da rede:  $O_h$ ; de um átomo:  $T_d$ ; de um interstício:  $T_d$ .

A rede pode ser vista como duas redes cúbicas de faces centradas que se interpenetram, estando uma deslocada da outra de  $\frac{a}{4}(111)$ , sendo  $a$  o comprimento da aresta do cubo.

Posições dos átomos:  $(000)$ ,  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ ,  $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ ,  $(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4})$ ,  $(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4})$

Número de vizinhos de cada átomo: 4 primeiros vizinhos, segundo  $\langle 111 \rangle$ ; 12 segundos vizinhos, ao longo de  $\langle 110 \rangle$ ; 12 terceiros vizinhos ao longo de  $\langle 311 \rangle$ .

Número de vizinhos do sítio intersticial: 4 primeiros vizinhos, segundo  $\langle 111 \rangle$ ; 6 segundos vizinhos, ao longo de  $\langle 100 \rangle$ ; 12 terceiros vizinhos ao longo de  $\langle 311 \rangle$ .

Distâncias entre um átomo e seus primeiros, segundos e terceiros vizinhos: 1,54 Å, 2,52 Å e 2,96 Å.

Número de átomos por célula unitária: 8

### 8.1.3 Miscelânea

Módulo volúmico  $K = (c_{11} + 2c_{12})/3$ :  $4,42 \times 10^{11} \text{ N m}^{-2}$

Largura da banda proibida indirecta à temperatura ambiente:  $\sim 5,5 \text{ eV}$

Frequência Raman:  $1332 \text{ cm}^{-1}$  (165,2 meV)

Energias dos fonões:  $163 \pm 1 \text{ meV}$  (LO),  $142 \pm 2 \text{ meV}$  (TO),  $85 \pm 2 \text{ meV}$  (TA),  $50 - 60 \text{ meV}$  (LA).

Abundância isotópica do Carbono: 98,9%  $^{12}\text{C}$  e 1,1%  $^{13}\text{C}$

Densidade atômica:  $1,77 \times 10^{29}$  átomos por  $\text{m}^3$

Ponto de fusão:  $4030^\circ\text{C}$

Constante dielétrica: 5,5

## 8.1.4 Propriedades ópticas

Tabela 8.2: Alguns centros ópticos no visível e UV próximo

Designação do centro óptico	Linha de Zero-fonões		Origem
	Energia (eV)	Comprimento de onda (nm)	
GR1	1,673	741	Lacuna neutra (i.e., lacuna com quatro electrões)
H3	2,463	503	Azoto-lacuna-azoto (= azoto na forma A de agregação + lacuna)
N3	2,985	415	Arranjo triangular de 3 átomos de azoto ligados a uma átomo de carbono (ou lacuna) comum
ND1	3,150	393	Lacuna negativa (i.e., lacuna com cinco electrões)

Tabela 8.3: Alguns centros ópticos no infravermelho

Designação do centro óptico	Bandas proeminentes		Origem
	Energia (cm <sup>-1</sup> )	Comprimento de onda (μm)	
Azoto isolado	1130	8,85	Azoto substitucional isolado (p.ex., diamante tipo Ib)
Agregado A	1282	7,8	Par de átomos de azoto substitucionais (p.ex., diamante tipo IaA)
Agregado B	1185	8,4	Agregado de azoto contendo um número par (4-8?) de átomos (p.ex., diamante tipo IaB)

### 8.1.5 Propriedades térmicas

Temperatura de Debye a 0 K:  $2220 \pm 20$  K

Temperatura de Debye entre 273 K e 1100 K:  $1860 \pm 10$  K

**Tabela 8.4:** Coeficiente de expansão térmica volúmica,  $\alpha(T)$ . (Extraído de Krishnan, 1946.)

$T$ (K)	$\alpha(T)$ ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	$T$ (K)	$\alpha(T)$ ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	$T$ (K)	$\alpha(T)$ ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	$T$ (K)	$\alpha(T)$ ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
0	0.00						
10	0.02	110	0.36	210	1.42	310	3.47
20	0.05	120	0.42	220	1.57	320	3.72
30	0.07	130	0.48	230	1.74	330	4.00
40	0.10	140	0.55	240	1.93	340	4.34
50	0.12	150	0.64	250	2.12	350	4.62
60	0.16	160	0.74	260	2.34	360	4.96
70	0.19	170	0.85	270	2.56	370	5.26
80	0.23	180	0.98	280	2.78	380	5.59
90	0.26	190	1.12	290	3.00	390	5.98
100	0.31	200	1.26	300	3.23	400	6.35



## 8.2 Dois teoremas e uma nota

Apresentamos aqui dois teoremas que têm relevância na aplicação da teoria de grupos que fazemos neste trabalho. Terminamos com uma nota sobre a simetria de inversão no tempo, que citamos a propósito da aplicação de campos magnéticos.

### 8.2.1 O teorema de Wigner-Eckart generalizado

Seja  $\mathcal{G}$  um grupo finito de ordem  $g$ . Um operador unitário genérico deste grupo será indicado por  $R$ . Sejam  $\Gamma^\alpha$ ,  $\Gamma^\beta$  e  $\Gamma^\gamma$  representações de  $\mathcal{G}$  unitárias e irredutíveis de dimensões  $d_\alpha$ ,  $d_\beta$  e  $d_\gamma$ , respectivamente. Sejam  $u_k^\alpha$  ( $k = 1, \dots, d_\alpha$ ) e  $v_i^\gamma$  ( $i = 1, \dots, d_\gamma$ ) vectores de bases ortonormadas dos espaços  $\mathcal{E}_\alpha$  e  $\mathcal{E}_\gamma$  associados a  $\Gamma_\alpha$ ,  $\Gamma_\gamma$ , respectivamente. Finalmente, sejam  $T_j^\beta$  ( $j = 1, \dots, d_\beta$ ), um conjunto de operadores tensoriais, irredutíveis, de  $D_\beta$ . Então,

$$\langle u_i^\gamma | T_j^\beta | v_k^\alpha \rangle = \sum_{n=1}^{n_{\alpha\beta}^\gamma} \left( \begin{array}{c|c} \alpha & \beta \\ k & j \end{array} \middle| \begin{array}{c} \gamma, n \\ i \end{array} \right)^* (\gamma || T^\beta || \alpha)_n$$

A matriz reduzida é conhecida, uma vez que se obtém da matriz que reduz o produto

$$\Gamma_\alpha(R)^* \times \Gamma_\gamma(R).$$

Esta matriz reduzida depende apenas das propriedades de simetria do operador  $T_j^\beta$  e dos estados envolvidos e não da forma particular do operador (para além das relacionadas com a simetria). Este teorema simplifica grandemente a determinação dos elementos de matriz dos operadores. Se  $n_{\alpha\beta}^\gamma = 0$  temos o caso trivial de todos os elementos serem nulos. Se  $n_{\alpha\beta}^\gamma = 1$ , isto é, se a representação a que pertence o operador está contida apenas uma vez no produto directo das representações a que pertencem  $u$  e  $v$ , então qualquer elemento de matriz é proporcional ao correspondente elemento de uma matriz conhecida, pelo que basta determinar um elemento de matriz não-nulo, para dados valores de  $i$ ,  $j$ , e  $k$ . Se  $n_{\alpha\beta}^\gamma > 1$ , a matriz do tensor  $T_j^\beta$  não é proporcional a uma

matriz conhecida, mas a uma combinação linear de  $n_{\alpha\beta}^\gamma > 1$  matrizes conhecidas; determinam-se os coeficientes dessa combinação linear para  $n_{\alpha\beta}^\gamma > 1$  elementos, ou seja, resolvendo um sistema de  $n_{\alpha\beta}^\gamma > 1$  equações (linearmente independentes) e depois é trivial determinar os restantes elementos.

Um caso particular do teorema é o seguinte.

Se  $\mathcal{G}$  for o grupo de rotações completo, os índices em letras grega são substituídos por  $J$  (o número quântico do momento angular) e os de letra romana por  $m$  (o número quântico da projecção do momento angular). Seja um vector de componentes  $A_i$  que se transforma sob o grupo de todas as rotações da mesma maneira que o momento angular, cujas componentes são  $J_i$ . Então o elemento de matriz  $\langle qJm | A_i | qJm' \rangle$  entre estados próprios de  $J^2$  e  $J_z$  ( $q$  representa outros números quânticos eventualmente necessários para caracterizar os estados) é proporcional a  $\langle qJm | J_i | qJm' \rangle$ , sendo a constante de proporcionalidade independente de  $i, q, m$  e  $m'$ .

(Cornwell, 1984. Koster, 1958. McWeeny, 1963. Tinkham, 1964.)

### 8.2.2 O teorema de Unsöld generalizado

O teorema de Unsöld generalizado fornece um método de gerar funções invariantes. O teorema afirma que a soma  $\sum_{k=1}^{d_\alpha} |u_k^\alpha|^2$  é invariante sob todas as operações do grupo para o qual as  $u_k^\alpha$  formam uma base para a representação irredutível  $\Gamma^\alpha$  de dimensão  $d_\alpha$ .

(Tinkham, 1964.)

### 8.2.3 Simetria de inversão no tempo

Seja  $\Theta$  o operador de inversão no tempo. Está definido do seguinte modo:

$$\Theta \mathbf{r} \Theta^{-1} = -\mathbf{r} \Theta \mathbf{p} \Theta^{-1} = -\mathbf{p} \Theta \mathbf{J} \Theta^{-1} = -\mathbf{J}$$

onde  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{p}$  e  $\mathbf{J}$  são respectivamente o raio-vector de posição, a quantidade de movimento e momento angular. Trata-se de um operador antilinear [ $\Theta(cv) = c * \Theta v$ ] e anti-unitário (uma vez que, sendo antilinear, não altera os módulos

dos produtos escalares); desta última qualidade decorre que as probabilidades não invariantes sob a inversão no tempo. Qualquer campo magnético presente no hamiltoniano é invertido pela operação de inversão do tempo aplicada ao hamiltoniano. Isto acontece automaticamente se o campo for gerado pelo sistema, uma vez que  $\Theta$  inverte as velocidades; no entanto, se o sistema estiver sob a acção de um campo externo, este tem de ser explicitamente invertido.

(Burns, 1977.)

# Bibliografia

- Atherton N M 1973 *Electron Spin Resonance* (Chichester: Ellis Horwood Limited)
- Baraff G A, 1989 *Phys. Rev. B* **40** 1030–1050
- Bhattacharjee A K e Rodriguez S, 1972 *Phys. Rev. B* **6** 3836–3856
- Bleaney B e Owen J, 1965 *Diamond Research 1965* 15–23
- Born M e Huang K 1954 *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford: Clarendon Press)
- Bourgoin J e Lannoo M 1983 *Point Defects in Semiconductors II-Experimental Aspects* (Berlin: Springer-Verlag)
- Briddon P e Jones R 1993 *Physica B* **185** 179–189
- Brousseau M 1988 *Les défauts ponctuels dans les semiconducteurs* (Les Ullis: Les Editions de Physique)
- Burns G 1977 *Introduction to Group Theory with Applications* (Nova Iorque: Academic Press)
- Burns R C e Davies G J 1992 *The Properties of Natural and Synthetic Diamond* ed. J E Field (Londres: Academic Press) 395–422
- Cardona M 1982 *Light Scattering in Solids II* eds. M Cardona e G Güntherodt (Berlino: Springer-Verlag) 19–178
- Chrenko R M, Strong H M e Tuft R E 1971 *Phil. Mag.* **23** 313–318
- Clark C D, Mitchell E W J e Parsons B J 1979 *The Properties of Diamond* ed. J E Field (Londres: Academic Press) 23–78
- Clark C D, Collins A T e Woods G S 1992 *The Properties of Natural and Synthetic Diamond* ed. J E Field (Londres: Academic Press) 35–80
- Collins A T 1989 *J. Phys: Condensed Matter* **1** 439
- Collins A T e Spear P 1982 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **15** L183

- Collins A T e Spear P 1983 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16** 963
- Collins A T, Davies G, Kanda H e Woods G S 1988 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** 1363
- Collins A T, Kanda H e Burns R C 1990 *Phil. Mag. B* **61** 797
- Collins A T, Kanda H, Isoya J, Ammerlaan C A J e van Wyk J A 1998 *Diamond and Related Materials* **7** 333–338
- Cornwell J F 1984 *Group Theory in Physics* (Londres: Academic Press)
- Coulson C A e Kearsley M J, 1957 *Proc. Roy. Soc.* **A241** 433
- Davies G 1970 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **3** 2474–86
- Davies G 1976 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9** L537–42
- Davies G 1979 *The Properties of Diamond* ed. J E Field (Londres: Academic Press) 165–181
- Davies G 1981a *Nature* **290** 40–41
- Davies G 1981b *Rep. Prog. Phys.* **44** 787–830
- Davies G 1984 *Diamond* (Bristol: Adam Hilger)
- Davies G 1989 *Physics Reports* **176** 83–188
- Davies G (ed.) 1994 *Properties and Growth of Diamond* (Londres: INSPEC)
- Davies G e Nazaré M H 1979a *Proc. R. Soc.* **A365** 75–94
- Davies G e Nazaré M H 1979b *Inst. Phys. Conf. Ser.* **46** 334–339
- Davies G e Nazaré M H 1980 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13** 4127–36
- Davies G, Collins A T e Spear P 1984 *Solid State Commun.* **49** 433
- Davies G, Lawson S C, Collins A T, Mainwood A e Sharp A J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 13157–13170
- Davies G, Nazaré M H e Hamer M F 1976 *Proc. R. Soc. A* **351** 245–65
- Davies G, Neves A J e Nazaré M H 1989 *Europhys. Lett.* **9** 47
- Davies J J 1976 *Cont. Phys.* **17** 275–
- Duff K J 1993 *Phys. Rev.* **B48** 5127–5147
- Evans T 1992 *The Properties of Natural and Synthetic Diamond* ed. J E Field (Londres: Academic Press) 259–290
- Field J E 1979 *The Properties of Diamond* ed. J E Field (Londres: Academic Press)

- Field J E 1992 *The Properties of Natural and Synthetic Diamond* ed. J E Field (Londres: Academic Press) 667–699
- Filipp A R, Tkachev V V, Varichenko V S, Zaitsev A M e Chelyadinskii 1992 *Diamond and Related Materials* **1** 271–276
- Fitchen D B 1968 *Physics of Color Centers* ed. W B Fowler, (Nova Iorque: Academic Press) cap. 5
- Fowler W B 1968 *Physics of Color Centers* ed. W B Fowler, (Nova Iorque: Academic Press) 53–179
- Gippius A A, Vavilov V S, Zaitsev A M e Zhakupbekov 1983 *Physica* **116B** 187
- Griffith J S 1964 *The Theory of Transition Metal Ions* (Cambridge: Cambridge University Press)
- Ham, 1965 *Phys. Rev.* **138** A1727–A1740
- Hayes W e Stoneham A M 1985 *Defects and defect processes in nonmetallic solids* (Nova Iorque: Wiley)
- Hofmann D M, Ludwig M, Christmann P, Volm D, Meyer B K, Pereira L, Santos L e Pereira E 1994 *Phys. Rev.* **B50** 17618
- Hughes A E e Runciman W A 1967 *Proc. Phys. Soc.* **90** 827–38
- Imbusch G F 1978 *Luminescence Spectroscopy* ed. M D Lumb (Londres: Academic Press) 1–92
- Isoya J, Kanda H, Norris J R, Tang J e Bowman M K 1990a *Phys. Rev.B* **41** 3905
- Isoya J, Kanda H e Uchida Y 1990b *Phys. Rev.B* **42** 9843
- Kanda H, Ohsawa T, Fukunaga O e Sunagawa I 1989 *J. Cryst. Growth* **94** 115–124
- Kaplyanskii A A 1964a *Opt. Spectrosc.* **16** 329–37
- Kaplyanskii A A 1964b *Opt. Spectrosc.* **16** 557–65
- Keil T H 1965 *Phys. Rev.* **140** A601–A617
- Koster G F 1958 *Phys. Rev.* **109** 227–231
- Koster G F, Dimmock J O, Wheeler R G, e Satz H, 1965 *Properties of the Thirty-Two Point Groups* (Cambridge, Mass.: MIT Press)

- Krishnan R S 1946 *Proc. Ind. Acad. Sci. A* **24** 33
- Lang A R e Meaden G M 1991 *J. Crystal Growth* **108** 53
- Lannoo M e Bourgoin M 1981 *Point defects in semiconductors I : theoretical aspects* (Nova Iorque: Springer-Verlag)
- Lawson S C e Kanda H 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 6
- Lawson S C, Kanda H, Watanabe K e Kiflawi I 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 1–10
- Lawson S C, Kanda H e Sekita M 1993 *Phil. Mag.* **68** 39
- Lax M e Burstein E 1955 *Phys. Rev.* **97** 39–52
- Loubser J H N 1977 *J. Appl. Phys.* **18** 1029
- Loubser J H N e van Ryneveld W P 1966 *Nature* **211** 517
- Loudon R 1983 *The Quantum Theory of Light* 2<sup>a</sup> ed., (Oxford: Oxford University Press)
- Low W 1960 *Paramagnetic Resonance in Solids* (Nova Iorque e Londres: Academic Press)
- Lowther J E 1993 *Phys. Rev.* **B48** 11592–11601
- Lowther J E 1995 *Phys. Rev.* **B51** 91–96
- Ludlow I K 1968 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1** 1194–204
- Ludwig, G W e Woodbury H H, 1960 *Phys. Rev. Lett.* **5** 98
- Ludwig, G W e Woodbury H H, 1962 *Solid State Physics* vol. 13, ed. F. Seitz e D Turnbull (Nova Iorque: Academic Press) p. 223
- Maradudin A A, 1966 *Solid St. Phys.* **18** 273–420
- Mainwood A e Stoneham A M 1997 *J. Phys: Condensed Matter* **9** 2453-2464
- McWeeny R 1963 *Symmetry* (Oxford: Pergamon Press)
- Messmer R P e Watkins G D 1973 *Phys. Rev. B* **7** 2568–90
- Muncke G 1979 *The Properties of Diamond* ed. J E Field (Londres: Academic Press) 473–499
- Nadolinny V A e Yelisseyev A P, 1993 *Diamond and Related Materials* **3** 17–21
- Nadolinny V A e Yelisseyev A P, 1994 *Diamond and Related Materials* **3** 1196–1200
- Nazaré M H, Neves A J e Davies G 1991 *Phys. Rev. B* **43** 14196

- Nazaré M H e Rino L M 1993 *Materials Science & Engineering* **B21** 329–332
- Nazaré M H, Lopes J C e Kanda H 1994 *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **339** 625–630
- Nazaré M H, Mason P W, Watkins G D, e Kanda H 1995 *Phys. Rev.B* **51** 16741
- Nazaré M H, Rino L M e Kanda H 1995 *Materials Science Forum* **196-201** 73–78
- Nazaré M H, Rino L M e Kanda H 1995 *Materials Science & Engineering* **A209** 302–305
- Neves A J 1994 *Tese de Doutoramento* Universidade de Aveiro (não publicada)
- Neves A J 1999 Comunicação particular.
- Nye J F 1957 *Physical Properties of Crystals* (Oxford: Clarendon Press)
- Ohashi N, Fukunaga O, Isoya J e Tanaka J 1997 *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** 1126–1131
- Pan L S e Kania D R (editors) 1995 *Diamond: Electronic Properties and Applications* (Boston: Kluwer Academic Publishers)
- Paslovsky L e Lowther J E, 1991 *Solid State Commun.* **80** 541–161
- Paslovsky L e Lowther J E, 1992 *J. Phys: Condensed Matter* **4** 775–784
- Paslovsky L e Lowther J E, 1993 *J. Phys. Chem. Solids* **54** 243–256
- Pereira E, Santos L, Pereira L, Hofmann D M, Christmann P, Stadler W e Meyer B K, 1994 *Diamond and Related Materials* **4** 53–58
- Poole Jr. C P e Farach H A, 1986 *ASM Handbook, vol. 10* (American Society for Metals, Handbook Committee)(E.U.A.: ASM International) 253–266
- Pryce M H L 1966 *Phonons in Perfect Lattices and in Lattices with Point Imperfections* ed. R W H Stevenson (Edimburgo e Londres: Oliver & Boyd) 403–448
- Rebane K K 1970 *Impurity Spectra of Solids — Elementary Theory of Vibrational Structure* (Nova Iorque: Plenum Press)
- Ridley B K 1982 *Quantum Processes in Semiconductors* (Oxford: Clarendon Press)



- Runciman W A 1965 *Proc. Phys. Soc.* **86** 629
- Samoilovich M I, Bezrukov G N e Butuzov V P 1971 *JETP Letters* **14** 379
- Sato Y e Kamo M 1992 *The Properties of Natural and Synthetic Diamond* ed. J E Field (Londres: Academic Press) 423-470
- Sellschop J P F 1979 *The Properties of Diamond* ed. J E Field (Londres: Academic Press)
- Slack G A, Ham F S e Chrenko R M 1966 *Phys. Rev.* **152** 376-402
- Snail K A 1992 *Optical Materials* **1** 235-58
- Solin S A e Ramdas A K 1970 *Phys. Rev.* **B1** 1687
- Strong H M 1989 *Am. J. Phys.* **57** 794-802
- Sturge M D 1967 *Advances in Solid State Physics, vol. 20* ed. F Seitz, D Turnbull e H Ehrenreich E Field (Nova Iorque: Academic Press) 91
- Sturge M D 1970 *Phys. Rev.* **B1** 1005-1012
- Sugano S, Tanabe Y e Kamimura H, 1970 *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals* (Nova Iorque: Academic Press)
- Tanabe Y e Sugano S, 1954 *J. Phys. Soc. Japan* **9** 753-759
- Tinkham M 1964 *Group Theory and Quantum Mechanics* (Nova Iorque: McGraw-Hill Book Company)
- van Vleck J H, 1939 *J. Chem. Phys.* **7** 61
- Walker J 1979 *Rep. Prog. Phys.* **42** 1605-59
- Watkins G D, 1983 *Physica* **117B&118B** 9-15
- Watts R K 1977 *Point Defects in Crystals* (Nova Iorque: John Wiley & Sons)
- Wedlake R J 1979 *The Properties of Diamond* ed. J E Field (Londres: Academic Press) 501-535
- Wight D R, Dean P J, Lightowlers E C e Mobsby C D 1971 *J. Luminesc.* **4** 169
- Woods G S, Purser G C, Mtimkulu A S S e Collins A T 1990a *J. Phys. Chem. Solids* **51** 1191
- Woods G S, van Wyk J A e Collins A T 1990b *Phil. Mag.* **B62** 589
- Wright A C J 1965 *Diamond Research 1965* 10-14

Yelisseyev A P e Nadolinny V A, 1995 *Diamond and Related Materials* **4**  
177–185

Zdetsis A D 1979 *Chemical Physics* **40** 345–57

Zunger A, 1986 *Solid State Physics* vol. 39, ed. F. Seitz e D Turnbull (Nova  
Iorque: Academic Press) p. 275