



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

*Estudo dos efeitos de confinamento quântico em
semicondutores magnéticos e isolantes topológicos*

Erika Nascimento Lima

Uberlândia

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

*Estudo dos efeitos de confinamento quântico em
semicondutores magnéticos e isolantes topológicos*

Erika Nascimento Lima

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal de Uberlândia,
como parte dos requisitos para a obtenção do
Título de Doutor em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt

Uberlândia

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

L732e Lima, Erika Nascimento, 1982-
2014 Estudo dos efeitos de confinamento quântico em semicondutores
magnéticos e isolantes topológicos / Erika Nascimento Lima. - 2014.
109 f. : il.

Orientador: Tomé Mauro Schmidt.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.

1. Física - Teses. 2. Funcionais de densidade - Teses. 3.
Ferromagnetismo - Teses. 4. Semicondutores - Teses. I. Schmidt, Tomé
Mauro. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-
Graduação em Física. III. Título.

Erika Nascimento Lima

Estudo dos efeitos de confinamento quântico em semicondutores magnéticos e isolantes topológicos

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Física.

Aprovado em 18 de Julho de 2018

BANCA EXAMINADORA

Presidente _____
(Orientador) Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt
UFU

1º Examinador _____
Prof. Dr. Augusto Miguel Alcalde Milla
UFU

2º Examinador _____
Prof. Dr. Edson Vernek
UFU

3º Examinador _____
Prof. Dr. Erasmo Assumpção de Andrade e Silva
INPE

4º Examinador _____
Prof. Dr. Rodrigo Capaz
UFRJ

Dedico esta tese a minha
família e amigos.

“O cientista não é o homem que fornece as verdadeiras respostas;
é quem faz as verdadeiras perguntas.”
(Claude Lévi-Strauss)

Agradecimentos

A Deus em primeiro lugar, por ter me dado paz, saúde e perseverança para desenvolver esse trabalho.

Ao Professor Tomé Mauro Schmidt, mais do que meu orientador, um grande amigo que me ajudou a chegar até aqui, pelos conhecimentos ensinados, pela paciência, pelas críticas e estímulos, pela confiança depositada em mim e por guiar o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Ryszard Buczko, que me orientou no meu período sanduíche realizado na Polska Akademia Nauk (PAN).

A minha família que está sempre ao meu lado nos piores e melhores momentos.

Aos amigos da UFU: Dominike, Halyne, Kagimura, Ernesto, Igor Saulo e Marcelo. Só para citar alguns.

Aos demais amigos do grupo de Estrutura Eletrônica.

A Tatiane pela amizade e conselhos.

A todos os professores e funcionários do Instituto de Física que tanto contribuíram para o meu crescimento acadêmico.

As agências de fomento CAPES e FAPEMIG pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não teria sido realizado.

E finalmente, a todos aqueles que de uma forma ou de outra, direta ou indiretamente, colaboraram não somente com a realização deste sonho, mas também por todos os passos que me trouxeram até este momento.

Resumo

Nesta tese, utilizamos cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*) para estudar os efeitos de confinamento quântico sobre semicondutores magnéticos e isolantes topológicos. Devido a variedade de sistemas com estas classificações, selecionamos os pontos quânticos de InAs embebidos em nanofios de InP e filmes ultrafinos de Bi(111). Para os pontos quânticos de InAs, mostramos que o acoplamento ferromagnético Mn-Mn é mais forte que nos nanofios e *bulk* de InAs, e este é ainda maior que no *bulk* de GaMnAs. A estabilização da fase ferromagnética é uma consequência do forte acoplamento de troca *p-d* entre os estados $3d^5$ do Mn e os buracos ligados a impureza magnética. Este sistema magnético é governado por interações de curto alcance, sendo o acoplamento entre íons de Mn no mesmo ponto quântico bastante robusto, enquanto que para íons em pontos quânticos vizinhos mais fraco. Para os filmes ultrafinos de Bi(111) mostramos que, enquanto uma única bicamada de Bi é um isolante topológico 2D com condução topológica 1D, poucas bicamadas de Bi é um isolante topológico 3D com estados de Dirac sobre a superfície e condução topológica 2D.

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade, semicondutores magnéticos, ferromagnetismo, isolantes topológicos.

Abstract

In this thesis, we use first-principles calculations based on density functional theory to study quantum confinement effects on magnetic semiconductors and topological insulators. Because there are variety of systems with These classifications, we have selected InAs quantum dots embedded in InP nanowires and Bi(111) ultrathin films. For InAs quantum dots, we show that ferromagnetic coupling Mn-Mn is stronger than nanowires and InAs bulk, and this is still higher than in GaMnAs bulk. The stabilization of the ferromagnetic phase is a consequence of the strong p-d exchange between the Mn $3d^5$ states and the hole bound to the magnetic impurity. This magnetic active system is governed mostly by short-range interactions in such a way that the coupling between Mn ions at the same quantum dot is quite robust while Mn ions at neighboring dots is weaker. For Bi(111) ultrathin films we showed that, while a single Bi bilayer is a 2D TI with 1D topological conduction, few bilayers of Bi is a 3D TI, presenting massless Dirac cone on the surface, with 2D topological conduction.

Keywords: DFT, nanostructures, ferromagnetism, topological insulators.

Lista de Figuras

- Figura 1.1 Imagem 3D de microscopia de força atômica de pontos quânticos de (a) $In_{0,79}Mn_{0,21}As$ e (b) $In_{0,60}Mn_{0,40}As$. Figura retirada da referência (CHEN et al., 2007). 19
- Figura 1.2 (a) Estrutura atômica, (b) seção transversal e (c) estrutura de bandas do ponto quântico embebido em nanofio de InP de diâmetro igual 1,32 nm. As cores vermelha e azul correspondem aos níveis do ponto quântico de InAs e nanofio de InP, respectivamente. A linha tracejada preta é o nível de Fermi. 20
- Figura 1.3 (a) Representação esquemática de um IT e (b) Dispersão de energia dos elétrons localizados nos estados de superfície de um IT. As setas indicam a direção do spin do elétron que está preso ao momento. 21
- Figura 1.4 Estrutura atômica de 3BCs de Bi(111). c é o eixo de crescimento. 22
- Figura 2.1 Figura esquemática de um semicondutor dopado com íons magnéticos. O metal de transição (bolas amarelas com uma seta vermelha) substitui o sítio do cátion (bolas verdes). 24
- Figura 2.2 Valores obtidos da temperatura de Curie (T_C) para vários semicondutores tipo-n contendo 5% de Mn e $3,5 \times 10^{20}$ buracos/ cm^3 . Figura retirada da referência (DIETL et al., 2000) 25
- Figura 2.3 (a) Estrutura atômica, (b) representação esquemática e (c) seção transversal do ponto quântico de InAs embebido em nanofio de InP. Os diâmetros dos pontos quânticos variam de 1,32 nm a 2,10 nm. 27

Figura 2.4 Estruturas de bandas das heteroestruturas de InAs/InP mostrados na figura 2.3 (b) e diâmetro $d=1,32$ nm. As bandas de valência e condução em vermelho são oriundas dos pontos quânticos de InAs e a parte azul é procedente do nanofio de InP. A linha tracejada preta representa o nível de Fermi.	28
Figura 2.5 Densidades de estados (DOS) para o ponto quântico de InAs com diâmetro $d=1,3$ nm e $h_{InP}^{barreira} = 0,69$ nm dopado com Mn. As linhas finas representam a DOS total, enquanto que as linhas mais grossas são as DOS projetadas do Mn.	30
Figura 3.1 Representação esquemática no espaço real de estados topológicos de (a) bordas de um IT 2D e (b) superfície de um IT 3D. Representação esquemática da dispersão de energia de um (c) IT 2D e (d) IT 3D.	33
Figura 3.2 Representação esquemática da localização de um TRIM em uma estrutura de bandas.	39
Figura 3.3 Momentos invariantes por reversão temporal (TRIMs) para uma zona de Brillouin (a) 2D e (b) 3D; esta figura exemplifica o caso de uma zona de Brillouin cúbica.	40
Figura 4.1 a) Vista superior do <i>bulk</i> de Bi em camadas e (b) Vista paralela a direção de crescimento do <i>bulk</i> de Bi. Os círculos em azul estão acima do plano do papel, os círculos em vermelho estão no plano do papel e os círculos em amarelo representam pontos da rede abaixo do plano do papel. Os planos espelhos estão representados pelas linhas tracejadas em cinza.	44
Figura 4.2 Estrutura do <i>bulk</i> de Bi. As linhas sólidas nas cores vermelha e azul representam as células unitárias romboédrica e hexagonal, respectivamente. Cinza e vermelho marcam os dois átomos na célula unitária romboédrica. Os três eixos são: bissetriz ($C_{1,y}$), binário ($C_{2,x}$) e o trigonal ($C_{3,z}$).	45

Figura 4.3 (a) Estruturas de bandas do <i>bulk</i> de Bi na estrutura romboédrica, sem e com ISO, respectivamente. Os círculos representam os pontos de alta simetria onde ocorre a sobreposição entre as bandas de valência e condução, (b) Detalhe da região onde ocorre a sobreposição entre as bandas de valência e condução no <i>bulk</i> de Bi com ISO e (c) Zona de Brillouin do <i>bulk</i> de Bi para uma estrutura romboédrica.	46
Figura 4.4 Estruturas de bandas para uma única BC de Bi (a) otimizada e (b) não otimizada. Os cálculos sem e com ISO estão representados nas cores preta e vermelha (linha tracejada), respectivamente.	50
Figura 4.5 Estrutura de bandas sem ISO dos FUFs de Bi(111) não otimizados, variando de 2 a 6 e 9 a 11 o número de BCs. A linha tracejada representa o nível de Fermi.	51
Figura 4.6 Estrutura de bandas sem ISO dos FUFs de Bi(111) otimizados, variando de 2 a 6 e 9 a 11 o número de BCs. A linha tracejada representa o nível de Fermi.	52
Figura 4.7 (a)-(h) Estruturas de bandas com textura de spin dos FUFs de Bi não otimizados variando de 2 a 6 e 9 a 11 o número de BCs. As bolas azuis e vermelhas representam a polarização <i>up</i> e <i>down</i> , respectivamente. A linha tracejada representa o nível de Fermi.	53
Figura 4.8 (a)-(h) Estruturas de bandas com textura de spin dos FUFs de Bi não otimizados, variando 2 a 6 e 9 a 11 o número de BCs . As bolas azuis e vermelhas representam a polarização <i>up</i> e <i>down</i> , respectivamente. A linha tracejada representa o nível de Fermi.	54
Figura 4.9 Superfície de energia constante no espaço recíproco para estados de Dirac ocupados (linha roxa) feita em $E_F-0,5$ eV e estados vazios na $E_F+0,5$ (linha verde). As flechas indicam a helicidade do spin.	55

Figura 4.10 (À esquerda) Zona de Brillouin do *bulk* de Bi e sua projeção sobre superfície (111). (À esquerda) Diagrama da estrutura de banda como função do empilhamento das BCs de Bi. O ponto \bar{M} (projeção do ponto L no *bulk*) e o ponto T são os únicos que sofrem fortes efeitos de confinamento quântico. 56

Figura 4.11 Folha de Bi(111). As linhas preta (tracejada) e vermelha indicam onde será cortada a folha de Bi(111) para obtenção das nanofitas e o tipo de borda. .. 58

Figura 4.12 Estrutura atômica da nanofita zigzag de Bi(111) com 10 átomos (a) vista superior e (b) vista lateral. A célula primitiva de superfície de Bi(111) está representada em linhas tracejadas. A terminação das bordas mostrada nesta figura é a estrutura mais estável para adsorção do hidrogênio. A bolas em purpura e branco representam os átomos de Bi e H, respectivamente. 59

Figura 4.13 Estruturas de bandas com SO das ZBNRs não saturadas. A largura das nanofitas variam de 1,3 a 10,0 nm. As bolas azuis e vermelhas representam a polarização de spin *up* e *down*, respectivamente. $\bar{k}_y \equiv k_{ya}$ 60

Figura 4.14 Estruturas de bandas com SO das ZBNRs saturadas com H e folha de Bi(111). A largura das nanofitas variam de 1,3 a 10,0 nm. As bolas azuis e vermelhas representam a polarização de spin *up* e *down*, respectivamente. $\bar{k}_y \equiv k_{ya}$. .. 61

Figura 5.1 (a) Dispersão de energia de um 2DEG com desdobramento Rashba e (b) as superfícies de Fermi (parte inferior) com acoplamento spin-órbita diferente de zero. As setas indicam a orientação do spin dos elétrons na superfície de Fermi. 65

Figura 5.2 Representação esquemática de duas BCRs. As camadas de 2DEG com sinais opostos de acoplamento Rashba, $\alpha(\vec{k})$ e $-\alpha(\vec{k})$, são representadas pelos retângulos em rosa e verde, respectivamente. D_1 e D_2 é o tunelamento quântico intercamadas. t_{z1} e t_{z2} é o *hopping* de elétrons interbicamadas. 66

Figura 5.3 Estruturas de bandas para uma BCR (a) via modelo efetivo e (b) utilizando cálculos de primeiros princípios. À esquerda estão representados os valores utilizados na diagonalização do Hamiltoniano. A linha tracejada é o nível de Fermi.	68
Figura 5.4 Estruturas de bandas para duas BCRs (a) via modelo efetivo e (b) utilizando cálculos de primeiros princípios. À direita estão representados os valores utilizados na diagonalização do Hamiltoniano. A linha tracejada é o nível de Fermi.	70
Figura 5.5 Estruturas de bandas para duas BCRs (a) via modelo efetivo (b) utilizando cálculos de primeiros princípios. A direita estão representados os valores utilizados na diagonalização do Hamiltoniano. A linha tracejada é o nível de Fermi.	72
Figura 5.6 Estruturas de bandas para duas BCRs (a) via modelo efetivo (b) utilizando cálculos de primeiros princípios. A direita estão representados os valores utilizados na diagonalização do Hamiltoniano. A linha tracejada é o nível de Fermi.	73
Figura A.1 Esquema de Kohn-Sham	89
Figura A.2 Figura ilustrativa de um átomo hipotético	91
Figura A.3 Esquema comparativo entre uma função de onda com todos os elétrons (linha tracejada) e a pseudofunção de onda (linha sólida) e entre o potencial real (linha tracejada) e o pseudopotencial (linha sólida). Figura retirada do site Wikipédia.	92
Figura A.4 Imagem representativa de como o cristal é dividido no método APW. As esferas verdes representam a região ao redor do núcleo. A região azul ao redor das esferas representam o interstício ou região intersticial.	96

Figura B.1 (a) Dispersão de bandas para uma única BCR construída com os parâmetros que melhor descrevem os resultados obtidos via cálculo de primeiros princípios. No resto das figuras, somente um parâmetro é mudado, mantendo o restante utilizado em (a). O eixo horizontal varia de $-\bar{K}$ até \bar{K} e o eixo vertical de E=-1 a 1 eV, com o nível de Fermi representado pela linha tracejada. 102

Figura B.2 (a) Dispersão de bandas para duas BCRs construída com os parâmetros que melhor descrevem os resultados obtidos via cálculo de primeiros princípios. No resto das figuras, somente um parâmetro é mudado, mantendo o restante utilizado em (a). O eixo horizontal varia de $-\bar{K}$ até \bar{K} e o eixo vertical de E=-1 a 1 eV, com o nível de Fermi representado pela linha tracejada. 103

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Acoplamento FM (em meV) para os pontos quânticos de InAs pela variação do diâmetro d (nm), barreira de InP $h_{InP}^{barreira}$ (nm) e posição do Mn.	31
Tabela 4.1 Parâmetros estruturais dos FUFs otimizados, <i>bulk</i> não otimizado e otimizado de Bi. Nos FUFs o número de BCs varia de um a seis e nove a onze. Sendo, d_i a distância intrabicamada e D_α a distância interbicamada, os subíndices i e α correspondem ao número da camada e BC, respectivamente. As distâncias são dadas em angstroms (Å).	49

Sumário

1	Introdução	18
2	Semicondutores magnéticos diluídos em sistemas confinados 0D e 1D	24
2.1	Introdução	24
2.2	Propriedades estruturais	26
2.3	Propriedades eletrônicas	27
2.4	Conclusões	31
3	Uma introdução aos isolantes topológicos	32
3.1	Introdução	32
3.2	Operador reversão temporal e o teorema de Kramers	33
3.3	Operador paridade	37
3.4	Invariante topológico Z_2	39
4	Fases topológicas em sistemas confinados de Bi.....	42
4.1	O <i>bulk</i> de Bi	43
4.1.1	Propriedades estruturais	43
4.1.2	Propriedades eletrônicas	46
4.2	Filmes ultrafinos de Bi(111).....	47
4.2.1	Propriedades estruturais	48
4.2.2	Propriedades eletrônicas	49
4.2.3	Conclusões	56
4.3	Nanofitas de Bi(111)	57

4.3.1	Propriedades estruturais	58
4.3.2	Propriedades eletrônicas	58
4.3.3	Conclusões	60
5	Metodologia: Hamiltoniano efetivo tipo Rashba.....	62
5.1	Acoplamento spin órbita	62
5.1.1	Modelo de Rashba	63
5.2	Modelo efetivo entre 2DEG com acoplamento Rashba	65
5.3	Estruturas de bandas obtidas via modelo efetivo	67
5.3.1	Estrutura de banda para uma única bicamada-Rashba	67
5.3.2	Estrutura de bandas para duas bicamadas-Rashba	68
5.4	Inclusão do tunelamento quântico e <i>hopping</i> de elétrons entre estados helicoidais e não helicoidais	70
5.4.1	Estrutura de bandas para uma única bicamada-Rashba com inclusão de tunelamento quântico entre estados helicoidais e não helicoidais	71
5.4.2	Estrutura de bandas para duas bicamadas-Rashba com inclusão de tunelamento quântico entre estados helicoidais e não helicoidais	72
6	Conclusões Gerais	74
Apêndice A – Teoria do Funcional da Densidade		76
A.1	Introdução	76
A.2	A equação de Schrödinger e a aproximação de Born-Oppenheimer	76
A.3	O princípio variacional	79
A.4	Teoria do Funcional da Densidade	81
A.5	A equações de Kohn-Sham	84
A.6	Aproximações para o termo de troca e correlação	89
A.6.1	Aproximação da densidade local	90
A.6.2	Aproximação do gradiente generalizado	91

A.7	Teoria do pseudopotencial	91
A.8	O método Augmented Plane Waves	96
A.9	O método Projector Augmented Waves	96
A.10	Detalhes computacionais	99
Apêndice B – Evolução das estruturas de bandas das bicamadas-Rashba		101
B.1	Descrição dos parâmetros	101
B.2	Estruturas de bandas para uma única bicamada-Rashba	102
B.3	Estruturas de bandas para duas bicamadas-Rashba	103
Referências.....		104

1 *Introdução*

Nos últimos anos os dispositivos eletrônicos estão cada vez mais presentes em nosso cotidiano, isto se deve ao grande avanço nessa área. A miniaturização de componentes eletrônicos, em geral os transistores à base de silício, permitiu uma concentração cada vez maior de transistores cada vez menores em um mesmo circuito integrado. Contudo, continuar esse processo de miniaturização indefinidamente é impossível, uma vez que certos limites físicos de funcionamento são atingidos quando as dimensões dos transistores se aproximam da nanoscalas. Logo, existe uma grande motivação para o desenvolvimento de novas tecnologias com o intuito de superar a performance da atual e diferentes estratégias tem sido adotadas com este fim. Com isso, uma opção bastante explorada tem sido o estudo de dispositivos com o mesmo princípio de funcionamento dos transistores atuais, porém o silício é substituído por nanoestruturas semicondutoras magnéticas (e.g., nanofios, pontos quânticos, etc) ou topológicas (e.g., filmes ultrafinos, nanofitas, etc). Nesses novos dispositivos o controle seria feito por meio do spin dos elétrons, ao invés da carga eletrônica princípio utilizado na tecnologia atual.

Nesta introdução, apresentaremos a motivação do nosso trabalho que baseia-se no entendimento das propriedades de semicondutores magnéticos e isolantes topológicos (IT) sob efeitos de confinamento quântico. Para este fim, realizamos o estudo *ab initio* das propriedades eletrônicas de pontos quânticos de InAs, filmes ultrafinos e nanofitas de Bi(111). Onde, estes dois últimos são IT.

O surgimento de nanoestruturas com ferromagnetismo diluído trouxe importantes avanços tecnológicos. Devido aos efeitos de confinamento quântico, dispositivos com funcionalidades que envolvam propriedades opto-magnéticas agora podem ser construídos. Munekata *et al.* (OHNO *et al.*, 1992) e Ohno *et al.* (OHNO *et al.*, 1996) mostraram que os semicondutores III-V, InAs e o GaAs, respectivamente, apresentam propriedades ferromagnéticas quando dopados com Mn. Tais propriedades destes materiais estão associadas ao fato que no Mn os níveis eletrônicos *d* são incompletos e apresentam um momento magnético elevado. Isso faz com que estes materiais tenham propriedades de semicondutores magnéticos diluídos (DMS-do inglês "*diluted magnetic semiconductor*") III-V. No entanto, a mais alta temperatura de Curie (T_C) ob-

servada para os DMS III-V foi para o *bulk* de GaMnAs (~ 173 K) (JUNGWIRTH et al., 2005), sendo esta muito mais baixa que a temperatura ambiente. Logo, grandes esforços têm sido conduzidos com o objetivo de aumentar a T_C dos materiais DMS III-V. Em 2005 (HOLUB et al., 2004) mostrou que pontos quânticos de InAs dopados com Mn sobre o substrato de GaAs(001), figuras 1.1 (a) e (b), podem ser crescidos a baixas temperaturas, 270 °C, e sua T_C pode chegar até 350 K. Com isso, os pontos quânticos de InAs são estruturas promissoras para serem utilizadas na construção de dispositivos spintrônicos. A partir disso, realizamos um detalhado estudo teórico sobre as propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais desses sistemas altamente confinados, identificando em que faixa de concentração de metais de transição e distância entre eles pode-se encontrar comportamento ferromagnético.

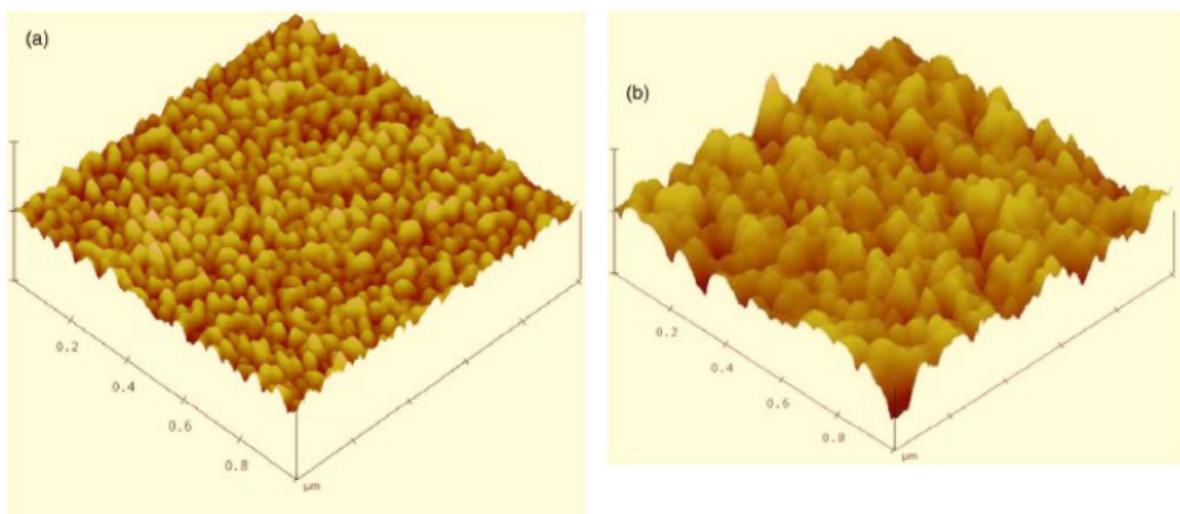


Figura 1.1: Imagem 3D de microscopia de força atômica de pontos quânticos de (a) $In_{0,79}Mn_{0,21}As$ e (b) $In_{0,60}Mn_{0,40}As$. Figura retirada da referência (CHEN et al., 2007).

Para simular nanoestruturas com confinamento quântico similar aos pontos quânticos mencionados anteriormente, construímos heteroestruturas de InAs/InP (que aqui chamamos de pontos quânticos de InAs embebidos em nanofios de InP), suas estrutura e seção transversal podem ser visualizadas na figura 1.2 (a) e (b). Isto, foi feito porque o *band offset* da interface de heteroestruturas de InAs/InP é tipo I, com o *gap* do InAs dentro do InP (MOREIRA; VENEZUELA; MIWA, 2010), figura 1.2 (c). Os pontos quânticos simulados possuem estrutura wurtzita, uma vez que estes são mais estáveis que os *zinc blend*. Esta forma também é mais interessante, porque nossos cálculos mostraram que o Mn pode ser incorporado em qualquer posição ao longo do ponto quântico com uma diferença de energia total de 30 meV entre diferentes posições. Nossos resultados, mostraram que a estabilidade ferromagnética de nanoestruturas de InAs dopadas com Mn apresentam acoplamento ferromagnético maior que o *bulk* e nanofios de InAs, sendo este independente dos efeitos de confinamento quântico. A estabilização da fase magné-

tica ocorre devido ao forte acoplamento de troca $p-d$ antiferromagnético entre os estados $3d^5$ do Mn e os buracos ligados à impureza magnética. Este acoplamento antiferromagnético depende dos efeitos de confinamento quântico, resultando num acoplamento total ferromagnético nos pontos quânticos. Também mostramos que o acoplamento magnético nestes pontos quânticos dopados com Mn é de curto alcance.

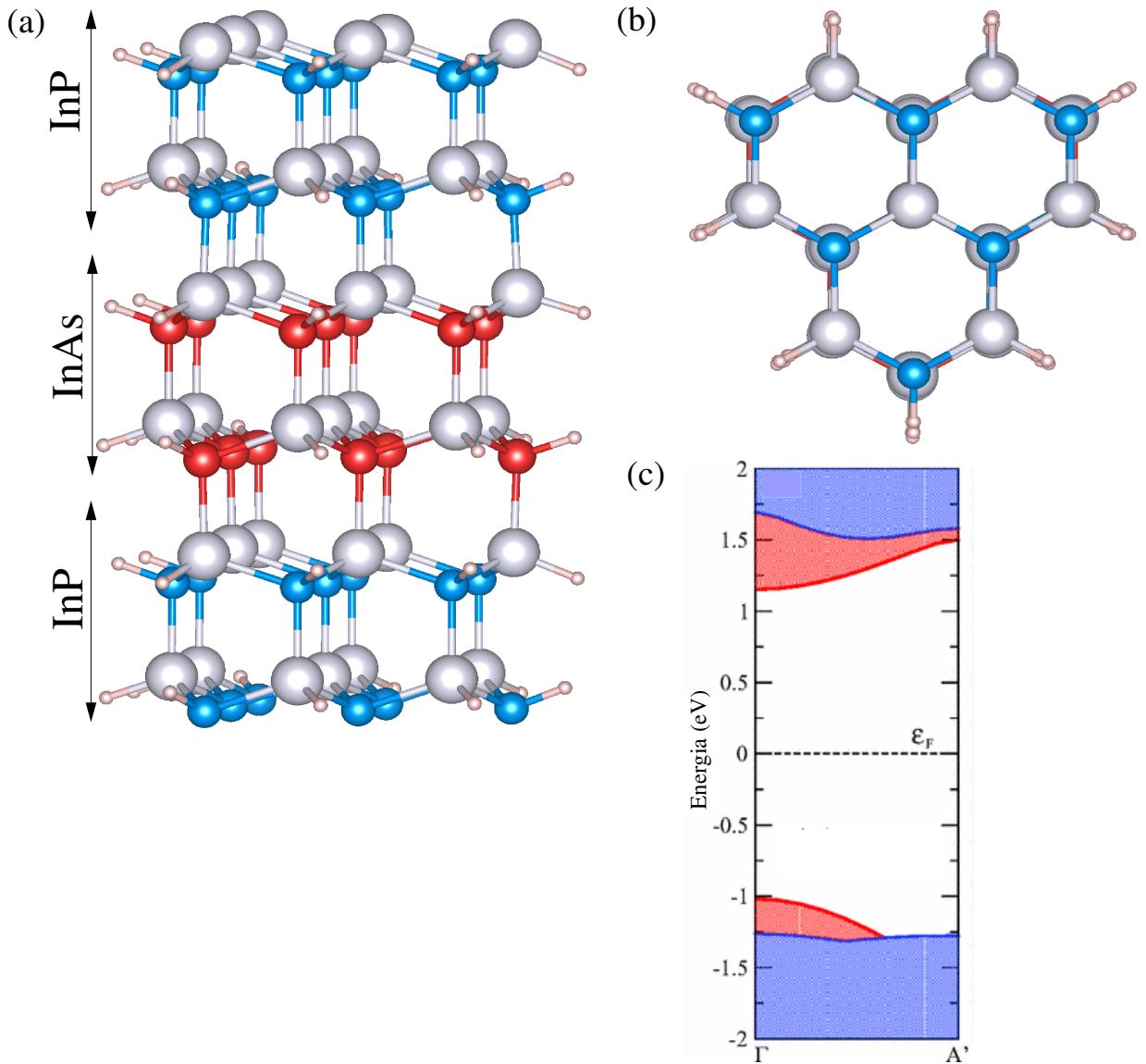


Figura 1.2: (a) Estrutura atômica, (b) seção transversal e (c) estrutura de bandas do ponto quântico embebido em nanofio de InP de diâmetro igual 1,32 nm. As cores vermelha e azul correspondem aos níveis do ponto quântico de InAs e nanofio de InP, respectivamente. A linha tracejada preta é o nível de Fermi.

Nos últimos 2-3 anos, um novo estado quântico da matéria conhecido como IT (HASAN; KANE, 2010; QI; ZHANG, 2011) tem sido intensamente estudado. Conceitualmente, estes materiais são isolantes no seu interior e possuem estados metálicos (condutores) topologicamente protegidos na borda ou superfície, figura 1.3(a). Tais estados de borda/superfície são robus-

tos contra qualquer perturbação que mantenha a simetria de reversão temporal (i.e. impurezas magnéticas) e sua dispersão é do tipo Dirac com correntes spin-polarizadas, figura 1.3(b). Estas características dos estados de superfície são relevantes para possível utilização futura de IT na construção de dispositivos baseados na nova spintrônica e computação quântica (HASAN; KANE, 2010; QI; ZHANG, 2011).

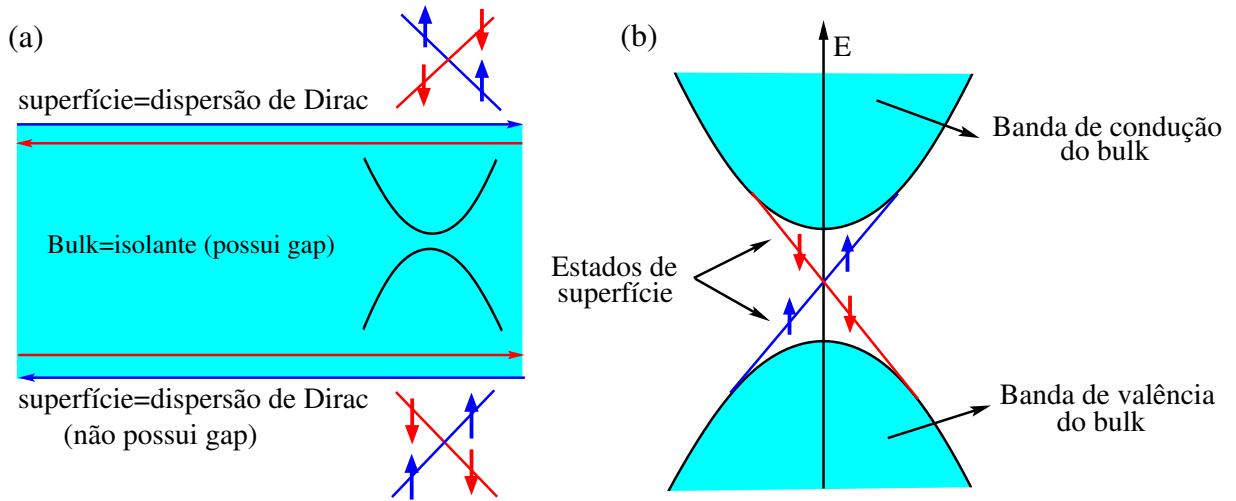


Figura 1.3: (a) Representação esquemática de um IT e (b) Dispersão de energia dos elétrons localizados nos estados de superfície de um IT. As setas indicam a direção do spin do elétron que está presa ao momento.

A descoberta de todos os IT até hoje ocorreu de maneira similar, sendo estes primeiramente previstos por cálculos teóricos, e em seguida verificados experimentalmente, exceto para o $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (ou Se) que foi previsto por Volkov e Pankratov em 1985 (VOLKOV; PANKRATOV, 1985), mas até hoje não foi verificado experimentalmente. Anos depois Bernevig, Hughes e Zhang em 2006 (BERNEVIG; HUGHES; ZHANG, 2006; BERNEVIG; ZHANG, 2006) previram que os poços quânticos de (Hg,Cd)Te seria um estado Hall quântico de spin e sua verificação experimental foi feita por Konig *et al.* em 2007 (KÖNIG et al., 2007). Em seguida, Fu e Kane em 2007 (FU; KANE, 2007) previram que o $Bi_{1-x}Sb_x$ seria um IT 3D, o que foi observado experimentalmente por Hsieh *et al.* (HSIEH et al., 2008) em 2008. Assim, o $Bi_{1-x}Sb_x$ foi o primeiro IT 3D observado experimentalmente. Mais tarde, muitos outros sistemas tais como: Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 e Sb_2Se_3 , etc. foram teoricamente previstos e experimentalmente confirmados. Contudo, existem muitos outros sistemas que foram previstos por cálculos teóricos, mas ainda não foram observados experimentalmente. Um exemplo desses materiais são os filmes ultrafinos de Bi(111) que é um dos sistemas analisados neste trabalho.

O bismuto (Bi) é um elemento presente em muitos compostos topológicos, contudo sua classificação topológica em sistemas de baixa dimensionalidade não é totalmente esclarecida (ANDO, 2013). Um sistema intrigante são as bicamadas (BCs) confinadas de Bi, que apresen-

tam resultados controversos com respeito a sua ordem topológica. Uma única BC de Bi foi prevista por Murakami em 2006 (MURAKAMI, 2006) ser um estado Hall quântico de spin. Posteriormente, este sistema foi verificado experimentalmente por vários grupos (CHUN-LEI et al., 2013; HIRAHARA et al., 2011; SABATER et al., 2013; YANG et al., 2012), onde verificou-se a existência de estados de borda 1D de topologia não trivial. O *bulk* de Bi é um sistema semimetalíco trivial com um pequeno "*overlap*" entre as bandas de valência e condução. Logo, sobre a superfície dos filmes ultrafinos de Bi não se espera a presença de estados topologicamente protegidos. No entanto, alguns experimentos comprovaram a existência desses estados de topologia não trivial sobre a superfície deste material. Para estes filmes, a inversão de paridade das bandas também foi prevista por Liu *et al.* em 2011 (LIU et al., 2011) e a maioria dos trabalhos teóricos e experimentais mostram apenas o desdobramento de spin tipo Rashba sobre a superfície de Bi(111) (HIRAHARA et al., 2007; KOROTEEV et al., 2008; KIMURA et al., 2010). Atualmente, não há dúvida que uma única BC de Bi é um IT 2D, entretanto a classificação topológica de poucas camadas de Bi ainda é uma questão aberta.

Neste trabalho, um modelo baseado na interação entre gases elétrons tipo Rashba combinado com resultados via cálculos de primeiros princípios foi utilizado para estudar as propriedades topológicas de BCs de Bi empilhadas ao longo do eixo hexagonal *c* 1.4. O Hamiltoniano efetivo é baseado na interação entre dois gases de elétrons com acoplamento spin-órbita tipo Rashba contrários (DAS; BALATSKY, 2013). Combinando estas duas metodologias verificamos que, enquanto uma única BC de Bi é um IT 2D apresentando estados de bordas 1D, poucas BCs de Bi é um IT 3D apresentando cones de Dirac com textura helicoidal de spin. Nossos resultados mostram que a origem dessa fase quântica não trivial 3D vem da interação entre gases de elétrons tipo Rashba com acoplamento spin-órbita opostos.

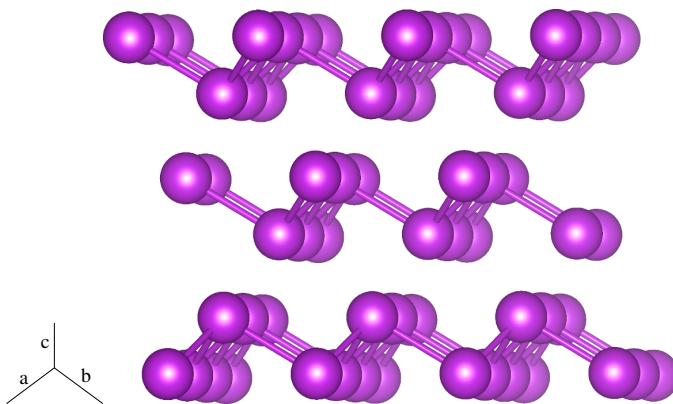


Figura 1.4: Estrutura atômica de 3BCs de Bi(111). *c* é o eixo de crescimento.

Resumidamente, neste trabalho apresentaremos um estudo teórico dos seguintes sistemas nanoestruturados: pontos quânticos de InAs embebidos em nanofios de InP, filmes ultrafinos e

nanofitas de Bi(111).

Esta tese esta organizada da seguinte forma. No primeiro capítulo, temos uma introdução que mostra a motivação do nosso trabalho e algumas características dos sistemas estudados. No segundo capítulo apresentamos as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de pontos quânticos de InAs embebidos em nanofios de InP e discutimos o ferromagnetismo nestas estruturas. Os resultados obtidos neste capítulo foram publicados na forma de artigo nas revistas *Physical Review B* (*Confinement-dependent ferromagnetism in Mn-doped InAs quantum dots embedded in InP nanowires. PRB*, 86, 125445, 2012) e *Physica Status Solidi (RRL)* (*First principles studies of structural, electrical and magnetic properties of semiconductor nanowires. Phys. Status Solidi RRL*, 7, 739-753, 2013). No terceiro capítulo, fizemos uma breve revisão sobre isolantes topológicos e suas características. Nos capítulos quatro e cinco, utilizando cálculos de primeiros princípios juntamente com um modelo efetivo para analisar as propriedades eletrônicas, estruturais e topológicas de sistemas nanoestruturados de Bi(111). Os resultados discutidos neste capítulo estão submetidos para publicação na forma de artigo na revista *Physical Review B* (2014). E finalmente, no sexto capítulo discutimos as conclusões gerais do trabalho.

2 *Semicondutores magnéticos diluídos em sistemas confinados 0D e 1D*

2.1 Introdução

Semicondutores magnéticos diluídos (DMS - do inglês "*Diluted Magnetic Semiconductors*") são semicondutores onde uma fração de cátions na rede são substituídos por íons magnéticos. Esta classe de materiais começou a ser desenvolvida e estudada a partir dos anos 80. A teoria do ferromagnetismo nos DMS foi apresentada por vários grupos(OHNO et al., 1998; DIETL et al., 2000). A ideia principal desta é que o ordenamento ferromagnético é causado pela interação de troca entre impurezas magnéticas mediados por elétrons livres ou buracos, isto resulta em portadores spin-polarizados no semicondutor. Com isso, pode-se desenvolver dispositivos semicondutores spintrônicos com perda mínima durante a injeção de spin. Outra característica importante dos DMS, é que uma vez que o ferromagnetismo está relacionado com os portadores de carga do semicondutor, em princípio pode-se controlá-los e consequentemente perturbar a ordem magnética do sistema. Isto possibilita a manipulação ótica do comportamento magnético do DMS (KOSHIHARA et al., 1997).

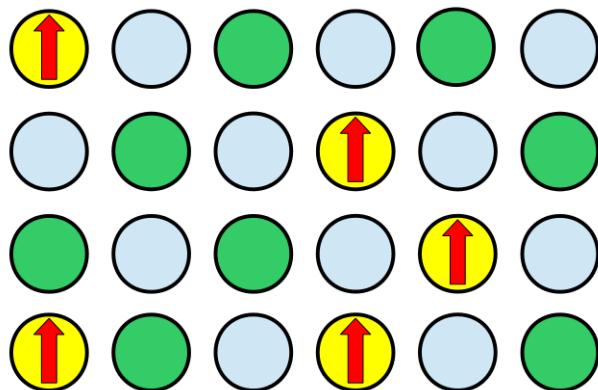


Figura 2.1: Figura esquemática de um semicondutor dopado com íons magnéticos. O metal de transição (bolas amarelas com uma seta vermelha) substitui o sítio do cátion (bolas verdes).

Trabalhos iniciais realizados por Munekata *et al.* (OHNO et al., 1992) e Ohno *et al.*(OHNO

et al., 1996) sobre $In_{1-x}Mn_xAs$ e $Ga_{1-x}Mn_xAs$, respectivamente; mostraram que os semicondutores III-V são promissores DMS. Nestes sistemas, uma pequena quantidade de Mn ou em geral metais de transição (MTs) em concentrações típicas de 3-8 % são substituídos aleatoriamente sobre os sítios dos cátions. Devido a estas pequenas concentrações os sistemas se comportam estruturalmente como semicondutores e podem ser facilmente crescidos sobre o seu correspondente substrato "parente", por exemplo, o (Ga, Mn) As pode ser crescido sobre o GaAs. Além disso, estes podem ser dopados e manipulados, o que oferece uma grande perspectiva para aplicações. Contudo, um problema desses sistemas DMS é que suas temperaturas de Curie(T_C) estão abaixo da temperatura ambiente, na figura 2.2 estão representadas estas temperaturas para alguns destes tipos de sistema.

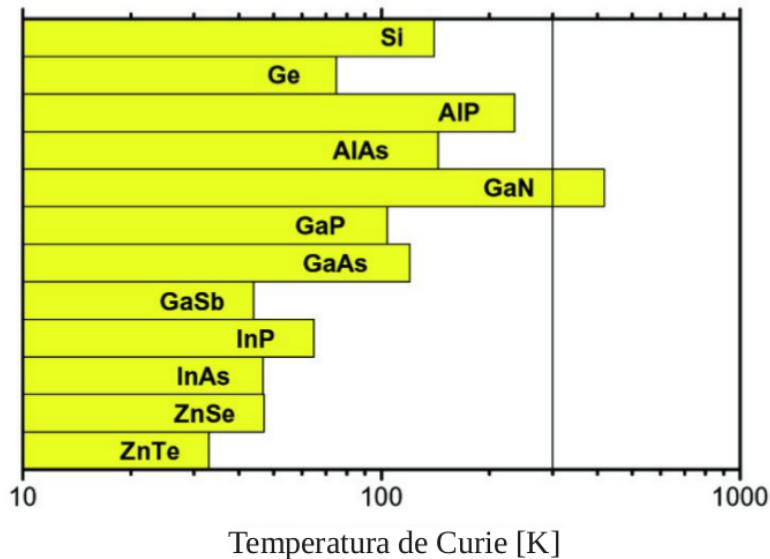


Figura 2.2: Valores obtidos da temperatura de Curie (T_C) para vários semicondutores tipo-n contendo 5% de Mn e $3,5 \times 10^{20}$ buracos/ cm^3 . Figura retirada da referência (DIETL et al., 2000)

Como pode ser observado na figura 2.2 o DMS III-V mais promissor é o $Ga_{1-x}Mn_xN$ devido à sua temperatura de Curie, este apresenta propriedades ferromagnéticas(OHNO et al., 1998) explicadas pelo mecanismo de troca entre os estados localizados $3d^5$ do Mn mediado por buracos (OHNO et al., 1998). O mesmo é observado nos pontos quânticos de InAs (KUDELSKI et al., 2007), no entanto este acoplamento ferromagnético (FM) é mais forte e sua T_C pode chegar até 350 K (HOLUB et al., 2004). Os efeitos do confinamento quântico em nanoestruturas mudam a estrutura eletrônica. Isto pode induzir diferentes interações entre impurezas, resultando em diferentes estabilidades magnéticas.

A motivação deste trabalho é compreender o magnetismo em sistemas altamente confinados, em especial os pontos quânticos de InAs dopados com íons de Mn. Embora, a incorporação

de metais de transição em nanoestruturas seja uma difícil tarefa (BOZKURT et al., 2010), as nanoestruturas de InAs possuem uma vantagem com relação ao GaAs: estas podem ser crescidas a temperaturas menores facilitando a incorporação de metais de transição. Neste trabalho, através de cálculos de primeiros princípios, estudamos as propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais de pontos quânticos de InAs dopados com Mn embebidos em nanofios de InP. Nossos resultados mostram que, os pontos quânticos de InAs apresentam um comportamento ferromagnético melhor que o *bulk* e os nanofios de InAs, alcançando um magnetismo ainda maior que o *bulk* de $Ga_{1-x}Mn_xAs$. Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados na forma de artigo nas revistas Physical Review B (2012)(LIMA; SCHMIDT, 2012) e Physica Status Solidi(RRL) (2013) (GALICKA et al., 2013).

2.2 Propriedades estruturais

Neste trabalho, simulamos pontos quânticos de InAs com estrutura wurtzita(WZ) (similar ao nanofio), pois esta é mais estável quando comparada a *zincblende* (ZB). A forma wurtzita também é mais interessante, porque nossos resultados mostram que a incorporação do Mn pode ocorrer em qualquer posição ao longo do ponto quântico com uma diferença máxima de energia total de 30 meV entre as diferentes posições das impurezas. Galicka *et al.* (GALICKA; BUCZKO; KACMAN, 2011) mostraram que o magnetismo em nanofios com estrutura ZB é totalmente suprimido, isto ocorre devido a preferência do íon de Mn de se posicionar nas bordas.

Os pontos quânticos de InAs foram construídos através da inserção de poucas camadas de InAs em nanofios de InP, formando uma heteroestrutura de InAs/InP como mostrado na figura 2.3. As ligações pendentes destas heteroestruturas foram saturadas por pseudo-hidrogênios parcialmente carregados com o intuito de simular as condições de um *bulk*. A passivação é importante, pois esta pode mudar as propriedades magnéticas como já foi mostrado para os nanofios de InP (SCHMIDT, 2008).

Estas heteroestruturas apresentam fortes efeitos de confinamento quântico uma vez que o nanofio de InP já é um sistema 1D. A partir dessa informação, analisamos dois diferentes tipos de confinamento quântico nos pontos quânticos de InAs. Primeiramente, variamos a distância entre dois pontos quânticos de InAs de 0,7 nm a 2,1 nm (figura 2.3 (b)) de tal maneira a entender como os pontos quânticos não-dopados e dopados com metais de transição interagem entre si através da variação da barreira de InP. Também, variamos o diâmetro dos pontos quânticos, 2.3(c), com o intuito de entender os efeitos de confinamento quando estes são dopados com

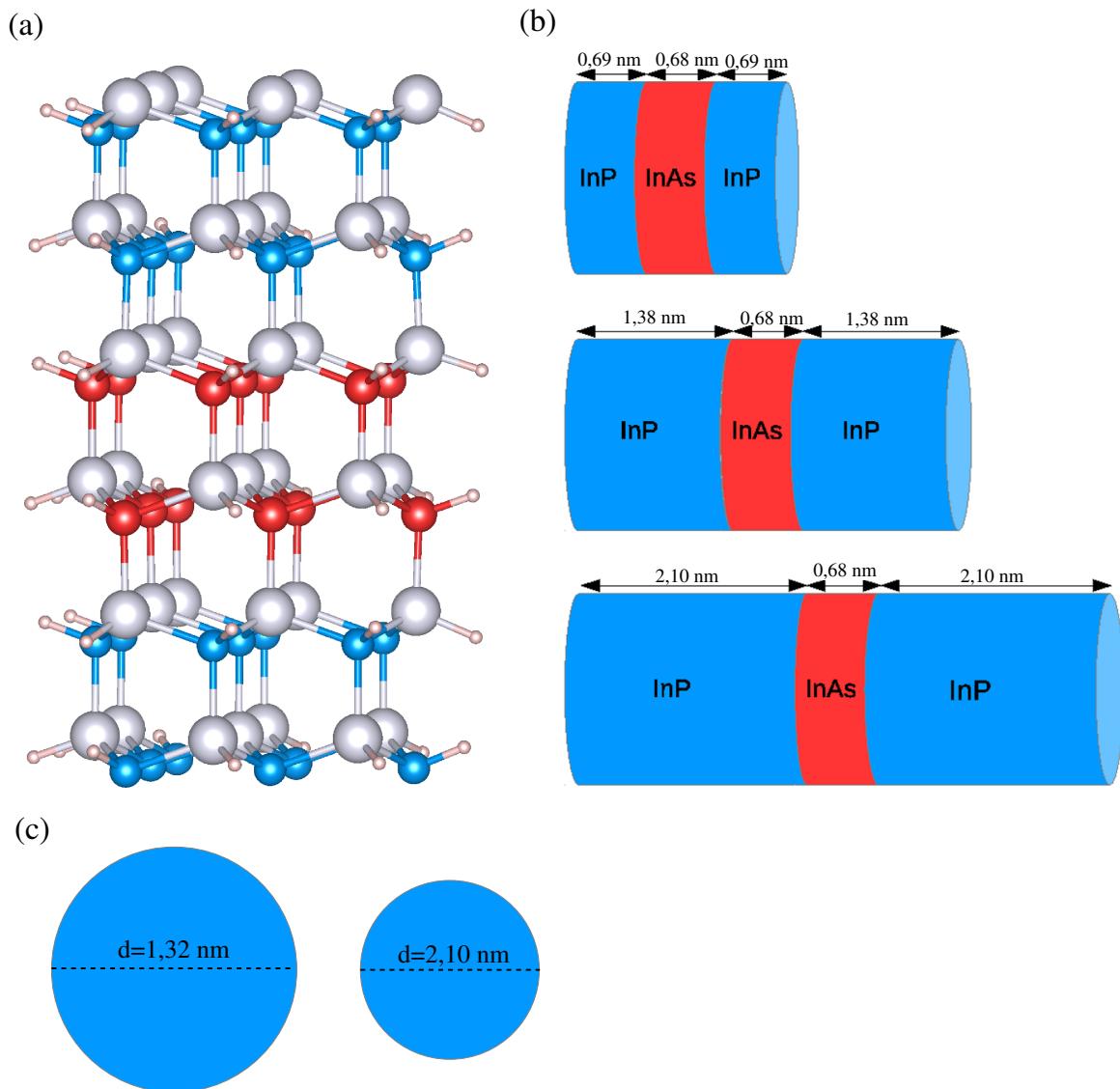


Figura 2.3: (a) Estrutura atômica, (b) representação esquemática e (c) seção transversal do ponto quântico de InAs embebido em nanofio de InP. Os diâmetros dos pontos quânticos variam de 1,32 nm a 2,10 nm.

íons de Mn.

2.3 Propriedades eletrônicas

Nesta seção, analisamos as propriedades eletrônicas dos pontos quânticos de InAs (heteroestruturas de InAs/InP) dopados e não-dopados com íons de Mn. Recentemente, Moreira *et al.* (MOREIRA; VENEZUELA; MIWA, 2010) mostraram que o *band offset* da interface destas heteroestruturas é do tipo I com o *gap* do InAs dentro do *gap* InP confirmando os resultados encontrados neste trabalho. Na figura 2.4, estão representadas as estruturas de bandas dos três

tipos de sistemas mostrados na figura 2.3 (b). A partir desta, observamos que quando os pontos quânticos de InAs estão separados por uma distância menor que 2 nm, existe uma interação entre estes e ocorre uma sobreposição entre os sistemas InAs e InP isto pode ser observado nas figuras 2.4 (a) e (b), esta interação é mais acentuada no topo da banda de valência. Com o aumento da barreira de InP, observamos a formação de minibandas dentro do *gap* oriundas dos pontos quânticos de InAs (áreas vermelhas indicadas na figura 2.4), isso ocorre devido ao forte confinamento quântico. Para uma separação entre os pontos quânticos maior que 2 nm, a interação entre estes se torna mais fraca e ocorre a formação de minibandas com pouca dispersão como pode ser observado na figura 2.4 (c).

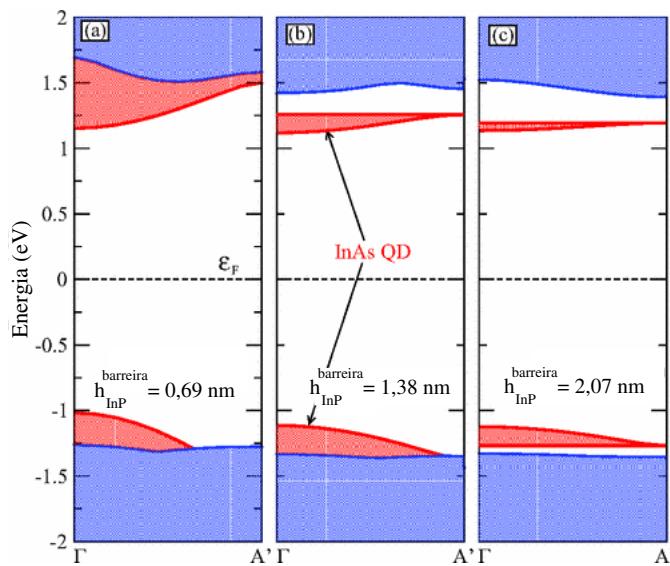


Figura 2.4: Estruturas de bandas das heteroestruturas de InAs/InP mostrados na figura 2.3 (b) e diâmetro $d=1,32$ nm. As bandas de valência e condução em vermelho são oriundas dos pontos quânticos de InAs e a parte azul é procedente do nanofio de InP. A linha tracejada preta representa o nível de Fermi.

No *bulk* de InAs ou nos pontos quânticos com diâmetros maiores, onde os efeitos nanoscópicos não são importantes, sabe-se que o íon de Mn introduz um spin efetivo $J=1$ correspondente ao estado aceitador $3d^5$ do Mn com spin $S=5/2$, em que este se acopla ao spin do buraco, $J_h = 3/2$ (SCHNEIDER et al., 1987; CHUTIA; BHATTACHARJEE, 2008; GOVOROV, 2004). Embora, tenha sido demonstrado que o acoplamento entre buracos e os elétrons $3d^5$ do Mn seja antiferromagnético (AFM) via acoplamento de troca $p-d$ (KUDELSKI et al., 2007), o estado total apresenta um fraco acoplamento ferromagnético (FM) com uma pequena constante de acoplamento (somente poucos elétrons-volts) (KUDELSKI et al., 2007). Esta explicação para o magnetismo de um átomo isolado de Mn no InAs bem como no GaAs é devido ao fato que a maioria dos orbitais d do Mn se localizam dentro da banda de valência, desse modo a condução é mediada por buracos.

Para os pontos quânticos de InAs mais finos com volume em torno de 3 nm^3 devido ao forte confinamento quântico o átomo de Mn induz diferentes interações magnéticas resultando num forte acoplamento FM. Nossos resultados mostram que, devido a simetria uma impureza de Mn isolada em nanofios de InAs apresenta uma distorção do tipo *Jahn-Teller* semelhante ao obtido para o Mn em nanofios de InP (SCHMIDT et al., 2006). Para os pontos quânticos de InAs esta distorção é negligenciável uma vez que a simetria é menor que nos nanofios.

Na figura 2.5, podemos observar que o nível aceitador $3d^5$ do Mn se localiza em $\sim -3,5$ eV dentro da banda de valência, originando uma magnetização total de $4\mu_B$ por impureza de Mn. Os níveis em torno do topo da banda de valência (circulados na figura 2.5) apresentam 75% e 25% dos componentes p e d , respectivamente; resultante de um acoplamento de troca $p-d$. Isto é observado para uma única impureza de Mn. Já para os pontos quânticos dopados com Mn, uma adicional repulsão $d-d$ entre os metais de transição foi observado por Arantes *et al.* (ARANTES; DALPIAN; FAZZIO, 2008), como consequência dessa separação o estado buraco se torna mais localizado. Este comportamento para os pontos quânticos de InAs dopados com Mn apresenta algumas similaridades ao nanofio de InAs, pois o último também apresenta confinamento quântico. No entanto, os pontos quânticos apresentam algumas diferenças: (i) o estado $3d^5$ do Mn é mais profundo na banda de valência que no *bulk* e nanofio quando comparado ao ponto quântico de InAs e (ii) o estado buraco é mais localizado que no nanofio e *bulk* de InAs. Estas mudanças levam a um acoplamento de troca $p-d$ (J_{pd}) mais forte para sistemas que apresentam efeitos de confinamento mais fortes, em especial os pontos quânticos, aumentando o acoplamento AFM localmente entre os estados $3d^5$ do Mn e o buraco ligado a impureza. A interação resultante produzirá um acoplamento total FM mais forte uma vez que o acoplamento de troca total dentro de qualquer modelo de acoplamento é proporcional a J_{pd} (MATSUMURA et al., 1998).

Neste trabalho, também analisamos os efeitos do acoplamento spin-órbita nos nanofios prístinos e pontos quânticos dopados com Mn. Nos nanofios os efeitos de spin órbita são maiores que no *bulk*, enquanto que nos pontos quânticos os efeitos são menores. As energias normalizadas devido a interação spin-órbita são 31, 34 e 28 meV para o *bulk*, nanofios e pontos quânticos, respectivamente. Através da dopagem destes sistemas com Mn, estas energias diminuem ~ 3 meV. Fortes efeitos de spin-órbita podem levar a anisotropia magnética como mostrado para heteroestruturas de InAs/InGaAs dopadas com Mn (RUPPRECHT et al., 2010). A partir disso, calculamos a anisotropia magnética para nanofios e pontos quânticos de InAs dopados com Mn. Para os pontos quânticos não encontramos nenhum eixo preferencial para o momento magnético do Mn. Por outro lado, para os nanofios o momento magnético está alinhado ao longo do eixo destes, sendo 1 meV mais estável que o momento alinhado perpendicularmente ao eixo do

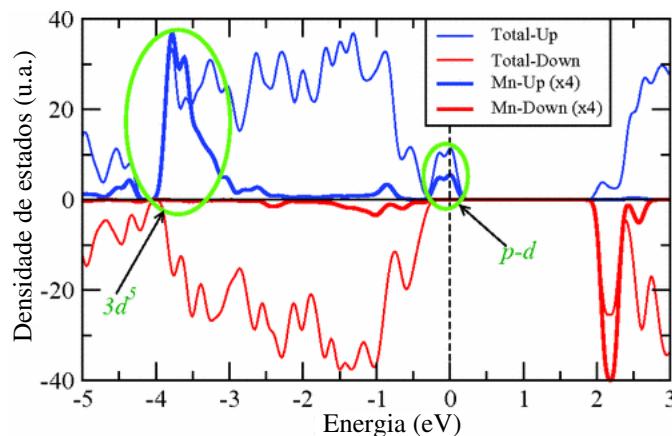


Figura 2.5: Densidades de estados (DOS) para o ponto quântico de InAs com diâmetro $d=1,3$ nm e $h_{InP}^{barreira} = 0,69$ nm dopado com Mn. As linhas finas representam a DOS total, enquanto que as linhas mais grossas são as DOS projetadas do Mn.

nanofio.

Com o intuito de entender o magnetismo nestas nanoestruturas de InAs dopadas com Mn, analisamos a estabilidade energética quando um segundo átomo de Mn é adicionado ao sistema. Nossos resultados mostram que, os dois átomos de Mn preferem se posicionar próximo um ao outro na posição do cátion primeiro vizinho. Este comportamento também foi observado por Galicka *et al.* (GALICKA; BUCZKO; KACMAN, 2011) para os nanofios de InAs dopados com Mn.

Na tabela 2.1, representamos as diferenças de energia (ΔE) entre os momentos magnéticos AFM (antiparalelo) e FM (paralelo) do Mn. Esses cálculos foram realizados para duas posições dos íons de Mn: (i) pelo menos um átomo de Mn está localizado no centro do ponto quântico (referido por centro na tabela 2.1) e (ii) ambos os íons de Mn estão posicionados fora do centro do ponto quântico. Todos os sistemas apresentam forte ordem ferromagnética, e esta é quase independente do confinamento ao longo do nanofio através da variação da barreira de InP ($h_{InP}^{barreira}$ na tabela 2.1) ou se este é perpendicular ao NW através da variação do diâmetro do ponto quântico (d na tabela 2.1). ΔE é a medida da estabilização da fase FM, sendo esta mais estável que nos nanofios (GALICKA; BUCZKO; KACMAN, 2011) e da mesma ordem ou mesmo maior que a obtida para o *bulk* de GaMnAs(FRANCESCHETTI; ZUNGER; SCHILFGAARDE, 2007).

É interessante notar que mesmo para pontos quânticos de diâmetros muito pequenos (1,32 nm) o ferromagnetismo é estável e a configuração mais estável para o Mn ($\Delta E = 237$ meV), ocorre quando os pontos quânticos de InAs estão próximos um do outro, favorecendo a interação entre eles. Além disso, esses pontos quânticos de InAs possuem algumas vantagens em relação

d	$h_{InP}^{barreira}$	ΔE (AFM-FM)	Posição do Mn
1,32	0,69	171	centro
1,32	1,38	180	centro
2,10	0,69	237	centro
2,10	0,69	220	fora do centro

Tabela 2.1: Acoplamento FM (em meV) para os pontos quânticos de InAs pela variação do diâmetro d (nm), barreira de InP $h_{InP}^{barreira}$ (nm) e posição do Mn.

ao GaAs: (i) o InAs pode ser crescido em temperaturas menores que o GaAs, facilitando a dopagem com Mn e (ii) os fortes efeitos de confinamento quântico tornam estas nanoestruturas mais interessantes como blocos de construção não somente para dispositivos spintrônicos, mas também para aplicações ópticas (GOVOROV, 2004).

A interação entre átomos de Mn localizados em pontos quânticos distintos também foi analisada neste trabalho. Para o primeiro ponto quântico mostrado na figura 2.4 (b), dois átomos de Mn doparam dois pontos quânticos adjacentes, onde foi verificado um acoplamento fraco, mas ainda $FM \sim 12$ meV. Isto nos mostra que a interação Mn-Mn em pontos quânticos é de curto alcance, onde o acoplamento magnético principal ocorre através de interações intra pontos quânticos, sendo este pequeno através de interações inter pontos quânticos.

2.4 Conclusões

Nossos resultados mostram que a estabilidade ferromagnética de nanoestruturas de InAs dopadas com Mn depende dos efeitos de confinamento quântico. Pontos quânticos de InAs embebidos em nanofios de InP apresentam um acoplamento FM mais forte que o *bulk* e nanofios de InAs, sendo este ainda maior que o GaMnAs. A estabilização da fase magnética ocorre devido ao forte acoplamento de troca AFM $p-d$ entre os estados $3d^5$ e o buraco ligado a impureza magnética. Este acoplamento AFM depende dos efeitos de confinamento quântico, resultando em um acoplamento total FM nos pontos quânticos. O acoplamento magnético nestes pontos quânticos embebidos é de curto alcance, com uma forte interação Mn-Mn intra ponto quântico e um fraco acoplamento inter ponto quântico.

3 *Uma introdução aos isolantes topológicos*

3.1 Introdução

O progresso na física da matéria condensada é muitas vezes impulsionado pela descoberta de novos materiais que apresentam propriedades quânticas únicas, e uma classe de materiais que vem atraindo considerável atenção são os isolantes topológicos (IT)(HASAN; KANE, 2010; MOORE, 2010; QI; ZHANG, 2011).

Os IT são chamados "topológicos" porque as funções de onda que descrevem seus estados eletrônicos abrangem um espaço de Hilbert que possui topologia não trivial. Lembre-se, na mecânica quântica funções de onda são descritas por uma combinação linear de vetores orthonormais formando um conjunto de base e o espaço abstrato gerado por esta base orthonormal é chamado espaço de Hilbert. Dependendo da forma como a topologia do espaço de Hilbert se torna não trivial, pode haver diversos tipos diferentes de IT. Uma consequência importante de uma topologia não trivial associada com as funções de onda de um isolante é que, um estado de interface sem *gap* mostra necessariamente quando o isolante topológico termina fisicamente e este se torna um isolante ordinário (incluindo o vácuo). Isto acontece porque a topologia não trivial é uma característica de estados de energia com *gap*, isto é, se o *gap* de energia permanecer aberto, a topologia não mudará. Para que ocorra mudança de topologia para trivial o *gap* deve fechar na interface. Consequentemente, IT bidimensionais (2D)(figura 3.1 (a)) e tridimensionais (3D)(figura 3.1(a)) associam-se a estados de superfície e borda sem *gap*, respectivamente.

Grande parte das propriedades quânticas de IT provêm de características peculiares de estados de borda/superfície. Atualmente, pesquisas realizadas sobre IT tem se concentrado principalmente em sistemas invariantes por reversão temporal (TR - do inglês "*time-reversal*"), nestes a topologia não trivial é protegida por simetria de reversão temporal (TRS - do inglês "*time-reversal symmetry*") (HASAN; KANE, 2010; MOORE, 2010; QI; ZHANG, 2011). Nesses sistemas, estados de borda/superfície possuem dispersão de Dirac 1D e 2D, respectivamente. Estas

dispersões podem ser visualizadas nas figuras 3.1 (b) e (d). Além disso, a degenerescência de spin é levantada nos férmiuns de Dirac localizados nos estados de borda/superfície de IT invariantes por reversão temporal e seu spin é preso ao momento. Tal estado de spin é denominado polarização helicoidal de spin.

Este capítulo, tem como objetivo fornecer uma introdução sobre a teoria básica de isolantes topológicos.

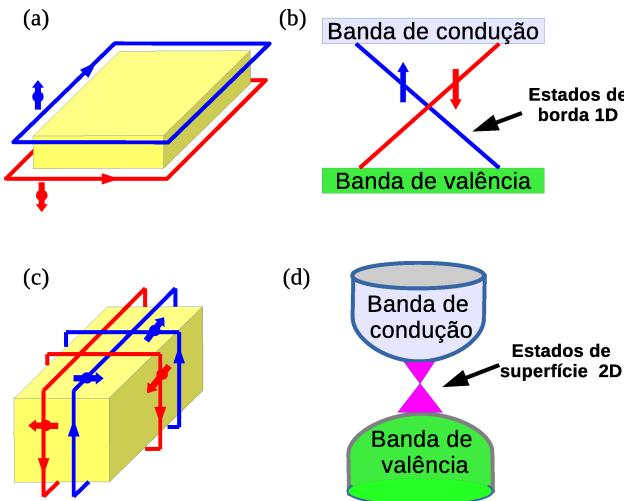


Figura 3.1: Representação esquemática no espaço real de estados topológicos de (a) bordas de um IT 2D e (b) superfície de um IT 3D. Representação esquemática da dispersão de energia de um (c) IT 2D e (d) IT 3D.

3.2 Operador reversão temporal e o teorema de Kramers

O termo reversão temporal significa reversão de movimento, logo, a função deste operador é reverter operadores relacionados com movimento, isto é, $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$.

Aqui chamaremos de Θ o operador reversão temporal. Considere

$$|\Phi\rangle \rightarrow \Theta|\Phi\rangle \quad (3.1)$$

onde $\Theta|\Phi\rangle$ é o estado após a ação deste operador. Lembre-se que, se $\Theta|\Phi\rangle$ é um autoestado de momento $|\mathbf{p}\rangle$, logo, a aplicação do operador $\Theta|\Phi\rangle$ deve resultar em $-|\mathbf{p}\rangle$ mais uma fase.

A seguir, deduziremos a propriedade fundamental do operador reversão temporal, a partir da evolução do estado $|\Phi\rangle$ utilizando a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Phi\rangle = H|\Phi\rangle, \quad (3.2)$$

em que $|\Phi\rangle$ se encontra em $t = 0$, e após um tempo infinitesimal, $t = \delta t$, o sistema deve estar em

$$|\Phi, t_0 = 0; t = \delta t\rangle = \left(1 - \frac{iH}{\hbar} \delta t\right) |\Phi\rangle, \quad (3.3)$$

o Hamiltoniano H caracteriza a evolução temporal.

Agora, ao invés de continuarmos da equação anterior, aplicaremos primeiramente o operador reversão temporal ao estado $|\Phi\rangle$ em $t=0$, e então observaremos a evolução do sistema com a influência de H . Daí, em δt tem-se

$$\left(1 - \frac{iH\delta t}{\hbar}\right) \Theta |\Phi\rangle. \quad (3.4)$$

Se o movimento possui simetria de reversão temporal, o estado precedente deve ser o mesmo que

$$\Theta |\alpha, t_0 = 0; t = -\delta t\rangle. \quad (3.5)$$

ou seja,

$$\left(1 - \frac{iH}{\hbar} \delta t\right) \Theta |\Phi\rangle = \Theta \left(1 - \frac{iH}{\hbar} (-\delta t)\right) |\Phi\rangle. \quad (3.6)$$

Para fazer sentido a evolução temporal do estado $|\Phi\rangle$ o operador Θ deve ser antiunitário. Neste caso, um operador antiunitário pode ser escrito como

$$\Theta = UK \quad (3.7)$$

onde, U é um operador unitário e K é o operador de conjugação complexa que é definido da

seguinte forma

$$K\alpha = \alpha^* K \quad (3.8)$$

α pode ser uma função ou um operador.

Agora estudaremos sistemas de spin $1/2$ com simetria de reversão temporal. Aplicando o operador Θ duas vezes este tipo de sistema volta ao seu estado original. Mas, Θ^2 não será sempre 1.

Para sistemas de spin $1/2$, tem-se:

$$\Theta\sigma_\alpha\Theta^{-1} = -\sigma_\alpha, \quad (3.9)$$

onde, σ_α ($\alpha = x, y, z$) são as matrizes de Pauli. Note que,

$$\sigma_y\sigma_x\sigma_y = -\sigma_x, \quad (3.10)$$

$$\sigma_y\sigma_y\sigma_y = +\sigma_y, \quad (3.11)$$

$$\sigma_y\sigma_z\sigma_y = -\sigma_z. \quad (3.12)$$

Sabe-se que, σ_y é puramente imaginária; e σ_x e σ_z são reais. Tem-se que, $K\sigma_y = -\sigma_y K$ e $K\sigma_{x,z} = -\sigma_{x,z} K$. Consequentemente, o operador reversão pode ser construído pela combinação de σ_y e o operador conjugação K,

$$\Theta = i\sigma_y K. \quad (3.13)$$

Sua matriz inversa é

$$\Theta^{-1} = -\Theta = -i\sigma_y K. \quad (3.14)$$

A relação $\Theta^2 = -1$ pode ser verificada.

Considere o autoestado $|\mathbf{n}, +\rangle$ de $\mathbf{S} \cdot \mathbf{n}$ com autovalor $+\frac{\hbar}{2}$,

$$|\mathbf{n}, +\rangle = e^{-iS_z\alpha/\hbar} e^{-iS_y\beta/\hbar} |+\rangle, \quad (3.15)$$

$$\Theta|\mathbf{n}, +\rangle = \Theta e^{-iS_z\alpha/\hbar} e^{-iS_y\beta/\hbar} \Theta^{-1} \Theta |+\rangle, \quad (3.16)$$

em que \mathbf{n} é caracterizado pelos ângulos polar e azimutal, α e β . Sabemos que, $\Theta S_\alpha \Theta^{-1} = -S_\alpha$ e $\Theta i \Theta^{-1} = -i$, a combinação destes dois fatos faz com que $\Theta e^{-iS_z\alpha/\hbar} \Theta^{-1} = e^{-iS_z\alpha/\hbar}$ e que $\Theta|\mathbf{n}, +\rangle$ seja necessariamente um autoestado com autovalor $-\hbar/2$. Portanto,

$$\Theta|\mathbf{n}, +\rangle = e^{-iS_z\alpha/\hbar} e^{-iS_y\beta/\hbar} \Theta |+\rangle = |\mathbf{n}, -\rangle. \quad (3.17)$$

Por outro lado,

$$|\mathbf{n}, -\rangle = e^{-iS_z\alpha\hbar} e^{-iS_y(\pi+\beta)/\hbar} |+\rangle. \quad (3.18)$$

Em geral, vimos anteriormente que o produto UK é um operador antiunitário. Comparando as equações 3.17 e 3.18 com $\Theta = UK$, notamos que K atuando em $|+\rangle$ resulta em $|+\rangle$, logo:

$$\Theta = e^{-i\pi S_y/\hbar} K = i\sigma_y K. \quad (3.19)$$

Elevando ao quadrado a equação anterior, onde a representação padrão de spin S_y é puramente imaginário. Temos,

$$\Theta \cdot \Theta = e^{\frac{-i\pi S_y}{\hbar}} (K e^{\frac{-i\pi S_y}{\hbar}} K) \quad (3.20)$$

$$= e^{-i\pi S_y \hbar} e^{i\pi S_y^*/\hbar} = e^{-i2\pi S_y/\hbar} \quad (3.21)$$

Este resultado é de fundamental importância: a atuação do operador reversão temporal duas vezes rotaciona o spin por 2π , para partículas com spin inteiro é equivalente ao operador iden-

tidade, enquanto que para partículas com spin $\frac{1}{2}$ este fator de -1. Isto, pode ser provado explicitamente da seguinte maneira:

$$\Theta^2 = -i\sigma_y i\sigma_y^* KK = -\sigma_y \sigma_y = -1. \quad (3.22)$$

Isto leva à uma importante restrição, conhecido como teorema de Kramers: para cada energia em um sistema com número ímpar de partículas com spin $\frac{1}{2}$, existem pelos menos dois estados degenerados. Isto ocorre porque se um estado não degenerado $|\Phi\rangle$ existia, então: $\Theta|\Phi\rangle = c|\Phi\rangle$, para uma constante c . Isto significa dizer que, $\Theta^2|\Phi\rangle = |c|^2|\Phi\rangle$, o qual não é permitido pois $|c|^2 \neq -1$. Para provar o teorema de Kramers considere o Hamiltoniano de Bloch invariante por simetria de reversão temporal,

$$[H, \Theta] = 0 \quad (3.23)$$

logo, para todo autoestado $|\Phi\rangle$ existe um autoestado $\Theta|\Phi\rangle$ com a mesma energia. Portanto, $E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(-\mathbf{k}, \downarrow)$.

3.3 Operador paridade

A função do operador paridade, aqui denotado por P é transformar a coordenada do sistema, ou seja, ele leva $\mathbf{x} \rightarrow -\mathbf{x}$. No entanto, nesta seção mostraremos a atuação deste operador sobre estados ao invés de sistemas de coordenadas.

Dado o estado $|\Phi\rangle$, considere um estado espacialmente invertido obtido pela aplicação do operador unitário P , como segue:

$$|\Phi\rangle \rightarrow P|\Phi\rangle$$

onde, P é um operador unitário.

Agora, exigiremos que o valor esperado de \mathbf{x} tomado com relação ao estado invertido tenha o sinal oposto ao do estado original. Ou seja,

$$\langle \Phi | P^\dagger \mathbf{x} P | \Phi \rangle = -\langle \Phi | \mathbf{x} | \Phi \rangle.$$

Isto é obtido se

$$P^\dagger \mathbf{x} P = -\mathbf{x},$$

ou

$$\mathbf{x} P = -P \mathbf{x}.$$

Lembre-se P é considerado um operador unitário, logo, \mathbf{x} e P devem anticomutar.

A seguir mostraremos como um autoestado do operador posição permanece após a atuação do operador paridade. Seja,

$$P|\mathbf{x}'\rangle = e^{i\delta} |-\mathbf{x}'\rangle, \quad (3.24)$$

onde $e^{i\delta}$ é um fator de fase (δ é real). Para provarmos a equação anterior, segue que

$$\mathbf{x} P |\mathbf{x}'\rangle = -P \mathbf{x} |\mathbf{x}'\rangle = (-\mathbf{x}') P |\mathbf{x}'\rangle.$$

Esta equação nos diz que $P|\mathbf{x}'\rangle$ é um autoestado de \mathbf{x} com autovalor $-\mathbf{x}'$, logo, este deve ser o mesmo autoestado de posição $|-\mathbf{x}'\rangle$ mais um fator de fase.

Por convenção, na equação 3.24 considere $e^{i\delta} = 1$. Daí, $P^2 |\mathbf{x}'\rangle = |\mathbf{x}'\rangle$, e assim $P^2 = 1$. Logo, pode-se notar que aplicando o operador P duas vezes o estado retornará ao seu estado inicial. Com isso, conclui-se que P é um operador unitário e Hermitiano: $P^{-1} = P^+ = P$, e seu autovalor pode ser somente +1 ou -1.

3.4 Invariante topológico Z_2

Nesta seção, mostraremos o método utilizado por Fu e Kane em 2007 (FU; KANE, 2007) para calcular o invariante topológico Z_2 de sistemas 2D e 3D. Para isto, primeiramente é necessário definirmos momento invariante por reversão temporal (TRIM - do inglês "*time-reversal invariant momenta*"). Da teoria de estruturas de bandas, tem-se:

$$E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(-\mathbf{k}, \uparrow) \quad (\text{simetria de inversão espacial}), \quad (3.25)$$

e

$$E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(-\mathbf{k}, \downarrow) \quad (\text{simetria de reversão temporal}), \quad (3.26)$$

se um sistema possui ambas as simetrias citadas acima,

$$E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(\mathbf{k}, \downarrow) \quad (3.27)$$

isto significa dizer que ocorre degenerescência de spin no mesmo ponto \mathbf{k} . Na zona de Brillouin existem certos pontos especiais onde a equação 3.27 é sempre verdadeira, estes pontos são chamados de TRIMs . A figura 3.2 é uma representação esquemática da localização de um TRIM em uma estrutura de bandas. Ainda, este momento também satisfaz a seguinte relação: $\mathbf{k} \equiv -\mathbf{k} \pmod{\mathbf{G}}$, onde \mathbf{G} é o vetor da rede recíproca. Onde, $\mathbf{k} = \frac{1}{2}(n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2)$, $n_1, n_2 = 0, 1$, \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores primitivos da rede recíproca.

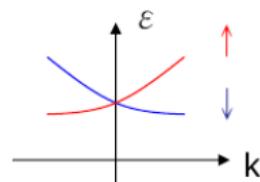


Figura 3.2: Representação esquemática da localização de um TRIM em uma estrutura de bandas.

Uma zona de Brillouin 2D quadrada está representada na figura 3.3 (a), nesta pode-se observar a existência de quatro TRIMs representados por bolas vermelhas. Agora, mostraremos como reconhecer um TRIM numa zona de Brillouin, para isto utilizaremos o ponto $(\pi, 0)$. Pri-

meiramente, devemos observar que se o ponto possui simetria de inversão espacial, ou seja, $(\pi, 0) \rightarrow (-\pi, 0)$ e se estes são separados por 2π no espaço \mathbf{k} . O teorema de Bloch afirma que pontos separados por 2π são equivalentes,

$$(\pi, 0) = (-\pi, 0) \quad (3.28)$$

portanto, $(\pi, 0)$ é um TRIM. Aqui, os quatro TRIMs são denotados por: $\mathbf{k} = \Gamma_i (i = 1, 2, 3, 4)$.

O invariante topológico Z_2 pode ser determinado para sistemas centrossimétricos. Para este tipo de sistema o Hamiltoniano de Bloch $H(\vec{k})$ satisfaz a seguinte relação: $PH(\vec{k})P^{-1} = H(-\vec{k})$, sendo P denominado operador paridade. Consequentemente, no TRIM Γ_i tem-se: $PH(\Gamma_i) = H(\Gamma_i)P$, e o autoestado $\Psi(\Gamma_i)$ no TRIM será um autoestado de P ($P\Psi(\Gamma_i) = \xi\Psi(\Gamma_i)$). Temos que, $P^2 = 1$, logo, o autovalor ξ deve ser 1 (simétrico) ou -1 (antissimétrico) (esta demonstração foi feita na seção anterior).

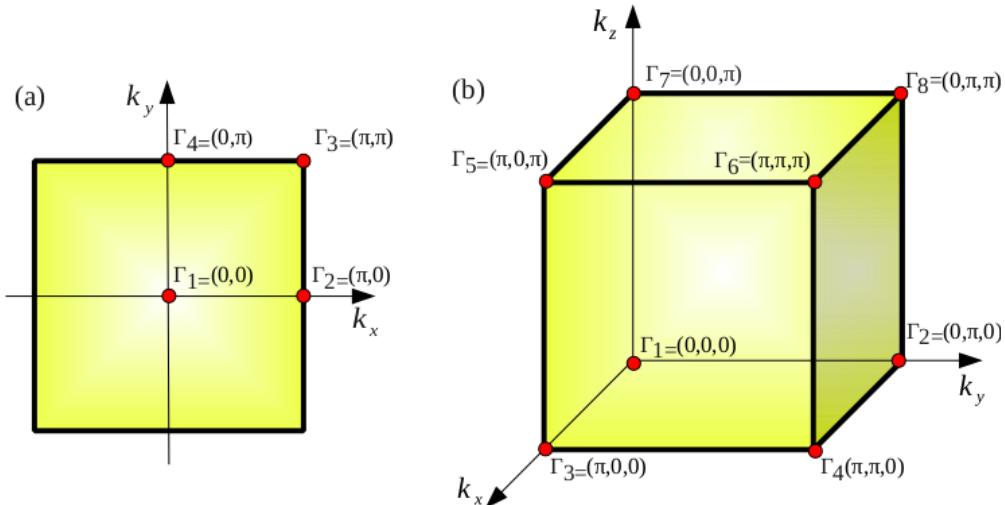


Figura 3.3: Momentos invariantes por reversão temporal (TRIMs) para uma zona de Brillouin (a) 2D e (b) 3D; esta figura exemplifica o caso de uma zona de Brillouin cúbica.

Para calcular o invariante topológico Z_2 , escolhamos agora um TRIM, $\mathbf{k} = \Gamma_i$, em seguida faça o produto das paridades dos autovalores dos pares de Kramers abaixo do nível de Fermi, daí:

$$\delta_i = \prod_{m=1}^N \xi_{2m}(\Gamma_i), \quad (3.29)$$

onde $\xi_m(\Gamma_i)$ é a paridade do autovalor do m -ésimo em $\mathbf{k} = \Gamma_i$ a partir do estado mais baixo

em energia. O $(2m-1)$ -ésimo estado e $(2m)$ -ésimo estado são os pares de Kramers e possuem a mesma paridade de autovalor, ou seja, $\xi_{2m-1}(\Gamma_i) = \xi_{2m}(\Gamma_i)$. Como resultado, o número topológico v para sistemas 2D será expresso como o produto destes índices δ_i ($i=1,2,3,4$) para os quatro TRIMs:

$$(-1)^v = \prod_{i=1}^4 \delta_i. \quad (3.30)$$

Se o resultado da expressão anterior for +1, consequentemente será $v = 0$ e o material será classificado como um isolante ordinário. Por outro lado, quando o resultado for -1 o material é classificado como um isolante topológico.

Analogamente o mesmo pode ser feito para sistemas 3D, como pode ser observado na figura 3.3 (b) uma zona de Brillouin 3D possui 8 TRIMs. Logo, o número topológico v pode ser determinado da seguinte forma:

$$(-1)^v = \prod_{i=1}^8 \delta_i. \quad (3.31)$$

onde δ_i ($i=1,2,3,4,5,6,7,8$).

Como mencionado, para utilizarmos o método acima para o cálculo do número Z_2 o sistema analisado dever ter simetria de inversão espacial, um exemplo deste tipo de sistema 2D são os filmes ultrafinos de Bi(111) (sistemas discutidos nesta tese). Portanto, o número Z_2 para este sistema pode ser obtido através do produto das paridades das funções de onda dos estados ocupados localizadas nos quatro TRIMs da zona de Brillouin, neste caso um Γ e três M 's,

$$(-1)^v = \prod_{i=1}^4 \delta_i = \delta(\Gamma)\delta(M)^3, \quad (3.32)$$

as paridades das funções de onda nos TRIMs para alguns destes filmes pode ser encontrada na referência (LIU et al., 2011).

4 *Fases topológicas em sistemas confinados de Bi*

Bismuto (Bi) é um material bastante promissor devido as suas propriedades eletrônicas. Seus elétrons possuem um grande livre caminho médio (l_e), numa escala de 100 a 250 nm à temperatura ambiente e pode chegar a milímetros à temperatura de 4K (CRONIN S. B. et al., 2002). Adicionalmente, o Bi exibe um longo comprimento de onda (Λ_c)(40 a 70 nm) (DUGGAL; RUP, 1969; GARCIA; KAO; STRONGIN, 1972), sendo este maior que uma ordem de grandeza quando comparado a outros metais. Além disso, o Bi é um semimetal com uma pequena sobreposição indireta entre as bandas de valência e condução, isto resulta numa baixa densidade de portadores n ($3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a 300 K e $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a 4 K) quando comparado a outros metais convencionais. Sua massa efetiva de elétrons m^* varia de (0,001-0,026) m_e , sendo m_e a massa do elétron livre (LIN; SUN; DRESSELHAUS, 2000). Esta pequena massa efetiva m^* facilita a observação de efeitos de tamanho quântico. Com relação ao uso do Bi em nanoestruturas, é importante salientar que as propriedades do *bulk* são radicalmente alteradas por efeitos de confinamento quântico. Isto já foi observado em estruturas menores que poucas centenas de nanômetros(OGRIN; LUTSKII; ELINSON, 1996).

O objetivo principal deste trabalho é analisar os efeitos provocados pelo confinamento quântico sobre as nanoestruturas de Bi: filmes ultrafinos (FUFs) e nanofitas. Estas estruturas são caracterizadas por estados metálicos, tornando-as melhores metais que o *bulk*. Entretanto, uma simples análise baseada na criação de ligações pendentes nestas nanoestruturas não é o suficiente para entender a ocorrência destes estados metálicos, pois tais estados podem ser encontrados sem a quebra de nenhuma ligação covalente em estruturas com direção de crescimento (111) (HOFMANN, 2006).

Para uma compreensão qualitativa da estrutura eletrônica do Bi, a inclusão da interação spin-órbita (ISO) deve ser considerada, pois esta promove a separação das bandas em certos pontos de alta simetria na zona de Brillouin.

Este capítulo será estruturado da seguinte maneira: após esta introdução, detalhamos as

propriedades do *bulk* de Bi, em seguida descrevemos as nanoestruturas de Bi (filmes ultrafinos e nanofitas) e os efeitos causados pela inclusão da ISO sobre os estados de superfície.

4.1 O *bulk* de Bi

4.1.1 Propriedades estruturais

Bismuto cristaliza com simetria romboédrica na estrutura A7, que é típico do grupo V. Sendo seu grupo espacial D_{3d}^5 e o correspondente grupo pontual D_{3d} . No *bulk* de Bi cada átomo possui três primeiros vizinhos equidistantes e três segundos vizinhos equidistantes um pouco mais afastados, sua estrutura atômica pode ser visualizada nas figura 4.1(a) e (b). Isto resulta em bicamadas (BCs) de átomos enrugadas perpendiculares a direção romboédrica [1 1 1] como pode ser observado na figura 4.1(b), onde cada átomo está ligado de forma covalente aos seus três primeiros vizinhos mais próximos. Os segundos vizinhos dos átomos de Bi estão dentro da BC adjacente, consequentemente a ligação no interior de cada BC é muito mais forte do que a ligação entre as duas BCs. Isso explica porque os cristais de Bi podem facilmente ser clivados ao longo do plano [111]. A estrutura A7 tem dois átomos por célula unitária no *bulk* que corresponde aos dois átomos nas BCs. Alternativamente, a estrutura pode ser descrita como hexagonal com seis átomos por célula unitária.

A maneira mais simples de descrever a estrutura de Bi é através da rede de Bravais romboédrica com dois átomos por célula unitária. Esta é gerada por três vetores \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 de módulo igual a a_r , sendo a_r o parâmetro de rede. Esses vetores são representados pela linha preta sólida na figura 4.2. O ângulo entre quaisquer dois desses vetores primitivos é α . A base de dois átomos é escolhida de modo a ser a origem do sistema de coordenadas que é dada por $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3) \frac{d_1}{d_1+d_2}$ como pode ser observado na figura 4.2. Desta maneira, o cristal pode ser completamente descrito por $a_r = 4,75$, $\frac{d_1}{d_2} = 0,88$ e $\alpha = 57,35$ a temperatura de 4,2 K (LIU; ALLEN, 1995; CUCKA; BARRET, 1962).

Para uma comparação mais conveniente com a rede hexagonal os vetores da rede romboédrica foram escritos utilizando parâmetros característicos do sistema hexagonal $a=4,5332$ Å. Aqui, utilizamos coordenadas cartesianas tal que o eixo binário (C_2) é x, o eixo bissetriz (C_1) é y e o eixo trigonal (C_3) é z. Os vetores que descrevem uma rede unitária romboédrica são:

$$\vec{a}_1 = \left(-\frac{1}{2}a_r, -\frac{\sqrt{3}}{6}a_r, \frac{1}{3}c \right),$$

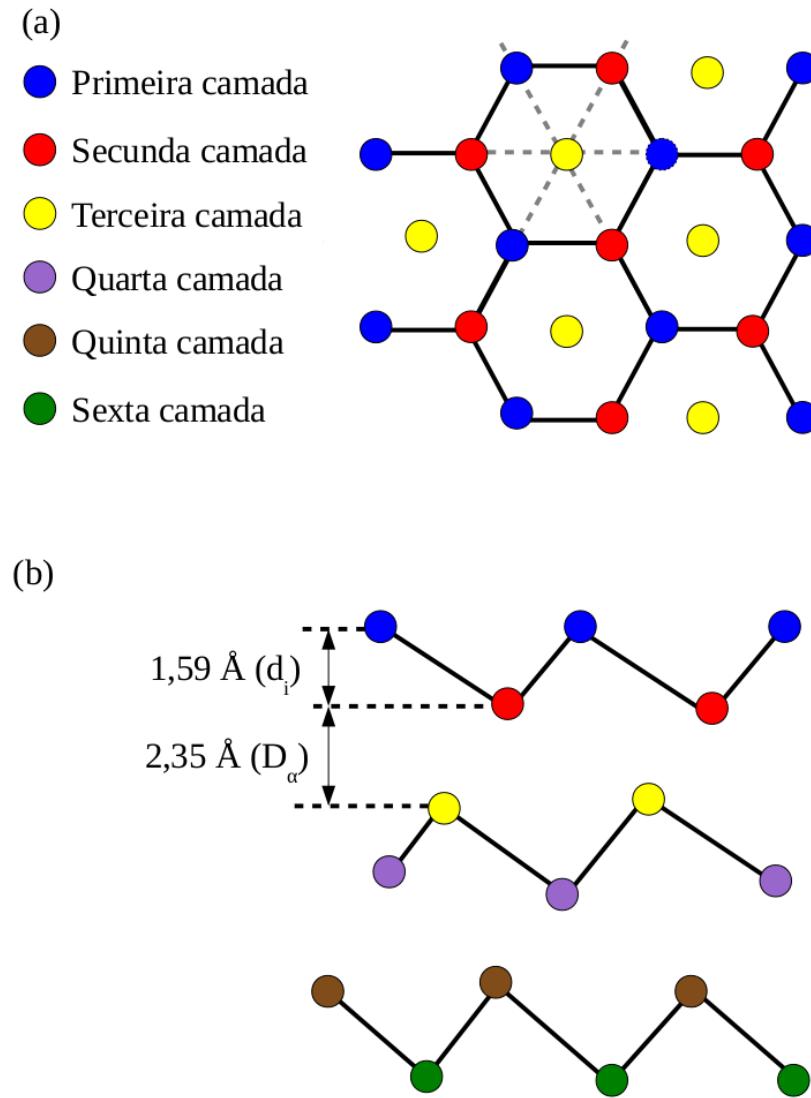


Figura 4.1: a) Vista superior do *bulk* de Bi em camadas e (b) Vista paralela a direção de crescimento do *bulk* de Bi. Os círculos em azul estão acima do plano do papel, os círculos em vermelho estão no plano do papel e os círculos em amarelo representam pontos da rede abaixo do plano do papel. Os planos espelhos estão representados pelas linhas tracejadas em cinza.

$$\vec{a}_2 = \left(\frac{1}{2}a_r, -\frac{\sqrt{3}}{6}a_r, \frac{1}{3}c \right),$$

$$\vec{a}_3 = \left(0, \frac{\sqrt{3}}{3}a_r, \frac{1}{3}c \right).$$

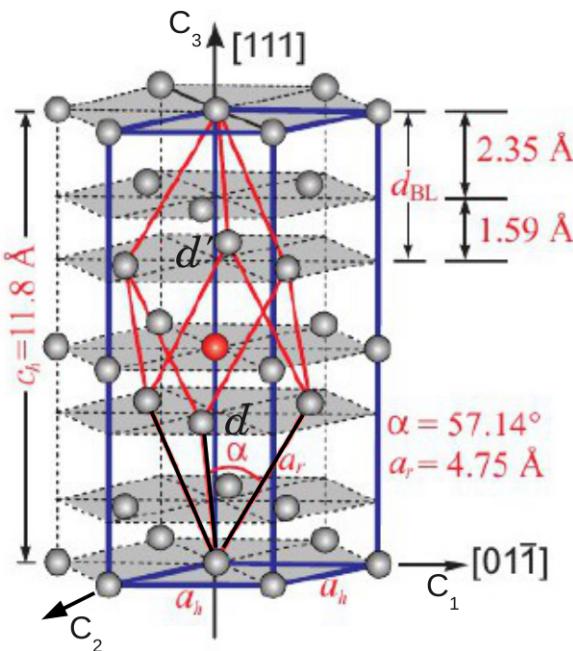


Figura 4.2: Estrutura do *bulk* de Bi. As linhas sólidas nas cores vermelha e azul representam as células unitárias romboédrica e hexagonal, respectivamente. Cinza e vermelho marcam os dois átomos na célula unitária romboédrica. Os três eixos são: bissetriz (C_1, y), binário (C_2, x) e o trigonal (C_3, z).

Estes vetores são mostrados como linhas pretas sólidas na figura 4.2.

Para a estrutura hexagonal o eixo trigonal C_3 é a escolha natural para o eixo c . A melhor escolha de definir os vetores hexagonais é de tal maneira que eles conectem os átomos, como os vetores romboédricos fazem. Isto foi feito como a combinação linear do vetores romboédricos: $\vec{a}_{h1} = \vec{a}_1 - \vec{a}_3$, $\vec{a}_{h2} = \vec{a}_2 - \vec{a}_1$ e $\vec{a}_{h3} = \vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3$. Sendo os vetores da célula unitária hexagonal representados da seguinte maneira:

$$\vec{a}_{h1} = \left(-\frac{1}{2}a_h, -\frac{\sqrt{3}}{2}a_h, 0 \right),$$

$$\vec{a}_{h2} = (a_h, 0, 0),$$

$$\vec{a}_{h3} = (0, 0, c).$$

estes vetores estão representados na figura 4.2 por linhas sólidas na cor azul.

Os elementos básicos de simetria da estrutura do Bi são: os eixos trigonal, binário e bissetriz; planos espelhos e inversão (COHEN, 1961). No sistema romboédrico o eixo (C_3) se localiza no meio dos três vetores da rede. Já no sistema hexagonal este é o eixo c . O eixo bissecutor (C_1) é perpendicular a C_3 e C_2 . Finalmente, o cristal possui simetria de inversão, um fato relevante para a análise dos efeitos de spin-órbita.

4.1.2 Propriedades eletrônicas

O semimetal Bi tem sido intensamente estudado desde a descoberta das oscilações Shubnikov-de Haas (SdH) e Haas-van Alphen (dHvA) em 1930 (SHOENBERG, 1984). Este elemento é o mais diamagnético e apresenta o maior efeito Hall dentre os sólidos (DÍAZ-SÁNCHEZ; ROMERO; GONZE, 2007), com a mais baixa condutividade térmica dentre todos os elementos, exceto o mercúrio. Como mencionado anteriormente a estrutura cristalina do Bi é romboédrica, contudo esta pode ser descrita como uma rede hexagonal.

Na figura 4.3 (a) estão representadas as estruturas de bandas do *bulk* de Bi sem e com ISO na estrutura romboédrica. Na estrutura de bandas sem ISO pode ser observado o caráter metálico do Bi, sendo sua banda de valência descrita por duas bandas de caráter s e três p separadas por um *gap* de vários elétron-volts.

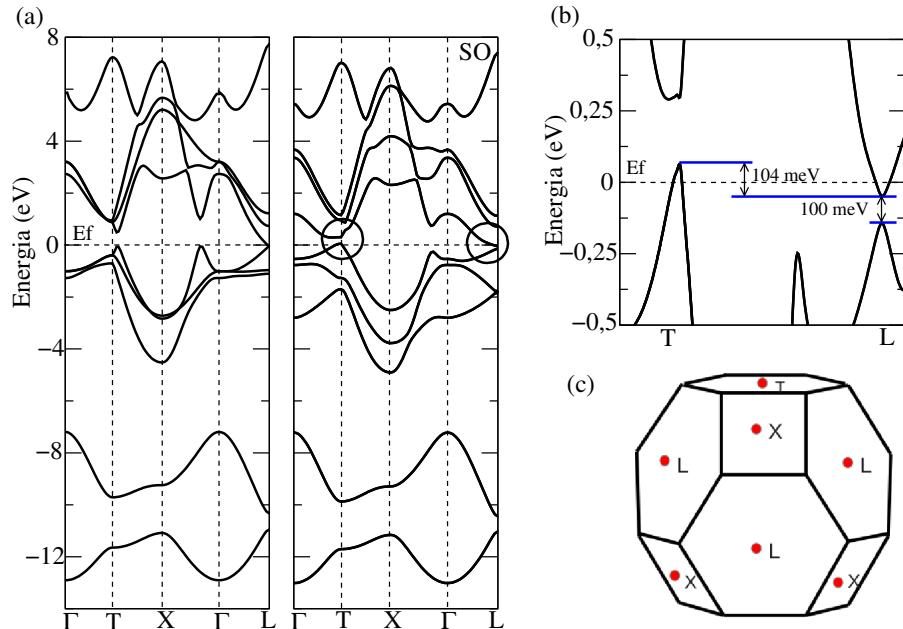


Figura 4.3: (a) Estruturas de bandas do *bulk* de Bi na estrutura romboédrica, sem e com ISO, respectivamente. Os círculos representam os pontos de alta simetria onde ocorre a sobreposição entre as bandas de valência e condução, (b) Detalhe da região onde ocorre a sobreposição entre as bandas de valência e condução no *bulk* de Bi com ISO e (c) Zona de Brillouin do *bulk* de Bi para uma estrutura romboédrica.

Os círculos nas estruturas de bandas com ISO (figura 4.3 lado direito) indicam que nos pontos de alta simetria, T e L, as bandas de valência e condução cortam o nível de Fermi criando buracos livres (bolsa de buracos) no ponto T e elétrons livres no ponto L (bolsa de elétrons). Contudo, essas bolsas são rasas, sendo a energia de Fermi igual a 58 meV e 46 meV para: elétrons e buracos, respectivamente. Com isso, nossos resultados mostram que a sobreposição entre as bandas de valência e condução é de 104 meV. Liu e Allen utilizando um modelo *tight-binding* de terceiros vizinhos mostraram que esta sobreposição é 37,8 meV (LIU; ALLEN, 1995) e Gonze et al. a partir de cálculos de primeiros princípios obtiveram um valor de 40 meV (GONZE; MICHENAUD; VIGNERON, 1990). Isto leva a uma baixa densidade de portadores de carga, $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; e uma pequena massa efetiva de portadores. Para elétrons ao longo do eixo trigonal é $m^* \approx 0,003 m_e$, onde m_e é a massa de repouso do elétron.

No Bi o acoplamento spin-órbita influencia principalmente nos níveis atômicos de caráter *p* e este é de 1,5 eV (GONZE; MICHENAUD; VIGNERON, 1990). Como pode ser observado na figura 4.3 (lado direito) a inclusão do acoplamento spin-órbita provoca um pequeno efeito sobre as duas últimas bandas. Isto já era esperado, pois o momento angular é nulo ($L=0$) para os níveis de caráter *s*. Contudo, as bandas próximas ao nível de Fermi são fortemente afetadas, pois as mesmas possuem caráter *p*.

No *bulk* de Bi a simetria de reversão temporal [$E(\vec{k}, \uparrow) = E(-\vec{k}, \downarrow)$] combinada com a simetria de inversão espacial [$E(\vec{k}, \uparrow) = E(-\vec{k}, \uparrow)$] (\uparrow e \downarrow são estados de spin) faz com que cada banda seja spin-degenerada. Nas seções seguintes, discutiremos os efeitos provocados pelo confinamento quântico sobre as nanoestruturas 2D de Bi tais como: filmes ultrafinos e nanofitas.

4.2 Filmes ultrafinos de Bi(111)

Recentemente, Murakami em 2006 (MURAKAMI, 2006) previu que o filme de uma única bicamada (BC) de Bi(111) seria um estado Hall quântico de spin (MURAKAMI, 2006) e especulou que os filmes ultrafinos (FUFs) de Bi(111) com múltiplas BCs exibiam oscilação par-ímpar de trivialidade topológica com a espessura do filme (MURAKAMI, 2006), estes FUFs são constituídos por múltiplas BCs empilhadas com nenhum ou muito fraco acoplamento interbicamadas (FU; KANE; MELE, 2007). Tais FUFs de Bi(111) são caracterizadas por proeminentes estados de superfície que predominam na densidade de estados em torno do nível de Fermi. Empregando cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) investigamos as propriedades estruturais, eletrônicas e topológicas dos FUFs de Bi(111) com o número de BCs variando de um a onze. Todas as estruturas foram analisadas com e sem efeitos de relaxação.

4.2.1 Propriedades estruturais

Neste trabalho, simulamos os FUFs de Bi na direção de crescimento (111), sendo este plano o de clivagem natural do cristal de Bi e a direção preferencial de crescimento epitaxial(NAGAO et al., 2004). Aqui, a indexação romboédrica foi utilizada para especificar os FUFs.

Os FUFs de Bi(111) são caracterizados por pacotes de camadas hexagonais organizadas na forma de BCs, as ligações entre os primeiros vizinhos formam uma rede do tipo "favo de mel" enrugada como pode ser observado na figura 4.1(a), em que os estados de superfície se localizam principalmente na camada superior. Estruturalmente, essas BCs são estáveis com uma forte ligação intrabicasada, enquanto as ligações interbicasadas são muito mais fracas (MÖNIG et al., 2005; AST; HöCHST, 2003).

A figura 4.1 (a) é uma representação esquemática de uma única BC de Bi(111). A partir dela, observamos que esta possui um eixo rotacional de ordem 3 (perpendicular ao plano do papel) e três planos espelhos podem ser identificados (em linhas tracejadas cinza). Isto corresponde ao grupo pontual C_{3v} . Além disso, a BC possui centro de simetria C_i , combinando essas duas simetrias de grupo, temos $D_{3d} = C_{3v} \otimes C_i$. Com isso, as BCs pertencem ao mesmo grupo pontual do *bulk*.

A vista lateral (perpendicular aos planos espelhos) de três BCs de Bi está representada na figura 4.1(b). Como pode ser observado nesta, cada átomo possui três primeiros vizinhos equidistantes e três segundos vizinhos equidistantes um pouco mais afastados, originando BCs de átomos enrugadas, em que cada átomo está ligado de forma covalente aos seus três primeiros vizinhos mais próximos. Os segundos vizinhos dos átomos de Bi estão dentro da BC adjacente , logo, a ligação no interior de cada BC é muito mais forte do que a ligação entre duas BCs. Esta informação já havia sido mencionada na introdução para o *bulk* de Bi.

Na tabela 4.1, estão representadas as duas primeiras distâncias intra e interbicasadas (d_i e D_α) dos FUFs otimizados, *bulk* não otimizado (referido por *bulk* n-otimizado na tabela 4.1) e otimizado (referido por *bulk* otimizado na tabela 2.1) de Bi, os subíndices i e α correspondem as camadas e BCs, respectivamente. Para os FUFs, nossos resultados mostram que com o aumento do número de BCs as distâncias d_1 e d_2 tendem ao valor obtido para o *bulk* otimizado que é de 1,638 Å e a distância interbicasada D_2 se torna ligeiramente menor que D_1 ($\sim 10^{-3}$ Å), este fato já havia sido observado experimentalmente por Mönig *et al.* (MÖNIG et al., 2005).

Tabela 4.1: Parâmetros estruturais dos FUFs otimizados, *bulk* não otimizado e otimizado de Bi. Nos FUFs o número de BCs varia de um a seis e nove a onze. Sendo, d_i a distância intrabircamada e D_α a distância interbircamada, os subíndices i e α correspondem ao número da camada e BC, respectivamente. As distâncias são dadas em angstroms (\AA).

	Distâncias (\AA)			
	d_1	d_2	D_1	D_2
<i>bulk</i> n-otimizado	1,590	1,590	2,342	2,342
<i>bulk</i> otimizado	1,638	1,638	2,342	2,342
1 BC	1,740	-	-	-
2 BCs	1,704	1,704	2,857	-
3 BCs	1,689	1,687	2,658	2,658
4 BCs	1,678	1,678	2,620	2,535
6 BCs	1,664	1,665	2,610	2,514
9 BCs	1,657	1,656	2,560	2,477
10 BCs	1,653	1,653	2,558	2,470
11 BCs	1,649	1,653	2,550	2,475

4.2.2 Propriedades eletrônicas

Nesta seção, analisamos as propriedades eletrônicas de BCs de Bi(111) bem como suas texturas de spin. Nosso objetivo é entender os estados eletrônicos de superfície próximos ao nível de Fermi, que dependendo da espessura do filme este pode ser semicondutor, metálico ou semimetálico, e adicionalmente topologicamente trivial ou não trivial. Tais propriedades foram analisadas com o número de BCs variando de um a onze.

Primeiramente, analisamos as propriedades de uma única BC de Bi. Na figura 4.4 (a) e (b) estão representadas as estruturas de bandas para este sistema com os seguintes parâmetros de rede: $a = 4,33 \text{ \AA}$ (obtido via cálculo de primeiros princípios) e $a = 4,5332 \text{ \AA}$ (experimental), respectivamente. Os cálculos com e sem inclusão de ISO estão representados nas cores vermelha e preta, respectivamente. Na BC otimizada, figura 4.4 (a), a ISO provoca uma diminuição do *gap* de energia, contudo o caráter isolante é mantido. Para a BC não otimizada, figura 4.4 (b), a inclusão da ISO também diminui o *gap*, transformando o caráter desta de isolante para um semicondutor de *gap* nulo, em que as bandas de condução e valência se tocam no nível de Fermi com dispersões parabólicas. Isto é o oposto ao ocorrido no *bulk*, onde o cálculo sem ISO leva a um comportamento metálico e a sua inclusão leva a uma estrutura eletrônica semimetálica.

Para delinear a topologia da banda de uma única BC Huang *et al.* (HUANG et al., 2013) determinou o invariante topológico Z_2 deste sistema com a variação do parâmetro de rede, a partir da análise da paridade das função de onda de estados ocupados nos momentos invariantes por reversão temporal (este método foi mostrado com detalhes no capítulo anterior). As paridades

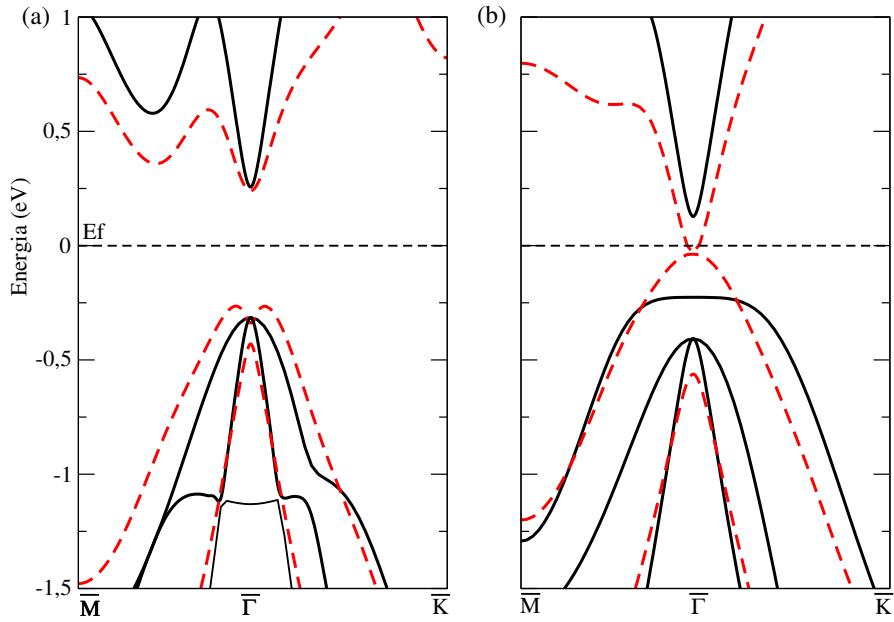


Figura 4.4: Estruturas de bandas para uma única BC de Bi (a) otimizada e (b) não otimizada. Os cálculos sem e com ISO estão representados nas cores preta e vermelha (linha tracejada), respectivamente.

obtidas dos autovalores abaixo do nível de Fermi nos pontos $\bar{\Gamma}$ e \bar{M} independente do parâmetro de rede foram: + - + e + - -, começando do nível mais baixo em energia ao mais alto. Com isso, o correspondente produto dos autovalores das paridades dos níveis ocupados de valência nos pontos $\bar{\Gamma}$ e \bar{M} são -1 e 1, respectivamente. Isto leva a um $Z_2=1$ para o invariante topológico. Em suma, a análise das paridades indica que uma única BC de Bi é um estado topológico não trivial para todas as tensões consideradas, desde que o sistema seja enrugado. Logo, quando $a = 4,33 \text{ \AA}$ esta é classificada como um isolante topológico e para $a = 4,5332 \text{ \AA}$ esta é considerada um semicondutor topológico de gap nulo.

Para os FUFs não otimizados de Bi com 2 a 6 BCs (ver figura 4.5 (a)-(e)) e para os FUFs otimizados com 2 a 5 BCs (ver figura 4.6 (a)-(d)) o cálculo relativístico escalar resulta num comportamento metálico no ponto $\bar{\Gamma}$ e a inclusão do acoplamento spin-órbita leva a um comportamento semimetalico ocasionando uma sobreposição entre as bandas de valência e condução nos pontos $\bar{\Gamma}$ e \bar{M} . Já para os FUFs não otimizados com 9 a 11 BCs (para os FUFs otimizados com 6 e 9 a 11 BCs) a ISO mantém o mesmo caráter semitálico desses filmes, como pode ser observado nas figuras 4.5 (f)-(h) e 4.6 (e)-(h), respectivamente.

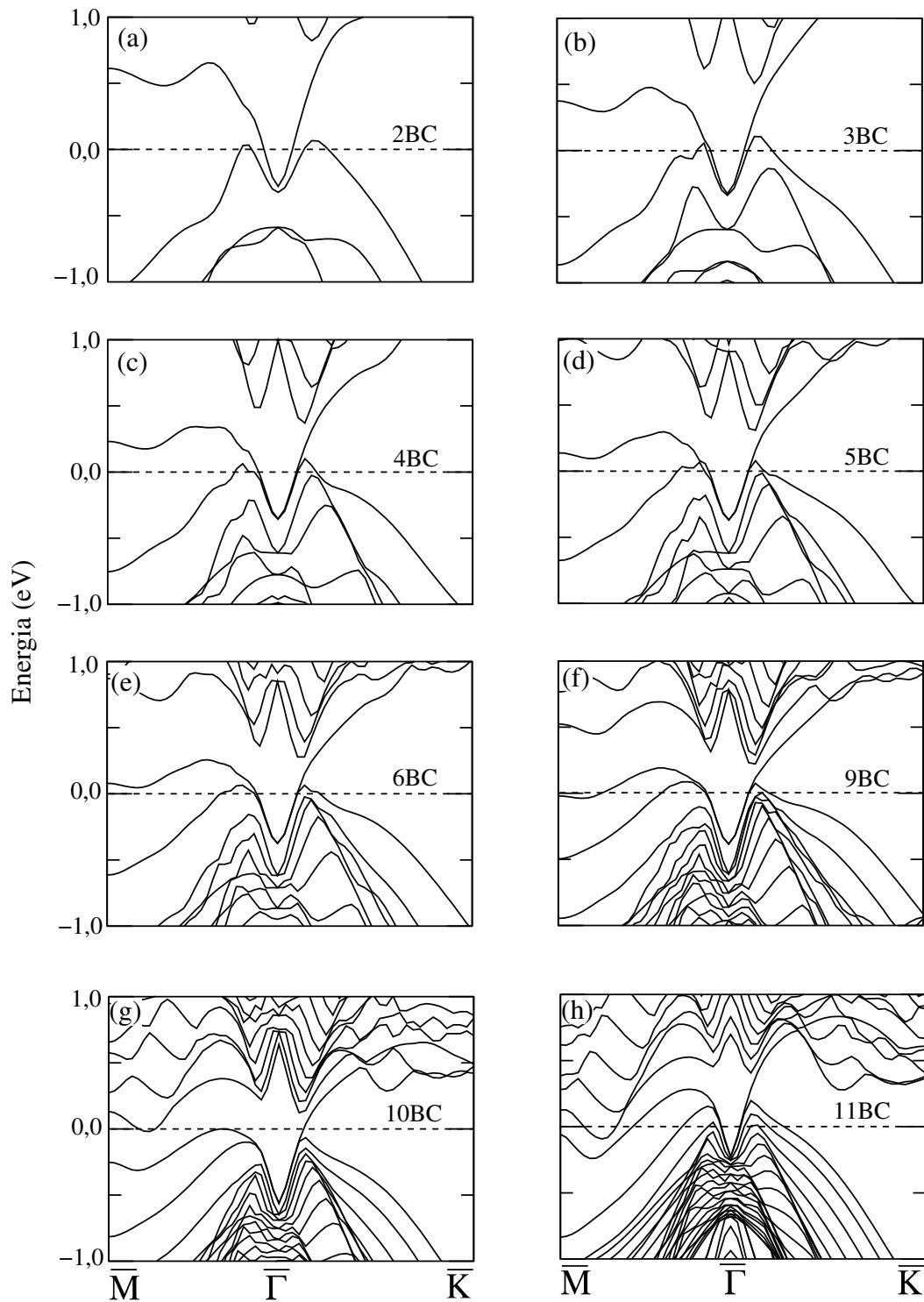


Figura 4.5: Estrutura de bandas sem ISO dos FUFs de Bi(111) não otimizados, variando de 2 a 6 e 9 a 11 o número de BCs. A linha tracejada representa o nível de Fermi.

Como pode ser observado nas estruturas de bandas do *bulk* de Bi com e sem ISO (ver figura 4.3(a)), estas possuem no ponto $\bar{\Gamma}$ um *gap* de energia em torno do nível de Fermi. Neste mesmo ponto, nos FUFs ocorre o aparecimento de estados de superfície spin-polarizados com dispersão linear na forma de um cone como pode ser observado nas figuras 4.7 e 4.8, analogamente a

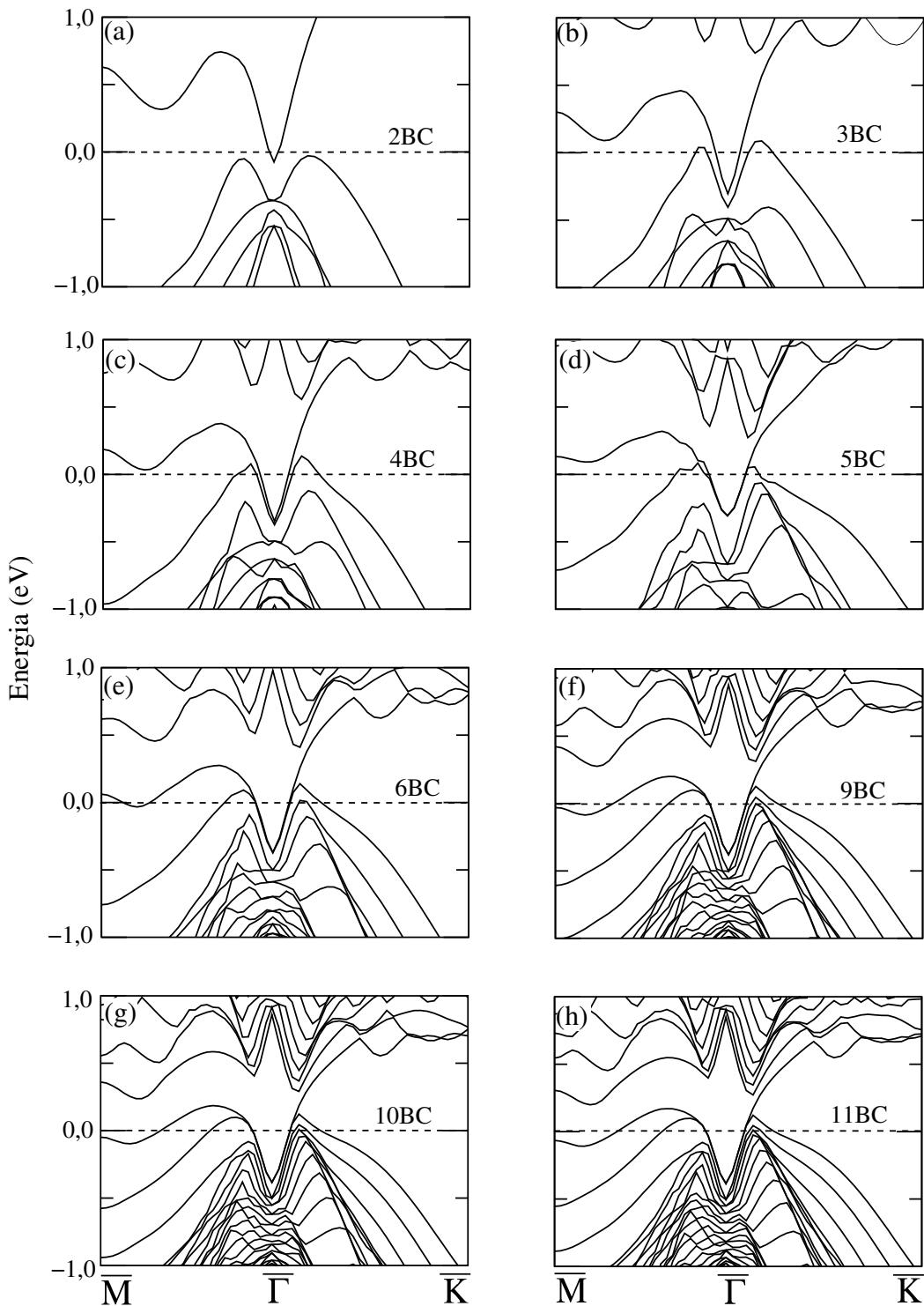


Figura 4.6: Estrutura de bandas sem ISO dos FUFs de Bi(111) otimizados, variando de 2 a 6 e 9 a 11 o número de BCs. A linha tracejada representa o nível de Fermi.

superfície de um IT 3D. A textura de spin desses estados de superfície foram determinadas através da equação

$$P_n = (\vec{k}) = \langle u_{n,\vec{k}}^\sigma | \vec{\sigma} | u_{n,\vec{k}}^\sigma \rangle \quad (4.1)$$

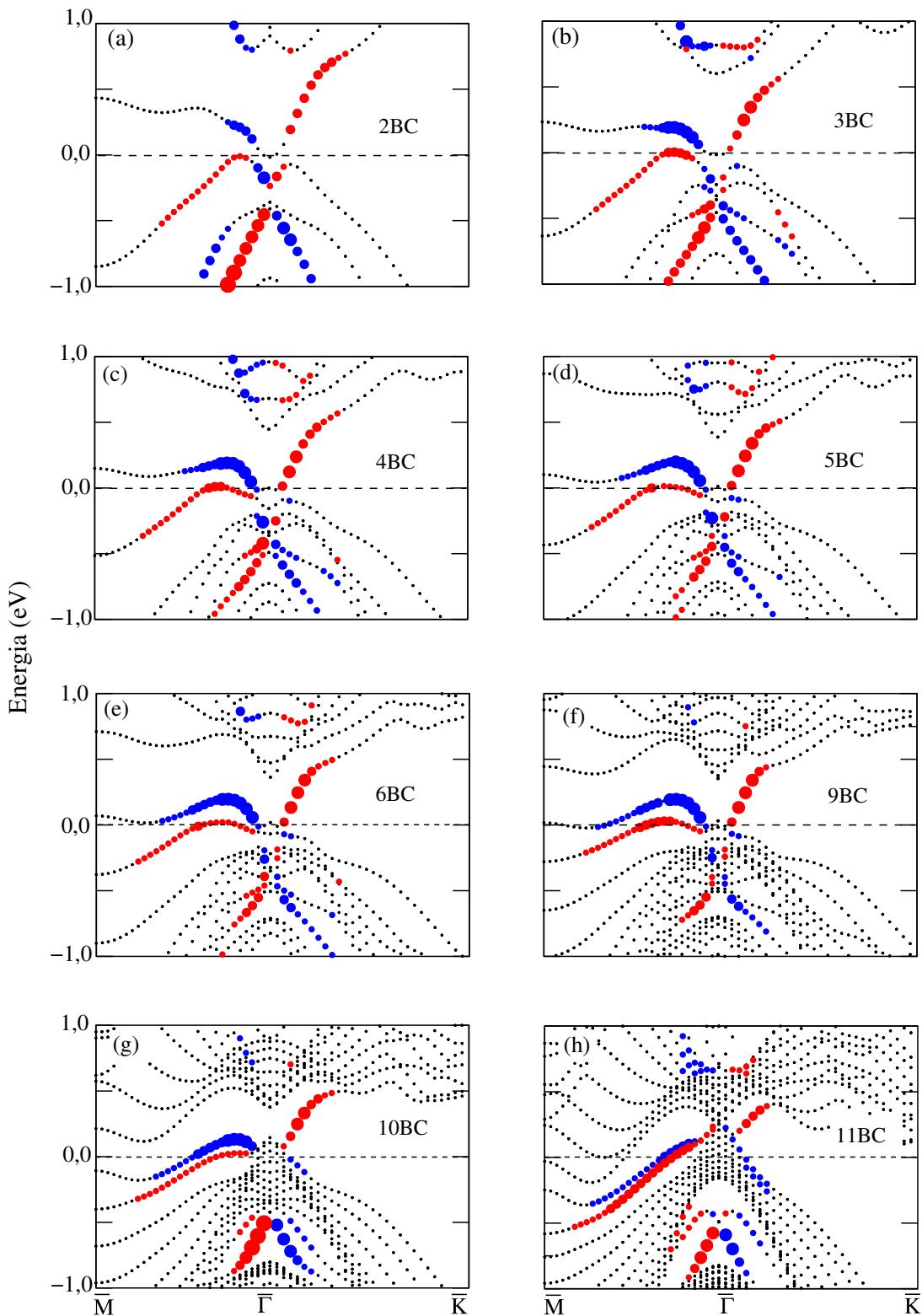


Figura 4.7: (a)-(h) Estruturas de bandas com textura de spin dos FUFs de Bi não otimizados variando de 2 a 6 e 9 a 11 o número de BCs. As bolas azuis e vermelhas representam a polarização *up* e *down*, respectivamente. A linha tracejada representa o nível de Fermi.

em que, $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ é o vetor das matrizes de Pauli.

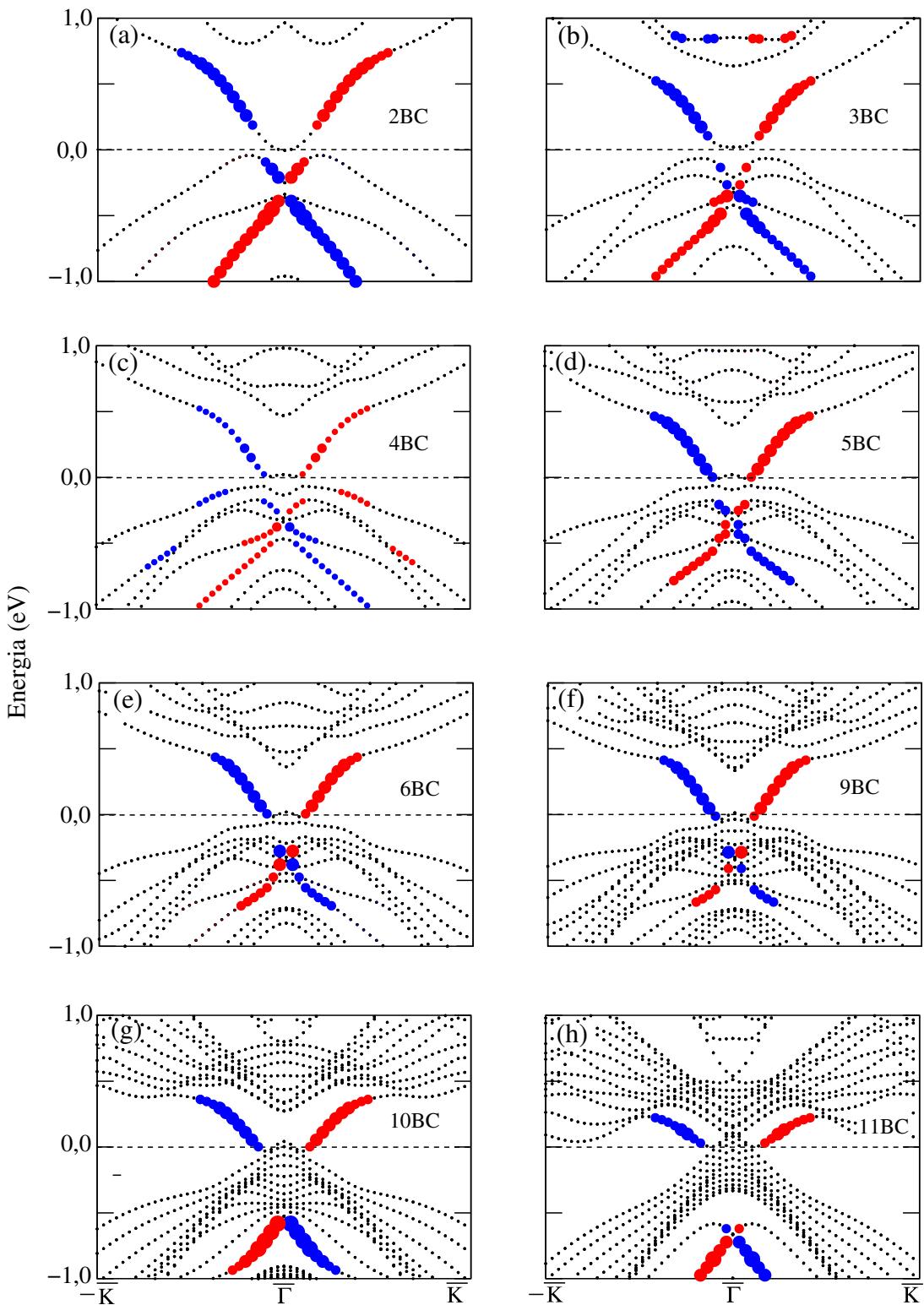


Figura 4.8: (a)-(h) Estruturas de bandas com textura de spin dos FUFs de Bi não otimizados, variando 2 a 6 e 9 a 11 o número de BCs. As bolas azuis e vermelhas representam a polarização *up* e *down*, respectivamente. A linha tracejada representa o nível de Fermi.

Na figura 4.9, mostramos uma superfície de energia constante para os estados de Dirac ocupados (linha roxa) e vazios (linha verde) de 2BCs. Esta superfície para elétrons exibe uma forma

similar à um floco de neve e os buracos uma forma circular. Este comportamento para estados de Dirac é bastante parecido aos estados de superfície do Bi_2Te_3 (CHEN et al., 2009) um IT 3D. Aqui, também foram determinadas as velocidades de Fermi como função do empilhamento do número de BCs de Bi. Para elétrons varia de $3,29 \times 10^5$ m/s para 2BCs a $1,83 \times 10^5$ para 9BCs de Bi, isto é, com o aumento da espessura do FUF de Bi ocorre uma diminuição da velocidade de Fermi. Para buracos a velocidade de Fermi fica em torno de $4,0 \times 10^5$ m/s, sendo esta maior ao longo da direção $\bar{\Gamma}-\bar{M}$. Esses resultados novamente são bastante similares aos encontrados para Bi_2Te_3 (CHEN et al., 2009).

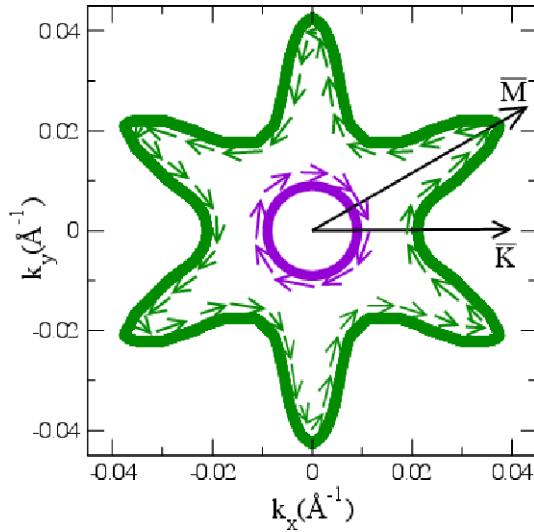


Figura 4.9: Superfície de energia constante no espaço recíproco para estados de Dirac ocupados (linha roxa) feita em $E_F-0,5$ eV e estados vazios na $E_F+0,5$ (linha verde). As flechas indicam a helicidade do spin.

No *bulk* de Bi a ISO não leva a nenhuma inversão de banda, com isso nenhuma transição topológica de fase é observada. Por outro lado, mostramos que os FUFs de Bi apresentam estados topológicos de superfície protegidos. Logo, com o aumento do número de BCs tendendo ao *bulk*, é esperado que para um certo número de BCs essa fase topológica seja totalmente suprimida como mostrado nas figuras, 4.7(h) e 4.8 (h). A razão desta transição de fase pode ser entendida através da análise das estruturas de bandas como função do empilhamento das BCs.

A figura 4.10 é um diagrama de estruturas bandas baseado em nossos cálculos de primeiros princípios para 1, 6, 10 BCs e o *bulk* de Bi. O topo da banda de valência, assim como o fundo da banda de condução para os FUFs de Bi ocorre no ponto $\bar{\Gamma}$ o mesmo foi observado por Murakami *et al.*(WADA et al., 2011). Com o aumento do empilhamento do número de BCs de Bi, como mostrando na figura 4.10, o ponto \bar{M} desce, enquanto o ponto T sobe. Para os FUFs com 10 BCs, ocorre a mudança do topo de valência do ponto $\bar{\Gamma}$ para T e o ponto \bar{M} se aproxima do nível de Fermi. Para os FUFs com mais de 10 BCs, o topo da banda de valência se localiza no ponto

T e o fundo da banda de condução no ponto \bar{M} , recuperando a mesma ordem do *bulk*, onde o ponto \bar{M} é a projeção do ponto L no *bulk*. Desta forma, para empilhamentos com 11BCs ou mais, uma transição topológica de fase para trivial é observada, pois a paridade da função de onda valência do *bulk* é recuperada. É interessante notar que o sistema precisa ser confinado, de modo a provocar um *gap*, com isso uma inversão de banda ocorre fazendo um sistema confinado 2D ser classificado como um IT 3D.

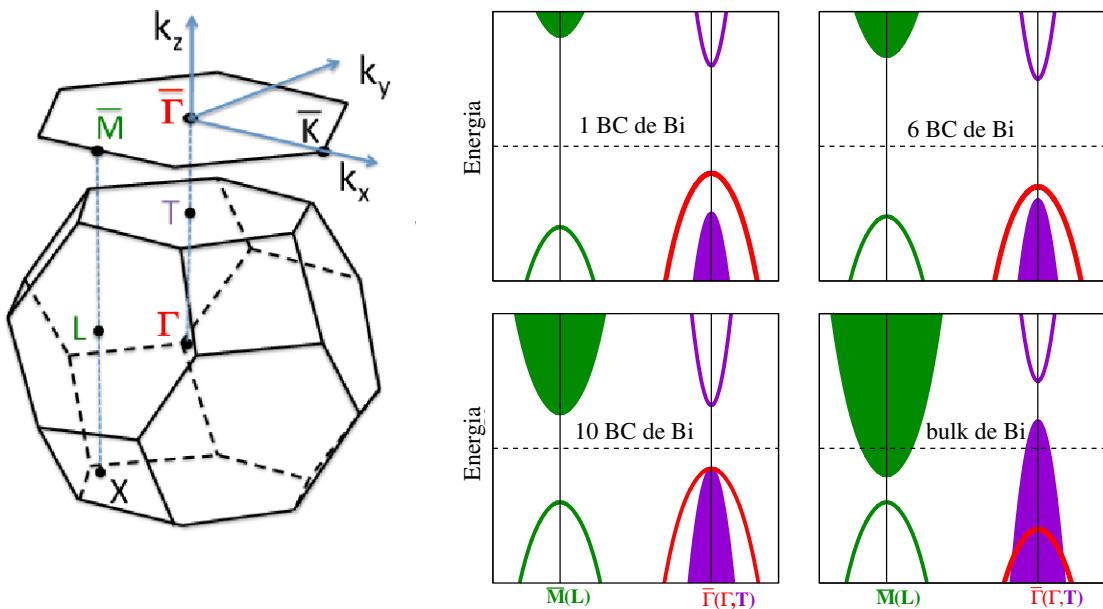


Figura 4.10: (À esquerda) Zona de Brillouin do *bulk* de Bi e sua projeção sobre superfície (111). (À esquerda) Diagrama da estrutura de banda como função do empilhamento das BCs de Bi. O ponto \bar{M} (projeção do ponto L no *bulk*) e o ponto T são os únicos que sofrem fortes efeitos de confinamento quântico.

4.2.3 Conclusões

Resumidamente, mostramos que uma única BC de Bi é um IT 2D com condução topológica 1D, enquanto que poucas BCs de Bi é um IT 3D com estados de Dirac sobre a superfície e condução topológica 2D.

Com o aumento da espessura do filme observamos que ocorre uma aproximação entre os estados topológicos de superfície no ponto \bar{M} (ver figura 4.7), em torno do nível de Fermi. Contudo, essa aproximação ocorre até que as dispersões desses estados spin-polarizados sejam praticamente lineares. No ponto $\bar{\Gamma}$, notamos o desaparecimento desses estados próximos ao nível de Fermi, suprimindo totalmente o cone de Dirac a partir de 11 BCs. Esse comportamento ocorre principalmente devido à diminuição do confinamento quântico, que é um fator primordial para a classificação topológica dessas estruturas como um IT 3D.

Contudo, simplesmente a existência de estados de superfície spin-polarizados na forma de um cone nas estruturas de bandas não é condição suficiente para classificá-las como um IT 3D. Com isso, propusemos um modelo de baixa energia para explicar a particular textura de spin destes FUFs de Bi. Este modelo baseia-se num formalismo teórico para demonstrar que um IT 3D pode ser construído artificialmente a partir do empilhamento de BCs com acoplamento spin-órbita tipo *Rashba* opostos em camadas adjacentes. Um modelo semelhante foi utilizado por Das e Balatsky (DAS; BALATSKY, 2013) para modelar polímeros ferroelétricos e superredes de $O_3/La_{1-x}Sr_xMnO_3$. Este modelo foi explicado com mais detalhes no capítulo 5. Na próxima seção, utilizando este formalismo juntamente com parâmetros obtidos via primeiros princípios construímos um hamiltoniano efetivo de modo a entender a transição topológica que ocorre nesses FUFs com o número de BCs.

4.3 Nanofitas de Bi(111)

Os isolantes topológicos (IT) são uma recém-descoberta classe de materiais com ordem topológica (BERNEVIG; HUGHES; ZHANG, 2006; KÖNIG et al., 2007; FU; KANE, 2007; HASAN; KANE, 2010) que vem atraindo bastante atenção nos últimos anos. Estes são caracterizados por proeminentes estados metálicos de superfície (IT 3D) ou de borda (IT 2D). Nesses canais, elétrons com spin opostos fluem em direções opostas. Com isso, o transporte de spin pode ser mais vantajoso em IT 2D, pois nestas estruturas os elétrons podem se mover somente ao longo de duas direções. Contudo, apenas os poços quânticos de HgTe/CdTe foram teoricamente previstos(BERNEVIG; HUGHES; ZHANG, 2006) e experimentalmente demonstrados(KÖNIG et al., 2007) ser um estado Hall quântico de spin.

Recentemente, outros IT 2D têm sido propostos, e um sistema que vem se destacando são as nanofitas de Bi(111) com bordas *zigzag*(ZBNRs) (WADA et al., 2011; YANG et al., 2012), este tipo de sistema é utilizado na fabricação de dispositivos integrados. O uso das nanofitas também constitui-se em um meio de abrir o *gap* no sistema por meio do confinamento. Em geral, as ligações pendentes dos átomos de bismuto das bordas são saturadas com hidrogênio. A nanofita pode apresentar bordas de diferentes formatos, sendo compostos por bordas de formato *zigzag* ou *armchair* 4.11. A forma da borda pode afetar drasticamente suas propriedades eletrônicas e topológicas.

Nesta tese, utilizando cálculos de primeiros princípios mostramos que os estados helicoidais das ZBNRs podem ser ajustados pela modificação química das bordas via adsorção de hidrogênio. Esta modificação química remove estados triviais de borda restabelecendo a dispersão de

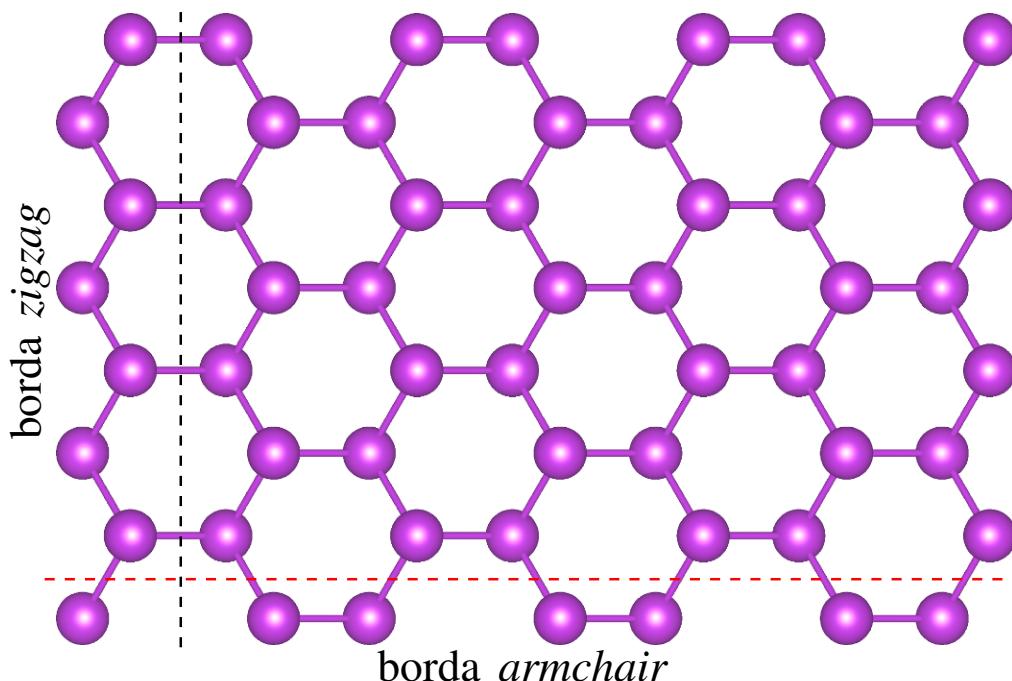


Figura 4.11: Folha de Bi(111). As linhas preta (tracejada) e vermelha indicam onde será cortada a folha de Bi(111) para obtenção das nanofitas e o tipo de borda.

Dirac para estados não triviais.

4.3.1 Propriedades estruturais

Para investigar as propriedades de bordas de nanofitas de Bi(111), estudamos cinco tipos de estruturas com as respectivas células unitárias: 10 átomos ($13,2 \text{ \AA}$) ver figura 4.12, 14 átomos ($20,1 \text{ \AA}$), 18 átomos ($30,0 \text{ \AA}$), 22 átomos ($36,7 \text{ \AA}$) e 54 átomos ($99,5 \text{ \AA}$). As células tem periodicidade a na direção y , onde $a=4.5332 \text{ \AA}$. Todas as ZBNRs foram analisadas com e sem saturação de hidrogênios, e somente a relaxação destes foi permitida para otimização das estruturas. A figura 4.12 é a vista superior da ZBNR de largura $13,2 \text{ \AA}$, analogamente a folha de Bi(111) esta possui uma rede do tipo "favo de mel" bipartida com subredes A e B com diferentes alturas.

4.3.2 Propriedades eletrônicas

Na figura 4.13 estão representadas as estruturas de bandas com ISO das ZBNRs não saturadas. Nossos resultados mostram que, os estados de borda se encontram em torno do nível de Fermi dentro do *gap* do *bulk*, sendo estes spin-degenerados devido as simetrias de reversão temporal e inversão. Nestas estruturas, os estados de borda não possuem dispersão linear próximo ao ponto Γ , em contraste com o modelo de Kane-Mele para o efeito quântico de spin Hall (KANE; MELE, 2005). Contudo, tais estados de borda podem ser modificados via adsor-

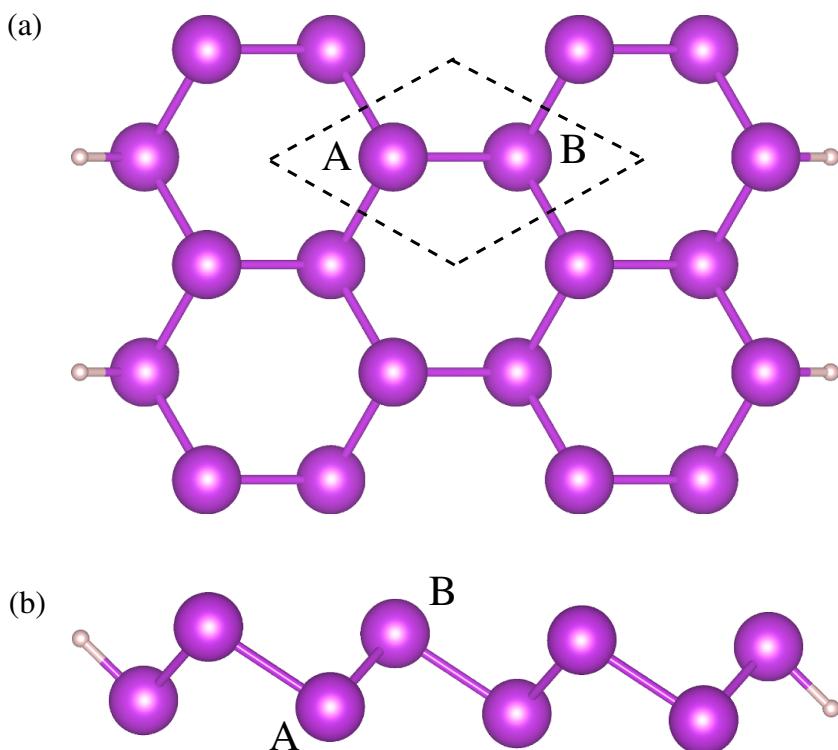


Figura 4.12: Estrutura atômica da nanofita zigzag de Bi(111) com 10 átomos (a) vista superior e (b) vista lateral. A célula primitiva de superfície de Bi(111) está representada em linhas tracejadas. A terminação das bordas mostrada nesta figura é a estrutura mais estável para adsorção do hidrogênio. As bolas em purpura e branco representam os átomos de Bi e H, respectivamente.

ção química de hidrogênios (Hs), recentemente o mesmo foi feito para as nanofitas de grafeno (KAN ZHENYU LI; HOU, 2008; ZHANG et al., 2013). Logo, a adsorção de hidrogênios em ZBNRs deve ser analisada. A adsorção de hidrogênios deve ocorrer nos extremos das nanofitas, isto é, este tipo de estruturas possuem menor energia de adsorção, comparadas com estruturas que tem hidrogênios adsorvidos no plano basal. A função dos átomos adsorvidos, nestas estruturas é restaurar as ligações pendentes (do inglês "*dangling bonds*") dos átomos de Bi da borda.

A figura 4.14 mostra as estruturas de bandas das ZBNRs após a saturação com H's. Após a funcionalização das nanofitas, ocorre o aparecimento de estados de borda spin-polarizados no centro da zona de *Brillouin*, o mesmo é observado para os poços quânticos de HgTe/CdTe (WADA et al., 2011). Resumidamente, o ponto de Dirac é movido da fronteira da zona de Brillouin para o centro, ocasionando o aumento da velocidade de Fermi (v_F) por mais de uma ordem de grandeza (WANG; CHEN; LIU, 2014), 8×10^5 . Consequentemente, a modificação química das bordas é uma poderosa ferramenta para controle da v_F em IT 2D.

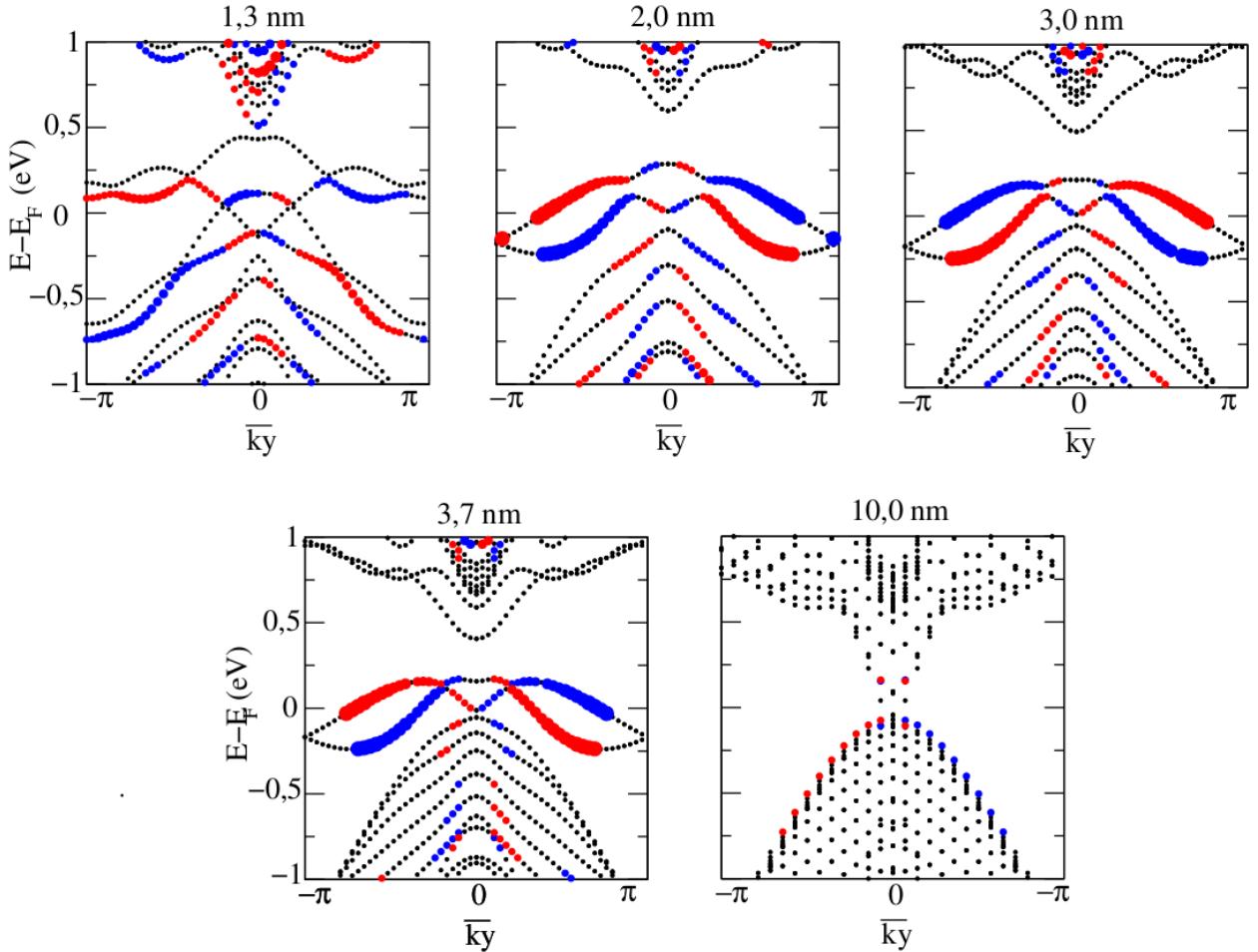


Figura 4.13: Estruturas de bandas com SO das ZBNRs não saturadas. A largura das nanofitas variam de 1,3 a 10,0 nm. As bolas azuis e vermelhas representam a polarização de spin *up* e *down*, respectivamente. $\bar{k}_y \equiv k_y a$.

4.3.3 Conclusões

Em conclusão, nossos resultados mostram que algumas propriedades importantes dos estados de borda deste IT 2D podem ser significativamente alteradas através da adsorção de Hs nas bordas das ZBNRs. Mais notavelmente, a velocidade de Fermi é aumentada em até 1 ordem de magnitude, tornando-se comparável ao maior valor encontrado para o grafeno. Além disso, as texturas de spin dos estados da borda são significativamente modificadas.

Este trabalho é bastante útil para um melhor entendimento das propriedades básicas de estados topológicos de borda relacionadas às condições de contorno da borda. Tais propriedades como velocidade de Fermi e textura de spin têm importantes aplicações em dispositivos spin-trônicos baseados em IT.

Este trabalho é bastante útil para um melhor entendimento das propriedades básicas de estados topológicos de borda relacionadas às condições de contorno da borda. Tais propriedades

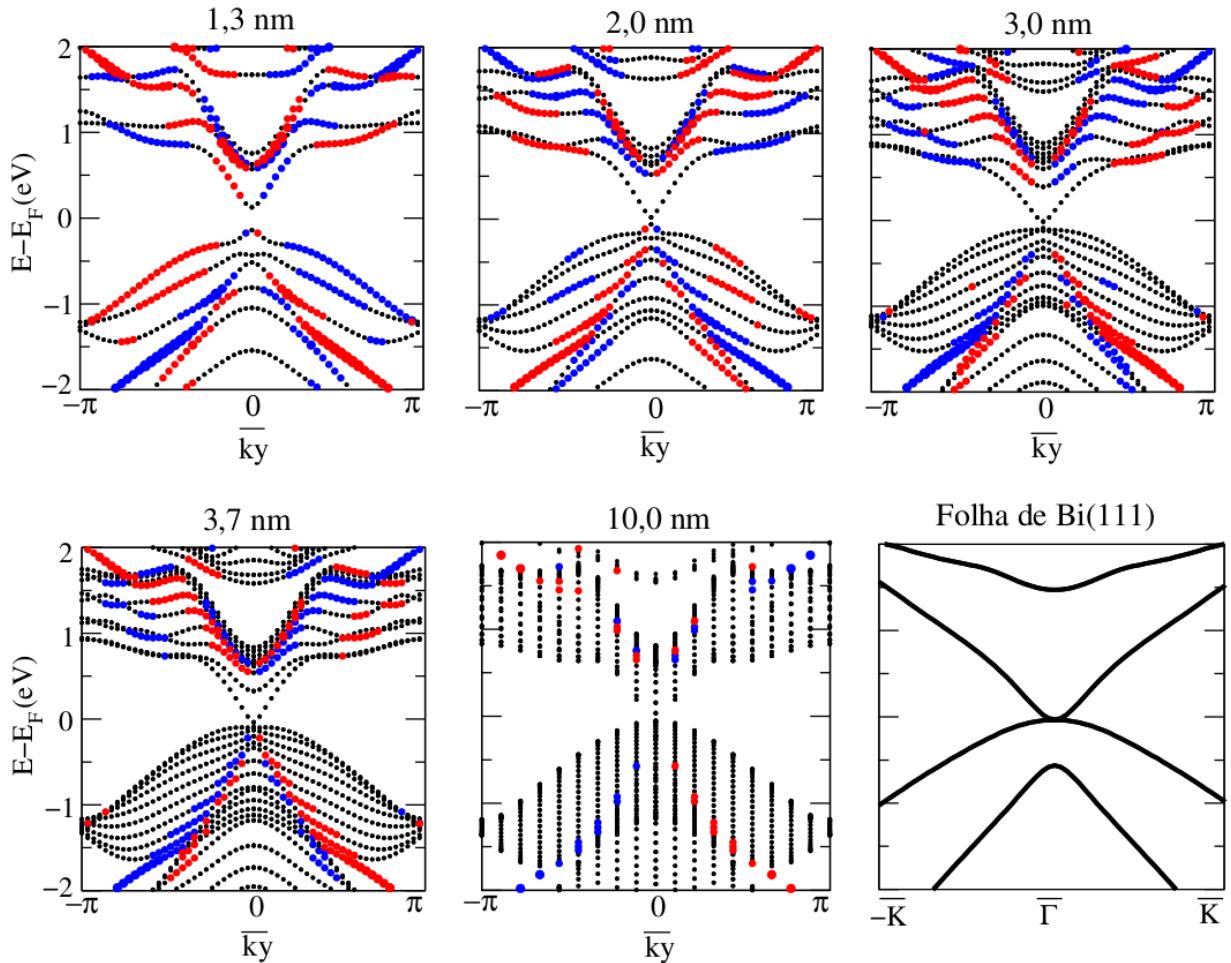


Figura 4.14: Estruturas de bandas com SO das ZBNRs saturadas com H e folha de Bi(111). A largura das nanofitas variam de 1,3 a 10,0 nm. As bolas azuis e vermelhas representam a polarização de spin *up* e *down*, respectivamente. $\bar{k}_y \equiv k_y a$.

como velocidade de Fermi e textura de spin têm importantes aplicações em dispositivos spin-trônicos baseados em IT.

5 *Metodologia: Hamiltoniano efetivo tipo Rashba*

Neste trabalho, também utilizamos um Hamiltoniano efetivo baseado na interação entre gases de elétrons bidimensionais (2DEG) com acoplamento spin-órbita tipo Rashba. Estes estados bidimensionais na presença de tunelamento quântico intercamadas, se transformam num *bulk* semimetálico. A ideia principal do nosso modelo: é o empilhamento de dois planos com efeitos de spin-órbita tipo Rashba de sinal contrários, que aqui chamaremos de bicamada-Rashba. Neste, impomos a invariância de reversão temporal ao longo do eixo (001) com uma distância interbicamada que viabilize o *hopping* de elétrons entre elas. Aqui, mostraremos em detalhes o Hamiltoniano efetivo para os filmes ultrafinos de Bi(111) (FUFs) com 1 e 2 bicamadas (BCs) e depois estenderemos o modelo para multi-camadas. Neste capítulo, mostraremos através de um Hamiltoniano efetivo os impactos provocados pela interação Rashba sobre as estruturas de bandas dos FUFs.

5.1 Acoplamento spin órbita

Como o próprio nome já diz, a interação spin-órbita (ISO) origina o acoplamento entre a dinâmica do spin de um elétron e seu movimento no espaço.

Se um elétron está se movimentando através de um campo elétrico, este "enxerga" em seu referencial de repouso um campo elétrico em movimento, isto é, cargas em movimento. Estas cargas elétricas em movimento (ou corrente elétrica) originam um "campo magnético interno" no referencial de repouso do elétron. Este "campo magnético interno" acopla, em troca, ao spin do elétron. A magnitude e a direção deste campo magnético interno depende da velocidade e da direção do movimento do elétron em um material, ou seja, a ISO origina um campo magnético interno dependente de \mathbf{k} , onde \mathbf{k} é o vetor de onda do elétron.

É sabido que a ISO em gases de elétrons bidimensionais (2DEG) feitos de materiais puros e interfaces limpas resultam nos acoplamentos *Dresselhaus* e Rashba. O primeiro origina-se pela

assimetria de inversão do cristal (BIA-do inglês "*Bulk Inversion Asymmetry*", e.g. estrutura *zincblende*), enquanto que o último surge devido a assimetria de inversão estrutural (SIA-do inglês "*Structure Inversion Asymmetry*", e.g. *gate*) do potencial de confinamento de elétrons. Este último é o tipo de acoplamento spin-órbita existente nos filmes ultrafinos de Bi(111), que é o assunto principal deste trabalho. Por essa razão, na próxima seção apresentaremos uma descrição mais detalhada desse tipo de ISO.

5.1.1 Modelo de Rashba

Com o intuito de descrever a dinâmica de spin de um gás de elétrons confinado no plano xy por um dado potencial de confinamento $V(z)$, partiremos do Hamiltoniano de ISO sujeito a qualquer potencial esfericamente simétrico (WINKLER, 2003)

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{(2m_0c)^2} \nabla V \cdot (\vec{\sigma} \times \vec{p}) \quad (5.1)$$

onde, \hbar é a constante de Planck, m_0 é a massa do elétron livre, c é a velocidade da luz, \vec{p} é o operador momento, V é o potencial eletrostático devido aos núcleos, ∇ é o operador gradiente e $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ é o vetor das matrizes de Pauli. Neste caso, o correspondente campo elétrico é dado por

$$E(z) = \frac{\partial V(z)}{\partial z}. \quad (5.2)$$

Substituindo a relação anterior na equação 5.1, tem-se

$$H_{SO} = \frac{e\hbar^2 E}{(2m_0c)^2} (\sigma_x k_y - \sigma_y k_x), \quad (5.3)$$

este Hamiltoniano 5.3 é conhecido como Rashba. A partir disso, substituiremos o subscrito SO por R e faremos $\alpha = \frac{e\hbar^2 E}{(2m_0c)^2}$. Finalmente,

$$H_R = \alpha (\sigma_x k_y - \sigma_y k_x), \quad (5.4)$$

na equação anterior α é o parâmetro que descreve a intensidade do acoplamento spin-órbita,

este depende da intensidade do campo elétrico na direção \hat{z} .

Utilizando a aproximação da massa efetiva, o Hamiltoniano total para elétrons livres pode ser escrito da seguinte maneira:

$$H = H_{cin} + H_R. \quad (5.5)$$

Sendo, $H_{cin} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} I_{2 \times 2}$, (m^* é a massa efetiva de elétrons) a parte cinética do Hamiltoniano. Logo,

$$H = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} I_{2 \times 2} + \alpha(\sigma_x k_y - \sigma_y k_x) = \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} & \alpha(k_y + ik_x) \\ \alpha(k_y - ik_x) & \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \end{pmatrix}. \quad (5.6)$$

A solução da equação de Schrödinger com Hamiltoniano 5.6 pode ser encontrada analiticamente. Com isso, ao diagonalizar o Hamiltoniano 5.6, obtém-se as seguintes energias:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \pm \alpha k. \quad (5.7)$$

Se utilizarmos ondas planas para a parte orbital da função de onda com um vetor de onda bidimensional $\vec{k} \equiv (k_x, k_y) = (k, 0)$, as funções de onda (autofunções) incluindo a parte do spin serão dadas por

$$\frac{e^{ik_x x}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i \\ \pm 1 \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

com os respectivos autovalores de energia obtidos em 5.7. Assim, a separação entre estes estados eletrônicos com vetor de onda constante, causada pela ISO devido à assimetria do potencial de confinamento é chamada de desdobramento Rashba (figura 5.1 letra (a)).

As dispersões de energia obtidas a partir desse modelo estão ilustrados na figura 5.1 (b). Existem dois círculos concêntricos na parte inferior que representam as superfícies de Fermi. As setas são perpendiculares ao momento do elétron e indicam a orientação do spin no plano. Na próxima seção, a partir de um Hamiltoniano efetivo investigaremos os impactos provocados pelo acoplamento Rashba sobre as estruturas de bandas dos filmes ultrafinos de Bi(111).

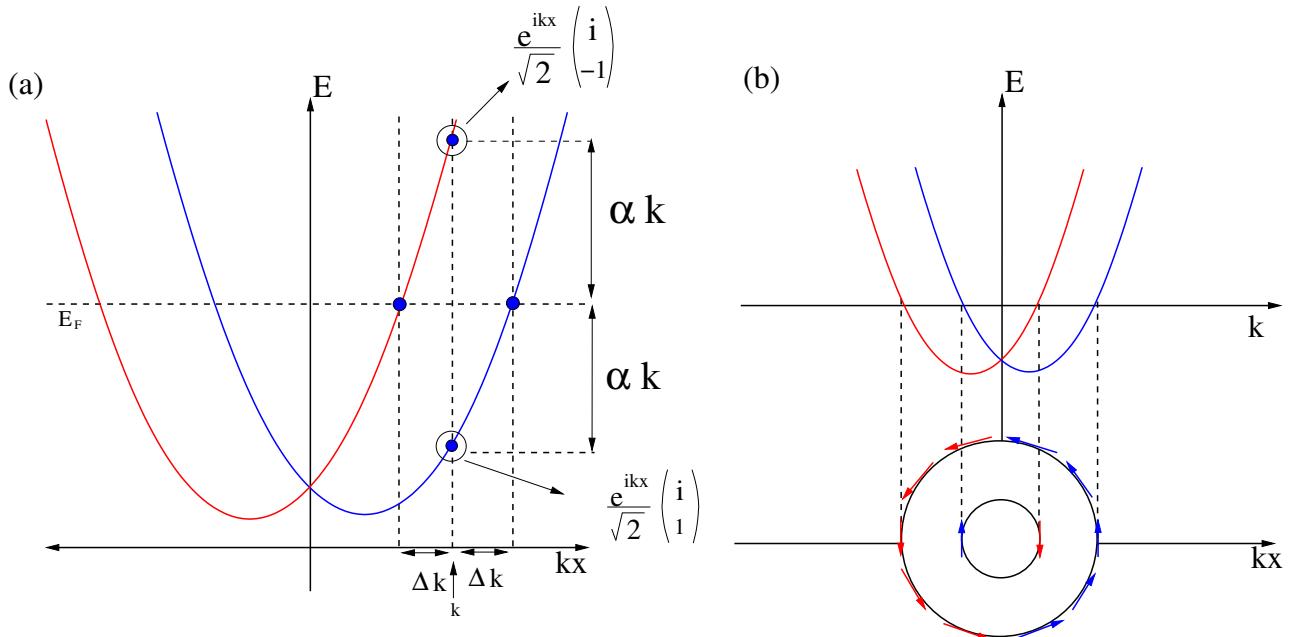


Figura 5.1: (a) Dispersão de energia de um 2DEG com desdobramento Rashba e (b) as superfícies de Fermi (parte inferior) com acoplamento spin-órbita diferente de zero. As setas indicam a orientação do spin dos elétrons na superfície de Fermi.

5.2 Modelo efetivo entre 2DEG com acoplamento Rashba

Como mencionado anteriormente nosso modelo é baseado no empilhamento de dois planos com acoplamento Rashba contrários, nomeadamente bicamada-Rashba (BCR). A ideia básica para a construção da BCR consiste em empilhar duas camadas de 2DEG com sinais opostos de acoplamento Rashba, $\pm\alpha(\vec{k})$. O tunelamento quântico entre essas camadas denotaremos por $D_1(\vec{k})$ e $D_2(\vec{k})$, como pode ser observado na figura 5.2. Os subíndices 1 e 2 neste modelo referem-se aos estados helicoidais e não helicoidais, respectivamente. D_1 é o tunelamento quântico entre os estados helicoidais h_R^+ e h_R^- e D_2 entre os estados não helicoidais h'^+ e h'^- . Com isso, esta configuração de BCR é crescida repetidamente na direção (001) permitindo o *hopping* de elétrons interbicamadas, tz_1 e tz_2 . Sendo, tz_1 o *hopping* de elétrons entre os estados helicoidais e tz_2 entre os estados não helicoidais.

Baseado na configuração das BCRs descrito acima, deduziremos uma teoria efetiva de baixa energia. Em cada plano de 2DEG, elétrons com momento \vec{k} experimentam um campo magnético anisotrópico efetivo, induzido por um campo elétrico E_z , que acopla seu spin σ à origem do desdobramento de spin tipo Rashba das bandas eletrônicas $h_R^\pm = k^2/2m^* \pm \alpha_R(\vec{k} \times \sigma)$, chamados de estados helicoidais. E ainda, foram introduzidos mais dois estados não helicoidais, $h'^\pm = k^2/2m'$, em que a influência do acoplamento SO não é considerada. As massas efetivas são denotadas por m^* e m' e \vec{k} é definido no plano 2D e σ são as matrizes de Pauli.

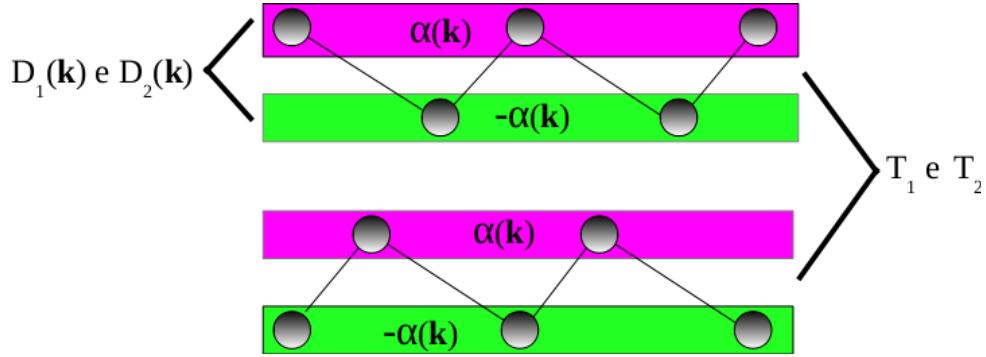


Figura 5.2: Representação esquemática de duas BCRs. As camadas de 2DEG com sinais opositos de acoplamento Rashba, $\alpha(\vec{k})$ e $-\alpha(\vec{k})$, são representadas pelos retângulos em rosa e verde, respectivamente. D_1 e D_2 é o tunelamento quântico intercamadas. tz_1 e tz_2 é o *hopping* de elétrons interbicamadas.

Em cada BCR, assumiremos que dois estados helicoidais de contra-propagação (h_R^+ e h_R^-) e dois estados não helicoidais (h'^+ e h'^-), são oriundos dos 2DEG na mesma BC. Devido à sobreposição da função de onda, o tunelamento quântico finito D_1 e D_2 entre 2DEG será considerado. Em seguida, essas BCRs foram crescidas ao longo do eixo z mantendo o *hopping* de elétrons entre elas, aqui chamado de tz_1 e tz_2 . Logo, o Hamiltoniano efetivo para N camadas semi-infinitas com condição de contorno aberta, pode ser expresso como

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} h_R^+ & 0 & D_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & h'^+ & 0 & D_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ D_1 & 0 & h_R^- & 0 & tz_1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & D_2 & 0 & h'^- & 0 & tz_2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & tz_1 & 0 & h_R^+ & 0 & D_1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & tz_2 & 0 & h'^+ & 0 & D_2 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D_1 & 0 & h_R^- & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D_2 & 0 & h'^- & \dots \\ \vdots & \ddots \end{pmatrix}.$$

Cada termo do Hamiltoniano é uma matriz 2×2 . Para manter o modelo geral e ajustável, o *hopping* anisotrópico entre os estados helicoidais (h_R^+ e h_R^-) e não helicoidais (h'^+ e h'^-), D_1 e D_2 , serão permitidos. Sendo estes descritos da seguinte maneira: $D_1(\vec{k}) = (D_{01} + M_1 k^2) I_{2 \times 2}$ e $D_2(\vec{k}) = (D_{02} + M_2 k^2) I_{2 \times 2}$, estes também podem ser entendidos como a massa de Dirac e termos da massa Newtoniana, devido aos seus impactos sobre a estrutura de banda. O tunelamento entre duas BCs adjacentes será dado por $tz_1 = tz_1 I_{2 \times 2}$ e $tz_2 = tz_2 I_{2 \times 2}$. $\mathbf{0}$ é a matriz nula 2×2 e $I_{2 \times 2}$ é a matriz identidade.

Os valores dos parâmetros m^* , m' e α_R dependem da configuração do FUF em questão. Enquanto que, os parâmetros D_1 , D_2 , M_1 , M_2 , tz_1 e tz_2 são ajustados de modo a fornecer dispersões de bandas que melhor concordem com as obtidas via primeiros princípios. No capítulo 4, mostraremos as estruturas de bandas obtidas via modelo efetivo para os FUFs com 1 e 2 BCs.

5.3 Estruturas de bandas obtidas via modelo efetivo

5.3.1 Estrutura de banda para uma única bicamada-Rashba

Na capítulo 5 descrevemos um modelo efetivo que classifica a topologia dos FUFs de Bi(111), a partir de uma descrição analítica. O acoplamento spin-órbita tipo Rashba separa uma banda não interagente em duas bandas spin-polarizadas no plano. Para manter o formalismo geral e concreto, consideramos que o GE2D possue dispersões quadráticas: $\frac{k^2}{2m^*}$ e $\frac{k^2}{2m'}$, onde m^* e m' são as massas efetivas de elétrons. A separação das bandas foi obtida resolvendo, $h_R^\pm = \frac{k^2}{2m^*} I_{2 \times 2} \pm \alpha_R (k_y \sigma_x - k_x \sigma_y)$ e $h'^\pm = \frac{k^2}{2m'}$, onde α_R é o acoplamento spin-órbita tipo Rashba. Para simplificação nomeamos o segundo termo somente de α_R . Com isso, o Hamiltoniano para uma única BCR pode ser expresso da seguinte maneira:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{k^2}{2m^*} & \alpha_R & 0 & 0 & D_1 & 0 & 0 & 0 \\ \alpha_R & \frac{k^2}{2m'} & 0 & 0 & 0 & D_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} & 0 & 0 & 0 & D_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} & 0 & 0 & 0 & D_2 \\ D_1 & 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m^*} & -\alpha_R & 0 & 0 \\ 0 & D_1 & 0 & 0 & -\alpha_R^+ & \frac{k^2}{2m^*} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & D_2 & 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D_2 & 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} \end{pmatrix}.$$

Para uma única BC de Bi, a estrutura de bandas obtida a partir de cálculos de primeiros princípios, 5.3(b), concorda muito bem com a dispersão de energia obtida via modelo efetivo como pode ser observado na figura 5.3(a).

Na figura 5.3(a), observamos a existência de quatro bandas eletrônicas bidegenaradas, onde duas destas se encontram na banda de valência e duas na banda de condução formando um pequeno *gap* direto, este comportamento é análogo ao obtido via cálculos de primeiros princípios, veja figura 5.3(b). Onde, a única diferença entre as estruturas de bandas é a posição do último nível eletrônico $\sim 5,25$ eV, utilizando cálculos de primeiros princípios.

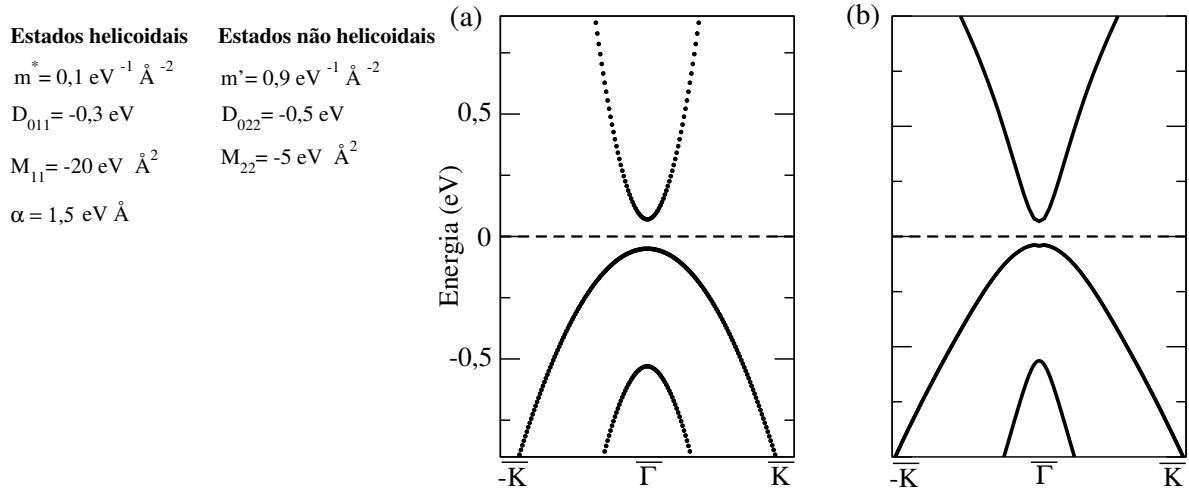


Figura 5.3: Estruturas de bandas para uma BCR (a) via modelo efetivo e (b) utilizando cálculos de primeiros princípios. À esquerda estão representados os valores utilizados na diagonalização do Hamiltoniano. A linha tracejada é o nível de Fermi.

Nosso modelo efetivo mostra que para classificar uma única BCR como um estado topológico não trivial é necessário que haja o tunelamento quântico intercamadas, D_1 e D_2 . No apêndice B.2, mostramos as mudanças provocadas por esses parâmetros nas estruturas de bandas.

5.3.2 Estrutura de bandas para duas bicamadas-Rashba

Se um GE2D é formado por camadas de elementos pesados como o Bi, estas podem gerar um acoplamento spin-órbita tipo Rashba contrários. Como mostrado na figura 5.2 utilizaremos duas BCR crescidas ao longo da direção (001). Onde, o *hopping* de elétrons interbicamadas, t_{z1} e t_{z2} , será considerado. A forma explícita do Hamiltoniano para este caso é dado por

$$H = \begin{pmatrix} \frac{k^2}{2m^*} & \alpha_R & 0 & 0 & D_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \alpha_R^+ & \frac{k^2}{2m^*} & 0 & 0 & 0 & D_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} & 0 & 0 & 0 & D_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} & 0 & 0 & 0 & D_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ D_1 & 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m^*} & -\alpha_R & 0 & 0 & tz_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & D_1 & 0 & 0 & -\alpha_R^+ & \frac{k^2}{2m^*} & 0 & 0 & 0 & tz_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & D_2 & 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} & 0 & 0 & 0 & tz_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D_2 & 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} & 0 & 0 & 0 & tz_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & tz_1 & 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m^*} & \alpha_R & 0 & 0 & D_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & tz_1 & 0 & 0 & \alpha_R^+ & \frac{k^2}{2m^*} & 0 & 0 & 0 & D_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & tz_2 & 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} & 0 & 0 & 0 & D_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & tz_2 & 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} & 0 & 0 & 0 & D_2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D_1 & 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m^*} & -\alpha_R & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D_1 & 0 & 0 & -\alpha_R^+ & \frac{k^2}{2m^*} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D_2 & 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} \end{pmatrix}$$

Analisando a estrutura de bandas da figura 5.4(a), observamos o aparecimento de oito bandas bidegeneradas. Analogamente, ao resultado obtido via cálculos de primeiros princípios 5.4(b), quatro destas bandas eletrônicas estão localizadas na banda de valência e quatro na banda de condução, e o surgimento de um cone de *Dirac* próximo ao nível de Fermi proveniente de estados de superfície é observado. Com duas ou mais bicamadas acopladas com tunelamento quântico finito, o sistema de *bulk* começa a se formar no interior das BCs atuando como uma constante de rede, em que as bordas das camadas dão origem a estados de superfície. Mostramos aqui, que a inversão da paridade das bandas ocorre a partir de 2 BCs, promovendo um estado topológico não trivial. No apêndice B.3 mostramos com mais detalhes a influência do tunelamento quântico (D_1 e D_2) e do *hopping* de elétrons (tz_1 e tz_2) nas estruturas de bandas.

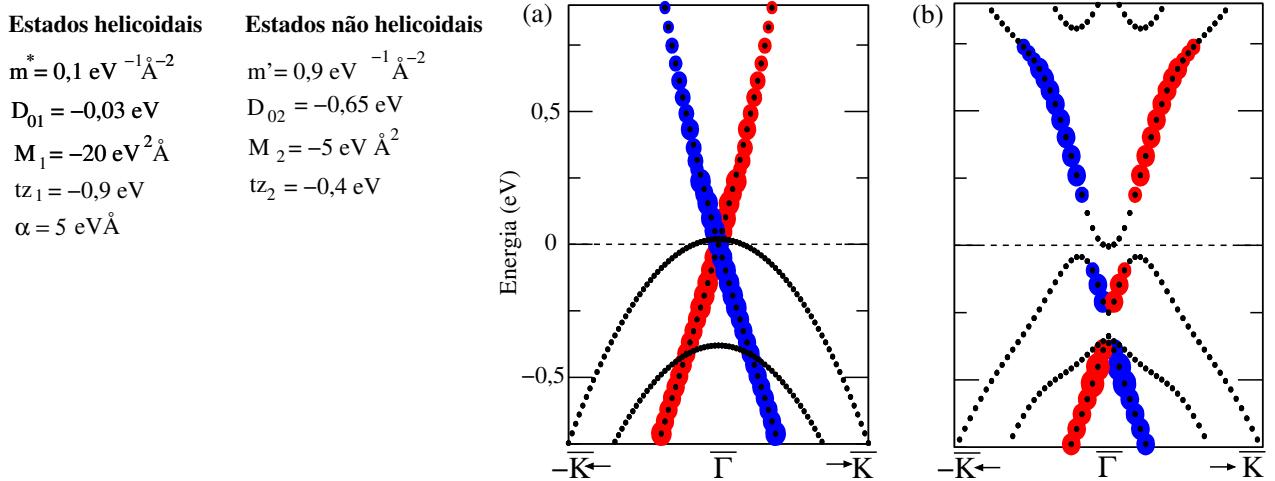


Figura 5.4: Estruturas de bandas para duas BCRs (a) via modelo efetivo e (b) utilizando cálculos de primeiros princípios. À direita estão representados os valores utilizados na diagonalização do Hamiltoniano. A linha tracejada é o nível de Fermi.

5.4 Inclusão do tunelamento quântico e *hopping* de elétrons entre estados helicoidais e não hélicoidais

Anteriormente deduzimos no capítulo 5 um modelo de baixa energia baseado numa abordagem alternativa para projetar isolantes topológicos através da combinação de camadas de GE2D com acoplamento spin-órbita tipo Rashba. Neste modelo, camadas de GE2D são crescidas repetidamente ao longo da direção (001), e ainda, o *hopping* de elétrons interbicamadas tz_1 e tz_2 e o tunelamento quântico intercamadas D_1 e D_2 é considerado. Em busca de uma melhor descrição dos resultados obtidos via primeiros princípios, consideraremos o tunelamento quântico e o *hopping* de elétrons entre os estados helicoidais e não helicoidais, nomeadamente D_{12} e tz_{21} . Logo, reescrevendo o Hamiltoniano efetivo descrito na seção 5.2 com a adição desses parâmetros tem-se