

Alan Nascimento de Paula

**Estrutura Eletrônica de Isolantes Topológicos  
via Teoria de Perturbação de Löwdin e Teoria  
de Grupos**

Uberlândia

Dezembro de 2016



Alan Nascimento de Paula

# **Estrutura Eletrônica de Isolantes Topológicos via Teoria de Perturbação de Löwdin e Teoria de Grupos**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada ao colegiado do curso de Física de Materiais da Universidade Federal de Uberlândia, para obtenção do título de Bacharel em Física de Materiais.

Universidade Federal de Uberlândia

Instituto de Física

Graduação em Física de Materiais

Orientador:

Prof. Dr.: Gerson J. Ferreira

Uberlândia

Dezembro de 2016

*Dedico este trabalho, aos meus pais Aldo e Raquel ao meu irmão Luís Gustavo e a todos que me apoiaram e acreditaram em mim.*

# Agradecimentos

Agradeço . . .

. . . à minha família na figura dos meus pais [Aldo e Raquel], pela educação, incentivo e amizade incondicionais. Pela paciência, apoio emocional (e financeiro), em especial ao meu irmão [Luís Gustavo] pelo convívio, companheirismo e incentivo na minha trajetória universitária em Uberlândia. Sua determinação o levará a grandes resultados.

. . . aos demais membros da minha família. Avós paternos [Agenor e Lázara], e minha avó materna [Teresa]; tios [Simone, Carla, Tânia, Silvânia, Rilvânio e Sônia]; primos [Alex, Pâmela, Marcos Aurélio (meu eterno freguês no vídeo-game), Rafaela, Rafael, Adalberto, Bruno, Ádria, Giselle, Adryelle, Vinícius e Vívica].

. . . aos meus grandes amigos, de longa data [Paulo Henrique, Marcos Aurélio e Alexsandro]. Amizades mais recentes feitas dentro da universidade e mesmo assim marcantes, espero mantê-las por toda a vida, [Diego Mendes], sua história é motivadora espero que você alcance todos os seus objetivos e realize todos os seus sonhos, [Laura Braga] por trazer momentos de felicidades nesse curso tão difícil, [Thalena Zanetti] por sua simplicidade e doçura, obrigado pelas inúmeras fotos das aulas, [Renan, Peterson, Adryelle, Estácio . . .].

. . . a todos os professores que contribuíram para minha formação com suas aulas, discussões e amizades no nome de [Janice, João Batista e Simone]. A todos os professores e funcionários do instituto de física da UFU.

. . . ao meu orientador [Gerson J. Ferreira] por me orientar nesses últimos dois anos no projeto de iniciação científica, pelas discussões e ajuda neste trabalho de monografia. E por ter me inserido no universo Linux, sistema operacional melhor não há.

. . . e aos membros do grupo de nanociências UFU.



*“Demore o tempo que for para decidir o que você quer da vida, e depois que decidir não recue ante nenhum pretexto, porque o mundo tentará te dissuadir.” (Friedrich Nietzsche)*





*“A Física é muito mais do que a mera resolução de Equações e Interpretação de dados. Até arrisco Dizer que existe Poesia na física, que a Física é uma expressão profundamente Humana da nossa reverência à beleza da Natureza. Física é, também, um processo de Autodescoberta, que acontece quando tentamos Transcender as limitações da Vida diária através da Contemplação de questões de natureza mais Profunda.” (Marcelo Gleiser)*



# Resumo

Os níveis de energia de uma partícula confinada são dados de forma discreta. Em sólidos, devido ao grande número de átomos ( $\sim 10^{23}$ ), surgem as bandas eletrônicas obedecendo ao princípio de exclusão de Pauli. Estas, explicam propriedades físicas dos sólidos como isolantes, semicondutores, metais, etc. Em semicondutores, tipicamente analisamos duas bandas: condução e valência. Devido, a periodicidade do cristal aparecem regiões de energia proibida (gap), onde os elétrons não possuem mobilidade de propagação no material. O estudo teórico de bandas eletrônicas tipicamente baseia-se em métodos perturbativos e na simetria do material. Neste sentido, investigamos a estrutura eletrônica do GaAs e grafeno utilizando teoria de perturbação de Löwdin, método  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  e teoria de grupos. Para o potencial de Kronig-Penney obtivemos a massa efetiva. Além disso, no modelo do grafeno analisamos as características dos pontos de alta simetria  $\Gamma$  e  $K$  encontrando o Hamiltoniano efetivo do material:  $H_K = \hbar v_F \vec{\sigma}\cdot\vec{k}$ . Os resultados desta monografia podem ser estendidos: no modelo do GaAs a inclusão da interação spin-órbita pode ser feita utilizando teoria de grupos, além disso o método dos invariantes pode ser aplicado para diferentes materiais, tal como PbSe e SnTe.

**Palavras-chaves:** Teoria de perturbação de Löwdin, método  $\vec{k}\cdot\vec{p}$ , teoria de grupos, massa efetiva, grafeno, isolantes topológicos.



# Abstract

The energy levels of a confined particle are given of discrete form. In solids, due to the big number of atoms ( $\sim 10^{23}$ ), the electronic bands appear obeying the principle of exclusion of Pauli. These, explain physics properties of solids as insulators, semiconductors, metals, etc. In semiconductors, we typically analyze two bands: conduction and valence. Due, to the periodicity of the crystal appear regions of prohibited energy (gap), where the electrons have no propagation mobility in the material. The theoretical study of electronic bands is typically based on perturbative methods and the symmetry of the material. In this sense, we investigated the electronic structure of GaAs and graphene using Löwdin perturbation theory,  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  method and group theory. For the Kronig-Penney potential we obtained the effective mass. Beyond thereof, in the graphene model we analyzed the characteristics of the points of high symmetry  $\Gamma$  and  $K$  finding the effective Hamiltonian of the material:  $H_K = \hbar v_F \vec{\sigma}\cdot\vec{k}$ . The results of this monograph can be extended: in the GaAs model the inclusion of spin-orbit interaction can be done using group theory, beyond thereof the invariant method can be applied for different materials, such as PbSe and SnTe.

**Key-words:** Löwdin perturbation theory,  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  method, group theory, effective mass, graphene, topological insulators.



# Lista de ilustrações

Figura 1 – teste . . . . .	27
Figura 2 – Representação esquemática dos níveis de energia. . . . .	32
Figura 3 – Estrutura de bandas de isolantes, metais e semicondutores. As regiões quadradas representam as bandas de valência (abaixo) e condução (acima), com os preenchimentos até o nível de Fermi $\varepsilon_F$ indicados pela cor cinza. . . . .	36
Figura 4 – Estrutura de bandas de energia do Arseneto de Gálio. Onde temos as seguintes bandas: condução, valência, heavy-hole, light-hole e split-off. . . . .	41
Figura 5 – Potencial periódico da rede cristalina. . . . .	42
Figura 6 – Paridade da função de onda. Função par e função ímpar confinada em um poço de potencial unidimensional. . . . .	44
Figura 7 – Níveis de energia isolados. . . . .	45
Figura 8 – Estrutura cristalina do Grafeno. Rede hexagonal planar. Imagem extraída de [22]. . . . .	48
Figura 9 – Rede cristalina do grafeno com duas redes triangulares. Onde $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são vetores primitivos da rede do material e $\vec{\delta}_i$ são os vetores dos vizinhos mais próximos. b) zona de Brillouin do grafeno. c) Primeiros vizinhos dos átomos A e B. Imagem extraída de [22]. . . . .	49
Figura 10 – Estrutura cristalina hexagonal do grafeno. . . . .	52
Figura 11 – Estrutura cristalina do grafeno no espaço recíproco rotacionada de $\frac{\pi}{2}$ em relação a rede no espaço real. . . . .	53
Figura 12 – Estrutura hexagonal do grafeno com o estado $\psi_A$ . Em a) encontra-se os vetores primitivos $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ com o respectivo deslocamento de Bloch em cada átomo. Em b) o estado está representado com a fase deslocada. . . . .	55
Figura 13 – Estrutura hexagonal do grafeno com os estados $\psi_A$ e $\psi_B$ . Em b) está representado duas operações de simetria: $\sigma_v$ e $C_3(z)$ . . . . .	56
Figura 14 – Círculo trigonométrico. Exemplos de valores em radiano utilizados nas fases dos estados $\psi_A$ e $\psi_B$ acima. . . . .	57





# Lista de tabelas

Tabela 1 – Operações de simetria que agem sobre algum corpo utilizando a notação padrão de Schoenflies. . . . .	51
Tabela 2 – Operações de simetria do grupo $D_{6h}$ . Para visualizar as operações de simetria consultar a webpage <a href="http://symmetry.otterbein.edu/gallery/index.html">http://symmetry.otterbein.edu/gallery/index.html</a> . . . . .	54
Tabela 3 – Tabela de multiplicação do grupo $D_{3h}$ . Aqui E, $C_3$ , $C_3^2$ ... representam as operações de simetria do grupo [15]. Para mais informações consultar a webpage <a href="http://pt.webqc.org/symmetrypointgroup-d3h.html">http://pt.webqc.org/symmetrypointgroup-d3h.html</a> . . . . .	59



# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>25</b>
<b>2.1</b>	<b>Mecânica Quântica e Física do Estado Sólido</b>	<b>25</b>
2.1.1	Teorema de Bloch	27
2.1.2	Representação $k_p$	29
2.1.3	Teoria de Perturbação de Löwdin	30
2.1.4	Bandas Eletrônicas	35
2.1.5	Rede recíproca	37
<b>3</b>	<b>ARSENETO DE GÁLIO</b>	<b>39</b>
<b>3.1</b>	<b>Massa Efetiva</b>	<b>39</b>
<b>4</b>	<b>GRAFENO</b>	<b>47</b>
<b>4.1</b>	<b>Método dos Invariantes</b>	<b>50</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS</b>	<b>63</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>65</b>



# 1 Introdução

A física de semicondutores constantemente depara-se com novos desafios. Seja pela miniaturização de dispositivos eletrônicos freneticamente ao longo dos anos, ou pela necessidade de novos materiais com melhores qualidades para aplicações tecnológicas. O grafeno e isolantes topológicos neste sentido são materiais promissores para o futuro da indústria eletrônica. Nestes, esperam-se dispositivos mais eficientes, uma vez que há grande interesse em processos de manipulação do spin-eletrônico, tendo como objetivo aplicações em spintrônica, computação quântica e a recente computação quântica topológica [1, 2].

A manipulação da matéria na escala atômica e molecular desenvolveu-se ao longo do século XX. Tais como, modelo de Drude, gás clássico de elétrons, modelo de Sommerfeld, gás de Férmions e culminando em um modelo mais realista que considera a estrutura cristalina do sólido. Assim, materiais bem conhecidos como GaAs e grafeno tem suas características determinadas pela estrutura de bandas, que explora a periodicidade e simetrias do cristal.

Portanto, é fundamental conhecer a estrutura eletrônica dos materiais. Por exemplo, um gás bidimensional de elétrons aprisionado em GaAs é bem descrito pela teoria de massa efetiva, incorporando-se os acoplamentos spin-órbita de Rashba e Dresselhaus. O grafeno por sua vez, é constituído de um arranjo planar hexagonal de átomos de carbono. Este apresenta uma estrutura eletrônica peculiar dada por cones de Dirac (massa efetiva nula). Mais recentemente, foram descobertos materiais cujo interior é isolante, mas apresenta cones de Dirac na borda ou superfície: os isolantes topológicos [3].

Nesta monografia investigamos a estrutura eletrônica de materiais de interesse por diferentes métodos, em particular Löwdin,  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  e teoria de grupos. Organizamos o texto da seguinte maneira. Na introdução apresento resumidamente (i) as características dos isolantes topológicos; (ii) estrutura de bandas de materiais cristalinos; (iii) método perturbativo de Löwdin e representação  $\vec{k}\cdot\vec{p}$ ; (iv) teoria de grupos aplicada à física da matéria condensada. Em seguida, abordo o conteúdo da tese e apresento o resumo dos resultados obtidos.

## Isolantes Topológicos

A física da matéria condensada estuda os diferentes estados da matéria, por exemplo líquidos, polímeros, vidros, etc. Busca-se compreender as propriedades físicas na escala atômica, tais como, térmicas, transporte e condução. Para isso, utilizam-se conceitos da mecânica quântica e mecânica estatística para analisar os materiais.

Em geral, estamos interessados no comportamento dos elétrons em diferentes fases da matéria. Em cristais, quando a faixa de energia permitida está separada por um gap com uma faixa vazia, classificamos esta estrutura de isolante. O elétron não se move em resposta a um campo elétrico. Em sistemas mais complexos há grande interesse na simetria do material. Por exemplo, no efeito Hall quântico observado em 1980 por Klaus Von Klitzing, a quebra de simetria de reversão temporal induz estados de borda topológicos e a quantização perfeita da condutividade Hall. Em isolantes topológicos, mesmo sem a quebra de simetria de reversão temporal, surgem estados de borda devido a inversão de bandas induzida pelo acoplamento spin-órbita [4, 5].

## Estrutura de Bandas de Materiais

Dispositivos eletrônicos exploram a estrutura de bandas dos materiais. De fato, esta define todas as propriedades de transporte, propriedades óticas e estruturais do material e são descritas na mecânica quântica pela equação de Schrödinger, ou seja, a relação de dispersão energia-momento. Em particular, dispositivos eletrônicos são usualmente compostos por materiais cristalinos. Nestes, podemos utilizar o teorema de Bloch para simplificar o problema e tratar apenas uma unidade do cristal periódico. Neste contexto, utiliza-se o método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  para expandir a equação de Schrödinger na base de soluções conhecidas em um caso particular  $k = 0$ . No PbSe nosso interesse é no ponto  $X$  e no grafeno, no ponto  $K$ .

Em cristais os átomos são dispostos de maneira regular. Essa periodicidade, por sua vez, pode ser expressa por uma fórmula matemática chamada rede de Bravais, que é um conjunto infinito de pontos que expande a estrutura cristalina independente do ponto observado e pode ser escrito como um vetor  $\vec{R}$  na base dos parâmetros de rede do cristal. Adicionalmente, a simetria de translação impõe certas restrições ao Hamiltoniano do elétron na posição  $\vec{r}$ . Essas restrições são expressas pelo teorema de Bloch.

A teoria de perturbação de Löwdin provê uma metodologia simples para se estabe-

lecer Hamiltonianos efetivos para diferentes materiais junto ao método  $\vec{k}\cdot\vec{p}$ . Tipicamente, quando analisamos a estrutura eletrônica de materiais, queremos estudar os estados de energia próximo ao nível de Fermi. Neste contexto, fundamentos de teoria de grupos são usados para se determinar a estrutura do Hamiltoniano efetivo de cada material. Diversos materiais com propriedades peculiares vêm sendo propostos baseados unicamente em propriedades extraídas das simetrias dos cristais.

Aplicamos esta metodologia no contexto de materiais relevantes para aplicações em spintrônica, como GaAs, grafeno e isolantes topológicos. Neste sentido, busca-se manipular o spin-eletrônico para aplicar suas funcionalidades, no caso mais geral em dispositivos eletrônicos, computação quântica e a recente computação quântica topológica.

## Método Perturbativo de Löwdin e Representação $\vec{k}\cdot\vec{p}$

Os elétrons tendem a ocupar estados de menor energia nos cristais. Assim, a estrutura de bandas difere para cada tipo de material<sup>1</sup>. Por exemplo, em materiais isolantes os elétrons preenchem completamente a faixa de energia permitida, separado por um gap largo. Portanto, os elétrons não podem propagar-se pela ação de um campo elétrico, pois isso aumentaria sua energia colocando-os em uma faixa de energia proibida. Em sistemas triviais, tipicamente analisamos duas faixas de energia: banda de valência e condução. Entretanto, quando estudamos a propriedade eletrônica dos materiais buscamos modelos mais simples, neste contexto o método perturbativo de Löwdin reduz a ordem das bandas analisadas [6, 7].

A ideia da teoria de perturbação via Löwdin é utilizar um conjunto de base e explorar a simetria do sistema. A base utilizada é da equação de Schrödinger não perturbada  $H_0|\phi_n^0\rangle = \varepsilon_n^0|\phi_n^0\rangle$ , aqui conhecemos a energia  $\varepsilon_n^0$  e o autoestado  $|\phi_n^0\rangle$  [8–10]. Adicionalmente, o método  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  é obtido pelo teorema de Bloch que explora a periodicidade da rede cristalina. Portanto, reduzimos o cristal à análise de alguma banda de interesse, em geral, bandas de energia próximo ao nível de Fermi [11–14].

Assim, a teoria de perturbação via Löwdin consiste em um esquema perturbativo ( $H_0 + H'$ ) no qual realizo pequenas alterações ao sistema. Este método provê o Hamiltoniano efetivo do material<sup>2</sup>. Somado a representação  $\vec{k}\cdot\vec{p}$ , analisamos as bandas de energia em materiais semicondutores.

<sup>1</sup> Ex.: Isolantes, metais e semicondutores.

<sup>2</sup> A perturbação deve ser pequena. Pois, as magnitudes físicas (energia e autoestado) são gerados automaticamente utilizando-se um sistema quântico mais simples. Isto é, estudamos sistemas quânticos complexos baseando-nos nos sistemas simples.

O método  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  foi desenvolvido por Bardeen e Seitz para determinar a massa efetiva e as funções de onda próximas a pontos de alta simetria no espaço  $k$ , restritos a uma única banda. Neste trabalho, utilizamos o método para analisar estruturas periódicas. Assim, utilizamos a equação de Schrödinger independente do tempo com potencial externo, que é tratado periodicamente [12].

O método consiste em quatro etapas: (i) reduzir o domínio da equação de Schrödinger periódica à uma cela unitária utilizando o teorema de Bloch; (ii) escolher uma base adequada para reescrever a equação na forma matricial; (iii) utilizar a teoria de perturbação de Löwdin para reduzir a matriz às bandas de interesse; (iv) diagonalizar o Hamiltoniano efetivo obtido.

## Teoria de Grupos Aplicada à Física da Matéria Condensada

Os cristais podem ser representados por grupos de simetria. Nestes, busca-se encontrar operações que os deixem invariantes. Podemos citar: rotações, reflexões, inversões..., como exemplos de regra. Adicionalmente, a física da matéria condensada estabelece os tipos de estruturas cristalinas presentes nos materiais, ex.: (bcc, fcc, blenda de zinco, etc). Em muitas situações, há grande interesse em classificar tais estruturas. Descrições simples das simetrias podem revelar resultados significativos acerca das propriedades físicas do sistema [11–15].

À luz da física quântica, as propriedades de simetria são utilizadas com bastante sucesso. Tipicamente, a solução da equação de Schrödinger é complexa para determinados sistemas. Neste sentido, podemos resolvê-la de uma maneira mais simples utilizando as tabelas de caracteres das representações irredutíveis do grupo de simetria de cada material. Dessa forma, entidades físicas são reveladas, por exemplo a relação de dispersão energia-momento.

Os recentes progressos teóricos e experimentais realçam a importância dos estudos de teoria de grupos aplicada à mecânica quântica. Visto que diversos materiais com propriedades peculiares vêm sendo propostos baseados unicamente em propriedades extraídas das simetrias dos cristais [3, 16].

Neste trabalho investigamos o método dos invariantes, isto é, no grupo da equação de Schrödinger, queremos o Hamiltoniano efetivo que comute com as operações de simetria do sistema. Dessa forma, a estrutura eletrônica é analisada com base nos pontos de simetria do espaço real e do espaço recíproco.



## Conteúdo da Monografia e Resumo dos Resultados

Nesta monografia investigamos a estrutura eletrônica de materiais utilizando teoria de perturbação de Löwdin, representação  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  e teoria de grupos. Concentramos em estudar a estrutura cristalina do grafeno e estrutura de bandas do GaAs. Devido a periodicidade do cristal, utilizamos o teorema de Bloch, que define a solução da equação de Schrödinger para um deslocamento  $\vec{R}$  da rede de Bravais. Além disso, abordamos conceitos de teoria de grupos úteis no método dos invariantes e deduzimos o Hamiltoniano efetivo do grafeno no ponto de alta simetria  $K$ .

Nas próximas seções encontram-se a formulação teórica, bem como a análise dos materiais estudados. Ao fim, apresento a conclusão do trabalho e abordo temas para a continuação desta monografia em um possível programa de pós-graduação.



## 2 Fundamentos Teóricos

Nesta monografia estudamos a estrutura cristalina de materiais de interesse por diferentes métodos. Nesta seção, apresento conceitos úteis de mecânica quântica e estado sólido, fazendo uma síntese sobre a periodicidade dos cristais. Em seguida discutimos o teorema de Bloch, e a respectiva dedução contextualizando-o com a representação  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ . Finalmente, descrevemos a teoria de perturbação de Löwdin e a metodologia fundamental do modelo. Por fim, discutimos de forma rápida modelos de bandas eletrônicas e zona de Brillouin. Levando-se em consideração esses aspectos, essa seção tem o objetivo de detalhar a formulação teórica utilizada no trabalho.

A discussão sobre método dos invariantes encontra-se em uma seção à parte. De modo que, a formulação teórica bem como a análise da simetria da estrutura cristalina é exposta linearmente facilitando a compreensão.

### 2.1 Mecânica Quântica e Física do Estado Sólido

Quando estudamos sistemas físicos na escala atômica utilizamos a mecânica quântica. A função de onda da partícula sem spin,  $\psi(\vec{r}, t)$ , dada pela equação de Schrödinger [8–10]:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \right] \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.1)$$

descreve a evolução do objeto no espaço e no tempo. Adicionalmente, temos grande interesse na energia do sistema. Esta, é obtida resolvendo a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r}). \quad (2.2)$$

Além disso, a física do estado sólido tem interesse nas propriedades de sistemas com grande número de átomos que interagem quimicamente entre si, aproximadamente da ordem de  $10^{23}$  átomos por centímetro cúbico. Assim, busca-se entender o comportamento dos átomos, íons e elétrons presentes nos materiais. Para isso, modelos teóricos baseiam-se

na mecânica quântica e física estatística. Devido a importância da simetria dos cristais, utiliza-se teoria de grupos como um grande aliado.

A física do estado sólido trabalha com cristais. Nestes, devido a periodicidade do cristal podemos descrever a rede cristalina por um conjunto infinito de pontos ordenados regularmente no espaço, tal que qualquer ponto possa ser localizado por um vetor do tipo:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad (2.3)$$

onde  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são inteiros, e  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  são vetores de base da célula unitária.

A eq.(2.3) define a chamada rede de Bravais. Devido a periodicidade restringimos o problema à análise de uma única célula, tal como fig.(1) que pode ser expandida “infinitamente” por vetores de translação. Tipicamente, queremos descrever o comportamento do elétron submetido a algum potencial periódico. Além disso, outra definição importante é a rede recíproca associada a uma dada rede cristalina é aquela formada por vetores de onda  $\vec{k}$  que satisfazem a seguinte condição:

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = 1, \quad (2.4)$$

para todo vetor  $\vec{R}$  da rede direta<sup>3</sup>. Estas definições englobam as propriedades de periodicidade da rede de Bravais. De fato, considere a onda plana,  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  transladada por um vetor  $\vec{R}$  da rede de Bravais:

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})}. \quad (2.5)$$

A única possibilidade de satisfazer a relação anterior é se a eq.(2.4) for verdadeira.

---

<sup>3</sup> Rede direta é a rede de Bravais no espaço real e rede recíproca está associada ao espaço  $\vec{k}$ .

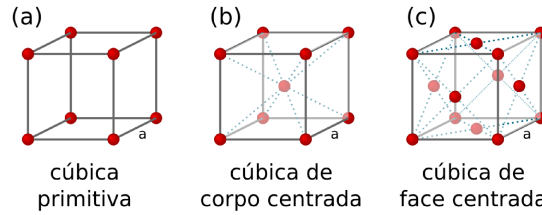


Figura 1 – Exemplos de células convencionais. Da esquerda para a direita temos, a) Rede cúbica simples, do inglês: simple cubic (sc). b) Rede cúbica de corpo centrado, do inglês: body-centered cubic (bcc). c) Rede cúbica de face centrada, do inglês: face-centered cubic: (fcc). Figura adaptada da webpage [www.physics-in-a-nutshell.com](http://www.physics-in-a-nutshell.com).

Levando-se em consideração esses aspectos, podemos analisar a estrutura eletrônica de diferentes materiais. Neste contexto, modelos matemáticos são utilizados para analisar o comportamento dos sistemas e aplicar suas funcionalidades. Podemos citar: teorema de Bloch, teoria de perturbação de Löwdin, representação  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  entre outros para essa finalidade.

### 2.1.1 Teorema de Bloch

A rede periódica do cristal possibilita a compreensão dos diferentes materiais. Por exemplo, isolantes e condutores. Adicionalmente, estabelece novas propriedades, como a banda proibida dos sistemas. Fato este não é possível no modelo do elétron livre. Neste contexto, surge um importante teorema, descreve a solução da equação de Schrödinger para um elétron que se desloca em um cristal.

Este teorema foi desenvolvido pelo físico suíço Felix Bloch e tem a forma especial:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (2.6)$$

onde  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  possui a periodicidade da rede, ou seja,  $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$ . A eq.(2.6) é a definição matemática do teorema de Bloch. Assim, elétrons submetidos a algum potencial periódico comportam-se como uma “onda plana”, modulada por uma função  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ .

Adicionalmente, a periodicidade cristalina nos impõe:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}), \quad (2.7)$$

onde  $\vec{R}$  é um vetor da rede de Bravais.

Considere o operador de translação  $T_{\vec{R}}$  que ao ser atuado em uma função qualquer  $f(\vec{r})$  resulta:  $T_{\vec{R}}f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R})$ . O Hamiltoniano é invariante por translações de um vetor  $\vec{R}$ :  $H(\vec{r} + \vec{R}) = H(\vec{r})$ . Assim, podemos mostrar que o operador de translação comuta com o Hamiltoniano:  $[T_{\vec{R}}, H] = 0$ , da seguinte maneira:

$$T_{\vec{R}}[H(\vec{r})\psi(\vec{r})] = H(\vec{r} + \vec{R})\psi(\vec{r} + \vec{R}) = H(\vec{r})T_{\vec{R}}\psi(\vec{r}). \quad (2.8)$$

Analogamente podemos verificar que duas translações por vetores  $\vec{R}$  e  $\vec{R}'$  comutam:

$$T_{\vec{R}}T_{\vec{R}'}\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}' + \vec{R}) = \psi(\vec{r} + \vec{R} + \vec{R}') = T_{\vec{R}'}T_{\vec{R}}\psi(\vec{r}). \quad (2.9)$$

Portanto,  $H$ ,  $T_{\vec{R}}$ ,  $T_{\vec{R}'}$ ,  $T_{\vec{R}''}$  etc, constituem um conjunto de operadores que comutam e consequentemente podem ser diagonalizados simultaneamente, ou seja, pode-se encontrar autofunções  $\psi$  simultâneas de  $H$  e de um operador de translação qualquer  $T_{\vec{R}}$ , com autovalores  $\varepsilon$  e  $c(\vec{R})$  respectivamente:

$$\begin{aligned} H\psi &= \varepsilon\psi, \\ T_{\vec{R}}\psi &= c(\vec{R})\psi. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Agora determinaremos os autovalores  $c(\vec{R})$ . Como visto, diferentes operadores de translação comutam entre si. Adicionalmente, temos que  $T_{\vec{R}}T_{\vec{R}'} = T_{\vec{R}+\vec{R}'}$ . Portanto:

$$T_{\vec{R}}T_{\vec{R}'}\psi = c(\vec{R})c(\vec{R}')\psi = T_{\vec{R}+\vec{R}'}\psi = c(\vec{R} + \vec{R}')\psi. \quad (2.11)$$

Logo,

$$c(\vec{R})c(\vec{R}') = c(\vec{R} + \vec{R}'). \quad (2.12)$$

A função matemática com esta propriedade é a exponencial, consequentemente:  $c(\vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$ .

Para finalizarmos a demonstração, ainda falta mostrar que  $\vec{k}$  é um vetor de onda real. Para isso, vamos usar de novo a ideia de condições de contorno periódicas (Born-Von Karman). Imagine que temos um cristal com dimensões  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_3$  nas direções dos vetores unitários  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$ , de modo que  $L_i = N_i|\vec{a}_i|$ , onde  $N_i$  é inteiro.

Utilizando então as propriedades de contorno periódicas, temos:

$$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + N_i\vec{a}_i) = e^{i\vec{k}\cdot(N_i\vec{a}_i)}\psi(\vec{r}), \quad (2.13)$$

resulta em  $e^{i\vec{k}\cdot(N_i\vec{a}_i)} = 1$  para todo  $i$ . Sabemos que os vetores unitários da rede recíproca:  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  e  $\vec{b}_3$ , constituem uma base no espaço recíproco de modo que podemos escrever o vetor de onda  $\vec{k}$  como uma combinação linear  $\vec{k} = v_1\vec{b}_1 + v_2\vec{b}_2 + v_3\vec{b}_3$ . Portanto, utilizando a própria descrição de vetores unitários da rede recíproca:  $\vec{b}_i\cdot\vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , resulta:

$$v_1 = \frac{2\pi n_1}{N_1}; \quad v_2 = \frac{2\pi n_2}{N_2}; \quad v_3 = \frac{2\pi n_3}{N_3}; \quad (2.14)$$

onde  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são inteiros. Os coeficientes  $v_i$  são reais e desta forma  $\vec{k}$  é um vetor real. Portanto, o teorema de Bloch:

$$\boxed{\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})}. \quad (2.15)$$

Onde  $n$  é o índice da banda.

### 2.1.2 Representação $\vec{k}\cdot\vec{p}$

O método  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  foi desenvolvido por Bardeen e Seitz para a determinação da massa efetiva e as funções de onda próximas a pontos de alta simetria no espaço  $\vec{k}$  restritos a uma única banda. A equação  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  é obtida da equação de Schrödinger independente do tempo na qual aparece um potencial externo, que é tratado periodicamente, dada por [7, 17]:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right\} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_n(\vec{k}) \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.16)$$

Devido a periodicidade a solução da eq.(2.16) é dada pelo teorema de Bloch:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.17)$$

Podemos reescrever a eq.(2.16) da seguinte forma:

$$H\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_n(\vec{k}) \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.18)$$

$H$  é o Hamiltoniano do sistema e é definido como:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}), \quad (2.19)$$

ou seja, a soma da energia cinética mais a energia potencial.

Para o modelo de uma única banda a eq.(2.18) descreve o movimento dos elétrons na rede cristalina. A trajetória do elétron nessa banda é periódica, assim, devido a Bloch obtenho a representação  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  para este modelo. Portanto, substituindo a eq.(2.17) na eq.(2.18) e lembrando que  $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  possui a periodicidade da rede de Bravais, temos:

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_n(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.20)$$

Desenvolvendo a equação anterior e utilizando as técnicas de derivação resulta [18–20]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ (ik)^2 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) + 2(ik) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{\nabla}(u_{n,\vec{k}}(\vec{r})) + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \nabla^2(u_{n,\vec{k}}(\vec{r})) \right] + V(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_n(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.21)$$

onde,  $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$  é o operador momento,  $\vec{\nabla}$  é o operador nabla e  $\nabla^2$  é o Laplaciano que em coordenadas cartesianas é definido da seguinte forma:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (2.22)$$

Na eq.(2.21) o termo  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  aparece nos dois lados da igualdade, assim eliminando-o e reagrupando as variáveis por fim temos:

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k}\cdot\vec{p} + V(\vec{r}) \right] u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \left( \varepsilon_n(\vec{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.23)$$

A equação anterior é a representação  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  para o modelo de uma única banda na ausência de acoplamento spin-órbita, sendo  $V(\vec{r})$  o potencial periódico da rede cristalina. Seu mérito na mecânica quântica consiste em analisar estruturas de bandas de sistemas isolados, por exemplo na aproximação da massa efetiva do GaAs. Somado a teoria de perturbação de Löwdin estabelece o Hamiltoniano efetivo do material próximo a pontos de simetria na zona de Brillouin. Adicionalmente, para pequenas perturbações ao sistema determina a relação de dispersão energia-momento próximo ao nível de Fermi.

### 2.1.3 Teoria de Perturbação de Löwdin

O surgimento de bandas eletrônicas é devido ao potencial periódico na equação de Schrödinger. Neste sentido, busca-se encontrar modelos matemáticos para descrever



o comportamento do elétron submetido a determinado potencial. Por exemplo, a teoria de perturbação de Löwdin estabelece um conjunto de aproximações úteis no estudo de determina banda. Esta consiste em um esquema perturbativo onde realizo uma pequena alteração ao sistema. Em geral, analiso sistemas quânticos complexos com base em sistemas mais simples. De fato, geralmente conheço a energia ( $\varepsilon$ ) e o autoestado ( $|\phi\rangle$ ) do sistema não perturbado<sup>4</sup>.

Desta forma, a utilização da teoria é incorporada a representação  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  que é muito utilizada no estudo de bandas de energia em semicondutores. Uma vez que, reduzimos a análise do problema à alguma banda de interesse obtemos o Hamiltoniano efetivo do material e a relação de dispersão energia-momento para o sistema, tipicamente truncamos a perturbação em ordem 2.

Neste contexto, considere o Hamiltoniano geral escrito como:  $H = H_0 + H'$ . Aqui, conhecemos o autoestado e a energia de  $H_0$ ,  $\phi_n^0$  e  $\varepsilon_n^0$  respectivamente.  $H_0$  representa o Hamiltoniano do sistema sem perturbação, por exemplo o Hamiltoniano do elétron confinado em uma caixa tridimensional.

$$(a) \quad H_0\phi_n^0 = \varepsilon_n^0\phi_n^0, \quad (b) \quad H'. \quad (2.24)$$

A equação anterior é o Hamiltoniano geral que quero analisar. Item (a) representa a equação de Schrödinger (independente do tempo), item (b) corresponde a perturbação que realizo no sistema. Nosso interesse é encontrar novos autoestados e novas energias a seguir:

$$H|\phi\rangle = \varepsilon|\phi\rangle. \quad (2.25)$$

As novas soluções serão aproximadas. O problema consiste em realizar uma expansão do autoestado geral  $\phi$  na base do autoestado conhecido  $\phi_n^0$  que forma um conjunto completo. Este procedimento é ordenado pois quero obter as soluções para o caso perturbado. Desta forma temos:

$$\phi = \sum_n^{A,B} a_n\phi_n^0. \quad (2.26)$$

Quando estudamos teoria de perturbação queremos as soluções do Hamiltoniano próximo a pontos específicos. Em semicondutores, nosso interesse é em regiões próximas ao nível de Fermi, uma vez que tal região determina as propriedades físicas dos materiais. Em consequência disso, os índices  $A$  e  $B$  na equação anterior representam os dois subconjuntos de autoestados. O subconjunto  $A$  corresponde ao subespaço que tenho interesse, o estado

<sup>4</sup> Para uma abordagem similar, consultar o livro de mecânica quântica do David J. Griffiths capítulo 6 que fala sobre teoria de perturbação independente do tempo [8].

de  $H_0$  próximo ao nível de Fermi. E o subconjunto  $B$  abrange todo o restante do autoestado de  $H_0$ , tal como a fig.(2).

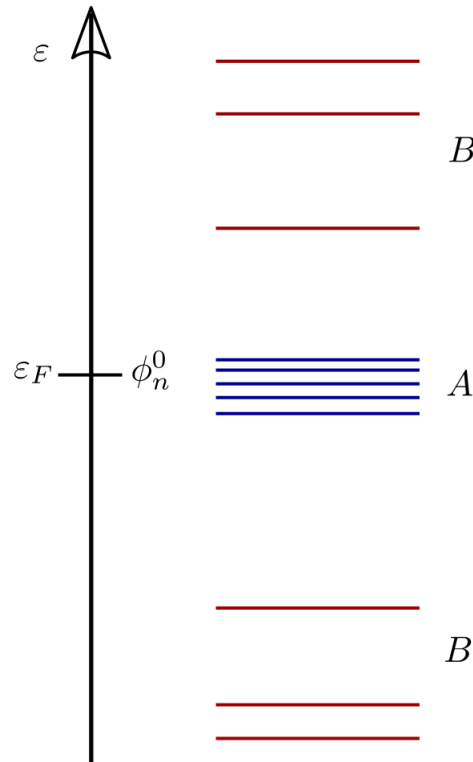


Figura 2 – Representação esquemática dos níveis de energia.

Considere a equação de Schrödinger para  $\phi$ , ou seja,  $H|\phi\rangle = \varepsilon|\phi\rangle$ , e os autoestados  $\phi_n^0$  ortonormalizados, isto é:

$$\langle \phi_m^0 | \phi_n^0 \rangle = \delta_{mn} \begin{cases} 1, & \text{se } m = n, \\ 0, & \text{se } m \neq n, \end{cases} \quad (2.27)$$

$$\langle \phi_m^0 | H | \phi_n^0 \rangle = H_{mn}, \quad (2.28)$$

onde  $\delta_{mn}$  é a delta de kronecker e a eq.(2.28) são os elementos de matriz do Hamiltoniano. Fazendo o produto interno na equação de Schrödinger, ou seja, multiplicando por  $\langle \phi_m^0 |$  temos:

$$H|\phi\rangle = \varepsilon|\phi\rangle \mapsto \langle \phi_m^0 | H | \sum_n^{A,B} a_n \phi_n^0 \rangle = \langle \phi_m^0 | \varepsilon | \sum_n^{A,B} a_n \phi_n^0 \rangle, \quad (2.29)$$

logo:

$$\sum_n^{A,B} a_n H_{mn} - \varepsilon a_m = 0. \quad (2.30)$$

A medida que realizo a soma da eq.(2.30) em certo momento terei  $H_n = H_m$ , ou seja, os índices  $n$  e  $m$  serão iguais. Neste momento retiro esse termo da equação, isto é:  $a_m(H_{mm} - \varepsilon) + \sum_{n \neq m}^A a_n H_{mn} + \sum_{n \neq m}^B a_n H_{mn} = 0$ . Como já realizei tal soma reescrevo o somatório com os índices diferentes:  $n \neq m$  nos respectivos subconjuntos. Agora, assumindo que o índice  $m \in$  ao subconjunto  $A$  naturalmente ele  $\notin$  ao subconjunto  $B$ , de modo que:

$$a_m(H_{mm} - \varepsilon) + \sum_{n \neq m}^A a_n H_{mn} + \sum_n^B a_n H_{mn} = 0. \quad (2.31)$$

No subconjunto  $B$  utilizarei letras gregas para rotular as somas. O objetivo é caracterizá-lo como estados virtuais de transição. Nosso interesse é no subconjunto  $A$  pois ele está mais próximo do nível de Fermi. Assim, fazendo a seguinte troca nos índices. Onde tiver letras romanas ( $n$ ) chamarei de letras gregas ( $\alpha$ ), portanto:

$$a_m(H_{mm} - \varepsilon) + \sum_{n \neq m}^A a_n H_{mn} + \sum_{\alpha}^B a_{\alpha} H_{m\alpha} = 0. \quad (2.32)$$

Além disso, assumirei que  $m \in$  ao subconjunto  $B$  conseqüentemente ele  $\notin$  ao subconjunto  $A$ . Assim tenho:

$$a_m(H_{mm} - \varepsilon) + \sum_n^A a_n H_{mn} + \sum_{\alpha \neq m}^B a_{\alpha} H_{m\alpha} = 0. \quad (2.33)$$

Percebe-se que, com este processo obtive duas equações eq.(2.32) e eq.(2.33). No entanto, ainda preciso caracterizar o subconjunto de interesse. Portanto, utilizando a eq.(2.33) isolarei  $a_m$ :

$$a_m = - \sum_{\alpha \neq m}^B \frac{a_{\alpha} H_{m\alpha}}{(H_{mm} - \varepsilon)} - \sum_n^A \frac{a_n H_{mn}}{(H_{mm} - \varepsilon)}. \quad (2.34)$$

Aqui, letras gregas representam estados virtuais de transição no subconjunto  $B$  fig.(2). Mais uma vez farei alterações nos índices. Onde tiver letras romanas ( $m$ ) trocarei por letras gregas ( $\alpha$ ) e letras gregas ( $\alpha$ ) serão trocadas por novas letras gregas ( $\beta$ ), assim temos:

$$a_\alpha = \sum_{\beta \neq \alpha}^B \frac{a_\beta H_{\alpha\beta}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})} + \sum_n^A \frac{a_n H_{\alpha n}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})}. \quad (2.35)$$

Nota-se que letras romanas representam o subconjunto de interesse e letras gregas representam o subconjunto distante do nível de Fermi. Reescrevendo a eq.(2.35) na eq.(2.32), resulta:

$$a_m(H_{mm} - \varepsilon) + \sum_{n \neq m}^A a_n H_{mn} + \sum_\alpha^B H_{m\alpha} \left[ \sum_{\beta \neq \alpha}^B \frac{a_\beta H_{\alpha\beta}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})} + \sum_n^A \frac{a_n H_{\alpha n}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})} \right] = 0. \quad (2.36)$$

Distribuindo os termos da equação anterior, temos:

$$a_m(H_{mm} - \varepsilon) + \sum_{n \neq m}^A a_n H_{mn} + \sum_n^A \sum_\alpha^B \frac{a_n H_{m\alpha} H_{\alpha n}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})} + \sum_{\beta \neq \alpha}^B \sum_\alpha^B \frac{a_\beta H_{m\alpha} H_{\alpha\beta}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})} = 0. \quad (2.37)$$

Novamente, usando a eq.(2.35) pg.(34). Onde tiver letras gregas ( $\alpha$ ) trocarei por novas letras gregas ( $\beta$ ), onde tiver letras gregas ( $\beta$ ) trocarei por novas letras gregas ( $\gamma$ ), logo:

$$a_\beta = \sum_{\gamma \neq \beta}^B \frac{a_\gamma H_{\beta\gamma}}{(\varepsilon - H_{\beta\beta})} + \sum_n^A \frac{a_n H_{\beta n}}{(\varepsilon - H_{\beta\beta})}. \quad (2.38)$$

Reescrevendo o resultado anterior na eq.(2.37), resulta:

$$\begin{aligned} & a_m(H_{mm} - \varepsilon) + \sum_{n \neq m}^A a_n H_{mn} + \sum_n^A \sum_\alpha^B \frac{a_n H_{m\alpha} H_{\alpha n}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})} \\ & + \sum_n^A \sum_{\beta \neq \alpha}^B \sum_\alpha^B \frac{a_n H_{m\alpha} H_{\alpha\beta} H_{\beta n}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})(\varepsilon - H_{\beta\beta})} + \sum_{\beta \neq \alpha}^B \sum_{\gamma \neq \beta}^B \sum_\alpha^B \frac{a_\gamma H_{m\alpha} H_{\alpha\beta} H_{\beta\gamma}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})(\varepsilon - H_{\beta\beta})} + \dots = 0. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Tendo em vista o desenvolvimento da eq.(2.39) em certo momento utilizei o fato dos índices ( $n$  e  $m$ ) serem iguais para realizar uma única soma no subespaço. Agora, retornarei esse termo para o somatório. O objetivo é obter uma equação que possa ser truncada em alguma ordem de interesse. Portanto, voltando o termo  $a_m(H_{mm} - \varepsilon)$  para o somatório resulta:

$$\begin{aligned}
\sum_n^A a_n (H_{nn} - \varepsilon) \delta_{mn} + \sum_{n \neq m}^A a_n H_{mn} \\
+ \sum_n^A \sum_\alpha^B \frac{a_n H_{m\alpha} H_{\alpha n}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})} + \sum_n^A \sum_{\beta \neq \alpha}^B \sum_\alpha^B \frac{a_n H_{m\alpha} H_{\alpha\beta} H_{\beta n}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})(\varepsilon - H_{\beta\beta})} \\
+ \sum_{\beta \neq \alpha}^B \sum_{\gamma \neq \beta}^B \sum_\alpha^B \frac{a_\gamma H_{m\alpha} H_{\alpha\beta} H_{\beta\gamma}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})(\varepsilon - H_{\beta\beta})} + \dots = 0. \quad (2.40)
\end{aligned}$$

Distribuindo os termos no primeiro somatório e isolando-o, temos:

$$\begin{aligned}
\sum_n^A a_n \left[ H_{mn} + \sum_\alpha^B \frac{H'_{m\alpha} H'_{\alpha n}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})} + \sum_{\beta \neq \alpha}^B \sum_\alpha^B \frac{H'_{m\alpha} H'_{\alpha\beta} H'_{\beta n}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})(\varepsilon - H_{\beta\beta})} \right. \\
\left. + \sum_{\beta \neq \alpha}^B \sum_{\gamma \neq \beta}^B \sum_\alpha^B \frac{a_\gamma H'_{m\alpha} H'_{\alpha\beta} H'_{\beta\gamma}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})(\varepsilon - H_{\beta\beta})} + \dots \right] = \sum_n^A a_n \varepsilon \delta_{mn}. \quad (2.41)
\end{aligned}$$

Finalmente, este processo conduz a uma equação matricial dada por:

$$\sum_n^A [U_{mn}^A - \varepsilon \delta_{mn}] a_n = 0. \quad (2.42)$$

Onde  $U_{mn}^A$  são os elementos de matriz do Hamiltoniano efetivo, sendo dados pela soma perturbativa:

$$\begin{aligned}
U_{mn}^A = H_{mn} + \sum_\alpha^B \frac{H'_{m\alpha} H'_{\alpha n}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})} + \sum_{\beta \neq \alpha}^B \sum_\alpha^B \frac{H'_{m\alpha} H'_{\alpha\beta} H'_{\beta n}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})(\varepsilon - H_{\beta\beta})} \\
+ \sum_{\beta \neq \alpha}^B \sum_{\gamma \neq \beta}^B \sum_\alpha^B \frac{a_\gamma H'_{m\alpha} H'_{\alpha\beta} H'_{\beta\gamma}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})(\varepsilon - H_{\beta\beta})} + \dots \quad (2.43)
\end{aligned}$$

### 2.1.4 Bandas Eletrônicas

Os sólidos possuem elétrons em certas faixas de energia. A periodicidade da rede por sua vez cria as bandas proibidas dos materiais e determina se o sólido é um isolante ou um condutor. A estrutura de bandas de um cristal considera a interação dos íons da rede sobre o deslocamento do “elétron livre”.

A última banda ocupada é a de valência, sendo separada por uma região proibida da banda de condução, parcialmente preenchida em metais. Na prática, esta última é a banda onde os elétrons se movimentam livremente no material tal como na fig.(3) a seguir:

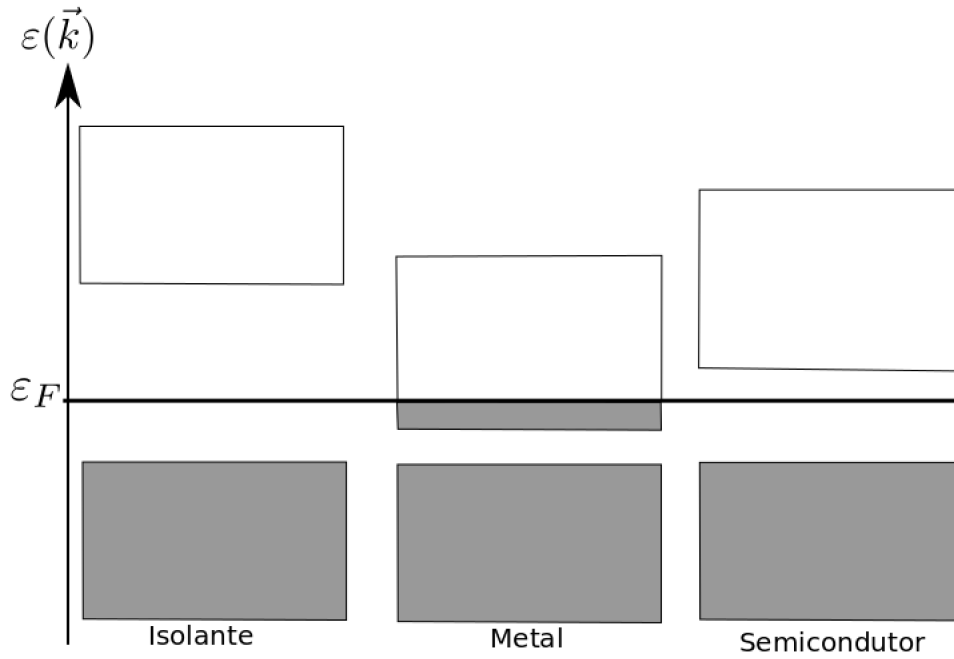


Figura 3 – Estrutura de bandas de isolantes, metais e semicondutores. As regiões quadradas representam as bandas de valência (abaixo) e condução (acima), com os preenchimentos até o nível de Fermi  $\varepsilon_F$  indicados pela cor cinza.

Para descrever o movimento do elétron na rede utilizamos a equação de Schrödinger na aproximação do elétron quase-livre:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r}), \quad (2.44)$$

e a periodicidade do potencial da rede  $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ . Neste contexto, o teorema de Bloch descreve o autoestado do elétron submetido ao deslocamento no cristal:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.45)$$

Em semicondutores puros, ou seja, sem impurezas a baixa temperatura estes comportam-se como isolantes. Isto é, as bandas de energia: valência e condução estão totalmente ocupadas e os elétrons não possuem mobilidade no material. Neste sentido, o grande interesse em aplicações tecnológicas são em semicondutores dopados que exploram as interações químicas dos átomos na criação de junções, por exemplo, em transistores e diodos.

### 2.1.5 Rede recíproca

Um cristal ideal possui infinitos pontos localizados na rede com o mesmo espaçamento. Assim, surge conceitos importantes como: rede de Bravais e zona de Brillouin associada ao espaço recíproco (ondas planas).

A rede recíproca está associada ao vetor de onda  $\vec{k}$  e ao conjunto de vetores que possuem a mesma periodicidade de uma rede de Bravais. Por exemplo, uma onda plana que é transladada por um vetor  $\vec{R}$  da rede direta:

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}. \quad (2.46)$$

Os vetores da rede recíproca podem ser obtidos por meio dos vetores da rede direta, da seguinte forma:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad (2.47)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad (2.48)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}. \quad (2.49)$$

E satisfazem a seguinte relação:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (2.50)$$

Além disso, a rede recíproca também é uma rede de Bravais e pode ser escrita como:

$$\vec{k} = l_1 \vec{b}_1 + l_2 \vec{b}_2 + l_3 \vec{b}_3. \quad (2.51)$$

Somado a isso, a definição de rede recíproca é muito importante no estudo de estrutura eletrônica de materiais. Uma vez que, em geral analisamos pontos de alta simetria (TRIMs) para encontrar a relação  $\varepsilon(\vec{k})$ .



## 3 Arseneto de Gálio

A indústria eletrônica tem grande interesse em materiais semicondutores. Estes, em geral são sólidos cristalinos e possui uma condutividade elétrica intermediária entre metais e isolantes. O silício, germânio e arseneto de gálio são exemplos de semicondutores clássicos. As propriedades físicas destes materiais são exploradas em diversos dispositivos do nosso dia a dia. Por exemplo, em diodos, nanocircuitos e transístores. Tipicamente, estamos interessados em semicondutores dopados. De fato, devido a estrutura química características importantes destes sistemas são revelados.

Em particular, estudamos as propriedades eletrônicas do GaAs. Devido a sua constituição química este elemento é chamado de composto III-V, ou seja, o Gálio é um elemento trivalente e o Arsênio é um elemento pentavalente [6, 13]. A célula unitária do cristal é uma estrutura chamada blenda de zinco, além disso os átomos são unidos por uma ligação covalente.

Como em todo semicondutor sua faixa de energia proibida é pequena. Entretanto, à baixas temperaturas comporta-se como um isolante, os elétrons não possuem energia para passarem para a faixa de condução. Estudamos as bandas de energia no modelo de Kronig-Penney na aproximação da massa efetiva que descreve o comportamento dos portadores de carga (elétrons e buracos) no cristal. Este modelo pode ser generalizado para a estrutura do GaAs considerando as simetrias das bandas eletrônicas.

Para isso, utilizamos a formulação matemática desenvolvida nas seções anteriores. Tais como, teoria de perturbação de Löwdin e representação  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ . Na aproximação da massa efetiva as bandas de energia do material tornam-se parabólicas.

### 3.1 Massa Efetiva

Para os elétrons livres, o vetor de onda  $\vec{k}$  está relacionado a energia por:  $\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$ . Assim, o termo de  $k^2$  determina a curvatura da função  $\varepsilon(\vec{k})$ . Além disso, a massa do elétron,  $m$ , pode ser determinada pela curvatura da relação  $\varepsilon(\vec{k})$ .

Em uma banda de energia a massa efetiva de um elétron pode ser positiva ou negativa. Por exemplo, a fig.(4) representa a relação  $\varepsilon(\vec{k})$  para o GaAs. Onde, aparece

as seguintes bandas: condução, valência, heavy-hole, light-hole e split-off. Analisando a imagem podemos notar que, estados de massa efetiva positiva ocorre na extremidade inferior de uma banda, e a curvatura da banda é positiva. Adicionalmente, estados de massa efetiva negativa ocorre perto do topo de uma banda.

Experimentalmente, a massa efetiva pode ser determinada por ressonância de ciclotron [6, 11, 13, 14, 17]. Teoricamente, utiliza-se teoria de perturbação às bordas das bandas. Neste trabalho, abordamos a formulação teórica para o estudo das bandas. Neste contexto, o método consiste:

- utilizar a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right\} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_n(\vec{k}) \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (3.1)$$

- encontrar a representação  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  para o modelo da banda:

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p} + V(\vec{r}) \right\} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \left\{ \varepsilon_n(\vec{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right\} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (3.2)$$

- usar a teoria de perturbação de Löwdin em 1° ordem:

$$U_{mn}^A = H_{mn} + \sum_{\alpha}^B \frac{H'_{m\alpha} H'_{\alpha n}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})}. \quad (3.3)$$

Por todos esses aspectos, a massa efetiva do GaAs pode ser calculada. A eq.(3.2) somado a teoria de perturbação de Löwdin estabelece uma metodologia sofisticada para analisar bandas isoladas. O espírito do método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  é assumir que  $\varepsilon_n(\vec{k})$  é conhecido no ponto  $k = k_0$  para a solução da equação de Schrödinger de algum modelo de potencial  $V(\vec{r})$ . Portanto, temos:

$$H_{k_0}^{\vec{r}} u_{n,k_0}^{\vec{r}} = \varepsilon_n(k_0) u_{n,k_0}^{\vec{r}}, \quad (3.4)$$

onde:

$$H_{k_0}^{\vec{r}} = \left[ \frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k}_0 \cdot \vec{p} + V(\vec{r}) \right], \quad (3.5)$$

e

$$\varepsilon_n(k_0) = E_n(k_0) - \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}. \quad (3.6)$$

Em geral conhecemos o Hamiltoniano  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  para os pontos de alta simetria, assim podemos escrever  $\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{\kappa}$ . Tipicamente, expande-se a eq.(3.5) na base de suas soluções para  $k = 0$ , ou seja, dada por  $H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k}_0 \cdot \vec{p} + V(\vec{r})$ . E o termo,  $H' = \frac{\hbar}{m} \vec{\kappa} \cdot \vec{p}$  é tratado perturbativamente. O modelo de bandas do GaAs é dado a seguir:

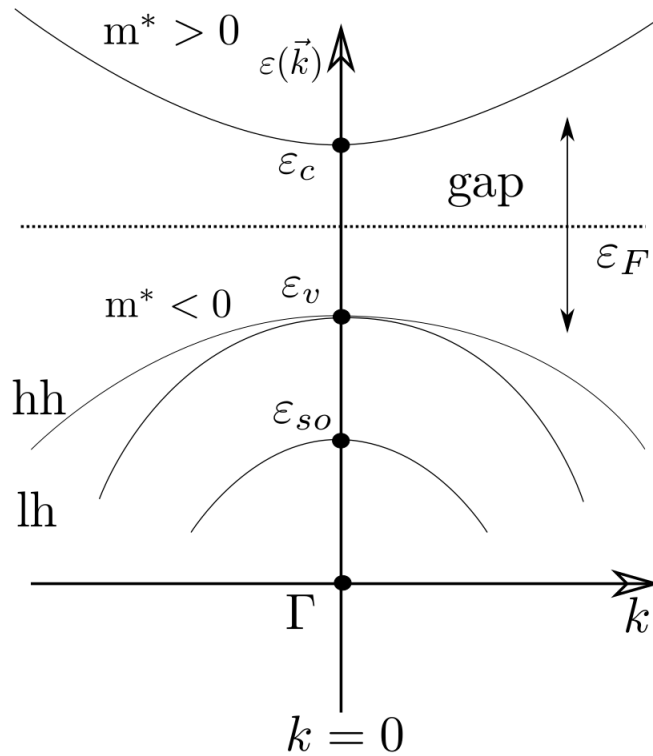


Figura 4 – Estrutura de bandas de energia do Arseneto de Gálio. Onde temos as seguintes bandas: condução, valência, heavy-hole, light-hole e split-off.

Aplicando Löwdin para a banda de condução:

$$U_{mn}^A = H_{mn} + \sum_{\alpha}^B \frac{H'_{m\alpha} H'_{\alpha n}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})}. \quad (3.7)$$

Em geral, queremos estudar o comportamento dos elétrons submetido a algum potencial periódico. Uma vez que, podemos reduzir o problema a análise de apenas uma célula

unitária e expandir o cristal por meio do teorema de Bloch. Desta forma, considerando o potencial a seguir:

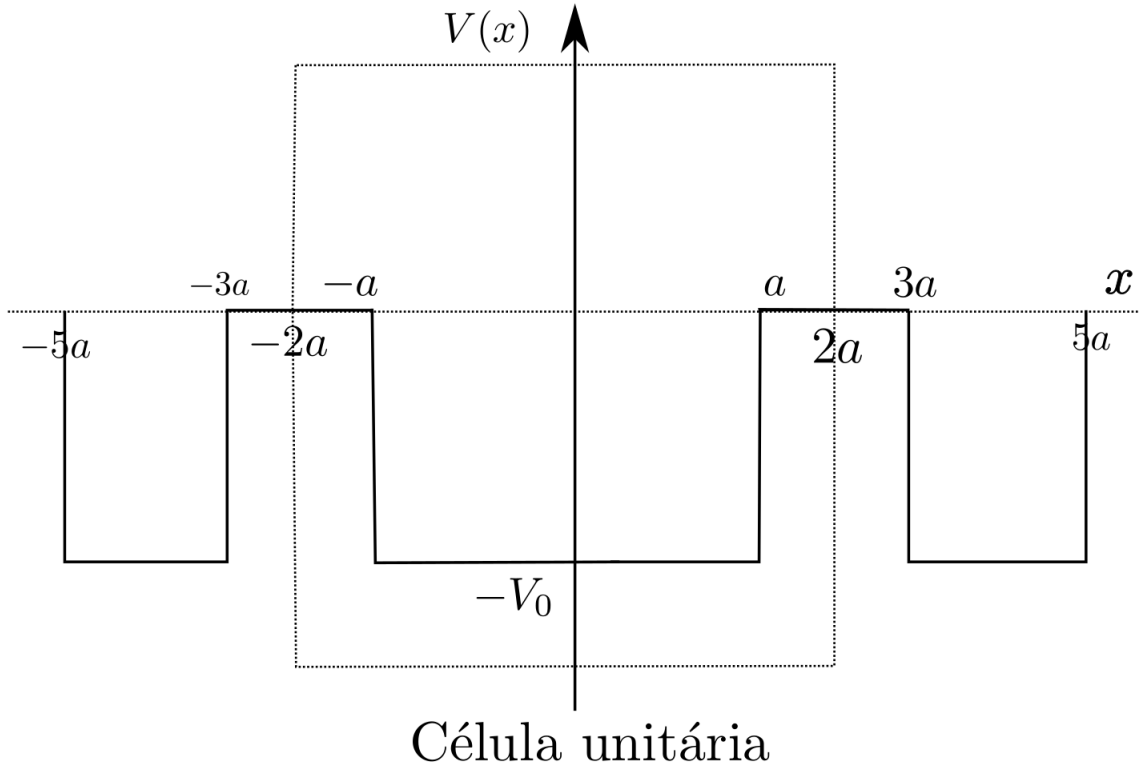


Figura 5 – Potencial periódico da rede cristalina.

O Hamiltoniano não perturbado:  $(H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k}_0 \cdot \vec{p} + V(\vec{r}))$  é solução em todo espaço, ou seja, de  $-\infty \leq x \leq +\infty$ . Entretanto, devido a periodicidade do potencial reduz o domínio da equação de Schrödinger periódica à uma cela unitária de  $-2a \leq x \leq 2a$ .

Em vista disso, fazendo a expansão na base  $H_0|u_n^0\rangle = \varepsilon_n^0|u_n^0\rangle$ , resulta:

$$H_{\vec{k}, \vec{p}}|u_n^0\rangle = (H_0 + H')|u_n^0\rangle. \quad (3.8)$$

Na equação anterior fazendo o produto interno, isto é, multiplicando pelo Bra  $\langle u_n^0|$ , temos:

$$\langle u_n^0|H_{\vec{k}, \vec{p}}|u_n^0\rangle = \langle u_n^0|H_0|u_n^0\rangle + \langle u_n^0|H'|u_n^0\rangle. \quad (3.9)$$

Agora explorando a hermiticidade de  $H_0$ . Ou seja,  $H_0|u_n^0\rangle = \varepsilon_n^0|u_n^0\rangle$  e substituindo a perturbação na eq.(3.9), temos:

$$\langle u_n^0|H_{\vec{k}\cdot\vec{p}}|u_n^0\rangle = \varepsilon_n^0\langle u_n^0|u_n^0\rangle + \frac{\hbar}{m}\vec{k}\cdot\langle u_n^0|\vec{p}|u_n^0\rangle. \quad (3.10)$$

Resolvendo a eq.(3.10) concluimos que:

$$H_{nn}^{(\vec{k}\cdot\vec{p})} = \varepsilon_n^0. \quad (3.11)$$

Assim,  $H'_{nn} = 0$  e  $H_{nn}^{(\vec{k}\cdot\vec{p})} = \varepsilon_n^0 = H_{nn}$ . A perturbação é zero devido a paridade de  $u_n^0$ . Novamente, fazendo o produto interno na eq.(3.8) por  $\langle u_m^0|$  e seguindo os procedimentos anteriores, temos:

$$H_{mn}^{(\vec{k}\cdot\vec{p})} = \frac{\hbar}{m}\vec{k}\cdot\vec{p}_{mn} \quad m \neq n. \quad (3.12)$$

Conclui-se que:

$$\vec{p}_{mn} \text{ é } \begin{cases} = 0, & \text{se } m \text{ e } n \text{ tem mesma paridade,} \\ \neq 0, & \text{se } m \text{ e } n \text{ tem paridade opostas.} \end{cases} \quad (3.13)$$

A fig.(6) ilustra os casos analisados.

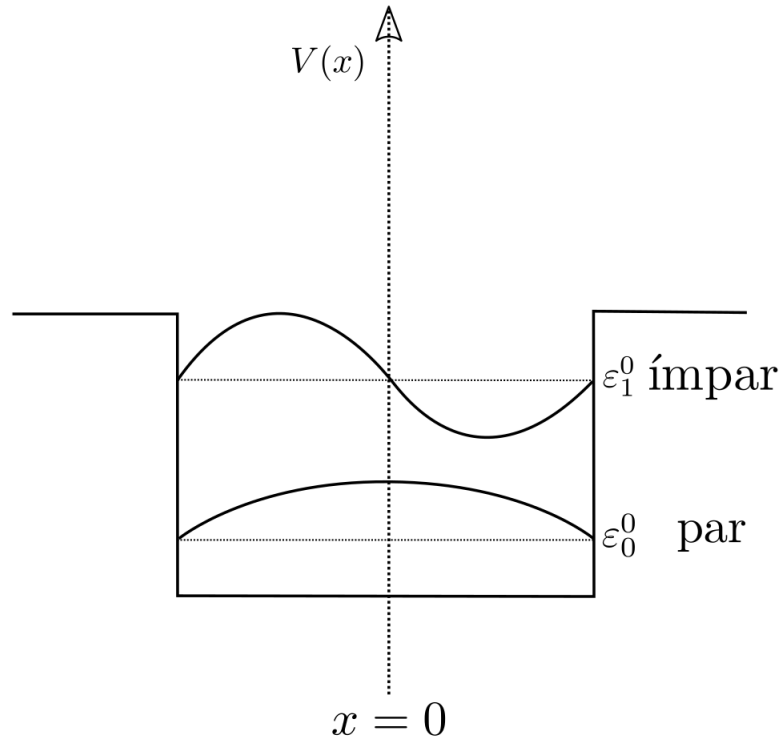


Figura 6 – Paridade da função de onda. Função par e função ímpar confinada em um poço de potencial unidimensional.

O mérito da teoria de perturbação de Löwdin consiste em analisar sistemas isolados. Neste contexto, vou tratar os seguintes casos: (i) bloco de interesse  $n = 0$ , representado por letras romanas, (ii) bloco virtual  $n = 1$ , representado por letras gregas. Como pode ser visualizado na fig.(7). No bloco de interesse  $m = n = 0$ . Devido a Löwdin tenho a seguinte equação:

$$\sum_n^A a_n \left[ H_{mn} + \sum_\alpha^B \frac{H'_{m\alpha} H'_{\alpha n}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})} \right] = \sum_n^A a_n \varepsilon \delta_{mn}. \quad (3.14)$$

Isolando o Hamiltoniano temos:  $H_{mn} = \varepsilon - \sum_\alpha^B \frac{H'_{m\alpha} H'_{\alpha n}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})}$  e substituindo a expressão da energia resulta:

$$H_{mn}^0 = E_0(\vec{k}_0) - \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} - \sum_{\alpha=1}^B \frac{H'_{0\alpha} H'_{\alpha 0}}{(\varepsilon - H_{\alpha\alpha})}. \quad (3.15)$$

Os níveis de energia analisados são dados a seguir:

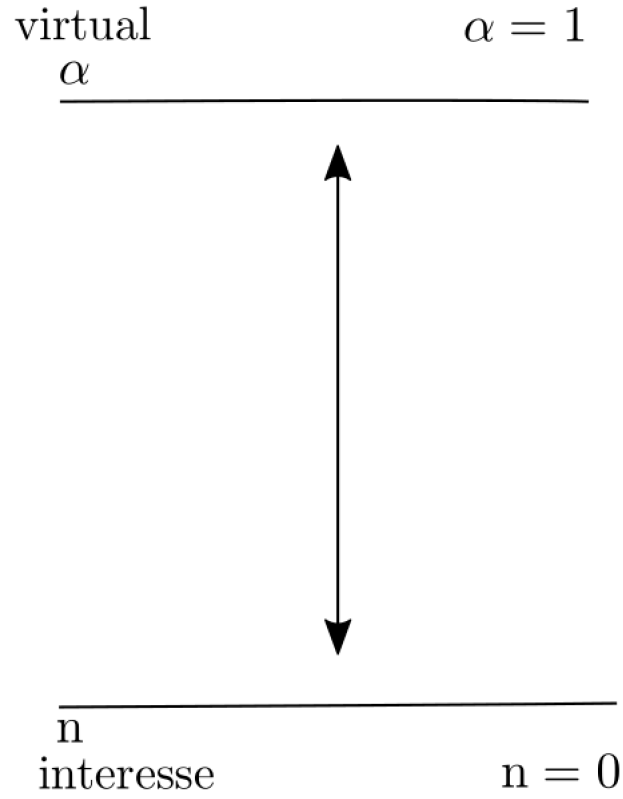


Figura 7 – Níveis de energia isolados.

Onde:

$$H_0^0 = E_0(\vec{k}_0) - \frac{\hbar^2 \kappa_0^2}{2m} - \left( \frac{\hbar \kappa_0}{m} \right)^2 \frac{|\vec{p}_{01}|^2}{(\varepsilon - H_{11})}, \quad (3.16)$$

é o Hamiltoniano efetivo do sistema e  $\mathbf{p}_{01} = \mathbf{p}_{10}^*$ .

Se a perturbação ( $H'$ ) for pequena, temos que  $\varepsilon - H_{11} = \varepsilon_g$  e conseqüentemente:

$$H_0^0 = E_0(\vec{k}_0) - \left( \frac{\hbar^2}{2m} + \frac{\hbar^2 |\vec{p}_{01}|^2}{m^2 \varepsilon_g} \right) \kappa_0^2 = \varepsilon_0 - \frac{\hbar^2 \kappa_0^2}{2m^*}. \quad (3.17)$$

Para satisfazer a igualdade deve-se ter:  $\left( \frac{\hbar^2}{2m} + \frac{\hbar^2 |\vec{p}_{01}|^2}{m^2 \varepsilon_g} \right) = \frac{\hbar^2}{2m^*}$ . Portanto, a massa efetiva do modelo é dada a seguir:

$$\frac{m}{m^*} = 1 + 2 \frac{|\vec{p}_{01}|^2}{m \varepsilon_g}. \quad (3.18)$$

No GaAs a massa efetiva é obtida baseando-se na simetria da estrutura de bandas

do material, entretanto o resultado é semelhante a expressão anterior<sup>5</sup>.

---

<sup>5</sup> Consultar o livro: Group Theory Application to the Physics of Condensed Matter [12] capítulo 13 para mais informações sobre os grupos de simetria do material.



## 4 Grafeno

As interações atômicas do carbono formam diversas estruturas cristalinas bastante estudadas atualmente. Entre elas, podemos citar: grafite, grafeno, diamante, fulerenos etc. O grande interesse nestes materiais devem-se a propriedades únicas estruturais, eletrônicas e de transporte. Além disso, há uma relativa facilidade de fabricação. Do ponto de vista tecnológico espera-se aplicar suas funcionalidades em dispositivos nanométricos e assim contribuir com diversas áreas do conhecimento [21, 22]. Adicionalmente, existe um grande interesse na aplicação eletrônica uma vez que dispositivos tradicionais a base de silício encontra certas limitações de velocidade e empacotamento a medida que diminuimos suas dimensões.

A busca de materiais melhores é fundamental. Neste sentido, o grafeno é visto com grande entusiasmo no meio acadêmico. Não obstante, ainda podemos citar os isolantes topológicos que nos últimos anos mostraram propriedades interessantes do ponto de vista físico. O grafeno tem uma rede bidimensional de átomos de carbono com uma monocamada plana fortemente empacotada. Uma característica peculiar do material é seu gap nulo. Ou seja, nos pontos  $K$  e  $K'$  as bandas de condução e valência se tocam formando os cones de Dirac. Neste contexto, o material pode ser tanto um semicondutor quanto um condutor. Uma vez que, em outros pontos do material o gap varia em concordância com o momento  $k$  do elétron. Adicionalmente, o grafeno tem uma alta condutividade térmica e apresenta uma grande resistência mecânica.

A estrutura cristalina do material é hexagonal, tal como fig.(8). O grafeno possui uma hibridização  $sp^2$ , ou seja, o orbital  $2s$  interage com dois orbitais  $2p$  e resulta em três orbitais híbridos  $sp^2$ . O orbital  $2p_z$  não é hibridizado e fica perpendicular ao plano que contém as outras ligações [23]. No espaço real o ponto  $\Gamma$  pertence ao grupo de simetria  $D_{6h}$  e no espaço recíproco os pontos  $K$  e  $K'$  pertencem ao grupo  $D_{3h}$ .

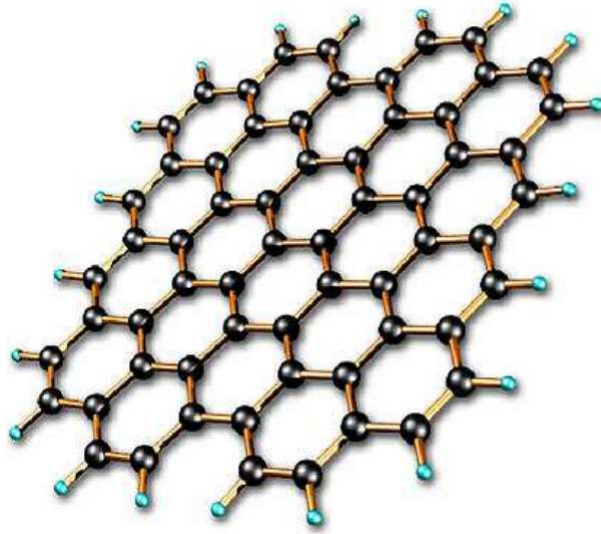


Figura 8 – Estrutura cristalina do Grafeno. Rede hexagonal planar. Imagem extraída de [22].

A rede de Bravais do grafeno é triangular bidimensional, tendo uma base de dois átomos por célula unitária. Como pode ser visto na fig.(9). Os vetores da rede de Bravais são dados por:

$$\vec{a}_1 = \frac{3}{2}a_0\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a_0\hat{y}, \quad (4.1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{3}{2}a_0\hat{x} - \frac{\sqrt{3}}{2}a_0\hat{y}, \quad (4.2)$$

e

$$\vec{a}_3 = \hat{z}. \quad (4.3)$$

Pela própria definição de zona de Brillouin os vetores da rede recíproca são da seguinte forma:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a_0}(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}), \quad (4.4)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a_0}(\hat{x} - \sqrt{3}\hat{y}), \quad (4.5)$$

e

$$\vec{b}_3 = 2\pi\hat{z}. \quad (4.6)$$

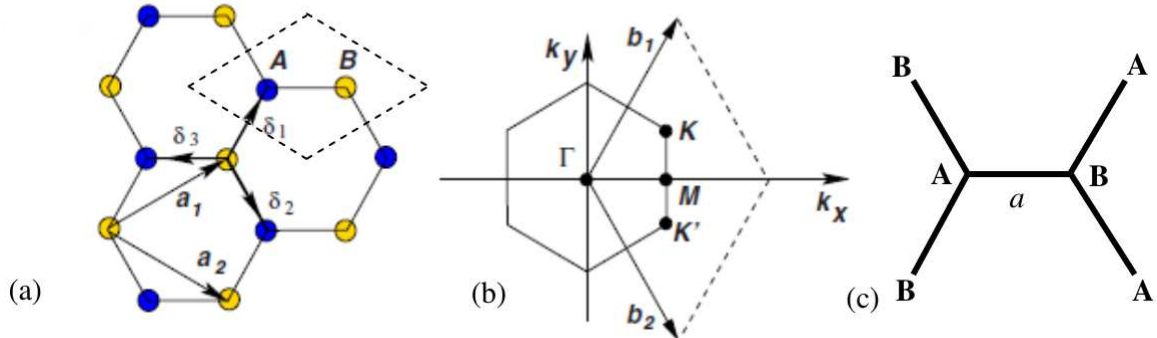


Figura 9 – Rede cristalina do grafeno com duas redes triangulares. Onde  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são vetores primitivos da rede do material e  $\vec{\delta}_i$  são os vetores dos vizinhos mais próximos. b) zona de Brillouin do grafeno. c) Primeiros vizinhos dos átomos A e B. Imagem extraída de [22].

Na rede recíproca do grafeno existem os pontos de alta simetria ( $\Gamma$ ,  $M$ ,  $K$  e  $K'$ ). O ponto  $\Gamma$  está no centro da zona de Brillouin, os pontos  $K$  e  $K'$  estão nos vértices do hexágono e os pontos médios das arestas da rede são os pontos  $M$ . Os pontos  $K$  e  $K'$  são de grande interesse, pois apresentam propriedades interessantes do material. Por exemplo a relação de dispersão  $\varepsilon(\vec{k})$  que é linear próximo aos pontos. Assim, estes pontos são representados como:

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{3a_0} \left( \hat{x} + \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{y} \right), \quad (4.7)$$

$$\vec{K}' = \frac{2\pi}{3a_0} \left( \hat{x} - \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{y} \right). \quad (4.8)$$

Como pode ser visto os pontos  $K$  e  $K'$  são distintos, não posso ligá-los por vetores da rede primitiva. Entretanto o Hamiltoniano efetivo destes pontos são iguais.

Neste trabalho, estudamos a estrutura eletrônica do grafeno explorando as simetrias da rede (real e recíproca) utilizando teoria de grupos. Pela relação de dispersão energia-momento encontramos o Hamiltoniano efetivo do grafeno pelo método dos invariantes nos pontos  $K$  e  $K'$  da zona de Brillouin. Tal método consiste em encontrar no grupo da equação de Schrödinger o Hamiltoniano invariante sob operações de simetria do grupo. Resumidamente a técnica é descrita a seguir:

- encontrar o grupo de simetria da célula unitária no espaço real: o ponto  $\Gamma$  pertence ao grupo  $D_{6h}$ ,
- analisar as operações de simetria do espaço recíproco, em particular os pontos  $K$  e  $K'$  pertencem ao grupo  $D_{3h}$ , ou seja, um subgrupo de  $D_{6h}$ ,
- definir duas bases de estados A e B com orbitais  $p_z$  obedecendo a periodicidade de Bloch para o ponto  $K$  ou  $K'$ ,
- encontrar a representação matricial de simetria que atua nas bases anteriores,
- definir novas bases para  $k_x$  e  $k_y$  e novamente encontrar a representação matricial de simetria que age nessas bases,
- encontrar o Hamiltoniano efetivo para os pontos  $K$  e  $K'$ .

## 4.1 Método dos Invariantes

O método dos invariantes baseia-se na simetria da rede cristalina do material. Assim, antes de apresentarmos a teoria irei inicialmente abordar definições úteis de operações de simetria, usando para isso a notação padrão de Schoenflies. Na maioria das vezes quando analisamos a simetria de um corpo agimos em relação a algo, ex: (eixo, reta, plano...). Embora, algumas operações em certo momento não modifique a base utilizada esta deve satisfazer as condições do grupo.

Desta forma, um grupo é definido sob as seguintes condições:

- (i) O grupo possui o elemento identidade, chamado de ( $E$ ) que comuta com todas as operações do grupo, ou seja,  $\chi E = E\chi$ , onde  $\chi$  representa as operações de simetria do grupo.
- (ii) Os elementos  $\chi$  do grupo possuem um elemento inverso,  $\chi^{-1}$ , e fazem parte do grupo, isto é,  $\chi\chi^{-1} = E$ .
- (iii) A multiplicação de elementos do grupo  $\chi_1\chi_2\chi_3\dots$  resulta em outro elemento que também pertence ao grupo.
- (iv) As operações de simetria do grupo são associativas, ou seja,  $\chi(\alpha\beta) = (\alpha\beta)\chi$ .

Além disso, quando analisamos as propriedades de simetria de um corpo busca-

se operações que deixem a estrutura invariante. Tipicamente, as operações de simetria utilizadas são descritas na tabela a seguir:

$E$	identidade
$C_n$	rotação de $\frac{2\pi}{n}$ , onde $n$ é a ordem de rotação
$\sigma$	reflexão no plano
$\sigma_h$	reflexão no plano horizontal
$\sigma_v$	reflexão no plano vertical
$\sigma_d$	reflexão no plano diagonal
$S_n$	rotação imprópria, ou seja, uma rotação de $\frac{2\pi}{n}$ seguida de uma reflexão
$i$	inversão

Tabela 1 – Operações de simetria que agem sobre algum corpo utilizando a notação padrão de Schoenflies.

Levando-se em consideração as definições de grupo e a tabela (1) o método dos invariantes pode ser desenvolvido. Este método foi introduzido por Luttinger em 1954 e tem o objetivo de obter o Hamiltoniano efetivo do material com base nas operações de simetria do grupo, em termos físicos o método é equivalente a representação  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  no cálculo do Hamiltoniano efetivo de materiais. Desta forma, neste trabalho aplicamos o método no estudo da estrutura eletrônica do grafeno.

Os ingredientes do método dos invariantes são dados a seguir. Inicialmente, definimos dois vetores primitivos (espaço real) da rede hexagonal do grafeno utilizando a definição da rede de Bravais:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad (4.9)$$

onde  $\vec{a}_1 = \frac{3}{2}a_0\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a_0\hat{y}$ ,  $\vec{a}_2 = \frac{3}{2}a_0\hat{x} - \frac{\sqrt{3}}{2}a_0\hat{y}$  e  $\vec{a}_3 = \hat{z}$ . Além disso defino os números inteiros da seguinte forma  $n_1 = n_2 = 1$  e  $n_3 = 0$ . A estrutura do grafeno é bidimensional, assim o vetor  $\vec{a}_3$  é escolhido no espaço como pode ser visto na fig.(10) a seguir:

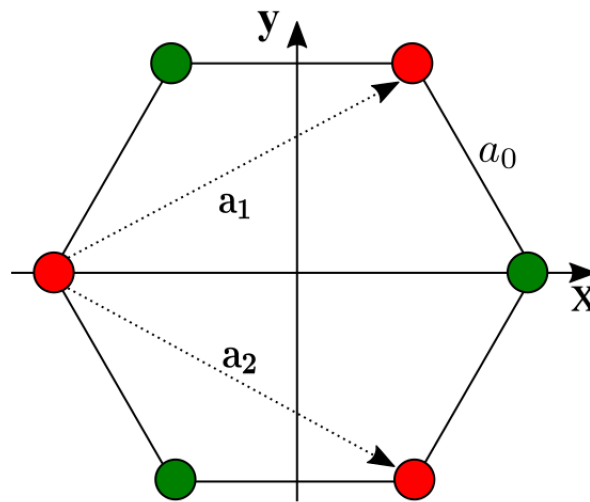


Figura 10 – Estrutura cristalina hexagonal do grafeno.

Como dito acima, dado os vetores da rede direta podemos obter os vetores da rede recíproca utilizando as fórmulas a seguir, estes estão representados na fig.(11):

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad (4.10)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad (4.11)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad (4.12)$$

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = 1. \quad (4.13)$$

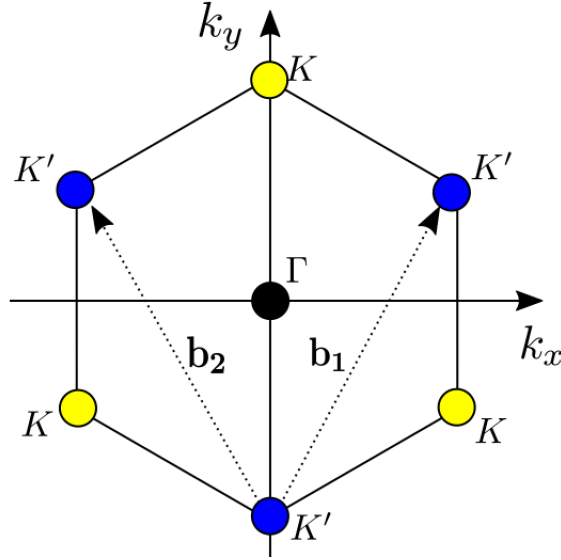


Figura 11 – Estrutura cristalina do grafeno no espaço recíproco rotacionada de  $\frac{\pi}{2}$  em relação a rede no espaço real.

Assim, obtemos os seguintes conjuntos de vetores para a rede direta e para a rede recíproca:

$$\begin{aligned}
 \vec{a}_1 &= \frac{3}{2}a_0\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a_0\hat{y}, \\
 \vec{a}_2 &= \frac{3}{2}a_0\hat{x} - \frac{\sqrt{3}}{2}a_0\hat{y}, \\
 \vec{a}_3 &= \hat{z}, \\
 \vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{3a_0}(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}), \\
 \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{3a_0}(\hat{x} - \sqrt{3}\hat{y}), \\
 \vec{b}_3 &= 2\pi\hat{z}.
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

Devido a relação de dispersão  $\varepsilon(\vec{k})$  estamos interessados nos pontos de alta simetria  $K$  e  $K'$  que pertencem ao subgrupo  $D_{3h}$ , e são representados da seguinte forma:

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{3a_0} \left( \hat{x} + \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{y} \right), \tag{4.15}$$

$$\vec{K}' = \frac{2\pi}{3a_0} \left( \hat{x} - \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{y} \right). \tag{4.16}$$

Adicionalmente, o ponto  $\Gamma$  corresponde ao centro da zona de Brillouin e pertence ao grupo  $D_{6h}$ . As operações de simetria do grupo são dadas na tabela a seguir:

$3\sigma'$	Cortam os átomos
$\sigma_h$	Leva $z \rightarrow -z$
$3\sigma''$	Cortam as arestas
$i$	Leva $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ (inversão)
$2S_6, 2C_6$	Em torno do eixo $z$
$2S_3, 2C_3$	Em torno do eixo $z$
$S_2, C_2$	Em torno do eixo $z$
$3S'_2, 3C'_2$	Em torno do “eixo $x$ ”, cortam os átomos
$3S''_2, 3C''_2$	Cortam arestas

Tabela 2 – Operações de simetria do grupo  $D_{6h}$ . Para visualizar as operações de simetria consultar a webpage <http://symmetry.otterbein.edu/gallery/index.html>.

As operações de simetria da tabela anterior são realizadas sobre a estrutura cristalina do grafeno fig.(10) pg.(52). Portanto, deve-se imaginar retas atuando sobre os átomos de carbono e arestas da rede. As operações de rotação são feitas na origem e em torno do eixo  $z$ . Assim, as operações de simetria realizadas na estrutura são invariantes satisfazendo a condição de um grupo.

O cálculo do Hamiltoniano efetivo considera os níveis de energia em torno dos pontos de alta simetria do material. Por exemplo, no grafeno temos os seguintes pontos  $\Gamma$ ,  $M$ ,  $K$  e  $K'$ . O foco deste trabalho foi nos pontos  $K$  e  $K'$  que pertencem ao grupo  $D_{3h}$ . Este, por sua vez é um subgrupo de  $D_{6h}$  e devido a isso possui menos operações de simetria, tais como:  $\{E, 2C_3, 3C'_2, \sigma_h, 2S_3, 3\sigma_v\}$ .

Considere duas bases de estados  $\psi_A$  e  $\psi_B$  com orbitais  $p_z$  obedecendo a periodicidade de Bloch no ponto  $K$  ou  $K'$  fig.(12) e fig.(13) respectivamente:



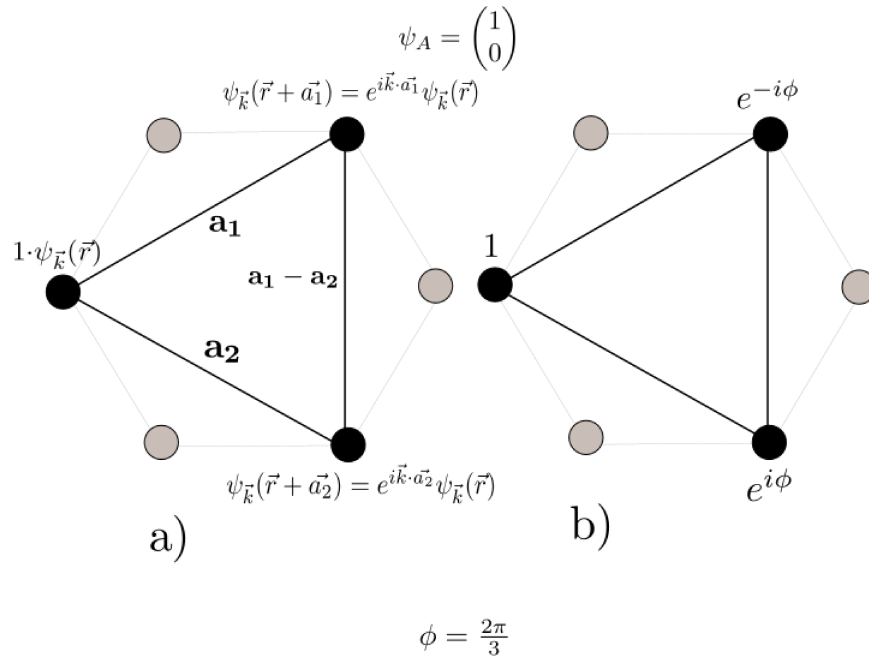


Figura 12 – Estrutura hexagonal do grafeno com o estado  $\psi_A$ . Em a) encontra-se os vetores primitivos  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  com o respectivo deslocamento de Bloch em cada átomo. Em b) o estado está representado com a fase deslocada.

e

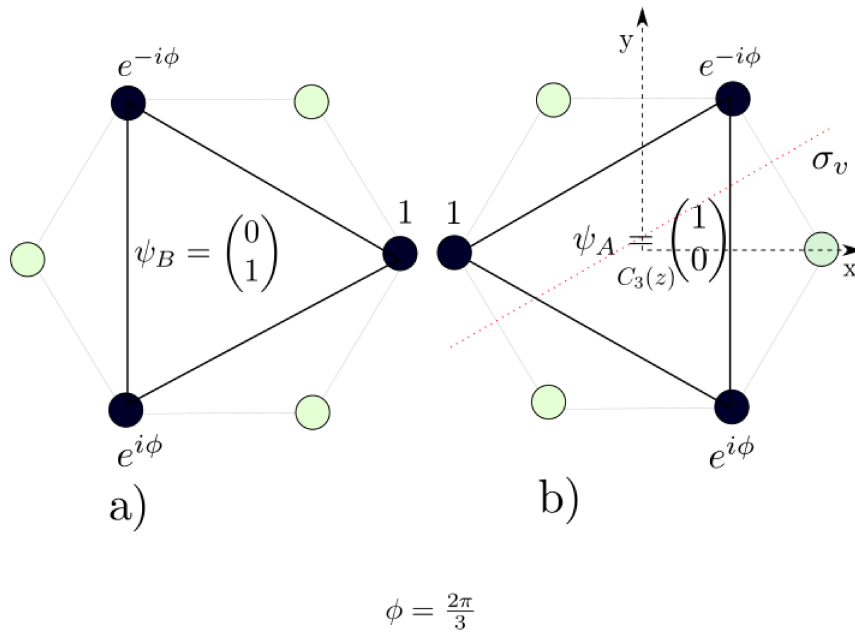


Figura 13 – Estrutura hexagonal do grafeno com os estados  $\psi_A$  e  $\psi_B$ . Em b) está representado duas operações de simetria:  $\sigma_v$  e  $C_3(z)$ .

Tenho interesse em analisar duas bandas, assim escolho duas bases para os estados da seguinte maneira:

$$\text{estado A} = \psi_A = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (4.17)$$

$$\text{estado B} = \psi_B = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (4.18)$$

O teorema de Bloch nos diz:  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ . O vetor da rede recíproca é definido da seguinte forma:  $\vec{k} = v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3$ . Além disso, fazendo o produto escalar do ponto de alta simetria  $K$  com os vetores da rede direta temos:  $\vec{K} \cdot \vec{a}_1 = \frac{2\pi}{3a_0} (\hat{x} + \frac{1}{\sqrt{3}} \hat{y}) \cdot (\frac{3a_0}{2} \hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \hat{y}) = \frac{4\pi}{3}$  e  $\vec{K} \cdot \vec{a}_2 = \frac{2\pi}{3a_0} (\hat{x} + \frac{1}{\sqrt{3}} \hat{y}) \cdot (\frac{3a_0}{2} \hat{x} - \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \hat{y}) = \frac{2\pi}{3}$ . Pelo círculo trigonométrico fig.(14) sabemos que:  $\{-\frac{2\pi}{3} = \frac{4\pi}{3}\}$ , que é a fase dos estados  $\psi_A$  e  $\psi_B$  dados acima.

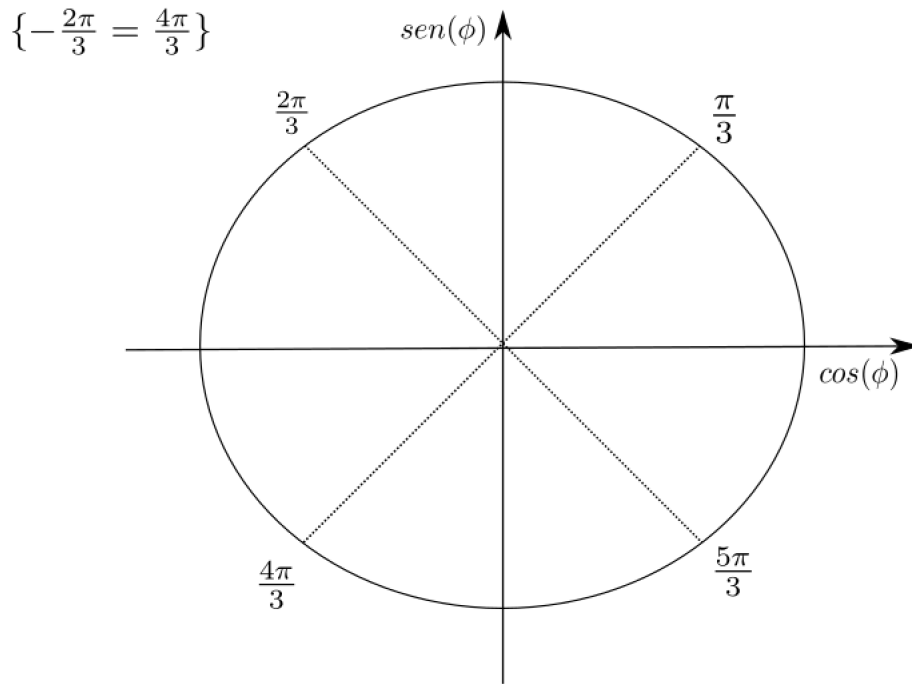


Figura 14 – Círculo trigonométrico. Exemplos de valores em radiano utilizados nas fases dos estados  $\psi_A$  e  $\psi_B$  acima.

Atuando as operações de simetria do grupo  $D_{3h}$  nos estados  $\psi_A$  e  $\psi_B$ , obtemos as seguintes equações matriciais:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.19)$$

$$\sigma_h = -E = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (4.20)$$

$$C_3(z) = \begin{pmatrix} e^{-i\phi} & 0 \\ 0 & e^{i\phi} \end{pmatrix} = \sigma_0 \cos(\phi) - i\sigma_z \sin(\phi), \quad (4.21)$$

$$\sigma_v = \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\phi} \\ e^{i\phi} & 0 \end{pmatrix} = \sigma_x \cos(\phi) + \sigma_y \sin(\phi), \quad (4.22)$$

$$S_3(z) = -C_3(z) = -\{\sigma_0 \cos(\phi) - i\sigma_z \sin(\phi)\}, \quad (4.23)$$

$$C_2' = -\sigma_v = \{\sigma_x \cos(\phi) + \sigma_y \sin(\phi)\}. \quad (4.24)$$

Além disso, precisamos atuar as operações de simetria do grupo  $D_{3h}$  no espaço recíproco  $\vec{k} = \{k_x, k_y\}$ . Assim, escolhendo a base para o espaço desta forma:

$$k_x = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (4.25)$$

$$k_y = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (4.26)$$

Encontramos as seguintes matrizes:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.27)$$

$$\sigma_h = E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.28)$$

$$C_3(z) = \begin{pmatrix} \cos(\phi) & \text{sen}(\phi) \\ -\text{sen}(\phi) & \cos(\phi) \end{pmatrix} = \sigma_0 \cos(\phi) + i\sigma_y \text{sen}(\phi), \quad (4.29)$$

$$S_3(z) = C_3(z) = \sigma_0 \cos(\phi) + i\sigma_y \text{sen}(\phi), \quad (4.30)$$

$$C'_{2a} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \sigma_z, \quad (4.31)$$

$$\sigma_{va} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = -\sigma_z. \quad (4.32)$$

Pela própria definição de grupo, a multiplicação de dois elementos do grupo pertence ao grupo, desta forma utilizando a tabela de multiplicação a seguir temos:

	E	$C_3$	$C_3^2$	$C'_{2a}$	$C'_{2b}$	$C'_{2c}$	$\sigma_h$	$S_3$	$S_3^5$	$\sigma_{va}$	$\sigma_{vb}$	$\sigma_{vc}$
E	E	$C_3$	$C_3^2$	$C'_{2a}$	$C'_{2b}$	$C'_{2c}$	$\sigma_h$	$S_3$	$S_3^5$	$\sigma_{va}$	$\sigma_{vb}$	$\sigma_{vc}$
$C_3$	$C_3$	$C_3^2$	$C'_{2a}$	$C'_{2b}$	$C'_{2c}$	E	$\sigma_{vc}$	$\sigma_h$	$S_3$	$S_3^5$	$\sigma_{va}$	$\sigma_{vb}$
$C_3^2$	$C_3^2$	$C'_{2a}$	$C'_{2b}$	$C'_{2c}$	E	$C_3$	$\sigma_{vb}$	$\sigma_{vc}$	$\sigma_h$	$S_3$	$S_3^5$	$\sigma_{va}$
$C'_{2a}$	$C'_{2a}$	$C'_{2b}$	$C'_{2c}$	E	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_{va}$	$\sigma_{vb}$	$\sigma_{vc}$	$\sigma_h$	$S_3$	$S_3^5$
$C'_{2b}$	$C'_{2b}$	$C'_{2c}$	E	$C_3$	$C_3^2$	$C'_{2a}$	$S_3^5$	$\sigma_{va}$	$\sigma_{vb}$	$\sigma_{vc}$	$\sigma_h$	$S_3$
$C'_{2c}$	$C'_{2c}$	E	$C_3$	$C_3^2$	$C'_{2a}$	$C'_{2b}$	$S_3$	$S_3^5$	$\sigma_{va}$	$\sigma_{vb}$	$\sigma_{vc}$	$\sigma_h$
$\sigma_h$	$\sigma_h$	$S_3$	$S_3^5$	$\sigma_{va}$	$\sigma_{vb}$	$\sigma_{vc}$	E	$C_3$	$C_3^2$	$C'_{2a}$	$C'_{2b}$	$C'_{2c}$
$S_3$	$S_3$	$S_3^5$	$\sigma_{va}$	$\sigma_{vb}$	$\sigma_{vc}$	$\sigma_h$	$C'_{2c}$	E	$C_3$	$C_3^2$	$C'_{2a}$	$C'_{2b}$
$S_3^5$	$S_3^5$	$\sigma_{va}$	$\sigma_{vb}$	$\sigma_{vc}$	$\sigma_h$	$S_3$	$C'_{2b}$	$C'_{2c}$	E	$C_3$	$C_3^2$	$C'_{2a}$
$\sigma_{va}$	$\sigma_{va}$	$\sigma_{vb}$	$\sigma_{vc}$	$\sigma_h$	$S_3$	$S_3^5$	$C'_{2a}$	$C'_{2b}$	$C'_{2c}$	E	$C_3$	$C_3^2$
$\sigma_{vb}$	$\sigma_{vb}$	$\sigma_{vc}$	$\sigma_h$	$S_3$	$S_3^5$	$\sigma_{va}$	$C_3^2$	$C'_{2a}$	$C'_{2b}$	$C'_{2c}$	E	$C_3$
$\sigma_{vc}$	$\sigma_{vc}$	$\sigma_h$	$S_3$	$S_3^5$	$\sigma_{va}$	$\sigma_{vb}$	$C_3$	$C_3^2$	$C'_{2a}$	$C'_{2b}$	$C'_{2c}$	E

Tabela 3 – Tabela de multiplicação do grupo  $D_{3h}$ . Aqui E,  $C_3$ ,  $C_3^2$ ... representam as operações de simetria do grupo [15]. Para mais informações consultar a webpage <http://pt.webqc.org/symmetrypointgroup-d3h.html>.

$$C'_{2b} = C'_{2a} \cdot C_3(z) = \sigma_z \cdot [\sigma_0 \cos(\phi) + i\sigma_y \sin(\phi)] = \sigma_z \cos(\phi) + \sigma_x \sin(\phi), \quad (4.33)$$

$$C'_{2c} = C'_{2a} \cdot C_3^2(z) = \sigma_z \{ \sigma_0 [\cos^2(\phi) - \sin^2(\phi)] + 2i\sigma_y \cos(\phi) \sin(\phi) \} = \sigma_z (\cos^2(\phi) - \sin^2(\phi)) + 2\sigma_x \cos(\phi) \sin(\phi), \quad (4.34)$$

$$\sigma_{vb} = \sigma_{va} \cdot C_3(z) = -\sigma_z \cdot [\sigma_0 \cos(\phi) + i\sigma_y \sin(\phi)] = -\sigma_z \cos(\phi) - \sigma_x \sin(\phi), \quad (4.35)$$

$$\sigma_{vc} = \sigma_{va} \cdot C_3^2(z) = -\sigma_z \{ \sigma_0 [\cos^2(\phi) - \sin^2(\phi)] + 2i\sigma_y \cos(\phi) \sin(\phi) \} = -\sigma_z (\cos^2(\phi) - \sin^2(\phi)) - 2\sigma_x \cos(\phi) \sin(\phi). \quad (4.36)$$

O método dos invariantes consiste em encontrar o Hamiltoniano que comute com as operações do grupo, basta analisar as operações:  $\{C_3(z), \sigma_v\}$ , pois pela tabela de multiplicação do grupo  $D_{3h}$  posso escrever as outras operações de simetria como produto de  $C_3(z)$  e  $\sigma_v$ . Assim, precisamos encontrar a relação que satisfaz  $[C_3(z), H] = 0$  e  $[\sigma_v, H] = 0$ . Outra operação matemática útil é a transformação de semelhança, isto é,  $[A, H] = 0$  que implica em  $AH - HA = 0$  ou  $H - A^{-1}HA = 0$ , portanto,  $H = A^{-1}HA$ .

O Hamiltoniano do grafeno é expandido em série até 1º ordem em  $\vec{k}$  e assume a seguinte forma:

$$H = H_0 + M_x K_x + M_y K_y. \quad (4.37)$$

Para desenvolver o cálculo utilizarei a base das matrizes de Pauli, definida da seguinte maneira:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4.38)$$

Estas cumprem as regras de comutação do grupo  $SU(2)$ , isto é,  $[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k$ , onde  $\varepsilon_{ijk}$  é o símbolo de Levi-Civita. Além disso, o traço das matrizes são  $\text{Tr}(\sigma_i) = 0$ , o determinante de cada matriz é  $\det(\sigma_i) = -1$  e por fim o quadrado das matrizes de Pauli resulta na matriz identidade:

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = E. \quad (4.39)$$

Por exemplo, considere a relação de comutação a seguir:

$$[\sigma_x, \sigma_y] = \sigma_x \sigma_y - \sigma_y \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = 2i\sigma_z. \quad (4.40)$$

De maneira análoga, temos:  $[\sigma_y, \sigma_z] = 2i\sigma_x$  e  $[\sigma_z, \sigma_x] = 2i\sigma_y$ .

Primeiro encontraremos a relação de comutação de  $H_0$  com  $C_3(z)$  e  $\sigma_v$  na base  $\psi_A$  e  $\psi_B$ , onde  $C_3(z) = \sigma_0 \cos(\phi) - i\sigma_z \sin(\phi)$  e  $\sigma_v = \sigma_x \cos(\phi) + \sigma_y \sin(\phi)$ . Para isso,  $H_0$  assume a seguinte forma:

$$H_0 = a\sigma_0 + b\sigma_x + c\sigma_y + d\sigma_z. \quad (4.41)$$

Para  $C_3(z)$  obtemos:  $[H_0, C_3(z)] = 2\sin(\phi)[-b\sigma_y + c\sigma_x]$ . A única maneira da relação anterior comutar é se  $b = c = 0$ , para  $\sigma_v$  temos:  $[H_0, \sigma_v] = d\cos(\phi)2i\sigma_y - d\sin(\phi)2i\sigma_x$  novamente para a relação comutar precisamos ter  $d = 0$ . Portanto, na base  $\psi_A$  e  $\psi_B$  temos que  $H_0 = a\sigma_0$ .

Além disso, precisamos encontrar a relação de comutação do seguinte Hamiltoniano:  $H_2 = M_x K_x + M_y K_y$  onde:

$$M_x = a_0\sigma_0 + a_1\sigma_1 + a_2\sigma_2 + a_3\sigma_3, \quad (4.42)$$

e

$$M_y = b_0\sigma_0 + b_1\sigma_1 + b_2\sigma_2 + b_3\sigma_3. \quad (4.43)$$

Utilizando a transformação de semelhança, ou seja,  $M_x K_x + M_y K_y = A^{-1}[M_x K_x + M_y K_y]A$ , desta forma temos  $M_x K_x + M_y K_y = \widetilde{M}_x \widetilde{K}_x + \widetilde{M}_y \widetilde{K}_y$ . Portanto, precisamos encontrar  $\widetilde{H}$  dado a seguir:

$$\widetilde{M}_x = \begin{cases} C_3^{-1}(z)M_x C_3(z) \\ \sigma_v^{-1}M_x\sigma_v \end{cases} \quad (4.44)$$

$$\widetilde{M}_y = \begin{cases} C_3^{-1}(z)M_y C_3(z) \\ \sigma_v^{-1}M_y\sigma_v \end{cases} \quad (4.45)$$

$$\widetilde{k}_x = \begin{cases} C_3^{-1}(z)k_x C_3(z) \\ \sigma_v^{-1}k_x\sigma_v \end{cases} \quad (4.46)$$

$$\widetilde{k}_y = \begin{cases} C_3^{-1}(z)k_y C_3(z) \\ \sigma_v^{-1}k_y\sigma_v. \end{cases} \quad (4.47)$$

As matrizes e suas inversas na base dos estados  $\psi_A$  e  $\psi_B$  são dados por:  $C_3(z) = \sigma_0 \cos(\phi) - i\sigma_z \sin(\phi)$ ,  $\sigma_v = \sigma_x \cos(\phi) + \sigma_y \sin(\phi)$ ,  $C_3^{-1}(z) = \sigma_0 \cos(\phi) + i\sigma_z \sin(\phi)$  e  $\sigma_v^{-1} = \sigma_x \cos(\phi) + \sigma_y \sin(\phi)$ . Assim nesta base encontramos:

$$M_x^{C_3(z)} = a_0\sigma_0 + a_1 \begin{pmatrix} 0 & e^{2i\phi} \\ e^{-2i\phi} & 0 \end{pmatrix} + a_2 \begin{pmatrix} 0 & -ie^{2i\phi} \\ ie^{-2i\phi} & 0 \end{pmatrix} + a_3\sigma_z, \quad (4.48)$$

$$M_y^{C_3(z)} = b_0\sigma_0 + b_1 \begin{pmatrix} 0 & e^{2i\phi} \\ e^{-2i\phi} & 0 \end{pmatrix} + b_2 \begin{pmatrix} 0 & -ie^{2i\phi} \\ ie^{-2i\phi} & 0 \end{pmatrix} + b_3\sigma_z, \quad (4.49)$$

$$M_x^{\sigma_v} = a_0\sigma_0 + a_1 \begin{pmatrix} 0 & e^{-2i\phi} \\ e^{2i\phi} & 0 \end{pmatrix} + a_2 \begin{pmatrix} 0 & ie^{2i\phi} \\ -ie^{-2i\phi} & 0 \end{pmatrix} - a_3\sigma_z, \quad (4.50)$$

$$M_y^{\sigma_v} = b_0\sigma_0 + b_1 \begin{pmatrix} 0 & e^{-2i\phi} \\ e^{2i\phi} & 0 \end{pmatrix} + b_2 \begin{pmatrix} 0 & ie^{2i\phi} \\ -ie^{-2i\phi} & 0 \end{pmatrix} - b_3\sigma_z. \quad (4.51)$$

Na base do vetor de onda  $\vec{k}$ , temos as seguintes matrizes e suas inversas:  $C_3(z) = \sigma_0 \cos(\phi) + i\sigma_y \sin(\phi)$ ,  $\sigma_{va} = -\sigma_z$ ,  $C_3^{-1}(z) = \sigma_0 \cos(\phi) - i\sigma_y \sin(\phi)$  e  $\sigma_{va}^{-1} = -\sigma_z$ . De maneira análoga obtemos:

$$k_x^{C_3(z)} = k_x \cos(\phi) + k_y \sin(\phi), \quad (4.52)$$

$$k_y^{C_3(z)} = -k_x \text{sen}(\phi) + k_y \text{cos}(\phi), \quad (4.53)$$

$$k_x^{\sigma_{va}} = -k_x, \quad (4.54)$$

$$k_y^{\sigma_{va}} = k_y. \quad (4.55)$$

No desenvolvimento das eq.(4.48) à eq.(4.55) utilizamos a seguinte propriedade oriunda da teoria de grupos:  $H = \chi_i^{-1} \widetilde{H} \chi_i = \chi_i^{-1} \widetilde{H}$ . Analisando os resultados, temos  $a_0 = a_1 = a_3 = 0$ ,  $b_0 = b_2 = b_3 = 0$  e  $b_1 = a_2$ . Substituindo-os na eq.(4.37) encontramos o Hamiltoniano efetivo do grafeno no ponto  $K$  expresso da seguinte forma:

$$H_K = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k}. \quad (4.56)$$

Onde definimos  $a_0 = 0$  e  $a_2 = \hbar v_F$ .



## 5 Conclusões e Perspectivas Futuras

Apresentamos nesta monografia diferentes métodos para o cálculo da estrutura eletrônica de materiais. Em particular, utilizamos métodos perturbativos para analisar bandas eletrônicas isoladas e teoria de grupos para o estudo de simetria da estrutura cristalina.

Os resultados apresentados nesta monografia correspondem ao modelo de uma única banda na ausência de acoplamento spin-órbita, onde aparece o Hamiltoniano  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  do material. Além disso, utilizamos o potencial periódico, modelo de Kronig-Penney para calcular a massa efetiva do GaAs e com base na simetria cristalina do grafeno aplicamos o método dos invariantes para o ponto de alta simetria  $K$ .

Os resultados obtidos neste trabalho podem ser ampliados. Uma vez que, a introdução da interação spin-órbita no GaAs pode ser feita analisando a simetria do material com base em teoria de grupos. O Hamiltoniano efetivo com a interação spin-órbita é dado da seguinte forma:

$$H = \frac{p^2}{2m_0} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} [\vec{\sigma} \times \vec{\nabla}(V)] \vec{p}. \quad (5.1)$$

Adicionalmente, o método dos invariantes pode ser aplicado em diferentes materiais, tais como: PbSe e SnTe. O procedimento utilizado para isso é semelhante ao desenvolvido nesta monografia para o grafeno. Entretanto estes sistemas apresentam maiores complexidades, devido ao spin-eletrônico e ao fato da estrutura cristalina ser tridimensional, neste caso, os chamados grupos duplos aparecem aumentando assim a tabela de caracteres de cada material.



# Referências

- 1 HASAN, M. Z.; KANE, C. L. Colloquium: topological insulators. *Reviews of Modern Physics*, v. 82, n. 4, p. 3045, 2010.
- 2 QI, X.-L.; ZHANG, S.-C. Topological insulators and superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, v. 83, p. 1057–1110, Oct 2011.
- 3 BERNEVIG, B. A.; HUGHES, T. L.; ZHANG, S.-C. Quantum spin hall effect and topological phase transition in hgte quantum wells. *Science*, v. 314, n. 5806, p. 1757–1761, 2006.
- 4 BERNEVIG, B. A.; HUGHES, T. L. *Topological Insulators and Topological Superconductor*. Princeton: Princeton University Press, 2013.
- 5 ABDALLA, L. B. *Propriedades eletrônicas dos Isolantes Topológicos*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2015.
- 6 MELLO, H. A.; BIASI, R. S. *Introdução a física dos semicondutores*. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1975.
- 7 VOON, L. C. L. Y.; WILLATZEN, M. *The KP method: electronic properties of semiconductors*. Berlin: Springer, 2009.
- 8 GRIFFITHS, D. J. *Mecânica Quântica*. São Paulo, Brasil: Prentice Hall, 2011.
- 9 SAKURAI, J. J. *Mecânica Quântica Moderna*. Reading, Mass., EUA: Addison-Wesley, 1967.
- 10 EISBERG, R. *Física Quântica*. Rio de Janeiro, Brasil: Campus, 1988.
- 11 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, 1987.
- 12 DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A. *Group theory: application to the physics of condensed matter*. Berlin: Springer Science & Business Media, 2007.
- 13 KITTEL, C. *Introdução à física do estado sólido*. Rio de Janeiro, Brasil: Livros Técnicos e Científicos, 2006.
- 14 OLIVEIRA, I. S.; JESUS, V. L. de. *Introdução à Física do Estado Sólido*. São Paulo, Brasil: Liv. da Física, 2005.
- 15 FAZZIO, A.; WATARI, K. *Introdução à teoria de grupos aplicada em moléculas e sólidos*. Santa Maria: UFSM, 2009.
- 16 ARAÚJO, A. L. et al. Topological nonsymmorphic ribbons out of symmorphic bulk. *Physical Review B*, APS, v. 93, n. 16, p. 161101, 2016.
- 17 BALKANSKI, M.; WALLIS, R. *Semiconductor Physics and Applications*. [S.l.]: Oxford University Press, 2007.

- 18 ARFKEN, G. B. *Física matemática: métodos matemáticos para engenharia e física*. Rio de Janeiro, Brasil: Elsevier, 2007.
- 19 BUTKOV, E. *Física matemática*. Rio de Janeiro, Brasil: Livros Técnicos e Científicos, 1988.
- 20 PAULA, A. N. de. *Cálculo de Estruturas de Bandas Eletrônicas Aplicadas à Spintrônica*. Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia: Relatório de Iniciação Científica, 2015.
- 21 RIBEIRO, A. V. *Cálculos de estrutura eletrônica de materiais mediante combinação linear de orbitais atômicos. 2010. 118 f.* Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências., 2010.
- 22 LIMA, D. B. de. *Variações do Grafeno: Uma Abordagem Ab-Initio de Novas Estruturas Bidimensionais*. Tese (Doutorado) — Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.
- 23 ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química. Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente 3.ed.* Porto Alegre: Bookman, 2006.