

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**

**Walter Andrade de Freitas**

*Estudo de Interfaces entre Isolantes Topológicos  
e semicondutores*

**Uberlândia**  
**2019**

**Walter Andrade de Freitas**

***Estudo de Interfaces entre Isolantes Topológicos  
e semicondutores***

Tese apresentada 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.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

**Orientador:  
Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt**

**Uberlândia  
2019**

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

F866 Freitas, Walter Andrade de, 1980-  
2019 Estudo de interfaces entre isolantes topológicos e  
semicondutores [recurso eletrônico] / Walter Andrade de Freitas. -  
2019.

Orientador: Tomé Mauro Schmidt.  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-  
graduação em Física.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.376>  
Inclui bibliografia.

1. Física. I. Schmidt, Tomé Mauro, 1965-, (Orient.). II.  
Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Física. III.  
Título.

CDU: 53



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**



**WALTER ANDRADE DE FREITAS**

Tese apresentada a coordenação do Programa de Pós-graduação em física, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, para obtenção do título de Doutor em Física.

Uberlândia, 30 de setembro de 2019.

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt  
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano  
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa  
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Gustavo Martini Dalpian  
Universidade Federal do ABC - UFABC

Prof. Dr. Renato Borges Pontes  
Universidade Federal de Goiás - UFG

*Este trabalho é dedicado às crianças adultas que,  
quando pequenas, sonharam em se tornar cientistas.*



---

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por ter oportunizado a realização desse doutorado e em todo esse tempo ter cuidado de mim e de minha família, agradeço de todo o coração a minha esposa e meu filho que em todos esses momentos estiveram do meu lado, sofreram e se alegraram comigo em todos os momentos sem eles eu não chegaria até aqui. Agradeço ao meu orientador, professor Tomé, que tão pacientemente me orientou, me incentivou e que tantas horas dedicou a nossas discussões e aprofundamentos, agradeço também ao professor Adalberto Fazzio, pelas discussões e enriquecimento do trabalho. Não posso deixar de agradecer a todos os meus colegas de grupo de pesquisa pelas discussões e esclarecimentos e em especial agradeço ao meu amigo Augusto que tão pacientemente me proporcionou grandes momentos de aprendizagem. Agradeço ao Instituto de Física e seus servidores por ter oportunizado a minha participação nesse programa, a CAPES pelo incentivo financeiro e ao IFNMG por ter propiciado a minha integral participação no programa de doutorado nessa renomada instituição.



*“Sua vida pode ser dividida em dois períodos: antes de agora e a partir de agora.”*  
*(Prof. Obvious Stating)*



---

## Resumo

Física da matéria condensada é uma área muito diversificada da física, com estreita ligação com matemática e com descobertas com grande potencial para aplicações e inovações tecnológicas. Isolantes topológicos são sistemas em física da matéria condensada que apresentam essas características, apresentam estados protegidos por simetria e estão localizados na interface com isolantes triviais. Nessa Tese buscamos compreender o comportamento desses materiais, isolantes topológicos, quando esses formam interfaces e heteroestruturas com diferentes semicondutores triviais. Analisamos como esses estados de borda são afetados devido a interação desses materiais nessas novas estruturas. Analisamos interfaces e heteroestruturas formadas a partir do isolante topológico  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com semicondutores III-V. Observamos como os estados são alterados devido a interação com o substrato. As estruturas eletrônicas desses sistemas foram investigadas no intuito de entender as consequências físicas da topologia de bandas não-trivial nos estados de Bloch de bulk e de superfícies/interfaces. Para estudarmos as propriedades eletrônicas, utilizamos cálculos de primeiros princípios fundamentados na teoria do funcional da densidade (DFT). Para uma melhor compreensão dos fenômenos físicos envolvidos utilizamos também modelo hamiltoniano efetivo de baixa energia. Verificamos que vários fenômenos interferem nas propriedades dos estados de interface, como por exemplo, transferência de carga, polarização devido ao tipo de terminação atômica do semicondutor, entre outros. Devido a hibridização dos estados topológicos com estados do isolante trivial, as velocidades de Fermi e as texturas de spin dos estados protegidos são afetadas.

**Palavras-chave:** Isolantes Topológicos, Semicondutores, Cone de Dirac, Interação spin órbita, Polarização, Seleneto de Bismuto.



---

## Abstract

Condensed matter physics is a very diverse area of physics, closely linked to mathematics and with discoveries with great potential for applications and technological innovations. Topological insulators are systems in condensed matter physics that present symmetry protected topological states at the interface with trivial insulators. In this thesis we seek to understand the behavior of these materials, topological insulators, when they form interfaces and heterostructures with distinct semiconductors. We analyze how these surface states are affected due to the interaction of these materials in these new structures. We analyzed interfaces and heterostructures formed from topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> with III-V semiconductors. The electronic properties are computed using first principles calculations based on the density functional theory (DFT). For a better understanding of the physical phenomena involved we also used a low energy effective Hamiltonian model. We verified that the topological states are affected by the interface trivial material. Charge transfer, trivial interface polarization, internal electric field are some of the effects that affect the protected interface states. We also observe that the topological states Fermi velocities as well the spin textures are strongly modified due to the hybridization of the topological states with trivial states at the interface.

**Keywords:** insulator, topological, reversal symmetry.



---

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO . . . . .</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA . . . . .</b>	<b>19</b>
<b>2.1</b>	<b>Topologia . . . . .</b>	<b>19</b>
<b>2.2</b>	<b>Teoria de Bandas . . . . .</b>	<b>21</b>
2.2.1	Teoria de bandas topológicas e fase de Berry . . . . .	22
2.2.2	Simetria de reversão temporal . . . . .	23
2.2.3	A topologia de bandas $Z_2$ . . . . .	24
2.2.4	Invariante $Z_2$ em 3D . . . . .	27
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA . . . . .</b>	<b>29</b>
<b>3.1</b>	<b>Cálculos ab initio . . . . .</b>	<b>29</b>
<b>3.2</b>	<b>Modelo Hamiltoniano . . . . .</b>	<b>30</b>
<b>4</b>	<b>INTERFACES <math>\text{Bi}_2\text{Se}_3</math> COM SEMICONDUTORES III-V . .</b>	<b>33</b>
<b>4.1</b>	<b>Interface <math>\text{Bi}_2\text{Se}_3</math> com AlN . . . . .</b>	<b>33</b>
4.1.1	Efeitos do Campo Elétrico . . . . .	39
<b>4.2</b>	<b>Uma análise por Modelo Efetivo . . . . .</b>	<b>41</b>
4.2.1	Análise do Sistema $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{InAs}$ via modelo . . . . .	42
<b>4.3</b>	<b>Interface <math>\text{Bi}_2\text{Se}_3</math> - InAs . . . . .</b>	<b>45</b>
4.3.1	Band offset . . . . .	50
4.3.2	Estrutura Eletrônica . . . . .	52
4.3.3	Análise de estados de interface - Terminação As . . . . .	53
4.3.4	Análise de estados de interface - Terminação In . . . . .	60
4.3.5	Análise do modelo vs Cálculos ab initio . . . . .	63
<b>5</b>	<b>INTERFACES <math>\text{Bi}_2\text{Se}_3</math> COM <math>\text{SB}_2\text{Se}_3</math> . . . . .</b>	<b>65</b>

6	<b>CONCLUSÃO . . . . .</b>	69
6.1	Contribuições em Produção Bibliográfica . . . . .	70
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	71
	<b>APÊNDICES</b>	75
A	<b>– TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE-DFT . . . . .</b>	77
A.1	Equação de Schrödinger . . . . .	77
A.2	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	78
A.3	Teoria do Funcional de Densidade . . . . .	79
A.3.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn (HK) . . . . .	79
A.4	<b>Equações de Kohn-Sham . . . . .</b>	80
A.4.1	Aproximações para o termo de troca e correlação . . . . .	81
A.4.2	Aproximação da Densidade Local - LDA . . . . .	81
A.5	<b>Aproximação do Gradiente Generalizada - GGA . . . . .</b>	82
A.6	<b>Funções de Base – Expansão dos Orbitais de KS . . . . .</b>	83
A.7	<b>Método do Pseudo-potencial . . . . .</b>	84
A.8	<b>Método PAW . . . . .</b>	86
B	<b>– ACOPLAMENTO SPIN ÓRBITA E EQUAÇÃO DE DIRAC . . . . .</b>	87
B.1	Acoplamento spin-órbita . . . . .	87
B.2	Equação de Dirac . . . . .	88

# CAPÍTULO 1

## Introdução

Isolantes Topológicos (IT), têm sido um tema em física da matéria condensada de intensa pesquisa desde sua previsão(BERNEVIG; HUGHES; ZHANG, 2006). Um isolante topológico é um material que apresenta uma característica peculiar, uma vez que o *bulk* desses materiais se apresentam como semicondutores de gap não nulo, enquanto, sua superfície apresenta estados de gap nulo, ou seja, estados metálicos protegidos pela simetria de reversão temporal (QI; ZHANG, 2010). O estado quântico é classificado como topológico, quando a função de onda que descreve aquele sistema é caracterizado por um invariante topológico, que não sofre alteração, quando esse sistema sofre uma deformação adiabática. Esses materiais, por apresentarem esses estados topológicos são chamados de materiais topológicos. Os IT foram primeiros preditos para ocorrer em poços quânticos de materiais bidimensionais, ficando conhecidos como Isolante Spin Hall Quântico(ISHQ) (BERNEVIG; HUGHES; ZHANG, 2006). Nesses materiais os estados de borda são spin polarizados e protegidos pela simetria de reversão temporal (STR). Fazendo com que esses estados não sofram espalhamento por impurezas não magnéticas ou defeitos da rede. Esses materiais (ISHQ) são caracterizados por uma nova topologia especificada por um índice  $Z_2$ . A descoberta teórica da topologia  $Z_2$  foi um grande passo para o conhecimento das fases topológicas da matéria, porque ele indica que uma topologia não trivial pode ser imersa na estrutura de bandas de um isolante trivial e a quebra da SRT pela aplicação de um campo magnético não é obrigatório para obtenção de fase topológica da matéria (ANDO, 2013. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.82.102001>).

Embora, inicialmente tenha-se tentado verificar a existência de estados topológicos no grafeno, foi no sistema CdTe/HgTe/CdTe que foi verificado, em 2007, por Konig *et al*, a existência de estados de borda sem gap no regime isolante. Isto foi a primeira confirmação de IT invariantes sobre reversão temporal caracterizados por uma topologia  $Z_2$ , prevista teoricamente por Bernevig, Hughes e Zhang, caracterizado pelo modelo BHZ.

Com a verificação experimental da topologia  $Z_2$  notou-se que a classificação de topologia em 2D poderia ser expandida para sistemas 3D, sendo esses agora totalmente caracterizados por quatro invariantes. Para os ITs 3D, Fu e Kane fizeram uma previsão

concreta em 2007 que materiais isolantes do tipo  $Bi_{1-x}Sb_x$  deveriam ser IT, e proporam que a topologia não trivial dos estados de superfície poderia ser observada por meio de espectroscopia de fotoemissão de resolução angular (ARPES) e contando o número de vezes que os estados de superfície cruzam o nível de Fermi entre os dois momentos invariantes por reversão temporal(FU; KANE; MELE, 2007). Em 2008, foi reportado por Hsieh *et al* a comprovação experimental de que, de fato, materiais do tipo  $Bi_{1-x}Sb_x$  eram IT 3D, o que sugeria uma gama de novas oportunidades experimentais de verificação do caráter topológico desses materiais.

Embora, Fu e Kane tenham sugerido que o  $Bi_2Te_3$  fosse IT 3D, foi Zhang *et al* (ZHANG et al., 2009) que fizeram uma predição concreta de que o  $Bi_2Se_3$  e  $Bi_2Te_3$  eram de fato ITs 3D. Além disso, eles propuseram um modelo efetivo de baixas energias que descreveria a estrutura de bandas desses materiais. Esse modelo com algumas correções que podem ser feitas tornou-se um modelo popular para discussão das propriedades desses IT 3D. Experimentalmente, a existência de estados de superfície topológicas nesses materiais foi reportada em 2009 para o  $Bi_2Se_3$  (XIA et al., 2009).

Quando se considera a simetria de cristais IT, pode-se obter a hamiltoniana efetiva desses sistemas, como proposto por Zhang, para um regime de longos comprimentos de onda (ou baixas energias) para esses materiais, como por exemplo, o  $Bi_2Se_3$ . Nesse caso, pode-se usar cálculos *ab initio* para ajustar os parâmetros do modelo efetivo.

Decorre da topologia não-trivial nos IT a existência de estados topológicos na superfície do sistema. Estados protegidos e que sempre surgem em regiões onde o invariante topológico  $\nu_0$  muda, como na interface entre o IT e o vácuo. A existência de estados superficiais topológicos pode ser obtida diretamente a partir de cálculos *ab initio*, ou projetando-se a hamiltoniana do *bulk* na superfície do material o que leva ao mesmo resultado. No entanto, a interface IT com vácuo é apenas uma possibilidade dentre as inúmeras construções possíveis que pode ser obtida com um IT. Na realidade, quando se pensa nos IT como materiais, com potencial para revolucionar a indústria de semicondutores ou mesmo contribuir para avanços na spintrônica, deve-se esperar que esses materiais sejam usados basicamente junto com outros semicondutores ou outros materiais formando uma diversidade de heteroestruturas. Tais, aplicações já tem sido propostas, como crescimento de  $Bi_2Se_3$  por epitaxia sobre substrato de silício Si(111) (BANSAL et al., 2011; HE et al., 2011), crescimento de  $Bi_2Se_3$  sobre substrato de GaAs (LIU et al., 2011). Bem como investigação de IT em contato com materiais magnéticos com o objetivo de investigar a resposta eletromagnética desses materiais topológicos na presença de materiais que quebram a simetria de reversão temporal (QI et al., 2009).

Como vimos é grande a importância do conhecimento sobre ITs e sua física, nesse sentido o conhecimento de como se dá a relação desses ITs, com outros materiais é crucial para o desenvolvimento de novos materiais e novos dispositivos. Entender como os estados de borda do IT, se alteram em contato com outros materiais. Estes estados interfaciais

(SEIXAS et al., 2015) são indispensáveis a criação de estados de borda, e a formação de heteroestruturas periódicas de IT e isolantes triviais. Com grande potencial para aplicações em spintrônica levando a novas arquiteturas para transistores a base de spin (AWSCHALOM; SAMARTH, 2009).

Nessa perspectiva, um estudo com foco nas características desses estados de interface, com o objetivo de compreendê-los se justifica. Faremos isso a partir do estudo da interação de um IT, a saber o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , em heteroestruturas com semicondutores do tipo III-V e sua influência na estrutura de bandas desses materiais.

Essa Tese está organizada como segue, uma descrição mais aprofundada dos conceitos apresentados acima no Capítulo 1, no Capítulo 2 apresentaremos uma descrição do ponto de vista de estrutura de bandas dos sistemas abordados nesse trabalho, nos Capítulos 3 e 4 iremos apresentar os resultados obtidos da investigação das propriedades eletrônicas, estruturais e topológicas dos sistemas de interesse neste estudo. Por fim, apresentaremos uma conclusão geral acerca do trabalho desenvolvido.



# CAPÍTULO 2

---

## Topologia e Teoria de Bandas

Um ponto central em física da matéria condensada é a caracterização das fases da matéria. Algumas fases como a magnética ou supercondutora, podem ser conhecidas em termos de suas simetrias que são espontaneamente quebradas em determinadas situações. O conceito de ordem topológica foi introduzido para descrever o efeito Hall Quântico (THOULESS et al., 1982). O estado Hall quântico não quebra nenhuma simetria, mas possui propriedades fundamentais que são insensíveis a mudanças suaves nos parâmetros dos materiais e não podem mudar a menos que o sistema passe por uma transição de fase quântica. Muitas dessas propriedades podem ser entendidas como consequências da estrutura topológica desses estados quânticos, dentre esse materiais podemos destacar os isolantes topológicos. Dessa forma iremos fazer uma pequena revisão conceitual sobre teoria de bandas com o objetivo de melhor caracterizarmos esses novos materiais topológicos e verificar o que os distinguem dos materiais isolantes, também chamados de isolantes triviais.

### 2.1 Topologia

Começaremos revisando alguns elementos da topologia e da teoria das bandas que fundamentam nosso trabalho. Introduziremos a noção de equivalência topológica e explicaremos seu papel na teoria de bandas, e descreveremos a conexão profunda entre a topologia e bulk de um material.

Topologia é um ramo da matemática preocupado com as propriedades geométricas mais fundamentais dos objetos, focado naquelas características que são mantidas mesmo que esses entes geométricos sofram deformações suaves. Um exemplo simples que podemos utilizar é o visto na figura 1.

Como pode ser observado do ponto de vista topológico podemos dizer que uma esfera e um cubo pertencem a uma mesma classe topológica, uma vez que por meio de pequenas deformações em sua superfície podemos obter um cubo a partir de uma esfera. Note que dessa mesma forma a partir de um toro, que pode ser representado por um câmara de

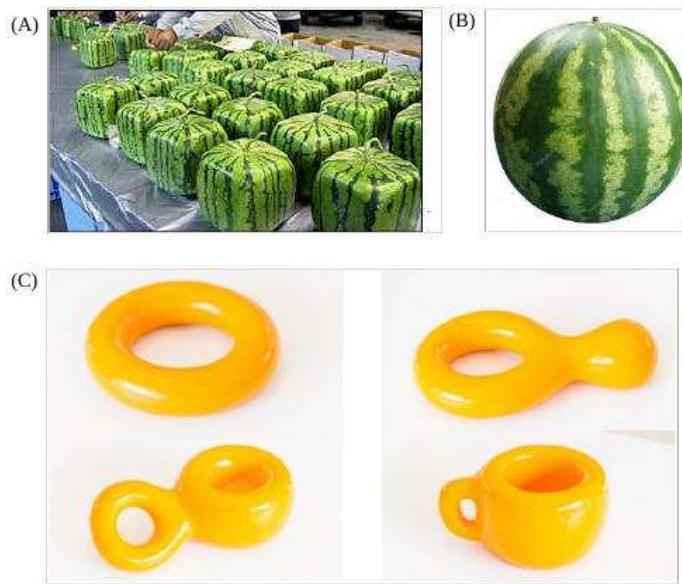


Figura 1 – Exemplo de formas espaciais que são topologicamente equivalentes. Em (A) e (B) temos duas formas cúbicas e esféricas que pertencem a mesma classe topológica. Em (C) podemos observar que a partir de um toro por meio de suaves deformações podemos obter um xícara, uma vez que esses objetos pertencem a mesma classe topológica. (Fonte: <http://lusocarpediem.blogspot.com/2013/08/japao-comercializa-melancias-cubicas.html>)

pneu, poderíamos por meio de deformações suaves obter uma xícara. Dizemos que a esfera e o cubo pertencem a mesma classe topológica, bem como o toro e a xícara. No entanto, uma esfera não pode ser suavemente deformada na superfície de um toro. Uma esfera e um toro distinguem-se por pertencerem as classes topológicas distintas. Nesse contexto, cada classificação topológica é caracterizada por um determinado invariante topológico, sendo este uma quantidade ou propriedade do sistema que permanece invariante durante o processo de deformação. Superfícies que podem ser deformadas umas nas outras são topologicamente equivalentes. Determinar os invariantes topológicos que caracterizam um determinado objeto é um problema matemático interessante. Para superfícies, um belo teorema, conhecido como o teorema de Gauss-Bonnet, afirma que a integral da curvatura de Gauss,  $K$  sobre uma superfície define um invariante topológico inteiro chamado de característica de Euler (JACKIW, 1984),

$$\chi = \frac{1}{2\pi} \int_S K dA \quad (1)$$

Para uma esfera de raio  $R$  a curvatura é dada por  $K = \frac{1}{R^2}$ . O que nos leva uma característica de Euler igual a 2. Note que a característica de Euler está relacionada ao *genus* da superfície pela equação  $\chi = 2 - 2g$  e por conseguinte para uma esfera temos *genus* nulo. O *genus* de uma superfície está relacionada ao número de buracos que essa

superfície tem. Para uma esfera  $g = 0$  para um toro teríamos  $g = 1$  o que coloca essas duas superfícies em classes topológicas distintas.

## 2.2 Teoria de Bandas

Sistemas cristalinos são sistemas muito ricos do ponto de vista da física, pois definem grande parte das propriedades dos materiais e são extensamente estudados em Física da Matéria Condensada, são formados por arranjos ordenados e periódicos de átomos, ou íons mantidos coesos através de ligações iônicas, covalentes ou ligações de van der Waals. Para estudar esses sistemas periódicos iremos utilizar a equação de Schrodinger. Com esse fim é interessante adotarmos uma aproximação, chamada aproximação adiabática de Born-Oppenheimer que assume que a contribuição cinética dos núcleos atômicos para a Hamiltoniana do sistema podem ser desprezadas, devido as diferenças de escala de tempos de movimentos entre os núcleos e os elétrons.

A hamiltoniana do sistema pode ser separada por uma parte nuclear e uma parte eletrônica, na parte nuclear podemos usar a aproximação de adiabática de Born-Oppenheimer o que nos deixa apenas com a parte eletrônica e a parte estática dos íons. Com essas aproximações podemos escrever a hamiltoniana como segue,

$$\mathbf{H} = \sum_{\vec{R}} H(\vec{R}), \quad (2)$$

onde  $H(\vec{R})$  é uma hamiltoniana que da a contribuição de cada célula unitária da nossa rede cristalina e  $\vec{R}$  são os vetores da nossa rede cristalina periódica.

Para sistemas cristalinos e periódicos, podemos descrever o sistema completamente a partir de uma célula unitária que se repete ao longo do cristal. A hamiltoniana para esses sistemas podem ser diagonalizadas nessa célula unitária, podendo assim obter todos os seus autoestados e autovalores de energia, o que possibilita conhecer as propriedades desse material.

Como lidamos com um material cristalino a simetria de translação permite que os estados de partículas individuais possam ser caracterizados por seus momentos  $\mathbf{k}$ s. De acordo com o teorema de Bloch, eles podem ser escritos como  $|\psi(\mathbf{k})\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |u(\mathbf{k})\rangle$ , onde  $|u(k)\rangle$  é um auto-estado da célula periódica da hamiltoniana de Bloch,

$$H(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} H e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}. \quad (3)$$

$H(\mathbf{k})$ , ou equivalentemente seus autovalores (ou valor espectral)  $E_n(\mathbf{k})$  e autovetores  $|u_n(\mathbf{k})\rangle$ , definem a estrutura de banda. Na estrutura de bandas, os elétrons irão ocupar primeiramente os estados de menor energia, até alcançar o estado ocupado de mais alta energia chamado de nível Fermi. Em alguns casos a banda pode estar parcialmente ocupada no nível de Fermi, nesse caso teremos um estado metálico, onde um campo

externo ao ser aplicado sobre o sistema, forçará os portadores de carga a se afastarem da posição de equilíbrio e adquirir uma quantidade de movimento total diferente de zero, formando dessa forma um fluxo de corrente elétrica (SHEN, 2012). Nos casos em que a banda está completamente cheia, e exista uma diferença de energia entre a banda de valência preenchida e a banda de condução desocupada, ou seja, um gap de energia, um campo externo fraco não conseguira forçar os elétrons a se afastarem dos estados ocupados para formar um fluxo de corrente. Nessa situação, de acordo com o tamanho do gap os materiais podem ser classificados como semicondutores ou isolantes. O materiais semicondutores apresentam uma maior facilidade para que os seus elétrons na banda de valência sejam excitados para banda de condução a temperaturas finitas, o que não ocorre para os isolantes que possuem uma valor de gap maior.

### 2.2.1 Teoria de bandas topológicas e fase de Berry

Um dos objetivos da teoria da banda topológica é classificar as hamiltonianas topologicamente distintas  $H(\mathbf{k})$ . Ao fazer isso, estamos classificando fases eletrônicas distintas. A consequência mais importante disso ocorre quando há uma interface espacial entre duas fases topologicamente distintas. Algo que ocorre para materiais IT. Nesse sentido a fase de Berry discutida em (BERRY, 1984) tem uma papel importante. Pois, em um sistema quântico, os auto estados transportados lentamente ao longo de um caminho  $C$  variando seus parâmetros  $\mathbf{k}$  em sua hamiltoniana  $\mathbf{H}(\mathbf{k})$ , irá adquirir um fator de fase geométrica  $e^{i\gamma(C)}$  além do fator de fase dinâmica. De fato, considere os estados de Bloch invariantes sob a transformação.

$$|u_{n\mathbf{k}}\rangle \longrightarrow |u_{n\mathbf{k}+d\mathbf{k}}\rangle = |u_{n\mathbf{k}}\rangle + \nabla_{\mathbf{k}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle \cdot d\mathbf{k}, \quad (4)$$

a equação acima pode ser vista como um transporte paralelo dos estados de Block, o novo estado tem projeções paralelas e perpendiculares ao estado inicial  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$ . As componentes perpendiculares possuem projeções nulas no estado inicial e não devem contribuir para as características topológicas dos estados de Bloch que serão calculadas. As componentes paralelas são obtidas a partir da aplicação do projetor  $P_{||} = |u_{n\mathbf{k}}\rangle \langle u_{n\mathbf{k}}|$  na equação (4)

$$|u_{n\mathbf{k}}\rangle \langle u_{n\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}+d\mathbf{k}}\rangle = |u_{n\mathbf{k}}\rangle + |u_{n\mathbf{k}}\rangle \langle u_{n\mathbf{k}}| \nabla_{\mathbf{k}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle \cdot d\mathbf{k}, \quad (5)$$

A parte final da equação (5) é a variação dada ao estado inicial  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  e é chamada de Transporte Paralelo, e ele sera importante em nossa análise uma vez que sera utilizada para obtermos a fase de Berry. Uma outra maneira de escrevermos o transporte paralelo de um estado de Bloch é,

$$|u_{n\mathbf{k}}\rangle \longrightarrow (1 + i\mathbf{A}_n \cdot d\mathbf{k}) |u_{n\mathbf{k}}\rangle, \quad (6)$$

onde

$$\mathbf{A}_n(\mathbf{k}) = -i \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle \quad (7)$$

é a **conexão de Berry**.

O transporte paralelo também pode ser feito ao longo de um caminho, de comprimento finito, através de uma integral de linha da conexão de Berry. O resultado do transporte paralelo partindo de um estado inicial  $|u_n \mathbf{k}_i\rangle$  e chegando em um estado final  $|u_n \mathbf{k}_f\rangle$  é indicado por

$$\langle u_n \mathbf{k}_f | u_n \mathbf{k}_i \rangle = \int_{\mathbf{k}_i}^{\mathbf{k}_f} d\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_n(\mathbf{k}). \quad (8)$$

Calculando a integral por um caminho fechado  $C(\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_f)$ , e denotando os estados iniciais e finais, por  $|u_n^{\text{inicial}}\rangle$  e  $|u_n^{\text{final}}\rangle$ , o transporte irá mudar a fase, por

$$\gamma_n = \langle u_n^{\text{final}} | u_n^{\text{inicial}} \rangle = \oint_C d\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_n(\mathbf{k}). \quad (9)$$

Se integrarmos a conexão de Berry ao longo de um caminho fechado essa integração nos fornecerá a fase de Berry (ou fase geométrica) (BERRY, 1984). Esta fase não depende da evolução dinâmica dos estados de Bloch, mas somente do espaço de parâmetros em que os estados variam. No caso dos sólidos cristalinos, o espaço de parâmetros é a zona de Brillouin.

### 2.2.2 Simetria de reversão temporal

A compreensão a respeito dos isolantes topológicos passa por entendermos o papel da Simetria de Reversão Temporal(SRT) para um sistema de spin 1/2. A operação de simetria é efetuada pelo operador

$$\tau : \mathbf{r} \longrightarrow \mathbf{r}$$

,

$$\tau : \mathbf{k} \longrightarrow -\mathbf{k},$$

onde  $\mathbf{r}$  são vetores posições no espaço e  $\mathbf{k}$  são vetores na zona de Brillouin. No espaço de Hilbert, o operador de reversão temporal(denotado por  $\Theta$  neste espaço) atua da seguinte forma.

$$\Theta H(\mathbf{k})\Theta^{-1} = H(-\mathbf{k}), \quad (10)$$

onde  $H(\mathbf{k})$  são os Hamiltonianos de Bloch.

O operador  $\Theta$  pode ser representado como

$$\Theta = UK \quad (11)$$

onde  $U = -iS_y$  é um operador unitário e  $K$  é o operador de conjugação complexa. Esse operador de reversão temporal obedece a condição,(SAKURAI; COMMINS, 1995).

$$\Theta^2 = -1. \quad (12)$$

Há alguns pontos específicos denotados por  $\Gamma_\alpha$ , com  $\alpha = 1, \dots, N$  em que o hamiltoniano comuta com o operador  $\Theta$ , ou seja,

$$[\Theta, H(\Gamma_\alpha)] \quad (13)$$

o que nos leva ao seguinte resultado,

$$H(\Gamma_\alpha) = H(-\Gamma_\alpha) \quad (14)$$

Os pontos em que o Hamiltoniano comuta com o operador  $\Theta$  são chamados de **TRIM**, momento invariante sob reversão temporal. O número inteiro  $N$  se refere a quantidade de TRIMs que existem na zona de Brilhouin.

As coordenadas dos TRIM são dadas por

$$\Gamma_\alpha = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^D n_i \mathbf{b}_i, n_i = 0, 1 \quad (15)$$

onde  $D$  é a dimensão da zona de Brillouin.

### 2.2.3 A topologia de bandas $Z_2$

Utilizando o modelo de duas bandas com simetria de reversão temporal, é possível calcular invariantes topológicos associados a estados de Bloch como realizados por (FU; KANE, 2006) na topologia de bandas  $Z_2$ . Os dois estados de Bloch desse modelo unidimensional são  $|u_1(k)\rangle$  e  $|u_2(k)\rangle$  nesse sistema (1D) nossa constante de rede vai ser  $a$ . Considerando a periodicidade da hamiltoniana de Bloch, com período  $T$ , obtemos as seguintes propriedades.

$$H(t + T) = H(T), \quad (16)$$

e

$$H(-t) = \Theta H(t) \Theta^{-1} \quad (17)$$

A polarização desempenha um papel importante na análise de invariantes topológicos (KANE; MELE, 2005), e iremos dessa forma calcular a polarização de carga pela seguinte integração da conexão de Berry,

$$P_\epsilon = \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{dk}{2\pi} \text{tr}[\mathbf{A}(k)] \quad (18)$$

a polarização de reversão temporal, pode ser usada para medir o quanto os estados de Bloch mudam de polaridade. Essa mudança está intrinsecamente ligada a um fator da

fase de Berry. Para isso iremos calcular  $P_\theta = P_1 - P_2$  que é a polarização em dois instantes considerados, onde

$$P_i = \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{dk}{2\pi} A_{ii}(k) \quad (19)$$

A hamiltoniano que satisfaz (16,17) são invariantes por reversão temporal em  $t = 0$  e  $t = T/2$ . Nessas instantes o Hamiltoniano é duplamente degenerado para qualquer ponto  $k$ , com estados degenerados  $|u_1(k)\rangle$  e  $|u_2(k)\rangle = \Theta|u_1(-k)\rangle$  exceto por uma fase local. Nessas instantes temos que

$$\Theta|u_1(k)\rangle = -e^{-i\chi(-k)}|u_2(-k)\rangle, \quad (20)$$

e

$$\Theta|u_2(k)\rangle = e^{-i\chi(-k)}|u_1(-k)\rangle. \quad (21)$$

Com essas equações podemos calcular a matriz de reversão temporal como segue,

$$w(k) = \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\chi(k)} \\ -e^{-i\chi(-k)} & 0 \end{pmatrix}. \quad (22)$$

Calculando  $P_1$  nos instantes  $t = 0$  e  $t = T/2$ , obtemos em

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi dk A_{11}(k) + \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^0 dk A_{11}(k) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi dk A_{11}(k) + A_{11}(-k) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi dk [A_{11}(k) + A_{22}(k) - \frac{\partial}{\partial k} \chi(k)] = \int_0^\pi \frac{dk}{2\pi} \text{tr}[A(k)] - \frac{1}{2\pi} [\chi(\pi) - \chi(0)]. \end{aligned}$$

Invertendo a equação  $w_{12}(k) = e^{-i\chi(k)}$ , obtemos

$$\chi(k) = i \log[w_{12}(k)] \quad (23)$$

Substituindo a equação (23) na equação para polarização temos,

$$P_1 = \int_0^\pi \frac{dk}{2\pi} \text{tr}[A(k)] - \frac{i}{2\pi} \log\left[\frac{w_{12}(\pi)}{w_{12}(0)}\right]. \quad (24)$$

Calculando a quantidade  $P_2$  e substituindo na expressão para a polarização de reversão temporal, obtemos

$$P_\Theta = \frac{1}{i\pi} \log\left[\frac{\sqrt{w_{12}(0)^2}}{w_{12}(0)} \cdot \frac{w_{12}(\pi)}{\sqrt{w_{12}(\pi)^2}}\right]. \quad (25)$$

Note que o argumento desse logaritmo pode ser  $+1$  ou  $-1$ . Uma vez que  $\log(-1) = i\pi$ , então  $\Pi_\Theta$  pode ser  $0$  ou  $1$ .

Vamos agora definir a diferença da polarização de reversão temporal  $P\Theta$  entre os instantes 0 e  $T/2$  da forma,

$$\nu = P_\theta(T/2) - P_\theta(0) \quad (26)$$

podemos medir o quando a polarização de reversão temporal muda para os estados de Bloch. Essa diferença  $\nu$  é definido de modo que

$$(-1)^\nu = \prod_{\alpha=1}^4 \frac{w_{12}(\Gamma_\alpha)}{\sqrt{w_{12}(\Gamma_\alpha)^2}} \quad (27)$$

onde  $\Gamma_\alpha$  são os TRIM considerando a periodicidade em  $t$ .

Para um sistema de  $N$  bandas temos que,

$$\Theta |u_2^n(k)\rangle = e^{-i\chi_n(k)} |u_1^n(-k)\rangle, \quad (28)$$

$$\Theta |u_1^n(k)\rangle = -e^{-i\chi_n(-k)} |u_2^n(-k)\rangle, \quad (29)$$

e a polarização de reversão temporal será dada por

$$P_\Theta = \frac{1}{i\pi} \left[ \frac{\sqrt{\det[w(0)]}}{Pf[w(0)]} \cdot \frac{Pf[w(\pi)]}{\sqrt{\det[w(\pi)]}} \right], \quad (30)$$

onde o Pfaffiano da matriz  $w$  é dado por

$$Pf[w(\Gamma_\alpha)] = w_{12}(\Gamma_\alpha)w_{34}(\Gamma_\alpha)\dots w_{2N-1,2N}(\Gamma_\alpha) \quad (31)$$

e

$$Pf[w]^2 = \det[w]. \quad (32)$$

Usando as propriedades do Pfaffiano, na equação (27), podemos chegar finalmente na equação

$$(-1)^\nu = \prod_{\alpha=1}^4 \frac{Pf[w(\Gamma_\alpha)]}{\sqrt{\det[w(\Gamma_\alpha)]}} \quad (33)$$

No sistema 2D com espaço-k dado por pontos  $(k_x, k_y)$  ao invés do espaço de fase  $(t, k)$ , a quantidade  $\nu$  é um invariante topológico que define a topologia de bandas de um material. Caso  $\nu = 1$  o material é um isolante topológico, e se  $\nu = 0$  o material é um isolante trivial. Uma das principais consequências da topologia de bandas não-trivial é a proteção topológica dos estados de superfícies. Devido a diferença de topologias de bandas entre dois meios, os estados de superfícies são robustos por perturbações que mantenham a simetria de reversão temporal. Em outras palavras, mantendo a simetria de reversão temporal, mesmos grandes perturbações no Hamiltoniano do isolante topológico

não podem destruir os estados metálicos das superfícies. Devido à essa propriedade, os estados de superfícies também são chamados de estados topologicamente protegidos.

### 2.2.4 Invariante $Z_2$ em 3D

Um isolante topológico 3D é caracterizado por quatro invariantes topológicos  $Z_2$ ,  $(\nu_0, \nu_1 \nu_2 \nu_3)$  (MOORE; BALENTS, 2007; FU; KANE; MELE, 2007) para materiais em 3D. Eles podem ser mais facilmente entendidos apelando para a correspondência fronteira bulk. Os estados da superfície de um cristal 3D podem ser rotulados com os momento de um cristal 2D. Existem quatro pontos invariantes  $\Gamma_i$  na superfície da zona de Brillouin, onde os estados superficiais, se presentes, devem ser Kramers degenerados. Longe desses pontos especiais, a interação spin órbita levanta a degenerescência. Esses pontos de Kramers degenerados, portanto, formam pontos de Dirac 2D, na estrutura de banda da superfície. A questão interessante é como os pontos de Dirac nos diferentes pontos invariantes se conectam uns aos outros. Entre qualquer par  $\Gamma_a$  e  $\Gamma_b$ , a estrutura do estado da superfície será semelhante à da Fig. 3-(a) ou 3-(b) (HASAN; KANE, 2010).

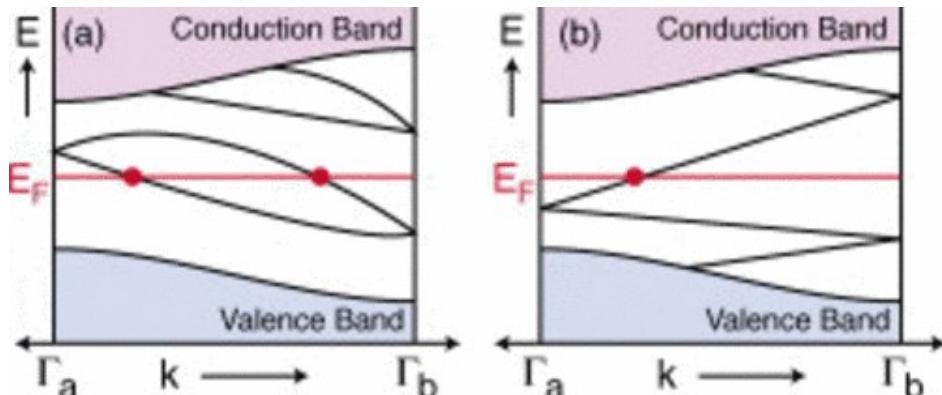


Figura 2 – Dispersão eletrônica entre dois pontos de Kramers degenerados, pontos  $\Gamma_a = 0$  e  $\Gamma_b = \pi a$ . Em (a) o número de estados de superfície que cruzam a energia de Fermi  $E_F$  é par, enquanto que em (b) é ímpar. Um número ímpar de cruzamentos leva a estados de contorno metálico topologicamente protegidos. Figura extraída de (HASAN; KANE, 2010).

Isto determina se a superfície de Fermi intercepta uma linha que une (a) a (b) um número par ou ímpar de vezes. Se for ímpar, os estados da superfície são protegidos topologicamente. Qual dessas duas alternativas ocorre é determinada pelos quatro invariantes  $Z_2$  do bulk.

Um dos invariantes topológico  $\nu_i$  é associado ao produto dos Pfaffianos em todos os TRIM, como na equação (33). Esse invariante topológico é utilizado para classificar os isolantes topológicos em “fracos” ou “fortes”. Materiais com  $\nu_0 = 1$  são chamados de isolantes topológicos fortes, enquanto que materiais com  $\nu_0 = 0$  são chamados de isolantes topológicos fracos.

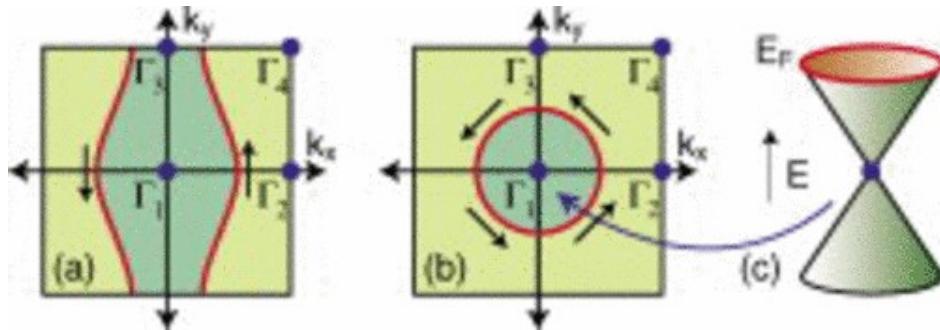


Figura 3 – Círculos de Fermi na superfície da zona de Brillouin para (a) um isolante topológico fraco e (b) um isolante topológico forte. (c) No isolante topológico forte mais simples, o círculo de Fermi engloba um único ponto de Dirac. Figura extraída de (HASAN; KANE, 2010).

Nesse trabalho estaremos interessados em estudar isolantes topológicos 3D em heteroestruturas com outros semicondutores triviais da família III-V.

# CAPÍTULO 3

## Metodologia

Com o objetivo de entender os estados topológicos de interface iremos estudar esses estados em semicondutores do tipo III-V. Vemos que os semicondutores III-V são materiais de inteira importância na eletrônica e com inúmeras aplicações, entender o comportamento desses materiais em estruturas compostas com IT abre novas perspectivas em várias áreas. Um aspecto de interesse é o comportamento nas interfaces desses materiais semicondutores com IT. Para tal iremos usar duas abordagens, uma por meio de cálculos de primeiros princípios, usando DFT, e outra por meio de modelo efetivo para baixas energias.

Nesse Capítulo faremos uma apresentação das metodologias usadas para estudo de heteroestruturas de IT com isolante trivial.

### 3.1 Cálculos *ab initio*

No estudo das propriedades eletrônicas um método muito utilizado para cálculos de primeiros princípios, (*ab initio*) é fundamentado na teoria do funcional de densidade (DFT) (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996). A DFT é um método bem sucedido para descrição e entendimento das características dos materiais no seu estado fundamental, sendo uma teoria de muitos corpos para sistemas quânticos. Nesta metodologia será empregada a aproximação do gradiente generalizado (GGA) com o potencial de Perdew Burke Ernzerhof (PBE) para o termo de troca e correlação. O método do pseudo potencial PAW (Projector Augmented Wave) para a estimativa do potencial efetivo. E como base será utilizada uma expansão em ondas planas dos orbitais de Khon Sham. A simulação computacional será realizada com auxílio do programa VASP (Vienn ab initio Simulaton Packge). As texturas de spin obtidas nesses trabalho foram realizadas considerando a orientação de spin em cada ponto da estrutura de bandas, obtidas via simulação computacional por meio do VASP. No Apêndice com o objetivo de maior clareza será dada uma breve descrição da teoria que fundamenta o método DFT. As análises também serão feitas a partir de modelos efetivos, para baixas energias, baseado no modelo de Zhang para a Hamiltonina do sistema que descreve isolantes topológicos. Esse modelo para análise de

material nanoestruturado foi utilizado por (SEIXAS et al., 2015) para investigação de propriedades e da estrutura de bandas no *GaAs* interfaceado com *Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>*.

## 3.2 Modelo Hamiltoniano

Tão importante quanto os estados de bordas dos IT, são os estados de interface que ocorrem na interface entre os isolantes topológicos e isolantes triviais. No entanto, diferentes dos estados de borda que podem ser investigados via ARPES experimentalmente, pois esse é adequado a investigação de propriedades de superfícies, os estados de interface apresentam maiores dificuldades. Nesse sentido, é importante termos modelos, ou ferramentas teóricas que descrevam as propriedades dessas interfaces. Os cálculos de primeiros princípios são uma ferramenta indiscutível nessa perspectiva. Aqui apresentamos uma outro método útil na investigação de propriedades dos estados de interface entre isolantes topológicos e isolantes triviais que vamos utilizar na compreensão das propriedades dos estados de interface.

Nesse modelo teórico proposto por (SEIXAS et al., 2015) para a interação entre estados de borda da interface do material topológico com as bandas de valência do semicondutor temos que os estados de borda do IT pristino na interface são descritos por um cone de Dirac sem massa com texturas de spin heliciais, representadas pelas superfícies efetivas do Hamiltoniano,  $v_F\hbar(\mathbf{k} \times \sigma).\hat{z}$ , onde  $v_F$  é a velocidade de Fermi,  $\mathbf{k}$  é o sinal de onda,  $\sigma$  é o vetor de Pauli e  $\hat{z}$  é o vetor unitário normal à interface representada na Fig(4-a) .

Dado que, em geral, as TIs têm um gap de banda estreito, o modelo mais simples seria considerar que o cone de Dirac interage apenas com uma única banda do semicondutor que entra no gap do bulk do TI, como mostrado na Fig(4-b,c)

Este estado obtido do semicondutor pode ser descrito por uma parábola spin-degenerada,

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m^*} |k|^2 + \Delta \right) \mathbf{1}_{2 \times 2}, \quad (34)$$

onde  $m^*$  é a massa efetiva de elétrons ou buracos. Usando a base

$$|\psi\rangle = (|\psi_{TI}^{\uparrow}\rangle |\psi_{TI}^{\downarrow}\rangle |\psi_{NI}^{\uparrow}\rangle |\psi_{NI}^{\downarrow}\rangle), \quad (35)$$

onde  $|\psi_{TI}^{\uparrow\downarrow}\rangle$  são os spinors TIs e são os  $|\psi_{NI}^{\uparrow\downarrow}\rangle$  espinores semicondutores, podemos escrever a interação entre os estados topológicos e semicondutores em k-espacõ como segue,

$$H(k) = \begin{pmatrix} v_F\hbar(k \times \sigma).\hat{z} & V_{int} \\ V_{int}^\dagger & \left( \frac{\hbar^2}{2m^*} |k|^2 + \Delta \right) \mathbf{1}_{2 \times 2} \end{pmatrix}, \quad (36)$$

onde destacamos as interações de banda de valência parabólica com um cone de Dirac por meio do potencial de interação  $V_{int}$ . Na busca de tentarmos entender as interações

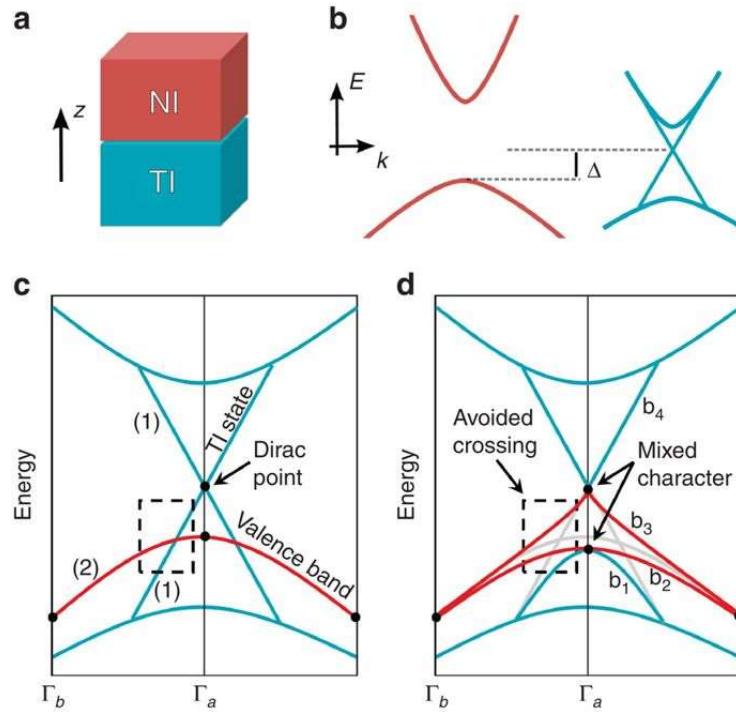


Figura 4 – Figura extraída de (SEIXAS et al., 2015). ( a ) Representação esquemática da interface entre um isolante topológico (TI) e um isolante normal (NI), z é normal à interface. ( b ) As estruturas de banda do semicondutor (mostrado em vermelho) e o isolante topológico (mostrado em azul) são representados para o caso do alinhamento do tipo II, em que o máximo da banda de valência (VBM) do semicondutor está dentro da gap do bulk do isolante topológico. O parâmetro  $\delta$  no modelo hamiltoniano é a energia VBM relativa ao ponto Dirac. ( c ) Estrutura da banda na interface na ausência de interação mútua entre TI e NI. O estado da interface topológica é mostrado em azul com dispersão linear e as bandas derivadas de semicondutores são mostradas em vermelho com dispersão parabólica. A degenerescência das bandas é marcada, (1) não degenerada ou (2) duplamente degenerada, e os pontos pretos indicam pontos que devem ser duplamente degenerados devido à preservação da TRS. A caixa tracejada indica a região na qual o estado NI e o estado TI se cruzam. ( d ) O efeito para (c) quando a interação é ativada. O efeito da interação é destacado na caixa tracejada, em que a interação leva a um cruzamento entre o estado NI anteriormente duplamente degenerado e o estado TI degenerado, que requer a interconversão do caráter de bandas semicondutoras e bandas TI. Como resultado, nenhuma das degenerescências duplas em  $\Gamma_a$  pode ser rotulada como o ponto Dirac, pois ambas consistem nos cruzamentos de estado que mudam de TI para caráter semicondutor.

entre as bandas de valência e o cone de Dirac, expressamos essa interação de maneira mais geral por meio das matrizes de Pauli  $\sigma_i$ , i.e,

$$V_{int} = \alpha_0 \mathbf{1}_{2 \times 2} + \sum_{i=1}^3 \alpha_i \sigma_i, \quad (37)$$

onde cada  $\alpha_i$  é um número complexo independente, e  $\mathbf{1}_{2 \times 2}$  é a matriz identidade de ordem

2 e para  $\alpha$ 's nulos temos como solução uma banda parabólica e um cone de Dirac com dispersão linear, não interagente, retomando as soluções para um sistema pristino.

Na ausência de interação, as soluções para a equação (43) no ponto- $\Gamma$  levam a dois conjuntos de soluções duplamente degeneradas: aquelas associadas com o ponto Dirac do estado da interface topológica em  $E = 0$  e as do estado semicondutor duplamente degenerado em  $E = \Delta$ . Esta degenerescência no ponto- $\Gamma$  é a degeneração de spin que é garantida pelo teorema de Kramers, através do qual opera nas autofunções com o operador de reversão de temporal.

$$\Theta = iK\mathbf{1}_{2 \times 2} \otimes \sigma_2, \quad (38)$$

onde  $K$  representa conjugação complexa, e produz as autofunções dos pares de Kramers degenerados em energia.

Considerando as perturbações que preservam o TRS, pois elas são mais relevantes na interface TI / NI “padrão” na ausência de momentos magnéticos localizados ou ordenação de longo alcance. Isso é feito exigindo que  $V_{int}$  comute com o operador de reversão temporal,

$$[(\alpha_0\mathbf{1}_{2 \times 2} + \sum_{i=1}^3 \alpha_i \sigma_i), \Theta] = 0, \quad (39)$$

com  $\Theta^2 = -1$ , note que os momentos são invariantes sob STR, na zona de Brillouin. O que nos leva aos seguintes vínculos para os parâmetros  $\alpha_i$ s

$$\alpha_0 = \alpha_0^*, \alpha_i = -\alpha_i^*, i = 1, 2, 3, \quad (40)$$

em que  $\alpha_0$  deve ser real e  $\alpha_1, \alpha_2$  e  $\alpha_3$  são imaginários. Os autovalores de energia são dados por (SEIXAS et al., 2015),

$$E_\Gamma = \frac{1}{2}(\Delta \pm \sqrt{\Delta^2 + 4\alpha_M^2}) \quad (41)$$

Note que  $\alpha_M = \sqrt{|\alpha_0|^2 + |\alpha_1|^2|\alpha_2|^2|\alpha_3|^2}$ .

# CAPÍTULO 4

## Interfaces $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ com Semicondutores III-V

Nesse Capítulo faremos uma apresentação dos resultados obtidos para estudo de interfaces e heteroestruturas de IT com isolantes triviais, utilizando cálculos *ab initio* e o modelo proposto para interações de bandas de isolantes topológicos com isolantes triviais.

Para entendermos o comportamento desses semicondutores na presença de IT, uma primeira observação é identificarmos como é o alinhamento das bandas de energia desses materiais em relação as bandas de valência e banda de condução de um IT, que no caso foi utilizado o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Na Fig.5 mostramos a função trabalho dos semicondutores III-V e o tipo de interface obtida quando comparada ao IT  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , os dados foram obtidos a partir da literatura, no entanto, após análise verificamos que quando considerado a eletro-negatividade dos átomos, família 5A, um arranjo desses sistemas se apresenta de maneira mais regular, podemos ver que o gap dos materiais estão diretamente relacionados aos confinamentos eletrônicos desses materiais, o que pode ser observado para os parâmetros de rede do  $\text{AlN}(3,14\text{\AA})$  e do  $\text{InN}(3,55\text{\AA})$ . Para os materiais de menor parâmetro de rede temos maior gap de energia.

Quando analisamos estados de interface para heteroestruturas envolvendo isolantes topológicos, é interessante buscarmos sistemas nos quais o cone de Dirac esteja dentro do gap desse material uma vez que facilita na abordagem do problema e de sua modelagem. Nesse sentido, análise da tabela da Fig.5 é um primeiro passo no estudo de estados de interface de isolantes topológicos com isolantes triviais.

### 4.1 Interface $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ com $\text{AlN}$

Nessa tese para o estudo das propriedades eletrônicas utilizaremos cálculos de primeiros princípio (*ab initio*) fundamentados na teoria do funcional da densidade (DFT) (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996). A DFT é um método bem sucedido para descrição entendimento das características dos materiais no seu estado fundamental, sendo uma

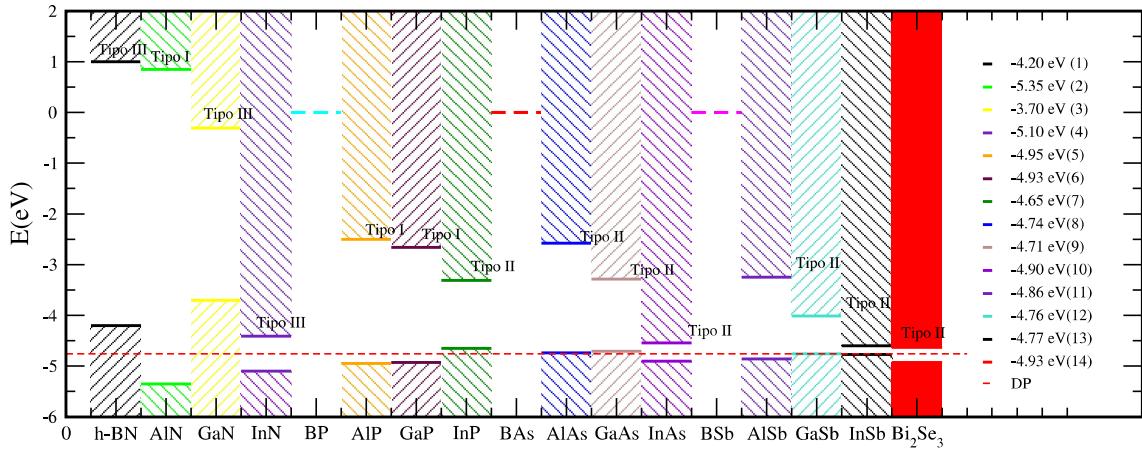


Figura 5 – Função trabalho para os semicondutores III-V em comparação com o gap do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , com destaque para o seu Dirac Point, no gráfico foram destacados os gaps de energia para os semicondutores III-V, como segue obtidos na literatura (1)(SCHULZ et al., 2014), (2)(PELLETIER; GERVAIS; POMOT, 1984), (3)(TSAI et al., 2006), (4)(LIU et al., 2013), (5)-(8)(LIU; ZHENG; JI-ANG, 2007), (9)-(10)(GOBELI; ALLEN, 1965), (11)(FISCHER, 1965), (12)-(13) (GOBELI; ALLEN, 1965), (14)(ZHAO et al., 2007)

teoria de muitos corpos para sistemas quânticos. Nesta metodologia será empregada a aproximação do gradiente generalizado (GGA) com o potencial de Perdew Burke Emzerhof (PBE) para o termo de troca e correlação. O método do pseudo potencial PAW (projector augmented wave) para a estimativa do potencial efetivo. E como base será utilizada uma expansão em ondas planas dos orbitais de Khon Sham. A simulação computacional será realizada com auxílio do programa Vasp (Vienn ab initio Simulaton Packge) e as análises também serão feitas a partir de modelos efetivos, para baixas energias, baseado no modelo de Zhang para o Hamiltonino do sistema que descreve isolantes topológicos.

Motivados por um artigo experimental que trata da observação de estados topológicos na superfície de filmes fino de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  adsorvido na superfície do semicondutor AlN(0001) (TSIPAS et al., 2014), semicondutor do tipo III-V, passamos a investigar por meio de cálculos *ab initio* a heteroestrutura formada por esse material.

Nós mostramos, baseados em cálculos de primeiros princípios que o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com 2 e 3QLs adsorvidas no AlN(0001) apresenta uma superfície superior com estados de superfície topológica, e mais, que a superfície entre as heteroestruturas também apresentam uma textura de spin característica. A preservação desse caráter topológico é devido a uma combinação de resultados; forte ligação entre o substrato de AlN e do IT  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , e a polarização elétrica, devido a transferência de carga de um substrato para o outro, gerando um gradiente de potencial elétrico interno que favorece a interação spin-órbita nessa heteroestrutura, mantendo assim a inversão de bandas, que é uma característica requerida para preservação fase topológica. Os resultados dos cálculos de primeiros princípios concordam qualitativamente com o modelo proposto por Bernevig (BERNEVIG;

HUGHES; ZHANG, 2006) modificado por Shan *et al.*

A heteroestrutura  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{AlN}$  foi obtida pelo epilhamento de 2 e 3QL de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ao longo da direção [111], sobre um substrato de  $\text{AlN}$  alinhado na direção [001] como pode ser observado na Fig. 6 (o sistema com 2QL é obtido desse pela subtração da QL superior). Tendo em vista que o parâmetro de rede desses sistemas são bem diferentes a fim de termos um ajuste ideal da célula unitária para análise do sistema, usamos 3 redes hexagonais de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ao longo da direção [111] e 4 redes hexagonais de  $\text{AlN}$  alinhadas ao longo da direção [0001]. A célula construída dessa forma tem ajuste adequado com um descasamento da ordem de 0.2%.

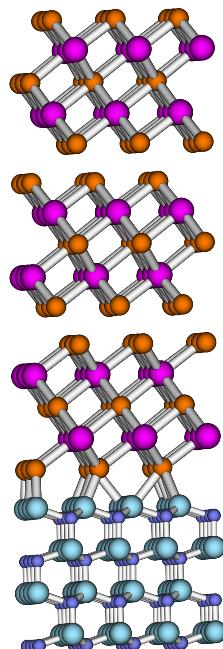


Figura 6 – Célula unitária do sistema com 3QL de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  sobre o substrato de  $\text{AlN}$ . Os átomos de Se, Bi, N e Al são representados nas cores, laranja, rosa, azul e azul claro, respectivamente.

A estrutura de bandas para 3QL de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  é mostrada na Fig.7. Nós podemos identificar um par de estados de superfície de Dirac (SDS) advindo das superfícies superior e um par de estados de Dirac advindo da interface (IDS) do materiais, o que pode ser observado por meio de densidade de estados projetada (PDOS) a partir de regiões no nosso sistema Fig.7. Na projeção total do spin *in-plane* em torno do ponto  $\Gamma$  é de 65 - 70% do valor nominal  $\pm\hbar/2$  nossos resultados estão em concordância com resultados experimentais de Tsipas *et al.* No entanto nesse trabalho ele não mostra os estados da interface, por que os IDS estão dentro da banda de valência e interagem fortemente com os estados não topológicos. como mostrado na Fig.7-(b).

A interação entre o SDS e o IDS no limite de filmes ultrafinos pode ser descrito pelo modelo de Bernevig-Hughes-Zhang modificado na presença de um potencial elétrico

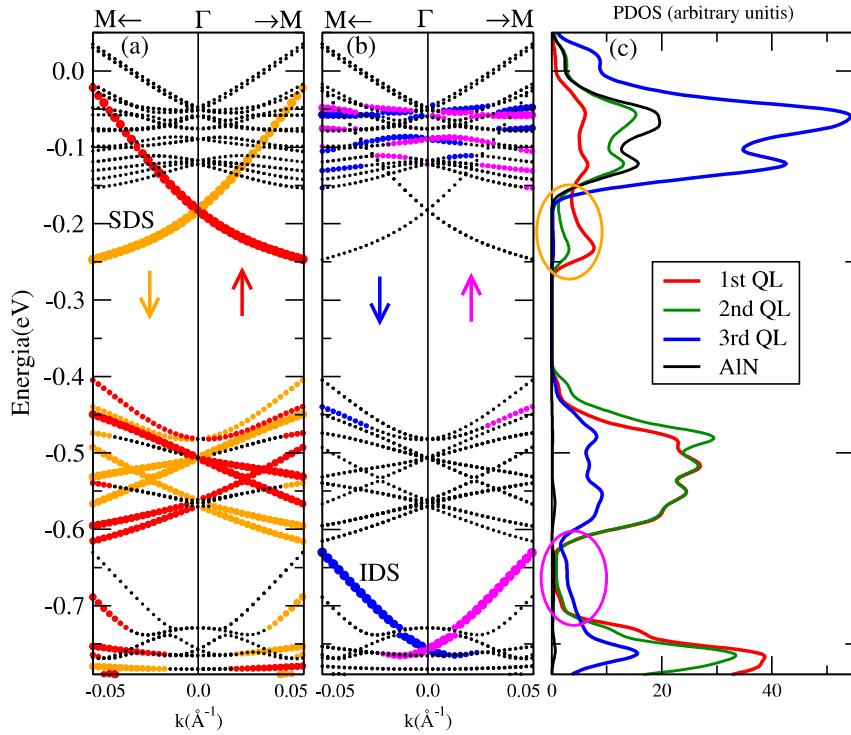


Figura 7 – Estrutura de banda da heteroestrutura  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{AlN}$  em torno do ponto  $\Gamma$ . (a) As bandas em vermelho e laranja representam as projeções de spin da QL superior com sentidos de polarização inversa, (b) enquanto as bandas azul e rosa, representam as projeções de spin da QL da interface também com polarização. (d) Dos para cada QL separada e para o substrato de AlN. O nível de fermi está no nível zero. E ambos os cones de Dirac estão dentro do gap do AlN.

efetivo  $V(z)$  (SHAN; LU; SHEN, 2010). Para o gap  $\Delta$  entre os SDS e o IDS, a estrutura de banda para os estados de borda é obtida por:

$$E_{\sigma\pm}(k) = E_0 - Dk^2 \pm \sqrt{(\tilde{V}' + \sigma v_D \hbar k)^2 + \left(\frac{\Delta}{2} - Bk^2\right)^2}. \quad (42)$$

Onde  $\alpha = \pm 1$ , denota o *split* de cada banda pelo campo, e o parâmetro  $\Delta$  e  $E_0$  são obtidos diretamente de nossos dados de primeiros princípios. O parâmetro  $v_D$ ,  $D$ ,  $B$  e  $\tilde{V}'$  são ajustados para reproduzir os resultados de primeiros princípios. Como podemos ver na Fig.8 o modelo hamiltoniano descreve bem os resultados de primeiros princípios.

Na tabela (1) nós resumimos o conjuntos de valores ajustados aos nossos dados obtidos por meio de cálculos *ab initio*. Também incluímos nessa tabela os parâmetros usados por Zhang para fitar os resultados experimentais para 3QL de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  adsorvido em uma superfície de SiC. Como pode ser verificado na tabela (1) a principal diferença entre o SiC e AlN como substrato são os efeitos de campo elétrico e as velocidades de banda. Estes parâmetros estão diretamente ligados a separação entre os SDS e o IDS. O valor de  $\tilde{V}'$  (0.27 eV) tem um valor grande devido a transferência de carga do substrato para o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . O maior valor conhecido é  $\tilde{V}' = 0.14\text{eV}$  para os sistema com 6QL de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  adsorvido

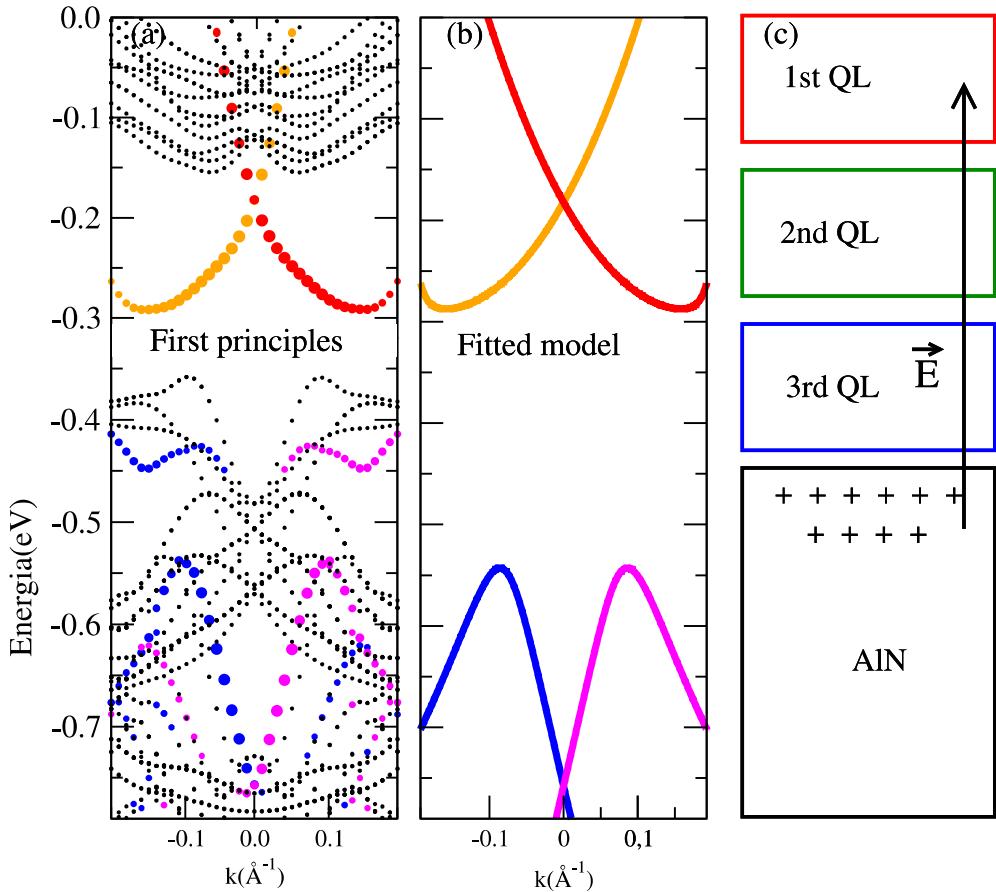


Figura 8 – Estrutura de banda ao longo da direção  $\Gamma$ -M para cálculos de primeiros princípios em (a) e para o modelo efetivo em (b) incluindo SIA. As cores representam spins alinhados em direções opostas, como descrito na Fig.7. (c) Diagrama do sistema, mostrando o gradiente de potencial na interface do material.

na superfície de Si(111). Devido a assimetria entre o SDS e o IDS, nós separamos as velocidades de Dirac da superfície e da interface. Em torno de  $\Gamma$  a velocidade de Dirac da superfície é reduzida, enquanto a velocidade de Dirac na interface é maior com relação as velocidades de banda reportadas para o Si e SiC como substrato (SAKAMOTO et al., 2010; BERNTSEN et al., 2013; ZHANG et al., 2010).

Tabela 1 – Parâmetros para ajustar a equação (1) aos resultados de primeiros princípios para 3QLs de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  adsorvidos na superfície de AlN e parâmetros de ajuste para reproduzir resultados experimentais para 3QLs de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  adsorvidos em SiC. (ZHANG et al., 2010)

Substrate	$E_0$ (eV)	$D$ (eV $\text{\AA}^2$ )	$\Delta$ (eV)	$B$ (eV $\text{\AA}^2$ )	$v_D^S/v_D^I(10^5\text{m/s})$	$ \tilde{V} $ (eV)
AlN	-0.490	-4.0	0.200	1.5	2.5/5.5	0.270
SiC	-0.407	-9.7	0.138	18.0	4.81/4.81	0.038

Nós notamos que, enquanto o SDS interagem fracamente com o substrato, os estados IDS interagem fortemente com o substrato. Como nós podemos ver na Fig.9-(a) embora, parte do SDS tem a mesma energia de estados que vem do substrato, o estados da face

superior SDS não hibridizam com os estados do substrato. Por outro lado o estado topológico da interface, IDS, tem um pequeno gap devido a interação com os estados não-topológicos do AlN, como pode ser visto na Fig.9-(b).

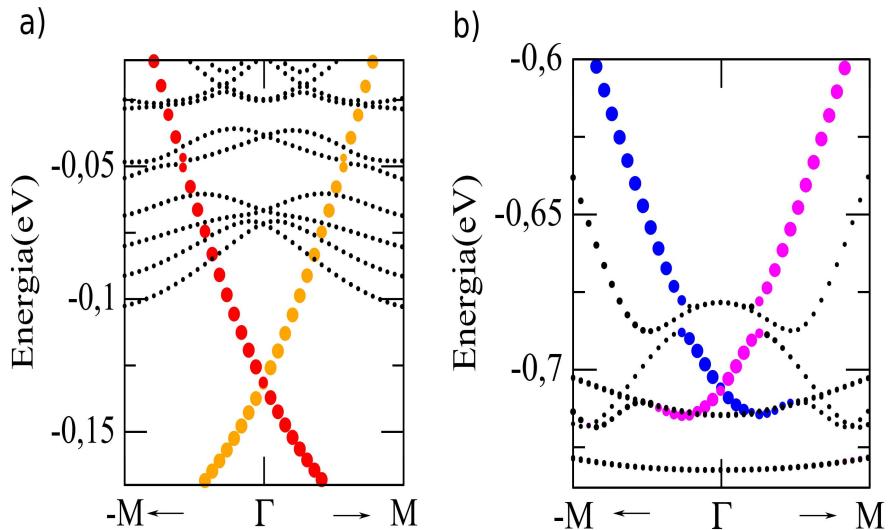


Figura 9 – Cones de Dirac para o SDS (a) e IDS (b). Nível de fermi está no zero.

Nós acreditamos, embora ainda tenhamos que aprofundar nessa discussão, que o sistema com 2QL o  $Bi_2Se_3$  adsorvido no AlN também preserva suas características topológicas, como pode ser visto na Fig.10.

Com o objetivo de compreendermos melhor os efeitos do substrato sobre o  $Bi_2Se_3$  procuramos entender um pouco mais os efeitos de campo elétrico sobre um IT, bem como, a transferência de cargas entre as interfaces da heteroestrutura.

Para entendermos o efeito de campo elétrico, primeiro vamos analisar a estrutura de banda para um sistema com 6QL de  $Bi_2Se_3$ . Vemos que para esse sistema temos uma estrutura de banda degenerada em energia, com uma dispersão linear em  $\Gamma$  com estados protegidos por reversão temporal Fig.11-(a). Em Fig.11-(b,c) vemos a textura de spin obtidas da projeção da 1<sup>a</sup> QL, ou seja, da superfície superior, nesse caso para as bandas em vermelho e amarelo temos as projeção dos spins up e dow, enquanto as bandas em rosa e azul, são as projeções dos spins dow e up, da superfície inferior respectivamente, isto é, da 6<sup>a</sup> QL. O resultados concordam com resultados encontrados na literatura (BERNEVIG; HUGHES; ZHANG, 2006; ANDO, 2013. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.82.102001>; ZHANG et al., 2009).

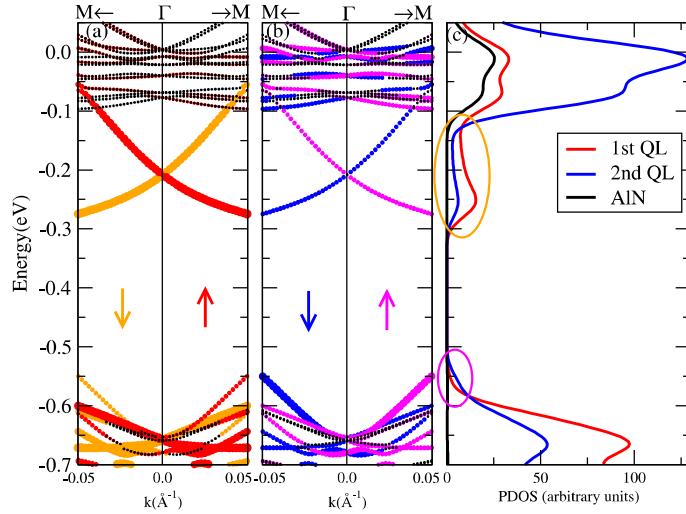


Figura 10 – Estrutura de banda da heteroestrutura  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{AlN}$  em torno do ponto  $\Gamma$  para o sistema com 2 QL de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . (a) As bandas em vermelho e laranja representam as projeções de spin da QL superior com sentidos de polarização inversa, (b) enquanto as bandas azul e rosa, representam as projeções de spin da QL da interface também com polarização. (c) Dos para cada QL separada e para o substrato de AlN.

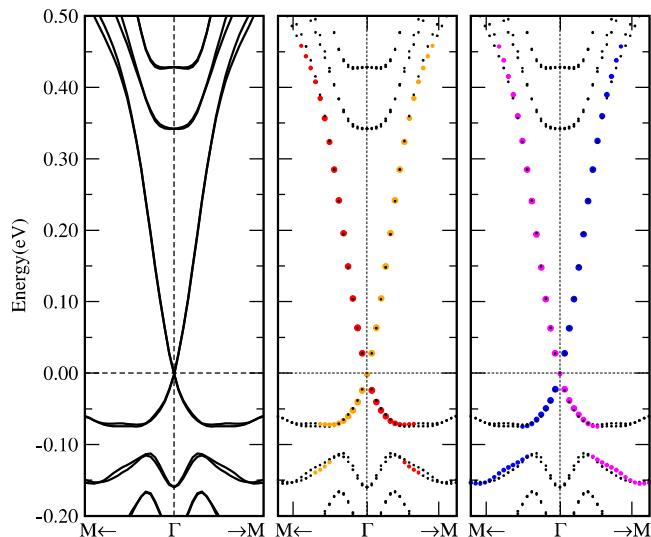


Figura 11 – (a) Estrutura de banda para uma slab de 6 QL de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  em torno do ponto  $\Gamma$ . Em (b) e (c) foram projetadas as texturas de spin da 1<sup>a</sup> e 6<sup>a</sup> QL, respectivamente. O nível de fermi é o nível de referência zero para energia.

#### 4.1.1 Efeitos do Campo Elétrico

Quando analisamos os efeitos de campo elétrico vemos que esse atua sobre o sistema, promovendo um split nas bandas de energia. Em particular, vemos um shift dos cones de Dirac para sistemas com mais de 6QL observado por (YAZYEV; MOORE; LOUIE, 2010). Nesse sentido buscamos entender o comportamento dos estados topológicos sob efeito de campo para um sistema com 3QL de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  *free standing*. Vemos que da mesma forma

que o sistema com 6QL temos um shift do cones de Dirac, separando-os e removendo as degenerâncias na energia nesse sistema para os estados topológicos. Como pode ser observado, para campos elétricos de  $E_1=0.00$  eV/Å,  $E_2=0.01$  eV/Å e  $E_3=0.10$  eV/Å o shift entre os cones aumenta com o valor do campo. Como pode ser observado na Fig.12.

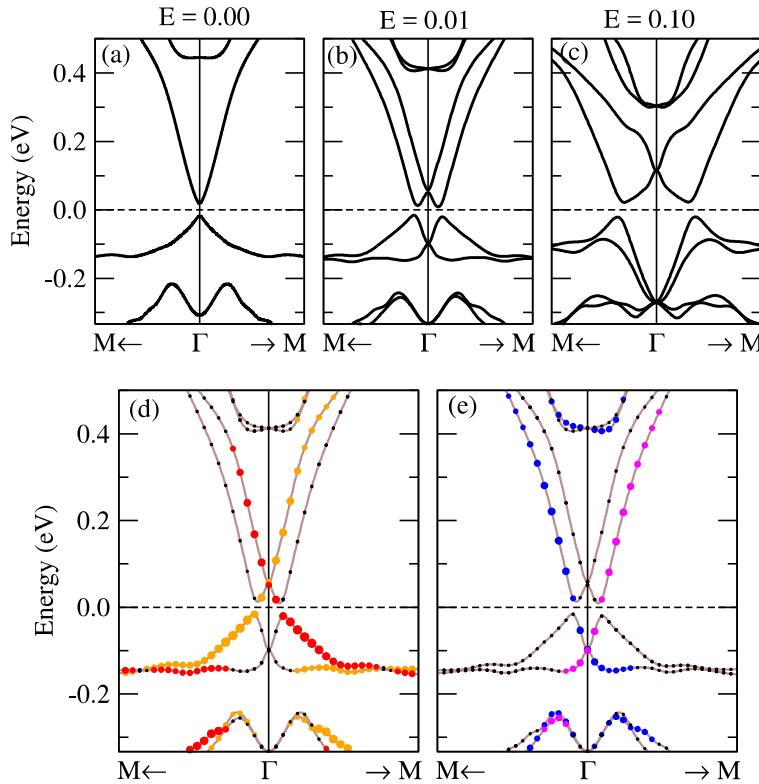


Figura 12 – Efeitos de campo elétrico (em eV/Å) para um sistema com 3QL de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  *free standing* (a-c). Em (d) e (e) são projetados a textura da spin do *top* e *bottom*, respectivamente para um campo elétrico de  $E = 0.01$  eV/Å.

Vemos a partir dos gráficos que campos grandes tem efeitos consideráveis para os estados topológicos. Isso nos motiva a analisarmos a transferência de cargas na heteroestrutura entre o substrato AlN e o isolante topológico  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

A transferência de carga foi calculada usando a análise de Bader. Nós verificamos que uma quantidade total de 8.64 elétrons são transferidos do AlN para o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . A carga ganha na primeira camada de Se de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  de uma célula unitária  $3 \times 3$  de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  é 7.40 elétrons, dando uma densidade de carga planar na camada de Se de  $5.54 \times 10^{14} e/cm^2$ . Na Fig.13 nós plotamos a transferência de carga por plano atômico. Como pode ser observado temos uma perda de carga considerável na interface que vem do Al e um ganho de carga na camada de Se, a densidade de carga é mais concentrada nas primeiras camadas da interface, e a essa alta polarização que acarreta um forte efeito de campo.

Em resumo com base em cálculos de primeiros princípios, observamos que os estados topológicos superficiais de um IT 3D ultra fino são drasticamente afetados pelo substrato. Em particular, mostramos que sistemas com 2 e 3 QLs de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  adsorvidas em substrato

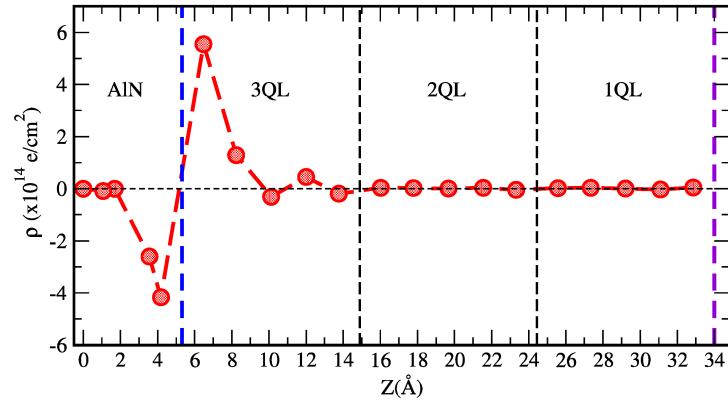


Figura 13 – Transferência de carga como função dos planos atômicos calculados via método de Bader. A linha em azul denota a região de interface, as linhas em preto, compreendem os limites das QLs e a linha em rosa o limite superior da 1<sup>a</sup> QL.

AlN apresentam propriedades únicas, que mantêm um par de estados topológicos.

## 4.2 Uma análise por Modelo Efetivo

Com o objetivo de entender os estados de topológicos de interface iremos estudar esses estados em semicondutores do tipo III-V. Vemos que os semicondutores III-V são materiais de inteira importância na eletrônica e com inúmeras aplicações, entender o comportamento desses materiais em estruturas compostas com IT abre novas perspectivas em várias áreas.

Uma aspecto de interesse é o comportamento nas interfaces desses materiais semicondutores com IT. Nesse sentido um modelo teórico proposto por (SEIXAS et al., 2015) que aborda a interação entre estados de borda da interface do material topológico com as bandas de valência do semicondutor será utilizado,

$$H(k) = \begin{pmatrix} v_F \hbar (k \times \sigma) \cdot \hat{z} & V_{int} \\ V_{int}^\dagger & (\frac{\hbar^2}{2m^*} |k|^2 + \Delta) \mathbf{1}_{2 \times 2} \end{pmatrix}, \quad (43)$$

nesse modelo destacamos as interações de banda de valência parabólica com um cone de Dirac por meio do potencial de interação  $V_{int}$ . Em busca de tentarmos entender as interações entre as bandas de valência e o cone de Dirac, expressamos essa interação de maneira mais geral por meio das matrizes de Pauli  $\sigma_i$ , i.e,

$$V_{int} = \alpha_0 \mathbf{1}_{2 \times 2} + \sum_{i=1}^3 \alpha_i \sigma_i, \quad (44)$$

onde cada  $\alpha_i$  é um número complexo independente, e  $\mathbf{1}_{2 \times 2}$  é a matriz identidade de ordem 2 e para  $\alpha$ 's nulos temos como solução uma banda parabólica e um cone de Dirac com dispersão linear, não interagente, retomando as soluções para um sistema pristine. Usando

esse modelo conseguimos alguns resultados para o sistema  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{GaAs}$  que retomam resultados obtidos por (SEIXAS et al., 2015) com boa concordância.

#### 4.2.1 Análise do Sistema $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{InAs}$ via modelo

Expandindo à análise com objetivo de entendermos os estados de interface entre um isolante topológico e semicondutores III-V, vamos usar esse modelo para entendermos o sistema  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{InAs}$ , os seguintes resultados para a heteroestrutura  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{InAs}$  foram obtidos.

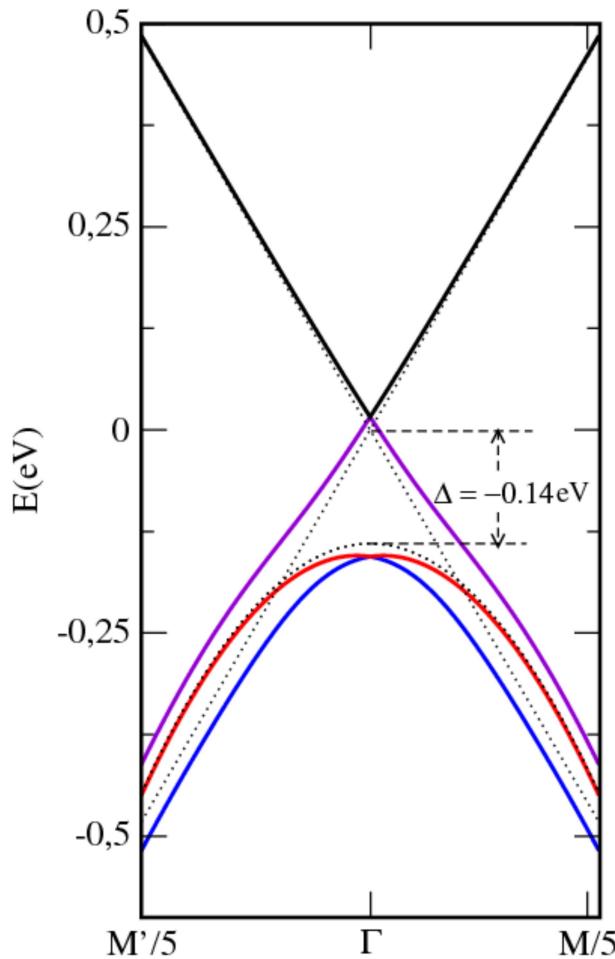


Figura 14 – Estrutura de banda via modelo(43) para  $\alpha_0 = 0.075$

Na Fig.14 temos a estrutura de banda da heteroestrutura obtida por meio do modelo (43) interagindo apenas com a banda de valência do semicondutor InAs com gap de  $0.36\text{eV}$  (GUPTA; KULSHRESTHA, 2009), como pode ser visto nesse modelo consideramos apenas a interação da banda de valência, massa efetiva( $m_{hh}$ ) de  $0.40m_o$ , com o cone de Dirac que vem da interface do IT com o semicondutor, nesse modelo consideramos que as interações da superfície do IT com a superfície do semicondutor são pequenas, e consequentemente a interação com o cone de Dirac que vem dessa superfície com a interface do semicondutor também será pequena, por isso usamos apenas um cone de Dirac

no modelo, i.e, o cone da interface. O valor do parâmetro  $\Delta$  foi de  $-0.14\text{eV}$  obtido por meio da função trabalho do InAs tomando o vácuo como referencial. Podemos observar que os cones de Dirac são preservados nesse sistema.

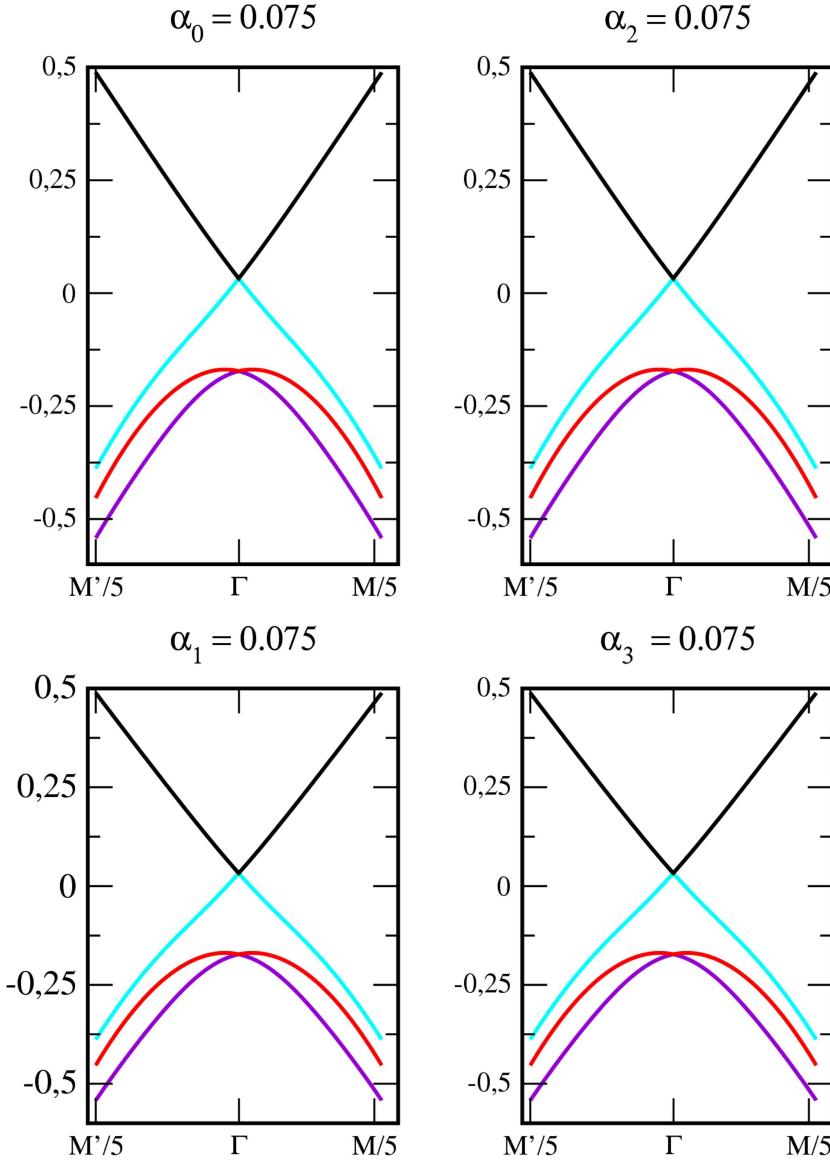


Figura 15 – Estrutura de banda via modelo 43, consideramos  $\alpha_0 = 0.075$  na gráfico superior a esquerda, todos os outros  $\alpha_i$  são tomados iguais a zero. No gráfico inferior a esquerda  $\alpha_1 = 0.075$  e todos os outros nulos, nos gráficos na parte superior a direita assumimos  $\alpha_2 = 0.075$  com os outros  $\alpha_i$  nulos; e  $\alpha_3 = 0.075$  com os outros iguais a zero no gráfico inferior a direita

Vemos nesse sistema que para os parâmetros  $\alpha_i$ , com  $i = 0, 1, 2, 3$ , quando tomamos os mesmos valores do parâmetro  $\alpha$  para a interação, não observamos nenhuma alteração na estrutura de bandas, o que pode ser observado na Fig.(16), i.e, para  $\alpha_0 = 0.075, \alpha_1 = 0.075, \alpha_2 = 0.075; \alpha_3 = 0.075$ , temos a mesma estrutura de banda.

Como pode ser observado, quando consideramos o mesmo valor da interação para os  $\alpha_i$  não vemos alteração na estrutura de banda. Contudo, se observamos a influência desses

parâmetros para a textura de spin vemos que essas sofrem alterações de acordo como o parâmetro  $\alpha_i$ , portanto, convém avaliarmos essas situações com mais cuidados.

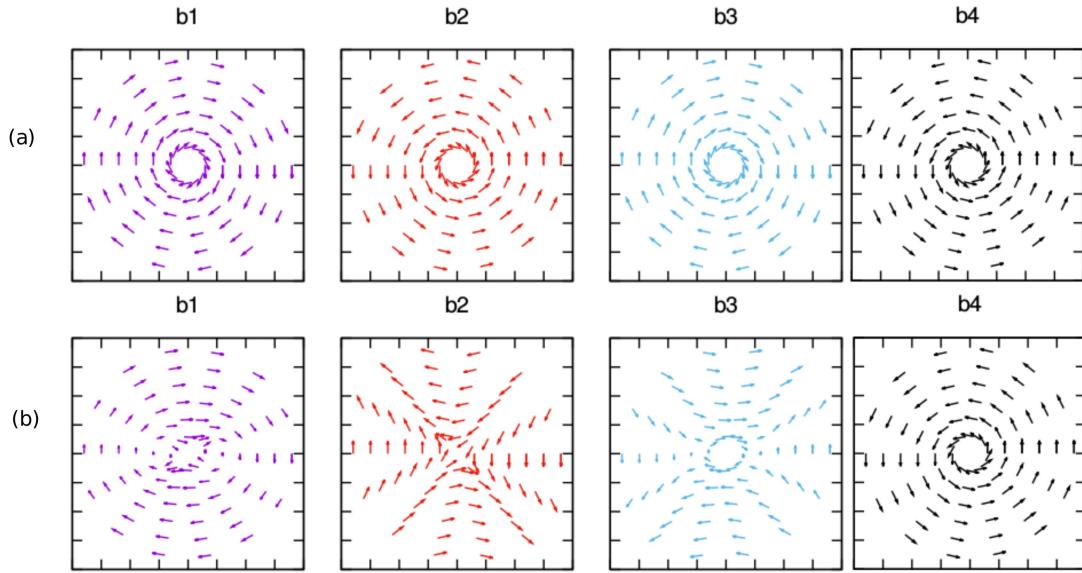


Figura 16 – Texturas de spin, em (a)  $\alpha_0 = 0.075$  e todos os outros nulos e em (b)  $\alpha_1 = 0.075$  e todos os outros nulos.

Na Fig.16 e Fig.17 temos as texturas de spin de acordo com os parâmetros  $\alpha_i$ , para o sistema de InAs/ $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Em (a) consideramos o parâmetro  $\alpha_0=0.075$  e todos os outros  $\alpha_i$ , com  $i = 1, 2, 3$  nulos. Em (b) o parâmetro  $\alpha_1=0.075$  e os outros nulos. Em (c) e (d) seguimos a mesma construção, nesses casos tomamos  $\alpha_2=0.075$  com os outros nulos e  $\alpha_3=0.075$  com os outros nulos.

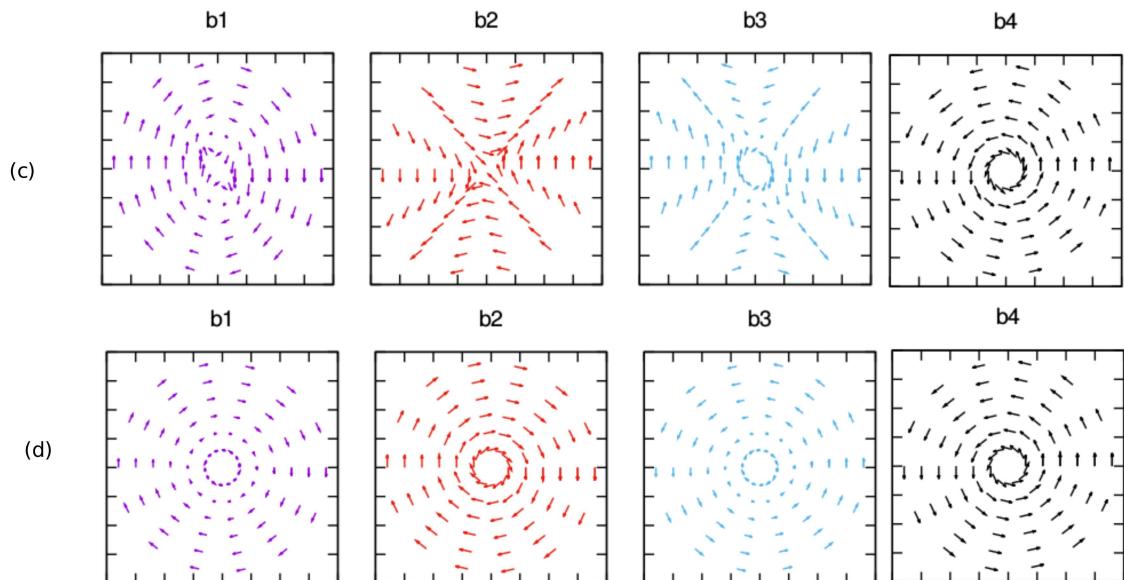


Figura 17 – Texturas de spin, em (c)  $\alpha_2 = 0.075$  e todos os outros nulos e em (d)  $\alpha_3 = 0.075$  e todos os outros nulos.

Nessas texturas, vemos que a depender do parâmetro escolhido podemos ter texturas totalmente diferentes, essas texturas estão associados e estados topológicos e estados não topológicos que vem do IT e do semicondutor, respectivamente; portanto, esses estados topológicos devem, por exemplo, ser protegidos pela simetria de reversão temporal, isso e outras propriedades que devem ser exploradas são características que devem ser observadas para definição dos parâmetros  $\alpha_i$  adequadamente. Nesse sentido convém observarmos o mesmo a partir de dados experimentais, ou mesmo por meio de cálculos ab initio para definirmos e entendermos melhor os parâmetros  $\alpha_i$  que definem a interação.

Por fim na Fig.18 observamos como a estrutura de banda é alterada quando ocorre a variação da intensidade da interação. Note que fixamos uma parâmetro  $\alpha_i$  qualquer e aumentamos sua intensidade considerando todos os outros nulos. Como pode ser observado quanto maior o valor da interação entre os materiais evidenciado por meio dos parâmetros  $\alpha_i$  maior é o shift de energia nesse sistema.

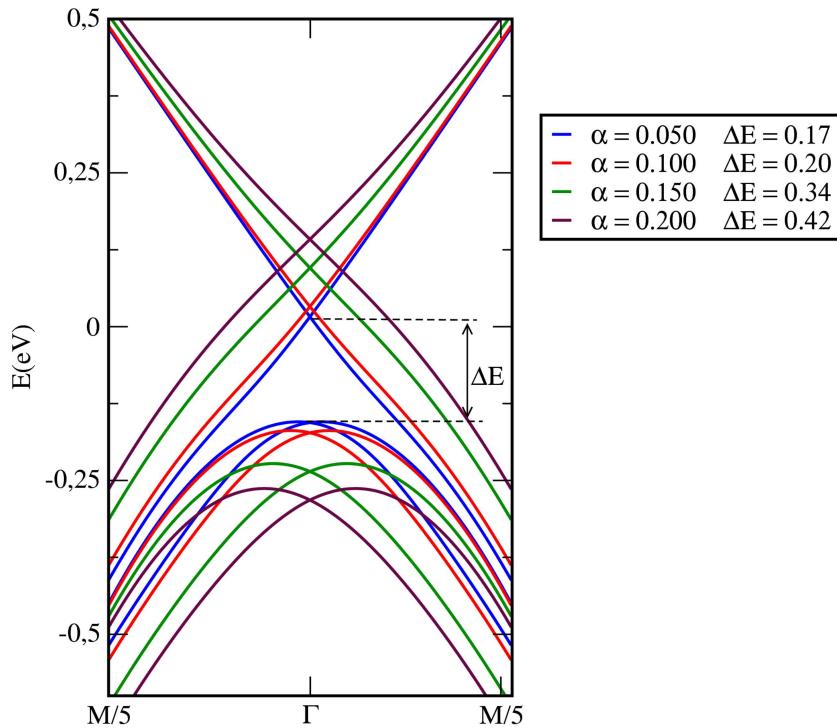


Figura 18 – Variação da estrutura de banda do sistema em função da intensidade dos parâmetros  $\alpha_i$ , nesse caso fixamos um parâmetro e alteramos suas intensidades como pode ser observado no gráfico.

### 4.3 Interface $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ - InAs

Nesse sessão iremos estudar as estruturas de bandas obtidos da heteroestrutura formada a partir do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e do InAs e seus estados de interface por meio de cálculo ab initio. Como podemos ver na figura (5) a heterojunção formada por esses materiais é do tipo II.

Para o sistema InAs, sua estrutura cristalina pode ser descrita por meio de uma estrutura Zinc Blend(ZB), com parâmetro experimental  $a_o = 6,058\text{\AA}$  (KIM et al., 2003) ou considerando a direção de crescimento [111] com parâmetro experimental  $a = a_o/\sqrt{2}\text{\AA}$ . Como pode ser visto abaixo,

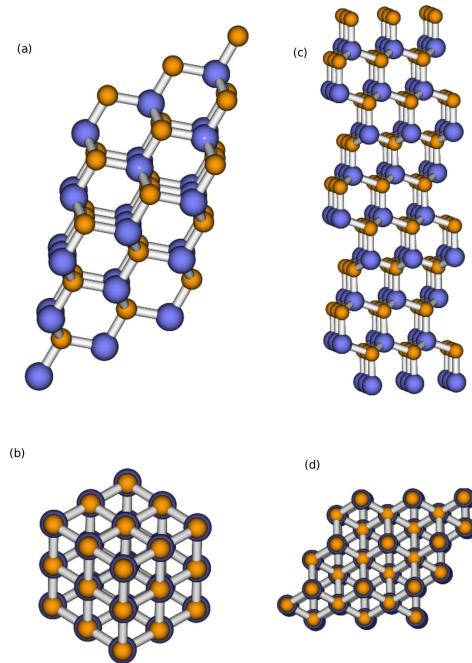


Figura 19 – Estrutura Cristalina para o InAs. (a) Estrutura Zinc Blend parâmetro de rede  $a_o = 6,058\text{\AA}$  . (b)Vista superior da estrutura Zinc Blend. (c)Estrutura na direção [111], com parâmetro experimental  $a = a_o/\sqrt{2}\text{\AA}$ . (d) Vista superior da estrutura hexagonal

O nosso objetivo é obtermos sistemas heterogêneos formados pelo  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e InAs, para tratar esse problema um aspecto que temos que observar é a construção dessas heteroestruturas, nesse sentido avaliar o "mismatch" desses sistemas é importante. Com isso em mente vamos analisar a estrutura eletrônica do InAs para o bulk desse material com um parâmetro experimental de  $a_o = 6,058\text{\AA}$  e adotaremos um parâmetro de rede com mismatch da ordem de 3,4% de  $a'_o = 5,852\text{\AA}$ , uma vez que esse parâmetro permite uma melhor construção da heteroestrutura quando comparado com ao parâmetro de rede do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Abaixo destacamos as estruturas de bandas para o bulk de InAs com parâmetro de rede ZB de  $a_o = 6,058\text{\AA}$  e parâmetro de rede hexagonal de  $a = a_o/\sqrt{2}\text{\AA}$ .

Como pode ser observado das estruturas de bandas Fig.20, obtidas com parâmetro experimental  $a_o = 6,058\text{\AA}$  para estrutura ZincBlend(ZB) temos um gap de banda no ponto  $\Gamma$  de  $0,028\text{eV}$  para o sistema sem interação spin órbita e um gap de banda de  $0,014\text{eV}$  no ponto  $\Gamma$  para o sistema com interação spin órbita, obtida via análise dos dados obtidos por meio do Vasp. Quando consideramos a estrutura hexagonal o parâmetro de

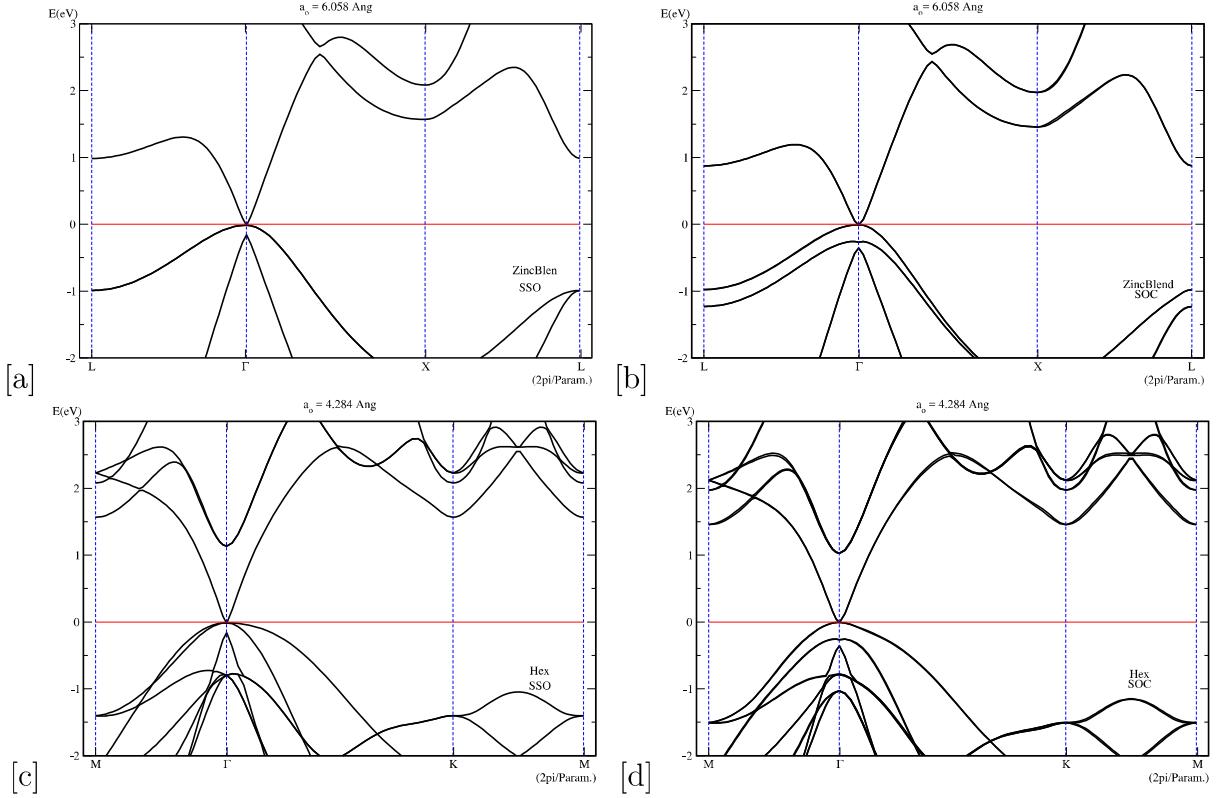


Figura 20 – Estrutura de bandas para o bulk do InAs. Estrutura Zinc Blend com parâmetro experimental  $a_o = 6,058\text{\AA}$  em (a) Sem interação spin órbita (b) com interação spin órbita. Nós gráficos (c) e (d) temos a estrutura de bandas para o bulk do InAs na estrutura hexagonal com parâmetro de rede  $a = a_o/\sqrt{2}\text{\AA}$  em (c) sem interação spin órbita e em (d) com interação spin órbita.

rede será dado por  $a = a_o/\sqrt{2}\text{\AA}$ , o que nos dá um parâmetro de rede de  $4,284\text{\AA}$  para o gap de banda no ponto  $\Gamma$  teremos um gap de  $0,029\text{eV}$  para o sistema sem spin órbita e o gap de  $0,014\text{eV}$  para o sistema com spin órbita. Vemos que no ponto  $\Gamma$  os gaps obtidos da estrutura ZB e hexagonal, sem spin órbita e com spin órbita tem valores praticamente iguais. O que é muito importante em nossa análise, uma vez que, ao analisarmos estados topológicos para os sistemas estaremos interessados no comportamento desses sistemas em torno de  $\Gamma$ . Convém observar que, em nossa análise dos estados topológicos por meio de modelos efetivos, a interação entre os IT e as bandas de valência e condução do material são relevantes e por isso compreendê-las de maneira clara é salutar.

Quando consideramos esse mesmo sistema com um parâmetro de rede igual  $a = 5.852\text{\AA}$  com um mismatch de 3,4% obtemos resultados análogos para a estrutura de bandas, no entanto, devido ao maior confinamento quântico temos um aumento no gap do sistema, como pode ser visto na Fig.21.

Como pode ser observado na Fig.21 a estrutura de bandas sofre poucas alterações, no entanto, o gap no ponto  $\Gamma$  sofre um aumento; para o sistema sem interação spin órbita temos um gap de energia da ordem de  $0,395\text{eV}$  para a estrutura ZB e  $0,393\text{eV}$  para a

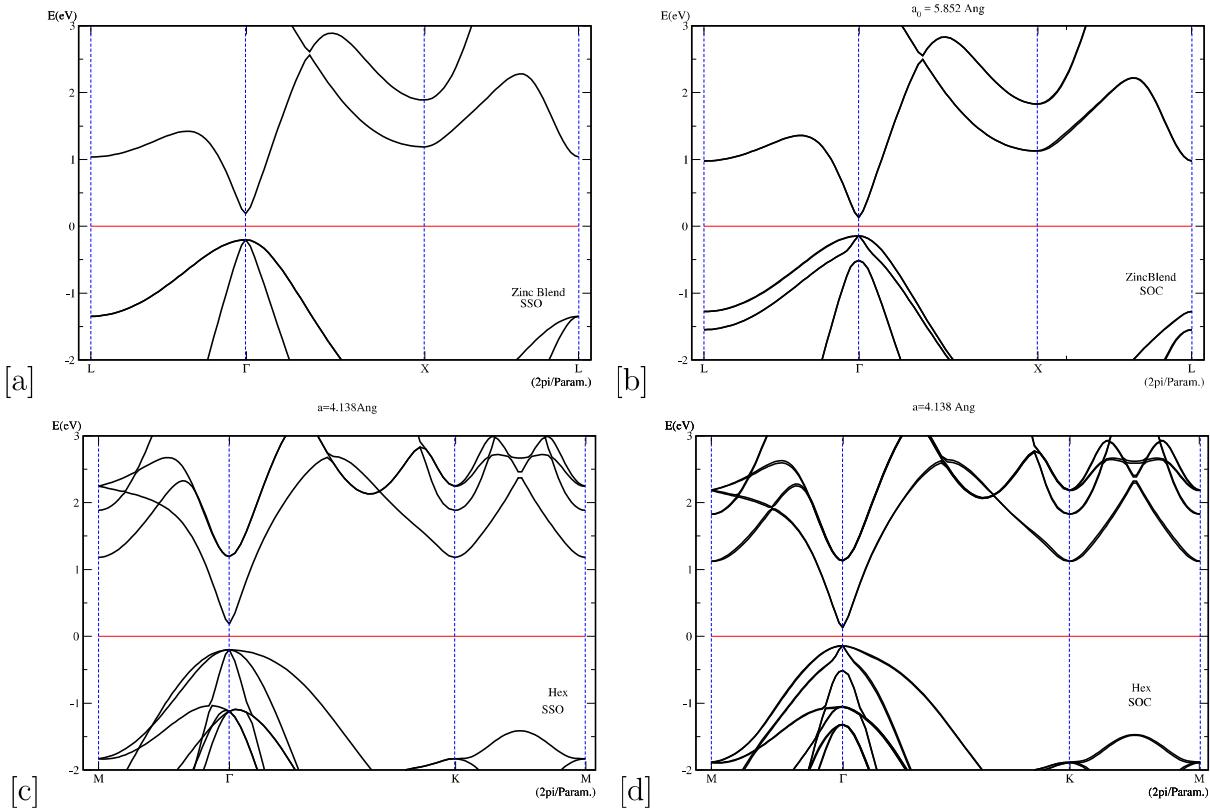


Figura 21 – Estrutura de bandas para o bulk do InAs com mismatch de 3,4%. Estrutura Zinc Blend com parâmetro experimental  $a_o = 5,852\text{\AA}$  em (a) Sem interação spin órbita (b) com interação spin órbita. Nós gráficos (c) e (d) temos a estrutura de bandas para o bulk do InAs na estrutura hexagonal com parâmetro de rede  $a' = a_o/\sqrt{2}\text{\AA}$  em (c) sem interação spin órbita e em (d) com interação spin órbita.

estrutura hexagonal obtidos via análise de dados fornecidos via Vasp. Para o sistema com interação spin órbita temos uma gap da ordem de  $0,278\text{eV}$  para o sistema na estrutura ZB enquanto para a estrutura hexagonal temos um gap da ordem de  $0,273\text{eV}$ . Isso nos mostra que do ponto de vista da estrutura de bandas em torno do ponto  $\Gamma$  uma análise desse sistema com uma estrutura hexagonal pode ser útil para entendermos melhor suas características, e como o parâmetro de rede  $a' = a_o/\sqrt{2}\text{\AA}$  fornece um valor de  $4,138\text{\AA}$ , ele é adequado para construção de heteroestrutura de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com InAs que é de nosso interesse.

Vamos analisar a estrutura de bandas do sistema formado por slabs de InAs obtidas da sua estrutura hexagonal. Vemos que para um slabs de InAs quanto maior o número de camadas atômicas utilizadas, mais próximos estaremos das situação de um bulk para esse sistema. No entanto, sempre teremos que lidar com os problemas computacionais para analisar esse sistema. Para o sistema com 6 camadas (ou 3 bicamadas) atômicas e para 12 camadas atômicas (ou 6 bicamadas) obtemos os seguintes resultados mostrados na Fig 22.

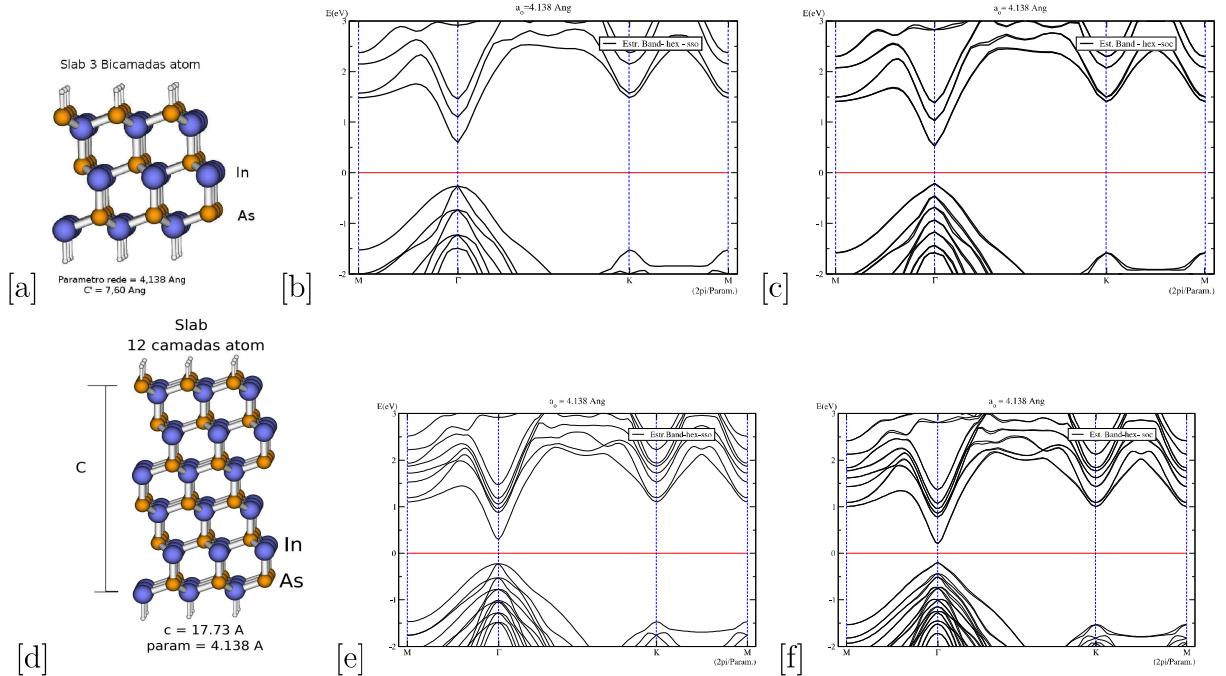


Figura 22 – Estrutura cristalina e estrutura de bandas para slab de InAs com "mismatch" de 3,4%. Em (a) e (d) estrutura cristalina com parâmetro de rede de 4,138 Å com 3 bicamadas atômicas em (a) e 6 bicamadas(12 camadas atômicas) em (d). Em (b) estrutura de bandas, sem interação spin órbita(SSO), com gap de 0,87eV. Em (c) estrutura de bandas, com interação spin órbita(SOC), com gap de 0,75eV para (b) e (c) temos os sistemas com 3 bicamadas atômicas. Em (e) estrutura de bandas, sem interação spin órbita(SSO), com gap de 0,52eV. Em (f) estrutura de bandas, com interação spin órbita(SOC), com gap de 0,40eV para (e) e (f) temos os sistemas com 6 bicamadas atômicas.

Como pode ser visto o mismatch de 3,4% utilizado para os parâmetros é razoável para formação e estudo da heteroestrutura. Note que a slab de 6 bicamadas atômicas com interações spin órbita fornece um gap de 0,40eV, que é adequado ao nosso estudo pois fornece um gap aproximado quando comparado ao sistema com geometria hexagonal Fig.4.3. O que iremos fazer será utilizar slabs de InAs com 6 bicamadas atômicas para construção da heteroestrutura de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  sobre InAs. Com esse objetivo iremos construir uma estrutura com 6QL de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  sobre uma slab de 6 bicamadas atômica de InAs. O parâmetro de rede para o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  será 4.138 Å, também iremos usar o mesmo valor para o parâmetro de rede do InAs o que levará a um mismatch de 3,4%, já analisado acima.

A estrutura a ser analisada é dada na Fig.23. Em Fig.23-(a) podemos ver a estrutura formada por 6QL de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  sobre uma estrutura de InAs, terminado em As e em Fig.23-(b) a mesma estrutura só que com InAs terminado em In. Iremos analisar as duas situações, para tentarmos entender o quanto são afetado as interações nas interfaces de acordo com terminação do InAs.

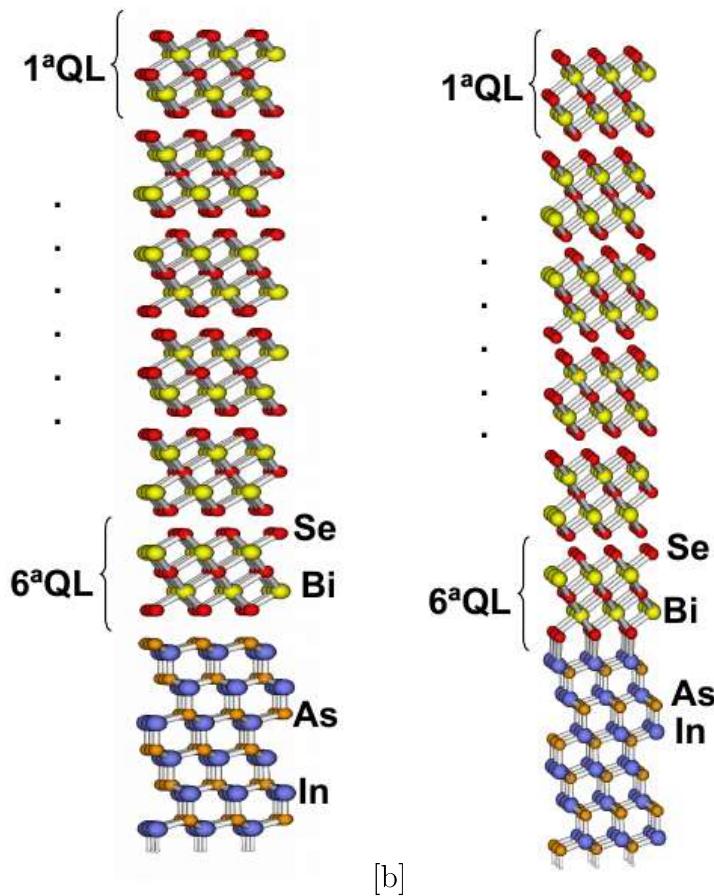


Figura 23 – Em (a) estrutura formada por 6QL de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e 6 bicamadas de InAs, terminado em As e em (b)6QL de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e 6 bicamadas de InAs, terminado em In

#### 4.3.1 Band offset

Nas heterojunções de semicondutores, bandas de energia de dois materiais diferentes se unem, ocorrendo interações sobre elas. Ambas as estruturas de banda são posicionadas descontinuamente uma da outra, fazendo com que elas se alinhem próximo à interface. Isso é feito para garantir que o nível da energia Fermi permaneça contínuo nos dois semicondutores. Este alinhamento é causado pelas estruturas descontínuas das bandas dos semicondutores quando comparadas entre si e pela interação das duas superfícies na interface. Esse alinhamento relativo das bandas de energia nessas heterojunções de semicondutores é chamado de "band offset" ou deslocamento de bandas.

O band offset podem ser determinados por propriedades intrínsecas, isto é, determinadas pelas propriedades dos materiais do bulk, bem como propriedades não intrínsecas, ou seja, propriedades específicas da interface. O comportamento das heterojunções de semicondutores depende do alinhamento das bandas de energia na interface e, portanto, do seu "band offset".

O "band offset" como apresentado em (MIWA; FERRAZ, 1999) pode ser escrito como;

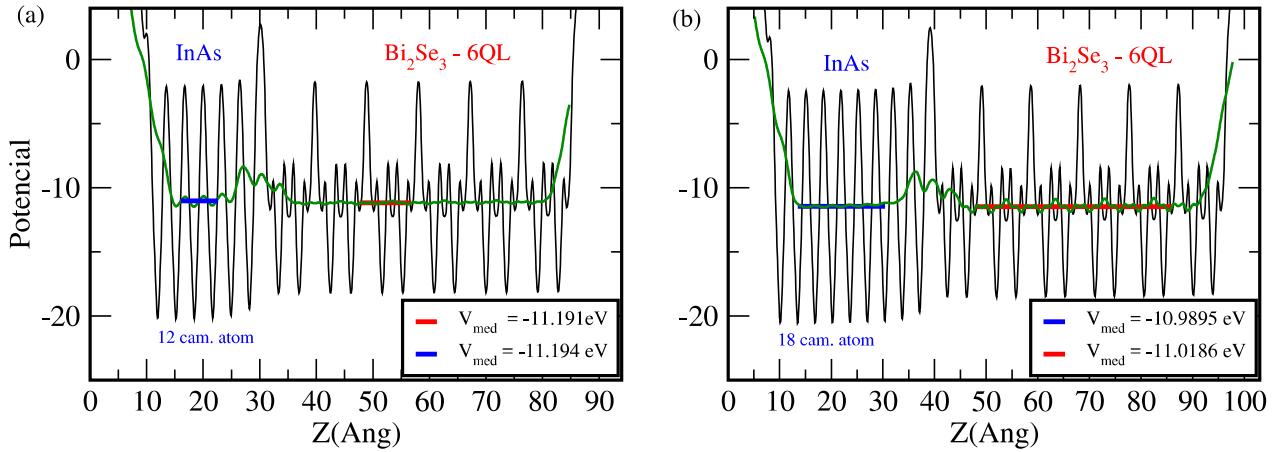


Figura 24 – Cálculo do potencial médio para heteroestrutura de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ /InAs. Em (a) InAs com 6 bicamadas atômicas, em (b) InAs com 9 bicamadas atômicas

$$\nu = [E_v - \bar{V}]_{AC} - [E_v - \bar{V}]_{BC} + [\bar{V}_{AC} - \bar{V}_{BC}]. \quad (45)$$

Na equação (45) o termo  $[E_v - \bar{V}]_{AC}$  faz referência as propriedades do bulk do material AC, onde,  $E_v$  é a energia da banda de valência  $\bar{V}$  e o potencial médio do material AC, de maneira análoga para o segundo termo em colchetes. Note que em nenhum dos dois casos fizemos alusão as características da interface. Essas são dadas pelo último termo dessa equação que faz referência ao desbalanço do potencial médio para cada semicondutor envolvido, relacionado ao dipolo interfacial atribuído a transferência de carga entre os materiais. Esse potencial quando comparado com o potencial médio do sistema AC e BC mudam devido as interações que ocorrem na interface e deve ser tomado longe da interface. Para uma discussão mais detalhada (BARONI et al., 1989) pode ser consultado. Para o nosso sistema podemos calcular o "valence band offset" (VBO) por meio da equação (45), o cálculo do potencial médio necessário para nossos objetivos é obtido por meio de cálculos ab initios, usando DFT via Vasp como pode ser observado na Fig.24.

Como pode ser verificado na Fig.25 a heterojunção é do tipo II com um VBO de 0,157 eV para o sistema com 6QL de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e 9 bicamadas atômicas. Os resultados são adequados, quando comparados com resultados teóricos reunidos na Fig.5, que já apontava para um sistema do tipo II e com VBO da ordem do valor encontrado por meio de cálculos ab initio.

Para entender melhor a interação entre um isolante topológico e um semicondutor, calculamos as propriedades eletrônicas e texturas de spin da interface da  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ /InAs. Iremos analisar esses sistemas com terminação em As e In.

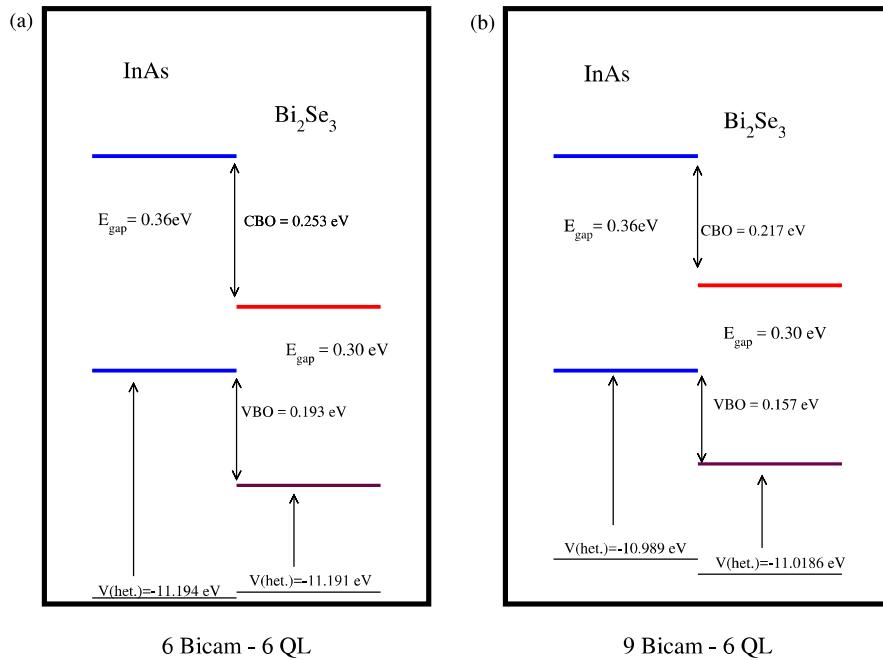


Figura 25 – Band offset para a heteroestrutura formada por  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e InAs

### 4.3.2 Estrutura Eletrônica

Como pode ser observado na Fig.26 de acordo com a terminação adotada teremos uma alteração grande na estrutura eletrônica desses materiais, essas alterações estão associadas as interações que ocorrem na interface do material, eventuais polarizações que podem ocorrer nessa região interfacial, bem como transferências de carga.

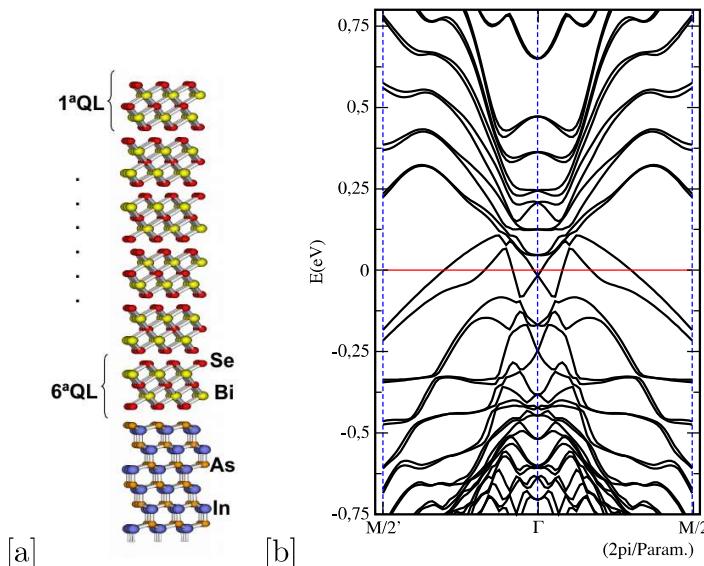


Figura 26 – Estrutura cristalina e estruturas eletrônicas para  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{InAs}$ . Em (a) com InAs terminado em As e em (b) Estrutura eletrônica

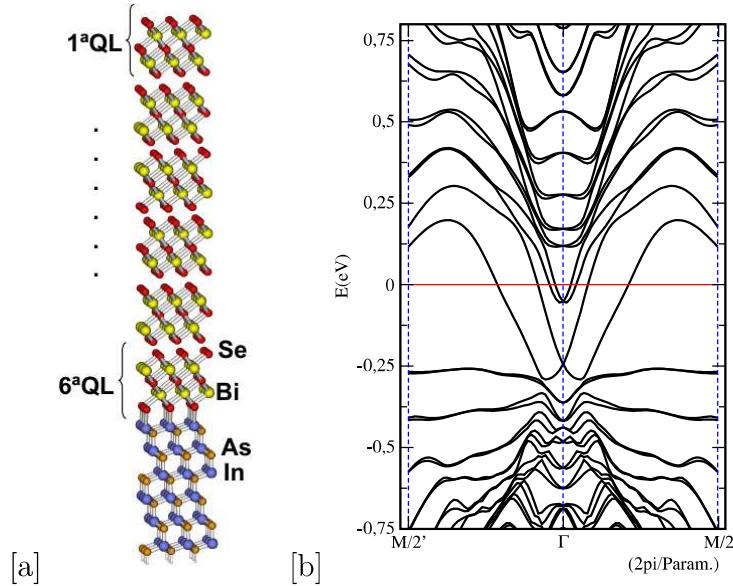


Figura 27 – Estrutura cristalina e estruturas eletrônicas para  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{InAs}$ . Em (a) com InAs terminado em In e em (b) Estrutura eletrônica.

Quando focamos nesses estados interfaciais é importante olharmos também para sua textura de spin. Iremos analisar a textura de spin para o sistema  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{InAs}$  com terminação do isolante trivial em uma monocamada de Arsênio e posteriormente com terminação do isolante trivial em um monocamada de Índio.

### 4.3.3 Análise de estados de interface - Terminação As

#### 4.3.3.1 Textura de Spin

Abaixo apresentamos as texturas de spin para o sistema  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{InAs}$  com terminação em uma camada de arsênio(As), calculada via métodos de primeiros princípios, para obter a textura verificamos a projeção de spin  $S_x$ ,  $S_y$  e  $S_z$  das QL(quintuple layer) do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e das primeiras bicamadas de InAs, uma vez que estamos interessados nos comportamentos desses sistemas na interface do isolante topológico com isolante trivial, que nesse caso será tomado como sendo o vácuo em uma região e na outra o InAs. A interface do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com o vácuo será obtida da projeção da  $1^a\text{QL}$ , a interface do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com InAs será obtido pela projeção do  $6^a\text{QL}$ .

Como pode ser observado na Fig.28 é apresentado a textura de spin para interface do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com o vácuo devido a  $1^a$  QL. Na Fig.28-(a), destacamos a projeção na direção x, na Fig.28-(b) e (c) as projeções na direção y e z. Note que nessa interface as contribuições nas direções y e z não têm uma textura de spin. O que era de se esperar tendo em vista a direção de análise na  $1^a\text{ZB}$ . Tendo isso em vista iremos apresentar as texturas de spin somente na direção x, isso é, iremos apresentar somente a projeção  $S_x$  dos spins, a não ser naqueles casos em que ocorrerem hibridização com as bandas do InAs.

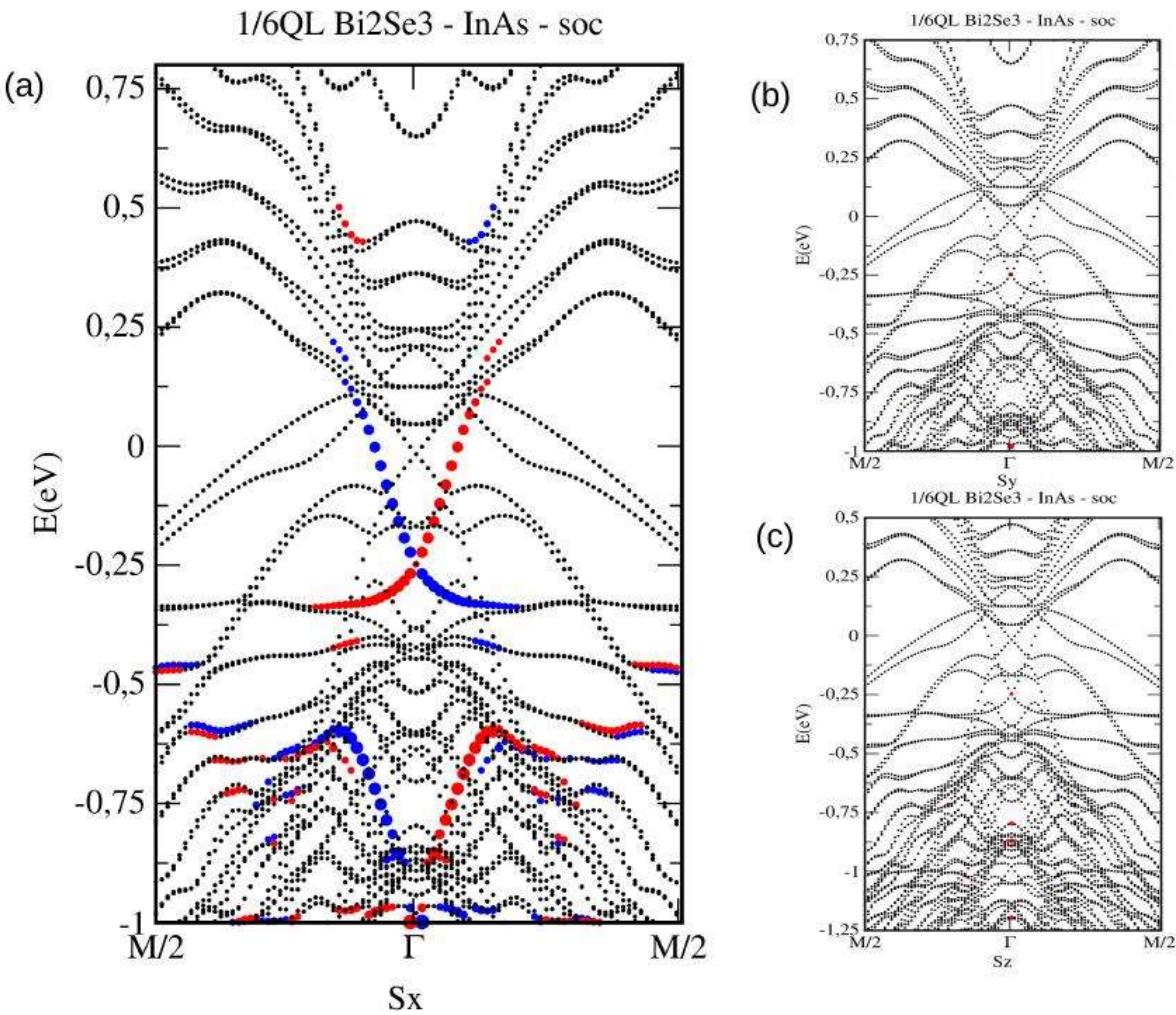


Figura 28 – Textura de spin para o sistema  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{AlN}$ , nessa figura temos a projeção da 1<sup>a</sup>QL do IT. Em (a), (b) e (c) temos a textura de spin nas direções x,y e z, respectivamente

Na Fig.29 vemos a textura de spin para as interfaces do IT, na Fig.29-(a) com o vácuo, obtido da projeção da 1<sup>a</sup> QL do sistema  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e na Fig.29-(b) vemos a textura de spin para a 6<sup>a</sup>QL, interfaceado com o InAs. Note que nesse caso a textura de spin sofre hibridização, ocorrendo um desdobramento do cone de Dirac dessa superfície em torno de  $\Gamma$ . O deslocamento das bandas está associado à transferência de carga na interface e também associada a diferentes estruturas de bandas nos dois materiais e suas interações.

A fim de compreendermos melhor os estados interfaceados do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com InAs, propomos construir um sistema onde a distância do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  em relação ao InAs varia de um valor  $d_{11}$  grande, passando por um valor otimizado  $d_2$ . Iremos analisar somente a projeção  $S_x$ , uma vez que, as componentes  $S_y$  e  $S_z$ , tem contribuições muito pequenas em torno de  $\Gamma$  quando analisamos a dispersão de energia na 1<sup>a</sup>ZB na direção  $\overline{M'}\overline{M}$  do caminho que conecta esses dois pontos.

Ao analisarmos o sistema construído dessa forma estaremos interessados na análise dos

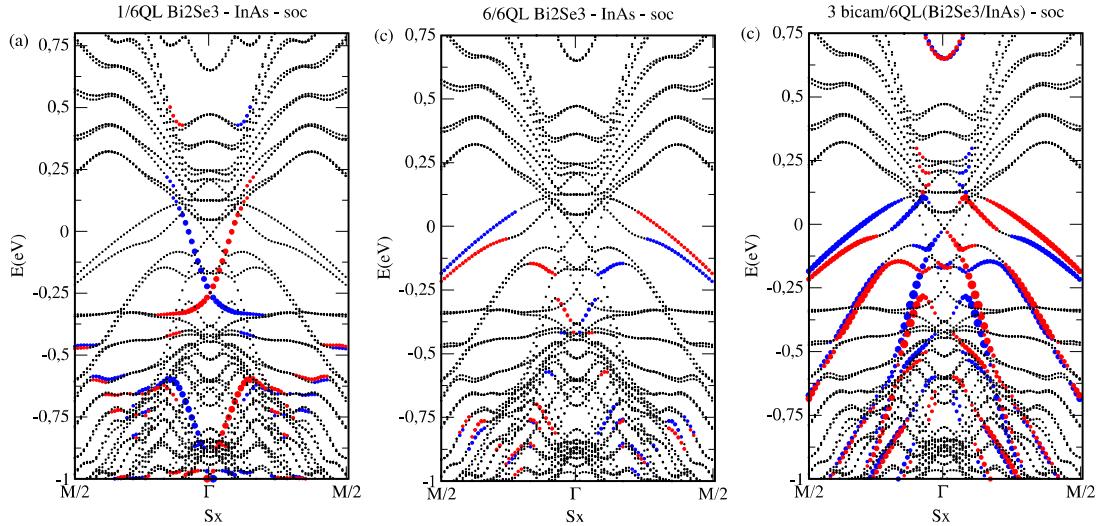


Figura 29 – Textura de spin para o sistema  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ /InAs. Em (a) temos a projeção para a 1<sup>a</sup>QL. Em (b) temos a projeção da 6<sup>a</sup> QL. Em (c) temos projeção da textura devida as três primeiras bicamadas atômicas de InAs.

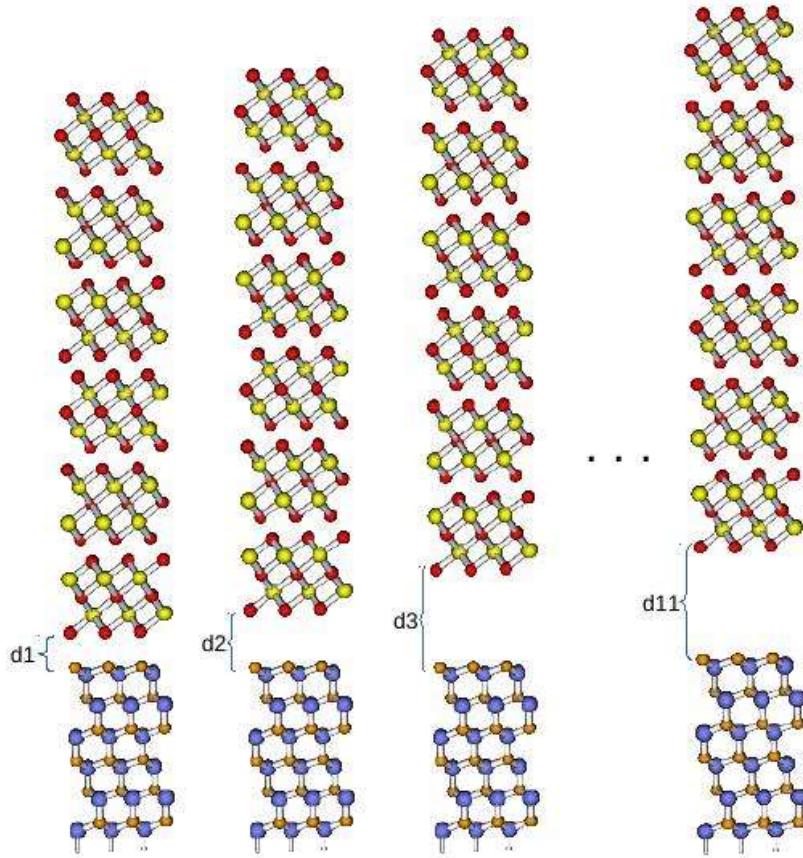


Figura 30 – Estrutura cristalina com distâncias variáveis entre as slabs de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e a slab de InAs

estados de interface do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com InAs. Como as distâncias entre as slabs são grandes, no caso limite ( $d_{11} > 10\text{\AA}$ ) (Fig.31-(a)), quando olhamos para o estado na interface inferior esse se comporta como esperado, como se estivesse imerso no vácuo, de maneira análoga

ao comportamento da interface superior visto anteriormente na Fig.29-(a). Vemos como o estado de interface evolui a medida que as distâncias se alteram. Isso ocorre devido as interações do sistema aumentarem a medida que reduzimos as distâncias entre as slabs, nessa interface teremos um efeito de polarização que também altera a estrutura eletrônica.

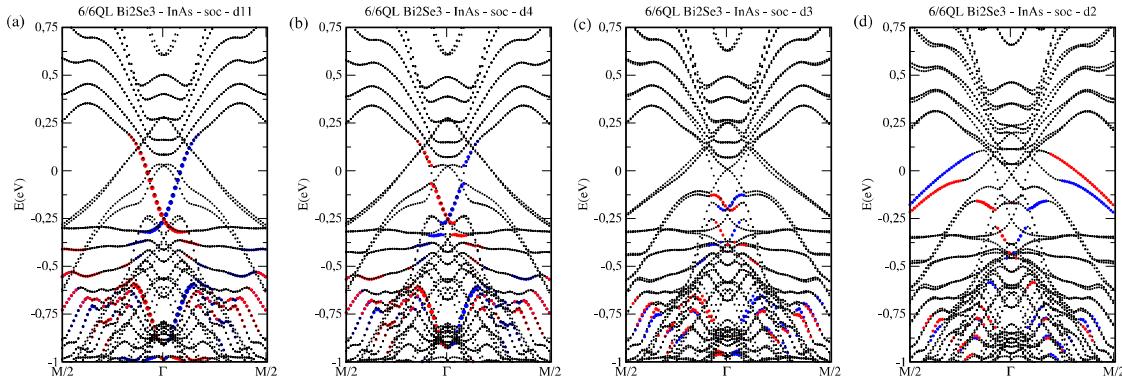


Figura 31 – Evolução da textura de spin da 6QL em função das distâncias de separação das slabs de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e de InAs..Em (a) d7, (b) d4, (c)d3 e (d) d2. A distância d2 foi obtida otimizada via cálculos de primeiros princípios

E interessante notar que da mesma forma que tínhamos na interface do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com AlN, vemos nesse sistema uma forte influência nos estados topológicos devido as polarizações que ocorrem na interface. Convém ressaltar que lá devido ao gap do AlN, a estrutura heterogênea era do tipo I e tínhamos um região grande de energia dentro do gap do AlN (Fig.7), onde as bandas de energia nessa região eram originadas no  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . No caso do InAs, que é uma heteroestrutura do tipo II com o gap de energia bem menor, o que faz com que as interações dos estados de superfície do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com os estados de bulk do InAs sejam maiores, alterando mais significativamente a estrutura eletrônica.

Afim de visualizarmos melhor os comportamento na interface iremos analisar em uma região mais próxima do centro da 1<sup>a</sup> ZB em torno de  $\Gamma$ , a textura de spin.

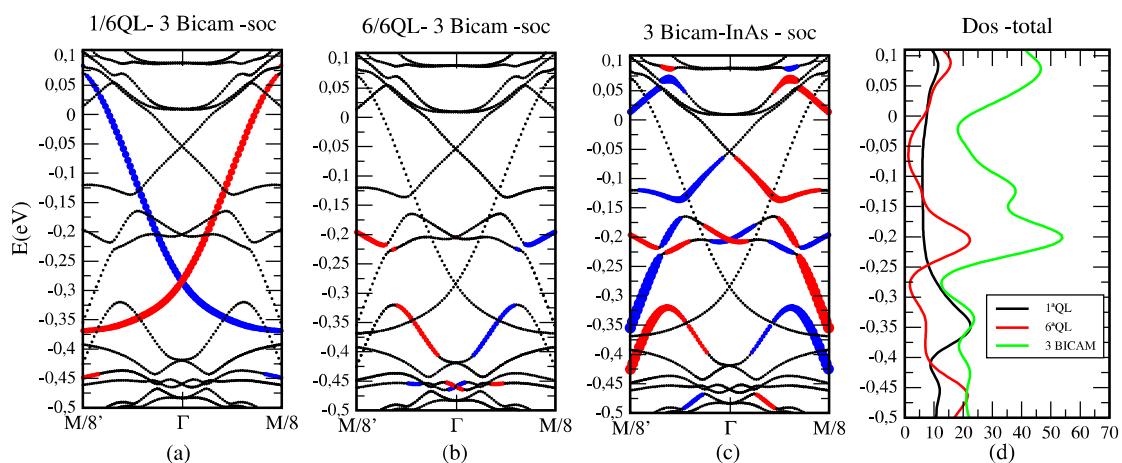


Figura 32 – Textura de spin. Em (a), (b), (c), projeções da 1<sup>a</sup>QL, 6<sup>a</sup>QL e primeiras 3 Bicam de InAs, respectivamente, em (d) Dos-total do sistema.

Na Fig.32 é mostrado os estados de interface entre o vácuo, obtida da projeção da 1<sup>a</sup>QL e o estado de interface entre o IT/N obtido da 6<sup>a</sup>QL. Como pode ser observado na Fig.32-(d) para densidade de estados para a 6<sup>a</sup>QL vemos dois picos em torno de  $-0.2\text{eV}$  e em  $-0.46\text{eV}$ , que estão relacionados com os estados de interface e por sua vez tem um pequeno gap de energia devido a interação com os estados não-topológicos do InAs que pode ser visto mais claramente na Fig.41-(b), convém ressaltar que esse resultado é muito similar ao obtido pelo  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{AlN}$  visto na Fig.9.

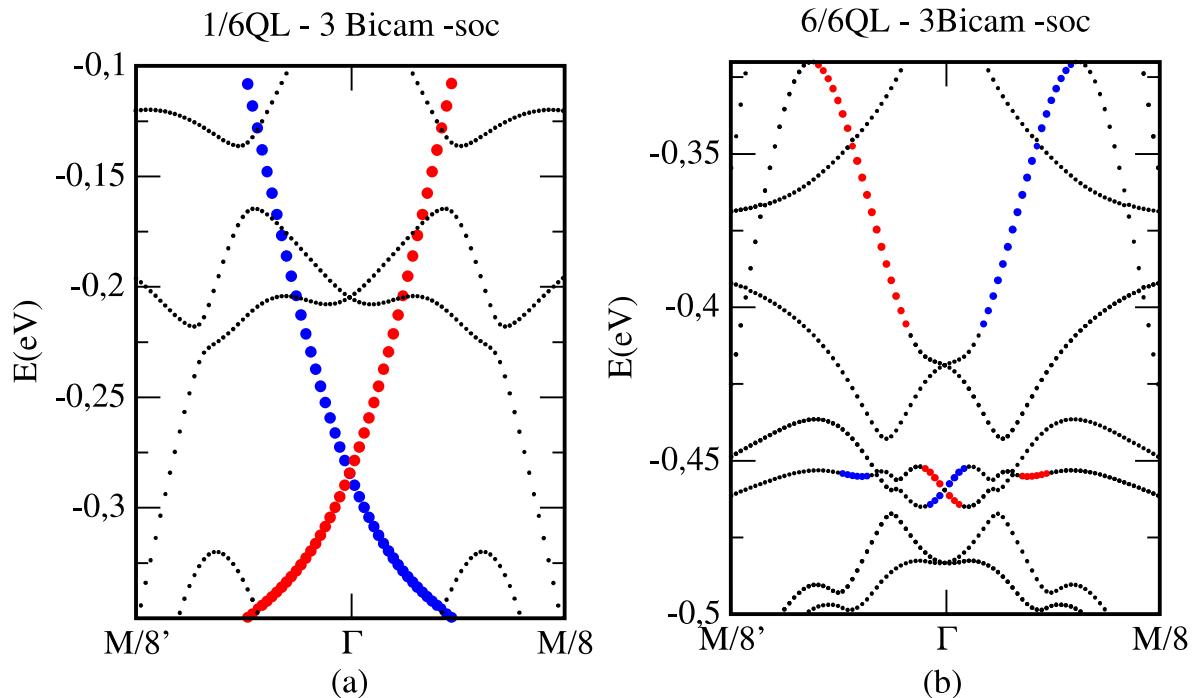


Figura 33 – Cones de Dirac para o interface superior, interface com o vácuo em (a) e cone de Dirac para interface com InAs em (b). Nível de fermi está no zero

#### 4.3.3.2 Sistema passivado

Para entender melhor como a interação entre um isolante topológico e um semicondutor é ocorre e afim de podermos comparar com o modelo efetivo, calculamos as propriedades eletrônicas e texturas de spin da interface de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{InAs}$  passivado com hidrogênio fracionário. Uma vez que como pode ser observado na Fig.(26,27 para esses sistemas ainda temos sistemas metálicos. E para uma melhor análise via modelo um sistema semicondutor é mais adequado.

Como pode ser observado na Fig.35, vemos as texturas de spin para a interface com vácuo e com o semicondutor, o Dirac localizado na interface com o vácuo, é claramente originado na 1<sup>a</sup>QL de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , vemos isso na Fig.35-(a), enquanto o estado topológico da interface com o InAs já não são mais observados na 6<sup>a</sup>QL  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Os estados advindos do InAs, são mostrados na Fig.35-(c) e mostram uma forte hibridização e um desdobramento

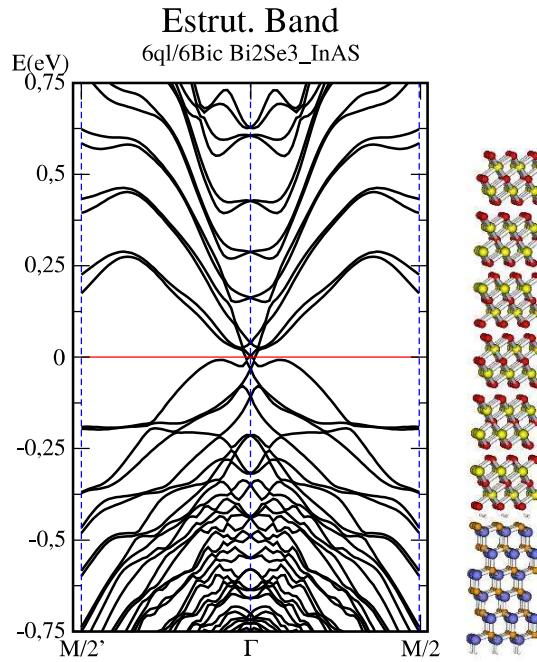


Figura 34 – Estrutura eletrônica para sistema  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ /InAs hidrogenado.

de bandas, quando comparamos com sistema de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e InAs prístinos. Afim de entendermos melhor o que ocorre com os estados topológicos na interface, vamos proceder como anteriormente, separar as duas slabs de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e de InAs, com distâncias variáveis e observar o que acontece com o estado topológico na interface a medida que nós aproximamos os dois sistemas. Análogo ao descrito na Fig.30.

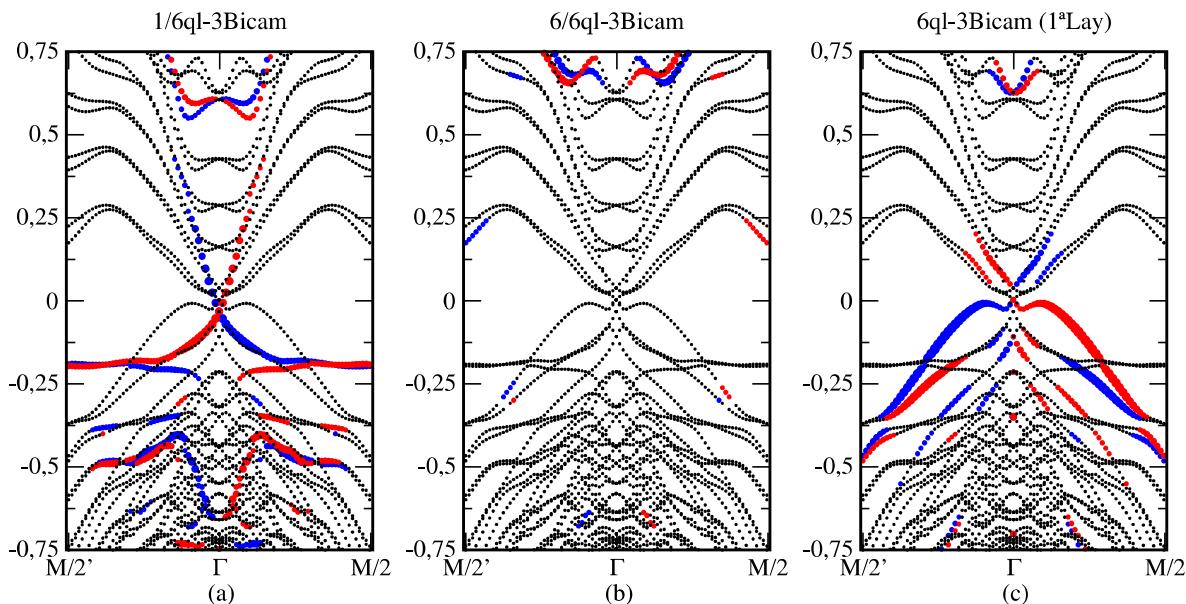


Figura 35 – Textura de spin para sistema  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  passivado com H fracionado. Em (a), (b) e (c) projeção para 1<sup>a</sup> QL, 6<sup>a</sup> QL e primeiras 3 bicamadas atômicas de InAs, respectivamente.

Na Fig.36, procedemos com anteriormente e projetamos as texturas de spins para a 6<sup>a</sup> QL com distâncias variadas. Observamos que para uma distância  $d7$  da ordem de 10 Å, temos um distância entre as slabs que permite obtermos o estado topológico dessa interface sem influência ou interação com o semicondutor. A medida que reduzimos as distâncias e os sistemas começam a interagir vemos como as bandas começam a se desdobrar Fig. (36,37). No limite quando tomamos uma distância otimizada ocorre um deslocamento de bandas para o InAs.

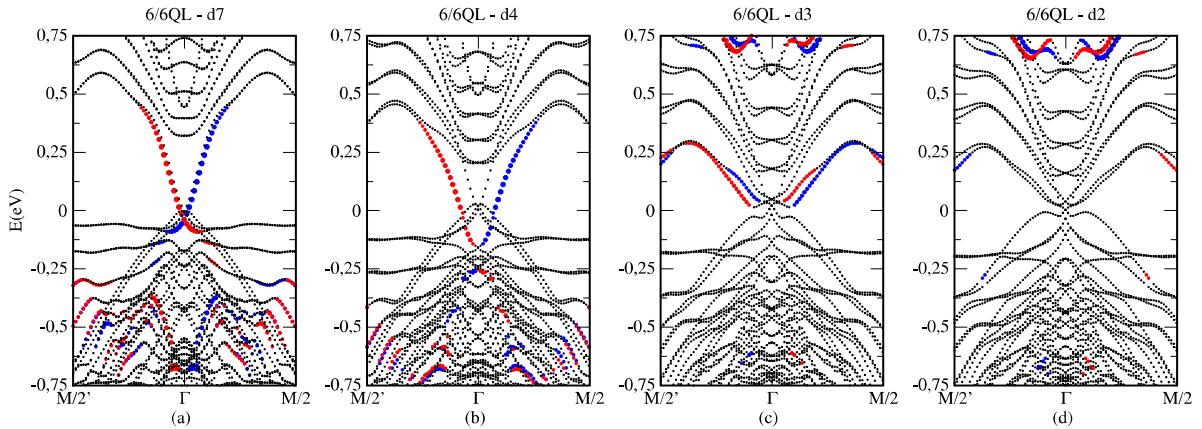


Figura 36 – Evolução da textura de spin da 6QL em função das distâncias de separação das slabs de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e de InAs..Em (a) d7, (b) d4, (c)d3 e (d) d2. A distância d2 foi obtida otimizada via cálculos de primeiros princípios

Quando analisamos a evolução da textura de spin para os estados advindos do InAs, observamos como as bandas do sistema InAs passam de bandas características de um semicondutor, mudando drasticamente a medida que os sistemas interagem. Os estados topológicos dessa interface se apresentam na textura de spin obtidos do InAs. Vemos que os estados topológicos têm uma penetração maior no InAs para esse sistema passivado.

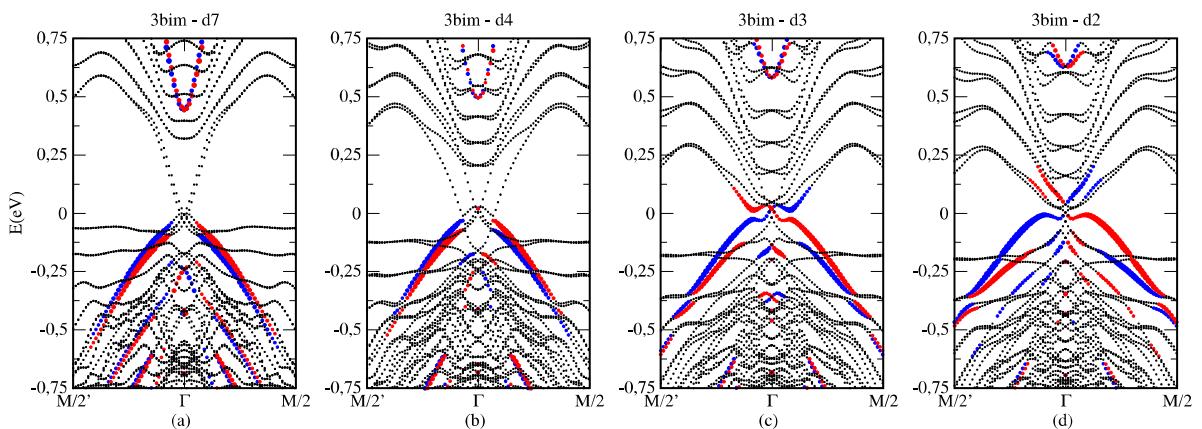


Figura 37 – Evolução da textura de spin das primeiras 3 bicam de InAs em função das distâncias de separação das slabs de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e de InAs. Em (a) d7, (b) d4, (c)d3 e (d) d2. A distância d2 foi obtida otimizada via cálculos de primeiros princípios

Na Fig.38 apresentamos a textura de spin dos estados de interface em uma região mais próxima do centro da 1<sup>a</sup>ZB em torno de  $\Gamma$ .

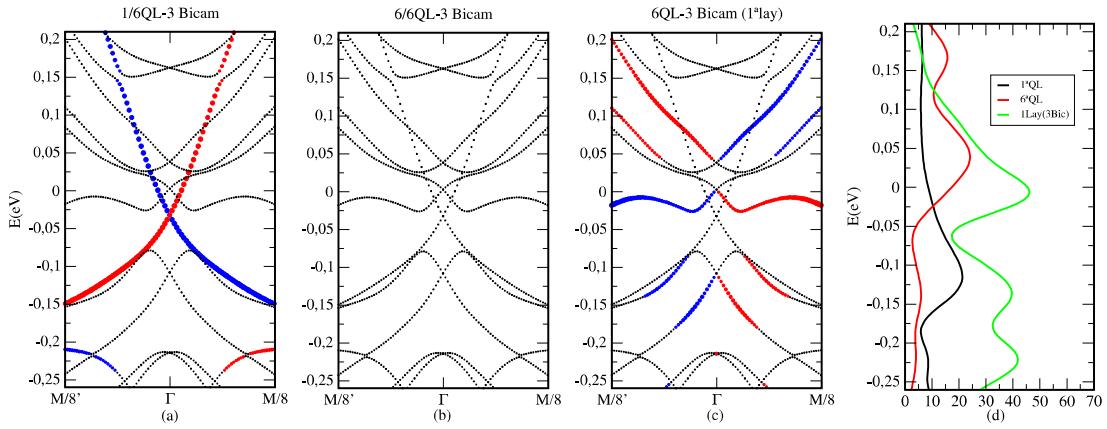


Figura 38 – Textura de spin. Em (a), (b), (c), projeções da 1<sup>a</sup>QL, 6<sup>a</sup>QL e primeiras 3 bicam de InAs, respectivamente, em (d) Dos-total do sistema.

#### 4.3.4 Análise de estados de interface - Terminação In

As texturas de spin para o sistema  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{InAs}$  com terminação em uma camada de índio(In) é apresentada e a sua estrutura eletrônica(Fig.27) foi calculada via métodos de primeiros princípios. Para obter a textura verificamos a projeção de spin  $S_x$ ,  $S_y$  e  $S_z$  das QL(quintuple layer) do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e das primeiras bicamadas de InAs. A interface do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com o vácuo será obtida da projeção da 1<sup>o</sup>QL, a interface do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com InAs será obtido pela projeção do 6<sup>o</sup>QL e das 3 primeiras bicamadas de InAs.

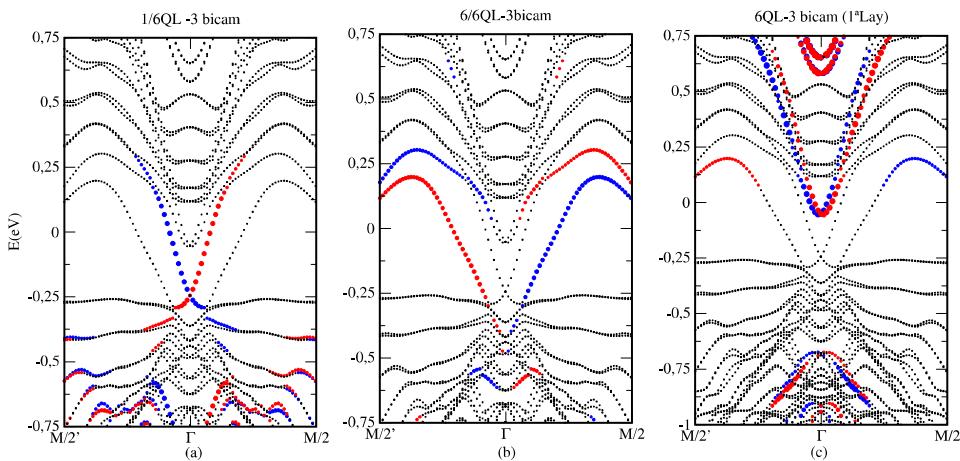


Figura 39 – Textura de spin para o sistema  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{InAs}$  terminado em uma monocamada de índio(In). Em (a) temos a projeção para a 1<sup>a</sup>QL. Em (b) temos a projeção da 6<sup>a</sup> QL. Em (c) temos projeção da textura devido as três primeiras bicamadas atômicas de InAs.

Quando observamos com mais detalhes a textura de spin da Fig.39 vemos que o Dirac da 1<sup>a</sup>QL, fica bem definido, uma vez que não interage com os Diracs da outra interface, pois temos um sistema com um número grande de QL.

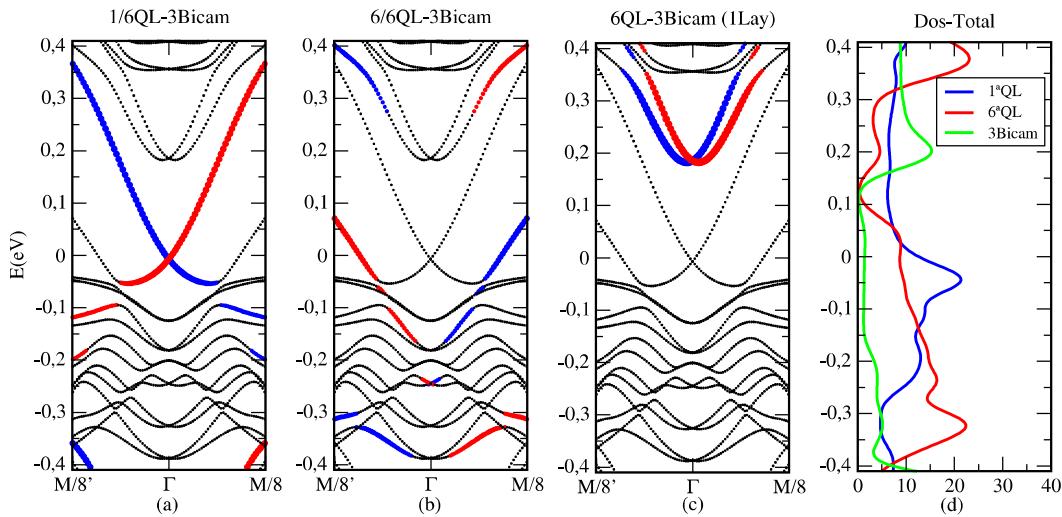


Figura 40 – Textura de spin. Em (a) para projeções da 1<sup>a</sup>QL, (b) projeções da 6<sup>a</sup>QL e (c) primeiras 3 Bicam de InAs, para o sistema com interface entre IT/N terminado em uma monocamada de índio(In).

No entanto, olhando para o estado topológico da interface com InAs, vemos que esse cone sofre alterações muito grandes. Quando olhamos para esse sistema podemos estabelecer paralelos com o sistema  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{AlN}$ , estudado também nesse trabalho. Tanto Índio(In) quanto o Alumínio(Al) pertencem a mesma família na tabela periódica, ambos possuem uma eletronegatividade próxima e da mesma forma que tínhamos uma transferência de carga grande naquela situação calculada e apresentada na Fig.13 acreditamos, embora, não tenhamos calculado explicitamente que também ocorra nesse caso.

Aqui também acreditamos que existe uma forte polarização na interface entre os materiais, o que leva ao deslocamento do cone de Dirac e seu desdobramento. Vemos na Fig. 41, uma certa semelhança aos resultados encontrados no caso do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{AlN}$ (Fig.9). O que sugere a abordagem via modelos para classificações mais gerais a respeito desses sistemas.

#### 4.3.4.1 Sistema passivado

De maneira análoga ao sistema com InAs terminado em arsênio, vamos também passivar essa estrutura com hidrogênio fracionário para trabalharmos com o semicondutor InAs com um gap bem definido e assim analisar a interação dos estado do IT com a bandas dos semicondutor.

Na Fig.42 é mostrada a estrutura de bandas e sua estrutura cristalina. Vamos analisar textura de spin para esse sistema.

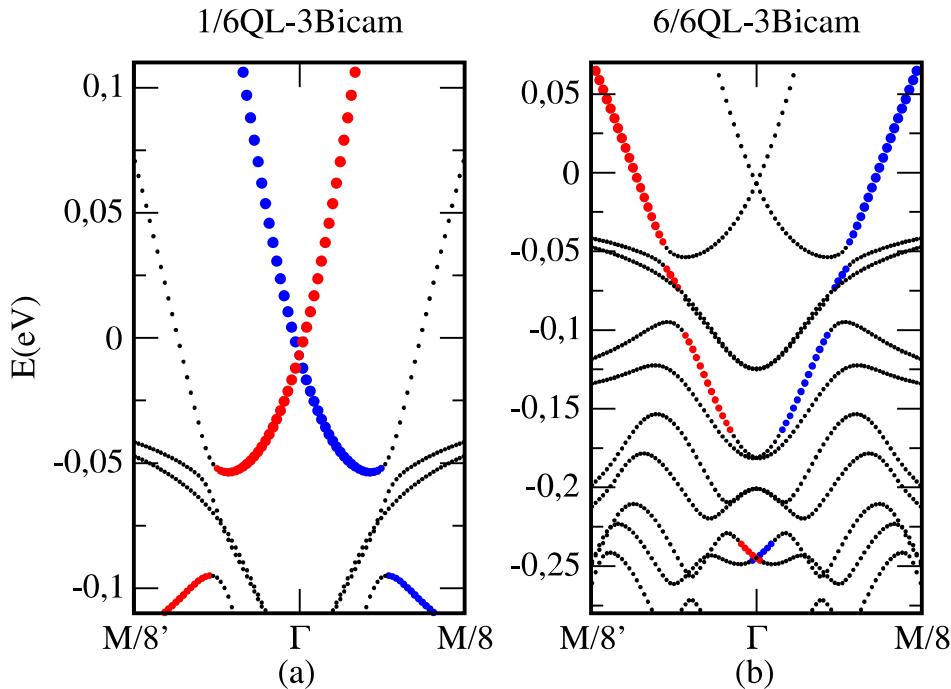


Figura 41 – Cones de Dirac para o interface superior, interface com o vácuo em (a) e cone de Dirac para interface com InAs em (b). Nível de fermi está no zero.

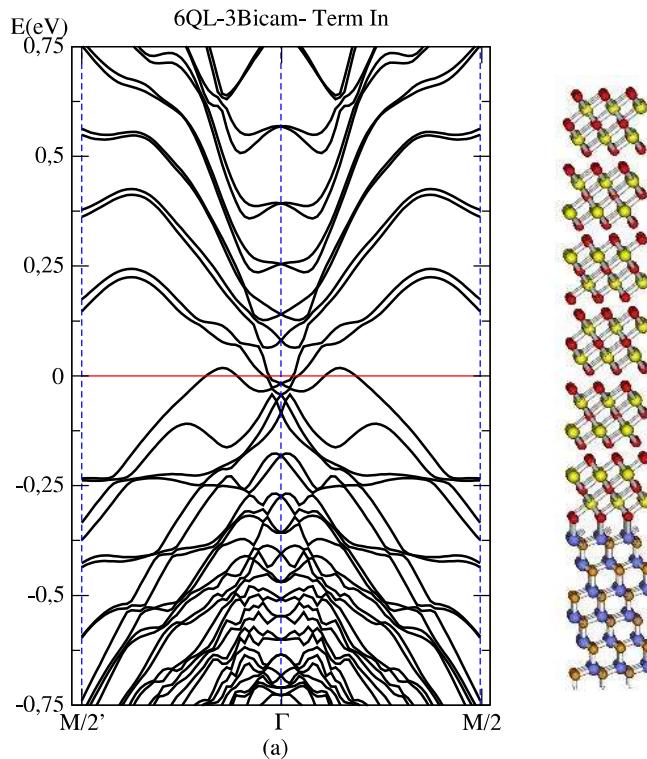


Figura 42 – Estrutura eletrônica para sistema  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ /InAs hidrogenado.

Como obtido em outros casos, obtivemos a textura de spin para a interface com vácuo vindo da 1<sup>a</sup>QL, com o semicondutor analisando a textura vindo da 6<sup>a</sup>QL e textura vindo das primeiras 3 camadas de InAs, como observado na Fig.43.

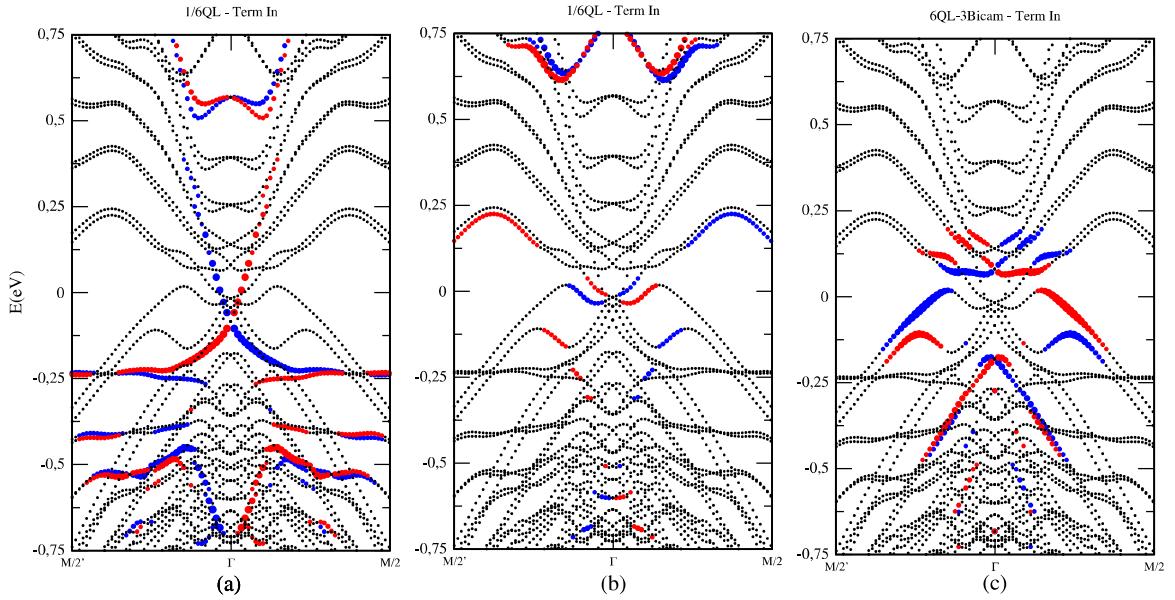


Figura 43 – Textura de spin. Em (a) para projeções da 1<sup>a</sup>QL, (b)projeções da 6<sup>a</sup>QL,(c) primeiras 3 Bicam de InAs, para o sistema com interface entre IT/N terminado em uma monocamada de índio(In) hidrogenado.

#### 4.3.5 Análise do modelo vs Cálculos ab initio

O modelo efetivo usado para análise dos sistemas tem como intuito auxiliar na descrição e entendimento do sistema estudado. Vamos comparar o modelo com a estrutura eletrônica obtida para o sistema com terminação em uma monocamada de arsênio(As) hidrogenada(Fig.38-(c)). Uma vez que nessa situação temos um sistema com estados de interface cruzando no nível de fermi e nesse sistema as transferências de cargas foram reduzidas. Como já vimos anteriormente, os valores de  $\alpha_i$  interferem na distância entre as bandas b2 e b3 em  $\Gamma$ , quanto maior esse valor maior será essa variação de energia. Ciente disso, analisando o valor de energia nessas bandas para o modelo ab initio, podemos estimar o valor de  $\alpha$ , a partir dos dados obtemos um valor de  $\alpha = 0.053$ . Com esse valor para interação vamos obter as texturas de spin. Vimos que de acordo com o  $\alpha_i$  escolhido temos texturas de spin completamente diferentes.

Podemos analisar um primeiro caso de um sistema que interage pouco, como mostrado na Fig.45 . Para esse sistema uma escolha adequado seria  $\alpha_0 = 0.053$ . Como pode ser visto na figura abaixo.

No caso da distância otimizado a configuração é dada na textura mostrada na Fig.44. Para esses sistema a análise é mais complexa e para uma melhor escolha devemos explorar outras características desse sistema. Uma possibilidade é tentar usar simetrias para tentar entender melhor quais parâmetros  $\alpha_i$  se ajustam melhor nessa situação.

Nessa seção, estudamos os estados de interface entre o IT ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) interfaceado com InAs, com duas terminações, As e In. Observamos que dependendo da terminação do semicondutor os estados de interface são fortemente alterados. Sofrendo hibridizações

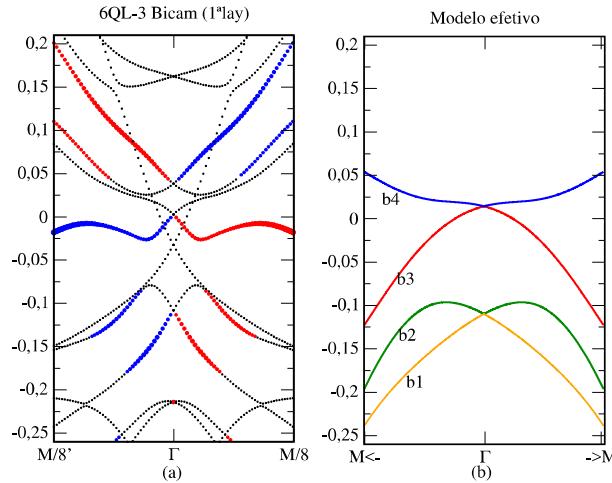


Figura 44 – Textura de spin via Calculo ab initio e estrutura de bandas via modelo

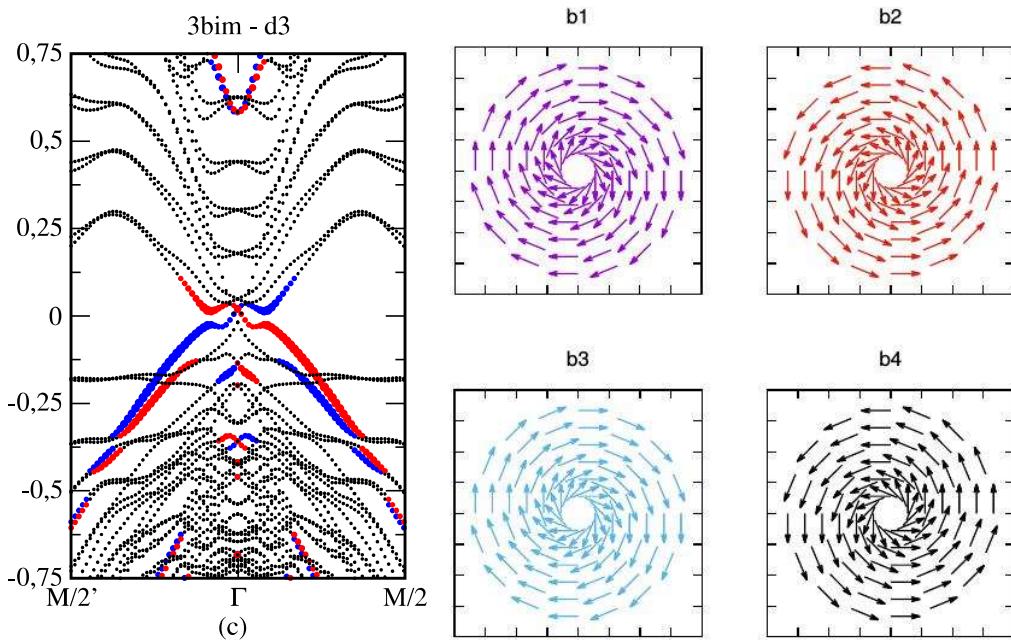


Figura 45 – Texturas de spin via modelo para  $\alpha_0 = 0.053$ . Sistema de orientação cartesiano com eixos  $k_x x k_y$

e desdobramentos devido a interações com as bandas do semicondutor, mas ainda sim mantendo um textura de spin na interface. Vimos que em alguns casos, os estados de interface penetram no semicondutor. Observamos que as estruturas dos estados topológicos com terminação In, apresenta uma estrutura semelhante ao caso do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{AlN}$  o que sugere a possibilidade de construção de modelos que englobam esses casos. A semelhança com a estrutura do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{AlN}$  também sugere efeitos de polarização na interface desses materiais. Também verificamos que o modelo efetivo proposto é adequado para estudo de interfaces e acreditamos que usando propriedades de simetria possamos otimizar a busca por parâmetros  $\alpha_i$  melhor ajustáveis.

# CAPÍTULO 5

## Interfaces $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ com $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

O  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  é um elemento promissor para uso e na produção de células fotovoltaicas(LI et al., 2014). Explorar esse material com essas novas tecnologias é um campo ainda pouco explorado e com grande potencial. Esse material tem um caráter interessante, sob uma faixa de pressão específica ele apresenta uma transição de fase, entre uma fase de isolante trivial e uma fase de isolante topológico(LI et al., 2014). Nesse trabalho fizemos a análise por meio de primeiros princípios da fase trivial desse material em heteroestruturas com o isolante topológico  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

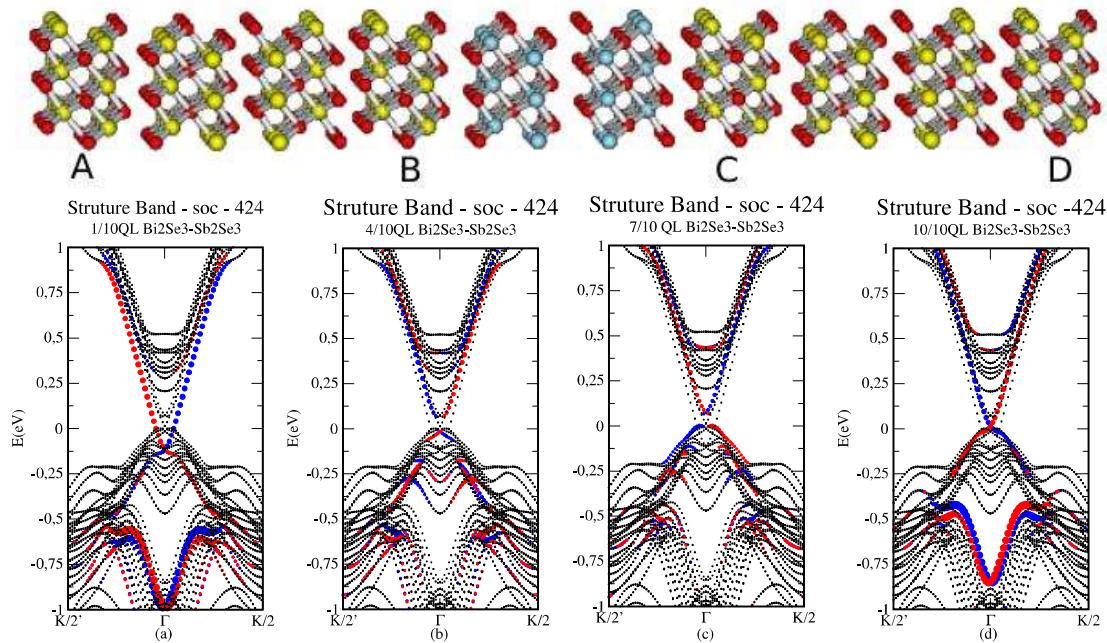


Figura 46 – Estados topológicos nas interfaces dos  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com o  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  e com o vácuo. Para um sistema com duas slabs de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

Na Fig-46(b)-(c) pode ser observados os estados topológicos das interfaces entre o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e o  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  e os estados topológicos da interface do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e o vácuo, Fig-46(a)-(d), é interessante observar que na interface do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com o vácuo Fig-46(a)-(d) os estados são estados sem gap, os cones de Dirac se cruzam no ponto  $\Gamma$  o que não ocorre para o

Fig-46(b)-(c), nesses casos vemos um gap nos cones de Dirac no ponto  $\Gamma$  o que pode ser explicado devido a pequena distância entre as slabs B e C, o que leva a um overlap das funções de onda que descrevem esses estados topológicos representados em (b) e (c) da Fig-46.

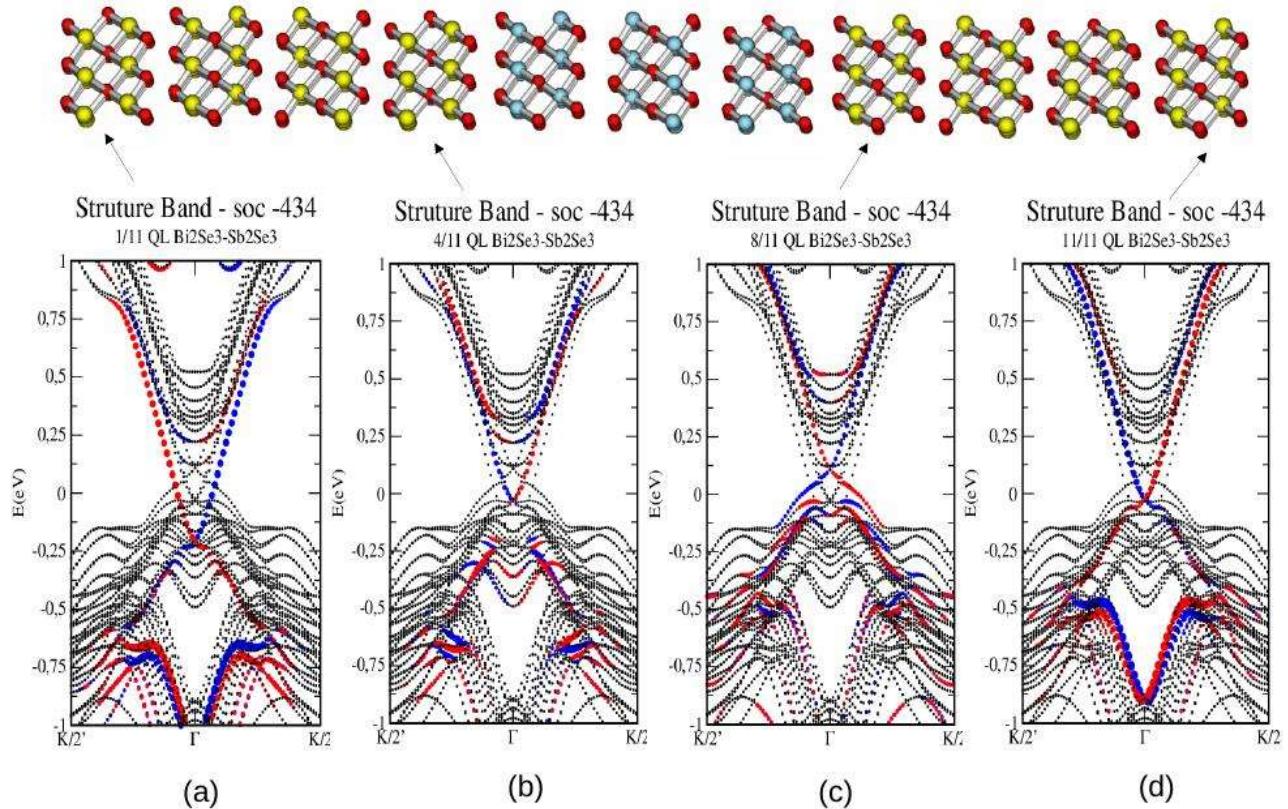


Figura 47 – Estados topológicos nas interfaces dos  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com o  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  e com o vácuo. Para um sistema com duas slabs de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

Quando aumentamos a distância entre as interfaces com o IT, nos removemos o overlap das funções de onda das slabs B e C. O que pode ser observado por meio do fechamento dos cones de Dirac nessas interfaces. Isso pode ser observado na Fig-47 (b)-(c) para um sistema com três slabs de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Os cones da interface com o vácuo continuam da mesma forma sem sofrer interferência, uma vez que esses não sofrem interferência dos estados topológicos das outras interfaces.

Por fim, analisamos o sistema infinito formado por 4 slabs de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  e 5 slabs de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , sem vácuo e verificamos que os estados topológicos são bem caracterizados desde que ocorra uma interface entre um isolante trivial com o IT não importando a natureza desse isolante trivial. Como pode ser observado na Fig-48(a)-(b), note que essa estrutura se repete indefinidamente, ou seja, é uma estrutura típica de bulk e que ainda nesses casos nas interfaces temos estados topológicos de Dirac. O que é algo muito interessante pois podemos produzir materiais que canais de condução com correntes spin polarizadas

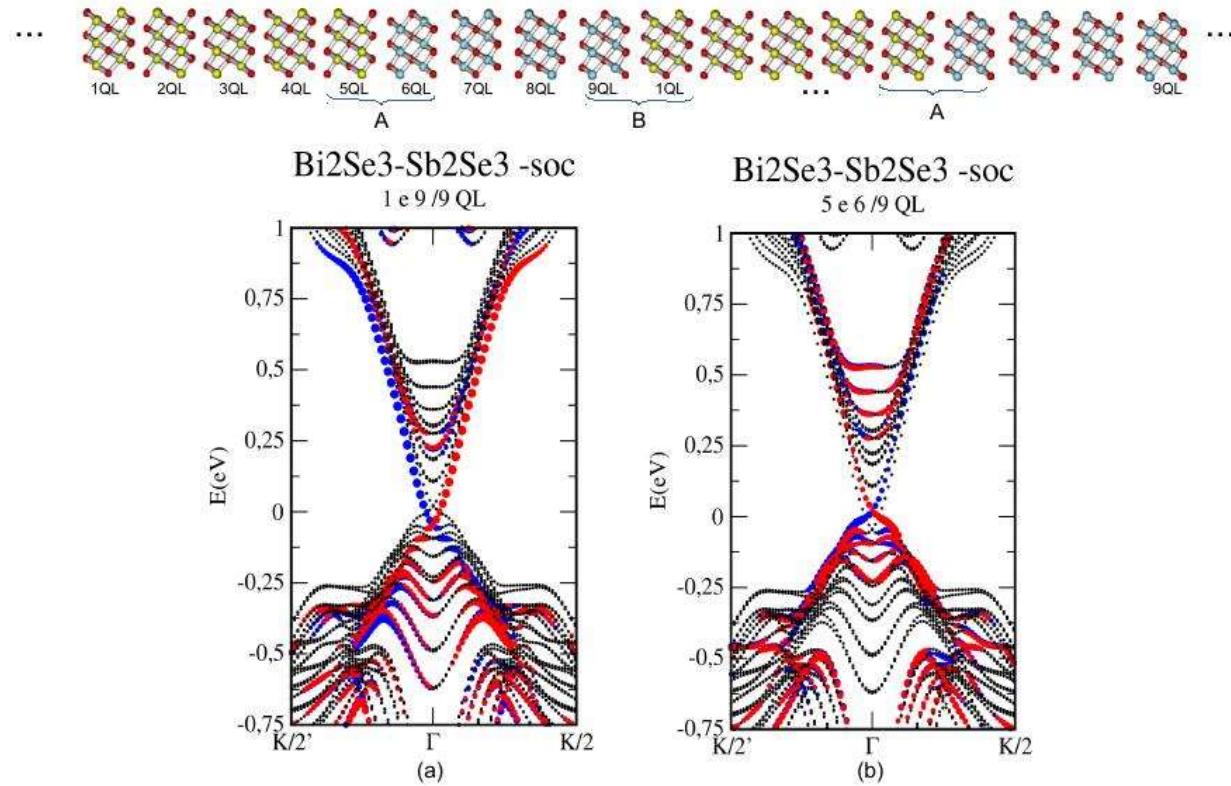


Figura 48 – Estados topológicos nas interfaces dos  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com o  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Para um sistema com quatro slabs de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  e cinco slabs de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  sem vácuo.

dentro do material, com baixo perda de energia e maior eficiência e ainda protegidos por simetria de reversão temporal.



# CAPÍTULO 6

## Conclusão

Nesse trabalho abordamos conceitos fundamentais dos estados topológicos em interface entre isolantes topológicos e isolantes triviais. Nós verificamos a presença de cones de Dirac na interface de todos os materiais estudados. Em interfaces com vácuo(que também é um isolante trivial) os estados topológicos possuem texturas de spin muito bem definidas. O spin resultante é sempre perpendicular ao vetor  $\vec{k}$ . E os férmons relativísticos possuem velocidades altíssimas (da ordem de  $10^5 m/s$ ). Entretanto, quando um isolante topológico forma uma interface com um isolante trivial ocorre hibridização entre os estados topológicos de superfície com os estados triviais do semicondutor. Mostramos que a interação entre os estados topologicamente protegidos do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e a banda de valência dos semicondutores III-V estudados levam ao desdobramentos do cone de Dirac na interface.

Um outro aspecto no estudo de interfaces diz respeito ao alinhamento das bandas nesses materiais. Se do tipo I, do tipo II ou do tipo III, nesse sentido o band offset tem um papel importante, pois caracteriza essa heteroestrutura e poderá levar a transferência de cargas nesses materiais. Um dos requisitos para obtermos estados topológicos com spin bem definido para possíveis aplicações tecnológicas, é que o cone de Dirac situa-se dentro do gap do semicondutor. Verificamos que isso ocorre de maneira clara para o semicondutor  $\text{AlN}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Verificamos uma grande transferência de carga do  $\text{AlN}$  para o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  quando temos a terminação em uma monocamada de  $\text{Al}$ , via Bader. Para a interface  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{InAs}$ , a maior tranferência de carga ocorre quando o isolante trivial é terminado na monocamada de  $\text{In}$ . Essas transferências de carga levam a presença de um campo elétrico interno, que deslocam energeticamente os estados topológicos. Verificamos que os estados topológicos nem sempre estão localizados somente na camada interfaceada com o trivial. Em alguns casos observamos que os estados topológicos penetram no trivial, isso advém de um aumento de spin órbita induzido pela interface.

Por fim, também analisamos esses sistemas do ponto de vista de modelos efetivos. O que nos ajudou a entender a hibridização entre os estados topológicos e os triviais. Ele descreve tanto as energias quanto as texturas de spin, sendo uma ferramenta prática e

útil para prevermos interfaces potenciais para aplicações tecnológicas.

## 6.1 Contribuições em Produção Bibliográfica

**Freitas**, Walter A., Fazzio, Adalberto, Schmidt1, Tome M., Appl. Phys. Lett. 109, 131601 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4963350>

Costa, Márcio, Costa, Antônio T., **Freitas**, Walter A., Schmidt, Tome M., Nardelli, Marco B., Fazzio, Adalberto, ACS Omega 2018, 3, 11, 15900-15906.

<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01836>

---

## Referências

- ANDO, Y. Topological insulator materials. **Journal of the Physical Society of Japan**, The Physical Society of Japan, v. 82, n. 10, p. 102001, 2013. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.82.102001>
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do estado sólido**. [S.l.]: Cengage Learning, 2011.
- AWSCHALOM, D.; SAMARTH, N. Trend: Spintronics without magnetism. **Physics**, APS, v. 2, p. 50, 2009. <https://doi.org/10.1103/Physics.2.50>
- BANSAL, N. et al. Epitaxial growth of topological insulator bi<sub>2</sub> se<sub>3</sub> film on si (111) with atomically sharp interface. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 520, n. 1, p. 224–229, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.07.033>
- BARONI, S. et al. Spectroscopy of semiconductor heterojunctions, vol. 206 of nato advanced study institute, series b: Physics. Plenum, New York, 1989.
- BERNEVIG, B. A.; HUGHES, T. L.; ZHANG, S.-C. Quantum spin hall effect and topological phase transition in hgte quantum wells. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 314, n. 5806, p. 1757–1761, 2006. <https://doi.org/10.1126/science.1133734>
- BERNTSEN, M. H. et al. Direct observation of decoupled dirac states at the interface between topological and normal insulators. **Physical Review B**, APS, v. 88, n. 19, p. 195132, 2013. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.195132>
- BERRY, M. V. Quantal phase factors accompanying adiabatic changes. **Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences**, The Royal Society London, v. 392, n. 1802, p. 45–57, 1984. <https://doi.org/10.1098/rspa.1984.0023>
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical review B**, APS, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- FISCHER, T. E. Reflectivity, photoelectric emission, and work function of alsb. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 139, p. A1228–A1233, Aug 1965. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.139.A1228>
- FU, L.; KANE, C. L. Time reversal polarization and a z 2 adiabatic spin pump. **Physical Review B**, APS, v. 74, n. 19, p. 195312, 2006. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.195312>
- FU, L.; KANE, C. L.; MELE, E. J. Topological insulators in three dimensions. **Physical review letters**, APS, v. 98, n. 10, p. 106803, 2007. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.106803>
- GOBELI, G.; ALLEN, F. Photoelectric properties of cleaved gaas, gash, inas, and insb surfaces; comparison with si and ge. **Physical Review**, APS, v. 137, n. 1A, p. A245, 1965. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A245>
- GUPTA, D. C.; KULSHRESTHA, S. Effect of high pressure on polymorphic phase transition and electronic structure of xas (x= al, ga, in). **Phase Transitions**, Taylor & Francis, v. 82, n. 12, p. 850–865, 2009. <https://doi.org/10.1080/01411590903326628>

- HASAN, M. Z.; KANE, C. L. Colloquium: topological insulators. **Reviews of modern physics**, APS, v. 82, n. 4, p. 3045, 2010. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.3045>
- HE, L. et al. Epitaxial growth of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> topological insulator thin films on si (111). **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 109, n. 10, p. 103702, 2011. <https://doi.org/10.1063/1.3585673>
- JACKIW, R. Fractional charge and zero modes for planar systems in a magnetic field. **Physical Review D**, APS, v. 29, n. 10, p. 2375, 1984. <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.29.2375>
- KANE, C. L.; MELE, E. J. Z<sub>2</sub> topological order and the quantum spin hall effect. **Physical review letters**, APS, v. 95, n. 14, p. 146802, 2005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.146802>
- KIM, M. et al. Formation process and lattice parameter of inas/gaas quantum dots. **Journal of materials science letters**, Springer, v. 22, n. 24, p. 1767–1770, 2003. <https://doi.org/10.1023/B:JMSL.0000005416.82116.7e>
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 54, p. 11169–11186, Oct 1996. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
- KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Physical Review B**, APS, v. 59, n. 3, p. 1758, 1999. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
- LI, W. et al. Pressure-induced topological quantum phase transition in Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. **Physical Review B**, APS, v. 89, n. 3, p. 035101, 2014. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.035101>
- LIU, W. et al. Adjusted surface work function of inn films annealed at vacuum and at high-pressure n<sub>2</sub> conditions. **Materials Letters**, Elsevier, v. 95, p. 135–138, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.12.012>
- LIU, W.; ZHENG, W.; JIANG, Q. First-principles study of the surface energy and work function of iii-v semiconductor compounds. **Physical Review B**, APS, v. 75, n. 23, p. 235322, 2007. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.235322>
- LIU, X. et al. Structural properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> topological insulators grown by molecular beam epitaxy on GaAs (001) substrates. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 99, n. 17, p. 171903, 2011. <https://doi.org/10.1063/1.3655995>
- MIWA, R.; FERRAZ, A. Tuning band offsets at the alas/gaas interface by group-iv intralayer deposition. **Physical Review B**, APS, v. 59, n. 19, p. 12499, 1999. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.12499>
- MOORE, J. E.; BALENTS, L. Topological invariants of time-reversal-invariant band structures. **Physical Review B**, APS, v. 75, n. 12, p. 121306, 2007. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.121306>
- MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. Métodos de química teórica e modelagem molecular. 2007. PELLETIER, J.; GERVAIS, D.; POMOT, C. Application of wide-gap semiconductors to surface ionization: work functions of aln and sic single crystals. **Journal of applied physics**, AIP, v. 55, n. 4, p. 994–1002, 1984. <https://doi.org/10.1063/1.333156>
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOE M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>

- QI, X.-L. et al. Inducing a magnetic monopole with topological surface states. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 323, n. 5918, p. 1184–1187, 2009. <https://doi.org/10.1126/science.1167747>
- QI, X.-L.; ZHANG, S.-C. The quantum spin hall effect and topological insulators. **Physics Today**, v. 63, n. 1, p. 33–38, 2010. <https://doi.org/10.1063/1.3293411>
- SAKAMOTO, Y. et al. Spectroscopic evidence of a topological quantum phase transition in ultrathin Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> films. **Physical Review B**, APS, v. 81, n. 16, p. 165432, 2010. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.165432>
- SAKURAI, J. J.; COMMINES, E. D. **Modern quantum mechanics, revised edition**. [S.l.]: AAPT, 1995. <https://doi.org/10.1119/1.17781>
- SCHULZ, F. et al. Epitaxial hexagonal boron nitride on ir (111): A work function template. **Physical Review B**, APS, v. 89, n. 23, p. 235429, 2014. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.235429>
- SEIXAS, L. et al. Vertical twinning of the dirac cone at the interface between topological insulators and semiconductors. **Nature communications**, Nature Publishing Group, v. 6, 2015. <https://doi.org/10.1038/ncomms8630>
- SHAN, W.-Y.; LU, H.-Z.; SHEN, S.-Q. Effective continuous model for surface states and thin films of three-dimensional topological insulators. **New Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 12, n. 4, p. 043048, 2010. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/4/043048>
- SHEN, S.-Q. Quantum spin hall effect. In: **Topological Insulators**. [S.l.]: Springer, 2012. p. 85–112. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-32858-9\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-642-32858-9_6)
- SINGH, D. J.; NORDSTROM, L. **Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2006.
- THOULESS, D. J. et al. Quantized hall conductance in a two-dimensional periodic potential. **Physical Review Letters**, APS, v. 49, n. 6, p. 405, 1982. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.405>
- TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical review B**, APS, v. 43, n. 3, p. 1993, 1991. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1993>
- TSAI, M.-H. et al. Electrostatic and structural properties of gan nanorods/nanowires from first principles. **Applied physics letters**, AIP, v. 89, n. 20, p. 203101, 2006. <https://doi.org/10.1063/1.2388129>
- TSIPAS, P. et al. Observation of surface dirac cone in high-quality ultrathin epitaxial Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> topological insulator on aln (0001) dielectric. **ACS nano**, ACS Publications, v. 8, n. 7, p. 6614–6619, 2014. <https://doi.org/10.1021/nn502397x>
- XIA, Y. et al. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single dirac cone on the surface. **Nature Physics**, Nature Publishing Group, v. 5, n. 6, p. 398–402, 2009. <https://doi.org/10.1038/nphys1274>
- YAZYEV, O. V.; MOORE, J. E.; LOUIE, S. G. Spin polarization and transport of surface states in the topological insulators Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> from first principles. **Physical review letters**, APS, v. 105, n. 26, p. 266806, 2010. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.266806>
- ZHANG, H. et al. Topological insulators in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> with a single dirac cone on the surface. **Nature physics**, Nature Publishing Group, v. 5, n. 6, p. 438–442, 2009. <https://doi.org/10.1038/nphys1270>

ZHANG, Y. et al. Crossover of the three-dimensional topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> to the two-dimensional limit. **Nature Physics**, Nature Publishing Group, v. 6, n. 8, p. 584–588, 2010. <https://doi.org/10.1038/nphys1689>

ZHAO, Y. et al. Synthesis, growth mechanism, and work function at highly oriented {001} surfaces of bismuth sulfide microbelts. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 111, n. 33, p. 12145–12148, 2007. <https://doi.org/10.1021/jp073081v>

# Apêndices



# APÊNDICE A

---

## Teoria do Funcional de Densidade-DFT

### A.1 Equação de Schrödinger

Schrödinger propôs a mecânica quântica ondulatória, teoria baseada em uma equação diferencial para a onda de Luis de Broglie, apresentada abaixo:

$$\left\{ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(q, t) \right\} \Psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(q, t)}{\partial t} \quad (46)$$

Denominada de equação de Schrödinger dependente do tempo, onde o termo contido entre chaves designa o Hamiltoniano dependente do tempo  $H(t)$  ou operador energia total, e que descreve o sistema estudado.  $\Psi(q, t)$  é a função de onda do sistema.

Caso seja desconsiderado os efeitos oriundos de origem relativística, a equação de Schrödinger permite descrever analiticamente o átomo de hidrogênio. Analisar sistemas contendo muitos elétrons através desta equação gera um alto custo computacional, além da inserção de aproximações e técnicas que viabilizem sua solução.

Nesse trabalho utilizamos a notação tradicional de Schrödinger para a mecânica quântica conjuntamente com a notação de Dirac:

$$\int \Psi^*(q, t) \Psi(q, t) dq^3 = \langle \Psi_q | \Psi_q \rangle \quad (47)$$

Vamos utilizar à equação de Schrödinger independente do tempo. O que nos permite proceder à separação de variáveis e desacoplar a parte temporal da parte espacial da função de onda  $\Psi$ , ao proceder assim podemos escrever:  $|\Psi(t)\rangle = \sum_j C_j |\psi(t=0)\rangle \phi_j(t)$ , onde a solução da parcela espacial é obtida pela resolução:  $H|\psi_j\rangle = E_j|\psi_j\rangle$ , enquanto a parcela temporal possui a solução trivial dada por:

$$\phi_j(t) = \exp\left(\frac{-iE_j t}{\hbar}\right) \quad (48)$$

A equação espacial do sistema fornecerá os auto-estados  $|\psi_j\rangle$ , sendo seus respectivos auto-valores de energia  $E_j$ . Após obtida a solução espacial da equação de Schrödinger, a solução completa do sistema pode ser expressa da seguinte forma:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_j C_j |\psi_j\rangle \exp\left(\frac{-iE_j t}{\hbar}\right), \quad (49)$$

onde  $|C_j|^2$  fornece a probabilidade de encontrar a partícula no estado  $\psi_j$  com energia  $E_j$ .

Solucionar equação (49) passa pela análise do problema e da obtenção de uma hamiltoniana que descreva esse sistema. Sendo assim, vamos analisamos um sistema de muitos corpos, contendo  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, de forma que o operador Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$H = -\sum_{a=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_a} \nabla_a^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - e^2 \sum_{a=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} + \frac{e^2}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{e^2}{2} \sum_{a=1}^M \sum_{b \neq a}^M \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} \quad (50)$$

Usando unidades atômicas para simplificar, isto é, a carga do elétron ( $e$ ), sua massa ( $m_e$ ) e a constante de Planck dividida por  $2\pi$ , ( $\hbar$ ) foram igualadas a 1.

Na equação acima o primeiro termo que corresponde ao operador energia cinética dos núcleos ( $K_n$ ); o segundo termo energia cinética dos elétrons ( $K_e$ ); o terceiro termo atração núcleo-elétron ( $V_{ne}$ ); o quarto termo energia potencial repulsiva entre os elétrons ( $V_{ee}$ ); e o quinto termo energia potencial repulsiva entre os núcleos ( $V_{nn}$ ), o hamiltoniano pode ser reescrito como:

$$H = K_n + K_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn}. \quad (51)$$

Este sistema composto por elétrons interagentes e descrito pelo Hamiltoniano acima não pode ser resolvido analiticamente, uma vez que se trata de um problema de muitos corpos, torna-se necessário a utilização de aproximações a fim de tornar o problema solúvel.

## A.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Esta aproximação desacopla a parte eletrônica da parte nuclear na expressão do Hamiltoniano (51). Como a massa do elétron é muito menor que à massa do núcleo; assim considera-se que a energia cinética do núcleo seja muito menor que a energia cinética do elétron. Portanto este termo será desprezado na expressão do Hamiltoniano. De forma

que  $H = K_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn}$ . Sendo assim podemos desacoplar a parte eletrônica da parte nuclear:  $H = H_{ele} + H_{nucl}$ , onde:

$$H_{ele} = K_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (52)$$

$$H_{nucl} = V_{nn} \quad (53)$$

Os auto-valores de  $H_{ele}$  podem ser obtidos para um auto-estado que seja função da posição nuclear  $|\psi_j(\mathbf{R})\rangle$ , uma vez que  $H_{ele}$  comuta com as coordenadas das posições nucleares,  $[H_{ele}, \mathbf{R}] = 0$  ou  $\mathbf{R}H_{ele} = H_{ele}\mathbf{R}$ , logo:  $H_{ele}|\psi_j(\mathbf{R})\rangle = E_j^{ele}|\psi_j(\mathbf{R})\rangle$ . Desta forma, a energia dos estados eletrônicos  $E_j^{ele}(\mathbf{R})$  dependerá das coordenadas nucleares, e para obter-se a energia total do sistema  $E_j^{tot}(\mathbf{R})$  que corresponde ao auto-valor de  $H$  para um sistema de núcleos fixos, será necessário adicionar aos valores da energia eletrônica  $E_j^{ele}(\mathbf{R})$  o termo correspondente à repulsão nuclear  $V_{nn}$ :

$$E_j^{tot}(\mathbf{R}) = E_j^{ele}(\mathbf{R}) + V_{nn} \quad (54)$$

$$E_j^{tot}(\mathbf{R}) = E_j^{ele}(\mathbf{R}) + \sum_{a=1}^M \sum_{b \neq a}^M \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} \quad (55)$$

Mesmo a aproximação de Born-Oppenheimer sendo útil, a equação de Schrödinger com  $H_{ele}$  ainda se apresenta inviável de ser resolvida numericamente, muito menos analiticamente. Um dos métodos mais utilizados para a solução do problema de muitos corpos é a teoria do funcional da densidade DFT.

## A.3 Teoria do Funcional de Densidade

A DFT é uma teoria que descreve a energia do sistema em termos da densidade de carga  $\rho(\mathbf{r})$ . É baseada nos teoremas de Hohenberg-Kohn e nas equações de Kohn-Sham. A partir disso, é montado um ciclo de auto-consistência que pode convergir para o estado fundamental do sistema. É considerado um método bem-sucedido em relação ao seu emprego em cálculos de primeiros princípios, sendo uma teoria que permite descrever sistemas quânticos de muitos corpos de maneira mais adequada.

### A.3.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn (HK)

Pierre Hohenberg e Walter Kohn apresentaram sua teoria, mais conhecida por Teoria do Funcional de Densidade (DFT) em 1964. Nesta teoria deseja-se obter a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , grandeza fisicamente observável e que contém toda a informação do sistema, em oposição ao formalismo de Schrödinger onde é obtida a função de onda  $\Psi(\mathbf{q}, t)$ , o qual

não constitui uma grandeza fisicamente observável. O DFT fundamenta-se nos seguintes teoremas(MORGON; COUTINHO, 2007):

**Teorema I:**

*Para todo sistema de partículas interagentes que estão sobre a influência de um potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , este potencial é determinado unicamente (funcional único) exceto por uma constante, pela densidade eletrônica de partículas no estado de menor energia (estado fundamental)  $\rho_0(\mathbf{r})$ .*

**Teorema II:**

*A energia como um funcional da densidade  $E(\rho)$  pode ser definida e é válida para qualquer potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Para um determinado potencial, o valor exato da energia no estado fundamental  $E_0(\rho)$  é o mínimo global do funcional energia, sendo a densidade que minimiza este funcional a densidade exata do estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ .*

Os teoremas apresentados evidenciam que a menor energia do sistema (energia do estado fundamental) pode ser determinada através da expressão corretas da densidade de carga  $\rho_0(\mathbf{r})$ , obtida por meio do potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Ou seja, o DFT corresponde a uma teoria que fornece o valor exato para a energia do estado fundamental  $E_0$ , entretanto esta teoria não nos fornece uma maneira (método) de obtermos tal energia, método este que posteriormente fora proposto por Kohn e Sham. Uma consequência importante destes teoremas é que sua utilização reduz o cálculo computacional necessário para resolver o sistema, uma vez que deixa-se de lidar com  $3N$  variáveis (x, y e z de cada um dos  $N$  elétrons) para trabalhar apenas com 3 variáveis referente à densidade de carga (sem a perda de informação do sistema), outra importante consequência é a inserção do conceito dos funcionais da densidade eletrônica.

## A.4 Equações de Kohn-Sham

O funcional de energia total de um sistema pode ser escrito como

$$E[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + V[\rho] + E_{XC}, \quad (56)$$

onde  $T_s[\rho]$  é o funcional da energia cinética para o sistema de uma única partícula,  $U_H[\rho]$  é o funcional do potencial de interação elétron-elétron de Hartree,  $V[\rho]$  é o funcional do potencial externo, e  $E_{xc}$  é o funcional de energia de troca-correlação. Este último termo inclui efeitos de correlação de energia cinética que não estão incluídos em  $T_s[\rho]$  e efeitos de interação elétron-elétron que vão além do potencial de Hartree. A variação funcional da equação (56) fornece

$$\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_H(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu, \quad (57)$$

onde  $\mu$  é o multiplicador de Lagrange para a minimização do funcional (56). Para resolver a equação (57) vamos considerar um sistema de uma única partícula interagindo com um campo médio,

$$\frac{\delta T_s}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) = \mu \quad (58)$$

Comparando as equações (57) e (58) é possível mapear o sistema de muitos elétrons com o sistema de uma única partícula em um campo médio a partir do potencial efetivo.

$$v_s(\mathbf{r}) = v_H(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (59)$$

A estrutura eletrônica e energia total do sistema de uma única partícula em um campo médio é obtido pela equação

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (60)$$

que é conhecido como equação de Kohn–Sham. Os órbitais  $\phi_i$  são chamados de orbitais de Kohn–Sham, e densidade eletrônica é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (61)$$

onde a soma é realizada sobre todos os estados ocupados. O funcional da energia cinética depende explicitamente dos orbitais de Kohn–Sham que depende implicitamente da densidade eletrônica, obtendo dessa forma

$$T_s[\phi_i(\rho)] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int d^3r \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}). \quad (62)$$

### A.4.1 Aproximações para o termo de troca e correlação

A aproximação utilizada para a determinação dos termos de troca e correlação é muito importante, uma vez que esta irá determinar a precisão do cálculo a ser realizado. No presente trabalho é utilizado à aproximação do gradiente generalizado (GGA), entretanto para sua melhor compreensão será discutido inicialmente a aproximação da densidade local (LDA) do qual o GGA é derivado.

### A.4.2 Aproximação da Densidade Local - LDA

Nesta aproximação assume-se que a energia de troca e correlação por elétron  $\epsilon_{exc}(\rho)$  em um dado ponto  $\mathbf{r}$ , seja igual à energia de troca e correlação por elétron de um gás homogêneo de elétrons que possua a mesma densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  neste ponto. A ideia básica do LDA é que se pode tratar um sistema não homogêneo como sendo dividido em  $N$  volumes homogêneos, em cada um destes volumes calcula-se a energia considerando

sua densidade eletrônica como sendo igual à densidade eletrônica do gás homogêneo. Desta forma transforma-se um sistema que não é homogêneo em um sistema localmente homogêneo.

A energia de troca e correlação do sistema poderá ser obtida caso seja somado à energia por elétron correspondente a cada volume, assim tem-se:  $E_{exc}(\rho) = \sum_i \epsilon_{exc}^{\text{homog}}(\rho) \cdot \rho_i(\mathbf{r})$ , onde  $\rho_i(\mathbf{r}) = \frac{V_i}{N_i}$ . No limite em que o número de volumes tenda ao infinito ( $N_i \rightarrow \infty$ ) e consequentemente o volume tenda a zero ( $V_i \rightarrow 0$ ), tem-se que a expressão acima se torna uma integração:  $E_{exc}(\rho) = \int \epsilon_{exc}^{\text{homog}}(\rho) \cdot \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3$ . Onde o potencial de troca e correlação  $V_{xc}[(\mathbf{r})]$  é obtido da seguinte forma:

$$V_{exc}(\rho) = \frac{\delta}{\delta \rho} E_{exc}(\rho) = \frac{\delta}{\delta \rho} \int \epsilon_{exc}^{\text{homog}}(\rho) \cdot \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3. \quad (63)$$

A energia de troca e correlação por elétron  $\epsilon_{exc}(\rho)$  pode ainda ser tratada separadamente, ou seja, dividida em um termo correspondente a troca e outro termo correspondente à correlação  $\epsilon_{exc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho)$ . Onde o termo correspondente a troca  $\epsilon_x(\rho)$  é bem conhecido, entretanto o termo da correlação  $\epsilon_c(\rho)$  é muito complexo, não possuindo uma forma exata para um gás de elétrons homogêneo. Todavia ele pode ser estimado por algumas aproximações, sendo as mais utilizadas a teoria da perturbação é a parametrização de Perdew e Zunger, sendo esta construída com resultados oriundos de cálculos de Monte Carlo quântico propostos por Ceperley e Alder para um gás de elétrons homogêneo.

Esta aproximação possui bons resultados para sistemas cujas densidades eletrônicas variam lentamente. Como ponto negativo, a LDA subestima a energia de correlação  $\epsilon_c(\rho)$ , enquanto supervaloriza a energia de troca  $\epsilon_x(\rho)$ , não fornecendo bons resultados para sistemas onde a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  seja fortemente não uniforme. Uma solução para este problema é expressar a energia de troca e correlação por elétron  $\epsilon_{exc}^{\text{homog}}(\rho)$  em termos do gradiente da densidade  $\nabla \rho(\mathbf{r})$ , originando desta forma a aproximação do gradiente generalizado - GGA.

## A.5 Aproximação do Gradiente Generalizada - GGA

Vamos utilizar uma função que não dependa apenas da densidade local  $\rho(\mathbf{r})$ , para melhorar a aproximação LDA, mas que também dependa do gradiente desta densidade  $\nabla \rho(\mathbf{r})$ . Assim a expressão para a energia de troca e correlação  $E_{exc}(\rho)$  assume a seguinte forma:

$$E_{exc}(\rho) = \int f(\rho, \nabla \rho) d\mathbf{r}^3, \quad (64)$$

ou seja, a energia de troca e correlação por elétron  $\epsilon_{exc}^{\text{homog}}(\rho)$  do sistema homogêneo é substituída por uma função local da densidade eletrônica e do gradiente da densidade. Esta função  $f(\rho, \nabla \rho)$  é escolhida através da análise do comportamento da energia por

elétron  $\epsilon_{exc}(\rho)$  em determinadas situações, sendo uma das propostas mais utilizadas à parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE)(PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

## A.6 Funções de Base – Expansão dos Orbitais de KS

Anteriormente, obtivemos as equações de Kohn-Sham:

$$H_{KS}\phi_i(\mathbf{r}) = \xi_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (65)$$

e

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (66)$$

Durante a resolução destas equações pelo DFT, as funções de onda de *KS*  $\phi_i(\mathbf{r})$  são expandidas em uma determinada base. Atualmente existem inúmeras formas de realizar esta expansão, cada uma variando com relação ao tipo de base escolhida. Para funções de base que sejam fixas, as expansões usuais são a expansão em ondas planas e a combinação linear de orbitais atômicos (LCAO)(ASHCROFT; MERMIN, 2011). A escolha da base utilizada para a expansão dos  $\phi_i(\mathbf{r})$  é de crucial importância para a precisão do cálculo.

Para um sistema periódico, como o do presente trabalho a expansão em ondas planas dos orbitais  $\phi_i(\mathbf{r})$ , se fundamenta na teoria de Bloch. Esta teoria se baseia no fato de que um cristal é composto por um arranjo simétrico e infinito de pontos que estão distribuídos sobre todo o espaço, cada um destes pontos define um célula unitária, sendo que sua translação através do vetor  $\mathbf{T} = n_1.\mathbf{a}_1 + n_2.\mathbf{a}_2 + n_3.\mathbf{a}_3$ , para todos os valores possíveis dos n° inteiros  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  irá compor todo o cristal. Com base na periodicidade da rede cristalina, tem-se que os elétrons irão interagir com um potencial periódico que se repete por todo o cristal, e por consequência as auto-funções que descrevem estes elétrons também possuíram a mesma periodicidade do potencial.

Basicamente o teorema de Bloch afirma, que o efeito desta periodicidade é modular a auto-função de onda progressiva da partícula livre  $\psi_k(\mathbf{r}) = A.e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}$ , de tal forma que em vez deste possuir uma amplitude constante A, ele possuirá uma amplitude variável  $u_k(\mathbf{r})$  que muda com a periodicidade  $\mathbf{T}$  da rede, isto é:  $\psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}).e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}$ , onde  $u_k(\mathbf{r})$  possui a periodicidade da rede cristalina, dependendo do vetor de onda  $\mathbf{k}$ , onde:  $u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_k(\mathbf{r} + n.\mathbf{T})$ , sendo  $n$  um número inteiro.

O efeito desta periodicidade é então modular de forma periódica a amplitude da solução de partícula livre, sendo  $\psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}).e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}$  conhecido como função de onda de Bloch. A função  $u_k(\mathbf{r})$  se assemelha a auto-função de um íon isolado, onde sua forma exata depende do potencial particular considerado e do valor de  $\mathbf{k}$ ; uma consequência destas equações é que:

$$\psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{T}).e^{i\mathbf{k}.(\mathbf{r} + \mathbf{T})} = u_k(\mathbf{r}).e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}.e^{i\mathbf{k}.\mathbf{T}} = \psi_k(\mathbf{r}).e^{i\mathbf{k}.\mathbf{T}}$$

Conclui-se que a menos da diferença de fase  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}}$ , as funções de onda  $\psi_k(\mathbf{r})$  são idênticas dentro de um período  $\mathbf{T}$ , e que o teorema de Bloch propõe, que a solução da equação de Schrödinger para um potencial periódico  $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{T})$  também deva ser periódica.

Assim percebe-se que neste teorema, as auto-funções  $\psi_k(\mathbf{r})$  são escritas como um produto de ondas planas vezes uma função  $u_k(\mathbf{r})$  que respeita a periodicidade do cristal, entretanto  $u_k(\mathbf{r})$  também pode ser expandida utilizando-se um conjunto de ondas planas. Com base nestas informações e na metodologia empregada neste trabalho (DFT), as auto-funções descritas pelos orbitais  $\phi_{i,k}(\mathbf{r})$  de  $KS$ , serão expandidas da seguinte forma:  $\phi_{i,k}(\mathbf{r}) = f_i(\mathbf{r}) \cdot e^{i|\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}|}$ , onde  $f_i(\mathbf{r})$  é o termo que carrega a periodicidade da rede (similar a  $u_k$ ), sendo expandido em um conjunto de ondas planas, da seguinte forma:  $f_i(\mathbf{r}) = \sum_G C_{i,G} \cdot e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ , logo:  $\phi_{i,k}(\mathbf{r}) = \sum_G C_{i,G} \cdot e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \cdot e^{i|\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}|} = \sum_G C_{i,(k+G)} \cdot e^{i|(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}|}$ ,  $\mathbf{G}$  é um vetor de translação da rede recíproca.

Nesta expansão, alguns coeficientes  $C_{i,(k+G)}$  serão mais importantes que os demais, sendo aqueles que fornecem as ondas planas cuja energia são menores do que uma determinada energia de corte; e somente estes coeficientes irão formar a base. Assim a expansão na base de ondas planas poderá ser truncada, de acordo com a seguinte condição:  $\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{corte}$ , onde  $E_{corte}$  é definida como a energia de corte na base de ondas planas.

Este método possui algumas vantagens, por constituir uma base relativamente simples, flexível e de fácil utilização computacional, e em virtude de que o único parâmetro que a controla é a energia de corte.

## A.7 Método do Pseudo-potencial

O método do pseudo-potencial (TROULLIER; MARTINS, 1991) trata-se de uma aproximação empregada para obtenção do potencial externo  $V_{ext}(\rho)$  (potencial efetivo), presente na expressão da energia como um funcional da densidade  $E(\rho)$ . Neste método a carga do átomo é analisada como sendo dividida em duas partes, uma correspondendo à carga dos elétrons presentes nas camadas internas em conjunto com a carga do núcleo, constituindo o que se chama de caroço. Enquanto a outra corresponde à carga dos elétrons de valência, ou seja, dos elétrons mais afastados do núcleo, encontrando-se nas camadas externas do átomo e sendo os principais responsáveis pelas ligações químicas em virtude de estarem fracamente ligados ao núcleo, sendo bem conhecido que a maioria das propriedades físicas dos sólidos é dependente dos elétrons de valência.

A utilização deste método simplifica o custo computacional para a realização do DFT, ao substituir o potencial iônico do núcleo e dos elétrons de caroço pelo pseudo-potencial atômico, ou em outras palavras, a função de onda na região de caroço que apresenta uma grande oscilação e substituída por uma pseudo-função de onda que seja suave (den-

tro de um raio  $r_c$  chamando de raio de corte). Este método descreve explicitamente o comportamento eletrônico apenas dos elétrons de valência por meio de ondas planas.

Atualmente para o cálculo do pseudo-potencial existem basicamente os métodos dos pseudo-potenciais empíricos os quais envolvem um conjunto de parâmetros de origem experimental, e os pseudo-potenciais *ab-initio* (primeiros princípios) que são construídos de forma a obter a solução da equação de Schrödinger e das equações de Dirac para o átomo.

Nesta metodologia, o pseudo-potencial é construído de forma que o potencial obtido seja igual ao potencial real, acima do raio de corte  $r_c$  (raio de uma esfera centrada no átomo). Para a utilização deste método as seguintes condições devem ser obedecidas:

- 1) Os auto-valores  $\xi_i$  (*KS*) obtidos para os estados de valência atômicos devem ser por construção idênticos aos autovalores  $\xi_i^{ps}$  obtidos com o pseudo-potencial ( $\xi_i^{ps} = \xi_i$ );
- 2) As auto-funções relativas à solução exata (caroço + elétrons valência) e as auto-funções obtidas com o pseudo-potencial devem ser iguais a partir do raio de corte  $r_c$ :

$$\psi_i^{ps}(r) = \psi_i(r) \text{ para } r > r_c;$$

- 3) As integrais de 0 a  $r$  com  $r > r_c$ , das densidades de carga da solução exata devem ser iguais às das soluções obtidas com o uso do pseudo-potencial, esta condição é chamada de conservação da norma:

$$\int_0^r |\psi_i(r)|^2 dr = \int_0^r |\psi_i^{ps}(r)|^2 dr \text{ ou } \langle \psi_i | \psi_i \rangle r_c = \langle \psi_i^{ps} | \psi_i^{ps} \rangle r_c;$$

- 4) A derivada logarítmica da pseudo-função (função de onda obtida com o pseudo-potencial) deve convergir para a derivada logarítmica da função de onda exata:

$$2. \left[ (r \psi_i^{ps})^2 \frac{d}{dr} \frac{d}{dr} \ln(\psi_i^{ps}) \right] = 4 \int_0^r |\psi_i(r)|^2 dr \text{ para } r > r_c;$$

- 5) As pseudo-funções  $\psi_i^{ps}(r)$  não devem possuir nós nem singularidades e que sejam contínuas assim como devem ser suas derivadas primeira e segunda; está pseudo-função deve descrever corretamente os estados eletrônicos dos elétrons de valência.

Para valores de  $r < r_c$ , as pseudo-funções  $\psi_i^{ps}(r)$  devem ser modificadas de forma que todas as condições acima sejam satisfeitas, havendo certa flexibilidade para sua obtenção, de modo que seja possível otimizar a convergência do pseudo-potencial para bases de interesse, onde o melhor pseudo-potencial escolhido será aquele que minimizará o número de funções base necessárias para se encontrar a meta desejada.

A geração do pseudo-potencial para um determinado átomo é feita através de um cálculo *ab-initio*, onde através do DFT serão resolvidas as equações de Kohn-Sham. Inicialmente resolve-se de forma auto-consistente a equação de Dirac com o potencial  $V_{exc}(\rho)$  e a  $E_{exc}(\rho)$  dados pela teoria do LDA ou GGA, obtendo-se assim o potencial, as auto-funções e os seus respectivos auto-valores. Entretanto, o método do pseudo-potencial apresenta a desvantagem da perda de informação a respeito da densidade de carga e a função de onda nas regiões próximas ao núcleo.

## A.8 Método PAW

O método PAW (Projector Augmented-Wave method)(BLÖCHL, 1994) diferentemente do método dos pseudo-potenciais, durante o cálculo são levados em consideração todos os elétrons do sistema (incluindo os da região de caroço), desta forma o PAW corresponde a um método *ab-initio* apelidado de all-electron (AE). O PAW é essencialmente uma unificação das ideias dos métodos do pseudo-potencial(SINGH; NORDSTROM, 2006) e o de Ondas Aumentadas (Augmented Wave - AW), combinando partes de ambas as aproximações em um único método para o tratamento da estrutura eletrônica(KRESSE; JOUBERT, 1999).

O método de Ondas Aumentadas (AW) mencionado acima, analisa a região de caroço, por meio de uma expansão em orbitais atômicos das funções de onda, enquanto que na região intersticial (elétrons de valência) é utilizado uma base de ondas planas. Cada uma das regiões irá obter uma solução parcial, entretanto este método estabelece uma interface entre as duas, de modo a garantir a continuidade e linearidade das funções de onda.

O método PAW, apresenta uma base completa composta pelas expansões em orbitais atômicos e ondas planas, o que reduz os erros que costumam ser gerados pela escolha do conjunto de base. Desta forma, este constitui numa poderosa ferramenta para a investigação de estruturas complexas, como moléculas, superfícies e sólidos.

# APÊNDICE B

---

## Acoplamento Spin Órbita e equação de Dirac

### B.1 Acoplamento spin-órbita

O potencial  $V(r)$  é um potencial central, assim temos que

$$\nabla V(r) = \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{r}. \quad (67)$$

Se fizermos a substituição da equação (67) no termo  $\sigma \cdot (\nabla V \times \mathbf{p})$  do acoplamento spin-órbita encontramos

$$\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \cdot \sigma = \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \cdot \sigma. \quad (68)$$

O operador de spin  $S = \frac{\hbar}{2}\sigma$ , assim temos,

$$H_{SO} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}). \quad (69)$$

Na base  $s_z$ , o acoplamento spin órbita torna-se

$$H_{SO} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} [L_z S_z + \frac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+)]. \quad (70)$$

Escrevendo as funções de onda como

$$|\Psi_{nk}\rangle = \begin{pmatrix} |\Psi_{nk}^{\uparrow}\rangle \\ |\Psi_{nk}^{\downarrow}\rangle \end{pmatrix} \quad (71)$$

Essa interação pode ser incluída na parte não-local do pseudo-potencial ou da interação all-electron do Paw.

## B.2 Equação de Dirac

Vamos deduzir nessa seção as equações de onda relativistas que recuperem a equação de Schrödinger no limite de baixas energias (ou baixas velocidades). Uma proposta de dedução da equação de onda relativística foi feita por Dirac. Nessa proposta, a equação de onda é escrita em um ansatz de uma equação diferencial de primeira ordem no tempo e no espaço. O ansatz da equação de Dirac é;

$$H |\Psi\rangle = (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}c + \beta mc^2) |\Psi\rangle, \quad (72)$$

onde os coeficientes  $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$  e  $\beta$  são determinados de forma que satisfaçam

$$H^2 |\Psi\rangle = (\mathbf{p}^2 c^2 + \beta m^2 c^4) |\Psi\rangle. \quad (73)$$

Considerando as equações (72) e (73) podemos determinar a natureza dos coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$ . Substituindo (72) em (73), obtemos

$$\begin{aligned} H^2 &= (\alpha_i p_i c + \beta m c^2)(\alpha_j p_j c + \beta m c^2) \\ &= [(\alpha_i^2 p_i^2 c^2 + (\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i) p_i p_j c^2) + (\alpha_i \beta + \beta \alpha_i) p_i m c^3 + \beta^2 m^2 c^4]. \end{aligned} \quad (74)$$

Comparando agora essa última equação com a equação (73), obtemos

$$\alpha_1^2 = \alpha_2^2 = \alpha_3^2 = 1, \quad (75)$$

as relações de anticomutação são dadas por;

$$\alpha_i, \beta = 0, \alpha_i, \alpha_j = 0, i \quad (76)$$

Como os coeficientes  $\alpha_i$  e  $\beta$  anticomutam, eles não podem assumir valores escalares.

Vamos considerar que os coeficientes  $\alpha_i$  e  $\beta$  são matrizes quadradas em estados  $|\psi\rangle$  que são matrizes coluna.

A menor dimensionalidade para as matrizes  $\alpha_i$  e  $\beta$  são matrizes  $4 \times 4$ . Os estados  $|\psi\rangle$  serão matrizes coluna na forma

$$|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} |\chi_1\rangle \\ |\chi_2\rangle \\ |\chi_3\rangle \\ |\chi_4\rangle \end{pmatrix} \quad (77)$$

Uma condição necessária para um conjunto de soluções deve ser satisfazer as condições (75) e (76), qualquer conjunto de matrizes  $4 \times 4$  que satisfaçam essas condições podem ser escolhidas como suas representações. A escolha mais comum é a representação de Dirac-Pauli:

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} 1_{2 \times 2} & 0 \\ 0 & -1_{2 \times 2} \end{pmatrix}, \quad (78)$$

,

Como a representação usada é escrita em blocos de  $2 \times 2$ , podemos escrever o estado quântico como

$$|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} |\phi\rangle \\ |\psi\rangle \end{pmatrix} \quad (79)$$

onde

$$|\phi\rangle = \begin{pmatrix} |\chi_1\rangle \\ |\chi_2\rangle \end{pmatrix}, |\psi\rangle = \begin{pmatrix} |\chi_3\rangle \\ |\chi_4\rangle \end{pmatrix} \quad (80)$$

Considerando as matrizes  $\alpha$  e  $\beta$ , a equação de Dirac se torna o conjunto de equações acopladas,

$$(H - mc^2) |\phi\rangle = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) |\psi\rangle, \quad (81)$$

$$(H + mc^2) |\psi\rangle = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) |\phi\rangle, \quad (82)$$

A interação da partícula com um potencial externo  $V$  é dada por

$$H \rightarrow H - V, \quad (83)$$

De onde obtemos as equações de Dirac, dadas a abaixo.

$$(H - V - mc^2) |\phi\rangle = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) |\psi\rangle, \quad (84)$$

,

$$(H - V + mc^2) |\psi\rangle = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) |\phi\rangle, \quad (85)$$