

Estudo por primeiros princípios das propriedades
estruturais e eletrônicas dos compostos Bi_2Te_3 e
 Bi_2Se_3 .

Guilherme Almeida Silva Ribeiro

Belo Horizonte /2013

Estudo por primeiros princípios das propriedades
estruturais e eletrônicas dos compostos Bi_2Te_3 e
 Bi_2Se_3 .

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS,
como requisito parcial para a obtenção do grau de MESTRE EM FÍSICA.

Guilherme Almeida Silva Ribeiro

Belo Horizonte /2013

Agradecimentos

Fazer um agradecimento é uma tarefa difícil, principalmente quando nos vemos cercados de tantas pessoas que colaboraram para que passar por mais essa etapa fosse possível.

Bem, gostaria de começar agradecendo ao pai e a mãe, que sempre estiveram do meu lado; me desculpem por ser um filho ausente, mas saibam que vocês sempre estão comigo, independentemente se presentes fisicamente do meu lado ou não.

Em seguida gostaria de agradecer em especial a Bruna, por ter me aguentado em momentos de dúvidas, de stress, de tensão, e também por ter sempre me ajudado a seguir em frente. Do fundo do coração, grande parte das conquistas que tive nesses últimos tempos tem participação sua. Obrigado por todo seu carinho, compreensão, e paciência.

Tenho que agradecer ao Mario, por todo tempo que dedicou a me escutar, seja para tirar uma dúvida de física, seja para me dar um conselho amigo, ou para me ajudar com burocracia. Em resumo, muito obrigado pela orientação e principalmente pela amizade.

Aos professores Vagner Eustáquio e Edmar, pela amizade, colaboração, e orientação durante minha iniciação científica.

Ao professor Rogério pela colaboração e pelo apoio.

Ao professor Weber pelas conversas, e pelas aulas de ensino de física, elas me marcaram muito e com certeza me ajudarão muito no futuro.

Aos amigos da UFMG: Diogão, Daví, Wendito, Zé Ferraz, Niels, Léo, PV, Geraldão, Ana Loira, Fabito, Breno, Tutui, Monsieur, Nah(x2) Longuinhas, Medeirão, Walber, Massote, Matheus, Lidinha, Ana Alves, Regiane, Érico, Amandita, Gláucia, Fernanda, Rabelão, e Mychel (valeu pela ajuda na reta final, brother). Só para citar alguns.

Aos demais amigos do departamento de física.

Aos funcionários do departamento de física, em especial da biblioteca.

À Elisabeth pela amizade, conselhos, boas histórias, e pelas aulas de francês.

Aos meus companheiros de república pelos seis anos de muitas histórias que sempre lembrarei com muito carinho. Louzador, Chacon, Eduardo (Marreta), Débora, Eduardo, Ranibaby, Grapete, Paola, Henrique, Princesa do agreste, muito obrigado pela amizade de vocês.

Ao pessoal de Varginha: Capistrano, Samuquinha, Sarinha, Lontra, Irmão, Aislán, Nídia, pessoal do Pio XII, valeu pelas conversas em Varginha, e pelos momentos que relembramos os velhos tempos.

Aos meus amigos: Hammer, Mauler, Gerardo, Carol, Caroleta, Selva, Chewbacca, Lili, e meu irmão Tio Willer.

Às equipes do Cenapad-UFMG, e da sinuca do Geraldão.

Ao CNPq, Capes, e FAPEMIG pelo auxílio financeiro.

E por último meu (des)agradecimento especial ao Emilson.

Resumo

O entendimento das propriedades físicas de isolantes topológicos tem sido um campo muito ativo nos últimos anos. Esses materiais são fortes candidatos para aplicações em spintrônica, graças a suas propriedades eletrônicas não usuais. Neste texto, apresentamos uma breve introdução à teoria que permeia esses materiais, e um estudo por primeiros princípios das propriedades eletrônicas e estruturais dos compostos Bi_2Te_3 e Bi_2Se_3 .

Primeiramente, discutimos o efeito spin-Hall quântico e um modelo efetivo para descrever os isolantes topológicos 2D e 3D. Em seguida, apresentamos a metodologia da teoria do funcional da densidade empregada em nossos cálculos, e discutimos dois problemas distintos. No primeiro, trabalhamos em colaboração com o grupo do Prof. Rogério Paniago (Física, UFMG) para caracterizar a terminação de superfície do isolante topológico Bi_2Te_3 quando tratada termicamente após clivagem. Nossos resultados sugerem o aparecimento de uma bicamada de bismuto sobre a superfície do material.

Em um segundo trabalho, feito em colaboração com o grupo de física de superfícies da UFMG, estudamos as propriedades estruturais do isolante topológico Bi_2Se_3 . Mostramos que não há uma relaxação estrutural significativa entre camadas superficiais que interagem por forças de van der Waals, e que, portanto, tal fato não deve ser responsável por estados eletrônicos adicionais que foram observados nesses compostos após a clivagem de suas superfícies.

Abstract

The understanding of the physical properties of topological insulators has been a very active field in the past few years. These materials are strong candidates for spintronics applications due to their unusual electronic properties. In this text, we present a brief introduction to the theory concerning these materials, and an ab-initio study of the electronic and structural properties of the compounds Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 .

First, we discuss the quantum spin-Hall effect and an effective model to describe the 2D and 3D topological insulators. After that, we present the methodology of the density functional theory, which was employed in our calculations, and we discuss two distinct problems. In the first one, we worked with the experimental group of Prof. Rogério Paniago (Physics department, UFMG) in order to investigate the surface termination of the topological insulator Bi_2Te_3 after cleavage, and after a thermal treatment. Our results suggest that a bismuth bilayer appears on the top of the surface.

In the second work, carried out in collaboration with the surface physics group from UFMG, we studied the structural properties of the topological insulator Bi_2Se_3 . We show that there is not a significant structural reconstruction between superficial layers, which interact by van der Waals forces, and, therefore, this fact should not be responsible for the presence of additional electronic states which are observed in these compounds after cleavage.

Lista de Figuras

1.1	Deformando uma rosquinha em uma xícara de café; equivalência topológica entre superfícies	11
1.2	Elétrons com spin- \uparrow e spin- \downarrow possuem quiralidades opostas, e sentem de maneiras opostas a força de acoplamento spin-órbita. [13]	18
1.3	Abertura de canais no (a) efeito HQ e no (b) SHQ. O primeiro caso apresenta apenas dois graus de liberdade, e contorna impurezas. No segundo temos a separação em 4 canais, e spins diferentes propagam em diferentes direções em cada borda. [14]	19
1.4	Diferentes maneiras que um elétrons no estados SHQ contorna uma impureza não magnética. Esses dois diferentes caminhos se interferem de 2π . [14]	20
1.5	Aparecimento dos estados de superfície ao variarmos a espessura do filme de <i>HgTe</i> . [14]	21
1.6	(a) estrutura do composto <i>Bi₂Se₃</i> . (b) Visão superior. (c) Visão lateral, mostrando como é construída uma QL. [5]	23
1.7	Abertura das bandas para vários estágios: (I) sem efeitos adicionais. (II) Efeitos devido a simetria (Crystal Field Splitting). (III) Acoplamento spin-órbita. [5]	24
1.8	(a) Estrutura de um composto do tipo XYZ com apenas uma camada. (b) Estrutura com duas camadas. (c) ZB da rede <i>honeycomb</i> , com os oito TRIMs denotados pelos pontos em vermelho. (d) Alteração das bandas ao considerarmos diferentes efeitos, primeiramente relativos à estrutura do composto (Crystal Field Splitting) e, por fim, relativos ao acoplamento spin-órbita. [18]	26
1.9	Medidas ARPES para o composto <i>Bi₂Se₃</i> ao longo das direções $\bar{\Gamma}-\bar{M}$, e $\bar{\Gamma}-\bar{K}$, mostrando a presença do cruzamento de bandas no ponto $\bar{\Gamma}$. [21]	27

1.10	Padrão de difração e curvas $I(V)$ para vários pontos de difração para o compostos Bi_2Se_3 . [24]	28
2.1	PPs ultrasoft (USPP - linha azul) e de norma conservada (NCPP - linha vermelha), a linha preta representa o potencial atômico. O PP do tipo ultrasoft possui um raio de corte maior que o PP de norma conservada; $R_{us} > R_{nc}$ [17].	39
3.1	Mudanças na estrutura de bandas ao variarmos o número de QLs no composto Bi_2Se_3 . [1]	44
3.2	Medidas ARPES para o Bi_2Se_3 , (a), em azul, após a clivagem, e (b), em laranja, após algumas horas. Em (b) pode se perceber o aparecimento de estados adicionais, mostrando, assim, que a estrutura de bandas depende do tempo.[2]	45
3.3	Estrutura de bandas para a bicamada de Bi sobre o Bi_2Te_3 na direção $\Gamma - \bar{K}$, obtida por medidas de ARPES. [6]	46
3.4	Dependência da estrutura de bandas dos compostos Bi_2Se_3 e Bi_2Te_3 com o número de QLs. Em azul estão as curvas que descrevem corretamente os estados de superfície para os dois compostos [10].	48
3.5	Imagens STM do composto Bi_2Te_3 . (a) imagens de baixa resolução, sendo que os pontos verdes indicam a estrutura bulk terminated, e os pontos azuis a terminação relativa à presença de bicamadas. (b) Perfil das alturas ao longo dos terraços. (c) Imagens STM de alta-resolução mostrando a estrutura hexagonal do composto. [11]	49
3.6	Estrutura da bicamada no topo do composto Bi_2Te_3 . (a) Visão superior da estrutura bulk-terminated do Bi_2Te_3 . (b) Visão superior da bicamada sobre o Bi_2Te_3 . (c) Visão lateral da bicamada sobre o Bi_2Te_3 . Esferas verdes: átomos de telúrio. Esferas vermelhas: átomos de bismuto do volume. Esferas laranjas: átomos de Bi , ou de Te da segunda camada. Esferas amarelas: átomos de Bi da primeira camada. [11]	50
3.7	Estrutura de bandas dos sistemas (a) Bi_2Te_3 , (b) $Bi_2Te_3 : TeBi$ e (c) $Bi_2Te_3 : Bi_2$. É importante perceber o aparecimento de níveis adicionais que passam pelo nível de Fermi nos casos (b) e (c).	51
3.8	Distâncias entre camadas obtidas por LEED e cálculos DFT.	52
3.9	Estrutura de bandas calculada do composto Bi_2Se_3	53

Conteúdo

1	Isolantes Topológicos	10
1.1	Introdução	10
1.2	Isolantes topológicos	12
1.3	O acoplamento spin-órbita	12
1.4	Efeito spin-Hall quântico	14
1.5	Do efeito Hall quântico para o spin-Hall quântico	18
1.6	Isolantes topológicos em duas dimensões	20
1.7	Isolantes topológicos em três dimensões	22
1.8	Isolantes topológicos fracos e fortes	25
1.9	Técnicas experimentais utilizadas no estudo de isolantes topológicos .	27
1.10	Referências bibliográficas	28
2	Metodologia	30
2.1	Introdução	30
2.2	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	30
2.2.1	O formalismo de Kohn-Sham	32
2.2.2	O funcional de troca-correlação	35
2.3	A base de ondas planas (PWs)	36
2.4	Pseudopotenciais (PP)	37
2.5	Efeitos relativísticos e o acoplamento spin-órbita	38
2.6	O pacote computacional	41
2.7	Referências bibliográficas	41
3	Resultados	43
3.1	Introdução	43
3.2	Modelo teórico	47
3.3	Resultados	49
3.4	Referências bibliográficas	54

Capítulo 1

Isolantes Topológicos

1.1 Introdução

No ramo da física da matéria condensada, átomos e elétrons são os responsáveis pela formação de diferentes estados e fases da matéria, como sólidos cristalinos, magnetos e supercondutores. Esses estados quânticos podem ser classificados de acordo com as simetrias que quebram espontaneamente [1]. Por exemplo, cristais são relacionados com a quebra de simetria translacional. A rede cristalina limita as possibilidades de translação apenas a valores bem determinados, não sendo respeitada assim a invariância translacional. Um magneto é um outro exemplo. Um material magnético possui, a princípio, uma magnetização local $\mathbf{M}(\mathbf{x})$ definida para cada ponto $\mathbf{x} = (x, y, z)$, sendo o módulo de \mathbf{M} característico do material, porém sua direção é indefinida. Ao se tornar um magneto, o material quebra a simetria de rotação, e \mathbf{M} assume uma direção bem definida. Em supercondutores a simetria quebrada é a de calibre. A invariância de calibre está relacionada à independência dos resultados experimentais em relação à escolha de calibre para os potenciais eletrodinâmicos.

Em 1980, com a descoberta do efeito Hall quântico (HQ) foi observado pela primeira vez um estado que não quebra espontaneamente nenhuma simetria [2]. Ela só é quebrada quando um campo magnético externo é aplicado, o que elimina a inversão temporal (IT). A presença desse campo faz com que os elétrons sigam órbitas quantizadas. Esses estados são chamados de níveis de Landau. O fluxo de corrente na amostra é unidimensional, sem dissipação, e leva à uma condutância Hall quantizada.

O estado Hall quântico é o primeiro exemplo de estado topologicamente distinto dos estados da matéria previamente conhecidos. A quantização da condutância Hall é ligada ao fato de que ela é uma invariante topológica, que assume valores inteiros

em unidades de $\frac{e^2}{h}$ independentemente do material [3].

O conceito de invariância topológica foi introduzido pelos matemáticos para classificar diferentes objetos geométricos em diferentes classes. Por exemplo, uma superfície 2D pode ser classificada de acordo com o número de buracos que apresenta, ou genus. A superfície de uma esfera é topologicamente equivalente à uma superfície de um elipsóide, já que podemos deformar uma delas de maneira a obter a outra. De forma similar, as superfícies de uma rosquinha e de uma xícara de café são equivalentes, pois podemos deformá-las uma na outra mantendo o mesmo número de buracos que apresentam. Esse processo é ilustrado na figura (1.1).

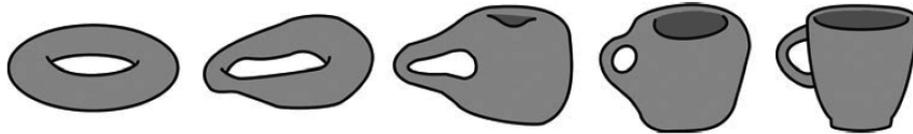


Figura 1.1: Deformando uma rosquinha em uma xícara de café; equivalência topológica entre superfícies

Em matemática, a classificação topológica se foca em uma distinção fundamental de formas. Na física, algumas quantidades, como a condutância Hall, possuem origem topológica e continuam invariantes por mudanças pequenas no sistema. O conceito chave por trás disso é o conceito de “deformação suave”. Em matemática, entende-se por deformação suave aquela que não cria buracos na superfície durante o processo de deformação. Em física, podemos considerar um Hamiltoniano de sistemas de muitos corpos com gap separando o estado fundamental dos excitados. Nesse caso, definimos deformação suave como uma mudança no Hamiltoniano que não acarreta o fechamento do gap. Podemos aplicar esse conceito em isolantes e supercondutores, por exemplo. Por essa definição, um Hamiltoniano que mude a classe de um sistema deve estar necessariamente acompanhado de uma transição de fase quântica que anule ou crie gap na estrutura eletrônica. Dessa maneira, podemos ver que o conceito abstrato de topologia pode ser aplicado em matéria condensada a fim de classificar sistemas com gap [4]. As ferramentas utilizadas para fazer essa classificação são os parâmetros de ordem topológicos e a teoria topológica de campos [5]. Não iremos discuti-las em detalhe nesse texto, a seguir iremos apenas explicitar seus respectivos papéis para definirmos a natureza de um estado quântico. Matemáticos expressam o conceito de genus em termos de uma integral,

chamada invariante topológica, da curvatura local de uma superfície. Apesar do integrando depender de detalhes da superfície, o valor dessa integral depende apenas da topologia global. Em física, quantidades quantizadas dependentes da topologia podem, de maneira similar, serem expressas como integrais invariantes no espaço de frequência-momento. Essas quantidades servem como parâmetros de ordem que definem unicamente a natureza do estado quântico.

Parâmetros de ordem topológicos e teorias topológicas de campo fazem, respectivamente, o papel dos parâmetros de ordem para quebras de simetria e de teorias de campo efetivo para sistemas com quebra de simetria.

1.2 Isolantes topológicos

Os estados HQ pertencem a uma classe topológica que quebra a simetria IT explicitamente, por exemplo, através de um campo magnético externo. Recentemente uma nova classe topológica de sistemas foi prevista teoricamente e experimentalmente observada [6-9]. Esses novos estados pertencem à uma classe invariante a simetria IT, e neles o acoplamento spin-órbita exerce um papel fundamental. Alguns conceitos desenvolvidos em trabalhos anteriores levaram à proposição dos chamados estados de spin-Hall quântico (SHQ), ou isolantes topológicos. Primeiramente foram estudados sistemas bidimensionais, posteriormente uma extensão para sistemas 3D foi feita.

Os isolantes topológicos são materiais isolantes no volume, ou seja, apresentam gap em sua estrutura eletrônica devido a estados de volume, entretanto, possuem estados de superfície sem gap, ou estados de borda, os quais dão origem a um número ímpar de cones de Dirac. Esses estados de borda se originam de um mecanismo de inversão de bandas causado pelo acoplamento spin-órbita, e outras interações que discutiremos posteriormente. Nas seções seguintes iremos fazer uma pequena revisão da interação de acoplamento spin-órbita para, em seguida, discutirmos como podemos modelar os isolantes topológicos. Trataremos os casos 2D e 3D em diferentes seções a fim de evidenciar suas particularidades.

1.3 O acoplamento spin-órbita

Como dito, a interação spin-órbita possui um papel fundamental no aparecimento dos estados de superfície em isolantes topológicos. A seguir iremos fazer uma breve revisão sobre essa interação [10-11].

Ao estudarmos a estrutura fina de níveis atômicos nos deparamos com termos adicionais ao Hamiltoniano não-relativístico $H_o = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(R)$ que são tratados como perturbações. Podemos então construir nosso Hamiltoniano na forma $H = H_o + W$, no qual W engloba todos termos adicionais. O termo que nos é importante é o termo de acoplamento spin-órbita W_{so} , discutiremos agora sua origem física.

Consideremos um elétron que viaja com velocidade $\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m}$ sob influência de um campo elétrico \mathbf{E} criado por um próton. No referencial do elétron, devido a efeitos relativísticos, surge um campo magnético \mathbf{B}' dado por:

$$\mathbf{B}' = -\frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{E} \quad (1.1)$$

até primeira ordem em $\frac{v}{c}$.

Como o elétron possui um momento magnético intrínseco $\mathbf{M}_s = \frac{q\mathbf{S}}{m_e}$, ele irá interagir com o campo magnético \mathbf{B}' . Esse termo de interação pode ser escrito como:

$$W' = -\mathbf{M}_s \cdot \mathbf{B}' \quad (1.2)$$

Podemos escrever W' explicitamente se lembrarmos que o campo \mathbf{E} é dado por:

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{q} \frac{dV(r)}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (1.3)$$

na qual $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$ é a energia eletrostática do elétron, e Z o número atômico. Assim obtemos:

$$\mathbf{B}' = \frac{1}{qc^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \frac{\mathbf{p} \times \mathbf{r}}{m_e} \quad (1.4)$$

Para os operadores quânticos temos que $\mathbf{P} \times \mathbf{R} = -\mathbf{L}$, portanto podemos escrever W' como:

$$W' = \frac{1}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r_\alpha} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (1.5)$$

A principal contribuição para essa energia vem de distâncias próximas ao núcleo do átomo, que são da ordem de grandeza do raio de Bohr $r_\alpha \sim \frac{1}{Zm_e e^4}$ para um núcleo de carga Ze .

Para essa região teremos então que:

$$W' = \frac{1}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r_\alpha} \frac{1}{r_\alpha^2} Ze^2 = \frac{1}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r_\alpha^2} V(r_\alpha) \quad (1.6)$$

sendo que $V(r_\alpha) \sim \frac{Ze^2}{r_\alpha} \sim Z^2 m_e e^4$, de maneira que

$$W' \sim Z^4 \left(\frac{e^2}{c} \right) m_e e^4 \quad (1.7)$$

Esse termo W' possui apenas uma fator $\frac{1}{2}$ ¹ em relação ao termo de acoplamento spin-órbita W_{so} . Podemos então ver que a contribuição para a energia devida a interação spin-órbita cresce com Z^4 , esse fato será importante mais à frente para entendermos a razão de só alguns compostos serem isolantes topológicos.

A interação de acoplamento spin-órbita também exerce um efeito importante nos níveis de energia de um sistema. Escrevendo o momento angular total, que é a quantidade conservada, como $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, temos que $J^2 = L^2 + S^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, sendo que o termo $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ é relativo ao acoplamento spin-órbita, que possui autovalores dados por

$$\frac{1}{2}\hbar^2[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] = \frac{1}{2}\hbar^2[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}]. \quad (1.8)$$

Os termos j , l , e s , são os números quânticos de momento angular, com $s = \frac{1}{2}$ para elétrons.

Assim, como j assume somente os valores $j = l + \frac{1}{2}$, ou $j = l - \frac{1}{2}$, temos que os autovalores são $\frac{1}{2}\hbar^2 l$ e $-\frac{1}{2}\hbar^2(l+1)$ para os dois casos, respectivamente, levando a uma abertura nos níveis de energia devido ao acoplamento dos momentos angulares orbital e de spin.

1.4 Efeito spin-Hall quântico

Começaremos nossa discussão com uma pergunta: É possível obtermos um comportamento parecido com a abertura dos níveis de Landau [12] sem a presença de um campo magnético externo [13]?

Os níveis de Landau representam uma quantização adicional resultante do tratamento quântico de um Hamiltoniano eletrônico que leva em conta termos que surgem graças a um campo magnético. Esse Hamiltoniano conterá um termo proporcional

¹Esse fator $\frac{1}{2}$ é devido à chamada precessão de Thomas. Esse efeito aparece ao tentarmos acompanharmos o movimento do elétron, que está em um referencial não inercial. Portanto, precisamos utilizar um referencial diferente, ou auxiliar (instantaneously comoving frame), no qual sua velocidade coincide com o referencial do elétron em um certo instante. Então, para seguir o elétron precisamos realizar uma sucessão de transformações de Lorentz infinitesimais quando mudamos de um referencial auxiliar para o próximo.

ao produto escalar entre o potencial vetor \mathbf{A} e o momento \mathbf{p} , $(\mathbf{A} \cdot \mathbf{p})$. Ao trabalharmos com o calibre simétrico, podemos escrever $\mathbf{A} = \frac{B}{2}(y\hat{i} - x\hat{j})$, o que introduz no Hamiltoniano um termo do tipo $B(xp_y - yp_x)$.

Em matéria condensada, uma outra interação capaz de produzir algo similar é a interação de acoplamento spin-órbita. O termo adicional ao Hamiltoniano foi estudado na seção passada e é proporcional a $(\mathbf{p} \times \mathbf{E}) \cdot \boldsymbol{\sigma}$. Nesse contexto, \mathbf{E} é o campo elétrico e $\boldsymbol{\sigma}$ representa as matrizes de Pauli. Ao contrário de um campo magnético, a presença de um campo elétrico não quebra a simetria IT.

Se considerarmos o momento da partícula confinado em duas dimensões, no plano xy por exemplo, e a direção do campo elétrico também nesse plano teremos que somente a componente z dos spins deve ser levada em consideração. Além disso, se fizermos \mathbf{E} proporcional à coordenada radial r , como, por exemplo, no interior de um cilindro uniformemente carregado, $E \sim E(x, y, 0)$, conseguimos escrever o termo de acoplamento spin-órbita de maneira proporcional a $E\sigma_z(xp_y - yp_x)$.

Vemos que esse termo é muito semelhante ao encontrado anteriormente quando consideramos um campo magnético externo. A diferença é que o termo σ_z nos permite dizer que o sistema se comporta como se spins opostos experimentassem campos orbitais magnéticos efetivos opostos, portanto, para cada orientação de spin deve aparecer uma estrutura de níveis de Landau.

Infelizmente, essa configuração não é facilmente realizável mas nos fornece um caminho a seguir. Vamos utilizar um esquema no qual o *strain* [13] faz o papel do campo \mathbf{E} para construirmos termos equivalentes no Hamiltoniano.

Supomos uma configuração na qual o tensor de *strain* possui componente $\epsilon_{xy} = 0$, mas ϵ_{xz} possua um gradiente constante ao longo da direção y , enquanto ϵ_{yz} tenha um gradiente na direção x . Esse caminho mimetiza a situação de um campo elétrico em um cilindro uniformemente carregado discutida anteriormente, sendo $\epsilon_{xz} \longleftrightarrow E_y = gy$ e $\epsilon_{yz} \longleftrightarrow E_x = gx$, onde g é a magnitude do gradiente de strain. Com essa configuração e o auxílio de um poço quântico simétrico, aproximadamente parabólico no plano xy , nosso Hamiltoniano assume a forma:

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + \frac{C_3}{2\hbar}g(yp_x - xp_y)\sigma_z + D(x^2 + y^2) \quad (1.9)$$

com C_3 e D constantes.

Para resolvermos esse Hamiltoniano, é necessário fazermos a seguinte mudança de coordenadas :

$$x \rightarrow (2mD)^{-\frac{1}{4}}x \text{ e } y \rightarrow (2mD)^{\frac{1}{4}}y$$

Definimos um parâmetro $R = \frac{1}{2} \frac{DC_3}{\hbar} \sqrt{\frac{2mg}{D}}$, e vamos nos concentrar no ponto em que $R = 2$, que é especial, pois nos permite escrever o Hamiltoniano como um quadrado perfeito.

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - e\mathbf{A}\sigma_z)^2, \quad (1.10)$$

com $\mathbf{A} = \frac{mC_3g}{2\hbar e} (y, -x, 0)$.

Nesse ponto, nosso Hamiltoniano é equivalente ao de uma partícula em um campo magnético uniforme, no qual as diferentes orientações de spin experimentam direções opostas desse campo efetivo.

Um potencial confinante genérico $V(x, y)$ pode ser escrito na forma $D_0(x^2 + y^2) + \Delta V(x, y)$, com o primeiro termo completando o quadrado no Hamiltoniano, e o segundo termo, $\Delta V(x, y) = V(x, y) - D_0(x^2 + y^2)$, descrevendo o potencial estático adicional.

Já que $[H, \sigma_z] = 0$, podemos utilizar o spin na direção z para caracterizar os estados do sistema. Nas novas coordenadas, o Hamiltoniano toma a forma:

$$\begin{pmatrix} H_{\uparrow} & 0 \\ 0 & H_{\downarrow} \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

com

$$H_{\downarrow, \uparrow} = \sqrt{\frac{D}{2m}} [p_x^2 + p_y^2 + x^2 + y^2 \pm R(xp_y - yp_x)] \quad (1.12)$$

representando o Hamiltoniano para spins \downarrow e \uparrow respectivamente.

Trabalhando em coordenadas complexas e escolhendo $z = x + iy$, criamos conjuntos de operadores escada

$$\begin{aligned} a &= \partial_{z^*} + \frac{z}{2}, & a^\dagger &= -\partial_z + \frac{z^*}{2} \\ b &= \partial_z + \frac{z^*}{2}, & b^\dagger &= -\partial_{z^*} + \frac{z}{2} \end{aligned} \quad (1.13)$$

que são usados para desacoplar o Hamiltoniano na forma:

$$H_{\downarrow, \uparrow} = \sqrt{\frac{D}{2m}} \left[\left(1 \mp \frac{R}{2}\right) aa^\dagger + \left(1 \pm \frac{R}{2}\right) bb^\dagger + 1 \right] \quad (1.14)$$

Os autoestados desse sistema são osciladores harmônicos $\langle m, n | = (a^\dagger)^m (b^\dagger)^n \langle 0, 0 |$ de energia $E_{m, n}^{\downarrow, \uparrow} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{D}{2m}} \left[\left(1 \mp \frac{R}{2}\right) m + \left(1 \pm \frac{R}{2}\right) n + 1 \right]$.

Vamos voltar a olhar para o ponto $R = 2$, onde não temos potenciais estáticos adicionais nos níveis de Landau.

Para spin- \uparrow , o Hamiltoniano fica na forma

$$H_{\uparrow} = \frac{1}{2} \frac{C_3}{\hbar} g(2aa^{\dagger} + 1)$$

com a função de onda dos níveis de Landau mais baixos dada por

$$\Phi_n^{\uparrow}(z) = \frac{z^n}{\sqrt{\pi n!}} \exp\left(-\frac{zz^*}{2}\right)$$

Note que a é o operador que permite mover entre diferentes níveis de Landau, enquanto b é o operador que permite transitar entre estados degenerados em momento angular em um mesmo nível de Landau: $L_z = bb^{\dagger} - aa^{\dagger}$, $L_z \Phi_n^{\uparrow}(z) = n \Phi_n^{\uparrow}(z)$. Os spins- \uparrow são quirais com condutância quantizada em unidades de $\frac{e^2}{h}$.

O caso para spins- \downarrow é oposto, isto é

$$H_{\downarrow} = \frac{1}{2} \frac{C_3}{\hbar} g(2bb^{\dagger} + 1)$$

e em $R \approx 2$ temos

$$\Phi_m^{\downarrow}(z) = \frac{(z^*)^m}{\sqrt{\pi m!}} \exp\left(-\frac{zz^*}{2}\right)$$

representando a função de onda do nível de Landau mais baixo.

Nesse caso, b é o operador que transita entre os níveis de Landau, enquanto a faz o mesmo entre os estados degenerados de momento angular em um mesmo nível de Landau: $L_z = bb^{\dagger} - aa^{\dagger}$, $L_z \Phi_n^{\downarrow}(z) = m \Phi_n^{\downarrow}(z)$. Os elétrons de spin- \downarrow são anti quirais, e sua condutância é dada em unidades de $-\frac{e^2}{h}$.

O que podemos perceber, nesse ponto, é que nosso sistema é equivalente a uma bicamada; em uma delas temos elétrons de spin- \downarrow na presença de um campo magnético para baixo, enquanto a outra tem elétrons de spin- \uparrow na presença de um campo magnético para cima. Essas camadas se superpõem. Os elétrons com spin- \uparrow possuem uma condutância Hall positiva, enquanto os elétrons de spin oposto possuem uma condutância Hall negativa. Temos, portanto, uma condutância Hall nula para o sistema como um todo. Essa descrição é ilustrada na figura (1.2).

A simetria de inversão temporal muda a direção dos campos magnéticos orbitais efetivos, porém, ao fazê-lo, as camadas trocam simultaneamente. Entretanto, a condutância spin-Hall permanece finita, com a parte quiral representada pelo spin- \uparrow e a anti quiral pelo spin- \downarrow .

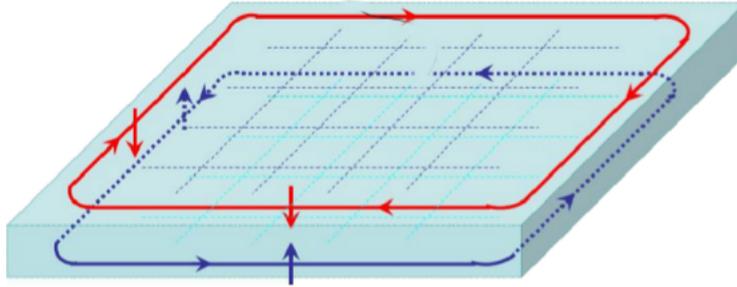


Figura 1.2: Elétrons com spin- \uparrow e spin- \downarrow possuem quiralidades opostas, e sentem de maneiras opostas a força de acoplamento spin-órbita. [13]

1.5 Do efeito Hall quântico para o spin-Hall quântico

O efeito Hall quântico [2] ocorre em temperaturas suficientemente baixas quando aplicamos um campo magnético forte a um gás de elétrons 2D em um semicondutor. Nessa configuração os elétrons trafegam somente nas bordas da amostra criando assim “canais”. Esses canais possuem fluxos opostos, ou seja, o canal que aparece na borda superior da amostra terá um fluxo de elétrons na direção contrária ao canal da borda inferior da amostra.

Esse mecanismo se mostra interessante em aplicações de transporte, pois quando os elétrons desses estados de borda encontram uma impureza eles a contornam e voltam para o canal, proporcionando, assim, um transporte sem dissipação. Infelizmente, o requerimento de campos magnéticos fortes e temperaturas baixas limitam as aplicações do efeito HQ na construção de dispositivos.

Como falamos anteriormente, os estados HQ quebram a simetria de IT. Esse fato nos permite classificá-los topologicamente em uma classe de estados que apresentam a mesma quebra de simetria.

Agora vamos voltar nossa atenção para os estados de SHQ. Vimos na seção anterior que esses estados também criam canais, porém, diferentemente dos estados HQ, é possível que os elétrons trafeguem em dois sentidos. O que definirá o sentido do movimento dos elétrons em cada borda será seu spin, por exemplo se consider-

armos que os elétrons com spin- \uparrow trafegam na borda superior indo da direita para a esquerda teremos que, nessa mesma borda, os elétrons de spin- \downarrow irão trafegar da esquerda para a direita; na borda inferior essa configuração se inverte. Portanto podemos pensar que essa configuração é semelhante a do caso anterior para cada orientação de spin [14]. A figura (1.3) ilustra os canais para o caso HQ e para o caso SHQ.

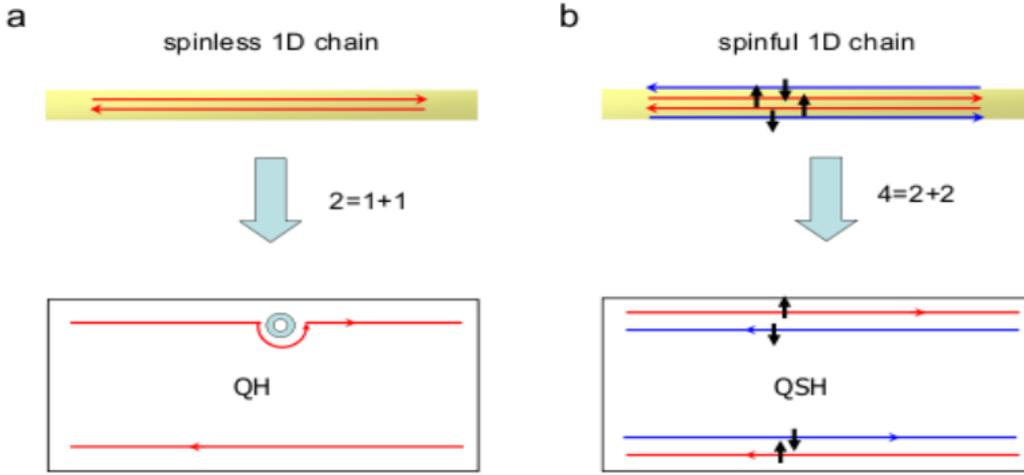


Figura 1.3: Abertura de canais no (a) efeito HQ e no (b) SHQ. O primeiro caso apresenta apenas dois graus de liberdade, e contorna impurezas. No segundo temos a separação em 4 canais, e spins diferentes propagam em diferentes direções em cada borda. [14]

Como fizemos para os estados HQ devemos agora nos perguntar qual a influência de impurezas nos estados SHQ. Quando um elétron encontra uma impureza ele pode ser refletido por caminhos diferentes, sendo que esses podem interferir entre si. Um elétron no estado SHQ pode contornar a impureza tanto em sentido horário quanto em sentido anti-horário, nesse processo o spin rotaciona de π ou $-\pi$ na direção oposta, esse processo é ilustrado na figura (1.4). Assim, os dois caminhos irão diferir de 2π .

O operador para rotação de 2π em torno de um eixo na direção do vetor normal \hat{n} é dado por $\mathbf{R}_n(2\pi) = e^{-2\pi i \hat{n} \cdot \mathbf{J}/\hbar}$. Seu efeito nos autovetores de momento angular é $\mathbf{R}_n(2\pi) |j, m\rangle = (-1)^{2j} |j, m\rangle$, sendo j e m os números quânticos de momento angular. Se considerarmos uma partícula de spin semi-inteiro, como um elétron, teremos que essa rotação de π nos fornecerá $\mathbf{R}_n(2\pi) |j, m\rangle = -|j, m\rangle$ [15]. Portanto, nossos

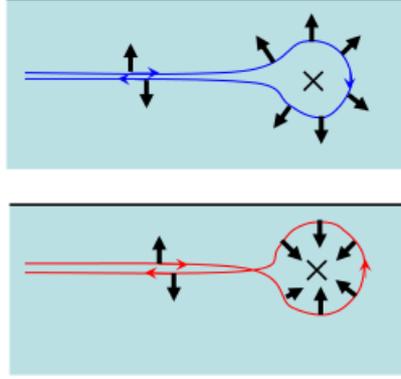


Figura 1.4: Diferentes maneiras que um elétrons no estados SHQ contorna uma impureza não magnética. Esses dois diferentes caminhos se interferem de 2π . [14]

caminhos retroespalhados sempre irão se interferir destrutivamente, resultando em uma transmissão perfeita.

Se a impureza for magnética, a simetria IT é quebrada, destruindo assim nossos estados SHQ. É nesse sentido que dizemos que os estados SHQ são protegidos pela simetria IT.

1.6 Isolantes topológicos em duas dimensões

Começaremos agora a nossa discussão sobre o aparecimento de estados SHQ em materiais reais. Nessa seção trataremos dos poços quânticos HgTe/CdTe [6,8], e através desse composto iremos introduzir o modelo [6] utilizado para estudar isolantes topológicos em 2D.

O modelo pode ser construído através do formalismo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ com a inclusão da interação spin-órbita para tratar as interações entre bandas de condução e valência, perto do ponto $k = 0$ [6,20].

Para esses compostos teremos quatro bandas relevantes próximas ao nível de Fermi. A banda E_1 consiste em dois estados de spin do orbital s , designados por $|E_1+\rangle$ e $|E_1-\rangle$. As outras duas, denotadas por $|H_1+\rangle$ e $|H_1-\rangle$, podem ser descritas pelos estados $|p_x + ip_y, \uparrow\rangle$ e $|-(p_x - ip_y), \downarrow\rangle$. Temos que lembrar que a simetria IT é presente, fazendo com que $|E_1\pm\rangle$ e $|H_1\pm\rangle$ sejam dois conjuntos de pares de Kramer².

²O teorema de Kramer nos diz que quando o Hamiltoniano comuta com o operador inversão temporal, $[\mathbf{H}, \mathbf{T}] = 0$, temos que

$\mathbf{H}|\Psi\rangle = \epsilon|\Psi\rangle$ e que $\mathbf{HT}|\Psi\rangle = \mathbf{TH}|\Psi\rangle = \epsilon\mathbf{T}|\Psi\rangle$. Então, $|\Psi\rangle$ e $\mathbf{T}|\Psi\rangle$ são autoestados do Hamiltoniano, e são degenerados para j semi-inteiro. Denominamos esses autoestados de pares de Kramer. [15]

Para essa base, o Hamiltoniano assume a forma:

$$H_{eff}(k_x, k_y) = \begin{pmatrix} H(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & H^*(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad H(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k}) + d_i(\mathbf{k})\sigma_i \quad (1.15)$$

Na qual σ_i são as matrizes de Pauli, e

$$d_1 + id_2 = A(k_x + ik_y) \equiv Ak_+, \quad d_3 = M - B(k_x^2 + k_y^2), \quad \epsilon(\mathbf{k}) = C - D(k_x^2 + k_y^2)$$

Com k_x e k_y sendo os momentos no plano do gás bidimensional de elétrons. As constantes A, B, C, e D são específicas do material. O acoplamento spin-órbita entra no Hamiltoniano através dos orbitais acoplados $|p_x + ip_y, \uparrow\rangle$ e $|(p_x - ip_y), \downarrow\rangle$ que formam o estado $|H_1+\rangle$.

Agora, voltemos nossa atenção para o parâmetro M , presente no Hamiltoniano (1.15). Esse parâmetro é chamado parâmetro de massa de Dirac. A informação que ele nos fornece é a natureza de nosso material bidimensional. Para $M > 0$ estamos trabalhando com semicondutores convencionais, ou seja, a banda E_1 está acima da banda H_1 . Já em semi-metais, como o grafeno [16], temos um modelo em que $M = 0$, como se o elétron não tivesse massa. Em semicondutores invertidos, com é o caso do HgTe, o orbital tipo-s está abaixo do orbital tipo-p.

Nos poços quânticos de HgTe/CdTe podemos controlar o parâmetro M variando a espessura d do poço.

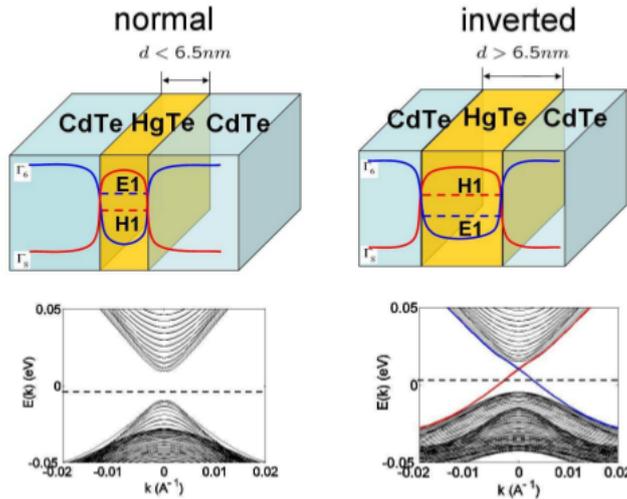


Figura 1.5: Aparecimento dos estados de superfície ao variarmos a espessura do filme de $HgTe$. [14]

Quando atingimos uma espessura crítica d_c ocorre uma transição de fase quân-

tica. À medida que d cresce, o parâmetro diminui até que M se torna negativo quando $d < d_c$. Nessa configuração, graças ao forte acoplamento spin-órbita do Hg, as bandas E_1 e H_1 se invertem, e podemos observar o aparecimento de dois estados de borda com spins opostos. Esses estados se estendem da banda de valência até a banda de condução, e se cruzam graças à presença da simetria IT. Esse cruzamento, como discutimos anteriormente, é um tipo de assinatura dos isolantes SHQ, e não pode ser removido. A figura (1.5) mostra, em sua parte superior, o processo de inversão de bandas ao mudarmos a espessura do poço quântico, enquanto a parte inferior mostra a estrutura de bandas para cada caso representado.

1.7 Isolantes topológicos em três dimensões

Após a descoberta dos estados SHQ em poços quânticos de HgTe, foi previsto que os materiais Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 [17] também apresentam estados de superfície protegidos topologicamente. O forte acoplamento spin-órbita nesses compostos leva à uma transição de fase com inversão de bandas no ponto Γ . Os estados de bulk possuem gap, porém nesse caso observamos um único cone de Dirac que representa os estados de superfície protegidos topologicamente. Iremos agora nos focar em como obter as propriedades topológicas desses sistemas, discutindo uma generalização do modelo 2D para representarmos os isolantes topológicos 3D.

Primeiramente, devemos discutir a estrutura dos compostos Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 . Esses compostos possuem uma estrutura romboédrica e cinco átomos por célula unitária. Como exemplo usaremos a estrutura do composto Bi_2Se_3 . O material consiste em um empilhamento de camadas na direção z , conhecidas por pentacamadas (QL). Cada camada desse tipo é formada por cinco átomos por célula, sendo que desses cinco átomos, temos dois átomos equivalentes de Se , que denotamos por $Se1$ e $Se1'$; dois átomos de Bi equivalentes, denotados $Bi1$ e $Bi1'$; e um terceiro átomo de Se , denotado por $Se2$. A ligação entre planos dentro de uma QL é forte, enquanto a ligação entre QLs é fraca, pois é do tipo van der Waals.

A figura (1.6) mostra os vetores da rede primitiva $\mathbf{t}_{1,2,3}$ e a célula unitária romboédrica, assim como uma visão superior dos diferentes sítios, e a construção de uma QL.

Para termos um entendimento melhor de como é a estrutura de bandas desse composto, iremos, progressivamente, levar em conta a contribuição de diferentes efeitos para a mesma. Primeiramente, como os níveis de energia perto do nível de Fermi são dos orbitais p , iremos desconsiderar os orbitais s do Bi ($6s^26p^3$) e

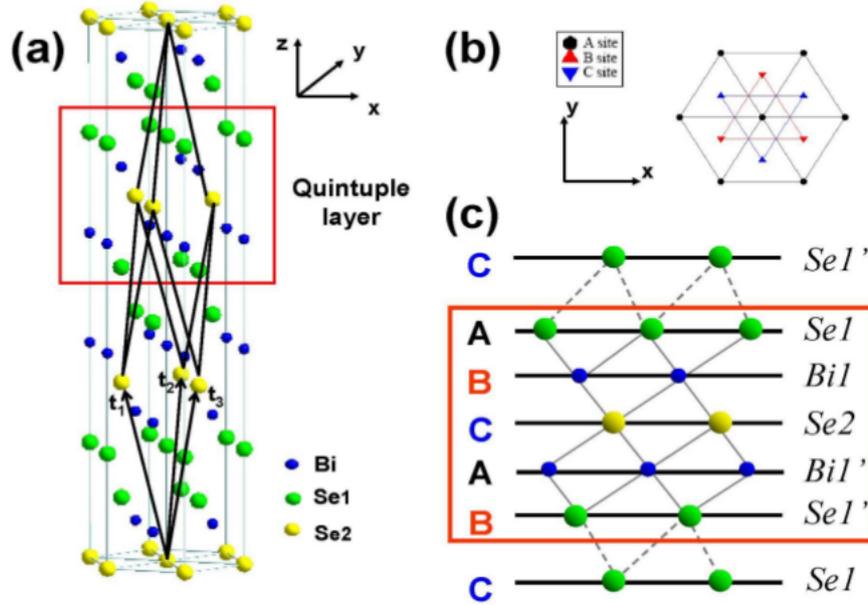


Figura 1.6: (a) estrutura do composto Bi_2Se_3 . (b) Visão superior. (c) Visão lateral, mostrando como é construída uma QL. [5]

do Se ($4s^24p^4$). No primeiro estágio (I), consideramos a ligação entre os átomos de Bi e Se dentro de uma mesma QL como a maior escala de energia do nosso problema. Separamos nossos estados por paridade, resultando em três estados (dois ímpares e um par) para cada orbital p do Se , e dois estados (um par e um ímpar) para os orbitais p do Bi . A formação das ligações químicas hibridiza os estados para ambos os átomos, e “abaixa” todos os estados do Se e “levanta” os estados do Bi . Denotaremos esses estados por $|P1_{x,y,z}^{\pm}\rangle$, $|P2_{x,y,z}^{\pm}\rangle$, e $|P0_{x,y,z}^{-}\rangle$, com o símbolo \pm representando a paridade do estado. No estágio (II), consideramos o efeito da simetria do composto nos diferentes orbitais p . Essa simetria faz com que o orbital p_z se separe dos orbitais p_x e p_y , enquanto esses dois últimos se mantêm degenerados. Após essa abertura, os níveis de energia mais próximos do nível de Fermi são os do orbital p_z , $|P1_z^+\rangle$ e $|P2_z^-\rangle$. Em (III), estamos levando em conta a interação de acoplamento spin-órbita. O Hamiltoniano para essa interação é dado por $H_{so} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, no qual \mathbf{L} , e \mathbf{S} são os momentos angulares orbital e de spin, respectivamente, e o parâmetro λ representa a força do acoplamento spin-órbita. Esse Hamiltoniano mistura momento angular orbital e de spin, porém conservando o momento angular total. Isso leva à uma repulsão entre $|P1_z^+, \uparrow\rangle$ e $|P1_{x+iy}^+, \downarrow\rangle$, e entre combinações parecidas. Conseqüentemente, a energia de $|P1_z^+, \uparrow(\downarrow)\rangle$ é empurrada para baixo graças ao acoplamento spin-órbita, e a energia de $|P2_z^-, \uparrow(\downarrow)\rangle$ é empurrada para

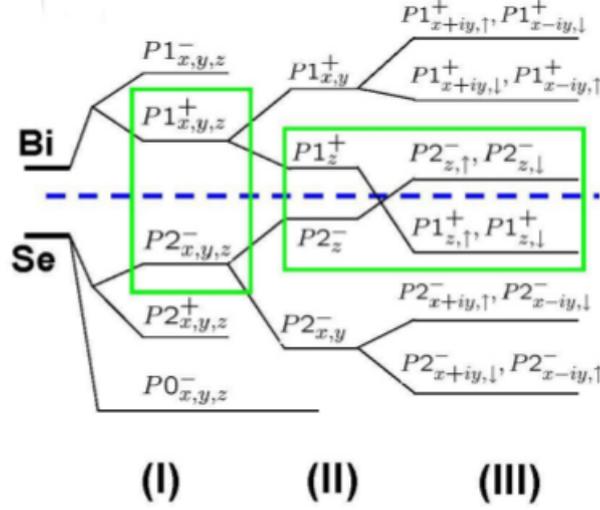


Figura 1.7: Abertura das bandas para vários estágios: (I) sem efeitos adicionais. (II) Efeitos devido a simetria (Crystal Field Splitting). (III) Acoplamento spin-órbita. [5]

cima. Caso a força do acoplamento spin-órbita seja maior que um valor crítico, ou seja, $\lambda > \lambda_c$, teremos uma inversão de bandas. Então, podemos perceber que esse parâmetro se assemelha com a espessura d dos poços quânticos vistos anteriormente. Como estamos trabalhando com átomos com forte acoplamento spin-órbita, teremos então a inversão de bandas, resultando em uma configuração similar ao caso dos poços quânticos de $HgTe/CdTe$. Todas as etapas descritas podem ser visualizadas na figura (1.7).

A identificação de compostos tridimensionais que podem ser isolantes topológicos é feita da seguinte forma. Devemos ter total conhecimento dos estados em todos os oito pontos no espaço de momento que são invariantes à simetria IT. Chamaremos esses pontos de TRIMs (time reversal invariant momenta). Se e somente se a inversão de bandas entre estados de diferentes paridades ocorra em um número ímpar de TRIMs [7], diremos que o sistema é um isolante topológico forte³. Para os três isolantes topológicos mencionados anteriormente, verificamos a inversão de bandas somente no ponto Γ .

Assim como no caso 2D, focaremos na região próxima ao ponto Γ , já que ela determina a natureza topológica do sistema.

O Hamiltoniano em sua forma mais geral é dado por:

³Iremos discutir posteriormente a denominação isolante topológico forte e fraco.

$$H(\mathbf{k}) = \epsilon_0(\mathbf{k})\mathbf{I}_{4 \times 4} + \begin{pmatrix} M(\mathbf{k}) & A_1k_z & 0 & A_2k_- \\ A_1k_z & -M(\mathbf{k}) & A_2k_- & 0 \\ 0 & A_2k_+ & M(\mathbf{k}) & A_1k_z \\ A_2k_+ & 0 & -A_1k_z & -M(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (1.16)$$

com $k_{\pm} = k_x \pm ik_y$, $\epsilon_0(\mathbf{k}) = C + D_1k_z^2 + D_2k_{\perp}^2$, e $M(\mathbf{k}) = M - B_1k_z^2 - B_2k_{\perp}^2$.

Esses parâmetros podem ser obtidos ao ajustarmos o espectro de energia do Hamiltoniano efetivo utilizando métodos *ab initio*.

A presença de um único cone de Dirac nos compostos Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , e Sb_2Te_3 foi verificada experimentalmente utilizando a técnica ARPES [9] (angle resolved photoemission spectroscopy). Conhecendo então a estrutura de bandas desses compostos, tanto experimentalmente quanto por cálculos *ab initio*, o desafio é descobrir como podemos controlar suas propriedades, como as de transporte, por exemplo, para criar novos dispositivos eletrônicos.

1.8 Isolantes topológicos fracos e fortes

Ao longo desse capítulo falamos sobre materiais 3D que apresentam um número ímpar de cones de Dirac em sua estrutura eletrônica. Esses isolantes topológicos 3D foram classificados como fortes graças a robustez de seus estados de superfície. Nessa seção iremos falar dos chamados isolantes topológicos fracos, que apresentam um número par de inversões de banda.

A denominação fraco foi dada quando se pensava que os estados de borda desses materiais não fossem robustos. Uma quebra da simetria de translação causada por desordem tornaria, então, esses compostos em metais com forte acoplamento spin-órbita. Trabalhos recentes [18-19] mostram justamente o contrário, e apesar da denominação esses materiais não são de todo fracos.

Esse tipo de composto é construído ao empilharmos isolantes topológicos de duas dimensões, ou materiais que apresentam inversão de bandas. Nesse texto usaremos como exemplo a liga $KHgSb$, que é um isolante topológico 2D, que possui uma rede do tipo *honeycomb* formada por átomos de Hg e Sb , e uma rede hexagonal vizinha ao plano formada por átomos de K .

Os estados s do Hg e os estados p do Sb estão próximos do nível de Fermi, sendo que os estados do Hg estão abaixo dos estados do Sb . Graças à simetria do composto, os estados p do Sb se abrem em estados p_{xy} e p_z . Ao levarmos em conta o acoplamento spin-órbita, os estados p_{xy} do Sb se abrem para $j = \frac{3}{2}$ e para

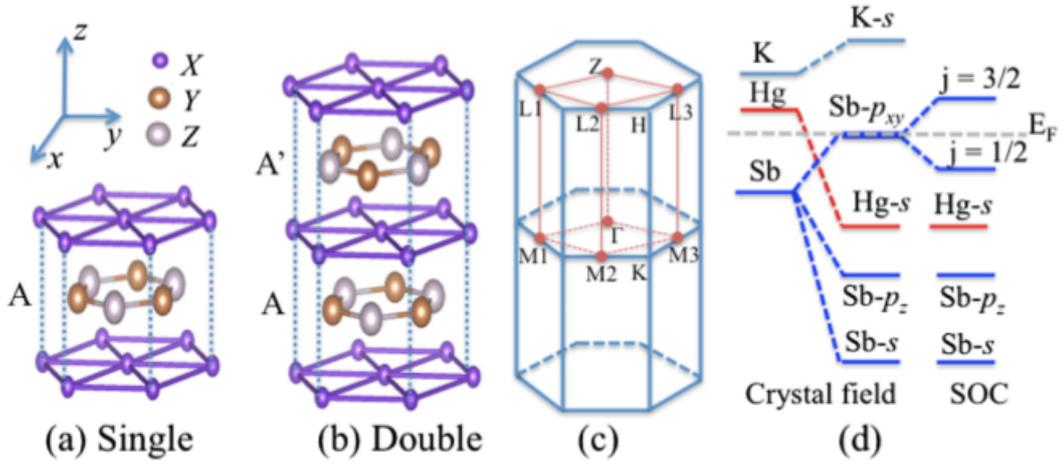


Figura 1.8: (a) Estrutura de um composto do tipo XYZ com apenas uma camada. (b) Estrutura com duas camadas. (c) ZB da rede *honeycomb*, com os oito TRIMs denotados pelos pontos em vermelho. (d) Alteração das bandas ao considerarmos diferentes efeitos, primeiramente relativos à estrutura do composto (Crystal Field Splitting) e, por fim, relativos ao acoplamento spin-órbita. [18]

$j = \frac{1}{2}$. Podemos então ver uma inversão de bandas entre os estados p_{xy} do *Sb* e o estado s do *Hg*, que ocorre somente no ponto Γ da ZB bidimensional. Então podemos dizer que o composto *KHgSb* é um isolante topológico 2D, similar aos poços de *HgTe/CdTe*. Para gerarmos um isolante topológico 3D fraco, empilhamos o *KHgSb* na direção z . Se considerarmos que na célula unitária temos apenas uma unidade do composto *KHgSb*, veremos que uma inversão de bandas acontece nos pontos Z e Γ , gerando na estrutura de bandas desse composto a presença de dois cones de Dirac. Os mecanismos que levam à inversão de bandas assim como o composto *KHgSb* são ilustrados na figura (1.8). Um modelo para o Hamiltoniano dos isolantes topológicos fracos é dado pelo modelo BHZ (Bernevig, Huges, Zhang), que é o mesmo utilizado para modelar os isolantes topológicos 2D e os fortes.

Não entraremos em mais detalhes sobre esses compostos, o que queremos frisar com essa seção é que existem isolantes topológicos que apresentam um número par de cones de Dirac, e que, contrariamente ao que era pensado, seus estados são robustos. Esse fato é comentado com mais detalhes na referência [19].

1.9 Técnicas experimentais utilizadas no estudo de isolantes topológicos

Várias técnicas experimentais tem grande importância na caracterização de isolantes topológicos. Uma técnica experimental de extrema importância para o estudo dos isolantes topológicos é a técnica ARPES (Angle resolved photoemission spectroscopy). Essa técnica permite que tenhamos acesso à estrutura de bandas de materiais, portanto, foi de extrema importância na verificação experimental dos estados de superfícies dos isolantes topológicos. Como ilustração, a figura (1.9) mostra a estrutura de bandas do composto Bi_2Se_3 obtida por medidas ARPES.

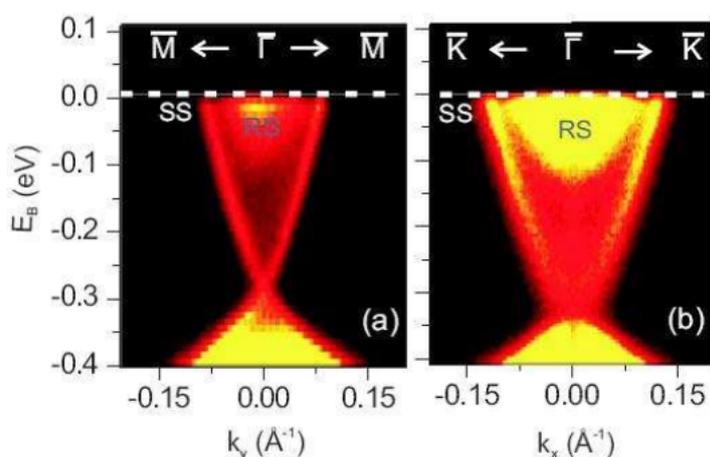


Figura 1.9: Medidas ARPES para o composto Bi_2Se_3 ao longo das direções $\bar{\Gamma} - \bar{M}$, e $\bar{\Gamma} - \bar{K}$, mostrando a presença do cruzamento de bandas no ponto $\bar{\Gamma}$. [21]

Nessas imagens é possível observar a presença de um único cone de Dirac, que é a marca dos isolantes topológicos 3D (fortes). Atualmente, essa técnica é largamente utilizada, e vem sendo a mais importante para a caracterização de isolantes topológicos.

Para a caracterização estrutural desses compostos podemos utilizar, por exemplo, as técnicas STM (Scanning Tunneling Microscopy) [21] e LEED (Low Energy Electron Diffraction) [22].

A STM nos fornece uma imagem da topografia da amostra, assim podemos verificar a qualidade de nossas superfícies, ou seja, visualizar se existem defeitos, terraços ou algum tipo de reconstrução.

Ja a técnica LEED, através da análise dos padrões de difração, que são ligados diretamente à estrutura cristalina do material, e das chamadas curvas $I(V)$ ilustradas

na figura ,nos possibilita uma análise quantitativa das distâncias entre camadas que constituem a superfície dos isolantes topológicos.

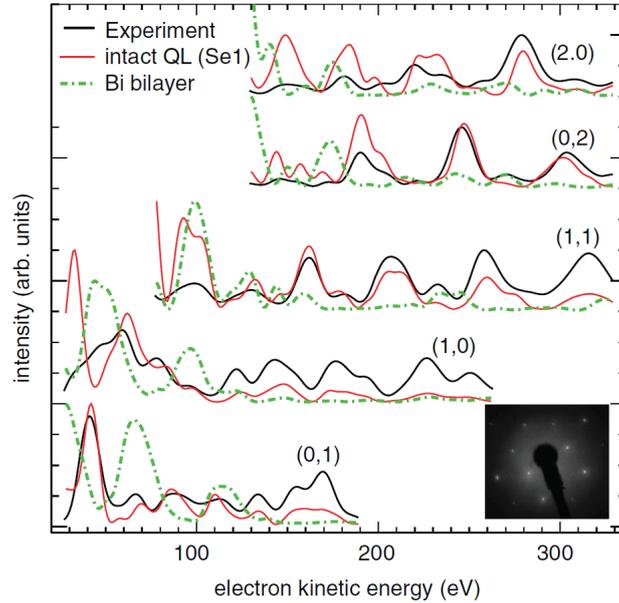


Figura 1.10: Padrão de difração e curvas $I(V)$ para vários pontos de difração para o composto Bi_2Se_3 . [24]

Existem outras técnicas utilizadas para se caracterizar isolantes topológicos, citamos apenas essas três pois elas estão ligadas diretamente aos resultados que apresentaremos nessa dissertação.

1.10 Referências bibliográficas

- [1] Anderson P. W. (1997), Basic Notions of Condensed Matter Physics (Editora Westview Press).
- [2] Von Klitzing K., G. Dorda, e M. Pepper (1980), Phys. Rev. Lett., 45, 494.
- [3] Laughlin R. B. (1981), Phys. Rev. B, 23, 5632.
- [4] Zhang S. C. (2008), Physics, 1, 6.
- [5] Xiao-Liang Qi, e Shou-Cheng Zhang, (2012) Rev. Mod. Phys., 83, 4.
- [6] Bernevig B. A., T. L. Hughes, e S. C. Zhang (2006), Science, 314, 1757.
- [7] Fu L., C. L. Kane, and E. J. Mele (2007), Phys. Rev. Lett., 98, 106803.
- [8] König M., S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. Molenkamp, X.-L. Qi, e S.-C. Zhang (2007), Science, 318, 766.
- [9] Hsieh D., D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, e M. Z. Hasan (2008), Nature, 452, 970.

- [10] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, e Frank Laloe (1991), *Quantum Mechanics*, Vol. 1(Editora Wiley)
- [11] Lev Landau, e Evgueni Lifchitz (1966), *Mécanique Quantique* (Editora MIR)
- [12] Philip Phillips (2003), *Advanced Solid State Theory* (Editora ABP)
- [13] B. Andrei Bernevig e Shou-Cheng Zhang (2006), *Phys. Rev. Lett.*, 96, 106802.
- [14] Xiao-Liang Qi e Shou-Cheng Zhang (2010), *Physics Today*, Jan 2010.
- [15] Leslie E. Ballentine (1997), *Quantum Mechanics: A Modern Development*. (Editora World Scientific)
- [16] Castro Neto A. H., F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, e A. K. Geim (2009), *Rev. Mod. Phys.*, 81, 109.
- [17] Zhang H., C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, e S.-C. Zhang (2009b), *Nature Phys.*, 5, 438.
- [18] Binghai Yan, Lukas Müchler, e Claudia Felser (2013), *Phys. Rev. Lett.*, 109, 116406.
- [19] Zohar Ringel, Yaacov E. Kraus, e Ady Stern *Phys. Rev. B.* (2012) 86, 045102
- [20] Evan O. Kane (1956), *J. Phys. Chem. Solids*, 1, 249-261
- [21] Hsieh D., Y. Xia, D. Qian, L. Wray, J. H. Dil, F. Meier, J. Osterwalder, L. Patthey, J. G. Checkelsky, N. P. Ong, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan (2009a), *Nature*, 460, 1101
- [22] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel (1982), *Phys. Rev. Lett.*, 49, 1.
- [23] C.M.C. de Castilho , V.B. Nascimento , E.A. Soares , A.S.C. Esperidião, F.B. Mota e V.E. de Carvalho (2005), *Rev. Bras. Ens. Física*, 27,4.
- [24] D. D. dos Reis, L. Barreto, M. Bianchi, G. A. S. Ribeiro, E. A. Soares, W. S. e Silva, V. E. de Carvalho, J. Rawle, M. Hoesch, C. Nicklin, W. P. Fernandes, J. Mi, B. B. Iversen, and P. Hofmann (2013), *Phys. Rev. B.* 88, 041404.

Capítulo 2

Metodologia

2.1 Introdução

Nesta seção, iremos discutir a metodologia empregada para simularmos as propriedades eletrônicas e estruturais de isolantes topológicos. Iremos introduzir a teoria do funcional da densidade e as aproximações que necessitamos fazer para torná-la operacional. Discutiremos, também, sobre a base de ondas planas, pseudopotenciais, e, qualitativamente, como levamos em conta efeitos relativísticos em cálculos *ab-initio*.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Quando buscamos obter as propriedades quânticas de algum sistema recorreremos à equação de Schrödinger. Para um sistema de muitos corpos composto por núcleos e elétrons, podemos escrever um Hamiltoniano não relativístico de uma forma geral dada por [1]:

$$H = - \sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.1)$$
$$+ \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|},$$

na qual \mathbf{R} se refere a um conjunto de P coordenadas dos núcleos, e \mathbf{r} se refere às N coordenadas eletrônicas. Z_I e M_I são os números atômicos e as massas dos núcleos, indexados por I , respectivamente. Os termos dessa equação são, respecti-

vamente, a energia cinética dos núcleos, a energia cinética dos elétrons, a interação núcleo-núcleo, a interação elétron-elétron, e por fim a interação elétron-núcleo.

Nesse ponto, faremos uma primeira aproximação. Podemos dizer, utilizando uma analogia clássica, que os elétrons se movimentam muito mais rapidamente que os núcleos. Partindo desse argumento, Born e Oppenheimer propuseram uma maneira de separar o movimento dos elétrons e dos núcleos. A chamada aproximação de Born-Oppenheimer [2] nos permite desconsiderar o termo relativo à energia cinética dos núcleos em (2.1). Teremos então:

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.2)$$

$$+ \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} = H_{ele} + V_{nucl},$$

na qual H_{ele} é o Hamiltoniano eletrônico e V_{nucl} é o potencial dos núcleos.

Com esse Hamiltoniano em mãos, podemos obter as propriedades do sistema, resolvendo, como mencionado anteriormente, a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \epsilon_n \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.3)$$

na qual ϵ_n são os autovalores de energia e $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ os auto-estados, ou funções de onda correspondentes. A partir desse momento, quando nos referirmos ao Hamiltoniano do nosso problema, estaremos falando do Hamiltoniano eletrônico.

Infelizmente, são poucos os sistemas que são facilmente tratados resolvendo-se a equação acima analiticamente, e mesmo numericamente é bem difícil de se tratar sistemas de interesse real, com um número significativo de elétrons. Portanto, é necessário utilizar uma abordagem alternativa para resolvermos o problema de muitos corpos. Uma maneira foi concebida por Hohenberg e Kohn e é chamada Teoria do Funcional da Densidade [3]. Eles propuseram a substituição da função de onda $\Psi(\mathbf{r})$, que depende de $3N$ coordenadas, pela densidade eletrônica n , dependente de apenas 3 coordenadas, como variável fundamental do problema. Com isso, o tratamento do problema se simplifica.

O formalismo DFT baseia-se em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn. O primeiro teorema nos diz que para cada potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ que atua em um sistema de partículas interagentes corresponde unicamente uma densidade eletrônica

do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$. O segundo teorema nos diz que um funcional universal da densidade para a energia $E[n]$ pode ser definido, e estabelece um princípio variacional associado a ele. O valor exato da energia do estado fundamental do sistema é o mínimo global desse funcional, e a densidade $n(\mathbf{r})$ que minimiza o funcional é a densidade exata do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$.

Por fim, ao conhecermos o Hamiltoniano, podemos determinar todas as funções de onda e, conseqüentemente, podemos obter todas as propriedades do sistema conhecendo apenas a densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$.

As provas dos teoremas podem ser encontradas nas referências [1,5,6].

2.2.1 O formalismo de Kohn-Sham

Até este ponto o formalismo é exato. Isso quer dizer que não fizemos até agora alguma aproximação a fim de tratar a interação entre elétrons. Entretanto, nessa forma ela ainda não é operacional. Em 1965, Kohn e Sham propuseram uma implementação para a teoria [4].

Em um sistema de estudo, todos elétrons interagem entre si, através dos efeitos de troca e correlação, e cada elétron possui uma energia cinética. O termo de energia cinética em função da densidade eletrônica não nos é conhecido, portanto, nos deparamos com um problema.

O formalismo de Kohn-Sham se baseia no mapeamento do sistema interagente em um sistema de elétrons não interagentes sob influência de um potencial externo V_s . O objetivo dessa abordagem é resolver a equação de Schrödinger para elétrons não interagentes, mas submetidos a um potencial que possua todas contribuições do sistema interagente, de maneira que ele nos forneça a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema real.

Com essa densidade em mãos, podemos utilizá-la no funcional energia:

$$E[n] = \langle \Psi_0[n] | \mathbf{T} + \mathbf{V}_{ext} + \mathbf{V} | \Psi_0[n] \rangle, \quad (2.4)$$

no qual V denota a interação elétron-elétron.

Consideremos um sistema de N elétrons não interagentes em um potencial externo V_s . O Hamiltoniano H_s desse sistema é dado por:

$$\mathbf{H}_s = \mathbf{T} + \mathbf{V}_s \quad (2.5)$$

Com isso em mãos, vemos que o formalismo de Kohn-Sham nos dá um caminho para efetuarmos os cálculos, entretanto, o preço a pagar é utilizar de cálculos auto-

consistentes. O potencial efetivo V_s é dependente da densidade eletrônica, portanto, fornecemos uma densidade inicial que gera um V_s inicial, o qual é utilizado para resolvermos o problema. Com isso obtemos uma nova densidade eletrônica, que nos dá um novo V_s . Repetimos esse processo até que a densidade utilizada no passo anterior seja suficientemente próxima da densidade obtida no último passo.

Ao aplicarmos os teoremas de Hohenberg-Kohn a esse sistema temos então o funcional da energia

$$E_s[n] = T_s[n] + \int V_s(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.6)$$

Perceba que o funcional relacionado à energia cinética $T[n]$ é relativo ao sistema não interagente e, conseqüentemente, diferente do funcional que se origina de (2.4).

A densidade eletrônica do estado fundamental pode ser encontrada lembrando-se que:

$$n_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.7)$$

Nesse caso, ocupamos os N estados de partículas únicas, ou orbitais, que satisfazem a equação do tipo Schrödinger

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots, \quad (2.8)$$

na qual ε_i são os autovalores. Entretanto, ainda estamos trabalhando com o sistema não interagente, e estamos interessados em um sistema de N elétrons interagentes sob efeito de um potencial V_{ext} . Então, a pergunta que devemos responder é a seguinte: Podemos determinar a forma de V_s de maneira que o sistema não interagente tenha a mesma densidade eletrônica fundamental do sistema interagente sobre influência de V_{ext} ? A estratégia que devemos tomar consiste em solucionar o problema utilizando o sistema auxiliar não interagente, e usar sua densidade em uma expressão para o sistema real.

Primeiramente, devemos reescrever o funcional da energia $E[n]$ do sistema interagente, dado por (2.6), como:

$$E[n] = T_s[n] + \left\{ T[n] - T_s[n] + V[n] - \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right\} \\ + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

$$\equiv T_s[n] + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n]. \quad (2.9)$$

Nesse ponto, subtraímos e somamos o funcional de energias cinética $T_s[n]$ do sistema auxiliar e o termo de Hartree. O termo entre chaves corresponde ao que chamaremos de funcional de troca correlação $E_{xc}[n]$. Então pela equação anterior, vemos que ele é dado por:

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - T_s[n]. \quad (2.10)$$

Com $F_{HK}[n] = \langle \Psi[n] | \mathbf{T} + \mathbf{V} | \Psi[n] \rangle$.

O termo de troca correlação, para os quais ainda não temos uma expressão, representa as interações eletrônicas do sistema real. O ganho com essa abordagem é que podemos utilizar de aproximações para esse termo. Discutiremos algumas delas na seção seguinte.

Segundo o teorema de Hohenberg-Kohn, a densidade n que minimiza o funcional $E[n]$ é a densidade do estado fundamental. Então, ao variarmos a equação em relação a densidade temos:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{ext}(\mathbf{r}) + v_{xc}[n(\mathbf{r})] = 0, \quad (2.11)$$

na qual definimos o potencial de troca-correlação como $v_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$.

Agora, utilizamos o sistema auxiliar e sua equação do tipo Schrödinger para, de maneira similar, mostrar que

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_s(\mathbf{r}) = 0.$$

Por comparação com a equação (2.11), vemos que o potencial efetivo $V_s(\mathbf{r})$ deve satisfazer à equação:

$$V_s(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2.12)$$

Após esse passo podemos, finalmente, implementar a auto-consistência no esquema de Kohn-Sham. Ao retornarmos à equação do tipo Schorödinger obtemos as chamadas equações de Kohn-Sham:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

As funções $\phi_i(\mathbf{r})$ são chamadas de orbitais de Kohn-Sham e não possuem significado físico, porém a densidade eletrônica representa o sistema real.

2.2.2 O funcional de troca-correlação

Como vimos anteriormente, ainda não temos uma representação para o funcional de troca-correlação. Por isso, para resolvermos nosso problema, precisamos efetuar algumas aproximações para esse funcional.

A qualidade da aproximação utilizada é, então, diretamente ligada à qualidade dos resultados de um cálculo DFT. Iremos discutir aqui a aproximação da densidade local (LDA - Local Density Approximation) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA- Generalized Gradient Approximation).

A aproximação da densidade local (LDA) consiste em assumir que a energia de troca-correlação por elétron em um ponto \mathbf{r} do espaço, é igual à energia de troca-correlação por elétron ($\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$) em um gás homogêneo de elétrons de mesma densidade $n(\mathbf{r})$ em \mathbf{r} . Assim temos:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \varepsilon_{xc}[n]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.14)$$

Na aproximação LDA, assumimos que a densidade de nosso sistema (não homogêneo) varia muito lentamente, de modo que possamos aproximá-la localmente como a de um sistema homogêneo.

Da equação anterior, temos que:

$$\frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n]}{\delta n} = \frac{\delta(\varepsilon_{xc}^h[n]n(\mathbf{r}))}{\delta n} \equiv \mu_{xc}^{LDA}.$$

Ao utilizarmos isso na equação de Kohn-Sham temos:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}^{LDA} \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

A energia de troca correlação no gás homogêneo é obtida através de cálculos Monte-Carlo em um volume finito com condições periódicas de contorno e, posteriormente, a energia por elétrons é extrapolada para um volume infinito.

A aproximação GGA consiste em uma melhoria da aproximação prévia. Nela, iremos considerar uma função que depende não só da densidade local $n(\mathbf{r})$, mas também de seu gradiente $\nabla n(\mathbf{r})$. Assim:

$$\varepsilon_{xc}^{GGA} = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.16)$$

A função $f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$ é escolhida através da análise do comportamento da energia de troca-correlação para alguns casos específicos. Uma das parametrizações mais utilizadas é a parametrização Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [7].

2.3 A base de ondas planas (PWs)

Quando trabalhamos com matéria condensada, o teorema de Bloch [8] nos diz que as funções de onda devem ser compostas de um fator de fase e uma parte periódica. Utilizamos esse fato para introduzir a base de ondas planas (PW). Pelo teorema de Bloch, então, teremos que as funções de onda podem ser escritas como:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f_i(\mathbf{r}). \quad (2.17)$$

Ondas planas são soluções para a equação de Schrödinger na presença de um potencial externo constante, ou seja, esse potencial mimetiza bem, apesar de ser uma aproximação, a situação em regiões intersticiais em matéria condensada. Perto do átomo, entretanto, o potencial externo não apresenta esse comportamento, por consequência uma única PW não é mais a solução para a equação de Schrödinger nessa região. Precisamos, então, de uma solução que seja uma combinação linear de PWs.

Podemos, então, expandir a parte periódica da função de onda como uma soma discreta de PWs, na qual os vetores de onda são vetores da rede recíproca do cristal:

$$f_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.18)$$

Com \mathbf{G} definido por $\mathbf{G} \cdot \mathbf{l} = 2\pi m$ para todo \mathbf{l} , sendo que \mathbf{l} é um vetor da rede real, e m um inteiro. Assim, podemos escrever nossa função de onda na seguinte forma:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.19)$$

A princípio, para representar uma função de onda nossa série deve ser infinita. Entretanto, os coeficientes $c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ para ondas planas com baixa energia cinética são normalmente mais relevantes que os coeficientes para energias cinéticas mais altas. Por consequência, podemos truncar nossa série de maneira a considerarmos só

PWs com energias cinéticas menores que uma energia de corte E_{cut} . Isso introduz, portanto, uma base finita.

Como nossa base não mais é infinita, criamos um erro no cálculo das energias. Para reduzir esse erro, podemos aumentar nossa energia de corte, porém esse procedimento aumenta o custo computacional para se resolver o problema. Na implementação de ondas planas é importante, então, definir uma energia de corte tal que os resultados sejam consistentes e o custo computacional não seja extremamente elevado.

O uso de PWs como base traz algumas vantagens e desvantagens. Por não ser uma base localizada, ela representa todas as regiões do espaço com uma mesma precisão. O cálculo das energias e seus derivados, como força e stress, são analíticos e, de certa forma, simples. Além disso, há um único critério para definir a qualidade da base, que é a energia de corte.

Algumas das desvantagens estão relacionadas ao número de ondas planas que necessitamos para descrever um sistema. Em sistemas de baixa dimensionalidade, um grande custo computacional é necessário para descrevermos as camadas de vácuo entre supercélulas. Sistemas onde as funções de onda variam muito rapidamente requerem uma grande quantidade de PWs para descrevê-los e, portanto, devemos utilizar uma energia de corte maior [1].

2.4 Pseudopotenciais (PP)

Nossos cálculos são feitos de maneira numérica, portanto, é importante buscarmos estratégias para reduzir o custo computacional requerido para resolvermos um problema. Uma maneira para reduzirmos o custo computacional da DFT é a utilização dos chamados pseudopotenciais (PP). Ao utilizarmos essa estratégia, substituímos o potencial iônico dos núcleos e dos elétrons de “caroço” dos átomos por um PP atômico, e resolvemos o problema tratando explicitamente só os elétrons de valência. De maneira geral a construção de um PP deve levar em conta alguns fatores [1], ou seja:

- A partir de uma determinada distância do núcleo, chamada raio de corte, as pseudo-funções de onda devem ser idênticas as funções de onda reais para os elétrons de valência. Quanto maior é esse raio de corte, mais suave será a pseudo-função, e, portanto, menor será o número de PWs necessárias para descrevê-la.

- A natureza do PP empregado é de extrema importância. Em nossos cálculos utilizamos basicamente PPs do tipo ultrasoft. Esse tipo de PP não conserva a norma, mas ainda sim apresenta grande transferibilidade, ou seja, o PP gerado para um elemento em um certo ambiente fornece bons resultados ao ser utilizado em um ambiente diferente. Esse tipo de PP foi desenvolvido por Vanderbilt [9] em 1990, e tem como objetivo diminuir o número de PWs utilizadas. Na construção desses PPs, o único requerimento que fazemos é que a derivada logarítmica no raio de corte da pseudo-função e da função de onda real tenha que ser a mesma, nos permitindo, então, fazer com que o raio de corte seja grande, à frente do máximo da função de onda radial. Para grandes raios de corte a derivada das funções de onda é menor, e então, como não precisamos respeitar a conservação da norma, temos funções de onda mais suaves, evitando assim que necessitemos de pseudo-funções de onda com picos proeminentes. A figura (2.1) ilustra um comparativo entre PPs ultrasoft e de norma conservada. Note que por não respeitarmos a conservação da norma temos que desenvolver um esquema para recuperarmos a densidade de carga correta. [1,9]
- Um último fator importante é a consistência do PP com o problema abordado. Ao trabalharmos com átomos pesados geralmente se faz necessário o uso de correções relativísticas, pois os elétrons mais próximos ao núcleo possuem uma velocidade maior. Como um PP substitui os elétrons de caroço por um potencial atômico que age nos elétrons de valência, precisamos levar em conta efeitos relativísticos para descrever completamente nosso sistema.

Nos trabalhos descritos nessa dissertação utilizamos PPs ultrasoft, e PPs que utilizam o método de projeção de ondas aumentadas (PAW) descrito em [10-11]. Todos os PPs que usamos levam em conta efeitos relativísticos, sendo que são classificados como *full*-relativísticos. Esse tipo de PP possui uma grande importância para tratarmos sistemas com forte acoplamento spin-órbita. No caso dos isolantes topológicos, caso não usemos PPs full-relativísticos não podemos descrever corretamente a estrutura de bandas desses compostos, pois os estados de superfície não aparecem [12].

2.5 Efeitos relativísticos e o acoplamento spin-órbita

Falamos na seção anterior que para descrevermos completamente um sistema, devemos utilizar PPs que levem em conta efeitos relativísticos, quando os mesmos são

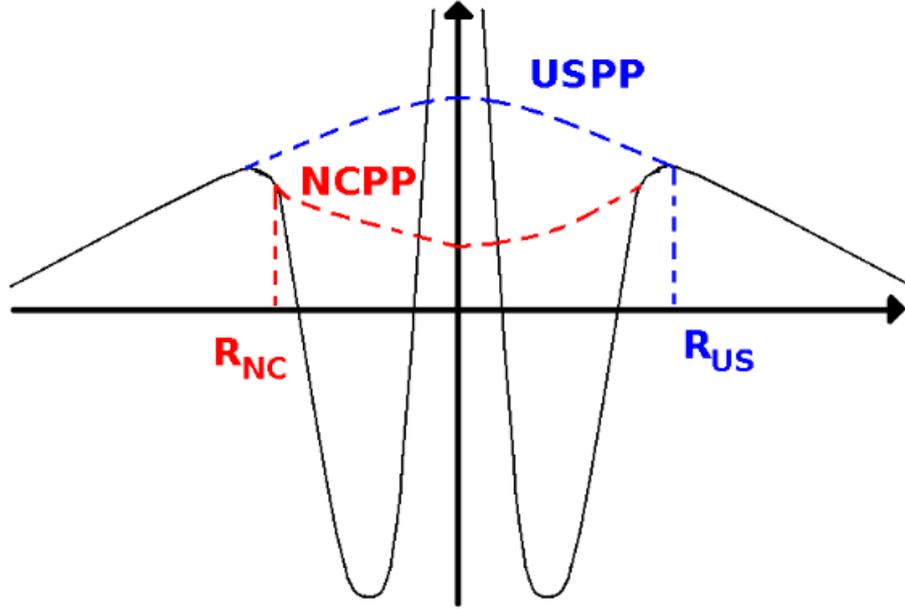


Figura 2.1: PPs ultrasoft (USPP - linha azul) e de norma conservada (NCP - linha vermelha), a linha preta representa o potencial atômico. O PP do tipo ultrasoft possui um raio de corte maior que o PP de norma conservada; $R_{us} > R_{nc}$ [17].

relevantes [14]. Quando consideramos esses efeitos, os estados eletrônicos passam a ser descritos por spinores; o acoplamento spin-órbita quebra a degenerescência de estados, que em uma análise não-relativística, são degenerados; e em sistemas magnéticos os estados eletrônicos e a energia dependem da direção da magnetização em relação a posição dos íons.

Um aspecto importante que reforçamos durante todo o texto foi a importância do acoplamento spin-órbita no aparecimento dos estados de superfície em isolantes topológicos. Entretanto, primeiramente fizemos apenas uma análise da relevância desse efeito nesses materiais. Agora iremos dissertar sobre como devemos proceder para levar efeitos relativísticos, como o acoplamento spin-órbita, em consideração em cálculos de estrutura eletrônica.

O ponto de partida para a descrição relativística de um sistema de uma partícula é a equação de Dirac:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = (c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2) \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (2.20)$$

na qual c é a velocidade da luz, m é a massa do elétron e α e β são matrizes 4×4 . As formas dessa matrizes não são únicas. Em termos das matrizes de Pauli podemos escrevê-las como:

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix}. \quad (2.21)$$

A solução para a equação de Dirac é dada por spinores com quatro componentes:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_2(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_3(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_4(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Psi_A(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_B(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}. \quad (2.22)$$

Com $\Psi_A(\mathbf{r}, t)$ e $\Psi_B(\mathbf{r}, t)$ sendo spinores de duas componentes.

Nesse ponto, já que temos nossos dois spinores, iremos voltar nossa atenção à nossa variável fundamental quando trabalhamos com a DFT. Podemos trabalhar com a teoria, ou seja, voltando novamente ao formalismo de Kohn Sham, utilizando a matriz densidade $n^{\sigma, \sigma'}(\mathbf{r})$ de um sistema eletrônico auxiliar, que é uma matriz 2×2 , e que é idêntica à densidade do sistema real. A matriz densidade, escrita em termos dos spinores de duas componentes do sistema, é dada por:

$$n^{\sigma, \sigma'}(\mathbf{r}) = \sum_i \Psi_i^*(\mathbf{r}, \sigma) \Psi_i(\mathbf{r}, \sigma'). \quad (2.23)$$

Até este ponto não mencionamos ainda a utilização de PPs, portanto ainda estamos trabalhando com as funções de onda para todos os elétrons. O formalismo PAW [13] nos permite escrever os spinores de duas componentes para todos os elétrons, que denotaremos aqui por $|\tilde{\Psi}_{\mathbf{k},v}^{\sigma, AE}\rangle$, em termos de um spinor de duas componentes $|\tilde{\Psi}_{\mathbf{k},v}^{\sigma, PS}\rangle$, que representa as pseudo funções de onda (O termo *AE* indica que estamos tratando todos os elétrons (*all-electron*), e *PS* com o termo que representa as pseudofunções de onda). Temos então que:

$$|\tilde{\Psi}_{\mathbf{k},v}^{\sigma, AE}\rangle = |\tilde{\Psi}_{\mathbf{k},v}^{\sigma, PS}\rangle + \sum_I \sum_{\tau, l, j, m_j} [|\Phi_{\tau, l, j}^{I, AE} \tilde{\mathbf{Y}}_{I, j, m_j}^{\sigma, I}\rangle - |\Phi_{\tau, l, j}^{I, PS} \tilde{\mathbf{Y}}_{I, j, m_j}^{\sigma, I}\rangle] \sum_{\sigma_1} \langle \tilde{\mathbf{Y}}_{I, j, m_j}^{\sigma_1, I} \beta_{\tau, l, j}^I | \tilde{\Psi}_{\mathbf{k},v}^{\sigma_1, PS}\rangle, \quad (2.24)$$

sendo que \mathbf{Y} representa funções chamadas spin-ângulo, Φ as componentes radiais das funções de onda, e β representa a componente radial de funções projetoras associadas a implementação de PPs. Para uma descrição detalhada das passagens, e de todas as quantidades dessa seção, sugerimos a leitura das referências [13-15]. Nossa intenção é apenas mostrar que, ao relacionarmos os spinores *AE* e *PS*, podemos agora obter nossa matriz densidade que seja operacional em cálculos de estrutura

eletrônica, e que é consistente com a utilização de PPs.

2.6 O pacote computacional

Para realizar nossos cálculos, utilizamos o pacote computacional QUANTUM ESPRESSO [16]. Esse programa implementa a DFT utilizando a base de ondas planas e PPs para determinar as propriedades eletrônicas de materiais. O site do programa disponibiliza uma grande variedade de PPs de diversas naturezas. O software é gratuito e possui várias extensões que podem ser baixadas (em qe-forge.org) a fim de simular sistemas e propriedades de diferentes naturezas (sistemas fortemente correlacionados, estados excitados, espectroscopias, e etc...). Em cada trabalho que iremos apresentar, explicitamos os PPs utilizados.

2.7 Referências bibliográficas

- [1] J. Kohanoff (2006), *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules* (Editora Cambridge)
- [2] M. Born e J. R. Oppenheimer (1927), *Ann. d. Physik* 84, 457-484
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn (1964), *Phys. Rev.* 136, B864
- [4] W. Kohn, L. J. Sham (1965), *Phys. Rev.* 140, A1133
- [5] P. L. Taylor (2002), *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics* (Editora Cambridge)
- [6] R. Martin (2008), *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Editora Cambridge)
- [7] J. P. Perdew, K. Burke, e M. Ernzerhof (1996), *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868
- [8] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Ailan, T. A. Arias e J. D. Joannopoulos (1992), *Rev. Mod. Phys.* 64, 1046
- [9] D. Vanderbilt (1990), *Phys. Rev. B.* 43, 7892-7895
- [10] P. Blöchl (1994), *Phys. Rev. B.* 50, 17953-17979
- [11] G. Kresse, e D. Joubert (1999). *Phys. Rev. B.* 59, 1758-1775
- [12] O.V. Yazyev, J. E. Moore, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* 105, 266806
- [13] A. dal Corso, e A. M. Conte (2005), *Phys. Rev. B.* 71, 115106
- [14] A. dal Corso , *Introduction to noncollinear magnetism and spin-orbit coupling in QUANTUM-ESPRESSO* (notas do autor)
- [15] A. dal Corso, *Modern pseudopotentials: an introduction* (notas do autor)

[16] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, *J.Phys.:Condens.Matter* 21, 395502 (2009), <http://arxiv.org/abs/0906.2569>

[17] Estudos teóricos das propriedades estruturais de superfícies e nanopartículas metálicas. (2010) Tese de doutorado do aluno Fábio Ribeiro Negreiros - UFMG

Capítulo 3

Resultados

3.1 Introdução

Além do rico aspecto teórico, os isolantes topológicos têm levantado uma série de questões experimentais muito interessantes. Algumas delas surgem do estudo da interação da superfície do isolante topológico com outros materiais. Nesse contexto, a técnica ARPES tem sido extensivamente empregada na descrição da coexistência dos férmions de Dirac com outros estados.

Os primeiros trabalhos que utilizaram essa técnica no estudo de isolantes topológicos foram voltados para o estudo do sistema $Bi_{1-x}Se_x$, posteriormente, foram investigados os compostos Bi_2Te_3 e Bi_2Se_3 [1-4] que são os nossos sistemas de interesse. Esses dois materiais, como visto no capítulo 1, possuem uma mesma estrutura, sendo que a célula unitária convencional, de simetria hexagonal, é formada pelo empilhamento de 3QLs. Os parâmetros de rede são de $a = 4.14 \text{ \AA}$ e $c = 28.70 \text{ \AA}$, para o Bi_2Se_3 e de $a = 4.38 \text{ \AA}$ e $c = 30.49 \text{ \AA}$ para o Bi_2Te_3 .

Inicialmente, era importante estudar a estrutura de bandas desses compostos para verificar a existência dos estados de superfície previstos teoricamente. Apesar de observado o cruzamento de bandas no ponto requerido pela simetria IT, notou-se que o nível de Fermi não passa por esse ponto. Esse fato nos leva a dizer que os compostos Bi_2Te_3 e Bi_2Se_3 são protótipos de isolantes topológicos. Modificações, como dopagens, capazes de transformar esses materiais em isolantes topológicos intrínsecos, ou seja, com o nível de Fermi passando pelo ponto invariante à simetria IT, tem sido objeto de estudo de diversos grupos experimentais [5]. Nesse capítulo, assim como fizemos previamente, iremos nos referir aos compostos Bi_2Te_3 e Bi_2Se_3 como isolantes topológicos, não entrando na discussão citada.

Um outro estudo bem interessante feito com a técnica ARPES está ligado ao

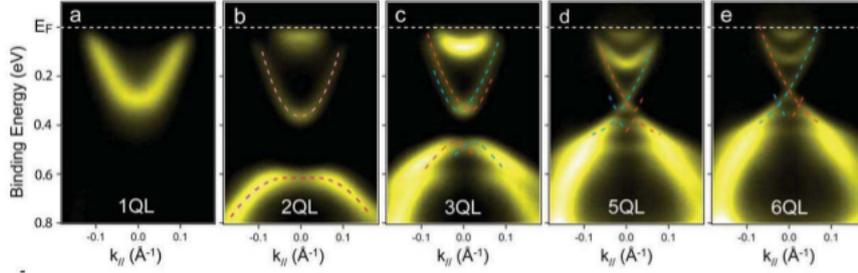


Figura 3.1: Mudanças na estrutura de bandas ao variarmos o número de QLs no composto Bi_2Se_3 . [1]

comportamento dos estados eletrônicos em função da espessura de um filme do composto Bi_2Se_3 . Primeiramente, com apenas uma QL, os estados de superfície não são observados, e somente ao adicionarmos mais 4 QLs podemos observar o cruzamento de bandas [1]. Esse fato é ilustrado na figura (3.1). Podemos entender isso se pensarmos que esse sistema se comporta como os poços de Hg/Te . Ao adicionarmos QLs é como se a interação de acoplamento spin-órbita estivesse se tornando cada vez mais relevante, até o ponto em que ela gera o aparecimento dos estados de superfície. Essa interpretação é ainda debatida mas se mostra uma das mais aceitáveis. Essa dependência da estrutura eletrônica com o número de QLs também nos será importante na discussão do tratamento dos nossos sistemas de interesse através do formalismo DFT.

Além das mudanças das propriedades eletrônicas devidas às modificações da composição e estruturais, recentemente observou-se uma dependência temporal da estrutura de bandas do Bi_2Se_3 . O composto, após clivado em ultra-alto vácuo, é analisado por medidas ARPES para mapear a estrutura eletrônica em função do tempo. A figura (3.2) mostra a sequência de resultados obtidos.

A parte à esquerda, em azul, representa o mapeamento dos estados eletrônicos logo após a clivagem; a parte (b) em laranja, à direita, faz o mesmo depois de passadas algumas horas. Fica nítido o aparecimento de um anel no fundo da banda de condução (veja por exemplo o resultado para $E_b = 0.2 eV$), que representa uma nova banda parabólica nessa faixa de energia.

Ainda a respeito da modificação e caracterização da superfície de isolantes topológicos, uma possibilidade interessante decorre do fato de que o composto Bi_2Te_3 , o Bi_2Se_3 e o bismuto serem materiais dispostos em camadas e que possuem constantes de rede similares. Será então possível o crescimento, ou aparecimento, de uma camada ultrafina - uma bicamada, por exemplo - de bismuto sobre a superfí-

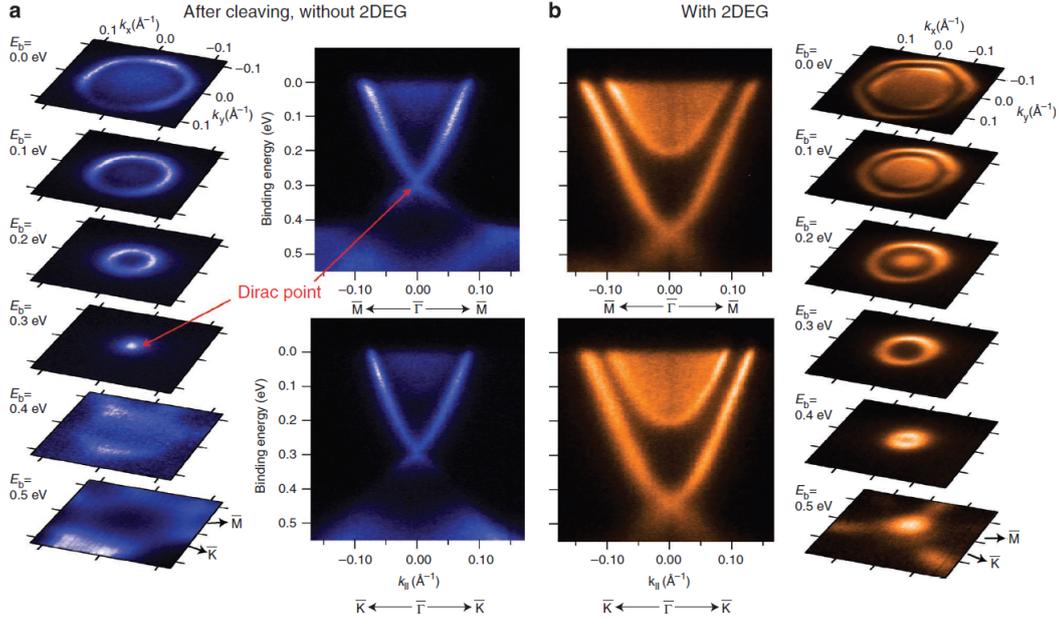


Figura 3.2: Medidas ARPES para o Bi_2Se_3 , (a), em azul, após a clivagem, e (b), em laranja, após algumas horas. Em (b) pode se perceber o aparecimento de estados adicionais, mostrando, assim, que a estrutura de bandas depende do tempo.[2]

cie do Bi_2Te_3 , ou do Bi_2Se_3 ? Recentemente um trabalho propôs o aparecimento de uma bicamada de bismuto sobre o Bi_2Se_3 após clivagem [7]. Esse trabalho se mostrou inconclusivo em relação a qual mecanismo seria responsável pelo aparecimento dessa bicamada observada, já que a difusão de átomos de bismuto e uma degradação espontânea da amostra são improváveis. Portanto encontramos algumas questões pertinentes: Qual é a terminação do composto após a clivagem? Podemos induzir o aparecimento de uma bicamada nesses dois isolantes topológicos através de algum tratamento diferenciado nas amostras?

Vale lembrar que uma bicamada de bismuto é um material 2D cuja obtenção experimental esbarra na dificuldade de o Bi estabilizar-se na estrutura “black phosphorus” [6], e não na romboédrica, para camadas de espessura atômica. Um outro trabalho [6] relacionado com a bicamada de bismuto, porém agora no composto Bi_2Te_3 , mostra que a bicamada crescida sobre a superfície se estabiliza na estrutura romboédrica, mostrando que é possível o crescimento epitaxial. Após esse procedimento, foram feitas medidas ARPES, que mostraram que a bicamada de bismuto modifica a estrutura do composto, levando ao aparecimento de níveis adicionais cruzando o nível de Fermi, como pode ser visto na figura (3.3). Porém, o cone de Dirac é preservado, mostrando, então, que esses estados são robustos.

Os trabalhos que descreveremos nessa dissertação são relacionados principal-

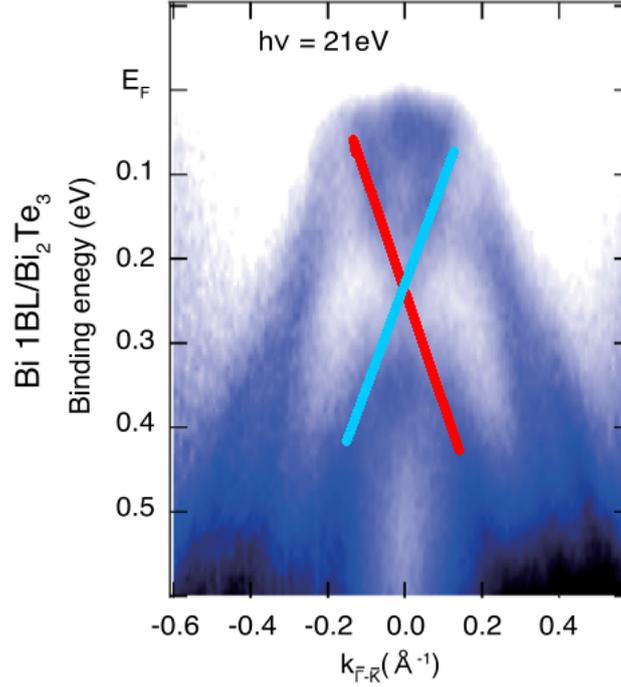


Figura 3.3: Estrutura de bandas para a bicamada de Bi sobre o Bi_2Te_3 na direção $\Gamma - \bar{K}$, obtida por medidas de ARPES. [6]

mente às questões ligadas ao aparecimento de uma camada de bismuto sobre o composto Bi_2Te_3 e ao aparecimento dos estados de volume adicionais presentes no composto Bi_2Se_3 .

No primeiro trabalho que será discutido, mostraremos como uma análise DFT em conjunto com experimentos de STM e CTR (X-ray Crystal Truncation Rod) [8] nos fornecem um mecanismo capaz de induzir o aparecimento de uma bicamada de bismuto sobre o composto Bi_2Te_3 . Em nossa análise teórica, discutiremos principalmente a estabilidade de diferentes terminações e as diferenças entre as estruturas de bandas das mesmas.

O segundo trabalho se relaciona com o aparecimento do estado adicional parabólico na estrutura de bandas do Bi_2Se_3 . Uma das hipóteses levantadas para o aparecimento desses estados é uma reconstrução estrutural, mais precisamente uma expansão significativa do gap de van der Waals entre a primeira e a segunda QL. Utilizamos a DFT para fazer uma otimização estrutural do material para comparar com as distâncias obtidas por experimentos LEED.

3.2 Modelo teórico

Nesta seção, iremos discutir o modelo teórico utilizado para descrevermos nossos dois sistemas de interesse.

Um ponto de partida para montarmos a entrada de nossos cálculos é a estrutura dos materiais. Como vimos anteriormente, tanto o Bi_2Te_3 quanto o Bi_2Se_3 possuem uma célula unitária convencional hexagonal formada pelo empilhamento de 3QLs. O pacote computacional utilizado tem em sua implementação ferramentas para lidar com diversas simetrias, portanto, para representar essa célula unitária fornecemos as coordenadas atômicas dos átomos e a simetria do cristal. Fornecemos também os parâmetros de rede para os diferentes materiais. No caso, necessitamos fazer uma otimização desses parâmetros de maneira que a nossa energia total seja mínima para um certo valor, que será o utilizado nos cálculos. Nem sempre o valor experimental é o que nos fornece a menor energia, então esse passo é bem importante, sendo que em nosso caso o valor otimizado para o Bi_2Se_3 foi de $a=7.7$ Bohr, e de $a=8.05$ Bohr para o Bi_2Te_3 . Como nossos sistemas são superfícies e utilizamos simetrias para descrever um sistema real, precisamos utilizar um parâmetro c , tal que não ocorram interações entre diferentes imagens. Utilizamos, portanto, uma distância de vácuo de aproximadamente 12 \AA .

Após fornecermos a estrutura dos materiais é importante realizarmos alguns testes para que nossos cálculos representem bem o sistema real. Como dissemos no capítulo 2, trabalhamos com pseudopotenciais. A escolha de um bom PP é de extrema importância para obtermos bons resultados. Vamos agora descrever os PPs que utilizamos em nossas simulações. Para o composto Bi_2Te_3 utilizamos os PPs Bi.rel-pbe-dn-rrkjus.UPF e Te.rel-pbe-dn-rrkjus.UPF. Normalmente as siglas no nome do PP representam as correções utilizadas, por exemplo a sigla “rel” nos diz que estamos utilizando correções relativísticas, e a sigla “pbe” nos diz que estamos utilizando a aproximação GGA com a parametrização PBE para o termo de troca-correlação. As outras siglas estão ligadas com outras parametrizações do programa, sendo que a última, “rrkjus”, nos informa que o PP é do tipo ultrasoft. Para o sistema Bi_2Se_3 , utilizamos os PPs Bi.rel-pbe-dn-kjpaw.UPF e Se.rel-pbe-n-kjpaw.UPF, que similarmente ao caso anterior possuem correções relativísticas. A diferença principal é que nesse caso eles são do tipo PAW, como indicado na sigla “kjpaw”. O significado de diversas siglas é encontrado facilmente na documentação do pacote QUANTUM ESPRESSO [9]. A utilização de correções relativísticas é importante pois sem elas não levamos em conta o acoplamento spin-órbita, não observando, assim, os estados de superfície. Em resumo, temos que utilizar PPs que descrevam bem a natureza

do material real.

Em um aspecto mais técnico, um dos primeiros passos a ser feito foi um processo de otimização da energia de corte utilizada. Variamos seu valor e percebemos que acima de $35 Ry$ a energia total não variava significativamente. Adotamos, então, esse valor como nossa energia de corte para os sistemas Bi_2Se_3 e Bi_2Te_3 .

Com isso, partimos para a simulação da estrutura de bandas dos materiais, escolhendo o caminho $M - \Gamma - K$ na BZ. Como dito na introdução desse capítulo, foi observado que experimentalmente os estados de superfície só aparecem quando o composto Bi_2Se_3 possui 5QLs. Esse fato também foi observado teoricamente. Como parte complementar de nossos testes, reproduzimos esse resultado da literatura [10], e passamos a adotar uma estrutura que possui no mínimo 5QLs para representarmos corretamente os estados de superfície presentes nos dois compostos. A figura (3.4) mostra a dependência da estrutura de bandas com o número de QLs discutida na literatura [10].

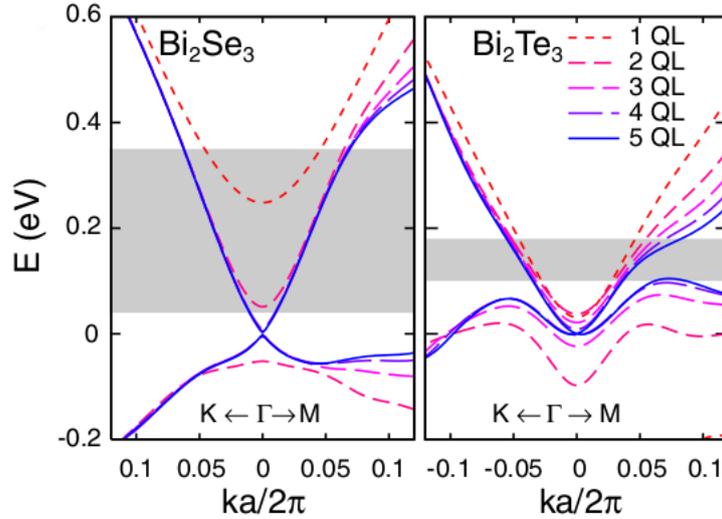


Figura 3.4: Dependência da estrutura de bandas dos compostos Bi_2Se_3 e Bi_2Te_3 com o número de QLs. Em azul estão as curvas que descrevem corretamente os estados de superfície para os dois compostos [10].

A diferença principal entre os cálculos para cada sistema é que nos cálculos relativos ao sistema Bi_2Te_3 focamos nas propriedades eletrônicas para diferentes terminações para o composto, assim como na energia de formação para cada uma delas. O nosso interesse no composto Bi_2Se_3 se relaciona com sua estrutura de superfície, buscando ver como as distâncias entre camadas e principalmente o gap de van der Waals varia em relação às distâncias de volume. A seguir iremos apresentar nossos resultados e compará-los com resultados experimentais obtidos por nossos

colaboradores.

3.3 Resultados

Iremos iniciar a discussão dos resultados pelo sistema Bi_2Te_3 . Esse trabalho foi feito em colaboração com o grupo do professor Rogério Paniago da Universidade Federal de Minas Gerais e gerou uma publicação na revista Nano Letters [11].

Nesse trabalho, através de um estudo teórico e experimental, buscamos entender o mecanismo por trás do aparecimento de uma bicamada de bismuto no Bi_2Te_3 . O diferencial desse trabalho em relação a outros presentes na literatura é que o aparecimento da bicamada foi induzido por um tratamento térmico na amostra.

Primeiramente, algumas dúvidas apareceram após a análise experimental. Por imagens STM, mostradas na figura (3.5), era possível verificar a existência de uma bicamada, mas ainda não era possível determinar sua natureza. A técnica CTR foi utilizada para selecionar as terminações mais prováveis. Apenas com esses dados experimentais não é possível afirmarmos categoricamente qual é a terminação da amostra. É nesse ponto que os nossos cálculos DFT se fizeram importantes.

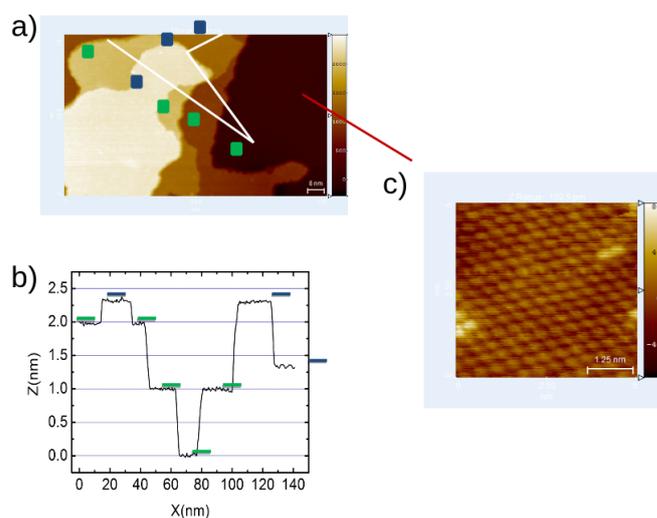


Figura 3.5: Imagens STM do composto Bi_2Te_3 . (a) imagens de baixa resolução, sendo que os pontos verdes indicam a estrutura bulk terminated, e os pontos azuis a terminação relativa à presença de bicamadas. (b) Perfil das alturas ao longo dos terraços. (c) Imagens STM de alta-resolução mostrando a estrutura hexagonal do composto. [11]

Começamos com vários testes de convergência e com uma otimização estrutural

do nosso cristal. Após essa etapa, obtivemos a estrutura de bandas para o Bi_2Te_3 composto por 5QLs para nos assegurarmos que os estados de superfície foram descritos corretamente. Podemos observar na estrutura de bandas a presença do ponto invariante à simetria IT no ponto Γ , e um único cone de Dirac. Percebemos que a energia de Fermi “corta” parte do cone de Dirac, situação essa que é presente em estruturas de bandas obtidas experimentalmente utilizando a técnica ARPES. Portanto, podemos agora introduzir os novos elementos em nosso problema, que nesse caso foram as bicamadas de bismuto e uma bicamada de $TeBi$. A figura ilustra (3.6) como montamos a estrutura para cada um dos casos estudados.

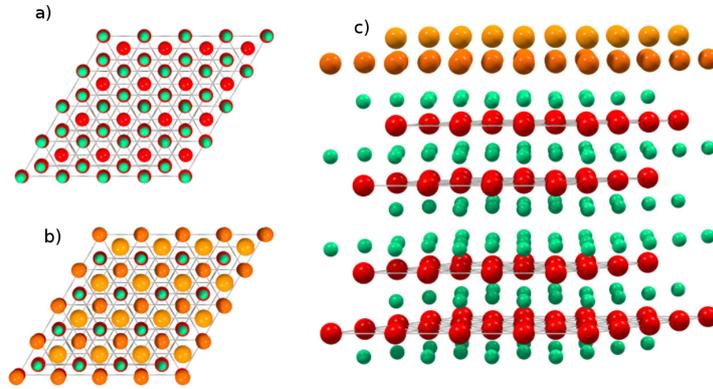


Figura 3.6: Estrutura da bicamada no topo do composto Bi_2Te_3 . (a) Visão superior da estrutura bulk-terminated do Bi_2Te_3 . (b) Visão superior da bicamada sobre o Bi_2Te_3 . (c) Visão lateral da bicamada sobre o Bi_2Te_3 . Esferas verdes: átomos de telúrio. Esferas vermelhas: átomos de bismuto do volume. Esferas laranjas: átomos de Bi , ou de Te da segunda camada. Esferas amarelas: átomos de Bi da primeira camada. [11]

Para investigar essas duas terminações distintas adicionamos ao topo das 5QLs as bicamadas e, assim como feito anteriormente, fizemos uma otimização estrutural das geometrias. Primeiramente, vamos comentar sobre o sistema $Bi_2Te_3 : TeBi$. A estrutura de bandas desse sistema apresenta vários estados cruzando o nível de Fermi. Sendo assim, suas propriedades eletrônicas diferem muito das propriedades de um isolante topológico. Esses níveis conferem a esse material uma natureza condutora.

Nosso segundo caso, a bicamada de bismuto, apresenta uma estrutura de bandas com propriedades bem diferentes dos casos anteriores. Ela apresenta um ponto de Dirac bem nítido na faixa de $E \sim -0.23 eV$, e uma banda adicional cruzando o nível de Fermi. Tal banda possui uma forma semelhante à letra M, chamado de estado

M, e é presente também no Bi_2Te_3 e no Bi_2Se_3 . Entretanto, nesses compostos sua natureza não é tão acentuada como observado no sistema $Bi_2Te_3 : Bi_2$. Essa estrutura de bandas está em acordo com a observada experimentalmente [6].

As curvas de dispersão para as três diferentes terminações se encontram na figura (3.6). Graças às diferenças na estrutura de bandas dessas terminações é possível utilizar a técnica ARPES para verificar a presença, ou não, da formação de uma bicamada.

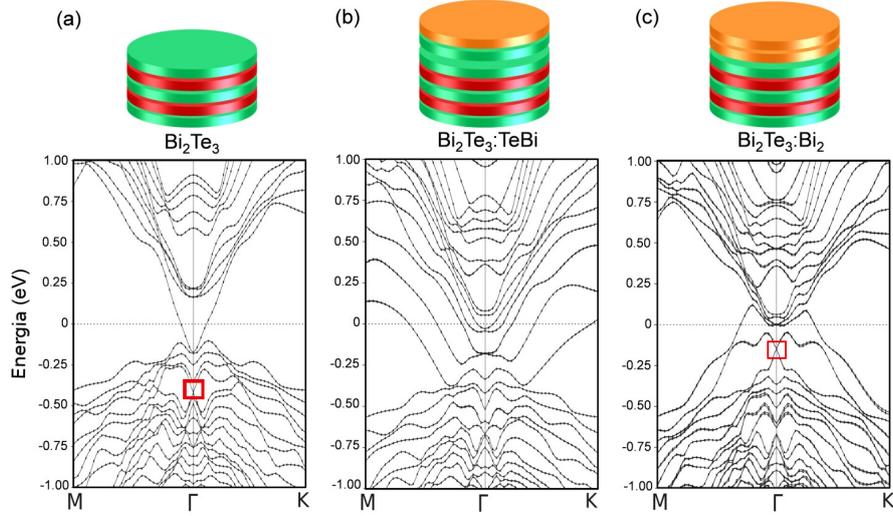


Figura 3.7: Estrutura de bandas dos sistemas (a) Bi_2Te_3 , (b) $Bi_2Te_3 : TeBi$ e (c) $Bi_2Te_3 : Bi_2$. É importante perceber o aparecimento de níveis adicionais que passam pelo nível de Fermi nos casos (b) e (c).

Após estudarmos as propriedades eletrônicas das três diferentes terminações, fez-se necessário uma análise da energia de formação. Esse tipo de análise busca nos dar indícios de qual terminação é a mais provável, sendo que a escolha dos potenciais químicos é de certa forma arbitrária. A energia de formação foi definida como:

$$E_f = E_T - \mu_{Bi}n_{Bi} - \mu_{Te}n_{Te}, \quad (3.1)$$

na qual E_T é a energia total da configuração estudada, μ_{Bi} e μ_{Te} são os potenciais químicos do Bi e do Te , respectivamente, e n_{Bi} e n_{Te} são os números de átomos de Bi e Te , respectivamente. Em nosso caso tentamos mimetizar o ambiente químico do experimento, de maneira que o sistema possua um excesso de átomos de Bi . Considerando essa configuração, obtivemos o potencial químico do Bi através de um cálculo atômico, e utilizamos a equação de equilíbrio termodinâmico $\mu_{Bi_2Te_3} = 2\mu_{bi} + 3\mu_{Te}$ para obter o potencial químico do Te . Nossos cálculos indicam uma

energia de formação negativa (-3.74 eV) para a configuração da bicamada de bismuto. Esse valor é bem menor que os obtidos para as demais energias de formação: -0.05 eV e 1.97 eV para a terminação convencional e para a bicamada $TeBi$, respectivamente. Isso nos indica que uma bicamada de bismuto pode ser estável sobre o Bi_2Te_3 nos levando a concluir que a bicamada encontrada experimentalmente pode possuir essa natureza.

Iremos agora discutir nossos resultados para o sistema Bi_2Se_3 . Esse análise foi feita em colaboração com o grupo dos professores Vagner Eustáquio e Edmar Soares da Universidade Federal de Minas Gerais e com o grupo do professor Phillip Hofmann da Universidade de Aarhus , e resultou na publicação de um artigo na revista Physical Review B [12].

Nesse trabalho, diferentemente do descrito anteriormente, a amostra não sofreu tratamento térmico. O objetivo de nossos cálculos é dar suporte ao experimento LEED que faz parte dessa análise conjunta para descobrirmos se uma reconstrução na superfície, mais especificamente um aumento significativo do gap de van der Waals, ocorre. Essa hipótese pode explicar o aparecimento dos estados parabólicos adicionais visto em medidas ARPES.

Após os testes de convergência descritos na seção anterior, fizemos uma otimização estrutural de forma a obter uma componente de força menor que $0.001 Ry/Bohr$ em qualquer átomo. Esse procedimento nos leva à obtenção das distâncias entre camadas, apresentadas na figura (3.7) .

Distância entre camadas	Bulk - exp (Angstrom)	LEED (Angstrom)	Bulk - teórico (Angstrom)	DFT (Angstrom)	Relaxação
Se1 - Bi	1.62	1.56	1.59	1.58	↓
Bi - Se2	1.95	1.96	1.93	1.94	↑
Se2 - Bi	1.95	2.01	1.92	1.93	↑
Bi - Se1	1.62	1.53	1.60	1.59	↓
Se1 - Se1 (gap de van der Waals)	2.42	2.51	2.29	2.31	↑

↑ Expansão ↓ Contração

Figura 3.8: Distâncias entre camadas obtidas por LEED e cálculos DFT.

A figura apresenta os resultados obtidos por LEED e por DFT, sendo que partimos de distâncias de volume diferentes pois, como dissemos anteriormente, nem sempre as distâncias experimentais nos fornecem a configuração de menor energia

para os cálculos teóricos. Tanto no experimento quanto em nossas simulações temos uma mesma tendência para as relaxações. Realmente, o gap de van der Waals sofre uma expansão, porém ela não é significativa a ponto de gerar o aparecimento dos estados adicionais de volume na estrutura de bandas do material. Para que isso ocorresse, essa expansão deveria ser da ordem de 20% do valor de volume [5], o que não é verificado.

Após a análise estrutural, calculamos a estrutura de bandas para o Bi_2Se_3 para verificar a validade do nosso modelo teórico e provar a ausência do estado parabólico adicional após a otimização estrutural. Podemos observar na figura (3.9) a presença do cone de Dirac único como requerido, a ausência do estado parabólico de volume, e novamente verificamos que o nível de Fermi não passa pelo ponto invariante pela simetria IT, como observado na literatura.

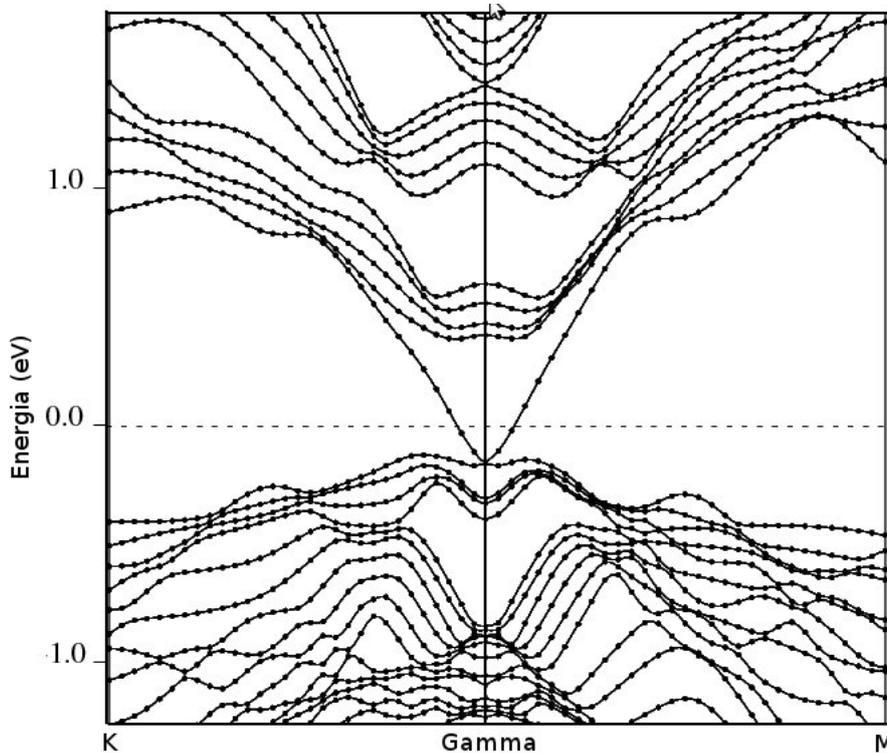


Figura 3.9: Estrutura de bandas calculada do composto Bi_2Se_3 .

Com essa análise podemos concluir que uma reconstrução na superfície não é o mecanismo que leva ao aparecimento dos estados que aparecem na estrutura do Bi_2Se_3 após algumas horas. Uma outra hipótese que pode ser estudada futuramente é a ligada à adsorção de moléculas na superfície do composto. Investigar essa hipótese utilizando a implementação usada nos trabalhos descritos nesse capítulo é inviável se levarmos em conta nossos recursos computacionais, porém a utilização

de uma implementação que trabalhe com uma base localizada pode contornar esse problema e ajudar a entender melhor a evolução temporal da estrutura de bandas do Bi_2Se_3 .

Para quem deseja entender com detalhes os procedimentos experimentais relativos a esses dois resultados basta consultar as referências relativas aos dois trabalhos [11,12].

3.4 Referências bibliográficas

[1] Zhang G., H. Qin, J. Teng, J. Guo, Q. Guo, X. Dai, Z. Fang, e K. Wu (2009a), *Appl. Phys. Lett.*, 95, 053114.

[2] Zhang H., C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, e S.-C. Zhang (2009b), *Nature Phys.*, 5, 438.

[3] Zhang H., C.-X. Liu, X.-L. Qi, X.-Y. Deng, X. Dai, S.-C. Zhang, e Z. Fang (2009c), *Phys. Rev B*, 80, 085307.

[4] Zhang L. B., K. Chang, X. C. Xie, H. Buhmann, e L. W. Molenkamp (2009d), e-print arXiv:0912.3327.

[5] P. Hofmann, e-print <http://arxiv.org/abs/1210.2672>

[5] M. Bianchi, D. Guan, S. Bao, J. Mi, B. B. Iversen, P. D.C. King e P. Hofmann (2010), *Nat. Comm.*, 1, 128.

[6] T. Hirahara, G. Bihlmayer, Y. Sakamoto, M. Yamada, H. Miyazaki, S. Kimura, S. Bügel, and S. Hasegawa (2011), *Phys. Rev. Lett.*, 107, 166801.

[7] X. He, W. Zhou, Z. Y. Wang, Y. N. Zhang, J. Shi, R. Q. Wu, and J. A. Yarmoff (2013), *Phys. Rev. Lett.*, 110, 156101.

[8] I. K. Robinson (1986), *Phys. Rev. B*, 33, 6.

[9] www.quantum-espresso.org, todos os PP utilizados podem ser encontrados nesse endereço

[10] O.V. Yazyev, J. E. Moore, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* 105, 266806

[11] P. M. Coelho, G. A. S. Ribeiro, A. Malachias, V. Pimentel, W. S. Silva, D. D. dos Reis, M. S. C. Mazzoni; R. Magalhães-Paniago (2013), *Nano Letters*, 13, 4521

[12] D. D. dos Reis, L. Barreto, M. Bianchi, G. A. S. Ribeiro, E. A. Soares, W. S. e Silva, V. E. de Carvalho, J. Rawle, M. Hoesch, C. Nicklin, W. P. Fernandes, J. Mi, B. B. Iversen, and P. Hofmann (2013), *Phys. Rev. B*, 88, 041404.

Capítulo 4

Conclusões

Nesta dissertação, buscamos investigar utilizando a DFT os isolantes topológicos Bi_2Te_3 e Bi_2Se_3 . No primeiro estudo, nossos cálculos sugeriram que é possível o aparecimento de uma bicamada de bismuto sobre o Bi_2Te_3 . Simulamos as estruturas de bandas para diferentes terminações, e verificamos que nossos resultados estão de acordo com medidas ARPES encontradas na literatura. Esse estudo gerou uma publicação na revista *Nano Letters*, em conjunto com o grupo experimental do Prof. Rogério Paniago, na qual é proposto um procedimento para induzir o aparecimento de uma bicamada de bismuto sobre o Bi_2Te_3 através de um tratamento térmico. Esse tipo de mecanismo pode ser utilizado futuramente no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos.

O segundo trabalho consistiu na análise da estrutura do composto Bi_2Se_3 em colaboração com os professores Vagner Eustáquio e Edmar Soares, do grupo de superfícies do departamento de Física da UFMG. Nossos cálculos, em conjunto com experimentos LEED, mostraram que o sistema não sofre uma reconstrução significativa em sua superfície que altere a estrutura de bandas do material, não levando, assim, ao aparecimento de uma banda adicional parabólica no fundo da banda de condução. Essa questão ainda está em debate e a hipótese mais provável para o aparecimento desses estados adicionais é a adsorção de alguma molécula na superfície do composto. Esse trabalho gerou uma publicação na revista *Physical Review B*.

Buscamos, também, fazer uma introdução à teoria dos isolantes topológicos, tentando elucidar os efeitos por trás do aparecimento dos estados de superfície presentes na estrutura de bandas desses materiais. Dissertamos sobre o efeito spin-Hall quântico, sobre a importância do acoplamento spin-órbita em nosso sistema de interesse, e comentamos, brevemente, como o acoplamento é levado em conta em cálculos por

primeiros princípios.

Enfim, esperamos que esse trabalho seja de utilidade para quem tenha interesse em aprender um pouco sobre isolantes topológicos, e que os trabalhos aqui descritos possam ser de utilidade em futuras aplicações tecnológicas. Particularmente, como isolantes topológicos possuem propriedades dependentes do spin, possuem grande potencial para serem aplicados em spintrônica.