

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS EM
ISOLANTES TOPOLÓGICOS: HgTe/CdTe**

TESE DE DOUTORADO

Jonas Anversa

Santa Maria, RS, Brasil

2014

PPGFIS/UFSM, RS

ANVERSA, Jonas

Doutor

2014

CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS EM ISOLANTES TOPOLÓGICOS: HgTe/CdTe

Jonas Anversa

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada Teórica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Física.**

Orientador: Prof. Paulo Cesar Piquini

Santa Maria, RS, Brasil

2014

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Anversa, Jonas
Cálculos de Primeiros Princípios em Isolantes
Topológicos: HgTe/CdTe / Jonas Anversa.-2014.
130 p.; 30cm

Orientador: Paulo Cesar Piquini
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Física, RS, 2014

1. Teoria do Funcional da Densidade 2. Isolantes
Topológicos I. Piquini, Paulo Cesar II. Título.

©2014

Todos os direitos autorais reservados a Jonas Anversa. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

End. Eletr.: jonas.anv@gmail.com

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS EM ISOLANTES
TOPOLÓGICOS: HgTe/CdTe**

elaborada por
Jonas Anversa

como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:


Paulo Cesar Piquini, Dr.
(Presidente/orientador)


Adalberto Fazzio, Dr. (USP)


Rogério José Baierle, Dr. (UFSM)


Gustavo Martini Dalpjan, Dr. (UFABC)


Lúcio Strazzabosco Dorneles, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 15 de dezembro de 2014.

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, gostaria de agradecer a Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e ao Programa de Pós-Graduação em Física, pela oportunidade de realizar os meus estudos e este trabalho.

Agradecimento especial ao meu orientador Professor Paulo Cesar Piquini, pela amizade e confiança, que por 9 anos foi demonstrada, e pela dedicação e orientação na minha formação científica.

Gostaria de agradecer também:

Aos demais professores do laboratório, Rogério José Baierle e Leandro Barros da Silva, pela amizade e discussões sobre física, futebol e política.

Aos professores Tomé Mauro Schmidt (UFU) e Adalberto Fazzio (USP), pelas discussões e colaboração para a realização deste trabalho.

Ao professor Rajeev Ahuja e ao Dr. Sudip Chakraborty, pela oportunidade e orientação no período que passei na Universidade de Uppsala na Suécia.

Aos colegas e ex-colegas do LEELMAT: Vagner, Cláudia, Jeferson, Ernesto, Mauricio, Ivi, Sandro, Eduardo, Mailing, Raisi, Ana, Mateus, Andressa, Jaciéle, Leonardo, Larissa, Guilherme, Rafael e Luianne, pela amizade e discussões, que com certeza contribuíram muito no decorrer deste período.

A Saionara, secretária do PG-Física, pela ajuda e disponibilidade.

De maneira muito especial, gostaria de agradecer aos meus pais, Romildo e Diva, ao meu irmão Sandro, minha cunhada Cláudia e sobrinha Isabella, que sempre me apoiaram.

À Caroline, minha noiva, pelo amor, carinho e companheirismo.

Gostaria de agradecer também ao Conselho de Aperfeiçoamento de Pessoas de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), pelo apoio financeiro. Pelo suporte computacional, agradeço ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD) e ao *Swedish National Infrastructure for Computing* (SNIC).

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS EM ISOLANTES

TOPOLÓGICOS: HgTe/CdTe

AUTOR: JONAS ANVERSA

ORIENTADOR: PAULO CESAR PIQUINI

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 15 de dezembro de 2014.

A observação do efeito Spin Hall Quântico na heteroestrutura HgTe/CdTe motivou o estudo de materiais que exibem uma corrente eletrônica spin-polarizada nas suas interfaces/superfícies. Estes estados são topologicamente protegidos frente a perturbações que preservam a simetria de reversão temporal e apresentam uma dispersão linear formando um Cone de Dirac. Entretanto, perturbações não-magnéticas (que preservam a reversão temporal) irão certamente afetar estes estados de interface/superfície. Neste trabalho, usamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), para caracterizar os estados topologicamente protegidos da heteroestrutura HgTe/CdTe (001), que é um Isolante Topológico (IT) 2D. Para uma descrição mais correta das posições dos níveis na estrutura de bandas do HgTe, nós usamos o método GGA+U. Na heteroestrutura, a caracterização dos estados topologicamente protegidos mostrou uma textura de spin no plano da interface, do tipo Rashba. Analisamos os efeitos de perturbações externas na heteroestrutura HgTe/CdTe (001), como pressões e campo elétrico. Mostramos que ambas perturbações modificam a energia do ponto de cruzamento e a dispersão dos estados protegidos, mas não destroem a fase topológica. Estudamos também a presença de defeitos na interface HgTe/CdTe (001), como um anti-sítio, uma vacância e uma impureza magnética de Fe. A presença de um anti-sítio e de uma vacância não afetam a polarização de spin dos estados protegidos e nem sua dispersão. Por outro lado, a presença de uma impureza magnética afeta significativamente estes estados, degradando a polarização de spin para os estados próximos a impureza magnética e fazendo que o sistema apresente componentes de spin fora do plano da interface/superfície. Além disso, estudamos a superfície de HgTe com diferentes espessuras (38, 64, e 129 Å) e terminações (Hg e Te). Para as estruturas com uma espessura de 38 Å, os estados com polarização de spin não apresentam uma dispersão linear, entretanto, quando aumentamos a espessura do material, observamos a formação dos estados de superfície com uma dispersão linear e polarização de spin, caracterizando a formação do cone de Dirac. Mostramos também, que pressões biaxiais modificam a dispersão dos estados com polarização de spin. Realizamos um estudo de

materiais que são Isolantes Topológicos quando submetidos a pressões externas. Neste caso estudamos as estruturas antiperovskitas Sr_3BiN e Ca_3BiN , usando método GW auto-consistente. Mostramos que esses materiais apresentam uma inversão dos níveis de energia $\text{Bi-}pz$ e $\text{Bi-}s$ quando sujeitos a pressão externa biaxial distensiva. Concluímos que estes materiais podem ser caracterizados como Isolantes Topológicos sob pressão.

Palavras chave: Teoria do Funcional da Densidade, Isolantes Topológicos, pressões e impureza magnética.

ABSTRACT

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

FIRST PRINCIPLE CALCULATIONS IN TOPOLOGICAL INSULATORS: HgTe/CdTe

AUTOR: JONAS ANVERSA

ORIENTADOR: PAULO CESAR PIQUINI

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 15 de dezembro de 2014.

The observation of the quantum spin Hall effect in the HgTe/CdTe heterostructure triggered the study of materials exhibiting a spin polarized electronic current at their surfaces/interfaces. These states are topologically protected against perturbations preserving time reversal symmetry and presenting a linear dispersion, forming a Dirac cone. However, non-magnetic perturbations (that preserve time reversal symmetry) will certainly affect these surface/interface states. In this work we use the density functional theory to characterize the topologically protected states of the (001) HgTe/CdTe heterostructure. We observed that for a correct description of the HgTe band structure we use a GGA+U method. The topological states showed a Rashba-like in-plane spin texture. We analyzed the effects of external pressures and electric fields in the HgTe/CdTe heterostructures. We show that these perturbations modify the energetics and dispersion of the protected states, although not destroying the topological phase. Also, we study defects like antisite, vacancy and a Fe magnetic impurity at the interface of the (001) HgTe/CdTe heterostructure. We show that the antisite and the vacancy do not affect the spin polarization nor the energy dispersion of the protected states. On the other hand, the magnetic impurity significantly affects the topological states, degrading the spin polarization for the states close to the magnetic impurity and inducing out-of-plane spin components. Further, we study the (001) HgTe surface for different thicknesses of the HgTe sample, and with different terminations (Hg and Te). To the (001) HgTe samples with a thickness of 38 Å, the spin polarized states do not show a linear dispersion, however, when the thickness is increased we observe the formation of spin-polarized surface states with linear dispersion, characterizing the formation of a Dirac cone. Also, we show that biaxial pressures modify the energy dispersion of the spin polarized states. Finally, we study materials that turn topological insulators under external pressures as the anti-perovskite structures Sr₃BiN and Ca₃BiN, using the self-consistent GW method. We show that these materials present an inversion of the Bi-*pz* and Bi-*s* band edge states when subjected to biaxial tensile stress. We conclude that these materials can be characterized Topological Insulators under pressure.

Key Words: Density Functional Theory, Topological Insulators, pressure and magnetic impurity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Medida do efeito <i>Quantum Hall</i> , mostrando a quantização da resistência Hall. Figura adaptada de (AVRON; OSADCHY; SEILER, 2003).	24
Figura 1.2 – Comparação entre um material isolante, um material que apresenta o efeito <i>Quantum Hall</i> e um material que apresenta o efeito <i>Quantum Spin Hall</i>	25
Figura 1.3 – Dispersão eletrônica dos níveis de energia para a rede do grafeno. Em destaque é mostrado a formação do cone de Dirac. Figura adaptada de (NETO et al., 2009).	26
Figura 1.4 – Estrutura de bandas para o <i>bulk</i> de HgTe em (a) e CdTe em (b), onde estão em destaque os níveis Γ_6 , Γ_7 e Γ_8 . Figura adaptada de (BERNEVIG; HUGHES; ZHANG, 2006).	27
Figura 1.5 – Inversão dos níveis de energia $E1$ e $H1$ para o confinamento do HgTe em barreiras de CdTe para $d < d_c$ e $d > d_c$	28
Figura 1.6 – Ilustração da resolução do modelo BHZ. Em a) para uma espessura do poço quântico de HgTe menor que d_c , temos que o material é um isolante, e em b) para uma espessura maior que d_c , onde surgem estados de condução na região do <i>gap</i> de energia. Figura adaptada de (QI; ZHANG, 2010).	29
Figura 1.7 – Medidas experimentais da resistência para diferentes espessuras do poço quântico de HgTe. Em I para 5,5 nm de espessura e em II, III e IV para 7,3 nm de espessura. Figura adaptada de (KÖNIG et al., 2007).	30
Figura 1.8 – Busca na <i>Web of Science</i> por <i>Topological Insulators</i>	31
Figura 1.9 – Em (a) temos a representação dos estados com spin na superfície de um Isolante Topológico 3D tanto no espaço real como no espaço dos momentos. Em (b) temos um esquema simplificado para representar uma medida de ARPES. Em (c) temos um esquema e uma medida de ARPES para Bi_2Se_3 mostrando o cone de Dirac. Em (d) temos a representação da zona de Brillouin e um corte na superfície de Fermi do cone de Dirac feita com ARPES. Figura adaptada de (JOZWIAK et al., 2011).	32
Figura 3.1 – Estrutura <i>zincblend</i> do <i>bulk</i> de CdTe e de HgTe. Uma espécie atômica é representada pela cor azul e a outra pela cor vermelha, onde a é o parâmetro de rede.	68
Figura 3.2 – Estrutura de bandas para o <i>bulk</i> de CdTe em (a) e o <i>bulk</i> de HgTe em (b), ambas com GGA. Em (c) temos a banda do HgTe com a correção GGA+U.	69
Figura 3.3 – Densidade de estados projetada (<i>Projected Density of States</i> -PDOS) para os orbitais s , p e d para o <i>bulk</i> HgTe. As linhas contínuas são os resultados obtidos usando GGA e as pontilhadas são os resultados usando a correção GGA+U.	71
Figura 4.1 – Em (a) temos a representação zona de Brillouin de uma estrutura cúbica de face centrada (fcc) e em (b) temos a representação zona de Brillouin de uma estrutura tetragonal. Em (c) temos a vista frontal da estrutura <i>zincblend</i> crescida na direção (001) (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010).	75
Figura 4.2 – Representação da célula de simulação, onde o HgTe encontra-se "san-	

	duichado" por CdTe. Estamos mostrando a célula de simulação duplicada nas direções perpendiculares à de crescimento para uma melhor visualização. Na figura, os átomos em amarelo são os mercúrios, os vermelhos são os telúrios e os azuis são os cádmios.	75
Figura 4.3 –	Estruturas de bandas para diferentes espessuras para o CdTe com o HgTe fixo em 64,6 Å	76
Figura 4.4 –	Estruturas de bandas para diferentes espessuras para o HgTe com o CdTe fixo em 64,65 Å	77
Figura 4.5 –	Estrutura de bandas para a interface HgTe/CdTe (001) com 64.65 Å de espessura para o CdTe e para o HgTe. Em destaque esta a banda próxima ao ponto Γ	80
Figura 4.6 –	Estrutura de bandas para a interface HgTe/CdTe obtida por Luo e Zunger com o método de pseudo-potencial empírico. Em (a) temos uma fina camada de HgTe onde o material se comporta como um Isolante Trivial e em (b) para um espessa camada de HgTe onde o material se comporta como um Isolante não-Trivial e temos a formação dois cones de Dirac (LUO; ZUNGER, 2010)	81
Figura 4.7 –	Estrutura de bandas para a interface HgTe/CdTe (001) obtida por Kűfner (KűFNER; BECHSTSDT, 2014). Em (a), (b) e (c) temos uma estrutura de bandas para a espessura de 21, 45 e 53 Å respectivamente.	81
Figura 4.8 –	Estruturas de banda para a interface HgTe/CdTe com a polarização de spin destacada em verde (<i>up</i>) e vermelho (<i>down</i>). As linhas tracejadas representam as bandas pertencentes ao <i>bulk</i> e os pontos pretos as bandas pertencentes aos estados de interface. Em (a), (b) e (c) são mostradas a polarização de spin com a densidade de spin projetada (SPDOS). Em (d) mostramos uma representação para os pontos de alta simetria para a interface e a direção da textura de spin para diferentes direções.	82
Figura 4.9 –	Contorno da superfície de Fermi para a heteroestrutura HgTe/CdTe. Na estrutura de bandas, as cores verde e vermelha correspondem as polarização de spin <i>up</i> e <i>down</i> , respectivamente. Nos contornos da superfície de Fermi as cores verde, vermelha, violeta e amarelo-ouro representam as polarização de spin $S_y \uparrow$, $S_y \downarrow$, $S_x \uparrow$ e $S_x \downarrow$, respectivamente. As cores intermediárias correspondem a mudança da direção de polarização de spin entre os valores sobre os eixos de coordenadas.	84
Figura 4.10 –	Estrutura de bandas para a interface HgTe/CdTe (001) com a localização espacial da densidade de carga ao longo da heteroestrutura, para diferentes pontos \mathbf{k} . A polarização de spin é representada nas cores verde (<i>up</i>) e vermelha (<i>down</i>). As linhas tracejadas representam as bandas pertencentes ao <i>bulk</i> e os pontos pretos as bandas pertencentes aos estados de interface.	85
Figura 5.1 –	Estruturas de bandas e polarização de spin para a heteroestrutura HgTe/CdTe sob pressões hidrostáticas distensivas e compressivas. A polarização de spin é representada nas cores verde (<i>up</i>) e vermelha (<i>down</i>). As linhas tracejadas representam as bandas pertencentes ao <i>bulk</i> e os pontos pretos as bandas pertencentes aos estados de interface.	89
Figura 5.2 –	Estruturas de bandas e polarização de spin para a heteroestrutura HgTe/CdTe sob pressões biaxiais distensivas e compressivas. A polarização de spin	

- é representada nas cores verde (*up*) e vermelha (*down*). As linhas tracejadas representam as bandas pertencentes ao *bulk* e os pontos pretos as bandas pertencentes aos estados de interface. 89
- Figura 5.3 – Estruturas de bandas e polarização de spin para a heteroestrutura HgTe/CdTe sob a aplicação de um campo elétrico externo. A polarização de spin é representada nas cores verde (*up*) e vermelha (*down*). As linhas tracejadas representam as bandas pertencentes ao *bulk* e os pontos pretos as bandas pertencentes aos estados de interface. 92
- Figura 5.4 – Potencial eletrostático médio para a heteroestrutura HgTe/CdTe, com e sem a aplicação do campo elétrico externo. 93
- Figura 5.5 – Representação da heteroestrutura HgTe/CdTe duplicada nas direções perpendiculares a de crescimento, com 64,65 Å de HgTe e 12,93 Å de CdTe. Na figura os átomos em amarelo são os mercúrios, os vermelhos são os telúrios e os azuis são os cádmio. As superfícies são saturadas com hidrogênio. 93
- Figura 5.6 – Em (a) temos a representação da heteroestrutura HgTe/CdTe com um anti-sítio na interface, onde um átomo de mercúrio está no sítio de um átomo de cádmio, e vice-versa e em (b) temos a estrutura com uma vacância de telúrio na interface. 94
- Figura 5.7 – Representação da heteroestrutura de bandas com polarização de spin para a heteroestrutura HgTe/CdTe (001). Em (a) temos a estrutura de bandas para o sistema sem defeito, em (b) a estrutura de bandas para o sistema como um anti-sítio na interface e em (c) a estrutura de bandas para o sistema com uma vacância de Te. Os pontos pretos representam as bandas para os estados de interface, os círculos verdes e vermelhos representam os estados com polarização de spin, *up* e *down*, respectivamente. As bandas de *bulk* são representadas pelas linhas tracejadas. 95
- Figura 5.8 – Representação da heteroestrutura HgTe/CdTe com uma impureza magnética de ferro (Fe), que está na cor verde. Em (a) a impureza está na interface, denominada posição 1, em (b) próximo a interface (a uma distância de 6,46 Å) denominamos posição 2 e em (c) afastada da interface (a uma distância de 60 Å) denominamos posição 3. 97
- Figura 5.9 – Estruturas de bandas e polarização de spin para a heteroestrutura HgTe/CdTe. As linhas tracejadas representam as bandas para os estados de *bulk*. Os pontos pretos representam os estados localizados na interface/superfície. Os círculos verdes e vermelhos representam os estados com polarização de spin. É mostrada a polarização de spin para os estados de interface e para os estados de superfície. 98
- Figura 5.10 – Estruturas de bandas e polarização de spin para a heteroestrutura HgTe/CdTe dopada com Fe na posição 1, conforme a figura 5.8. As linhas tracejadas representam as bandas para os estados de *bulk*. Os pontos pretos representam os estados localizados na interface/superfície. Os círculos verdes e vermelhos representam os estados com polarização de spin. É mostrada a polarização de spin para os estados de interface e para os estados de superfície. 99
- Figura 5.11 – Estruturas de bandas e polarização de spin para a heteroestrutura HgTe/CdTe dopada com Fe na posição 2, conforme a figura 5.8. As linhas tracejadas representam as bandas para os estados de *bulk*. Os

	<p>pontos pretos representam os estados localizados na interface/superfície. Os círculos verdes e vermelhos representam os estados com polarização de spin. É mostrada a polarização de spin para os estados de interface e para os estados de superfície. 100</p>
Figura 5.12 –	<p>Estrutura de bandas e polarização de spin para a heteroestrutura HgTe/CdTe dopada com Fe na posição 3, conforme a figura 5.8. As linhas tracejadas representam as bandas para os estados de <i>bulk</i>. Os pontos pretos representam os estados localizados na interface/superfície. Os círculos verdes e vermelhos representam os estados com polarização de spin. É mostrada a polarização de spin para os estados de interface e para os estados de superfície. 101</p>
Figura 5.13 –	<p>Densidade de spin projetada (SPDOS) para os estados com polarização de spin da heteroestrutura HgTe/CdTe (001). Em (a) é mostrada a SPDOS para os estados de interface sem e com dopagem de Fe. Em (b) é mostrado a SPDOS para os estados de superfície. As linhas contínuas correspondem a polarização de spin para a heteroestrutura e a linha tracejada corresponde a polarização de spin do átomo de Fe. ... 102</p>
Figura 6.1 –	<p>Estrutura de bandas para <i>bulk</i> de HgTe sob pressões biaxiais distensivas e compressivas de 2 a -2% do parâmetro de rede experimental. Para a banda sem pressão, está colocado a posição dos níveis Γ_8, Γ_7 e Γ_6 ... 107</p>
Figura 6.2 –	<p>Estruturas de bandas para a superfície de HgTe, terminada em Hg e saturada com hidrogênio, para espessuras de 38, 64 e 129 Å . Para todos os casos é observado um <i>gap</i> de energia. 109</p>
Figura 6.3 –	<p>Estruturas de bandas e polarização de spin, para a superfície de HgTe para diferentes espessuras e terminações. Os estados de superfície são representados pelos pontos pretos, os estados com polarização de spin são mostrados na cor verde e vermelha. As bandas de <i>bulk</i> são representados pelas linhas tracejadas. 110</p>
Figura 6.4 –	<p>Estruturas de bandas para a superfície de HgTe, terminada em Hg e saturada com hidrogênio, sob pressões biaxiais distensivas e compressivas de 2 a -2% do parâmetro de rede experimental. Os estados de superfície são representados pelos pontos pretos, os estados com polarização de spin são mostrados na cor verde e vermelha. As bandas de <i>bulk</i> são representados pelas linhas tracejadas. 111</p>
Figura 6.5 –	<p>Estruturas de bandas para a superfície de HgTe, terminada em Te e saturada com hidrogênio, sob pressões biaxiais distensivas e compressivas de 2 a -2% do parâmetro de rede experimental. Os estados de superfície são representados pelos pontos pretos, os estados com polarização de spin são mostrados na cor verde e vermelha. As bandas de <i>bulk</i> são representados pelas linhas tracejadas. 111</p>
Figura 7.1 –	<p>Representação da estrutura cúbica em (a) e tetragonal em (b) para o composto antiperovskitas $(M_3N)Bi$, $M=Sr, Ca$. Na representação cúbica os átomos no sítio M tornam-se não equivalentes na estrutura tetragonal, representados por M1 e M2. Figura adaptada de (SUN et al., 2010). .. 115</p>
Figura 7.2 –	<p>Comportamento dos níveis $Bi-pz$ e $Bi-s$ em função da pressão biaxial distensiva na estrutura Ca_3BiN. Figura adaptada de (SUN et al., 2010). 116</p>
Figura 7.3 –	<p>Estruturas de bandas para os cristais de Ca_3BiN e Sa_3BiN para cálculos DFT-GGA. 117</p>

- Figura 7.4 – Comportamento do VBM, CBM e dos níveis Bi-*pz* e Bi-*s* em função da pressão biaxial distensiva para o composto Ca₃BiN. Em (a) temos os valores para os cálculos DFT-GGA e em (b) os cálculos com sc-GW. . .118
- Figura 7.5 – Comportamento do VBM, CBM e dos níveis Bi-*pz* e Bi-*s* em função da pressão biaxial distensiva para o composto Sr₃BiN. Em (a) temos os valores para os cálculos DFT-GGA e em (b) os cálculos com sc-GW. . .119

LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.1 – Energia de inversão $E_i = \Gamma_6 - \Gamma_8$, e da banda *split-off* $\Delta_{so} = \Gamma_8 - \Gamma_7$, para o *bulk* de HgTe, onde todos os valores estão em eV. O valor negativo para E_i mostra o ordenamento invertido entre os níveis Γ_8 e Γ_6 70
- Tabela 3.2 – Valores (em eV) para a energia de inversão $E_i = \Gamma_6 - \Gamma_8$, para $\Delta_{so} = \Gamma_8 - \Gamma_7$ e a posição do nível *5d* para o *bulk* de HgTe. O valor experimental para os níveis *5d* é -10 eV. 71
- Tabela 4.1 – Energia de inversão Δ_i , calculada como a diferença dos auto-valores entre os níveis com caráter *s* e *p* no ponto Γ , para a variação da barreira de CdTe em (a), e a variação da espessura do poço de HgTe em (b). . . . 79
- Tabela 5.1 – Magnitude da polarização de spin para os níveis de interface antes e depois do cruzamento para pressões hidrostáticas e biaxiais. 90
- Tabela 7.1 – Valores para o *gap* no ponto Γ e para a energia de inversão ($\Delta_i = \text{Bi-}s - \text{Bi-}pz$) para os cálculos GW auto-consistente. Mostramos os resultados para pressões biaxiais distensivas nas estruturas Ca_3BiN e Sr_3BiN 120

SUMÁRIO

RESUMO.....	9
ABSTRACT	11
1 INTRODUÇÃO	23
1.1 Efeitos <i>Quantum Hall</i> e <i>Quantum Spin Hall</i>	23
1.2 Isolantes Topológicos 2D	25
1.3 Isolantes Topológicos 3D	30
1.4 Objetivos no nosso trabalho	32
2 METODOLOGIA	35
2.1 Equação de Schrödinger	35
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer	36
2.3 Teoria do Funcional da Densidade	38
2.4 Equações de Kohn-Sham	41
2.5 Aproximações para o termo de troca e correlação	45
2.6 Método LDA+U	47
2.7 Sistema Periódico	48
2.8 Funções de Base - Ondas Planas	50
2.9 Método de Pseudopotenciais	52
2.10 Método PAW	54
2.11 Equação de Schrödinger Relativística	57
2.12 Acoplamento Spin-Órbita	60
2.13 Código computacional VASP	60
2.14 Topologia em Isolantes Topológicos	61
2.14.1 Classificação Topológica do Estado QSH	64
3 ESTUDO DO <i>BULK</i> DE HgTe E CdTe.....	67
3.1 Introdução	67
3.2 Propriedades dos <i>bulk</i> de CdTe e HgTe	67
4 ESTUDO DA INTERFACE HgTe/CdTe (001)	73
4.1 Introdução	73
4.2 Estrutura Eletrônica da Interface HgTe/CdTe (001)	74
4.3 Caracterização dos Estados de Interface	79
5 INTERFACE HgTe/CdTe (001) SOB PERTURBAÇÕES EXTERNAS	87
5.1 Introdução	87
5.1.1 Pressões hidrostáticas e biaxiais	88
5.1.2 Campo elétrico externo.....	91
5.1.3 Anti-sítio (Cd e Hg) e vacância de telúrio na interface HgTe/CdTe (001).....	93
5.1.4 Impureza Magnética	95
6 ESTUDO DA SUPERFÍCIE DE HgTe (001).....	105
6.1 Introdução	105
6.1.1 <i>Bulk</i> de HgTe sob pressão biaxial.....	107
6.1.2 Superfície de HgTe	108
7 ISOLANTES TOPOLÓGICOS INDUZIDOS POR PRESSÕES EX- TERNAS	113
7.1 Introdução	113

7.2 Pressões externas induzindo Isolantes Topológicos 3D	114
8 CONCLUSÕES	121
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125

1 INTRODUÇÃO

1.1 Efeitos *Quantum Hall* e *Quantum Spin Hall*

No ano de 1879, Edwin Hall (HALL, 1879) mostrou que um campo magnético altera a distribuição de carga em um condutor, isto é, o campo magnético atua sobre os portadores de carga, e não sobre o condutor, como era defendido até então. Passados mais de 100 anos, em 1980, von Klitzing (KLITZING; DORDA; PEPPER, 1980) descobriu o efeito *Quantum Hall*-(QH), que ocorre quando estados eletrônicos confinados em duas dimensões e à baixa temperatura são separados por um forte campo magnético perpendicular a amostra, formando níveis quantizados de Landau. Neste sistema dois importantes efeitos ocorrem: (1) os estados eletrônicos no centro da amostra (*bulk*) tornam-se localizados fazendo com que o material se comporte como um isolante; (2) por outro lado, os estados eletrônicos localizados nas bordas da amostra irão ter suas órbitas estendidas, formando canais unidimensionais (1D), fazendo com que a borda suporte estados de condução. Este efeito leva a uma condutância quantizada, $\sigma_{xy} = ne^2/h$, onde n é um inteiro. Na figura 1.1 temos a representação dessa quantização, onde temos a variação da resistência Hall em função do campo magnético.

A maioria dos estados quânticos da matéria condensada são classificados por uma quebra de simetria espontânea. Até a descoberta do efeito QH, os diferentes estados da matéria que podiam ser entendidos pela quebra de simetria eram os sólidos cristalinos e magnéticos, os quais apresentavam uma quebra de simetria translacional e de rotação de spin, respectivamente (QI; ZHANG, 2010; MACIEJKO; HUGHES; ZHANG, 2011). No efeito QH, a única simetria quebrada é a da reversão temporal (*Time Reversal symmetry-TR*). Assim, o efeito QH foi atribuído à topologia do sistema e não aos seus detalhes

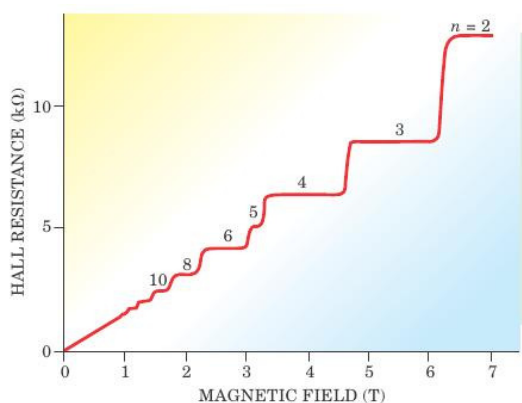


Figura 1.1 – Medida do efeito *Quantum Hall*, mostrando a quantização da resistência Hall. Figura adaptada de (AVRON; OSADCHY; SEILER, 2003).

geométricos. Com isso, o efeito QH foi o primeiro estado topológico da matéria a ser descoberto, sendo observado em diferentes tipos de amostras, independente da presença de defeitos. Esse efeito foi o primeiro estado quântico que não se caracterizava por uma quebra de simetria espontânea, uma vez que é necessário um forte campo magnético externo para que esse efeito seja observado.

A partir desta descoberta, os pesquisadores se questionaram se haveriam outros estados topológicos da matéria a serem descobertos. Assim, foi sugerido a existência do efeito *Quantum Spin Hall* (QSH) (MURAKAMI; NAGAOSA; ZHANG, 2003). Este efeito pode ser entendido, de maneira simplificada, como uma cópia do efeito QH, mas com os estados topológicos localizados na borda da amostra separados por componentes de spin.

As diferenças entre um material isolante trivial, um material que apresenta o efeito QH e um que apresenta o efeito QSH podem ser observadas na figura 1.2. Num material isolante, há um *gap* finito de energia na estrutura de bandas. No efeito QH, que ocorre na presença de um forte campo magnético externo, os elétrons das bordas movem-se em canais unidimensionais, enquanto que o centro da amostra se comporta como um isolante. Já no efeito QSH, temos dois canais em cada borda da amostra que são separados por componentes de spin, enquanto que o centro da amostra se comporta como um isolante e esse efeito ocorre na ausência de um campo magnético externo.

Temos que no efeito QSH a simetria de reversão temporal não é quebrada, dife-

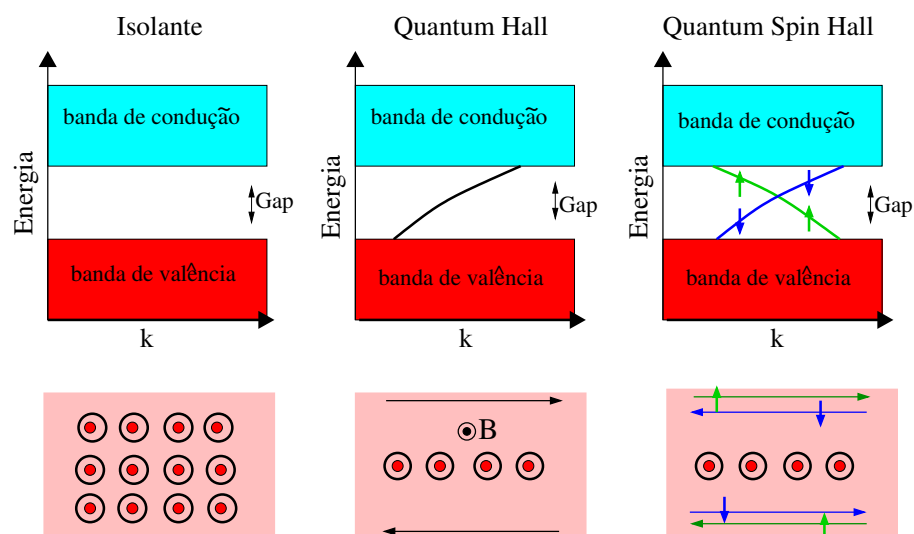


Figura 1.2 – Comparação entre um material isolante, um material que apresenta o efeito *Quantum Hall* e um material que apresenta o efeito *Quantum Spin Hall*.

rentemente do efeito QH. Com isso, o efeito QSH foi classificado como pertencente a uma nova classe topológica, com um índice topológico Z_2 (KANE; MELE, 2005), que contém somente dois elementos, 0 ou 1, onde 1 corresponde, topologicamente a um isolante QSH não-trivial (que suporta estados de condução nas bordas) e 0 corresponde a um isolante trivial.

Outra característica importante no efeito QSH é a presença de um número ímpar de pares de estados topológicos em cada borda, com cada par diferindo pela componente de spin. No caso de haver um número par de estados, estes podem ser espalhados aos pares, e assim, não haverá nenhum estado de condução.

1.2 Isolantes Topológicos 2D

Inicialmente Kane e Mele (KANE-B; MELE, 2005-b) sugeriram a existência do efeito QSH no grafeno. Na estrutura de bandas do grafeno temos que a banda de valência e a banda de condução se tocam em dois pontos na primeira Zona de Brillouin, apresentando uma dispersão linear formando o chamado cone de Dirac (estados com dispersão linear próximo ao nível de Fermi que obedecem a equação relativística de Di-

rac). Na figura 1.3 temos a representação da dispersão dos níveis de energia para a rede do grafeno.

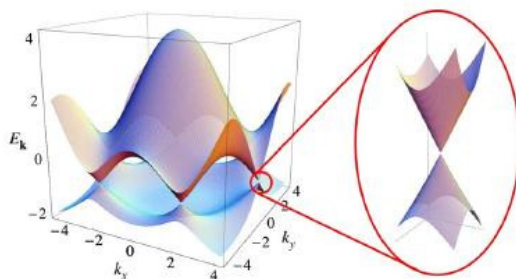


Figura 1.3 – Dispersão eletrônica dos níveis de energia para a rede do grafeno. Em destaque é mostrado a formação do cone de Dirac. Figura adaptada de (NETO et al., 2009).

No mesmo trabalho, Kane e Mele propuseram que a interação spin-órbita no grafeno levaria a estados de condução separados por spin. Entretanto, isto não mostrou-se viável devido a fraca interação spin-órbita no grafeno, onde o acoplamento spin-órbita é na ordem de 10^{-3} meV.

No ano seguinte, o efeito QSH foi previsto teoricamente por Bernevig e colaboradores em poços quânticos de telureto de mercúrio (BERNEVIG; HUGHES; ZHANG, 2006), o que foi experimentalmente observado (KÖNIG et al., 2007). A proposta inicial de Bernevig, em encontrar o efeito QSH na heteroestrutura HgTe/CdTe, se baseava no fato de que estes materiais apresentavam um forte acoplamento spin-órbita. Os materiais que apresentam esta propriedade possuem correntes de spin que se movem na borda da amostra, sendo que em cada borda, temos uma corrente com spin "up" e uma com spin "down", movendo-se em sentidos opostos. O mais interessante é o fato de que estas correntes de spin surgem na ausência de um campo magnético externo. Estes sistemas são denominados de Isolantes Topológicos (IT) pelo fato de apresentarem um *gap* de energia no seu estado *bulk*, ou seja, apresentam as características de um isolante. Por outro lado, suportam estados de condução topologicamente protegidos nas bordas.

Para entendermos o fato que levou a proposta de se observar o efeito QSH na heteroestrutura HgTe/CdTe, vamos fazer uma descrição da estrutura de bandas de energia destes materiais. Tanto o HgTe quanto o CdTe apresentam uma estrutura cristalina *zinc-*

blend com um parâmetro de rede experimental que difere por apenas 0,3%. A estrutura de bandas para o CdTe é de um semiconductor chamado trivial (ou normal) apresentando a banda Γ_6 de caráter s na banda de condução e a banda Γ_8 de caráter p na banda de valência, como pode ser visto na figura 1.4 (b). Na estrutura de bandas do HgTe, na figura 1.4 (a), temos que a estrutura de bandas está invertida, com a banda Γ_6 de caráter s localizada na banda de valência, abaixo da Γ_8 de caráter p , que é o fundo da banda de condução. Isto ocorre devido ao forte acoplamento spin-órbita neste material. Os materiais que apresentam a estrutura de bandas deste tipo são chamados de não-triviais ou de banda invertida.

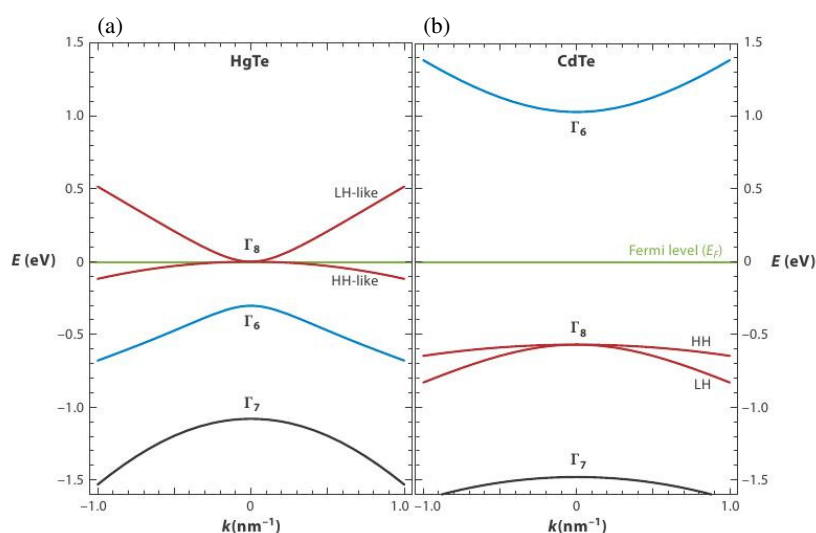


Figura 1.4 – Estrutura de bandas para o *bulk* de HgTe em (a) e CdTe em (b), onde estão em destaque os níveis Γ_6 , Γ_7 e Γ_8 . Figura adaptada de (BERNEVIG; HUGHES; ZHANG, 2006).

Quando o HgTe é confinado em um poço quântico, tendo pelo menos uma de suas dimensões reduzidas, as propriedades eletrônicas podem ser modificadas. Assim, se o espaçamento lateral do poço quântico é grande, o confinamento quântico é fraco, e com isso, o HgTe mantém sua estrutura de bandas invertida, igual a sua estrutura de bandas para o *bulk*. Com o estreitamento do poço quântico, a energia de confinamento aumenta, e isso pode levar a mudanças nos níveis de energia e, eventualmente, os níveis de energia da banda irão se alinhar de maneira normal. Assim, é estabelecida uma espessura crítica d_c para o HgTe, onde acima deste valor são mantidas as características das bandas iguais às do *bulk*.

Logo, se confinarmos o HgTe em um poço quântico com barreiras de CdTe para uma espessura menor que d_c , o HgTe irá apresentar uma estrutura de bandas como a do CdTe, com a banda Γ_6 contribuindo para a banda de condução e a banda Γ_8 para a banda de valência. Se aumentarmos a largura do poço, ou seja, se a espessura do HgTe é aumentada acima do d_c , temos que a estrutura de bandas voltará a ser invertida.

Para o modelo proposto por Bernevig, uma representação desta inversão dos níveis pode ser vista na figura 1.5. Nesta figura, o nível H_1 é derivado da banda Γ_8 , enquanto que o nível E_1 é derivado da banda Γ_6 . Para uma espessura d menor que d_c , o HgTe apresenta o topo da banda de valência dada pelo nível H_1 e o fundo da banda de condução dada pelo nível E_1 , ou seja, a banda de um semiconductor dito normal. Quando a espessura d for maior que d_c , os níveis são invertidos. Segundo König (König et. al, 2008) a espessura crítica d_c , para que o HgTe apresente os níveis de energia invertidos igual ao seu *bulk*, é da ordem de 63 Å.

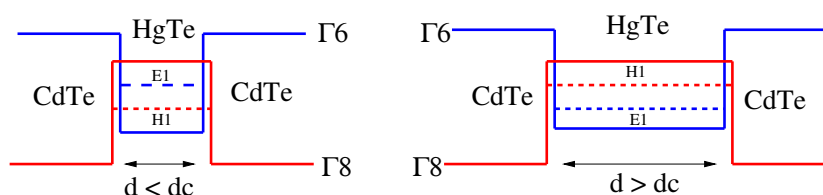


Figura 1.5 – Inversão dos níveis de energia E_1 e H_1 para o confinamento do HgTe em barreiras de CdTe para $d < d_c$ e $d > d_c$.

No mesmo trabalho teórico que propõe a existência de QSH em poços quânticos de HgTe/CdTe (BERNEVIG; HUGHES; ZHANG, 2006), os autores constroem um modelo teórico usando um Hamiltoniano efetivo (chamado de modelo BHZ), que quando resolvido indica a existência de estados de condução de interface na região do *gap* quando a espessura do poço quântico é maior que d_c . Estes estados formam canais de condução que ligam a banda de valência à banda de condução. Estes canais surgem devido a simetria dos níveis, ou seja, os níveis com a mesma simetria no poço e a barreira irão formar um estado de condução. Para espessuras menores que d_c , o material se comporta como um isolante com um *gap* de energia. Uma ilustração para a solução do modelo BHZ pode ser vista na figura 1.6, onde em a) temos a solução para um poço de HgTe menor que

d_c , onde o sistema apresenta uma estrutura de bandas de um isolante. Na figura 1.6 b), temos a solução do modelo BHZ, para um poço de HgTe maior que d_c , onde o sistema apresenta estados de condução na região do *gap* de energia.

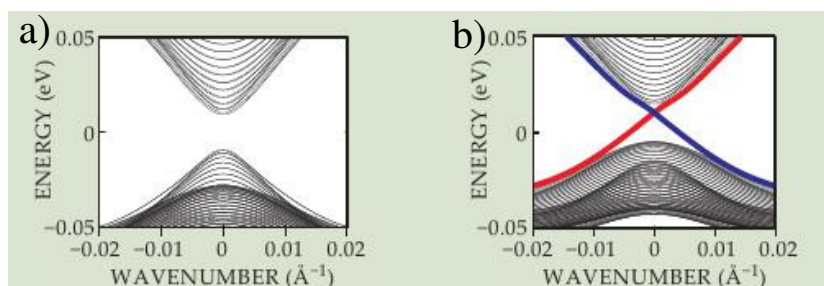


Figura 1.6 – Ilustração da resolução do modelo BHZ. Em a) para uma espessura do poço quântico de HgTe menor que d_c , temos que o material é um isolante, e em b) para uma espessura maior que d_c , onde surgem estados de condução na região do *gap* de energia. Figura adaptada de (QI; ZHANG, 2010).

O modelo BHZ prevê que cada estado de condução apresenta uma determinada orientação de spin (ou spin *up* ou spin *down*), que ligam a banda de condução a banda de valência apresentando uma dispersão linear próximo ao ponto de cruzamento. Assim, estes estados são denominados de estados de Dirac e o ponto de cruzamento é chamado de ponto de Dirac. Dessa forma, um Isolante Topológico é caracterizado por apresentar o cone de Dirac na sua estrutura de bandas. Como estes estados são diferenciados pelas componentes de spin, não ocorre espalhamento entre eles e nem por impurezas não-magnéticas. Se uma partícula é espalhada por uma impureza não-magnética em um canal unidimensional, e refletida, ela sofre uma rotação por 2π . Para o caso de partículas de spin 1/2, uma rotação de 2π leva a uma mudança de sinal fazendo com que as partículas que estão relacionadas pela simetria de reversão temporal interajam destrutivamente fazendo com que a reflexão seja anulada levando a uma perfeita transmissão. Para o caso da presença de uma impureza magnética, a simetria de reversão temporal é quebrada e os estados topológicos não serão mais protegidos, e assim, o sistema não exibirá mais os estados topológicos com dispersão linear.

Após esta proposta teórica da existência do QSH em 2006, König e colaboradores (KÖNIG et al., 2007) mediram experimentalmente a resistência de poços quânticos de HgTe/CdTe com diferentes espessuras. Podemos ver na figura 1.7 os resultados para as

medidas realizadas por König. Os resultados mostram que para um poço quântico menor que d_c para uma espessura de 5.5 nm há uma resistência na ordem de $10^7 \Omega$. Por outro lado, para poços quânticos com espessura maior que d_c (foram estudadas espessuras maiores que 7.3 nm) a resistência é da ordem de $10^4 \Omega$. Esta resistência apresenta um valor constante de $R = h/2e^2$. Eles mostraram também que mesmo aumentando a espessura de poço quântico, a resistência não se alterava provando que a condução é dada por estados de interface.

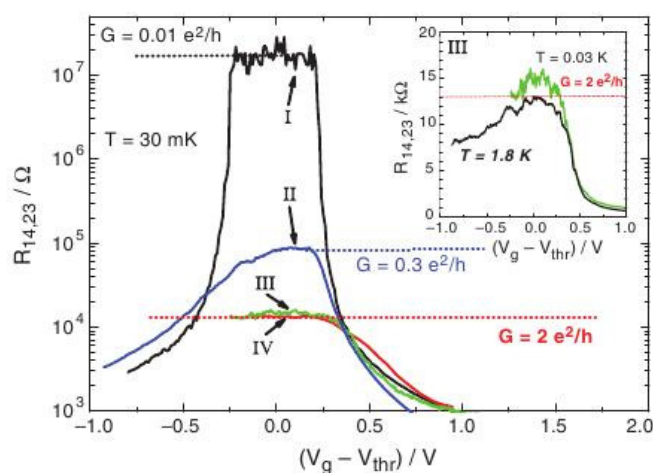


Figura 1.7 – Medidas experimentais da resistência para diferentes espessuras do poço quântico de HgTe. Em I para 5,5 nm de espessura e em II, III e IV para 7,3 nm de espessura. Figura adaptada de (KÖNIG et al., 2007).

1.3 Isolantes Topológicos 3D

O Isolante Topológico formado pela heteroestrutura HgTe/CdTe foi definido como sendo 2D pelo fato de apresentar estados de condução de spin nas interfaces da heteroestrutura HgTe/CdTe. Após sua descoberta passou-se a buscar outros materiais que apresentassem uma inversão nos níveis de energia e levassem a um ordenamento não-trivial devido ao acoplamento spin-órbita. Com isso, foi proposta uma nova classe de Isolantes Topológicos denominados 3D, que apresentam a formação do cone de Dirac na superfície do material. Os primeiros materiais classificados como Isolantes Topológicos

3D foram os $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ (FU; KANE, 2007), Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 (ZHANG et al., 2009). Além destes, na literatura encontramos muitos outros elementos e estruturas que foram classificados como Isolantes Topológicos e que são objeto de estudo que vem crescendo muito nos últimos anos. Na figura 1.8, temos um gráfico com o número de publicações envolvendo Isolantes Topológicos nos últimos anos..

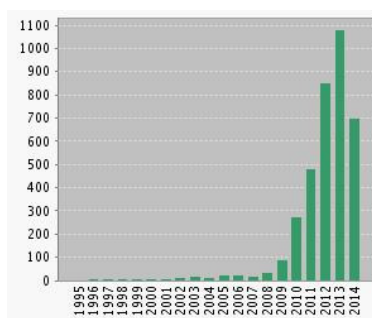


Figura 1.8 – Busca na *Web of Science* por *Topological Insulators*.

Segundo Luo (LUO; ZUNGER, 2010), os esforços dos pesquisadores nesta área podem ser resumidos em: (i) achar componentes que tenham forte acoplamento spin-órbita induzindo uma inversão das bandas de energia; (ii) achar uma maneira de abrir um *gap* em materiais de *gap* nulo usando confinamento quântico ou pressão e (iii) definir quantos pares de estados topológicos irão surgir com o confinamento do material.

Em isolantes topológicos 3D, que apresentam estados de condução de spin na superfície é possível observar experimentalmente a formação do cone de Dirac usando a técnica de medida ARPES (*Angle-resolved photoemission spectroscopy*). São observados os estados lineares próximos a energia de Fermi que ligam a banda de condução a banda de valência.

Na figura 1.9, temos em (a) uma representação esquemática dos estados de condução na superfície de um Isolante Topológico 3D, tanto no espaço real quanto no espaço dos momentos \mathbf{k} . Em (b) temos uma representação simplificada de como é feita uma medida de ARPES. Temos que um feixe de fótons incide sobre a amostra arrancando elétrons da superfície que são coletados em um detector fixado na direção z . A amostra pode ser girada sobre o eixo x e y podendo assim escolher um caminho na zona de Brillouin. Em (c) temos uma representação dos estados que ligam a banda de valência à de condução

e uma medida real feita por ARPES em uma amostra de Bi_2Se_3 , onde é possível observar o cone de Dirac. Em (d) temos a representação do caminho na zona de Brillouin e um corte na superfície de Fermi do cone de Dirac feita com uma medida de ARPES. Se andarmos na direção k_x obtemos uma polarização de spin em k_y ou vice-versa.

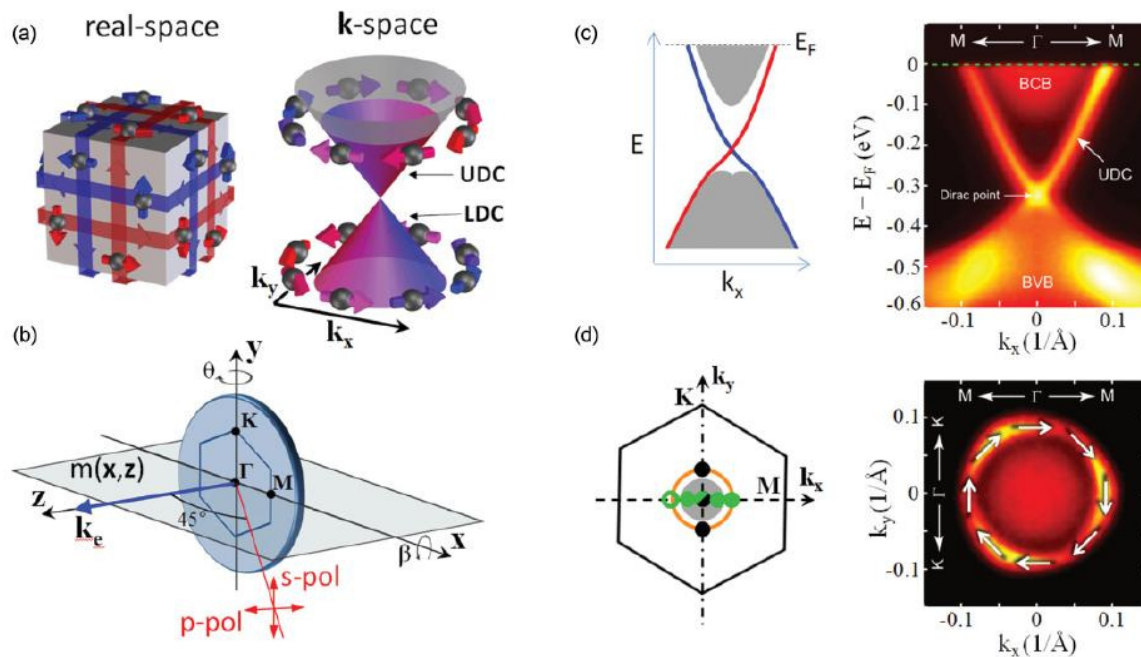


Figura 1.9 – Em (a) temos a representação dos estados com spin na superfície de um Isolante Topológico 3D tanto no espaço real como no espaço dos momentos. Em (b) temos um esquema simplificado para representar uma medida de ARPES. Em (c) temos um esquema e uma medida de ARPES para Bi_2Se_3 mostrando o cone de Dirac. Em (d) temos a representação da zona de Brillouin e um corte na superfície de Fermi do cone de Dirac feita com ARPES. Figura adaptada de (JOZWIAK et al., 2011).

1.4 Objetivos no nosso trabalho

A possível utilização dos Isolantes Topológicos na construção de um dispositivo eletrônico fará com que estes materiais estejam sujeitos a perturbações externas como pressões, campos elétricos e magnéticos. Por isso, entender o comportamento dos Isolantes Topológicos quando sujeitos a estas perturbações é importante. Os principais objetivos dos trabalhos encontrados na literatura sobre Isolantes Topológicos é o estudo das propriedades físicas envolvidas e a possibilidade da aplicação destes materiais na

spintrônica, e assim utilizá-los na construção de transistores baseados nessa tecnologia (ZUTIC; FABIAN; SARMA, 2004).

O objetivo neste trabalho é realizar um estudo teórico das propriedades eletrônicas do Isolante Topológico HgTe/CdTe (001) e estudar o efeito de perturbações que quebram e que não quebram a simetria de reversão temporal neste sistema. Também estudamos os efeitos de uma pressão biaxial distensiva nas estruturas antiperovsquitas $M_3\text{BiN}$ ($M = \text{Sr}$ e Ca), que podem levar esses materiais a apresentarem características de Isolantes Topológicos.

No capítulo 2, faremos uma descrição da metodologia utilizada no nosso trabalho, principalmente da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

No capítulo 3, apresentamos o um estudo das propriedades dos *bulk* de HgTe e CdTe, onde avaliamos o nosso método para a descrição destes materiais.

No capítulo 4, apresentamos o estudo das propriedades eletrônicas da interface HgTe/CdTe (001) realizando uma caracterização dos estados topológicos com polarização de spin.

No capítulo 5, estudamos os efeitos de perturbações que não quebram a simetria de reversão temporal na interface HgTe/CdTe (001) que são: pressões externas, campo elétrico, anti-sítio e vacância. Também estudamos os efeitos de uma perturbação que quebra a simetria de reversão temporal, qual seja, uma impureza magnética.

No capítulo 6, apresentamos o estudo da superfície de HgTe (001), onde caracterizamos os estados com polarização de spin na superfície. Estudamos a superfície com diferentes espessuras e terminações. Também analisamos os efeitos de pressões biaxiais nestes estados.

No capítulo 7, apresentamos o estudo dos materiais antiperovsquitas ($M_3\text{BiN}$ ($M = \text{Sr}$ e Ca) que não são Isolantes Topológicos em pressão ambiente, mas que podem ser sob pressão biaxial distensivas. Para isso utilizamos cálculos baseados na DFT, juntamente com cálculos de quase-partículas GW. Estudamos a inversão dos níveis de energia e determinamos se estes materiais podem ser caracterizados como Isolantes Topológicos.

2 METODOLOGIA

2.1 Equação de Schrödinger

A metodologia usada neste trabalho está fundamentada na Mecânica Quântica, pois no nosso trabalho estamos interessados na descrição das propriedades eletrônicas do sistema, com isso envolvendo a interação entre núcleos e elétrons. Para considerarmos as propriedades provenientes da natureza quântica do nosso sistema, temos que considerar a equação de Schrödinger. Neste trabalho vamos considerar a equação de Schrödinger independente do tempo, que é dada por:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

onde E é a energia total, Ψ é a função de onda e \hat{H} é o operador Hamiltoniano, que leva em conta todas as contribuições energéticas de todas as interações do sistema. As coordenadas eletrônicas e nucleares são representadas por \vec{r} e \vec{R} , respectivamente.

Com a resolução da equação 2.1 obtemos a função de onda do sistema, $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$, que nos fornece o estado físico do sistema, e permite o cálculo do valor esperado de qualquer propriedade observável do sistema.

O Hamiltoniano \hat{H} pode ser escrito, considerando um sistemas de n-elétrons e N-núcleos, da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.2)$$

onde \hat{T}_e é o operador energia cinética dos elétrons, \hat{T}_N é o operador energia cinética

dos núcleos, \hat{V}_{NN} é o operador energia potencial de interação entre os núcleos, \hat{V}_{Ne} é o operador energia potencial de interação entre núcleos e elétrons e \hat{V}_{ee} é o operador energia potencial de interação entre os elétrons.

As equações para cada termo do Hamiltoniano, da equação 2.2, em unidades atômicas, são as seguintes:

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2, \quad (2.3)$$

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_\alpha^N \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2, \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{\alpha, \beta; \alpha < \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}, \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{Ne} = \sum_\alpha^N \sum_i^n \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_i|} \quad (2.6)$$

e

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i, j; i < j}^n \frac{1}{|r_i - r_j|}. \quad (2.7)$$

Para podermos resolver a equação de Schrödinger, a qual não possui solução analítica para problemas de muitos corpos, temos que usar algumas aproximações que serão discutidas nas próximas seções.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação feita por Born e Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927) baseia-se no fato de que a massa do elétron é cerca de 2000 vezes menor que a massa de um núcleon (próton ou nêutron que constituem o núcleo). Por esse motivo, os elétrons se movem muito mais rapidamente que os núcleos. Assim, a cada movimento nuclear, os

elétrons arranjam-se instantaneamente a essa nova configuração. Desse modo, podemos considerar que para o movimento eletrônico os núcleos estão fixos. Ainda, do ponto de vista dos núcleos, os elétrons estarão sempre em seu estado fundamental.

Na equação 2.1 temos uma única função de onda $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ para todo sistema. Utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer podemos desacoplar o movimento nuclear do movimento eletrônico e, assim, escrever a função de onda total como um produto das funções de onda eletrônica $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ e nuclear $\phi(\vec{R})$:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}, \vec{R})\phi(\vec{R}). \quad (2.8)$$

Assim, o Hamiltoniano total pode ser escrito como a soma de um Hamiltoniano eletrônico \hat{H}_{ele} e outro nuclear $\hat{H}_{nuclear}$, portanto:

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{H}_{nuclear}. \quad (2.9)$$

Com essa aproximação, a equação 2.1 se divide em duas outras equações, uma para a parte eletrônica e uma para a parte nuclear, dadas por:

$$\hat{H}_{ele}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{ele}\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.10)$$

e

$$\hat{H}_{nuclear}\phi(\vec{R}) = E\phi(\vec{R}). \quad (2.11)$$

Podemos definir o Hamiltoniano eletrônico como:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}. \quad (2.12)$$

Substituindo este Hamiltoniano eletrônico em 2.10, teremos a seguinte equação para a parte eletrônica:

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}]\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{ele}(\vec{R})\psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.13)$$

Com isso, a equação para a parte nuclear será dada por:

$$[\hat{T}_N + E_{ele}(\vec{R})]\phi(\vec{R}) = E\phi(\vec{R}). \quad (2.14)$$

O termo $E_{ele}(\vec{R})$, que inclui a repulsão núcleo-núcleo, faz o papel da energia potencial na equação nuclear, que mantém os núcleos unidos. Na equação 2.14, E representa a energia total do sistema.

Para simplificar a resolução da parte eletrônica, iremos tratar os elétrons como partículas que se movem num potencial constante devido aos núcleos, considerados fixos, ou seja, as coordenadas \vec{R} que aparecem no argumento da função de onda eletrônica $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ são tomadas como parâmetros, e não como variáveis. Embora esta aproximação desacople o movimento nuclear e eletrônico, o problema eletrônico a ser tratado continua sem solução analítica para a maioria dos casos, pois temos uma função de onda total para todos os elétrons, ou seja, teremos um problema com muitas partículas acopladas.

As soluções $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ são as funções de onda dos n -elétrons (n_e) do sistema, que devem ser normalizadas da seguinte forma:

$$\int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_{n_e} = 1. \quad (2.15)$$

Para podermos resolver a parte eletrônica temos que usar novas aproximações e métodos que tornem possível a resolução do problema. No nosso trabalho, resolvemos o problema eletrônico através da Teoria do Funcional da Densidade (*DFT - Density Functional Theory*).

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

O método mais utilizado atualmente para a solução do problema eletrônico é a teoria do funcional da densidade, conhecida como DFT (*Density Functional Theory*). Esta

teoria foi proposta por Hohenberg e Kohn (HK) (HOHENBERG; KOHN, 1964), onde consideraram como variável fundamental a densidade eletrônica ao invés da função de onda. Utilizando esta teoria, a partir desta densidade eletrônica é possível obter todas as propriedades de um sistema quântico.

A DFT baseia-se em dois teoremas:

Teorema 1: a densidade do estado fundamental de um sistema eletrônico $\rho_0(\vec{r})$, a menos de uma constante arbitrária, é caracterizada de maneira unívoca pelo potencial externo V_{ext} .

A demonstração do teorema pode ser feita por *redução ao absurdo*. Vamos supor que temos um potencial externo V_{ext} correspondente a um Hamiltoniano H com função de onda do estado fundamental ϕ e, um outro potencial externo V'_{ext} correspondente a um Hamiltoniano H' com função de onda do estado fundamental ϕ' , ambos potenciais levando a uma mesma densidade $\rho_0(\vec{r})$ para o estado fundamental. Assim, temos que:

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = E_0 \quad (2.16)$$

e

$$\langle \phi' | H' | \phi' \rangle = E'_0. \quad (2.17)$$

Então, podemos escrever:

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = E_0 < (\langle \phi' | H | \phi' \rangle) = \langle \phi' | H' | \phi' \rangle + \langle \phi' | H - H' | \phi' \rangle \quad (2.18)$$

e

$$\langle \phi' | H' | \phi' \rangle + \langle \phi' | H - H' | \phi' \rangle = E'_0 + \int \rho_0(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.19)$$

que resulta em:

$$E_0 < E'_0 + \int \rho_0(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.20)$$

Também podemos escrever:

$$\langle \phi' | H' | \phi' \rangle = E'_0 < (\langle \phi | H' | \phi \rangle) = \langle \phi | H | \phi \rangle + \langle \phi | H' - H | \phi \rangle \quad (2.21)$$

e

$$\langle \phi | H | \phi \rangle + \langle \phi | H' - H | \phi \rangle = E_0 + \int \rho_0(\vec{r}) [V'(\vec{r}) - V(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.22)$$

assim:

$$E'_0 < E_0 - \int \rho_0(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.23)$$

Somando as equações 2.20 e 2.23, temos que:

$$(E_0 + E'_0) < (E'_0 + E_0), \quad (2.24)$$

que é um *absurdo*. Assim, podemos concluir que dois potenciais externos distintos não podem levar a mesma densidade $\rho_0(\vec{r})$.

Teorema 2: para uma densidade $\hat{\rho}(\vec{r})$, diferente da densidade $\rho_0(\vec{r})$ do estado fundamental, temos que a energia $E[\hat{\rho}(\vec{r})]$ será sempre maior que a energia para o estado fundamental $E_0[\rho_0(\vec{r})]$, ou seja, para a densidade do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ correta, a energia é mínima.

Deste segundo teorema temos que $E[\hat{\rho}(\vec{r})] > E_0[\rho_0(\vec{r})]$. Escrevendo a energia como um funcional de uma densidade $\rho(\vec{r})$ qualquer, temos:

$$E(\rho) = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle, \quad (2.25)$$

podendo reescrever como:

$$E(\rho) = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.26)$$

e

$$E(\rho) = F(\rho) + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (2.27)$$

onde $F(\rho)$ é um funcional universal, que é o mesmo para todos os sistemas de elétrons. O termo $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$ depende do sistema que estamos analisando, ou seja, depende do potencial externo.

De maneira análoga, podemos escrever para o estado fundamental:

$$E(\rho_0) = F(\rho_0) + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle, \quad (2.28)$$

onde ψ_0 é a função de onda do estado fundamental. Para um mesmo potencial externo temos:

$$E(\psi_0) < E(\psi), \quad (2.29)$$

$$(\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle) < (\langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle), \quad (2.30)$$

$$(F(\rho_0) + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle) < (F(\rho) + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle) \quad (2.31)$$

e

$$E(\rho_0) < E(\rho). \quad (2.32)$$

Assim, para a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ correta, a energia do sistema é mínima.

2.4 Equações de Kohn-Sham

Kohn e Sham (KS) (KOHN; SHAM, 1965) introduziram um esquema que permite a aplicação da DFT de forma prática, ou seja, permite que determinemos a densidade do

estado fundamental e, a partir desta, todas as propriedades do sistema.

Para uma sistema formado por um gás de elétrons na presença de um potencial externo, vimos que a energia pode ser escrita como um funcional da densidade, da forma:

$$E(\rho) = T(\rho) + V_{ee}(\rho) + V_{ext}(\rho), \quad (2.33)$$

onde $T(\rho)$, $V_{ee}(\rho)$ e $V_{ext}(\rho)$ são, respectivamente, energia cinética, potencial de interação elétron-elétron e potencial de interação núcleo-elétron (ou potencial externo). Podemos reescrever a equação 2.33 como:

$$E(\rho) = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + F(\rho), \quad (2.34)$$

onde $F(\rho)$ é um funcional universal para sistemas de elétrons.

Na aproximação proposta por Kohn-Sham, a energia cinética é separada em duas componentes, sendo uma componente a energia de elétrons não-interagentes T_s e a outra componente dada pela diferença entre a energia cinética total do sistema interagente e T_s . Esta diferença é incluída no funcional de troca e correlação $E_{xc}(\rho)$.

Levando em conta esta aproximação da abordagem de Kohn-Sham, podemos escrever a equação para o funcional $F(\rho)$ como:

$$F(\rho) = T(\rho) + V_{ee} = T_s(\rho) + [V_{ee}(\rho) + (T(\rho) - T_s(\rho))]. \quad (2.35)$$

Agora, explicitando o termo de Hartree V_{ee} , dado pela equação 2.7, em termos da densidade eletrônica e deixando implícito o termo da energia cinética, que não conhecemos, no termo de troca e correlação $E_{xc}(\rho)$ que inclui ainda os termos de troca e de correlação estática, temos:

$$F(\rho) = T_s(\rho) + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}(\rho) \quad (2.36)$$

Minimizando o funcional $E(\rho)$ com relação a ρ , sujeito ao vínculo da conservação do número de partículas $\int \rho(r)d^3r = N$, temos:

$$\delta \left[E(\rho) - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right] = 0, \quad (2.37)$$

onde μ é um multiplicador de Lagrange introduzido para garantir a conservação do número de partículas. Na equação 2.37, μ é interpretado como o potencial químico do sistema.

Assim, usando as equações 2.34 e 2.36, podemos escrever a equação 2.37 da seguinte forma:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left[\int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + T_s(\rho) + E_{xc} - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right] = 0, \quad (2.38)$$

com isso obtemos:

$$\int \delta \rho(\vec{r}) \left[\frac{\delta T_s}{\delta \rho} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} - \mu \right] d\vec{r} = 0. \quad (2.39)$$

A equação para o multiplicador de Lagrange μ será:

$$\mu = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta}{\delta \rho} [T_s(\rho) + E_{xc}(\rho)]. \quad (2.40)$$

Definido agora o potencial efetivo de Kohn-Sham v_{ef} como:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}), \quad (2.41)$$

onde o potencial de troca e correlação v_{xc} é dado por:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta}{\delta \rho} E_{xc}. \quad (2.42)$$

A energia cinética de um sistemas de elétrons não interagentes é dada por:

$$T_s(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d\vec{r}. \quad (2.43)$$

Com isso podemos definir o Hamiltoniano de Kohn-Sham, H_{KS} , dado por:

$$H_{KS} = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right]. \quad (2.44)$$

A solução da equação 2.39 pode ser obtida notando-se que o integrando desta equação é equivalente a uma equação de Schrödinger de uma partícula, $H_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i$, ou seja:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_i = \epsilon_i\phi_i. \quad (2.45)$$

Assim, resolvendo a equação acima e tomando a densidade eletrônica como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_{\sigma} |\phi_i(\vec{r}, \sigma)|^2, \quad (2.46)$$

onde o somatório em i é sobre os estados ocupados, estamos determinando a densidade que minimiza o funcional da energia.

As equações 2.45 e 2.46, são conhecidas como equações de Kohn-Sham e os ϕ_i são conhecidos como orbitais de Kohn-Sham. Estas equações são resolvidas auto-consistentemente. Parte-se de uma densidade eletrônica inicial e calcula-se o potencial efetivo. Com o potencial efetivo resolve-se a equação 2.45 e obtém-se uma nova densidade eletrônica através da equação 2.46. Se a densidade eletrônica final é, dentro de um certo critério de convergência, igual a inicial, temos a densidade eletrônica do estado fundamental. Se o critério de convergência não for satisfeito, usa-se a nova densidade eletrônica obtida e repete-se o procedimento, até o critério de convergência ser satisfeito.

Com a densidade eletrônica correta podemos calcular a energia total do estado fundamental do sistema. Partindo da equação 2.34, podemos escrever:

$$E(\rho) = T(\rho) + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}. \quad (2.47)$$

Usando a equação 2.41, isolando $v(\vec{r})$ e substituindo na equação 2.47, temos:

$$\begin{aligned}
E(\rho) &= T(\rho) + \int v_{ef}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} - \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' + \\
&- \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}(\rho).
\end{aligned} \tag{2.48}$$

Uma vez que $T(\rho) + \int v_{ef}\rho(\vec{r})d\vec{r} = \sum_i \epsilon_i$, então teremos:

$$E(\rho) = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' - \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}(\rho), \tag{2.49}$$

que é a energia total de Kohn-Sham. O termo em que temos que usar aproximações é o termo de troca e correlação $E_{xc}(\rho)$, cuja a forma funcional exata não é conhecida. Dentre as várias aproximações para esse termo, as mais conhecidas são a LDA (*Local Density Approximation*) e as GGA's (*Generalized Gradient Approximation*). Na seção seguinte iremos descrever resumidamente estas duas aproximações.

2.5 Aproximações para o termo de troca e correlação

Na aproximação LDA, a energia de troca-correlação para um sistema de densidade $\rho(\vec{r})$ é assumida ser igual a de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade. Assim, podemos escrever:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r}))d\vec{r}, \tag{2.50}$$

onde $\epsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r}))$ é a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo. Usando a equação 2.42, temos:

$$v_{xc}(\rho) = \frac{d}{d\rho(\vec{r})}[\rho(\vec{r})\epsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r}))]. \tag{2.51}$$

Agora podemos separar $\epsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r}))$ em um termo de troca ϵ_x e em um termo de correlação ϵ_c . Podemos escrever $E_{xc}(\rho)$, da seguinte forma:

$$E_{xc}(\rho) \cong E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\vec{r})[\epsilon_x(\rho(\vec{r})) + \epsilon_c(\rho(\vec{r}))]d\vec{r}. \quad (2.52)$$

O termo de troca ϵ_x para o gás homogêneo pode ser obtido (VIANNA et al., 2004), resultando na seguinte equação:

$$\epsilon_x(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4}e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}}. \quad (2.53)$$

O termo de correlação ϵ_r , mesmo para um gás de elétrons homogêneo, não pode ser determinado exatamente. Assim Ceperley e Alder (CEPERLEY; ALDER, 1980) utilizaram uma simulação de Monte Carlo Quântico para um gás de elétrons homogêneo e interagente e obtiveram bons resultados para várias densidades. Para tornar os procedimentos computacionais mais práticos e simples, essas energias são parametrizadas. Se a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ não for uniforme, a energia de troca-correlação calculada com a LDA não é uma boa aproximação.

Um melhoramento da aproximação LDA é incluir no funcional $E_{xc}(\rho)$ a dependência no gradiente da densidade de carga, levando às aproximações GGA's. Assim, considerando o gradiente da densidade, podemos escrever:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]d\vec{r}, \quad (2.54)$$

onde f é uma função analítica parametrizada.

Existem várias propostas para o funcional E_{xc}^{GGA} , sendo que as mais conhecidas são baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Erzenhof (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), de Lee-Yang-Parr-Becke (LEE; YANG; PARR, 1988), entre outros.

2.6 Método LDA+U

Embora as aproximações para o termo de troca-correlação (LDA e GGA) levem a bons resultados para as propriedades do estado fundamental de muitos sistemas, entretanto em muitos casos temos que as propriedades eletrônicas são subestimadas, como o *gap* de energia na estrutura de bandas, sendo esse geralmente menor do que medido experimentalmente, as vezes até algumas ordens de grandeza menor. Dentro da DFT a interação elétron-elétron é estimada pelo termo de Coulomb, que é clássico, e pelo termo de troca-correlação que deveria conter a informação sobre a interação eletrônica de muitos corpos. Devido a dificuldade intrínseca da modelagem para a interação de muitos corpos, melhorias são feitas nos funcionais já existentes, como a utilização de funcionais híbridos ou cálculos usando GW, o que leva a um alto custo computacional. Em sistemas onde temos elétrons localizados ou elétrons fortemente interagentes (elétrons dos orbitais *d* e *f*) os efeitos de auto-interação são mais importantes.

O método LDA+U é baseado no modelo de Hubbard para correlações fortes (ANISIMOV; ZAAENEN; ANDERSEN, 1991). Assim, na aproximação LDA é adicionado um termo para os elétrons localizados (*d* e *f*), $\frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j$, onde os n_i são as ocupações dos orbitais. Os outros elétrons de valência (*s* e *p*) são tratados dentro da aproximação LDA.

Assim o funcional de energia para LDA+U é escrito da seguinte forma:

$$E_{LDA+U}[\rho(\vec{r})] = E_{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_{Hub}[n_i] - E_{dc}[N], \quad (2.55)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica. O termo E_{LDA} é a energia total para o funcional LDA e E_{Hub} é o termo que contém o Hamiltoniano de Hubbard. Devido a essa correção aditiva, é necessário subtrair o termo E_{dc} , que contém a aproximação de campo médio que modela as contribuições LDA para as interações eletrônicas *on-site*, para evitar dupla contagem, onde $N = \sum_i n_i$, é o número total de elétrons *d* ou *f*.

Assim, a expressão proposta (ANISIMOV; ZAAENEN; ANDERSEN, 1991; ANISI-

MOV et al., 1993; SOLOVYEV; DEDERICHS; ANISIMOV, 1994) para o método LDA+U pode ser escrita como:

$$E_{LDA+U} = E_{LDA} + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j - UN \frac{N-1}{2}, \quad (2.56)$$

onde U é o parâmetro de Hubbard. O segundo termo da direita representa ao Hamiltoniano de Hubbard, E_{Hub} , e o terceiro termo é o termo que elimina a dupla contagem, E_{dc} .

As energias dos orbitais, ϵ_i , é obtido pela derivação da equação 2.56 em relação as ocupações dos orbitais, n_i , resultando em:

$$\epsilon_i = \epsilon_{LDA} + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right). \quad (2.57)$$

O potencial com dependência orbital, $V_i(\vec{r})$, é obtido pela variação do funcional energia em relação a densidade do i -ésimo orbital, $n_i(\vec{r})$:

$$V_i(\vec{r}) = \frac{\delta E}{\delta n_i(\vec{r})} = V_{LDA}(\vec{r}) + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right). \quad (2.58)$$

Usando a aproximação de Dudarev (DUDAREV et al., 1998), onde somente a diferença entre o potencial de Coulomb (U) e de troca (J) são utilizados pelo método, a equação 2.56 pode ser escrita como:

$$E_{LDA+U} = E_{LDA} + \frac{U-J}{2} \sum_{ij} n_i n_j. \quad (2.59)$$

que representa a energia total reescrita em termos dos parâmetros U e J .

2.7 Sistema Periódico

Quando estudamos um sistema periódico, como um sólido, temos que ter asse-

gurado que o Teorema de Bloch seja válido, ou seja, que a solução eletrônica geral da equação de Schrödinger tenha a periodicidade da rede cristalina. As funções de Bloch, solução do problema com simetria translacional, podem ainda ser escritas em termos de uma combinação linear de funções de base apropriadas. Os orbitais de Kohn-Sham, que são solução das equações de Kohn-Sham de um sistema com simetria translacional podem então ser escritas como (KOHANOFF, 2006):

$$\phi_j(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^M c_{j\alpha} \varphi_j(\vec{r}), \quad (2.60)$$

onde M representa a dimensão ou o tamanho do conjunto de base e os $c_{j\alpha}$ são os coeficientes da expansão da função de onda. Num sistema com simetria translacional, as equações de Kohn-Sham deverão ser resolvidas para cada ponto \vec{k} dentro da primeira zona de Brillouin. Podemos então explicitar esta dependência com o número de onda \vec{k} da seguinte forma:

$$\phi_j^{(\vec{k})}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\alpha=1}^M c_{j\alpha}^{(\vec{k})} \varphi_j(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^M c_{j\alpha}^{(\vec{k})} \varphi_j^{(\vec{k})}(\vec{r}), \quad (2.61)$$

onde \vec{k} é o vetor de onda na zona de Brillouin (ZB), e as funções de base modificadas são

$$\varphi_{\alpha}^{(\vec{k})} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \varphi_{\alpha}(\vec{r}). \quad (2.62)$$

Esta representação é adequada para funções de base que obedecem as condições periódicas de contorno, como as ondas planas. Para um conjunto de base centrada em um átomo, a expressão mais apropriada para a função de onda que é compatível com o teorema de Bloch é:

$$\phi_j^{(\vec{k})}(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^M c_{j\alpha}^{(\vec{k})} \left(\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{T}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \varphi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{T}) \right), \quad (2.63)$$

onde a soma é feita sobre todas as infinitas replicas periódicas da célula unitária do sistema, isto é, $T = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$, com os a_i os três vetores da rede e Ω é o volume da célula unitária. Assim, temos que o teorema de Bloch, $\phi_j^{(\vec{k})}(\vec{r} - \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi_j^{(\vec{k})}(\vec{r})$, é

satisfeito.

2.8 Funções de Base - Ondas Planas

As ondas planas são usadas como um conjunto de base para a solução de diferentes equações (MARTIN, 2004), incluindo a equação de Schrödinger. Para o caso onde temos um sistema que possui propriedades de periodicidade, a base de ondas planas é bastante apropriado.

Os auto-estados da equação de Schrödinger de partícula única, em que cada elétron se move em um potencial efetivo v_{ef} , resultante das equações de Kohn-Sham, satisfazem a equação de autovalores

$$\hat{H}_{ef}(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (2.64)$$

Usando o fato que uma função periódica pode ser expandida em um conjunto completo de componentes de Fourier, as autofunções podem ser escritas como:

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{i,\vec{q}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = \sum_{\vec{q}} c_{i\vec{q}} |\vec{q}\rangle, \quad (2.65)$$

onde os $c_{i,\vec{q}}$ são os coeficientes de expansão das funções de onda na base ortonormal de ondas planas $|\vec{q}\rangle$, satisfazendo

$$\langle \vec{q}' | \vec{q} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} e^{-i\vec{q}'\cdot\vec{r}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = \delta_{\vec{q},\vec{q}'} \quad (2.66)$$

Usando 2.65 em 2.64, temos:

$$\hat{H}_{ef}(\vec{r}) \sum_{\vec{q}} c_{i\vec{q}} |\vec{q}\rangle = \epsilon_i \sum_{\vec{q}} c_{i\vec{q}} |\vec{q}\rangle. \quad (2.67)$$

Agora multiplicamos a equação 2.67 pela esquerda por $\langle \vec{q}' |$ e integrando temos a

equação de Schrödinger no espaço de Fourier

$$\sum_{\vec{q}} \langle \vec{q}' | \hat{H}_{ef} | \vec{q} \rangle c_{i\vec{q}} = \epsilon_i \sum_{\vec{q}} \langle \vec{q}' | \vec{q} \rangle c_{i\vec{q}} = \epsilon_i c_{i\vec{q}} \quad (2.68)$$

Os elementos de matriz para o operador energia cinética ficam:

$$\langle \vec{q}' | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \vec{q} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} |q|^2 \delta_{\vec{q}', \vec{q}} \quad (2.69)$$

Temos que para um cristal o potencial $v_{ef}(\vec{r})$ é periódico e pode ser escrito como uma soma de suas componentes de Fourier da seguinte forma:

$$v_{ef}(\vec{r}) = \sum_m v_{ef}(\vec{G}_m) e^{i\vec{G}_m \cdot \vec{r}}, \quad (2.70)$$

onde os \vec{G}_m são os vetores da rede recíproca, e

$$v_{ef}(\vec{G}_m) = \frac{1}{\Omega_{cel}} \int_{\Omega_{cel}} v_{ef}(\vec{r}) e^{-i\vec{G}_m \cdot \vec{r}} d\vec{r}, \quad (2.71)$$

onde Ω_{cel} é o volume da célula primitiva. Então os elementos de matriz do potencial são:

$$\langle \vec{q}' | v_{ef} | \vec{q} \rangle = \sum_m v_{ef}(\vec{G}_m) \delta_{\vec{q}' - \vec{q}, \vec{G}_m}, \quad (2.72)$$

onde os termos que não são zero são os que \vec{q} e \vec{q}' diferem por um vetor da rede recíproca \vec{G}_m .

Com isso, se definirmos $\vec{q} = \vec{k} + \vec{G}_m$ e $\vec{q}' = \vec{k} + \vec{G}_{m'}$ (que diferem por um vetor da rede recíproca $\vec{G}_{m''} = \vec{G}_m - \vec{G}_{m'}$), então a equação de Schrödinger para qualquer \vec{k} pode ser escrita como:

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(\vec{k}) c_{i,m'}(\vec{k}) = \epsilon_i(\vec{k}) c_{i,m}(\vec{k}), \quad (2.73)$$

onde

$$H_{m,m'}(\vec{k}) = \langle \vec{k} + \vec{G}_m | \hat{H}_{ef} | \vec{k} + \vec{G}_{m'} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}_m|^2 \delta_{m,m'} + v_{ef}(\vec{G}_m - \vec{G}_{m'}). \quad (2.74)$$

As equações 2.73 e 2.74 são as equações básicas de Schrödinger para um cristal periódico.

Assim temos que podemos usar um conjunto de ondas planas para expandir a função de onda de um elétron num potencial periódico, usando o teorema de Bloch. Os vetores \vec{G} permitidos nas expansão das ondas planas são os vetores da rede recíproca. Entretanto, os coeficientes de Fourier $c_{i,m}(\vec{k})$ diminuem com o aumento de $|\vec{k} + \vec{G}_{m'}|$. Com isso a expansão em ondas planas pode ser truncada em um número de finito de termos limitando ao conjunto àquelas ondas com energia cinética menor que uma energia de corte E_{cut} ,

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}_m|^2 < E_{cut}. \quad (2.75)$$

Esse truncamento do conjunto de base leva a um erro que é controlado pelo valor da energia de corte. Em geral, aumenta-se o valor da energia de corte até que a energia total do sistema convirja dentro de um valor pré-determinado (geralmente em unidades de meV).

2.9 Método de Pseudopotenciais

O uso de pseudopotenciais não é estritamente necessário. Utilizamos pseudopotenciais para reduzir a complexidade do problema eletrônico. Os estados eletrônicos de um átomo podem ser classificados como: (i) estados de caroço, que são altamente localizados e não participam das ligações químicas e (ii) estados de valência, responsáveis pelas ligações químicas. A ideia básica do pseudopotencial é não considerar explicita-

mente o núcleo do átomo e cada elétron de caroço, e sim considerarmos apenas um pseudopotencial do caroço iônico que age sobre os elétrons de valência. Esta é uma boa aproximação se estamos interessados em propriedades do sistema que dependem dos elétrons de valência.

A teoria e o uso de pseudopotências de norma-conservada (HAMANNI; SCHLÜTER; CHIANG, 1979) em cálculos de primeiros-princípios é bem estabelecida. Estes pseudopotenciais são gerados a partir de cálculos da função de onda atômica de todos os elétrons.

Os pseudopotenciais de norma conservada devem satisfazer certas condições:

- (i)- As pseudofunções de onda da valência (PS), as quais são geradas usando-se os pseudopotenciais não devem conter nodos. Isto vem da condição que estas pseudofunções de onda devem ser suaves;
- (ii) - Para cada orbital de valência de momento angular l , a partir de um raio de corte r_c escolhido, a pseudofunção de onda radial normalizada deve ser igual à função de onda radial de todos os elétrons (AE);

$$R_l^{(PS)}(r) = R_l^{(AE)}(r), r > r_c \quad (2.76)$$

- (iii) - Para os mesmos orbitais de item (ii), a carga eletrônica contida em uma esfera de raio r_c obtida a partir das funções de onda PS e AE devem ser iguais.

$$\int_0^{r_c} |R_l^{(PS)}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{(AE)}(r)|^2 r^2 dr \quad (2.77)$$

- (iv) - Os autovalores associados aos pseudo orbitais, obtidos durante o cálculo que faz uso do pseudopotencial, devem ser idênticos aos do cálculo com todos os elétrons, ou seja, $\epsilon_l^{PS} = \epsilon_l^{AE}$.
- (v) - A derivada logarítmica da função de onda de todos os elétrons e da função de onda do pseudopotencial devem ser iguais e a derivada primeira da energia

também. Isso garante a boa transferibilidade do pseudopotencial atômico para diferentes ambientes químicos.

Na prática, resolve-se um cálculo atômico com todos os elétrons e busca-se uma forma funcional para os pseudos orbitais que satisfaça as condições anteriores. Uma vez obtidas as pseudofunções de onda, o pseudopotencial é obtido pela inversão da equação radial de Schrödinger.

2.10 Método PAW

O método PAW (*Projector Augmented Wave*), desenvolvido por Blochl (BLÖCHL, 1994), incorpora algumas ideias desenvolvidas para os pseudopotenciais, como dividir os estados em caroço e valência, assumindo um raio de corte. A diferença básica está no fato do método PAW considerar todos os elétrons, inclusive os do caroço. Para isso, este método utiliza funções auxiliares para resolver o problema da função de onda variar rapidamente na região próxima ao núcleo. Assim, todos os elétrons são levados em conta através da combinação de integrais de funções suaves estendidas mais a contribuição local de integrais radiais esféricas. Desse modo, o comportamento da função de onda real é mantido, mesmo na região próxima ao núcleo, com a utilização de funções auxiliares que são mais fáceis de serem avaliadas numericamente.

Vamos assumir funções de onda suaves (MARTIN, 2004) para os estados de valência $\tilde{\psi}$ (também chamada de pseudofunção) que são ortogonais aos estados de caroço e que são iguais às funções de onda exatas fora da região de caroço. Também definimos uma transformação, $\psi = \tau\tilde{\psi}$, que relaciona a função de onda de todos os elétrons ψ com as funções suaves $\tilde{\psi}$.

A expansão para as pseudofunções $|\tilde{\psi}\rangle$ em ondas parciais m em cada esfera pode ser escrita como:

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_m c_m |\tilde{\psi}_m\rangle, \quad (2.78)$$

com a correspondente função de onda de todos os elétrons dada por:

$$|\psi\rangle = \tau |\tilde{\psi}\rangle = \sum_m c_m |\psi_m\rangle, \quad (2.79)$$

Assim a função de onda completa em todo o espaço pode ser escrita como:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_m c_m [|\psi_m\rangle - |\tilde{\psi}_m\rangle]. \quad (2.80)$$

Se a transformação τ é linear, então os coeficientes devem ser dados através da projeção em cada esfera

$$c_m = \langle \tilde{p}_m | \tilde{\psi} \rangle \quad (2.81)$$

para o mesmo conjunto de operador de projeção \tilde{p}_m . Se o operador de projeção satisfaz a condição de biortogonalidade

$$\langle \tilde{p}_m | \tilde{\psi}_m \rangle = \delta_{mm'}, \quad (2.82)$$

onde a expansão em um centro $\sum_m |\tilde{\psi}_m\rangle \langle \tilde{p}_m | \tilde{\psi} \rangle$ das funções suaves $\tilde{\psi}$ é igual e ela mesma.

Com isso, a partir da equação 2.80, podemos identificar a equação para o operador de transformação τ :

$$\tau = 1 + \sum_m [|\psi_m\rangle - |\tilde{\psi}_m\rangle] \langle \tilde{p}_m |. \quad (2.83)$$

Para os elétrons de caroço utiliza-se a aproximação de caroço congelado, de modo que a densidade e a energia desses elétrons sejam idênticas aos dos correspondentes átomos isolados. A transformação τ produz somente funções de onda ortogonais aos elétrons de caroço. Assim, o conjunto de ondas parciais $|\tilde{\psi}\rangle$ inclui somente estados de

valência ortogonais as funções de onda do caroço.

Com isso, as funções de onda dos elétrons do caroço são obtidas de maneira similar ao que foi feita com os elétrons de valência, mas com a vantagem de não precisarmos definir funções projetoras. Para os orbitais de Kohn-Sham de partícula única para os estados de caroço, podemos escrever:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + |\phi\rangle - |\tilde{\phi}\rangle \quad (2.84)$$

A forma geral das equações do PAW podem ser calculadas em termos da transformação 2.83. Dado um operador \hat{A} no problema original com todos os elétrons, podemos fazer uma transformação que nos leve ao operador \tilde{A} , o que opera suavizando a função de onda original como:

$$\tilde{A} = \tau^\dagger \hat{A} \tau = \hat{A} + \sum_{mm'} |\tilde{p}_m\rangle [\langle \psi_m | \hat{A} | \psi_{m'} \rangle - \langle \tilde{\psi}_m | \hat{A} | \tilde{\psi}_{m'} \rangle] \langle \tilde{p}_{m'}|. \quad (2.85)$$

Como exemplo, a singularidade Coulombiana nuclear pode ser substituída por funções suaves, trocando um termo que pode ser difícil solução em equações radiais sobre cada núcleo por funções suaves.

Vamos expressar uma quantidade física na aproximação do PAW seguindo 2.83 e 2.85. Como exemplo, a densidade é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) + \rho^1(\vec{r}) - \tilde{\rho}^1(\vec{r}), \quad (2.86)$$

que pode ser escrito em termos dos autoestados i com ocupação f_i como

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_i f_i |\tilde{\psi}_i(\vec{r})|^2, \quad (2.87)$$

$$\rho^1(\vec{r}) = \sum_i f_i \sum_{mm'} \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{\psi}_m \rangle \psi_m^*(\vec{r}) \psi_{m'}(\vec{r}) \langle \tilde{\psi}_{m'} | \tilde{\psi}_i \rangle, \quad (2.88)$$

e

$$\tilde{\rho}^1(\vec{r}) = \sum_i f_i \sum_{mm'} \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{\psi}_m \rangle \tilde{\psi}_m^*(\vec{r}) \tilde{\psi}_{m'}(\vec{r}) \langle \tilde{\psi}_{m'} | \tilde{\psi}_i \rangle. \quad (2.89)$$

Os últimos dois termos são localizados ao redor de cada átomo e as integrais podem ser resolvidas em coordenadas esféricas.

2.11 Equação de Schrödinger Relativística

Efeitos relativísticos são relevantes quando trabalhamos com átomos "pesados", ou seja, átomos que possuem muitos elétrons. Para incorporar esses efeitos Dirac, em 1928, generalizou a equação de Schrödinger (MARTIN, 2004), para uma forma relativisticamente covariante

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = (c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2) \Psi = H\Psi, \quad (2.90)$$

onde Ψ é uma função de onda de quatro componentes de uma partícula que descreve partículas de spin $\frac{1}{2}$. Aqui o operador momento é dado por $\vec{p} = -i\hbar\nabla$, e as matrizes 4x4 α_i e β são escritas em termos das matrizes de Pauli:

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix} \quad (2.91)$$

e

$$\beta = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix}, \quad (2.92)$$

onde os σ_i são as matrizes de Pauli para o spin:

$$\alpha_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \alpha_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (2.93)$$

e em β , 1 e -1 , são matrizes unitárias 2×2 .

A solução da equação 2.90 é escrita como:

$$\Psi(x^\mu) = e^{\frac{-i\varepsilon t}{\hbar}} \begin{pmatrix} \phi(\vec{r}) \\ \chi(\vec{r}) \end{pmatrix}, \quad (2.94)$$

onde $\phi(\vec{r})$ e $\chi(\vec{r})$ são os spinores independentes do tempo, que descrevem a parte espacial e os graus de liberdade de spin.

Substituindo-se a solução 2.94 em 2.90 obtemos duas equações acopladas para ϕ e χ ,

$$\begin{aligned} c(\sigma \cdot \vec{p})\chi &= (\varepsilon - V - mc^2)\phi, \\ c(\sigma \cdot \vec{p})\phi &= (\varepsilon - V + mc^2)\chi. \end{aligned} \quad (2.95)$$

Para um potencial esférico $V(\vec{r})$, podemos fazer uso da conservação da paridade e do momento angular total representados pelos números quânticos jm . Então a função de onda para cada número quântico n pode ser escrita em termos de funções radiais e spin-angulares,

$$\Psi_{njm}^l = \begin{pmatrix} g_{nj}(r)\varphi_{jm}^l \\ if_{nj}(r)\frac{\sigma \cdot (\vec{r})}{r}\varphi_{jm}^l \end{pmatrix}, \quad (2.96)$$

onde são definidas duas funções com o mesmo jm mas com paridade oposta para os dois possíveis valores de $l = j \pm \frac{1}{2}$. Temos que φ_{jm}^l pode ser escrita como:

para $j = l + \frac{1}{2}$

$$\varphi_{jm}^l = \sqrt{\frac{l + \frac{1}{2} + m}{2l + 1}} Y_l^{m-\frac{1}{2}} \chi_{\frac{1}{2}+\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{l + \frac{1}{2} - m}{2l + 1}} Y_l^{m+\frac{1}{2}} \chi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}, \quad (2.97)$$

para $j = l - \frac{1}{2}$

$$\varphi_{jm}^l = \sqrt{\frac{l + \frac{1}{2} - m}{2l + 1}} Y_l^{m-\frac{1}{2}} \chi_{\frac{1}{2}+\frac{1}{2}} - \sqrt{\frac{l + \frac{1}{2} + m}{2l + 1}} Y_l^{m+\frac{1}{2}} \chi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}. \quad (2.98)$$

As equações para as funções radiais podem ser simplificadas definindo a energia

como:

$$\varepsilon' = \varepsilon - mc^2, \quad (2.99)$$

a variação radial da massa,

$$M(r) = m + \frac{\varepsilon' - V(r)}{2c^2}, \quad (2.100)$$

e o número quântico κ ,

$$\kappa = \pm(j + \frac{1}{2}) \quad (2.101)$$

onde teremos o sinal positivo se $l = j + \frac{1}{2}$, sendo $\kappa = l$ e teremos sinal negativo se $l = j - \frac{1}{2}$, sendo $\kappa = -(l + 1)$.

Com isso podemos escrever as equações acopladas como:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dg_{n\kappa}}{dr} \right) + \left[V + \frac{\hbar^2}{2M} \frac{l(l+1)}{r^2} \right]_{g_{n\kappa}} + \\ & -\frac{\hbar^2}{4M^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{dg_{n\kappa}}{dr} - \frac{\hbar^2}{4M^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{(1+\kappa)}{r} g_{n\kappa} = \varepsilon' g_{n\kappa}, \end{aligned} \quad (2.102)$$

e

$$\frac{df_{n\kappa}}{dr} = \frac{1}{\hbar c} (V - \varepsilon') g_{n\kappa} + \frac{(\kappa - 1)}{r} f_{n\kappa}. \quad (2.103)$$

Estas são as equações gerais para um potencial esférico, onde não foram feitas aproximações. A equação 2.102 é uma equação do tipo Schrödinger, exceto pelo fato da massa M ser dada em função do raio. Os dois termos adicionais no lado esquerdo, são respectivamente, o termo de Darwin e o acoplamento spin-orbita.

2.12 Acoplamento Spin-Órbita

O acoplamento spin-órbita (SO), é um efeito relativístico, o qual surge devido ao acoplamento do momento angular de spin do elétron com o seu momento angular orbital, devido ao seu movimento em torno do núcleo. O efeito deste acoplamento é mais significativo para o caso de termos átomos com carga nuclear maior, ou seja, átomos mais "pesados".

Dentro de cálculos de DFT este acoplamento spin-orbita é incluído nas equações de Kohn-Sham fazendo-se uma generalização relativística das mesmas (Mc'Donald). Assim teremos equações de Dirac de partícula única sujeitas a um potencial auto-consistente. Com isso surgirá um termo a mais no Hamiltoniano de Kohn-Sham, e a equação a ser resolvida será $(H_{KS} + H_{SO})\psi(\vec{r}) = \epsilon\psi(\vec{r})$, onde H_{KS} é dado pela equação 2.44 e H_{SO} é dado por:

$$H_{SO} = \frac{\hbar^2}{2M^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \sigma \quad (2.104)$$

Este termo pode ser entendido como uma pequena perturbação no sistema.

2.13 Código computacional VASP

A metodologia descrita anteriormente encontra-se implementada em vários códigos computacionais que são usados para o cálculo de propriedades eletrônicas e mecânicas de moléculas e sólidos. No nosso trabalho usamos o código VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) (KRESSE; HAFNER, 1994; KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996). Esse código resolve as equações de Kohn-Sham de forma auto-consistente usando como base um conjunto de ondas planas.

2.14 Topologia em Isolantes Topológicos

O desenvolvimento da teoria de banda em sólidos possibilitou a descrição da estrutura eletrônica dos materiais e a classificação destes de acordo com suas características eletrônicas (HASAN; KANE, 2010). Esta teoria explora as propriedades de simetria dos cristais e classifica os estados eletrônicos de acordo com o seu momento \mathbf{k} , definido em uma Zona de Brillouin periódica.

Podemos determinar a estrutura de bandas de um cristal usando a equação de autovalores:

$$H(\mathbf{k})|\mathbf{u}_{m,\mathbf{k}}\rangle = \epsilon_m(\mathbf{k})|\mathbf{u}_{m,\mathbf{k}}\rangle \quad (2.105)$$

onde $|\mathbf{u}_{m,\mathbf{k}}\rangle$ são os autoestados de Bloch e ϵ_m são os autovalores que definem as energias das bandas. Em um isolante há um *gap* de energia que separa os estados de valência, que são ocupados, dos estados de condução, que são vazios. Do mesmo modo, em um semicondutor temos um *gap* de energia finito, de modo que um isolante e um semicondutor pertencem a mesma fase. O Hamiltoniano que descreve os dois sistemas deve variar de forma suave entre os dois casos, não ocorrendo nenhuma transição de fase. Assim, podemos dizer que um isolante e um semicondutor pertencem a mesma classe topológica.

Usando a noção de fase de Berry (BERRY, 1984), podemos entender as fases topológicas. Considerando $\mathbf{R}(t)$ um parâmetro dependente do tempo e um vetor no espaço, podemos escrever o Hamiltoniano como um $H[\mathbf{R}(t)]$ e os autovalores como $|n, \mathbf{R}(t)\rangle$ (ANDO, 2013). A equação de Schrödinger para este sistema é dada por:

$$H[\mathbf{R}(t)]|n, \mathbf{R}(t)\rangle = E_n[\mathbf{R}(t)]|n, \mathbf{R}(t)\rangle. \quad (2.106)$$

Supondo que \mathbf{R} muda adiabaticamente a partir de $t=0$ com valor \mathbf{R}_0 , a evolução temporal do estado é dada por

$$H[\mathbf{R}(t)]|n, t \rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |n, t \rangle \quad (2.107)$$

e o estado no tempo t é dado por:

$$|n, t \rangle = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' L_n[i\mathbf{R}(t')]\right) |n, \mathbf{R}(t) \rangle, \quad (2.108)$$

onde

$$L_n[i\mathbf{R}(t')] = i\hbar \dot{\mathbf{R}}(t) \cdot \langle n, \mathbf{R}(t) | \nabla_{\mathbf{R}} |n, \mathbf{R}(t) \rangle - E_n[\mathbf{R}(t)]. \quad (2.109)$$

Usando a equação 2.108, a dependência temporal do estado $|n, t \rangle$ pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} |n, t \rangle = & \exp\left(-\int_0^t dt' \dot{\mathbf{R}}(t') \cdot \langle n, \mathbf{R}(t') | \nabla_{\mathbf{R}} |n, \mathbf{R}(t') \rangle\right) |n, \mathbf{R}(t) \rangle \\ & \times \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' E_n[\mathbf{R}(t')]\right) \end{aligned} \quad (2.110)$$

onde o primeiro termo exponencial representa o efeito não-trivial de uma fase acumulada da mecânica quântica durante a evolução temporal e a última exponencial é um termo trivial chamado de termo dinâmico.

Quando \mathbf{R} se move em um caminho fechado C a partir de $t = 0$ e retorna a posição original no tempo $t = T$, isto é, $\mathbf{R}(T) = \mathbf{R}_0$, a fase de Berry $\gamma_n[C]$ é definida como:

$$\gamma_n[C] = \int_0^T dt \dot{\mathbf{R}}(t) \cdot \langle n, \mathbf{R}(t) | \nabla_{\mathbf{R}} |n, \mathbf{R}(t) \rangle \quad (2.111)$$

$$= \oint_C d\mathbf{R} \cdot i \langle n, \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} |n, \mathbf{R} \rangle \quad (2.112)$$

$$= - \oint_C d\mathbf{R} \cdot \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) \quad (2.113)$$

$$= - \int_S dS \cdot \mathbf{B}_n(\mathbf{R}) \quad (2.114)$$

Assim a conexão de Berry é definida como:

$$\mathbf{A}_n(\mathbf{R}) = i \langle n, \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} | n, \mathbf{R} \rangle \quad (2.115)$$

e a curvatura de Berry é dada por:

$$\mathbf{B}_n(\mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) \quad (2.116)$$

Das equações 2.110 e 2.111 é possível notar que a fase de Berry acumula um fator de fase após um ciclo fechado. Considerando um transporte paralelo através de uma curva fechada dos estados de Bloch $|u_{m,k}\rangle$, a fase de Berry é dada pela integral de linha

$$A_m = i \langle u_m | \nabla_k | u_m \rangle. \quad (2.117)$$

Usando o teorema de Stokes, podemos escrever a equação 2.117 em uma integral de superfície:

$$F_m = \nabla X A_m, \quad (2.118)$$

que é conhecido como o Fluxo de Berry. O invariante de Chern (CHERN, 1946), n_m , é o fluxo total de Berry na Zona de Brillouin, que é um inteiro quantizado dado por:

$$n_m = \frac{1}{2\pi} \int d^2\mathbf{k} F_m, \quad (2.119)$$

e o número total de Chern é a soma sobre todas as bandas ocupadas $n = \sum_{m=1}^N n_m$.

Com isso, um material que apresenta um *gap* finito na sua estrutura de bandas deve ter o mesmo invariante topológico, uma vez que o número de Chern é um invariante topológico e não muda quando o Hamiltoniano varia suavemente. Isso ajuda explicar a robustez da condutância Quantizada Hall ($\sigma_{xy} = ne^2/h$), onde este n foi obtido também por Thouless (THOULESS et al., 1982), que usou a fórmula de Kubo para explicar a quantização do efeito QH.

2.14.1 Classificação Topológica do Estado QSH

Uma vez que no estado QSH a simetria de reversão temporal (TR) não é quebrada, diferentemente do estado QH, Kane e Mele (KANE; MELE, 2005) propuseram uma classificação topológica para distinguir o estado QSH. Para a condutividade quantizada Hall, $\sigma_{xy} = ne^2/h$, o inteiro n , ou inteiro TKNN (THOULESS et al., 1982) é o resultado de uma integral das funções de onda de Bloch na Zona de Brillouin magnética (KOHMOTO, 1985). Quando o valor do inteiro n é diferente de zero haverá estados de condução na borda da amostra. Assim, o inteiro n deverá ser nulo em um sistema onde TR não é quebrada. Entretanto, no efeito QSH, a simetria de reversão temporal não é quebrada e o inteiro n não é nulo pois no efeito QSH o sistema possui estados de condução nas bordas. Com isso, o efeito QSH foi classificado como pertencente a uma nova classe topológica, com um índice topológico Z_2 .

A simetria TR é representado por um operador antiunitário $\Theta = \exp(i\pi S_y/\hbar)k$, onde S_y é o operador de spin e k é o complexo conjugado. Para elétrons de spin 1/2, Θ tem a propriedade de $\Theta^2 = -1$. Isto leva ao teorema de kramers, onde todos os auto-estados invariantes a TR são ao menos duas vezes degenerados.

Para calcular o índice topológico Z_2 e seu invariante ν , podemos usar a aproximação de Fu (FU; KANE, 2006), onde é definida uma matriz unitária dada por:

$$w_{mn}(\mathbf{k}) = \langle u_m(\mathbf{k}) | \Theta | u_n(-\mathbf{k}) \rangle \quad (2.120)$$

onde os $|u_n(\mathbf{k})\rangle$ são funções de Bloch ocupadas. Em um *bulk* com uma zona de Brillouin 2D há quatro pontos especiais Λ_a , onde \mathbf{k} e $-\mathbf{k}$ coincidem, assim a matriz $w(\Lambda_a)$ é antissimétrica. O determinante de uma matriz antissimétrica é o quadrado do seu Pfaffiano, que permite definir:

$$\delta_a = \frac{Pf[w(\Lambda_a)]}{\sqrt{Det[w(\Lambda_a)]}} = \pm 1 \quad (2.121)$$

Desde que a função de Bloch $|u_m(\mathbf{k})\rangle$ é contínua dentro da zona de Brillouin, o argumento da raiz quadrada da equação 2.121 pode ser especificada globalmente e o

invariante Z_2 é dado por:

$$(-1)^\nu = \prod_{a=1}^4 \delta_a \quad (2.122)$$

Esta formulação também pode ser generalizada para oito pontos de simetria em um zona de Brillouin 3D. Considerando um sistema 2D onde a componente de spin perpendicular S_z é conservada, as componentes de spin *up* e *down* possuem número de Chern independentes, $n \uparrow$ e $n \downarrow$. Em um sistema com simetria TR temos que $n \uparrow + n \downarrow = 0$, mas a diferença $n_\sigma = (n \uparrow - n \downarrow)/2$ define a condutividade quantizada spin Hall. O invariante Z_2 é então dado por:

$$\nu = n_\sigma \text{mod}(2). \quad (2.123)$$

Em cristais com simetria de inversão, em pontos especiais Λ_a , os estados de Bloch $|u_m(\Lambda_a)\rangle$ são também pares de autoestados com autovalores $\xi_m(\Lambda_a) = \pm 1$ (FU; KANE, 2007). O invariante Z_2 pode ser calculado a partir do produto da paridade de todos os pares de Kramers das bandas ocupadas, com:

$$\delta_a = \prod_m \xi_m(\Lambda_a). \quad (2.124)$$

Assim, usando-se a equação 2.122, pode-se obter o invariante Z_2 , onde o valor de δ_a dado pela equação 2.124.

3 ESTUDO DO *BULK* DE HgTe E CdTe

3.1 Introdução

Neste capítulo apresentaremos os resultados dos cálculos *ab-initio*, usando o código computacional VASP, para os *bulks* de telureto de cádmio (CdTe) e telureto de mercúrio (HgTe).

Os cálculos foram realizados usando ondas planas como função de base, com uma energia de corte de 280 eV para os orbitais de Kohn-Sham. Para a descrição dos estados de caroço usamos o método PAW. O funcional GGA PW91 (PERDEW; BURKE; WANG, 1996) foi usado para descrever os termos de troca e correlação. Nos cálculos dos *bulks* usamos o parâmetro de rede experimental (para CdTe = 6,48 Å e para HgTe = 6,45 Å (LANDOLT; BÖRNSTEIN, 1982)). Para a geração dos pontos **k**, que são os pontos de alta simetria na zona de Brillouin utilizamos o método *Monkhorst-Pack* com uma malha (6x6x6) gerando um total de 56 pontos irreduzíveis na primeira zona de Brillouin. O critério usado para a convergência da energia foi de $10^{-4} eV$. Nossos cálculos foram realizados levando em conta a interação spin-órbita e a correção GGA+U.

3.2 Propriedades dos *bulk* de CdTe e HgTe

Para verificarmos a nossa metodologia de cálculo iniciamos o nosso estudo apresentando os resultados encontrados para o *bulk* de CdTe e para o *bulk* de HgTe. Estes materiais cristalizam-se na estrutura cúbica de face centrada (fcc), também conhecida como *zincblend*. Para o cálculo utilizamos dois átomos na base, um localizado na po-

sição $(0,0,0)$ e o outro em $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$, onde a é o parâmetro de rede. Cada átomo de uma espécie atômica está ligado a quatro átomos de outra espécie em uma configuração tetraédrica. Uma representação desta estrutura pode ser observada na figura 3.1.

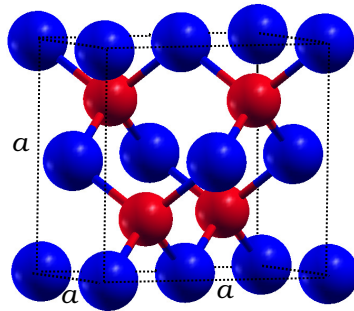


Figura 3.1 – Estrutura *zincblend* do *bulk* de CdTe e de HgTe. Uma espécie atômica é representada pela cor azul e a outra pela cor vermelha, onde a é o parâmetro de rede.

Estes materiais pertencem aos grupos II-VI da tabela periódica dos elementos químicos. O elemento telúrio (Te), por ser mais eletronegativo tem um caráter aniônico, enquanto que o mercúrio (Hg) e o cádmio (Cd) possuem caráter catiônico.

A estrutura de bandas para o *bulk* de CdTe e para o *bulk* de HgTe, podem ser vistas na figura 3.2. Para os cálculos usando o funcional GGA temos que tanto para o CdTe quanto para o HgTe, o topo da banda de valência (*VBM - Valence Band Maximum*) e o mínimo da banda de condução (*CBM - Conduction Band Minimum*) localizam-se no ponto gama (Γ).

Para o CdTe (levando em consideração a interação spin-órbita) a figura 3.2 (a), mostra que o VBM possui um caráter tipo p que é quatro vezes degenerado com um momento angular total $J=3/2$ no ponto Γ , com simetria Γ_8 . As bandas de valência com $J=3/2$ e momento angular de spin $m_j=\pm 3/2$ são conhecidas como buraco pesado (HH) enquanto que as bandas com $J=3/2$ e $m_j=\pm 1/2$ são chamadas de buraco leve (LH). Abaixo dessa temos uma banda duas vezes degenerada, $J=1/2$ e $m_j=\pm 1/2$, com simetria Γ_7 , que é também chamada de banda *split-off* (SO). No CBM temos uma banda duas vezes degenerada no ponto Γ , com $J=1/2$ e $m_j=\pm 1/2$ de caráter s e com simetria Γ_6 . Os semicondutores que apresentam esse ordenamento das bandas são ditos normais ou triviais.

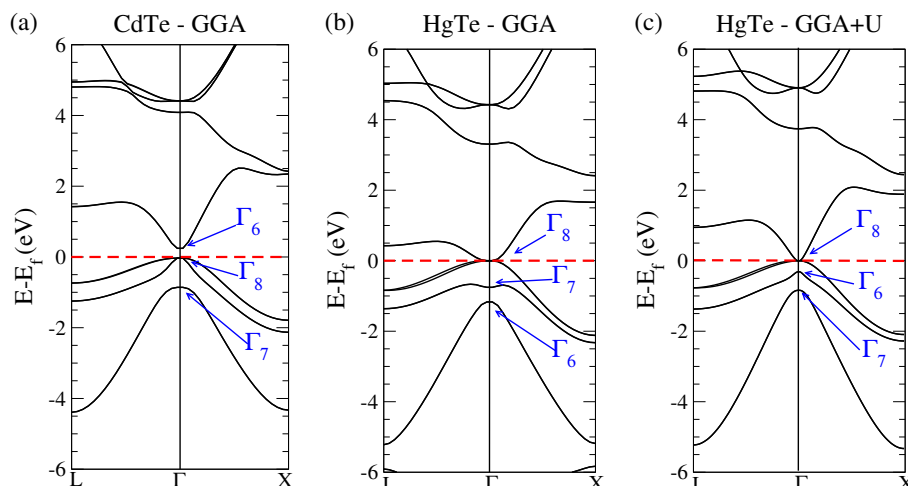


Figura 3.2 – Estrutura de bandas para o *bulk* de CdTe em (a) e o *bulk* de HgTe em (b), ambas com GGA. Em (c) temos a banda do HgTe com a correção GGA+U.

No nosso trabalho encontramos um *gap* de energia direto no ponto Γ de 0,49 eV, que esta de acordo com outros trabalhos teóricos anteriores (NICKLAS; WILKINS, 2011; HEYD et al., 2005; WEI; ZHANG; ZUNGER, 2000) enquanto que o *gap* de energia medido experimental é em torno de 1,6 eV. Este erro na obtenção do *gap* já é bem conhecido dentro da DFT e é decorrente das aproximações usadas para o termo de troca e correlação.

Para o HgTe, por outro lado, na figura 3.2 (b), temos que as bandas aparecem invertidas, ou seja, a banda com simetria Γ_8 de caráter p é o CBM, e na banda de valência encontramos a banda Γ_6 de caráter s . Os semicondutores que apresentam essa estrutura de bandas são chamados de invertidos ou não-triviais. Isso ocorre devido ao fato de que o Hg ser um elemento "pesado" (alto número atômico), fazendo com que os elétrons de orbitais s com alta probabilidade de estarem na vizinhança do núcleo sintam um potencial Coulombiano mais forte. Próximo ao núcleo, os elétrons possuem altas velocidades que associadas ao potencial Coulombiano levam estes elétrons a apresentarem uma maior massa relativística, o que torna os níveis de energia dos estados s mais profundos fazendo com que sejam posicionados dentro da banda de valência. Ainda em nossos resultados usando o funcional GGA, encontramos que a banda Γ_6 encontra-se abaixo em energia da banda Γ_7 , o que já foi mostrado estar invertido, ou seja, a banda Γ_6 deveria estar acima em energia da banda Γ_7 . Na literatura existem trabalhos que corrigem essa inversão das bandas Γ_6 e Γ_7 através de cálculos de DFT com funcionais híbridos

(NICKLAS; WILKINS, 2011) ou com cálculos de quase-partículas GW (SAKUMA et al., 2011) que são cálculos muito mais custosos e possíveis de serem feitos para sistemas com poucos átomos como *bulks*. No nosso trabalho usamos a correção GGA+U para os níveis $5d$ do Hg. A estrutura de bandas é mostrada na figura 3.2 (c). Obtemos um ordenamento correto das bandas Γ_6 e Γ_7 . Para um valor de $U_{ef} = U - J = 9,4$ eV, a posição da banda Γ_6 encontra-se $-0,31$ eV abaixo da banda Γ_8 , sendo que o valor experimental é $-0,29$ eV (NICKLAS; WILKINS, 2011). Na tabela 3.1 mostramos os valores para a posição das bandas Γ_6 e Γ_7 obtidos do nosso trabalho usando GGA e GGA+U. Também apresentamos os valores teóricos da literatura (NICKLAS; WILKINS, 2011; SAKUMA et al., 2011; SVANE et al., 2011) e os valores experimentais (ORLOWSKI et al., 2000). Para todos os resultados escolhemos o valor de J igual a 1.

Tabela 3.1 – Energia de inversão $E_i = \Gamma_6 - \Gamma_8$, e da banda *split-off* $\Delta_{so} = \Gamma_8 - \Gamma_7$, para o *bulk* de HgTe, onde todos os valores estão em eV. O valor negativo para E_i mostra o ordenamento invertido entre os níveis Γ_8 e Γ_6 .

	GGA	GGA+U	teórico	exp.
E_i	-1,14	-0,31	-0,27, -0,60, -0,34	-0,29
Δ_{so}	0,87	0,84	0,89, 0,91, 0,78	0,91

O valor de U_{ef} foi escolhido de modo a posicionar as bandas próximas a energia de Fermi (Γ_6 e Γ_7) na posição experimental. Geralmente é usado o alinhamento dos níveis d com os valores experimentais, para escolher o valor de U . Na tabela 3.2 apresentamos os valores para o U_{ef} mínimo necessário para colocar as bandas Γ_6 e Γ_7 na ordem correta, o valor de U_{ef} para colocar os níveis $5d$ do HgTe na posição experimental de -10 eV (LEY et al., 1974) e o valor de U_{ef} para termos a posição da banda Γ_6 na posição experimental. Nos nossos cálculos, para um valor de $U_{ef} = 2,4$ eV, as bandas Γ_6 e Γ_7 já encontram-se na posição correta. Entretanto, a banda Γ_6 encontra-se à $-0,785$ eV abaixo da banda Γ_8 , ou seja, abaixo em energia se comparado com o valor experimental ($-0,31$ eV). Para colocar os níveis $5d$ do Hg na posição experimental é necessário um valor de $U_{ef} = 5,5$ eV. Com esse valor, o nível Γ_6 encontra-se ainda $-0,58$ eV abaixo da banda Γ_8 . A posição próxima a experimental para a banda Γ_6 só é obtida para um valor de $U_{ef} = 9,4$ eV, que

foi usado neste trabalho.

Tabela 3.2 – Valores (em eV) para a energia de inversão $E_i = \Gamma_6 - \Gamma_8$, para $\Delta_{so} = \Gamma_8 - \Gamma_7$ e a posição do nível $5d$ para o *bulk* de HgTe. O valor experimental para os níveis $5d$ é -10 eV.

	GGA		GGA+U	
U_{ef}	-	2,4	5,5	9,4
E_i	-1,14	-0,785	-0,58	-0,31
Δ_{so}	0,87	0,79	0,82	0,84
$5d$	-8,4	-9	-10	-12,2

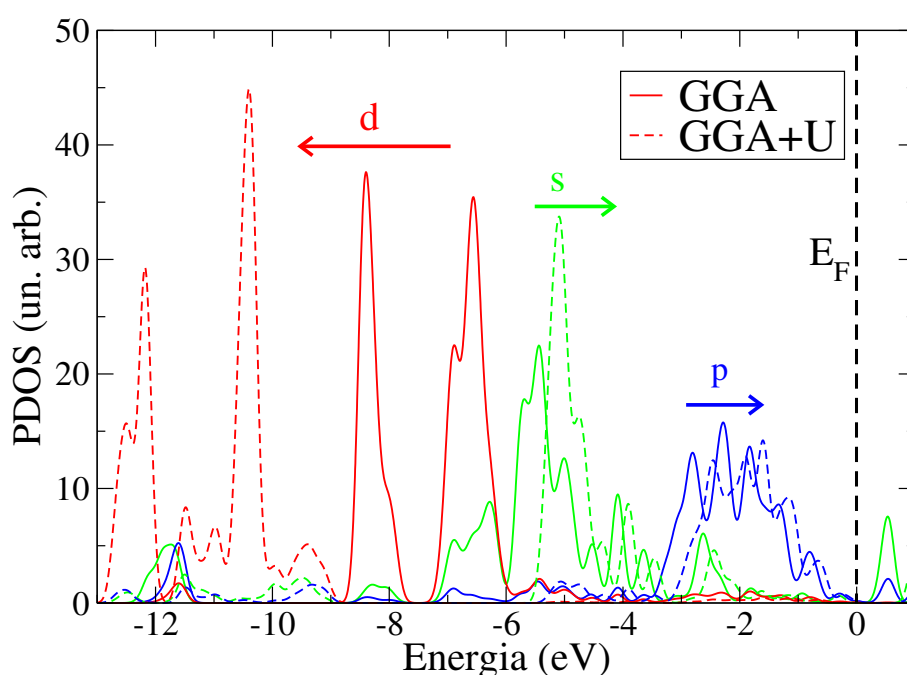


Figura 3.3 – Densidade de estados projetada (*Projected Density of States*-PDOS) para os orbitais s , p e d para o *bulk* HgTe. As linhas contínuas são os resultados obtidos usando GGA e as pontilhadas são os resultados usando a correção GGA+U.

Podemos ver na figura 3.3, a densidade de estados projetada para os orbitais s , p e d do *bulk* HgTe. As linhas contínuas são os resultados para o cálculo usando o funcional GGA e as linhas pontilhadas são os resultados usando a correção GGA+U. Podemos ver que os níveis s e p se movem em direção ao topo da banda de valência, enquanto que o nível d se move na direção contrária.

Podemos concluir que as propriedades estruturais dos *bulks* de HgTe e de CdTe são bem descritas pela metodologia que adotamos para nossos cálculos. Para as propriedades eletrônicas usando a correção GGA+U temos uma descrição correta da estrutura

de bandas do HgTe. Assim, usando um valor de $U = 9,4$ eV, a banda com simetria Γ_6 é colocada na posição próxima a observada experimentalmente. No próximo capítulo passaremos ao estudo da interface HgTe/CdTe (001), onde estaremos interessados nas propriedades eletrônicas desse material.

4 ESTUDO DA INTERFACE HgTe/CdTe (001)

4.1 Introdução

Neste capítulo apresentaremos os resultados dos cálculos *ab-initio* usando a metodologia descrita no capítulo anterior para o estudo da interface CdTe/HgTe crescida na direção (001). Para a interface usamos o parâmetro de rede médio entre os *bulks* de HgTe e CdTe, ou seja, 6.465 Å. Para a geração de pontos \mathbf{k} , que são os pontos de alta simetria na zona de Brillouin, utilizamos o método *Monkhorst-Pack* com uma malha (10x10x1) para a interface CdTe/HgTe e para a superfície de HgTe, o que gera um total de 100 pontos \mathbf{k} . O critério usado para a convergência da energia foi de $10^{-4} eV$. Nossos cálculos foram realizados levando em conta a interação spin-órbita e a correção GGA+U.

Na literatura encontramos trabalhos teóricos com diferentes tipos de abordagem que estudam as propriedades dos Isolantes Topológicos 2D. Assim, vamos destacar alguns que estão mais relacionados ao nosso trabalho. Wang (WANG; S, 2011) estuda a interface HgTe/CdTe (001) e mostra que o transporte do estado Spin Hall Quântico é robusto e independente do número, forma, força e comprimento do potencial espalhador.

O efeito de um campo elétrico na heteroestrutura HgTe/CdTe é estudado por Li (LI; CHANG, 2009), onde é mostrado que o campo elétrico pode ser usado para ligar e desligar a fase Isolante Topológica. Também é estudado o efeito da temperatura para diferentes voltagens e composições do sistema.

No trabalho de Luo (LUO; ZUNGER, 2010) é realizado um estudo usando um método de pseudo-potencial empírico, onde os autores encontram a espessura crítica do poço de HgTe igual a prevista teoricamente e medida experimentalmente (63 Å). É mostrado também que estados topológicos 2D podem existir em um sistema 2D, sem

necessidade de truncar a simetria do sistema para 1D e que os níveis que formam o cone de Dirac são estados de interface. Para cada interface há somente um cone de Dirac. O autor também sugere que a separação dos níveis devido ao acoplamento spin-órbita é resultado do efeito Dresselhaus.

Em outro trabalho (KÜFNER; BECHSTSDT, 2014) usando cálculos de primeiros princípios, os autores estudam interfaces de HgTe/CdTe crescidas nas direções (001) e (110). Os autores mostram que a inversão dos níveis ocorre para uma espessura de 46 Å independente da orientação de crescimento do poço quântico. Também é mostrado que os níveis com polarização de spin são níveis de interface e que a dispersão linear do cone de Dirac é mais bem caracterizada nos estados da banda de condução.

4.2 Estrutura Eletrônica da Interface HgTe/CdTe (001)

Experimentalmente a interface HgTe/CdTe é crescida pela técnica MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) (SELAMET et al., 2004), que é uma técnica muito usada para produção de filmes finos e super-rede, na qual o material alvo é vaporizado e se deposita sobre um substrato. Esta técnica é conhecida por possibilitar um bom controle da espessura das camadas depositadas e da direção de crescimento da amostra.

Os cristais de CdTe e HgTe cristalizam-se na forma cúbica de face centrada (fcc), ou *zincblend* possuindo uma zona de Brillouin como mostrada na figura 4.1 (a). Quando crescida na direção (001) a heteroestrutura HgTe/CdTe possui uma simetria tetragonal, com uma zona de Brillouin como mostrada na figura 4.1 (b). Com isso, os pontos de alta simetria também mudam. Na estrutura fcc geralmente utiliza-se o caminho $L - \Gamma - X$ para construir a estrutura de bandas do material. Já para uma estrutura tetragonal utiliza-se como caminho mais comum $M - \Gamma - X$. Na figura 4.1 (c) temos uma visão frontal da estrutura *zincblend* crescida na direção (001).

No nosso trabalho geramos a heteroestrutura HgTe/CdTe crescida na direção (001), no nosso caso a direção z , com a interface entre os dois materiais no plano xy . Uma re-

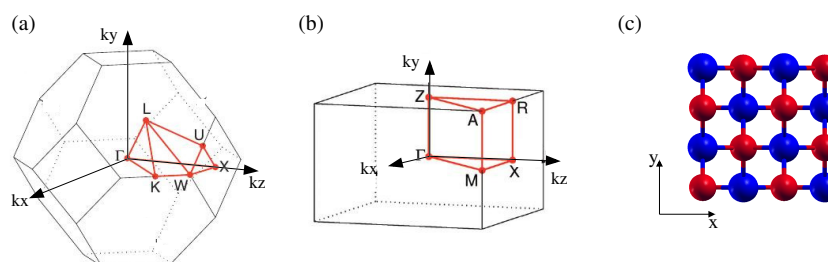


Figura 4.1 – Em (a) temos a representação zona de Brillouin de uma estrutura cúbica de face centrada (fcc) e em (b) temos a representação zona de Brillouin de uma estrutura tetragonal. Em (c) temos a vista frontal da estrutura *zincblend* crescida na direção (001) (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010).

apresentação da célula de simulação é mostrada na figura 4.2, de modo que temos duas interfaces na nossa estrutura. Como o parâmetro de rede experimental das duas estruturas é muito parecido (6,45 Å para o HgTe e 6,48 Å para o CdTe), geramos as heteroestruturas com um parâmetro de rede médio, ou seja, adotamos o parâmetro de rede de 6,465 Å.

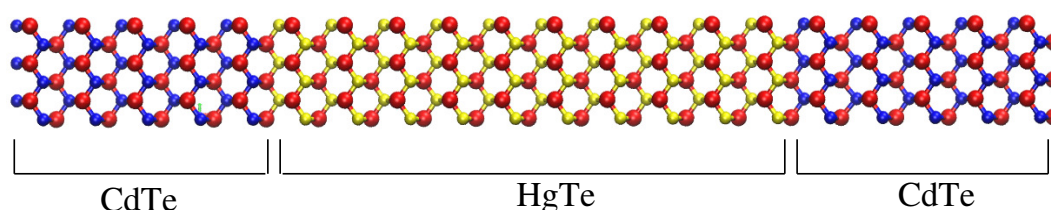


Figura 4.2 – Representação da célula de simulação, onde o HgTe encontra-se "sandwichado" por CdTe. Estamos mostrando a célula de simulação duplicada nas direções perpendiculares à de crescimento para uma melhor visualização. Na figura, os átomos em amarelo são os mercúrios, os vermelhos são os telúrios e os azuis são os cádmios.

Resultados experimentais e teóricos mostram que a espessura mínima de HgTe (poço quântico) para que haja a transição de um Isolante Trivial para um Isolante Topológico é em torno de 63 Å. Assim, iniciamos o estudo da heteroestrutura HgTe/CdTe estimando as espessuras do poço (HgTe), para que tenhamos a transição Isolante Trivial - Isolante Topológico. Também avaliamos a espessura da barreira (CdTe), uma vez que em nossos cálculos usamos condições periódicas de contorno na direção de crescimento da heteroestrutura e queremos minimizar a interação entre as imagens do HgTe. Assim, garantimos que teremos um sistema com múltiplos poços quânticos e também teremos certeza que a espessura de CdTe usada é suficiente para realizar o confinamento.

Inicialmente estudamos a variação da barreira de CdTe. Usando uma espessura fixa para o HgTe de dez parâmetros de rede (64,65 Å), onde com essa espessura é esperado o HgTe apresentar os níveis *s* e *p* invertidos, ou seja, a banda Γ_6 de caráter *s* na banda de valência. Variamos a espessura do CdTe em 2, 4, 6, 8, 10 e 12 parâmetros de rede. Na figura 4.3 temos as estruturas de bandas para as diferentes espessuras. Em todas as nossas estruturas de banda estaremos adotando o 0 (zero) como a energia de Fermi (E_F). Nesta figura, estamos mostrando somente estados em torno do nível de Fermi e próximos ao ponto Γ , de -0,05 até 0,05 na direção $\Gamma - X$.

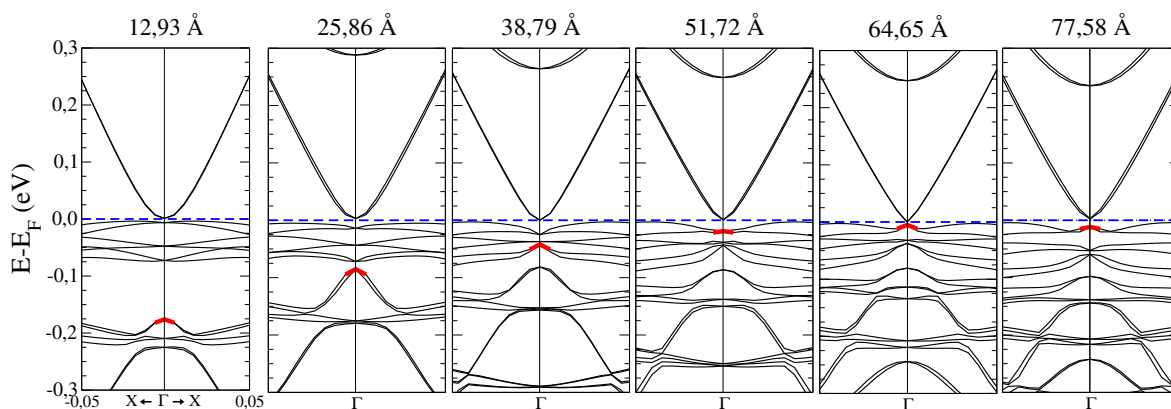


Figura 4.3 – Estruturas de bandas para diferentes espessuras para o CdTe com o HgTe fixo em 64,6 Å .

Podemos observar que a variação do *gap* de energia é pequena em relação a variação da espessura do CdTe. Entretanto, a dispersão dos níveis, principalmente na banda de valência, apresenta bastante mudanças até uma espessura de 51,72 Å de CdTe. Observamos que para uma espessura de 64,65 Å, que corresponde a 10 parâmetros de rede, ou maior, a dispersão dos níveis não é tão afetada pelo aumento da barreira (CdTe). Também analisamos a localização da banda de caráter *s* nas estruturas de bandas, que estão em destaque em vermelho próximo ao ponto Γ . Podemos ver que para todos os casos a banda de caráter *s* encontra-se na banda de valência. Entretanto com o aumento da barreira (CdTe) o estado *s* sobe até o topo da banda de valência para uma espessura de 51,72 Å . Para uma espessura de 64,65 Å a banda assume uma dispersão que se mantém para uma espessura ainda maior. Assim, assumimos que uma barreira com 64,65 Å de CdTe é suficiente para que o poço HgTe não esteja interagindo com sua

imagem devido as condições periódicas de contorno caracterizando uma estrutura de múltiplos poços quânticos. Deste modo, o fato dos nossos cálculos subestimarem o *gap* de energia do *bulk* de CdTe em três vezes, se comparado ao experimental levando a um potencial de confinamento menor, se usarmos uma barreira suficientemente grande compensamos o problema do *gap* ser menor. Recentemente, no trabalho de Küfner (KÜFNER; BECHSTSDT, 2014), os autores estudaram a interface HgTe/CdTe (001) usando cálculos de primeiros princípios. No trabalho foi usado um funcional semi-local de troca chamado MBJLDA, que corrige o valor do *gap* de CdTe. Assim, os autores usam uma barreira com 4 monocamadas (11,3 Å) e consideram suficiente para confinar o poço de HgTe.

Estabelecido a espessura da barreira, variamos a espessura do poço (HgTe) para observarmos a transição Isolante Trivial-Isolante Topológico, ou seja, a espessura onde a banda com caráter *s* inverte e aparece na banda de valência. Na figura 4.4 apresentamos as estruturas de bandas para 2, 4, 6, 8, 10 e 12 parâmetros de rede de espessura de HgTe, onde o CdTe é mantido fixo em 64,65 Å .

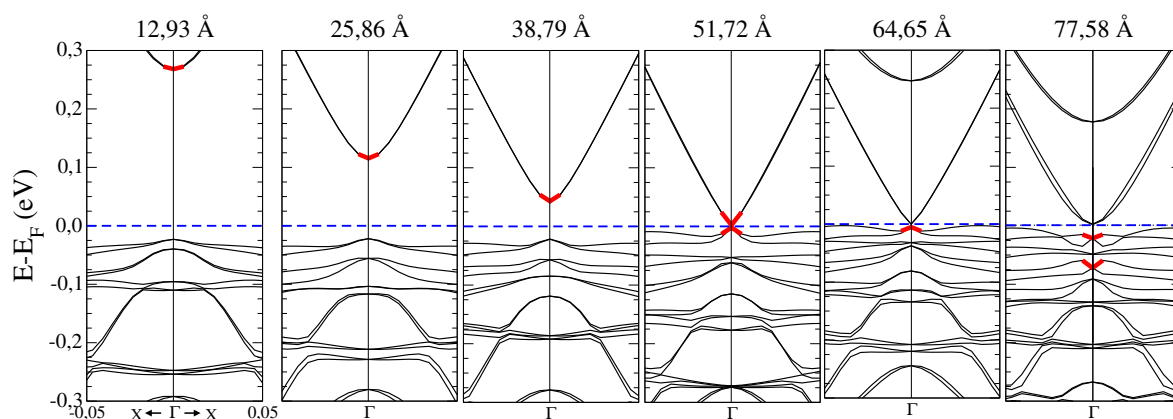


Figura 4.4 – Estruturas de bandas para diferentes espessuras para o HgTe com o CdTe fixo em 64,65 Å .

Podemos observar que com o aumento da espessura do HgTe o *gap* de energia diminui de forma gradual. Nestas estruturas de bandas, nós destacamos em vermelho o nível com caráter *s* no ponto Γ . Para um poço (HgTe) estreito, o nível com caráter *s* encontra-se na banda de condução, ou seja, o HgTe se comporta como um Isolante Trivial. Com o aumento das camadas de HgTe, a uma espessura de 8 parâmetros de rede (51,72 Å), o *gap* de energia praticamente é nulo e o nível de caráter *s* fica hibridizado

entre o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência. Para uma espessura de 10 parâmetros de rede (64,65 Å) o nível s encontra-se na banda de valência, ou seja, recupera o comportamento do sistema HgTe *bulk*, e assim comportando-se como um Isolante não-Trivial. Este resultado está de bom acordo com os resultados na literatura, onde é mostrado que é necessário uma espessura mínima de 63 Å de HgTe, para que ocorra a inversão das bandas com caráter p e s e também ocorra a transição Isolante Trivial-Isolante Topológico.

Realizamos também um cálculo para uma camada com 12 parâmetros rede (77,58 Å) para o poço de HgTe, onde observamos uma separação nos estados com polarização de spin no ponto Γ , onde um estado aparece no topo da banda de valência e outro mais abaixo em energia, que são separados por uma banda com característica de "burraco pesado". Este resultado é similar ao encontrado por Luo (LUO; ZUNGER, 2010), onde os autores usam um método de pseudo-potencial empírico e uma espessura para o poço em torno de 96 Å.

Na tabela 4.1 podemos ver os valores para a energia de inversão $\Delta_i = \epsilon_s - \epsilon_p$, que é a diferença da energia dos auto-valores no ponto Γ , entre os níveis com caráter s e p . Para a variação da barreira (CdTe), os valores negativos indicam que a banda de caráter s está abaixo em energia da banda de caráter p , uma vez que usamos uma espessura de HgTe suficientemente grande para que isso ocorra, como podemos ver na coluna (b) da tabela 4.1. Com uma espessura de 64,65 Å de HgTe, a banda de caráter s encontra-se na banda de valência, com uma energia menor que a banda com caráter p , indicado pelo valor negativo.

Após realizarmos os testes para as espessuras do HgTe e do CdTe, estabelecemos que 64.65 Å tanto para o CdTe quanto para HgTe é suficiente para a realização do nosso estudo. Para estes sistemas calculamos o VBO (*Valence Band Offset*), que é um valor importante quando dois materiais semicondutores formam uma heteroestrutura, como uma super-rede ou múltiplos poços quânticos. O VBO mede o desalinhamento das bandas de valência dos dois materiais. Isso ocorre devido a diferença de potencial químico entre eles. Calculamos o valor do VBO, E_{off} , usando a equação (DANDREA;

Tabela 4.1 – Energia de inversão Δ_i , calculada como a diferença dos auto-valores entre os níveis com caráter *s* e *p* no ponto Γ , para a variação da barreira de CdTe em (a), e a variação da espessura do poço de HgTe em (b).

Espessura (Å)	Δ_i	
	(a)	(b)
12,93	-0,18	0,29
25,86	-0,09	0,14
38,79	-0,04	0,06
51,72	-0,02	0,003
64,65	-0,005	-0,005
77,58	-0,01	-0,03

DUKE; ZUNGER, 1992):

$$E_{off} = [E_v - \langle V \rangle]_{HgTe} - [E_v - \langle V \rangle]_{CdTe} + [\langle V \rangle_{HgTe} - \langle V \rangle_{CdTe}] \quad (4.1)$$

onde os dois primeiros termos representam a posição do topo da banda de valência, E_v , em relação ao potencial eletrostático médio, $\langle V \rangle$, para os *bulks* de HgTe e CdTe. O terceiro termo é a diferença entre o potencial eletrostático médio da heteroestrutura HgTe/CdTe, para cada lado da interface.

Encontramos o valor de $E_{off} = 331$ meV para o VBO, que está em bom acordo com outros trabalhos teóricos que encontram um valor de 300 meV (QTEISH; NEEDS, 1991), 270 meV (WAILEA; MARTIN, 1987) e 400 meV (LI et al., 2009). Experimentalmente esse valor é de 350 meV (KOWALCZYK et al., 1986). Em outro trabalho experimental é mostrado que o valor do VBO pode mudar com a orientação de crescimento da super-rede (BECKER et al., 1991).

4.3 Caracterização dos Estados de Interface

Inicialmente, construímos a nossa célula de simulação conforme a figura 4.2, onde o HgTe encontra-se sanduichado entre o CdTe. A estrutura de bandas para a interface HgTe/CdTe (001), com 64.65 Å tanto para o poço quanto a barreira é mostrada na figura

4.5. Em destaque colocamos a estrutura de bandas próximo ao ponto Γ , com o caminho na zona de Brillouin, $L - \Gamma - X$. O *gap* de energia no ponto Γ é de 5 meV.

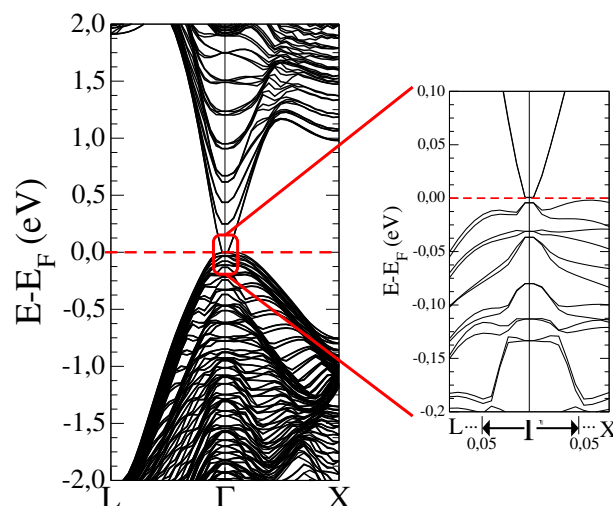


Figura 4.5 – Estrutura de bandas para a interface HgTe/CdTe (001) com 64.65 Å de espessura para o CdTe e para o HgTe. Em destaque esta a banda próxima ao ponto Γ .

Para a identificação dos estados de interface, calculamos a textura de spin para os átomos próximos ao plano da interface entre os dois materiais. No nosso trabalho, o HgTe encontra-se sanduichado entre o CdTe, e nosso sistema deve apresentar uma textura de spin para cada interface, ou seja, devemos observar dois cones de Dirac separados por spin.

No trabalho de Luo e Zunger (LUO; ZUNGER, 2010), os autores estudaram a interface HgTe/CdTe usando o método de pseudo-potencial empírico. Na figura 4.6, podemos observar as estruturas de bandas obtidas pelos autores. É mostrado que para uma espessura de 16 ML (*monolayer*), em torno de 51 Å, o material se comporta como um isolante trivial. Para uma espessura de 30 ML, 96 Å, os autores mostram dois pares de estados com dispersão linear (cones de Dirac), provenientes de interfaces distintas. Eles não observam diretamente os estados com dispersão linear (cruzamento explícito das bandas), e usam linhas tracejadas para "guiar os olhos".

Na figura 4.7 temos as estruturas de bandas obtidas por Küfner (KÜFNER; BECHSTSDT, 2014). O autor mostra as bandas para diferentes espessuras do poço de HgTe, para a interface HgTe/CdTe (001), obtidas por métodos de primeiros princípios.

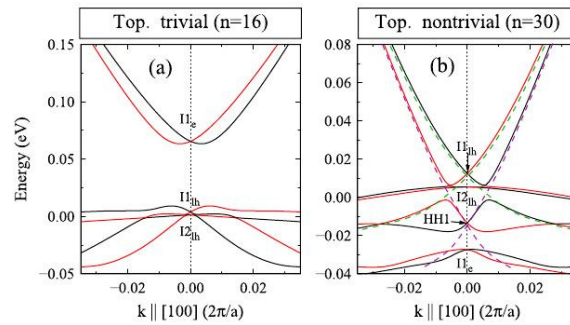


Figura 4.6 – Estrutura de bandas para a interface HgTe/CdTe obtida por Luo e Zunger com o método de pseudo-potencial empírico. Em (a) temos uma fina camada de HgTe onde o material se comporta como um Isolante Trivial e em (b) para um espessa camada de HgTe onde o material se comporta como um Isolante não-Trivial e temos a formação dois cones de Dirac (LUO; ZUNGER, 2010) .

Também é mostrado o caráter s e p para as estruturas de bandas. O autor destaca o caráter linear dos níveis, principalmente na banda de condução e a espessura mínima para que ocorra a transição Isolante Trivial - Isolante Topológico é em torno de 46 Å.

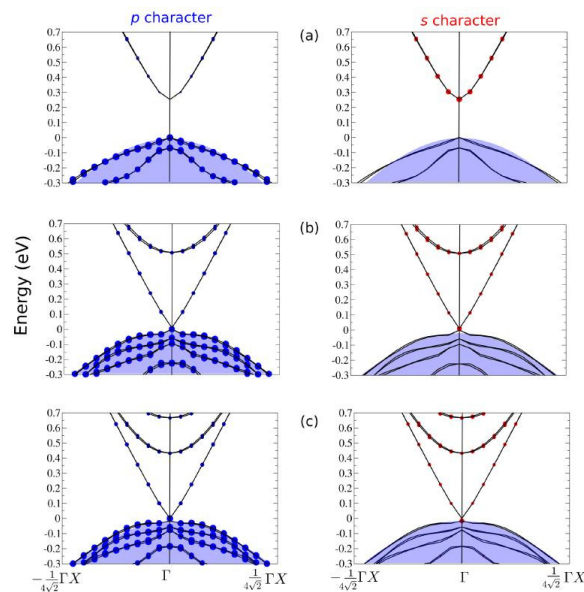


Figura 4.7 – Estrutura de bandas para a interface HgTe/CdTe (001) obtida por Kűfner (KűFNER; BECHSTSDT, 2014). Em (a), (b) e (c) temos uma estrutura de bandas para a espessura de 21, 45 e 53 Å respectivamente.

Na figura 4.8 apresentamos o nosso resultado para a dispersão da banda de energia ao longo da interface HgTe/CdTe (001). Restringindo a nossa análise somente aos átomos próximos da interface, calculamos as componentes de polarização de spin para cada momento k em uma dada banda n , da seguinte maneira:

$$\langle S_{n,\alpha}(\mathbf{k}) \rangle = (\hbar/2) \langle \phi_n(\mathbf{k}) | \sigma_\alpha | \phi_n(\mathbf{k}) \rangle, \quad (4.2)$$

onde σ_α são as matrizes de Pauli para cada componente de spin, $\alpha = x, y, z$ e $\phi_n(\mathbf{k})$ são as autofunções de Kohn-Sham.

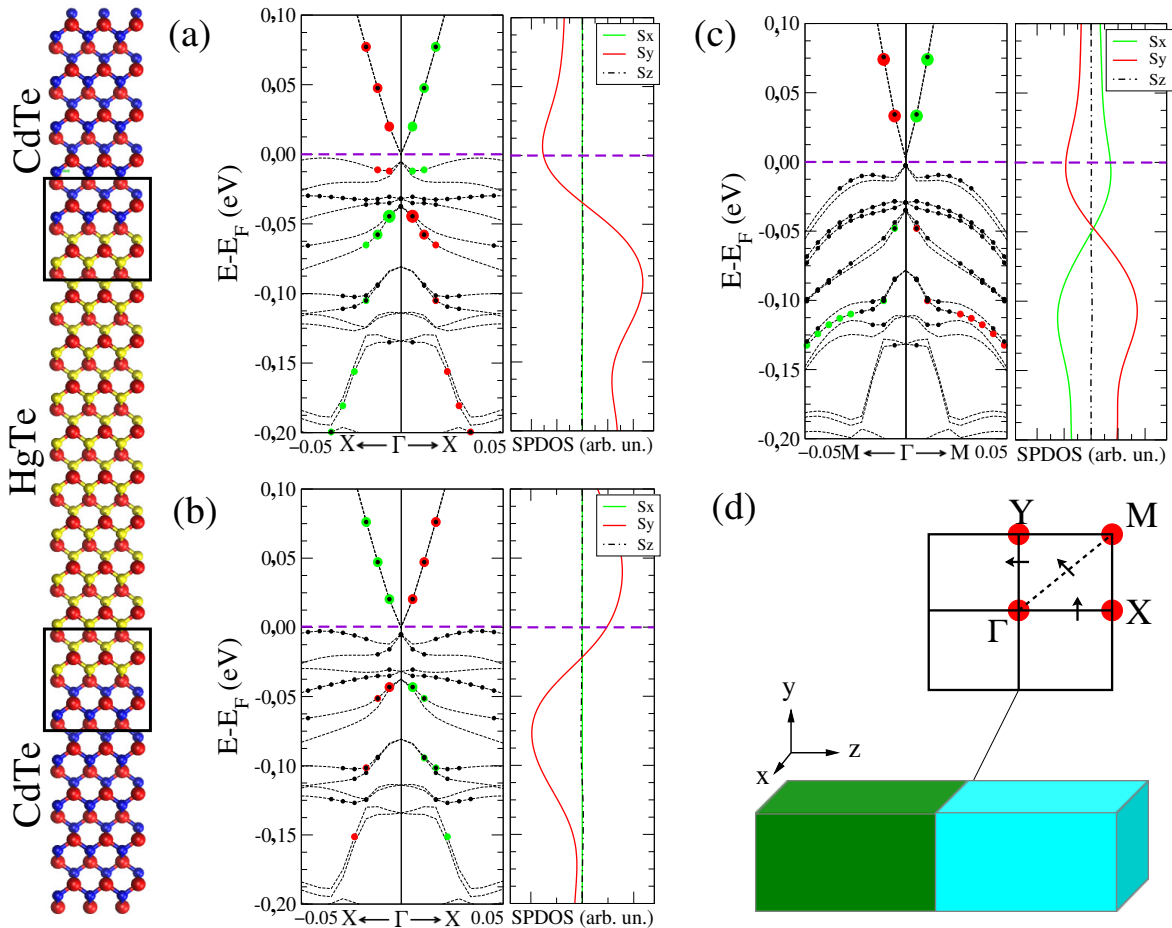


Figura 4.8 – Estruturas de banda para a interface HgTe/CdTe com a polarização de spin destacada em verde (*up*) e vermelho (*down*). As linhas tracejadas representam as bandas pertencentes ao *bulk* e os pontos pretos as bandas pertencentes aos estados de interface. Em (a), (b) e (c) são mostradas a polarização de spin com a densidade de spin projetada (SPDOS). Em (d) mostramos uma representação para os pontos de alta simetria para a interface e a direção da textura de spin para diferentes direções.

Na figura 4.8 (a), (b) e (c), os círculos verdes e vermelhos representam os níveis com polarização de spin, *up* e *down*, respectivamente. A intensidade da polarização é representada pelo tamanho do círculo. As bandas pertencentes aos estados de interface são mostradas pelos pontos pretos. Já as bandas de *bulk*, são mostradas pelas linhas tracejadas. Podemos ver que em cada interface os estados apresentam uma dispersão linear com polarização de spin oposta, como esperado para o sistema que apresenta o

efeito *Quantum Spin Hall*. Podemos ver que os estados com polarização de spin aparecem sobre os estados de interface. A dispersão linear destes níveis caracteriza a formação do cone de Dirac.

Mostramos também no lado direito das estruturas de bandas, na figura 4.8 em (a), (b) e (c) a SPDOS (*Spin Projected Density of States*) definida como:

$$P_\alpha(E) = \sum_{n,\mathbf{k}} \langle S_{n,\alpha}(\mathbf{k}) \rangle \delta(E - E_n(\mathbf{k})). \quad (4.3)$$

Para obter a SPDOS, usamos somente um lado da banda, $(-0, 05)X$ até Γ , onde a soma foi feita na direção k_y . Observamos que somando nesta direção, $P_x(E) = P_z(E) = 0$, ou seja, a textura de spin está no plano da interface, diferentemente dos Isolantes Topológicos 3D Bi_2Se_3 e Bi_2Te_3 , que mostram componentes de spin fora do plano (SCHMIDT; MIWA; FAZZIO, 2011; YAZYEV; MOORE; LOUIE, 2010). A textura de spin está sempre perpendicular ao eixo de simetria da zona de Brillouin, ou seja, quando analisamos a componente de spin na direção k_x a única componente de spin é S_y , e quando olhamos a direção $\Gamma - M$ observamos as componentes S_x e S_y . Para todos os casos, a componente S_z é igual a zero. Podemos observar também que a textura de spin muda de sinal abaixo da energia de Fermi, ou seja, o ponto de Dirac ocorre próximo ao topo da banda de valência.

Na figura 4.8 (d), mostramos uma representação da zona de Brillouin da interface e a direção da componente da textura de spin nos diferentes pontos de simetria. Os nossos resultados mostram que a separação por spin, devido ao acoplamento spin-órbita na interface HgTe/CdTe (001) ocorre pelo efeito Rashba (GANICHEV et al., 2004), ao contrário do que sugerido por Luo (LUO; ZUNGER, 2010), onde a separação por spin deveria ser devido ao efeito Dresselhaus. Mostramos que as componentes de spin são perpendiculares aos eixos de simetria da zona de Brillouin.

Calculamos a polarização total de spin para cada interface e a razão entre elas. Realizamos uma soma das componentes de spin num intervalo de energia entre -0,1 até 0,1 eV para cada interface. Obtivemos que a polarização total de spin em uma interface

é cerca de 3 vezes maior que a da outra.

Na figura 4.9, mostramos o contorno da superfície de Fermi para os estados com polarização de spin em três diferentes pontos, um acima da energia de Fermi e dois abaixo. As cores verde, vermelha, violeta e amarelo-ouro, representam as polarizações de spin $S_y \uparrow$, $S_y \downarrow$, $S_x \uparrow$ e $S_x \downarrow$, respectivamente. As cores intermediárias correspondem a mudança da direção de polarização de spin entre os valores sobre os eixos de coordenadas.

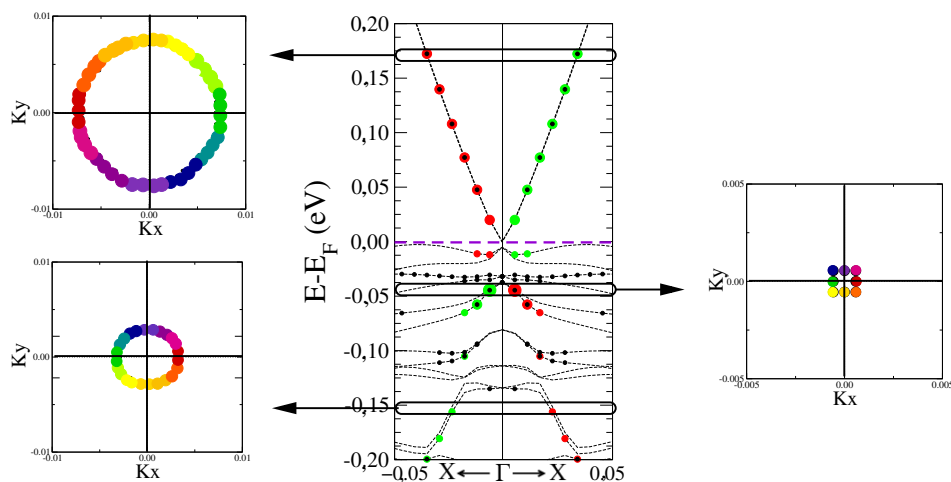


Figura 4.9 – Contorno da superfície de Fermi para a heteroestrutura HgTe/CdTe. Na estrutura de bandas, as cores verde e vermelha correspondem as polarizações de spin *up* e *down*, respectivamente. Nos contornos da superfície de Fermi as cores verde, vermelha, violeta e amarelo-ouro representam as polarizações de spin $S_y \uparrow$, $S_y \downarrow$, $S_x \uparrow$ e $S_x \downarrow$, respectivamente. As cores intermediárias correspondem a mudança da direção de polarização de spin entre os valores sobre os eixos de coordenadas.

Para estados acima da energia de Fermi, na banda de condução, a superfície de Fermi apresenta uma forma circular, ou seja, é independente da direção que se percorra a zona de Brillouin da interface. Para os estados dentro da banda de valência, a interação com outras bandas de *bulk* faz com que o estado assumira uma forma mais elíptica.

Na figura 4.10 é mostrada a localização espacial da densidade de carga na heteroestrutura HgTe/CdTe (001). Podemos observar que há uma concentração de carga próxima a interface para os estados com polarização de spin. Vemos também que, quando o ponto \mathbf{k} está mais próximo ao ponto Γ há mais contribuição dos estados de interface, do que quando o ponto \mathbf{k} está mais afastado de Γ , onde também observamos contribuições dos estados de *bulk* do HgTe.

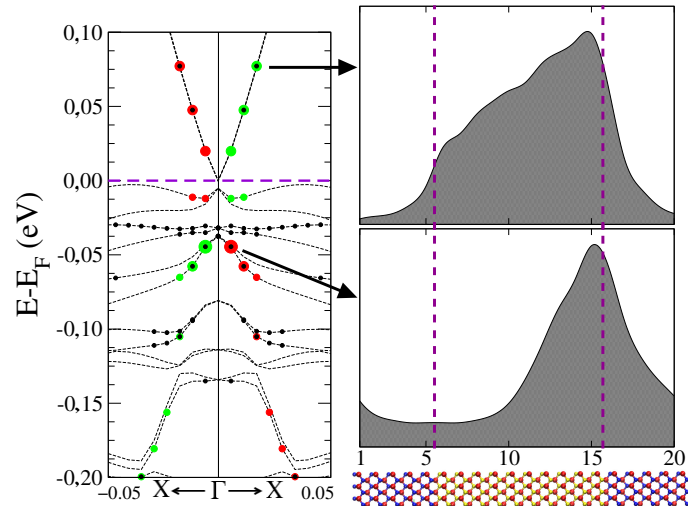


Figura 4.10 – Estrutura de bandas para a interface HgTe/CdTe (001) com a localização espacial da densidade de carga ao longo da heteroestrutura, para diferentes pontos \mathbf{k} . A polarização de spin é representada nas cores verde (*up*) e vermelha (*down*). As linhas tracejadas representam as bandas pertencentes ao *bulk* e os pontos pretos as bandas pertencentes aos estados de interface.

Neste capítulo avaliamos a espessura necessária para a formação do poço quântico de HgTe, onde variamos a espessura da barreira de CdTe e do poço de HgTe, para a realização do confinamento do HgTe e a estrutura de bandas apresentar a banda de caráter *s* na banda de valência e a banda de caráter *p* na banda de condução. Também realizamos uma caracterização dos estados topológicos de interface, que apresentam uma polarização de spin e formam o cone de Dirac na heteroestrutura HgTe/CdTe (001). Observamos a formação de dois cones de Dirac, um em cada interface, com polarização de spin contrária. Nossos resultados mostram que a polarização de spin é perpendicular aos eixos de simetria da zona de Brillouin e se encontra no plano da interface.

5 INTERFACE HgTe/CdTe (001) SOB PERTURBAÇÕES EXTERNAS

5.1 Introdução

Neste capítulo passaremos ao estudo da heteroestrutura HgTe/CdTe (001) sob perturbações externas. Inicialmente apresentaremos os resultados para perturbações que não quebram a simetria de reversão temporal. Assim, aplicamos pressões hidrostáticas e biaxiais no sistema e observamos o efeito sobre os estados com polarizações de spin. Também estudamos o efeito de um campo elétrico externo, perpendicular a heteroestrutura HgTe/CdTe (001). Para a aplicação do campo elétrico, o sistema foi truncado nas camadas mais externas de CdTe, onde foi mantida a mesma espessura do poço (HgTe) e a mesma espessura de CdTe, sendo que saturamos as ligações pendentes nas superfícies no CdTe com hidrogênio. Neste caso usamos um vácuo de 14 Å para separar as imagens do sistema.

Consideramos também o efeito de um anti-sítio na interface desse material e o efeito de uma impureza magnética (Fe) no material, sendo que com este defeito é esperado a quebra da simetria de reversão temporal. Para o cálculo da impureza magnética e do anti-sítio, a célula de simulação foi duplicada nas direções perpendiculares a de crescimento para minimizar a interação entre os defeitos. Devido a este fato, a célula de simulação foi truncada na direção de crescimento, de modo que o HgTe faz uma interface com o CdTe e uma interface com o vácuo, situação similar a de um filme fino crescido sobre um substrato de CdTe. A espessura do HgTe e do CdTe usada foi de 64,65 e 12,93 Å respectivamente. As ligações pendentes nas superfícies de HgTe e CdTe foram saturadas com hidrogênio e o vácuo utilizado foi de 14 Å. Os critérios para os cálculos foram os mesmos utilizados anteriormente. Para o caso da célula de simulação ser duplicada nas

direções perpendiculares de crescimento, usamos uma malha (5x5x1) para a descrição dos pontos \mathbf{k} .

As estruturas de bandas apresentadas neste capítulo apresentam as seguintes informações: a banda de *bulk* são representadas pelas linhas pontilhadas, as bandas de interface/superfície são representadas pelos pontos pretos e a polarização de spin *up* e *down* é representada pelos círculos com cores verde e vermelho, respectivamente. A intensidade de polarização de spin é definida pelo tamanho do círculo.

Para verificar se os estados com polarização de spin (estados topológicos) são protegidos quando submetidos a perturbações externas que preservam a simetria de reversão temporal, aplicamos pressões externas e campo elétrico externo na heteroestrutura HgTe/CdTe (001).

5.1.1 Pressões hidrostáticas e biaxiais

Para uma aplicação real em um dispositivo é importante entender o efeito de pressões sobre os estados topológicos de interface, uma vez que para o crescimento da heteroestrutura são utilizados substratos, o que pode levar a tensões ao material. Para pressões hidrostáticas apresentamos as estruturas de bandas na figura 5.1. Aplicamos pressões distensivas e compressivas de 2% a -2% do parâmetro de rede. Para as distensões de +1 e +2%, o cruzamento dos estados topológicos de interface aparecem dentro da banda de valência. Por outro lado, para as compressões hidrostáticas de -1 e -2%, o ponto de cruzamento permanece praticamente inalterado em relação a energia de Fermi.

De um modo geral, para as pressões hidrostáticas estudadas, o cruzamento acompanha o movimento do topo da banda de valência no ponto Γ , assim não permitindo a diferenciação dos estados topológicos de interface dos níveis do *bulk*.

Na figura 5.2 apresentamos as estruturas de bandas para as pressões biaxiais, onde variamos o parâmetros de rede no plano da interface de -2% a +2%. Diferentemente das pressões hidrostáticas, a pressão biaxial altera significativamente os estados

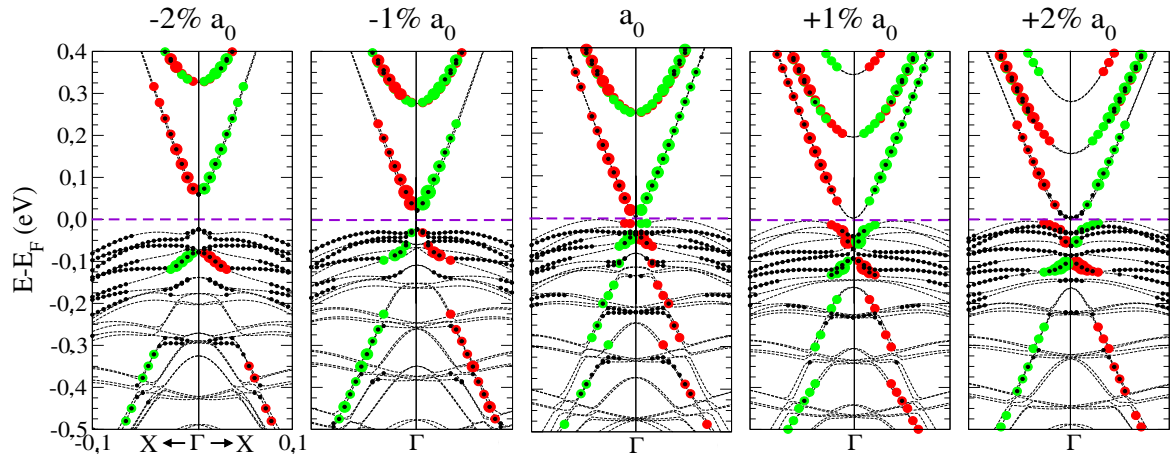


Figura 5.1 – Estruturas de bandas e polarização de spin para a heteroestrutura HgTe/CdTe sob pressões hidrostáticas distensivas e compressivas. A polarização de spin é representada nas cores verde (*up*) e vermelha (*down*). As linhas tracejadas representam as bandas pertencentes ao *bulk* e os pontos pretos as bandas pertencentes aos estados de interface.

de interface. Para a distensão, o ponto de cruzamento sobe em energia enquanto para a compressão, o cruzamento aparece mais abaixo na banda de valência, não mostrando uma conexão com os níveis de *bulk*.

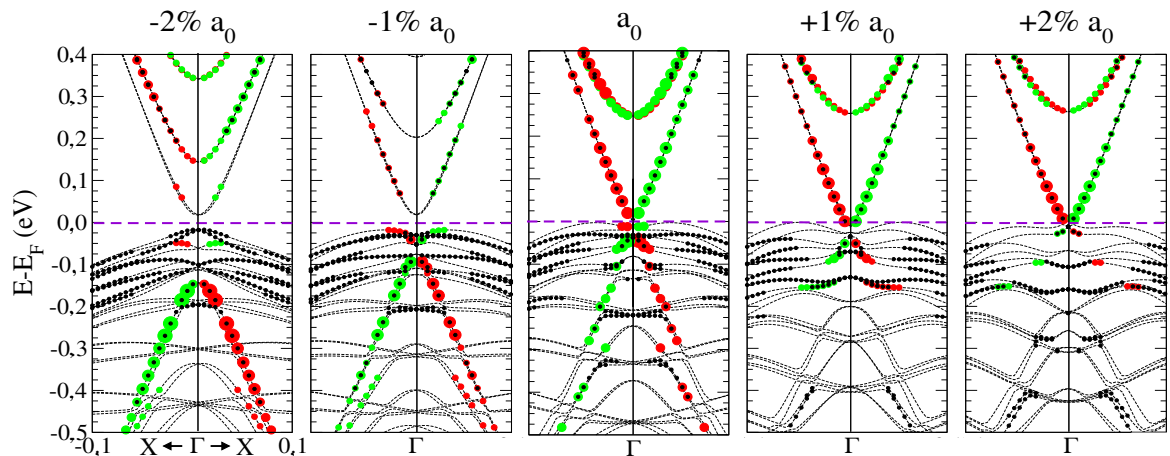


Figura 5.2 – Estruturas de bandas e polarização de spin para a heteroestrutura HgTe/CdTe sob pressões biaxiais distensivas e compressivas. A polarização de spin é representada nas cores verde (*up*) e vermelha (*down*). As linhas tracejadas representam as bandas pertencentes ao *bulk* e os pontos pretos as bandas pertencentes aos estados de interface.

Em geral, quando o sistema é submetido a uma tensão compressiva os níveis de energia da banda de valência deveriam descer em energia enquanto que os níveis da banda de condução deveriam subir em energia e uma situação contrária deveria ocorrer para uma tensão distensiva. Este comportamento está de acordo com o observado para

Tabela 5.1 – Magnitude da polarização de spin para os níveis de interface antes e depois do cruzamento para pressões hidrostáticas e biaxiais.

	Hidrostática					Biaxial				
	-2%	-1%	0%	+1%	+2%	-2%	-1%	0%	+1%	+2%
Antes	0,2	0,2	0,2	0,25	0,25	0,2	0,2	0,2	0,25	0,3
Depois	0,2	0,25	0,25	0,25	0,25	0,3	0,25	0,25	0,2	0,2

a superfície de HgTe sob tensão (WU; YAN; FELSER, 2014), onde é mostrado que se aplicarmos pressões distensivas, os níveis topológicos de superfície sobem e se localizam no *gap*.

Outro importante comportamento observado para pressões biaxiais externas é a variação da magnitude da polarização de spin entre os níveis de interface com polarização antes e depois do ponto do cruzamento. Os resultados podem ser vistos na tabela 5.1, onde mostramos também os valores da magnitude de polarização para as pressões hidrostáticas. Podemos ver que, para a situação de equilíbrio, os níveis antes e depois do cruzamento apresentam igual magnitude de polarização. Quando é aplicado uma pressão biaxial distensiva há um aumento na magnitude da polarização para os níveis acima do ponto de cruzamento enquanto que para a compressão há um aumento da magnitude da polarização para os níveis abaixo do ponto de cruzamento. No caso de pressões hidrostáticas não é observado uma tendência específica.

Para ambos os tipos de pressões externas, hidrostática e biaxial observamos uma abertura do *gap* de energia para tensões compressivas. Também é importante destacar que há um aumento na parabolicidade dos níveis topológicos de interface com o aumento da pressão externa. Isso significa que estes níveis perdem gradualmente a dispersão linear, característica do cone de Dirac, e com isso, pressões externas podem mudar a velocidade de Fermi.

Os nossos resultados, concluímos que pressões externas não destroem os estados topológicos protegidos de interface, mas induzem mudanças nas posições do ponto de cruzamento e nas dispersões dos níveis.

5.1.2 Campo elétrico externo

Um campo elétrico externo pode ser usado para modificar a transição de fase do material e servir como uma porta (*gate*) para aplicações em dispositivos eletrônicos e também pode servir para modificar as propriedades dos Isolantes Topológicos 3D e 2D, fazendo com que isolantes não-triviais passem a se comportar como isolantes triviais e vice-versa (KIM et al., 2011; LI; CHANG, 2009; T.ZHANG et al., 2013).

No nosso trabalho, aplicamos um campo elétrico perpendicular a interface HgTe/CdTe. Os resultados são mostrados na figura 5.3. Observamos que os estados topológicos pertencentes a uma interface descem e entram na banda de valência enquanto que os estados pertencentes a outra interface sobem em energia, e permanecem na região da energia de Fermi. Este comportamento dos estados topológicos de interface é devido a diferença do potencial eletrostático entre as interfaces.

Calculamos o potencial eletrostático médio ao longo da heteroestrutura na direção (001). Para o caso sem campo elétrico e com campo elétrico de $5 \times 10^{-3} \text{ eV/\text{Å}}$, o potencial eletrostático é mostrado na figura 5.4. Observamos que o dipolo elétrico das interfaces apontam em direções opostas, o que explica o deslocamento dos estados topológicos de interface em direções contrárias, que observamos na figura 5.3. Também podemos notar que mesmo sem campo elétrico externo há uma diferença de magnitude entre os dipolos de cada interface, o que pode explicar a diferença da polarização de spin de cada interface, discutida no capítulo anterior, onde uma interface apresenta uma polarização de spin 3 vezes maior que a outra.

Para a espessura do poço quântico de $64,65 \text{ \AA}$, sem campo elétrico externo, observamos que os estados topológicos de interface não são degenerados em energia mostrando que estes estados interagem. A interação entre o campo elétrico externo e o dipolo de interface, aumenta esta assimetria nos níveis do fundo da banda de condução, o que pode ser visto na figura 5.3.

Observamos que não há abertura de um *gap* nos estados topológicos de interface, mesmo com um campo elétrico de $5 \times 10^{-3} \text{ eV/\text{Å}}$. A abertura de um *gap* só deveria ocorrer com a quebra de simetria de reversão temporal fazendo que ocorra uma transição de

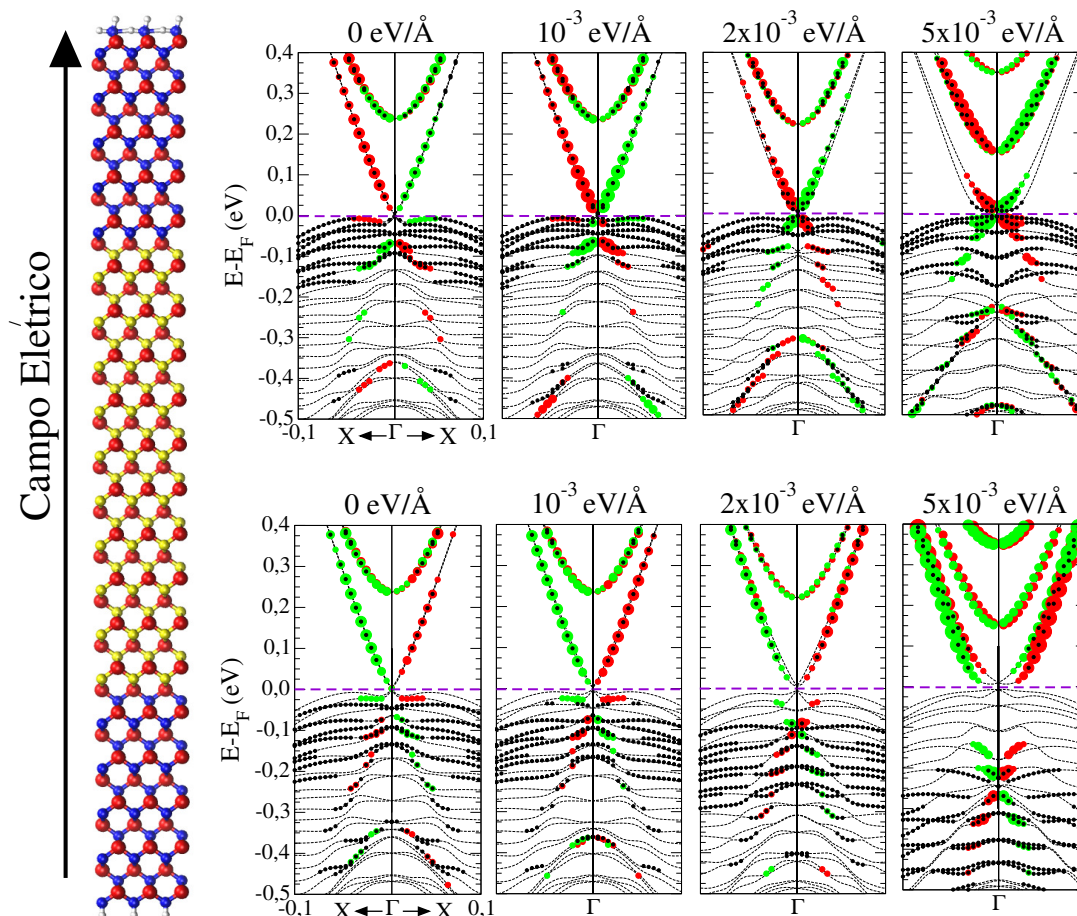


Figura 5.3 – Estruturas de bandas e polarização de spin para a heteroestrutura HgTe/CdTe sob a aplicação de um campo elétrico externo. A polarização de spin é representada nas cores verde (*up*) e vermelha (*down*). As linhas tracejadas representam as bandas pertencentes ao *bulk* e os pontos pretos as bandas pertencentes aos estados de interface.

fase de um Isolante Topológico para um Isolante Trivial. Isto pode ocorrer somente para grandes campos elétricos ou na presença de defeitos magnéticos. Um aspecto que torna os estados topológicos de interface mais evidentes é o fato do campo elétrico fazer com que o efeito Rashba surja com mais destaque nos níveis com polarização de spin oposta. Isto pode ser visto para campos elétricos de 2×10^{-3} e 5×10^{-3} eV/Å .

Podemos notar que, em contraste com a pressão biaxial, que move os estados topológicos das duas interfaces na mesma direção, o campo elétrico externo perpendicular a interface da heteroestrutura movimenta os níveis em direção oposta, dependendo da direção do dipolo de cada interface.

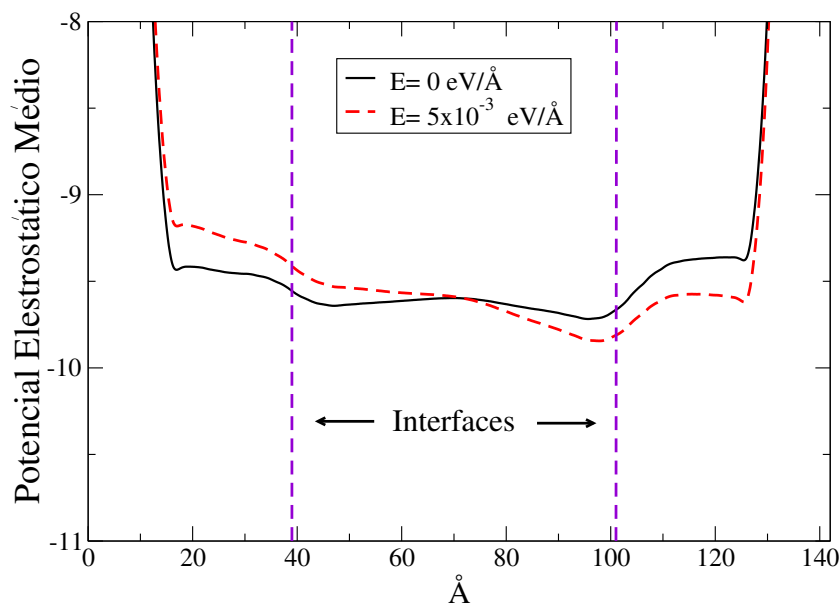


Figura 5.4 – Potencial eletrostático médio para a heteroestrutura HgTe/CdTe, com e sem a aplicação do campo elétrico externo.

5.1.3 Anti-sítio (Cd e Hg) e vacância de telúrio na interface HgTe/CdTe (001)

Nesta seção, vamos estudar o efeito da presença de defeitos que não quebram a simetria de reversão temporal na interface HgTe/CdTe (001). Para este estudo, duplicamos a célula de simulação nas direções perpendiculares à de crescimento para reduzir as interações entre os defeitos. Uma imagem da estrutura pode ser vista na figura 5.5. Deste modo, um defeito na heteroestrutura fica distante 9 Å do defeito vizinho na direção perpendicular à de crescimento. Devido ao grande número de átomos na célula de simulação, foi necessário reduzir a barreira de CdTe, de modo que o HgTe é mantido numa espessura de 64,65 Å, fazendo uma interface com 12,93 Å de CdTe e uma interface com o vácuo. As duas extremidades da célula de simulação são saturadas com hidrogênio. Um vácuo de 14 Å foi usado para separar as imagens periódicas na direção de crescimento.

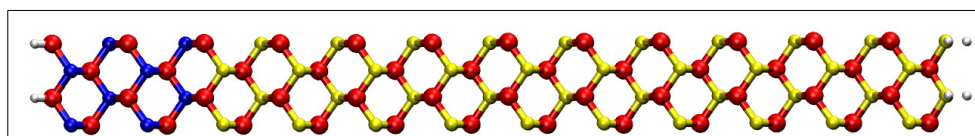


Figura 5.5 – Representação da heteroestrutura HgTe/CdTe duplicada nas direções perpendiculares a de crescimento, com 64,65 Å de HgTe e 12,93 Å de CdTe. Na figura os átomos em amarelo são os mercúrios, os vermelhos são os telúrios e os azuis são os cádmio. As superfícies são saturadas com hidrogênio.

Na figura 5.6 (a), temos a representação da heteroestrutura com um anti-sítio, entre um átomo de Cd e um de Hg, na interface da heteroestrutura. Na figura 5.6 (b), temos a imagem da presença de uma vacância de telúrio na interface.

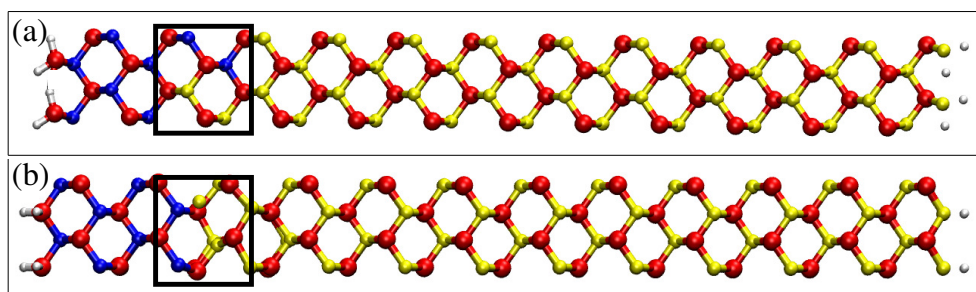


Figura 5.6 – Em (a) temos a representação da heteroestrutura HgTe/CdTe com um anti-sítio na interface, onde um átomo de mercúrio está no sítio de um átomo de cádmio, e vice-versa e em (b) temos a estrutura com uma vacância de telúrio na interface.

As estruturas de bandas para o sistema sem defeito, com um anti-sítio e uma vacância, sendo que os defeitos estão localizados na interface dos dois materiais, são mostradas na figura 5.7. São mostrados também os estados com polarização de spin em círculos verdes e vermelhos. As bandas de interface são representadas pelos pontos pretos e as bandas de *bulk* são representadas pelas linhas tracejadas. Para a estrutura sem defeito observamos a formação de estados topológicos com polarização de spin de interface na região da energia de Fermi que pode ser vista na figura 5.7 (a). Isso caracteriza a formação de um cone de Dirac mostrando que HgTe está suficientemente confinado para a barreira de 12,93 Å de CdTe e pelo vácuo.

Para os casos onde temos a presença de defeitos, os resultados mostram que a banda e a polarização de spin não são afetadas pela presença de um anti-sítio na interface (figura 5.7 (b)) e de uma vacância (figura 5.7 (c)), quando comparamos ao caso sem defeito (figura 5.7 (a)). Assim, a presença de um anti-sítio e de uma vacância, não afetam os estados topológicos com polarização de spin na interface HgTe/CdTe, uma vez que estes defeitos não quebram a simetria de reversão temporal. Também não são observados níveis de defeito na região do *gap*.

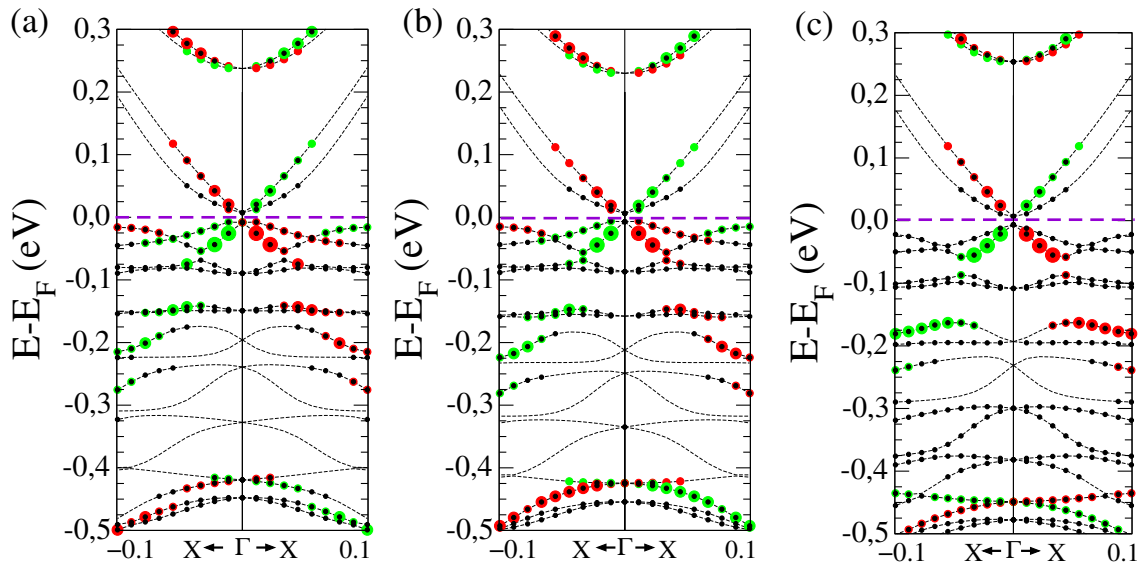


Figura 5.7 – Representação da heteroestrutura de bandas com polarização de spin para a heteroestrutura HgTe/CdTe (001). Em (a) temos a estrutura de bandas para o sistema sem defeito, em (b) a estrutura de bandas para o sistema como um anti-sítio na interface e em (c) a estrutura de bandas para o sistema com uma vacância de Te. Os pontos pretos representam as bandas para os estados de interface, os círculos verdes e vermelhos representam os estados com polarização de spin, *up* e *down*, respectivamente. As bandas de *bulk* são representadas pelas linhas tracejadas.

5.1.4 Impureza Magnética

Nesta seção, vamos estudar o efeito da presença de uma impureza magnética na heteroestrutura HgTe/CdTe (001). Na literatura encontramos alguns trabalhos teóricos e experimentais que estudam o efeito de impurezas magnéticas nos estados protegidos em Isolantes Topológicos. No trabalho de Scholz e colaboradores (SCHOLZ et al., 2012), é analisado experimentalmente o efeito de dopagem da superfície do Isolante Topológico Bi_2Se_3 com ferro (Fe). Através de medidas de ARPES, eles mostram que os estados topológicos de superfície toleram a absorção de elementos ferromagnéticos e que o Bi_2Se_3 pode fazer uma interface com materiais ferromagnéticos sem perder os estados topológicos. Segundo os autores, este resultado está em desacordo com que era acreditado até então, onde espera-se que a presença de uma impureza magnética quebre a simetria de reversão temporal, fazendo com que os estados topológicos deixem de existir.

No trabalho de Henk (HENK et al., 2012) é mostrado, através de cálculos de primeiros princípios, que os estados de superfície sobrevivem a uma dopagem moderada de manganês (Mn) no Isolante Topológico Bi_2Te_3 . Entretanto, estes estados topológicos

sofrem mudança na dispersão e na textura de spin.

A dopagem com cobalto (Co) na superfície de Bi_2Se_3 é estudada por Ye e colaboradores (YE et al., 2012). O sistema é crescido experimentalmente e são realizadas medidas de STM (*Scanning Tunneling Microscopy*), ARPES e XMCD (*X-ray Magnetic Circular Dichroism*). Os resultados mostram que os estados de superfície do cone de Dirac são mantidos.

No estudo teórico, realizado através de cálculos de primeiros princípios, Schmidt e colaboradores (SCHMIDT; MIWA; FAZZIO, 2011) mostram que a dopagem de cobalto no sistema Bi_2Se_3 , reduz drasticamente a polarização de spin, tornando os férmions de Dirac massivos.

Usando a mesma célula de simulação usada para o estudo de um anti-sítio, estudamos a presença de uma impureza magnética na heteroestrutura HgTe/CdTe (001). Na figura 5.8 podemos observar as representações das estruturas estudadas. Em cada estrutura a impureza magnética de ferro, na cor verde, está numerada conforme sua posição. Quando o átomo está na interface (figura 5.8 (a)) temos a posição número 1. Quando a impureza está a 6,46 Å da interface, dentro da barreira de CdTe (figura 5.8 (b)) temos a posição número 2 e quando a impureza está a 60 Å da interface, próximo a superfície de HgTe (figura 5.8 (c)) temos a posição número 3. Para as posições 1 e 2, foi substituído um átomo de cádmio por um de Fe. Para a posição 3, o átomo de Fe substituiu um átomo de mercúrio.

As estruturas de bandas para o sistema HgTe/CdTe puro (sem dopagem) podem ser vistas na figura 5.9, onde as linhas tracejadas representam as bandas para os estados de *bulk*, os pontos pretos representam os estados localizados na interface/superfície e os círculos verdes e vermelhos representam os estados com polarização de spin *up* e *down*, respectivamente. No trabalho experimental de Brüne e colaboradores (BRÜNE et al., 2011) é crescida uma superfície de HgTe sob um substrato de CdTe . Neste trabalho, os autores caracterizam os estados de interface HgTe/CdTe e também os estados de superfície do HgTe .

Assim, nesta seção, vamos analisar os efeitos da dopagem de uma impureza de

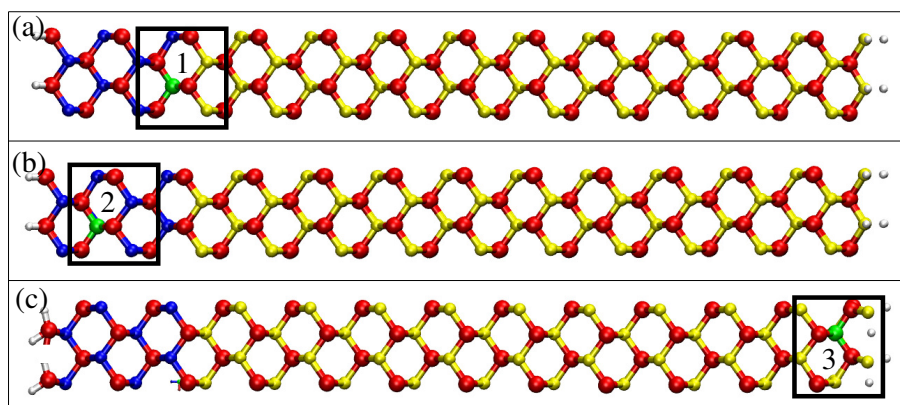


Figura 5.8 – Representação da heteroestrutura HgTe/CdTe com uma impureza magnética de ferro (Fe), que está na cor verde. Em (a) a impureza está na interface, denominada posição 1, em (b) próximo a interface (a uma distância de 6,46 Å) denominamos posição 2 e em (c) afastada da interface (a uma distância de 60 Å) denominamos posição 3.

Fe nos estados com polarização de spin na interface entre o HgTe/CdTe e também nos estados de superfície do HgTe. Podemos ver na figura 5.9 as estruturas de bandas com polarização de spin para o sistema sem impureza magnética. Observando os estados de interface e de superfície, vemos que em ambos os casos há a formação de estados com dispersão linear e com polarização de spin. Enquanto que para a interface os estados com polarização apresentam o ponto de cruzamento na região da energia de Fermi, nos estados de superfície, o ponto de cruzamento aparece dentro da banda de valência, em torno de -0,2 eV abaixo da energia de Fermi.

A estrutura de bandas para o sistema HgTe/CdTe dopado com Fe na posição 1, podem ser vistas na figura 5.10. Quando uma impureza magnética está presente na heteroestrutura, podemos observar nas estruturas de bandas, que o sistema apresenta características metálicas, ou seja, são observados estados cruzando a energia de Fermi. Observamos que a polarização de spin para os estados localizados na interface é drasticamente reduzida, quando comparadas a polarização de spin para o sistema sem dopagem na figura 5.9.

Comparando as figuras 5.9 e 5.10 podemos notar que após a dopagem os estados de superfície mantêm a polarização de spin. Isto mostra que os estados topológicos de superfície do HgTe são preservados quando a impureza magnética está situada à uma distância de 60 Å da superfície

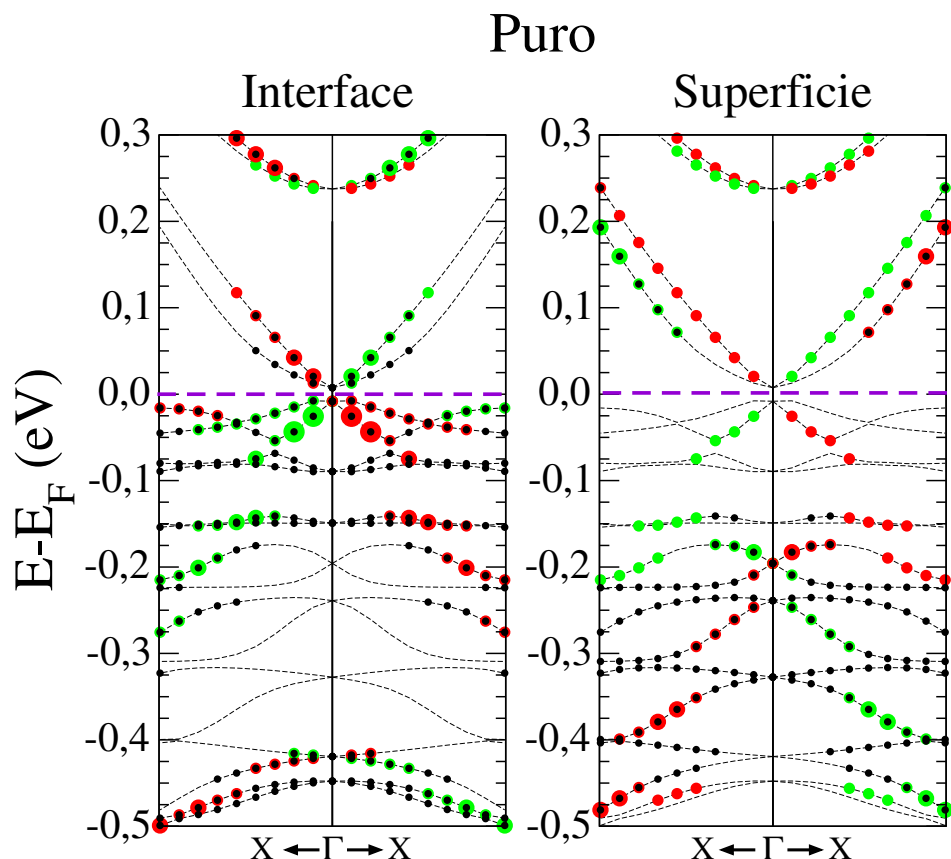


Figura 5.9 – Estruturas de bandas e polarização de spin para a heteroestrutura HgTe/CdTe. As linhas tracejadas representam as bandas para os estados de *bulk*. Os pontos pretos representam os estados localizados na interface/superfície. Os círculos verdes e vermelhos representam os estados com polarização de spin. É mostrada a polarização de spin para os estados de interface e para os estados de superfície.

Para o caso da impureza magnética situada a 6,43 Å da interface, posição 2, podemos observar nas estruturas de bandas (figura 5.11) que a polarização de spin para os estados de interface, começa a ser recuperada, quando comparada ao caso da impureza na posição 1. Isto mostra que a influência de uma impureza magnética sobre os estados topológicos de interface depende da distância entre a impureza e a interface. Para o caso da impureza na posição 2, não são observadas mudanças significativas para os estados de superfície com polarização de spin.

Na figura 5.12 é mostrada a estrutura de bandas para o caso em que o átomo de Fe está na posição 3. Neste caso, os estados de interface mantêm a polarização de spin e apresentam uma dispersão similar ao caso do sistema "puro", mostrando que os estados topológicos de interface são mantidos. Por outro lado, a polarização de spin para

Posição 1

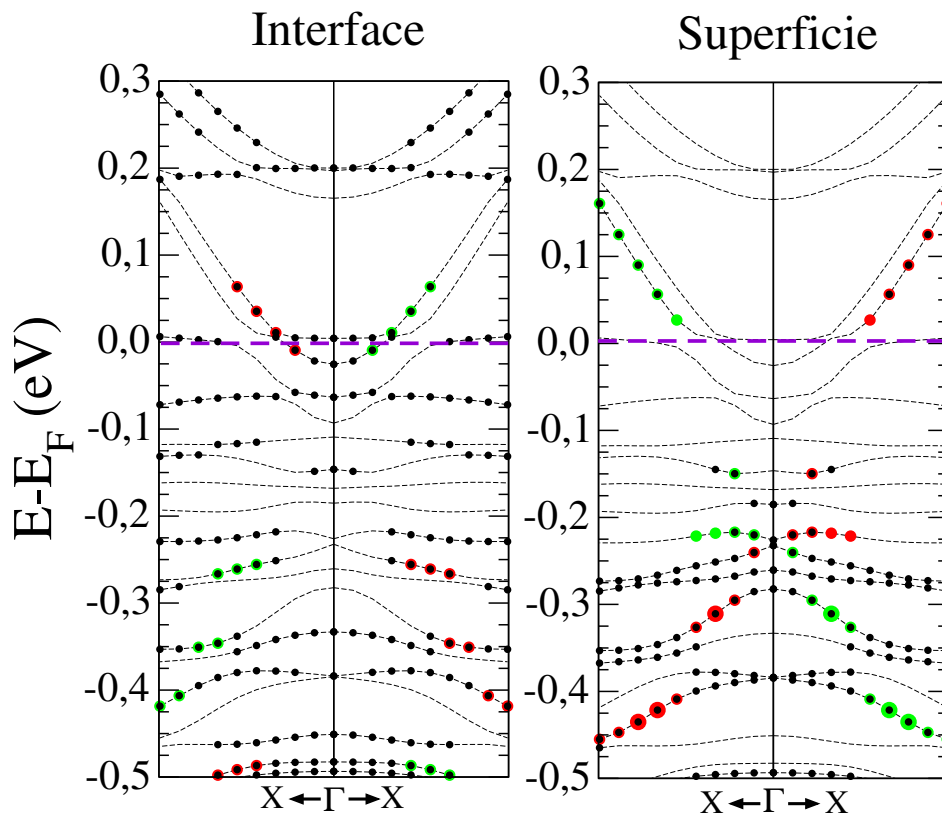


Figura 5.10 – Estruturas de bandas e polarização de spin para a heteroestrutura HgTe/CdTe dopada com Fe na posição 1, conforme a figura 5.8. As linhas tracejadas representam as bandas para os estados de *bulk*. Os pontos pretos representam os estados localizados na interface/superfície. Os círculos verdes e vermelhos representam os estados com polarização de spin. É mostrada a polarização de spin para os estados de interface e para os estados de superfície.

os estados de superfície do HgTe é drasticamente reduzida.

Calculamos a densidade de spin projetada para os estados com polarização de spin (*Spin Projected Density of States - SPDOS*), com e sem a presença de uma impureza magnética. Os resultados são mostrados na figura 5.13. O cálculo foi feito somente para um lado da estrutura de bandas de Γ até X . Nesta figura é mostrada a textura de spin para a heteroestrutura (s_x , s_y e s_z) e a polarização de spin do átomo de Fe ($S_{x_{Fe}}$, $S_{y_{Fe}}$ e $S_{z_{Fe}}$)

Observamos na figura 5.13 (a) e (b), que no caso sem impureza magnética, tanto para os estados de interface quanto para os estados de superfície, o sistema apresenta somente componente de spin na direção s_y , não apresentando componentes s_x e s_z . Assim, como no caso da heteroestrutura HgTe/CdTe (001) estudada no capítulo 3, o re-

Posição 2

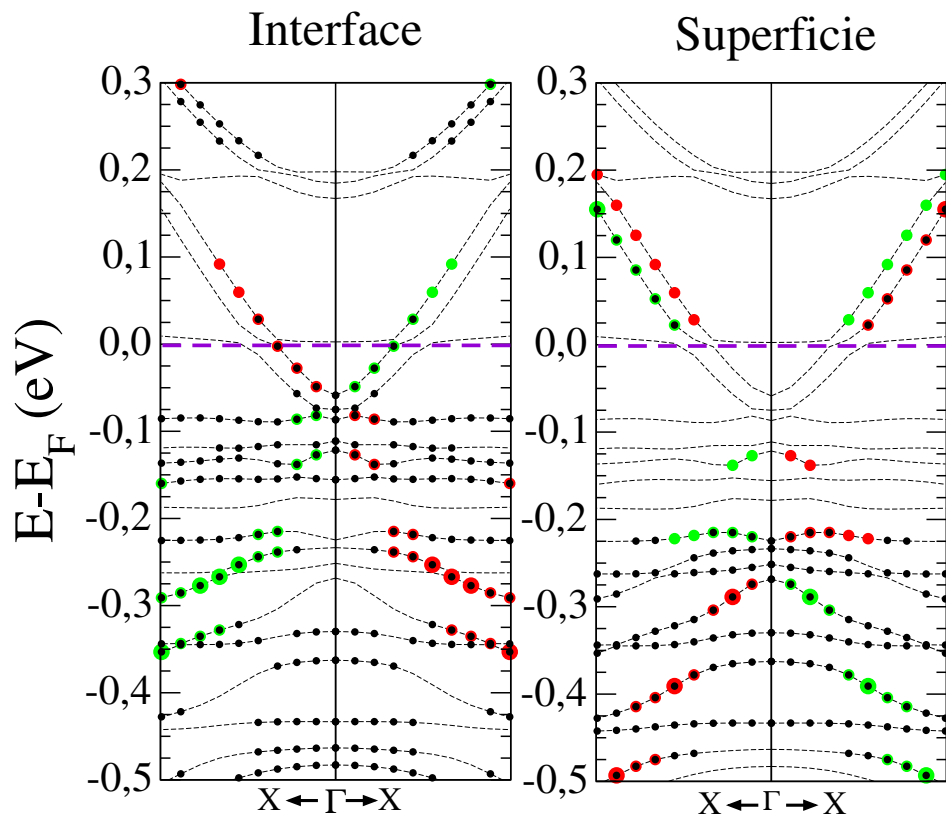


Figura 5.11 – Estruturas de bandas e polarização de spin para a heteroestrutura HgTe/CdTe dopada com Fe na posição 2, conforme a figura 5.8. As linhas tracejadas representam as bandas para os estados de *bulk*. Os pontos pretos representam os estados localizados na interface/superfície. Os círculos verdes e vermelhos representam os estados com polarização de spin. É mostrada a polarização de spin para os estados de interface e para os estados de superfície.

sultado mostra que a projeção do spin está completamente no plano da interface ou na superfície.

Podemos observar na figura 5.13 que quando temos a presença de uma impureza magnética no sistema, independente da posição, a polarização de spin da impureza está na direção S_z . Assim, vamos analisar o acoplamento entre a polarização de spin do átomo de Fe ($S_{z_{Fe}}$) com a componente de spin s_z da heteroestrutura para os estados de superfície e de interface, em função da posição da impureza.

Quando a impureza encontra-se na posição 1, ou seja, na interface entre HgTe/CdTe, observamos na figura 5.13 (a) um forte acoplamento entre $S_{z_{Fe}}$ e s_z para os estados de interface na região de 0,2 eV e na região da energia de Fermi. Já para os estados de superfície podemos observar na figura 5.13 (b) para a posição 1, que esse acoplamento

Posição 3

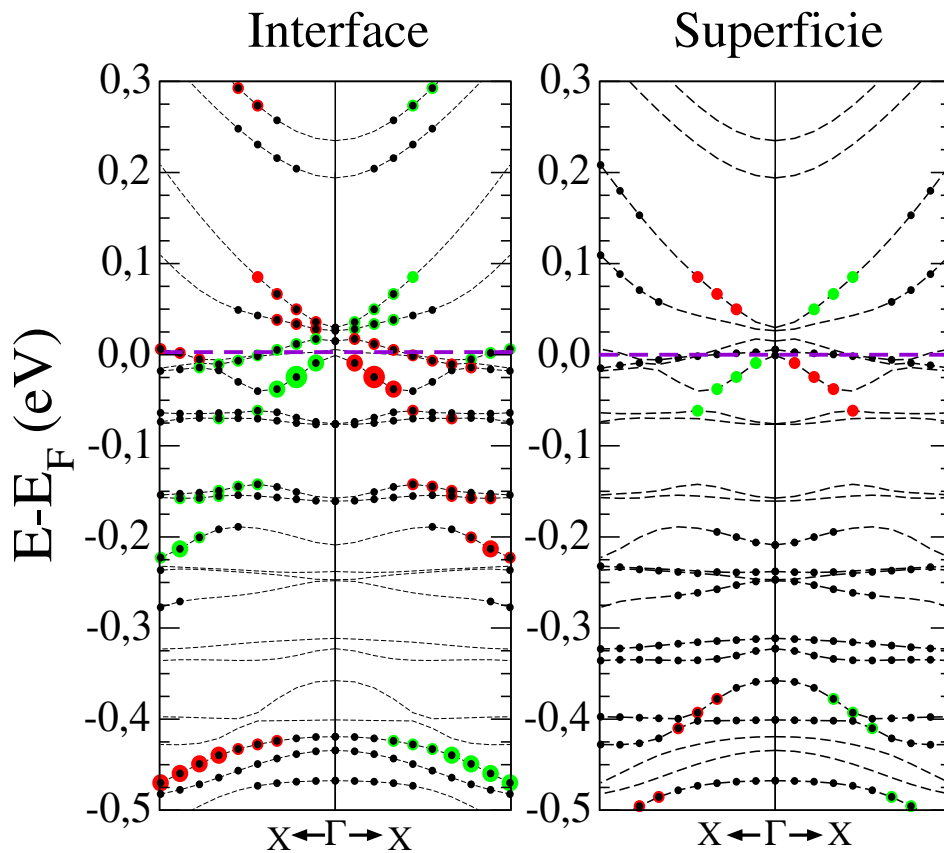


Figura 5.12 – Estrutura de bandas e polarização de spin para a heteroestrutura HgTe/CdTe dopada com Fe na posição 3, conforme a figura 5.8. As linhas tracejadas representam as bandas para os estados de *bulk*. Os pontos pretos representam os estados localizados na interface/superfície. Os círculos verdes e vermelhos representam os estados com polarização de spin. É mostrada a polarização de spin para os estados de interface e para os estados de superfície.

é fraco. Esses resultados explicam a redução da polarização de spin observada na figura 5.10 nos estados de interface e que os estados de superfície são pouco afetados. No trabalho de Liu e colaboradores (LIU et al., 2009), os autores mostram que o decaimento longitudinal da polarização de spin local quando uma impureza magnética está na superfície de um Isolante Topológico comporta-se com $1/r^2$ quando o ponto de Dirac encontra-se na região do nível de Fermi e comporta-se com $1/r^3$ quando o ponto de Dirac encontra-se abaixo da energia de Fermi. Assim, a influência da polarização local devido a impureza magnética tem um alcance que decai com um fator de potência ao longo da heteroestrutura e com isso temos que os estados de superfície distantes 60 Å da impureza magnética são pouco afetados.

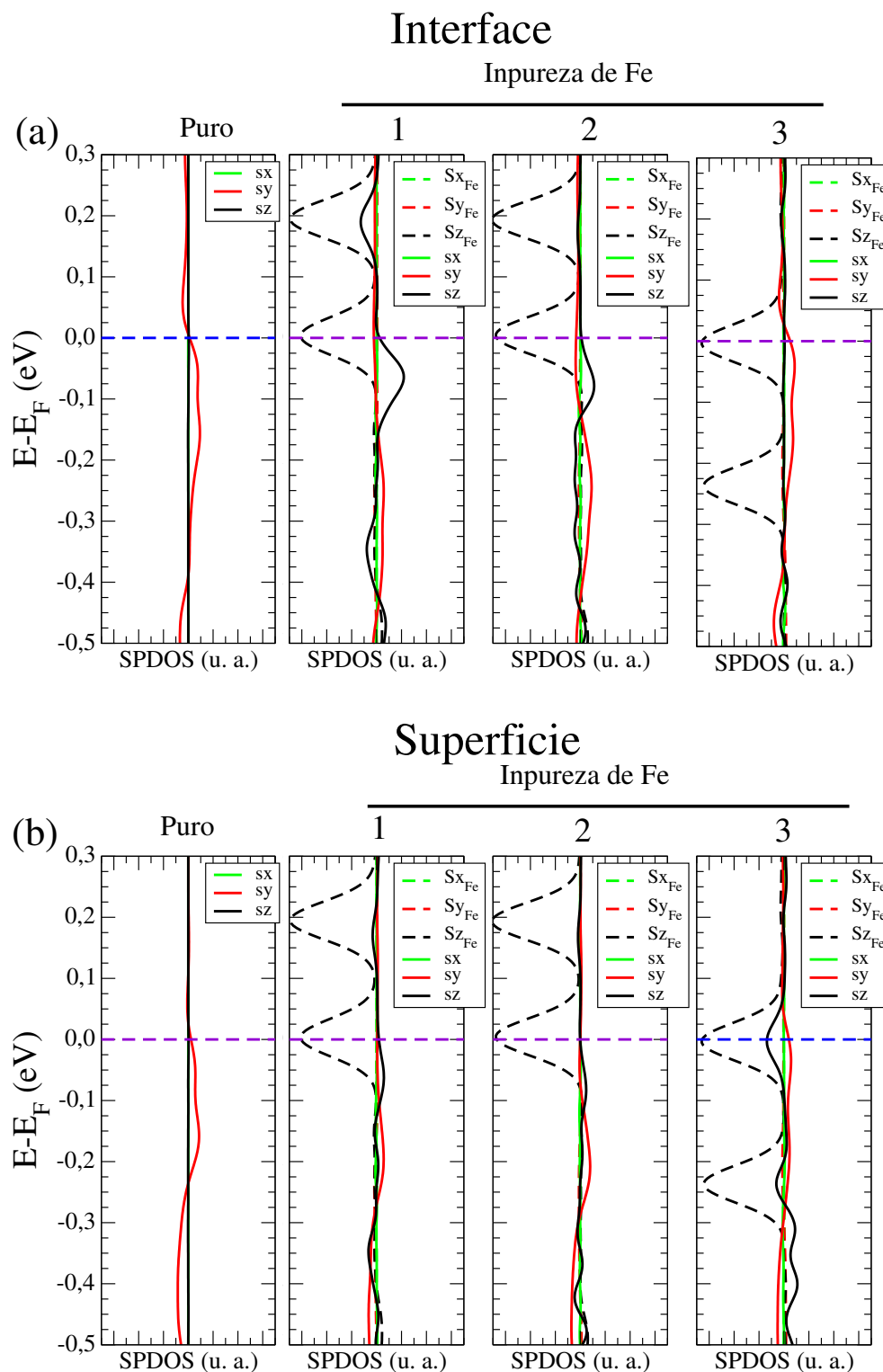


Figura 5.13 – Densidade de spin projetada (SPDOS) para os estados com polarização de spin da heteroestrutura HgTe/CdTe (001). Em (a) é mostrada a SPDOS para os estados de interface sem e com dopagem de Fe. Em (b) é mostrado a SPDOS para os estados de superfície. As linhas contínuas correspondem a polarização de spin para a heteroestrutura e a linha tracejada corresponde a polarização de spin do átomo de Fe.

Para a dopagem na posição 2, dentro da camada do CdTe e a 6 Å da interface, observamos na figura 5.13 (a), que o acoplamento entre Sz_{Fe} e sz é menor se comparado com o caso da impureza na posição 1. Isso explica a recuperação parcial da polarização de spin para os estados de interface observada na figura 5.11. Para a posição 2, o acoplamento entre os estados de superfície e os de impureza é fraco de maneira similar ao caso da impureza na posição 1 e isso é devido a distância entre a impureza magnética e a superfície.

Analisando a dopagem de uma impureza magnética na posição 3, que é próxima da superfície observamos na figura 5.13 (a), que não há acoplamento entre os Sz_{Fe} e o sz para estados de interface, devido a distância entre a impureza magnética e a interface. Por outro lado, é observado um forte acoplamento para os estados de superfície (figura 5.13 (b)) na posição 3, explicando a redução da polarização de spin observada na figura 5.12 para os estados de superfície.

De uma maneira geral, para os casos onde temos a presença de uma impureza magnética, a SPDOS mostra que a projeção de spin deixa de estar no plano da interface ou da superfície. Entretanto é observada uma dependência com a distância relativa entre a impureza magnética e a interface ou a superfície, uma vez que a influência da magnetização local da impureza diminui com a distância. No trabalho de Schimdt (SCHMIDT; MIWA; FAZZIO, 2011) é estudado um átomo de cobalto adsorvido na superfície do Isolante Topológico 3D Bi_2Se_3 . O sistema apresenta componentes de polarização de spin sz , fora do plano da superfície, ao contrário do sistema sem a impureza magnética. Este comportamento também é observado no nosso trabalho.

Podemos concluir que a dopagem com uma impureza magnética afeta significativamente os estados com polarização de spin numa certa região próxima a localização da impureza quando há o acoplamento dos níveis de polarização de spin da impureza com os níveis da heteroestrutura. A influência da perturbação têm um certo alcance que decai ao longo da heteroestrutura. Com isso, estados com polarização de spin que estão distante da impureza são mantidos. Também observamos que a polarização de spin apresenta componente fora do plano da interface ou superfície, quando uma impureza

magnética está presente.

6 ESTUDO DA SUPERFÍCIE DE HgTe (001)

6.1 Introdução

Como já discutido nos capítulos anteriores, o *bulk* de HgTe apresenta uma estrutura de bandas invertida, com gap zero, sendo considerado um semicondutor de *gap* zero ou também de semi-metal. Por esse fato, alguns trabalhos na literatura têm estudado uma maneira de abrir um *gap* de energia neste material afim de obter estados topológicos na sua superfície e com isso caracterizar esse sistema como um Isolante Topológico 3D. Para realizar isto, as possibilidades mais estudadas são o confinamento quântico e a aplicação de tensões externas (HAN et al., 2013).

Na literatura encontramos alguns trabalhos que estudam o *bulk* e a superfície de HgTe, que tentam caracterizar os estados topológicos deste material. O estudo da aplicação de uma tensão uniaxial no *bulk* de HgTe foi realizado por Dai (DAI et al., 2008), onde é mostrado através de cálculos Tight-Binding, que o HgTe é um Isolante Topológico 3D sob tensão uniaxial. Chu e colaboradores (CHU et al., 2011) usam um modelo de seis-bandas e mostram que uma tensão uniaxial abre um *gap*. O material pode ser caracterizado como um Isolante Topológico 3D e o cone de Dirac formado por estados de superfície são achados dentro do gap de energia.

No trabalho de Brüne e colaboradores (BRÜNE et al., 2011), o autor sugere que a aplicação de tensão no plano do HgTe fará surgir um *gap* de energia e com isso surgirão estados de superfície com dispersão linear. No mesmo trabalho, os autores cresceram experimentalmente uma superfície de 70 nm de HgTe sob um substrato de CdTe. O HgTe cresce com o parâmetro de rede igual ao do substrato (CdTe), o que leva a um parâmetro de rede 0,3% maior do que o *bulk* de HgTe. Com isso, os autores estimam a abertura

de um *gap* de energia em torno de 0,22 meV. Com medidas da condutividade Hall, os autores mostram que a condutividade neste sistema é quantizada.

No trabalho de Viro e colaboradores (VIROT et al., 2013) é estudado a engenharia dos estados topológicos de superfície para os materiais HgX com $X = S, Se$ e Te usando cálculos de DFT. Os autores estudam a superfície desses materiais terminadas em átomos de Hg, sem e com saturação das ligações pendentes na superfície por hidrogênio. É mostrado que as ligações pendentes na superfície afetam significativamente as propriedades do cone de Dirac, como a dispersão, localização espacial e a sua anisotropia. Para a estrutura sem saturação, surgem níveis na banda próximos a energia de Fermi e com isso aparecem pontos de Dirac nas direções X e M . Com a saturação das ligações pendentes da superfície com hidrogênio, os estados próximos a energia de Fermi são deslocados para banda de condução e um ponto de Dirac aparece no ponto Γ . No trabalho de Malkoval (MALKOVAL; BRYANT, 2013) também é estudada a superfície de HgTe com e sem passivação da superfície usando um método Tight-Binding, onde não é observada características topológicas nos estados de superfície.

Em outro trabalho, Wu e colaboradores (WU; YAN; FELSER, 2014) estudaram a superfície de HgTe, com 380 Å de espessura sob pressão distensiva uniaxial e sem saturação. Para a estrutura terminada em átomos de Te, os autores encontram um único cone de Dirac situado no ponto Γ . No caso da estrutura terminada em átomos de Hg são encontrados três cones de Dirac situados nos pontos X, Y e M . É concluído que independente da terminação da superfície há um número ímpar de cones de Dirac, o que indica uma característica topológica do sistema.

No nosso trabalho, vamos realizar um estudo teórico baseado em cálculos de DFT, onde iremos aplicar pressões biaxiais compressivas e distensivas no *bulk* de HgTe para analisar os efeitos sobre os níveis Γ_8, Γ_7 e Γ_6 , e também verificar a abertura do *gap* de energia. Para estudar o efeito do confinamento nos estados de superfície do HgTe crescida na direção (001), vamos estudar as estruturas com 38, 64 e 129 Å de espessura para analisar o comportamento dos estados topológicos com espessura. Neste caso a estrutura apresenta duas superfícies que podem apresentar diferentes terminações (Hg

ou Te). Para o caso da espessura com 64 Å aplicamos pressões biaxiais distensivas e compressivas e analisamos os efeitos sobre os estados de superfície. Em todos os casos, as ligações pendentes das superfícies são saturadas com hidrogênio. Para esse estudo, utilizamos os mesmos critérios e métodos usados para a interface HgTe/CdTe (001).

6.1.1 Bulk de HgTe sob pressão biaxial

Para a realização do HgTe como um Isolante Topológico 3D é importante a abertura de um *gap* de energia, uma vez que o material já apresenta uma estrutura de bandas invertida. Estudamos a aplicação de pressões distensivas e compressivas biaxiais, de 2 a -2% do parâmetro de rede experimental no *bulk* deste material. Na figura 6.1, apresentamos as estruturas de bandas para as pressões estudadas.

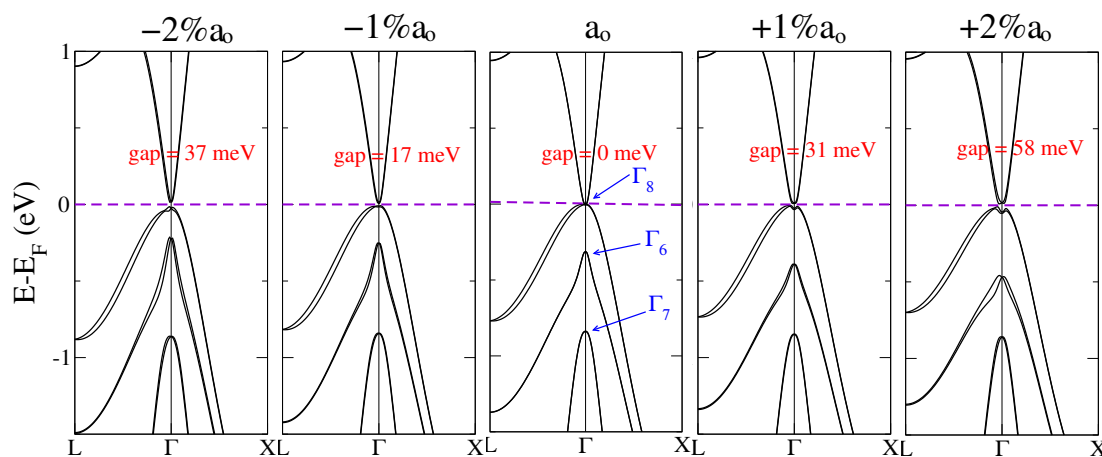


Figura 6.1 – Estrutura de bandas para *bulk* de HgTe sob pressões biaxiais distensivas e compressivas de 2 a -2% do parâmetro de rede experimental. Para a banda sem pressão, está colocado a posição dos níveis Γ_8 , Γ_7 e Γ_6

Vemos que no ponto Γ , temos que tanto para a compressão quanto a distensão é observado a abertura de um *gap* de energia, que aumenta quanto maior for a pressão. Para a distensão, o *gap* passa a ser indireto, próximo ao ponto Γ . Outra característica observada é o fato da banda Γ_6 , na banda de valência, subir em energia para a compressão e descer para a distensão comportando-se de maneira contrária a esperada, onde em um semiconductor dito normal, as bandas de valência sobem em energia para distensão

e descem para a compressão. Isso ocorre pelo fato do HgTe apresentar uma estrutura de bandas invertida. Deste modo, os nossos cálculos mostram que é possível abrir um *gap* de energia e assim obter um Isolante Topológico 3D neste material com aplicação de pressões biaxiais distensivas e compressivas.

6.1.2 Superfície de HgTe

Para este estudo, utilizamos camadas com espessuras de 38, 64 e 128 Å . Neste caso, temos duas superfícies, uma em cada lado da estrutura, onde os átomos da superfície foram saturadas com hidrogênio. Estudamos as estruturas com ambas superfícies terminadas pelo mesmo átomo (Hg ou Te).

Na figura 6.2 apresentamos as estruturas de bandas para as superfícies com diferentes espessuras e terminadas em Hg. Para todos os casos, há a formação de um *gap* de energia mostrando que o HgTe está confinado. Também observamos que o *gap* de energia varia com o aumento das camadas de HgTe, sendo de 100, 14 e 19 meV, para a estrutura com 38, 64 e 129 Å de espessura, respectivamente. A estrutura de bandas para as estruturas terminadas em átomos de Te e saturadas com hidrogênio usando as mesmas espessuras anteriores, apresentam comportamento similar e não são mostradas aqui.

Na figura 6.3 apresentamos as estruturas de bandas com polarização de spin para a superfície de HgTe com diferentes espessuras e terminações. Estamos mostrando os resultados para uma superfície, uma vez que a superfície oposta apresenta comportamento similar. Nesta figura é mostrado os estados de superfície com pontos pretos e os estados com polarização de spin na cor verde e vermelha. As bandas de *bulk* são representadas pelas linhas tracejadas.

Para a camada com espessura de 38 Å observamos que os estados de superfície com polarização de spin apresentam um comportamento parabólico, tanto na banda de condução quanto na banda de valência, para ambas as terminações. Isso mostra que a

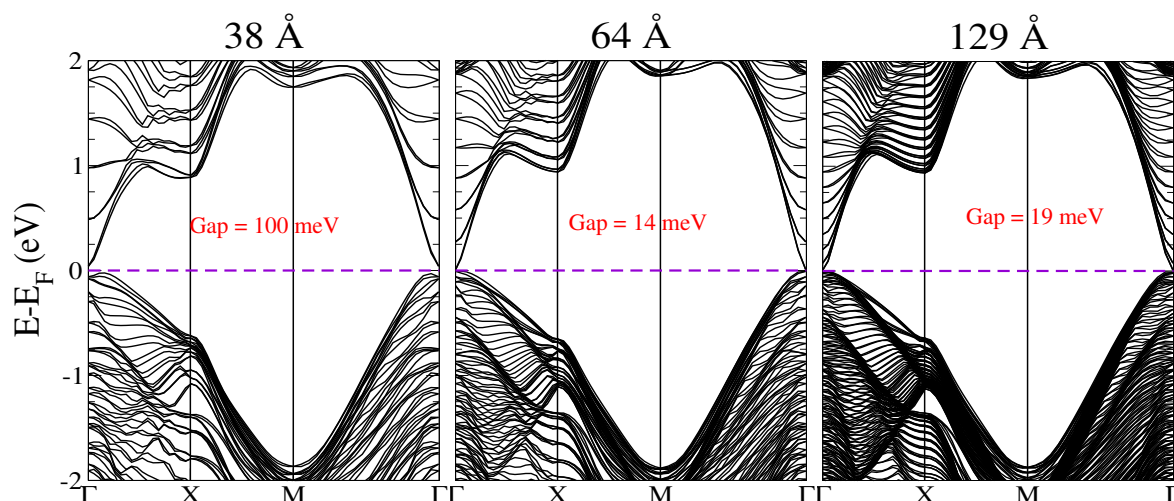


Figura 6.2 – Estruturas de bandas para a superfície de HgTe, terminada em Hg e saturada com hidrogênio, para espessuras de 38, 64 e 129 Å . Para todos os casos é observado um *gap* de energia.

estrutura com uma espessura muito fina, o efeito de confinamento é grande, e com isso não podemos caracterizar os estados de superfície com dispersão linear.

Quando a espessura da camada é em torno de 64 Å observa-se que os níveis com polarização de spin apresentam uma dispersão linear levando a formação de um cone de Dirac o que observado para uma espessura de 129 Å . Podemos ver também que para todas as estruturas estudadas o sistema apresenta um *gap* de energia. Com o aumento da espessura do HgTe observamos que os estados com polarização de spin tornam-se mais lineares e que o ponto de cruzamento sobe em energia, independente da terminação.

Nas figuras 6.4 e 6.5, apresentamos as estruturas de bandas para a camadas de HgTe com 64 Å de espessura e com pressões biaxiais. Observamos que independente da terminação da superfície há a formação dos estados topológicos com polarização de spin. As estruturas de bandas apresentam um *gap* de energia, para o caso sem pressão, e são mantidos para pressões biaxiais compressivas, independente da terminação da superfície. Para a distensão, o *gap* de energia fecha, mas de forma indireta, ou seja, fora do ponto Γ . Os estados com polarização de spin na banda de valência (que apresentam caráter s no ponto Γ) sobem em energia para a distensão e descem para a compressão, em relação a energia de Fermi. O comportamento destes níveis está no sentido contrário

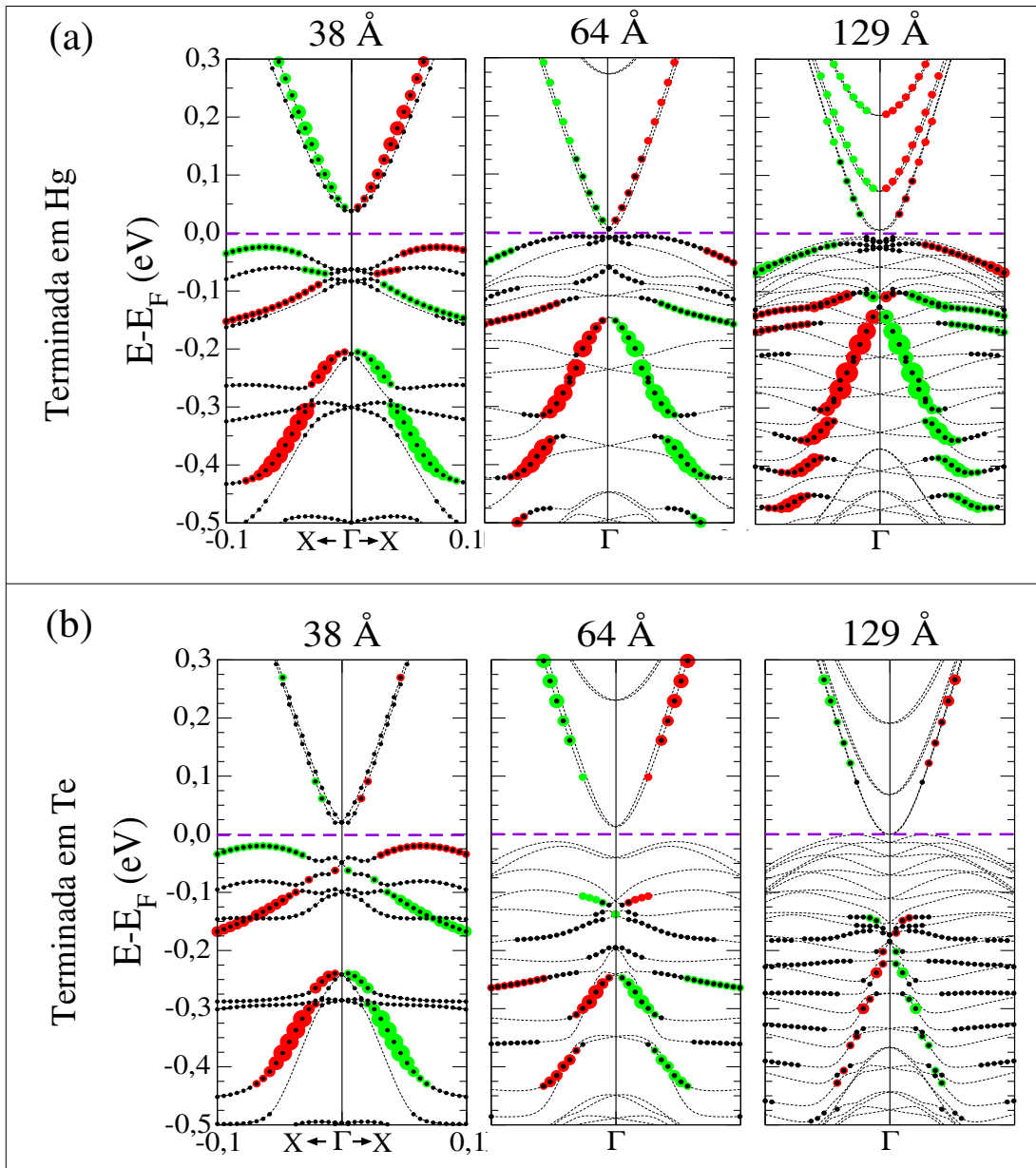


Figura 6.3 – Estruturas de bandas e polarização de spin, para a superfície de HgTe para diferentes espessuras e terminações. Os estados de superfície são representados pelos pontos pretos, os estados com polarização de spin são mostrados na cor verde e vermelha. As bandas de *bulk* são representadas pelas linhas tracejadas.

ao observado para o nível Γ_6 , que possui caráter *s* observado no *bulk* de HgTe (figura 6.1). Este comportamento está de acordo com o observado para os estados de interface sob pressão biaxial na heteroestrutura HgTe/CdTe (001), mostrado nos capítulos anteriores.

Podemos observar nas figuras 6.4 e 6.5, que a polarização de spin para os estados da banda de valência é maior para a superfície terminada em átomos de Hg. Nos estados de superfície para o sistema terminado em átomos de Te, a polarização de spin

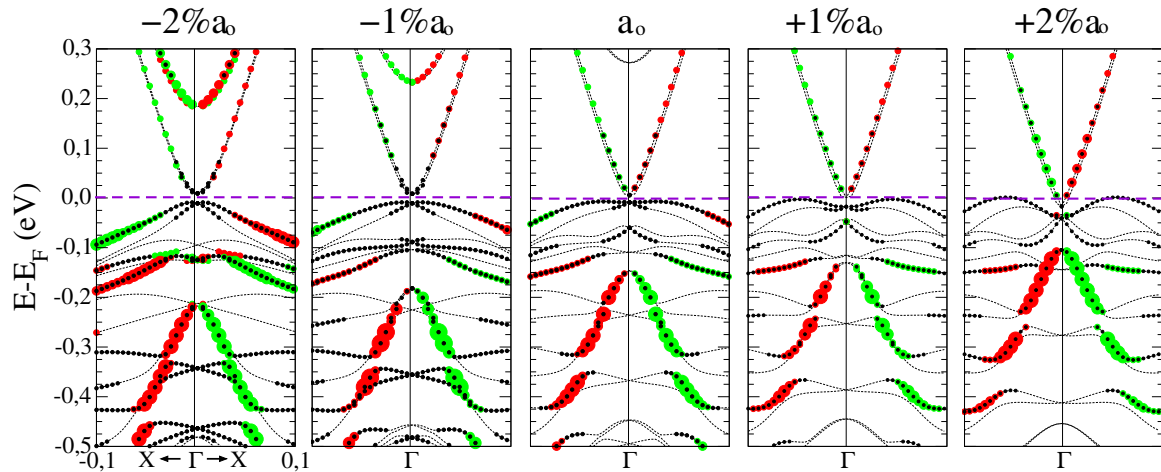


Figura 6.4 – Estruturas de bandas para a superfície de HgTe, terminada em Hg e saturada com hidrogênio, sob pressões biaxiais distensivas e compressivas de 2 a -2% do parâmetro de rede experimental. Os estados de superfície são representados pelos pontos pretos, os estados com polarização de spin são mostrados na cor verde e vermelha. As bandas de *bulk* são representados pelas linhas tracejadas.

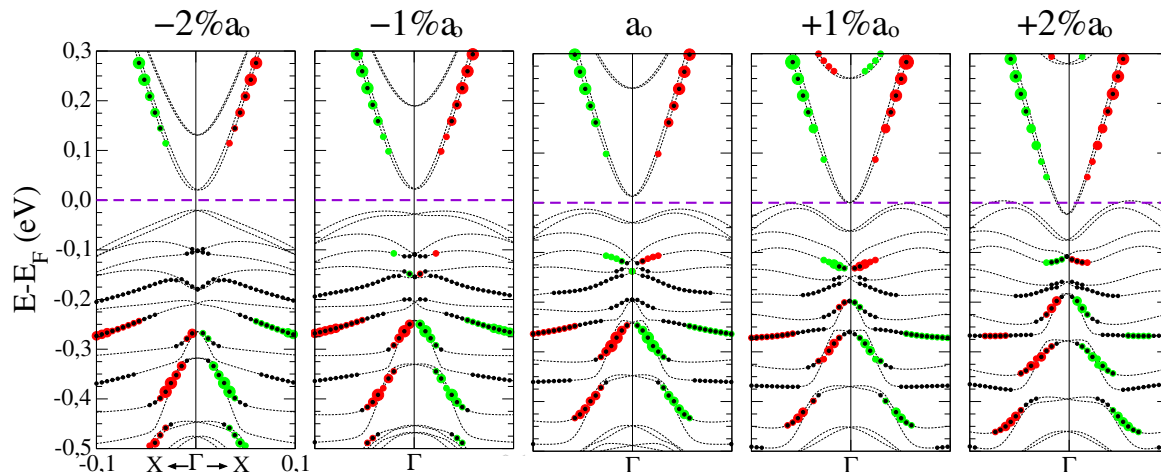


Figura 6.5 – Estruturas de bandas para a superfície de HgTe, terminada em Te e saturada com hidrogênio, sob pressões biaxiais distensivas e compressivas de 2 a -2% do parâmetro de rede experimental. Os estados de superfície são representados pelos pontos pretos, os estados com polarização de spin são mostrados na cor verde e vermelha. As bandas de *bulk* são representados pelas linhas tracejadas.

é maior para os estados da banda de condução. Observamos também que com o aumento da pressão distensiva, os estados com polarização de spin tornam-se mais lineares enquanto que para a compressão, os estados com polarização de spin tornam-se mais parabólicos. Isso mostra que os estados topológicos de superfície são afetados pela perturbação externa.

Como saturamos a superfície do HgTe com hidrogênio observamos a formação de

um único estado topológico com polarização de spin para cada superfície. A aplicação de pressões biaxiais no *bulk* e o confinamento do HgTe podem levar a formação de estados topológicos de superfície deste material. Assim, o sistema exibe um *gap* finito para os estados de *bulk* e estados de condução na superfície, como observado experimentalmente (BRÜNE et al., 2011).

7 ISOLANTES TOPOLÓGICOS INDUZIDOS POR PRESSÕES EXTERNAS

7.1 Introdução

Neste capítulo faremos o estudo de Isolantes Topológicos induzidos por pressões externas. Estudamos os *bulks* de Sr_3BiN e Ca_3BiN que são estruturas cristalinas conhecidas como antiperovskitas. O estudo foi realizado usando o código computacional VASP, que realiza cálculos baseados na DFT (*Density Functional Theory*) para descrever as propriedades do estado fundamental. Essa teoria é uma das mais usadas em cálculos que descrevem as propriedades eletrônicas dos materiais. Entretanto, a DFT subestima o valor do *gap* de energia. Para tentar minimizar essa falha e descrever mais corretamente possível os autovalores na estrutura de bandas dos sistemas estudados realizamos também cálculos usando a metodologia GW (ARYASETIAWANY; GUNNARSSONZ, 1998). Essa metodologia usa funções de Green para descrever as energias de quase-partículas e excitações de partícula única, onde a equação de quase partícula é dada por:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2(\vec{r}) + V^H(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) + \int d^3(\vec{r}')\Sigma(\vec{r}, \vec{r}'; E_i)\Psi_i(\vec{r}') = E_i\Psi_i(\vec{r}), \quad (7.1)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética e V^H é o potencial de Hartree. Temos que Σ é a auto-energia, que contém os efeitos de troca e correlação. Dentro da aproximação GW, com uma dependência na frequência e com a interação de Coulomb, Σ é dada por:

$$\begin{aligned}
\Sigma(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \frac{i}{2\pi} \int d\omega' G(\vec{r}, \vec{r}', \omega + \omega') W(\vec{r}, \vec{r}', \omega') = \\
&= \frac{i}{2\pi} \int d\omega' G(\vec{r}, \vec{r}', \omega + \omega') v(\vec{r} - \vec{r}') + \frac{i}{2\pi} \int d\omega' G(\vec{r}, \vec{r}', \omega + \omega') W_c(\vec{r}, \vec{r}', \omega')
\end{aligned} \tag{7.2}$$

onde G é a função de Green do problema inicial. O potencial $v(\vec{r} - \vec{r}')$ é potencial de troca inicial e W_c é a interação de Coulomb, $W_c = W - v$.

Para cálculos das propriedades do estado fundamental usamos uma energia de corte das ondas planas de 600 eV. Utilizamos o método *Monkhorst-Pack* para descrição dos pontos \mathbf{k} , com uma malha (6x6x6) para os *bulks*. O critério usado para a convergência da energia foi de $10^{-5} eV$. O termo de troca e correlação foi descrito usando o funcional GGA-PBE. Para os cálculos GW usamos uma convergência $10^{-8} eV$ para os orbitais de Kohn-Sham. O número de bandas de energia vazias foi escolhido como 5 vezes o número de bandas ocupadas. Os cálculos GW foram realizados de forma auto-consistente (sc-GW), com 4 interações. Nossos cálculos foram realizados levando em conta a interação spin-órbita. O parâmetro de rede de equilíbrio foi otimizado, sendo igual a 4.917 Å para o Ca_3BiN e 5.249 Å para o Sr_3BiN .

7.2 Pressões externas induzindo Isolantes Topológicos 3D

As propriedades eletrônicas de um sistema podem ser alteradas pela aplicação de pressões externas. Recentemente, este fato está sendo usado para estudar as propriedades eletrônicas de materiais que possuem um ordenamento normal na sua estrutura de bandas (banda com caráter s sendo o CBM e a banda de caráter p sendo o VBM), afim de que se possa observar uma inversão no ordenamento destas bandas, e com isso se possa caracterizar esse sistema como um Isolante Topológico (IT).

No trabalho de Agapito (AGAPITO et al., 2013), usando cálculos de primeiros princípios é realizado um estudo do telúrio (Te) sob pressão, onde os autores encontram que

o material apresenta a transição de um Isolante trivial para um Isolante Topológico. Em outro trabalho, Li e colaboradores (LI et al., 2014) mostram que o cristal de Sb_2Se_3 sobre pressão pode apresentar as propriedades de um IT, o que é mostrado através de cálculos de primeiros princípios.

No nosso trabalhos estudamos os cristais Sr_3BiN e Ca_3BiN ($(\text{M}_3\text{N})\text{Bi}$, onde $\text{M}=\text{Sr}$, Ca). Há na literatura uma discussão se estes materiais são ou não Isolantes Topológicos sob pressão. No trabalho de Sun (SUN et al., 2010) usando cálculos de primeiros princípios, estes materiais apresentaram uma inversão na estrutura de bandas e com isso foram ditos comportar-se como materiais IT sob pressão. Já no trabalho de Vidal (VIDAL et al., 2011), os autores descartam a possibilidade destes materiais serem IT por apresentarem uma energia de inversão Δ_i ($\Delta_i = \text{Bi-s} - \text{Bi-pz}$) muito grande. Os cálculos são realizados usando a metodologia GW e a energia de inversão é somente calculada para o caso sem pressão.

No nosso trabalho temos o objetivo de estudar os cristais de Sr_3BiN e Ca_3BiN sob pressão fazendo cálculos usando a metodologia GW, para observar se há a inversão dos níveis de energia.

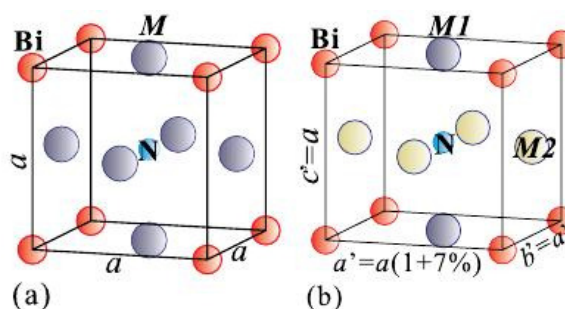


Figura 7.1 – Representação da estrutura cúbica em (a) e tetragonal em (b) para o composto antiperovskitas $(\text{M}_3\text{N})\text{Bi}$, $\text{M}=\text{Sr}$, Ca . Na representação cúbica os átomos no sítio M tornam-se não equivalentes na estrutura tetragonal, representados por M1 e M2 . Figura adaptada de (SUN et al., 2010).

Segundo Sun et. al. a pressão distensiva biaxial nestes materiais faz com que os átomos representados por M na figura 7.1 (a) tornam-se não equivalentes. Com a pressão, o material muda da simetria cúbica para uma simetria tetragonal, com o grupo de simetria mudando do O_h para D_{4h} . Com isso, os níveis do bismuto (Bi) são alterados fazendo com que no ponto Γ , o nível Bi-pz surja na banda de condução e o nível Bi-s surja

na banda de valência. Os autores utilizaram o critério de paridade proposta por Fu e Kane (FU; KANE, 2007), onde um invariante topológico com inversão de simetria pode ser classificado pelo produto da paridade dos autovalores das funções de ondas ocupadas. Assim eles observaram uma mudança na paridade dos autovalores no ponto Γ quando os níveis aparecem invertidos devido a pressão biaxial distensiva, caracterizando assim o sistema como um IT 3D. Os autores mostram apenas os resultados para a estrutura Ca_3BiN .

Na figura 7.2 é mostrado o comportamento dos níveis $\text{Bi-}p_z$ e $\text{Bi-}s$ com o aumento da pressão biaxial distensiva encontrado por Sun. Com uma deformação entre 3 e 4% do parâmetro de rede os níveis aparecem invertidos, ou seja, o nível $\text{Bi-}p_z$ aparece na banda de condução enquanto o nível $\text{Bi-}s$ aparece na banda de valência.

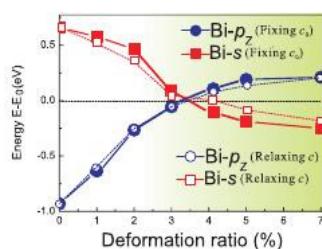


Figura 7.2 – Comportamento dos níveis $\text{Bi-}p_z$ e $\text{Bi-}s$ em função da pressão biaxial distensiva na estrutura Ca_3BiN . Figura adaptada de (SUN et al., 2010).

No nosso trabalho realizamos cálculos de primeiros princípios (DFT-GGA) nos cristais de Ca_3BiN e Sra_3BiN . Na figura 7.3 apresentamos a estrutura de bandas de energia para ambos os sistemas. Observamos que estes materiais apresentam um *gap* direto no ponto Γ de 33 e 31 meV para os sistemas Ca_3BiN e Sra_3BiN , respectivamente. Assim, vamos analisar os nossos resultados para o *gap* e para a energia de inversão ($\Delta_i = \text{Bi-}s - \text{Bi-}p_z$) no ponto Γ .

Para os cálculos DFT-GGA sob pressão biaxial distensiva obtivemos um resultado similar ao trabalho de Sun para o cruzamento dos níveis $\text{Bi-}p_z$ e $\text{Bi-}s$. Na figura 7.4 (a) podemos ver que o cruzamento entre os níveis ($\text{Bi-}p_z$ e $\text{Bi-}s$) ocorre com uma deformação distensiva entre 3 e 4% do parâmetro de rede. Também é mostrada na figura 7.4 (a), o comportamento do VBM (*Valence Band Maximum*) e do CBM (*Conduction Band Mini-*

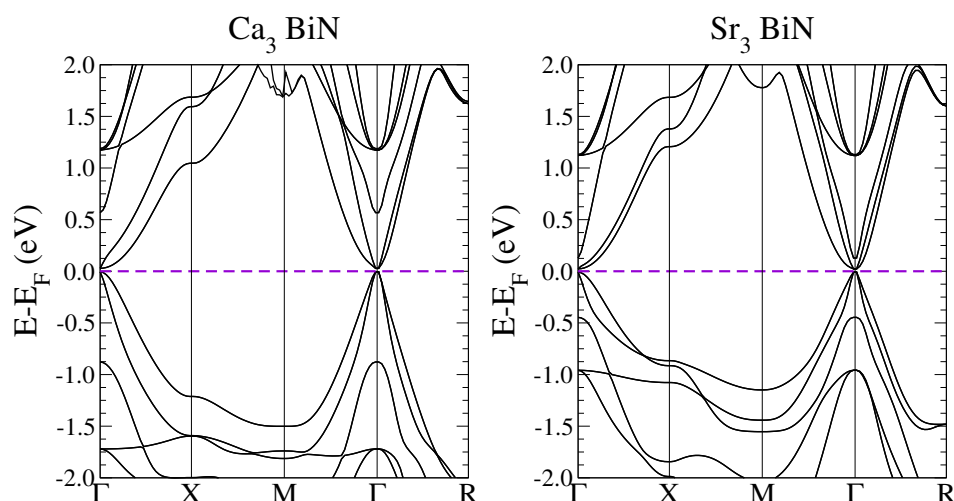


Figura 7.3 – Estruturas de bandas para os cristais de Ca_3BiN e Sr_3BiN para cálculos DFT-GGA.

mum). Para o caso sem pressão, o *gap* de energia encontrado foi de 33 meV, que diminui com a aplicação da pressão biaxial distensiva, como podemos ver na figura 7.4 (a). Após o cruzamento dos níveis Bi-*pz* e Bi-*s*, o *gap* de energia aumenta.

Para os cálculos utilizando o método GW auto-consistente na estrutura Ca_3BiN , encontramos um valor de *gap* de energia de 1,45 eV e um valor de energia de inversão ($\Delta_i = \text{Bi-}s - \text{Bi-}pz$) de 1,95 eV. No trabalho de Vidal (VIDAL et al., 2011) o valor de energia de inversão encontrado para o cálculo GW auto-consistente neste sistema foi de 1,85 eV e assim, com esse alto valor para a energia de inversão, os autores descartaram que o sistema Ca_3BiN seja um IT sob pressão, ou seja, a pressão biaxial não seria suficiente para inverter os níveis Bi-*pz* e Bi-*s*. Os nossos resultados para os cálculos GW auto-consistente (figura 7.4 (b)) mostram que a inversão dos níveis ocorre para uma pressão biaxial distensiva entre 4 e 5%, mesmo que o valor inicial de energia de inversão seja de 1,95 eV.

Na figura 7.5 apresentamos os resultados para o comportamento dos níveis Bi-*s*, Bi-*pz*, VBM e CBM na estrutura Sr_3BiN quando aplicamos uma pressão biaxial distensiva. Nesta figura em (a) temos os resultados para os cálculos DFT-GGA. Encontramos um *gap* de energia de 31 meV para o caso sem pressão. Observamos também que a inversão dos níveis Bi-*pz* e Bi-*s* ocorre para uma pressão biaxial distensiva entre 1 e 2%. Com isso, temos que para este sistema, a pressão biaxial necessária para inverter os níveis é

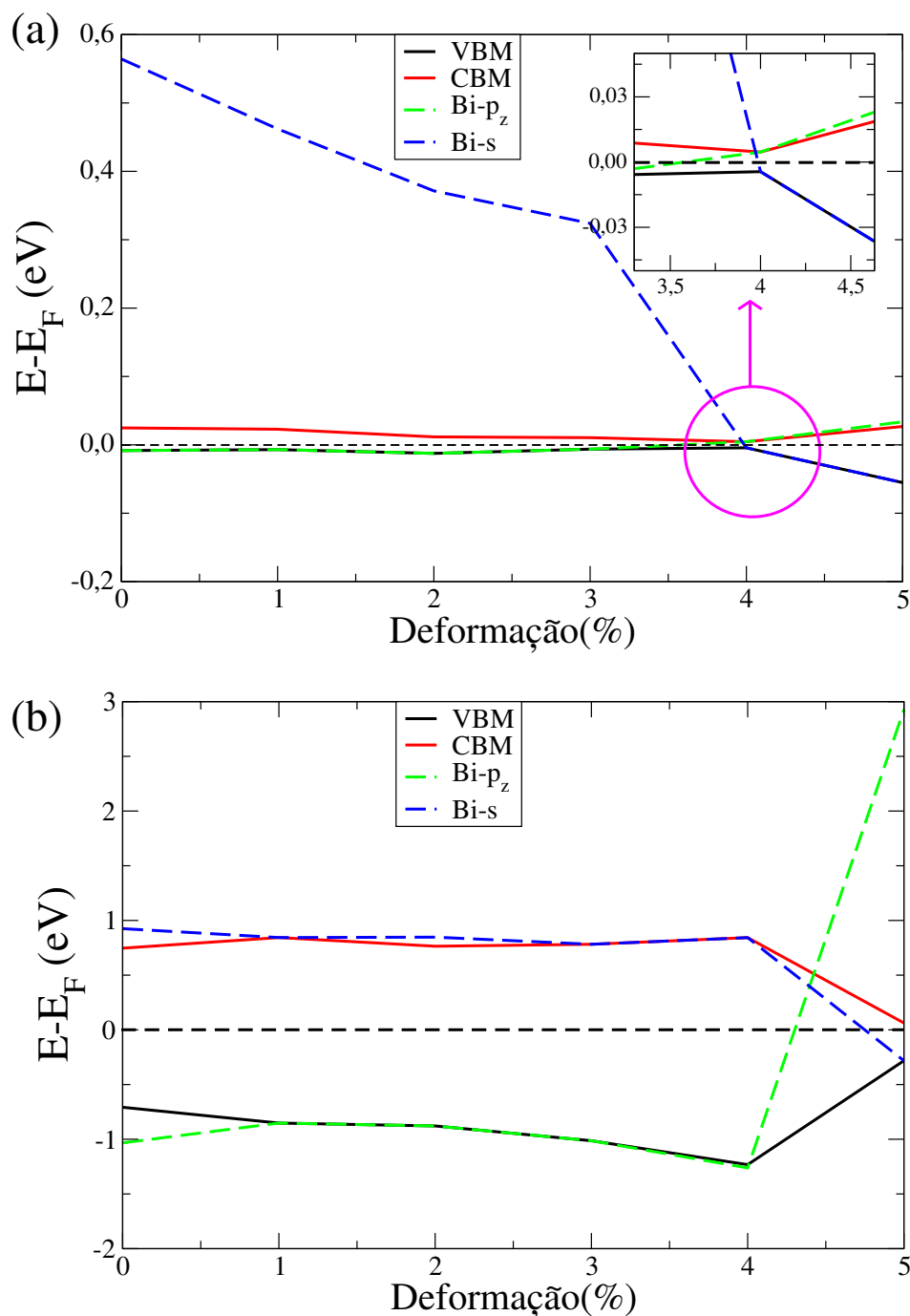


Figura 7.4 – Comportamento do VBM, CBM e dos níveis Bi- p_z e Bi- s em função da pressão biaxial distensiva para o composto Ca_3BiN . Em (a) temos os valores para os cálculos DFT-GGA e em (b) os cálculos com sc-GW.

menor se comparada com o sistema Ca_3BiN .

Na figura 7.5 (b) apresentamos os resultados para os cálculos realizados com o método GW auto-consistente. A energia de inversão encontrada foi de 1,49 eV. Segundo Vidal (VIDAL et al., 2011), o valor de energia de inversão encontrado para esse sistema

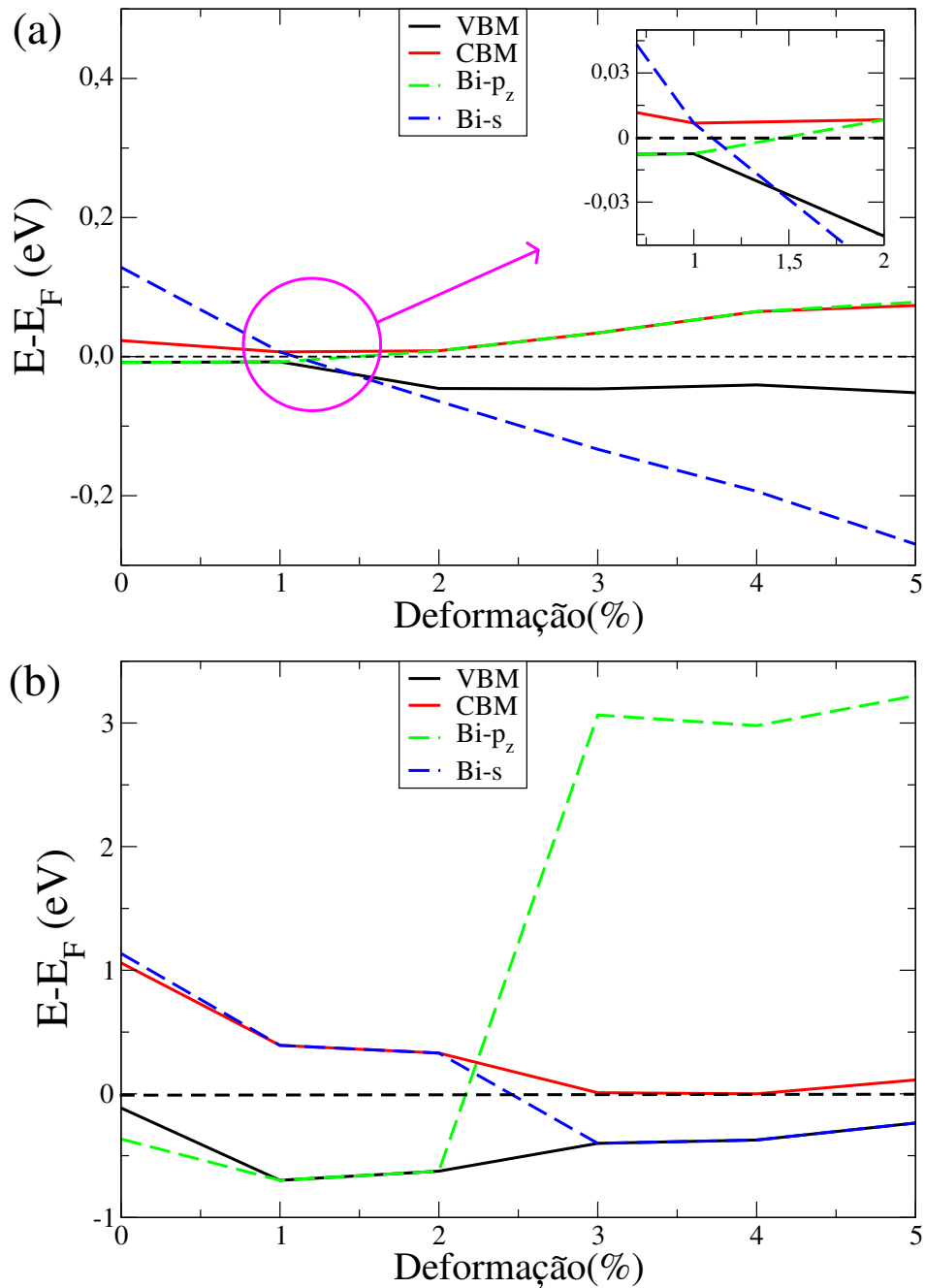


Figura 7.5 – Comportamento do VBM, CBM e dos níveis Bi- p_z e Bi- s em função da pressão biaxial distensiva para o composto Sr_3BiN . Em (a) temos os valores para os cálculos DFT-GGA e em (b) os cálculos com sc-GW.

foi de 1,55 eV. Assim, os autores descartam que este material seja um Isolante Topológico sob pressão biaxial, devido ao alto valor para a energia de inversão. Entretanto, nossos resultados mostram que com uma pressão biaxial distensiva neste sistema, a inversão dos níveis Bi- p_z e Bi- s ocorre para uma deformação entre 2 e 3% do parâmetro de rede, mesmo com um alto valor para a energia de inversão.

Tabela 7.1 – Valores para o *gap* no ponto Γ e para a energia de inversão ($\Delta_i = \text{Bi-}s - \text{Bi-}pz$) para os cálculos GW auto-consistente. Mostramos os resultados para pressões biaxiais distensivas nas estruturas Ca_3BiN e Sr_3BiN .

		Pressão biaxial distensiva					
		0	1%	2%	3%	4%	5%
Ca_3BiN	<i>gap</i>	1,45	1,69	1,64	1,79	2,07	0,33
	Δ_i	1,95	1,69	1,72	1,79	2,07	-3,20
Sr_3BiN	<i>gap</i>	1,17	1,20	0,95	0,31	0,24	0,35
	Δ_i	1,45	1,20	0,95	-3,47	-3,35	-3,45

Podemos observar na tabela 7.1 os valores para o *gap* de energia e os valores para a energia de inversão Δ_i para os cálculos GW auto-consistente. Os resultados mostram que o *gap* de energia diminui significativamente após a inversão dos níveis, quando o valor de Δ_i é negativo, ou seja, os níveis Bi-*s* e Bi-*pz* aparecem invertidos.

Assim, os nossos resultados para cálculos GW auto-consistente mostram que tanto o Ca_3BiN quanto o Sr_3BiN apresentam os níveis Bi-*pz* e Bi-*s* invertidos, quando o sistema é submetido a pressões biaxiais distensivas e observamos uma significativa diminuição do *gap* de energia quando isso ocorre. Deste modo, esses sistemas, quando submetidos a pressões biaxiais distensivas apresentam as características necessárias para serem caracterizados como Isolantes Topológicos.

8 CONCLUSÕES

Neste trabalho realizamos um estudo teórico utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), das propriedades eletrônicas de Isolantes Topológicos (IT).

Inicialmente realizamos um estudo dos cristais de HgTe e CdTe. Encontramos que para a descrição correta do ordenamento dos níveis Γ_6 e Γ_7 do HgTe é necessária a utilização do métodos GGA+U. O valor de U foi escolhido de modo a posicionar a banda Γ_6 energeticamente próxima ao valor experimental, o que foi atingido com um U efetivo (U-J) de 9,4 eV

Construímos uma interface HgTe/CdTe crescida na direção (001). Os nossos resultados mostram que uma barreira de 64,65 Å de CdTe é suficiente para confinar o HgTe e termos uma estrutura de múltiplos poços quânticos. Encontramos que uma espessura de 64,65 Å de HgTe é suficiente para que as bandas de caráter *s* e *p* estejam invertidas. Com isso, a heteroestrutura HgTe (64,65 Å)/CdTe (64,65 Å) apresenta as características necessárias para ser caracterizada como um Isolante Topológico.

Calculamos a polarização de spin para os estados de interface da heteroestrutura HgTe/CdTe (001) e caracterizamos a formação do cone de Dirac nestes estados. Observamos a formação de dois cones de Dirac, um para cada interface e que a magnitude da polarização de uma interface é três vezes maior que a da outra. Mostramos que a polarização de spin é sempre perpendicular aos eixos de simetria na zona de Brillouin e está sempre no plano da interface. Assim, nossos resultados mostram que a separação por spin, devido ao acoplamento spin-órbita, é devido ao efeito Rashba.

Realizamos um estudo de perturbações externas na heteroestrutura HgTe/CdTe (001) para verificar os efeitos sobre os estados com polarização de spin. Aplicamos pressões hidrostáticas e biaxiais no sistema. De uma maneira geral, pressões hidrostáticas não alteram significativamente a posição do ponto de cruzamento dos níveis com polarização de spin, ao contrário de pressões biaxiais, onde o ponto de cruzamento é deslocado

para dentro da banda de valência para pressões compressivas e é deslocado para o topo da banda de valência para pressões distensivas. Observamos também, uma variação da magnitude de polarização de spin para pressões biaxiais, sendo que na compressão a polarização de spin aumenta para os estados localizados abaixo do ponto de cruzamento, e para a distensão, a polarização aumenta para os estados situados acima do ponto de cruzamento. Notamos também que pressões externas alteram a dispersão dos níveis com polarização de spin, mas não destroem a característica topológica do sistema.

Quando aplicamos um campo elétrico externo na heteroestrutura HgTe/CdTe (001), observamos que os níveis com polarização de spin de cada interface se movimentam em direções opostas, isto é, um sobe em energia, o outro desce. Isto é devido ao fato dos dipolos de interface apontarem em direções opostas. Ainda, para o campo elétrico externo, não observamos uma abertura de um *gap* de energia e os estados topológicos de interface são mantidos. Assim, quando comparamos o efeito de pressões externas com o efeito da aplicação de campo elétrico, notamos que para as pressões os níveis com polarização de spin das duas interfaces se movimentam na mesma direção, ao contrário do campo elétrico, onde os níveis com polarização de spin de cada interface, se movimentam em direções opostas.

Mostramos que a presença de um anti-sítio e de uma vacância na interface da heteroestrutura HgTe/CdTe (001) não afetam os níveis com dispersão de spin mostrando que são protegidos a perturbações que não quebram a simetria de reversão temporal.

Estudamos a dopagem de uma impureza magnética de Fe na heteroestrutura HgTe/CdTe (001). Observamos que a influência da impureza magnética sobre os estados com polarização de spin possui uma dependência com a distância entre a impureza e a interface ou a superfície. Encontramos ainda, que a polarização de spin da heteroestrutura apresenta componentes fora do plano da interface/superfície quando uma impureza magnética está dopando o material.

Estudamos a superfície de HgTe com diferentes espessuras (38, 64, e 129 Å) e diferentes terminações. Mostramos que para uma espessura de 38 Å, os estados com polarização de spin não apresentam uma dispersão linear, entretanto, quando au-

mentamos a espessura, observamos que os estados com polarização de spin tornam-se lineares caracterizando a formação do cone de Dirac. Observamos que pressões biaxiais modificam a dispersão dos estados com polarização de spin de superfície.

Por fim, realizamos um estudo de Isolantes Topológicos induzidos por pressões em estruturas antiperovskitas, Sr_3BiN e Ca_3BiN . Usando métodos GW auto-consistente mostramos que esses materiais apresentam uma inversão nos níveis de energia Bi- pz e Bi- s , quando aplicamos uma pressão biaxial distensiva e observamos uma significativa diminuição do *gap* de energia quando isso ocorre. Com isso, esses materiais podem ser caracterizados como IT.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGAPITO, L. A.; KIOUSSIS, N.; GODDARDIII, W. A.; ONG, N. P. Novel Family of Chiral-Based Topological Insulators: Elemental Tellurium under Strain. **Phys. Rev. Lett.**, v. 110, p. 176401, 2013.

ANDO, Y. Topological Insulator Materials. **J. Phys. Soc. Jpn.**, v. 82, p. 102001, 2013.

ANISIMOV, V. I.; SOLOVYEV, I. V.; KOROTIN, M. A.; CZYŻYK, M. T.; SAWATZKY, G. A. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. **Phys. Rev. B**, v. 48, p. 16929, 1993.

ANISIMOV, V. I.; ZAAENEN, J.; ANDERSEN, O. K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. **Phys. Rev. B**, v. 44, p. 943, 1991.

ARYASETIAWANY, F.; GUNNARSSON, O. The GW Method. **Rep. Prog. Phys.**, v. 61, p. 237, 1998.

AVRON, J. E.; OSADCHY, D.; SEILER, R. A Topological Look at the Quantum Hall Effect. **Phys. Today**, p. 38, 2003.

BECKER, C.; WUT, Y.; WAAG, A.; KRAUS, M.; LANDWEHR, G. The orientation independence of the CdTe-HgTe valence band offset as determined by x-ray photoelectron spectroscopy. **Semicond. Sci. Technol.**, v. 6, p. C76, 1991.

BERNEVIG, B. A.; HUGHES, T. L.; ZHANG, S.-C. Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells. **Science**, v. 314, p. 1757, 2006.

BERRY, M. V. Quantal phase factors accompanying adiabatic changes. **Proc. R. Soc. Lond. A**, v. 392, p. 45, 1984.

BLÖCHL, P. E. Projector Augmented-wave Method. **Phys. Rev. B**, v. 50, p. 17953–17979, 1994.

BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. On the Quantum Theory of Molecules. **Ann. Phys.**, v. 84, p. 457–484, 1927.

BRÜNE, C.; LIU, C. X.; NOVIK, E. G.; HANKIEWICZ, E. M.; BUHMANN, H.; CHEN, Y. L.; QI, X. L.; SHEN, Z. X.; ZHANG, S. C.; MOLENKAMP, L. W. Quantum Hall Effect from the Topological Surface States of Strained Bulk HgTe. **Phys. Rev. Lett.**, v. 106, p. 126803–126803–4, 2011.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Phys. Rev. Lett.**, v. 45, n. 7, p. 566–569, 1980.

CHERN, S. S. Characteristic classes of Hermitian manifolds. **Annals of Mathe.**, v. 47, p. 85, 1946.

CHU, R. L.; YU, S. W.; LU, J.; SHEN, S. Q. Surface and edge states in topological semi-metals. **Phys. Rev. B**, v. 83, p. 075110, 2011.

DAI, X.; TAYLOR, T.; QI, X.; FANG, Z.; ZHANG, S. Helical edge and surface states in HgTe quantum wells and bulk insulators. **Phys. Rev. B**, v. 77, p. 125319, 2008.

DANDREA, R.; DUKE, C. B.; ZUNGER, A. Interfacial atomic structure and band offsets at semiconductor heterojunctions. **J. Vac. Sci. Technol. B**, v. 10, p. 1744–1753, 1992.

DUDAREV, S. L.; BOTTON, G. A.; SAVRASOV, S. Y.; HUMPHREYS, C. J.; SUTTON, A. P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. **Phys. Rev. B**, v. 57, p. 1505, 1998.

FU, L.; KANE, C. L. Time reversal polarization and a Z₂ adiabatic spin pump. **Phys. Rev. B**, v. 74, p. 195312, 2006.

FU, L.; KANE, C. L. Topological insulators with inversion symmetry. **Phys. Rev. B**, v. 76, p. 045302, 2007.

GANICHEV, S. D.; BEL'KOV, V.; GOLUB, L. E.; IVCHENKO, E. L.; SCHNEIDER, P.; GILBERGER, S.; EROMS, J.; BOECK, J. D.; BORGHS, G.; WEGSCHEIDER, W.; WEISS, D.; PRETTL, W. Experimental Separation of Rashba and Dresselhaus Spin Splittings in Semiconductor Quantum Wells. **Phys. Rev. Lett.**, v. 92, n. 25, p. 256601, 2004.

HALL, E. On a New Action of the Magnet on Electric Currents. **Amer. J. of Math.**, v. 2, n. 3, p. 257, 1879.

HAMANNI, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Phys. Rev. Lett.**, v. 43, n. 20, p. 1494–1497, 1979.

HAN, H.; ZHANG, Y.; GAO, G. Y.; YAO, K. L. The lattice distortion-induced topological insulating phase in bulk HgTe from first-principles. **Solid. State. Comm.**, v. 153, p. 31, 2013.

HASAN, M. Z.; KANE, C. L. Colloquium: Topological Insulators. **Rev. Mod. Phys.**, v. 82, p. 3045, 2010.

HENK, J.; ERNST, A.; EREMEEV, S. V.; CHULKOV, E. V.; MAZNICHENKO, I. V.; MERTIG, I. Complex Spin Texture in the Pure and Mg-Doped Topological Insulator Bi₂Te₃. **Phys. Rev. Lett.**, v. 108, p. 206801, 2012.

HEYD, J.; PERALTA, J. E.; SCUSERIA, G. E.; MARTIN, R. L. Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional. **J. Chem. Phys.**, v. 123, p. 174101, 2005.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.

JOZWIAK, C.; CHEN, Y. L.; FEDOROV, A. V.; ANALYTIS, G.; ROTUNDU, C. R.; SCHMID, A. K.; DENLINGER, J. D.; CHUANG, Y.-D.; LEE, D.-H.; FISHER, I. R.; BIRGENEAU, R. J.; SHEN, Z.-X.; HUSSAIN, Z.; LANZARA, A. Widespread spin polarization effects in photoemission from topological insulators. **Phys. Rev. B**, v. 84, p. 165113, 2011.

KANE-B, C. L.; MELE, E. J. Quantum Spin Hall Effect in Graphene. **Phys. Rev. Lett.**, v. 95, p. 226801, 2005–b.

KANE, C. L.; MELE, E. J. Z_2 Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect. **Phys. Rev. Lett.**, v. 95, p. 146802, 2005.

KIM, M.; KIM, C. H.; KIM, H. S.; IHM, J. Topological quantum phase transitions driven by external electric fields in Sb₂Te₃ thin films. **Proc. Natl. Acad. Sci.**, v. 109, p. 671, 2011.

KLITZING, K. v.; DORDA, G.; PEPPER, M. New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance. **Phys. Rev. Lett.**, v. 45, n. 6, p. 494–497, 1980.

KOHANOFF, J. **Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules**. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 286 p.

KOHMOTO, M. Topological Invariant and the Quantization of the Hall Conductance. **Ann. of Phys.**, v. 160, p. 343, 1985.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.

KOWALCZYK, S. P.; CHEUNG, J. T.; KRAUT, E. A.; GRANT, R. W. CdTe-HgTe (1 1 1) Heterojunction Valence-Band Discontinuity: Contradiction A Common-Anion-Rule. **Phys. Rev. Lett.**, v. 56, n. 15, p. 1605, 1986.

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Phys. Rev. B**, v. 54, p. 11169–11186, 1996.

KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. **Phys. Rev. B**, v. 49, p. 14251–14269, 1994.

KÖNIG, M.; WIEDMANN, S.; BRÜNE, C.; ROTH, A.; BUHMANN, H.; MOLENKAMP, L. W.; QI, X.-L.; ZHANG, S.-C. Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells. **Science**, v. 318, p. 766, 2007.

KÜFNER, S.; BECHSTSDT, F. Topological transition and edge states in HgTe quantum wells from first principles. **Phys. Rev. B**, v. 89, p. 195312, 2014.

LANDOLT; BÖRNSTEIN. **Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology- volume 17, subvolume b**. Germany: Springer-Verlag, 1982. 227,240 p.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Phys. Rev. B**, v. 37, p. 785–789, 1988.

LEY, L.; POLLAK, R. A.; MCFEELY, F. R.; KOWALCZYK, S. I.; SHIRLEY, D. A. Total valence-band densities of states of III-V and II-VI compounds photoemission from x-ray spectroscopy. **Phys. Rev. B**, v. 9, n. 2, p. 600, 1974.

LI, J.; CHANG, K. Electric field driven quantum phase transition between band insulator and topological insulator. **Apl. Phys. Lett.**, v. 95, p. 222110, 2009.

- LI, W.; WEI, X. Y.; ZHU, J. X.; TING, C. S.; CHEN, Y. Pressure-induced topological quantum phase transition in Sb₂Se₃. **Phys. Rev. B.**, v. 89, p. 035101, 2014.
- LI, Y.-H.; WALSH, A.; CHEN, S.; YIN, W.-J.; YANG, J.-H.; LI, J.; SILVA, J. L. F. D.; GONG, X. G.; WEI, S.-H. Revised ab initio natural band offsets of all group IV, II-VI, and III-V semiconductors. **Appl. Phys. Lett.**, v. 94, p. 212109, 2009.
- LIU, Q.; LIU, C. X.; XU, C.; QI, X. L.; ZHANG, S. C. Magnetic Impurities on the Surface of a Topological Insulator. **Phys. Rev. Lett.**, v. 102, p. 156603, 2009.
- LUO, J.; ZUNGER, A. Design Principles and Coupling Mechanisms in the 2D Quantum Well Topological Insulator HgTe/CdTe. **Phys. Rev. Lett.**, v. 105, p. 176805, 2010.
- MACIEJKO, J.; HUGHES, T. L.; ZHANG, S. C. The Quantum Spin Hall Effect. **Annu. Rev. Condens. Matter Phys.**, v. 2, p. 31, 2011.
- MALKOVAL, N.; BRYANT, G. W. Surface states in negative band gap semiconductor films: Intrinsic or topological? **Phys. B.**, v. 410, p. 147, 2013.
- MARTIN, R. M. **Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods**. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. 286 p.
- MURAKAMI, S.; NAGAOSA, N.; ZHANG, S. C. Dissipationless Quantum Spin Current at Room Temperature. **Science**, v. 301, n. 5638, p. 1348, 2003.
- NETO, A. H. C.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. **Rev. Mod. Phys.**, v. 81, p. 109, 2009.
- NICKLAS, J. W.; WILKINS, J. W. Accurate electronic properties for (Hg,Cd)Te system using hybrid density functional theory. **Phys. Rev. B**, v. 84, p. 121308, 2011.
- ORLOWSKI, N.; AUGUSTIN, J.; GOŁACKI, Z.; JANOWITZ, C.; MANZKE, R. Direct evidence for the inverted band structure of HgTe. **Phys. Rev. B.**, v. 61, p. R5058(R), 2000.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; WANG, Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. **Phys. Rev. B**, v. 54, n. 23, p. 16533–16539, 1996.
- QI, X.-L.; ZHANG, S.-C. The quantum spin Hall effect and topological insulators. **Physics Today**, p. 33, 2010.
- QTEISH, A.; NEEDS, R. J. On the valence band offset controversy in HgTe/CdTe superlattices. **J. Phys.:Condens. Matter**, v. 3, p. 617, 1991.
- SAKUMA, R.; FRIEDRICH, C.; MIYAKE, T.; BLÜGEL, S.; ARYASETIWAN, F. GW calculation including spin-orbit coupling: Application to Hg chalcogenides. **Phys. Rev. B**, v. 84, p. 085144, 2011.

SCHMIDT, T. M.; MIWA, R. H.; FAZZIO, A. Spin texture and magnetic anisotropy of Co impurities in Bi₂Se₃ topological insulators. **Phys. Rev. B**, v. 84, p. 245418, 2011.

SCHOLZ, M. R.; BARRIGA, S.; MARCHENKO, D.; VARYKHALOV, A.; VOLYKHOV, A.; YASHINA, L.; RADER, O. Tolerance of Topological Surface States towards Magnetic Moments: Fe on Bi₂Se₃. **Phys. Rev. Lett.**, v. 108, p. 256810, 2012.

SELAMET, Y.; ZHOU, Y.; ZHAO, J.; CHANG, Y.; BECKER, C.; ASHOKAN, R.; GREIN, C.; SIVANANTHAN, S. HgTe/HgCdTe Superlattices Grown on CdTe/Si by Molecular Beam Epitaxy for Infrared Detection. **J. Elect. Mat.**, v. 33, n. 6, p. 503, 2004.

SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. **Comput. Mat. Sci.**, v. 49, p. 299, 2010.

SOLOVYEV, I. V.; DEDERICHS, P. H.; ANISIMOV, V. I. Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of d impurities in Rb. **Phys. Rev. B**, v. 50, p. 16861, 1994.

SUN, Y.; CHEN, X. Q.; YUNOKI, S.; LI, D.; LI, Y. New Family of Three-Dimensional Topological Insulators with Antiperovskite Structure. **Phys. Rev. Lett.**, v. 105, p. 216406, 2010.

SVANE, A.; CHRISTENSEN, N. E.; CARDONA, M.; CHANTIS, A. N.; SCHILFGAARDE, M. van; KOTANI, T. Quasiparticle band structures of b-HgS, HgSe, and HgTe. **Phys. Rev. B**, v. 84, p. 205205, 2011.

THOULESS, D. J.; KOHMOTO, M.; NIGHTINGALE, M. P.; NIJS, M. den. Quantized Hall Conductance in a Two-Dimensional Periodic Potential. **Phys. Rev. Lett.**, v. 49, n. 6, p. 405, 1982.

T.ZHANG; HA, J.; LEVY, N.; KUK, Y.; STROSCIO, J. Electric-Field Tuning of the Surface Band Structure of Topological Insulator Sb₂Te₃ Thin Films . **Phys. Rev. Lett.**, v. 111, p. 056803, 2013.

VIDAL, J.; ZHANG, X.; YU, L.; LUO, J. W.; ZUNGER, A. False-positive and false-negative assignments of topological insulators in density functional theory and hybrids. **Phys. Rev. B**, v. 84, p. 041109(R), 2011.

VIROT, F.; HAYN, R.; RICHTER, M.; BRINK, J. v. d. Engineering Topological Surface States: HgS, HgSe and HgTe. **Phys. Rev. Lett.**, v. 111, p. 146803, 2013.

WAILEA, C. G. V. de; MARTIN, R. M. Band offsets at interfaces between HgTe, CdTe, and InSb . **J. Vac. Sci. Technol. B**, v. 5, n. 4, p. 1225, 1987.

WANG, Y. X.; S, J. X. Robust Transport of Quantum Spin Hall State in HgTe/CdTe Quantum Well. **Mod. Phys. Lett. B**, v. 25, n. 25, p. 2001, 2011.

WEI, S.-H.; ZHANG, S. B.; ZUNGER, A. First-principles calculation of band offsets, optical bowings, and defects in CdS, CdSe, CdTe, and their alloys . **J. Appl. Phys.**, v. 87, p. 1304, 2000.

WU, S. C.; YAN, B.; FELSER, C. Ab-initio study of topological surface states of strained HgTe. **Eur. Phys. Lett.**, v. 107, p. 57006, 2014.

YAZYEV, O. V.; MOORE, J. E.; LOUIE, S. G. Spin Polarization and Transport of Surface States in the Topological Insulators Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 from First Principles. **Phys. Rev. Lett.**, v. 105, p. 266806–266806–4, 2010.

YE, M.; EREMEEV, S. V.; KURODA, K.; KRASOVSKII, E. E.; CHULKOV, E. V.; TAKEDA, Y.; SAITOH, Y.; OKAMOTO, K.; ZHU, S. Y.; MIYAMOTO, K.; ARITA, M.; NAKATAKE, M.; OKUDA, T.; UEDA, Y.; SHIMADA, K.; NAMATAME, H.; TANIGUCHI, M.; KIMURA, A. Quasiparticle interference on the surface of Bi_2Se_3 induced by cobalt adatom in the absence of ferromagnetic ordering. **Phys. Rev. B.**, v. 85, p. 205317, 2012.

ZHANG, H.; LIU, C. X.; QI, X. L.; DAI, X.; FANG, Z.; ZHANG, S. C. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. **Nature Physics**, v. 5, p. 438, 2009.

ZUTIC, I.; FABIAN, J.; SARMA, S. D. Spintronics: Fundamentals and applications. **Rev. Mod. Phys.**, v. 76, n. 2, p. 323–410, 2004.