

Universidade Federal do Espírito Santo
Centro de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física

Luíza Tiemi Pacheco Okuma

**Explorando as Propriedades Eletrônicas e
Topológicas do Cristal Bi_2Se_3 Dopado com
Alumínio**

Vitória

2024

Luíza Tiemi Pacheco Okuma

Explorando as Propriedades Eletrônicas e Topológicas do
Cristal Bi_2Se_3 Dopado com Alumínio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Wendel Silva Paz

Vitória
2024

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

O41e Okuma, Luíza Tiemi Pacheco, 1999-
Explorando as propriedades eletrônicas e topológicas do cristal
Bi₂Se₃ dopado com alumínio / Luíza Tiemi Pacheco Okuma. -
2024.
84 p. : il.

Orientador: Wendel Silva Paz.
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Isolante topológico. 2. Seleneto de bismuto. 3. Dopagem.
4. Teoria do Funcional da Densidade - DFT. I. Paz, Wendel
Silva. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de
Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 53



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**“Explorando as Propriedades Eletrônicas e Topológicas do
Cristal Bi_2Se_3 Dopado com Alumínio”**

Luíza Tiemi Pacheco Okuma

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada por:

Prof. Dr. Wendel Silva Paz
(Orientador-PPGFis)

Prof. Dr. Wendell Simões e Silva
(Sírius/CNPEM- Campinas)

Prof. Dr. Fernando Néspoli Nassar Pansini
(PPGFis/UFES)

Vitória-ES, 02 de fevereiro de 2024





Defesa de Mestrado - Luíza Tiemi

Data e Hora de Criação: 05/02/2024 às 09:35:54

Documentos que originaram esse envelope:

- 243ª Defesa Luíza Tiemi Pacheco Okuma - Ata de Submissão.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)
- 243ª Defesa Luíza Tiemi Pacheco Okuma - Ata de Aprovação.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)



Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: ca1071578dbdfa1bec4235746798fa38b36b0e89235628f26dcd640d73f5d608

[SHA512]: 78a343a2d3ba3ff78c9e708b65d67f87c5d7c9ed2c95ee4b8d75c74adadcc8a96e1d1953b17f4581707dd9a4e12a26878fb3d9319f1a91587193dba966345ae

Lista de assinaturas solicitadas e associadas à esse envelope



ASSINADO - fernando.pansini@ufes.br

Data/Hora: 05/02/2024 - 09:52:58, IP: 179.102.135.25

[SHA256]: 56689fda6c074ad79dad1a2e57c1d4921314f411c2dfebaab56672d936ac0bdc



ASSINADO - wendell.silva@lnls.br

Data/Hora: 05/02/2024 - 13:25:29, IP: 186.249.222.1, Geolocalização: [-22.807328, -47.051596]

[SHA256]: 27fb9c8bedd7170c8548fadbef574338680d75da550a6a17293aef57b6adb7e1



ASSINADO - Wendel Silva Paz (wendel.paz@ufes.br)

Data/Hora: 05/02/2024 - 09:41:08, IP: 138.99.35.230, Geolocalização: [-20.522598, -40.380006]

[SHA256]: 05a00ceaf8de3392b03ea7fa0f07dc284dbe361ee167bedab47caa332849a1f8

Histórico de eventos registrados neste envelope

05/02/2024 13:25:29 - Envelope finalizado por wendell.silva@lnls.br, IP 186.249.222.1

05/02/2024 13:25:29 - Assinatura realizada por wendell.silva@lnls.br, IP 186.249.222.1

05/02/2024 13:25:10 - Envelope visualizado por wendell.silva@lnls.br, IP 186.249.222.1

05/02/2024 09:52:58 - Assinatura realizada por fernando.pansini@ufes.br, IP 179.102.135.25

05/02/2024 09:52:50 - Envelope visualizado por fernando.pansini@ufes.br, IP 179.102.135.25

05/02/2024 09:41:08 - Assinatura realizada por wendel.paz@ufes.br, IP 138.99.35.230

05/02/2024 09:41:02 - Envelope visualizado por wendel.paz@ufes.br, IP 138.99.35.230

05/02/2024 09:40:24 - Envelope registrado na Blockchain por wendel.paz@ufes.br, IP 138.99.35.230

05/02/2024 09:40:23 - Envelope encaminhado para assinaturas por wendel.paz@ufes.br, IP 138.99.35.230

05/02/2024 09:35:55 - Envelope criado por wendel.paz@ufes.br, IP 138.99.35.230

*Dedico esta dissertação aos meus pais Pauliene e João Carlos,
ao meu amado irmão Miguel e aos meu avós, Devanira e Walter.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus, por zelar sempre pela minha vida e por me sustentar em todos os momentos de adversidade.

Ao meu orientador Prof. Wendel S. Paz, por todo aprendizado compartilhado ao longo da minha orientação, por todas as discussões e conselhos, por se colocar sempre a disposição a me auxiliar e também pelos puxões de orelha, que sempre vieram para agregar. Agradeço também por mostrar que é possível alçar voos mais longos.

Agradeço aos meus pais, Pauliene e João Carlos, por todo suporte e amor que sempre me deram; e ao meu irmão Miguel, que com seu jeito carinhoso sempre atenua os momentos difíceis. Vocês são essenciais em minha vida.

Agradeço ao meu companheiro Job, por estar comigo em mais uma etapa da minha vida. Seu apoio, amor, zelo, carinho e cuidado me impulsionam a querer me tornar um ser humano tão incrível quanto você. Também agradeço a sua família, por todo carinho e torcida. Em especial a minha amada sogra, Alessandra, e aos auxílios do meu cunhado João Vitor.

À minha querida amiga Mayara, que possui uma importância gigantesca em minha vida. Obrigada por torcer e vibrar por mim sempre. E à minha amiga Natália, que se faz presente mesmo longe e que me inspira muitíssimo.

Agradecer nominalmente todas as pessoas que me ajudaram durante esse período seria muito extenso (e que sorte a minha por isso), mas não há como deixar de citá-las: Aramille, Darlene, Flávia, Gabriel, João Vitor, Luciano, Nathan, Rhayla, Breno, Josi, Dominique, Jennifer, Vinícius, Késsia, Lorrán, Ana, Carol, Tiago, Lucas, Eduardo e Daniel. No caminho que escolhemos trilhar, é uma válvula de escape ter pessoas como vocês por perto. Gostaria de frisar o meu agradecimento ao Vinícius, que esteve comigo ao longo dessa etapa, me ajudando, compartilhando momentos difíceis, mas também momentos incríveis, tornando o mestrado mais leve e divertido; e à Darlene, cuja amizade foi um presente. Obrigada por ouvir áudios imensos de desabafos e pelos conselhos e palavras de reconforto.

Agradeço aos professores e alunos do grupo de pesquisa MOQUECA e ao PPGFis/UFES, em especial agradeço ao José Carlos por todo auxílio para resolver

questões burocráticas, pelo carinho e risadas ao longo desse período.

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES), através da bolsa de mestrado e o financiamento da visita técnica à *Universidad Autónoma de Madrid*.

"Slow down you crazy child
You're so ambitious for a juvenile
But then if you're so smart tell me
Why are you still so afraid?

Slow down you're doing fine
You can't be everything you want to be before
your time
Although it's so romantic on the borderline tonight

Too bad, but it's the life you lead
You're so ahead of yourself that you forgot what
you need
Though you can see when you're wrong
You know you can't always see when you're right

You got your passion, you got your pride
But don't you know that only fools are satisfied?
Dream on, but don't imagine they'll all come true
When will you realize, Vienna waits for you? "

Billy Joel

RESUMO

Neste trabalho, motivados por evidências experimentais de ARPES realizadas por nossos colaboradores da UFES, foram realizados cálculos teóricos de estrutura eletrônica sobre as propriedades eletrônicas e topológicas do seleneto de bismuto, Bi_2Se_3 , dopado com alumínio. É apresentada uma breve revisão da literatura sobre as bases da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e como essa abordagem é construída dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. Além disso, é feita uma discussão a respeito de topologia de materiais e seus principais entes matemáticos, com intuito de compreender algumas propriedades de materiais topológicos. Os artifícios utilizados para confirmar o caráter topologicamente não trivial do Bi_2Se_3 passaram pelo cálculo do invariante topológico $\mathbb{Z}_2$, além da análise: 1) dos estados de superfície; 2) da composição orbital da inversão de bandas em torno do ponto Γ ; e 3) da estrutura de bandas para um sistema com poucas camadas. Seguindo essas etapas, foi possível inferir o papel da substituição de Bi por Al no isolante topológico Bi_2Se_3 .

Palavras-Chave: Isolante topológico, Bi_2Se_3 , dopagem, DFT

ABSTRACT

In this work, motivated by experimental evidence of ARPES carried out by our collaborators at UFES, theoretical electronic structure calculations were carried out about the electronic and topological properties of bismuth selenide, Bi_2Se_3 , doped with aluminum. A brief review of the literature is presented on the bases for the Density Functional Theory (DFT) and how this approach is built within the Born-Oppenheimer approximation. In addition, a discussion is made regarding the topology of materials and their main mathematical entities, with the aim of understanding some properties of topological materials. The artifices used to confirm the topologically non-trivial character of Bi_2Se_3 underwent calculation of the topological invariant $\mathbb{Z}_2$, in addition to the analysis: 1) of the surface states; 2) the orbital composition of the band inversion around the Γ point; and 3) the band structure for a system with few layers. Following these steps, it was possible to infer the role of the substitution of Bi by Al in the insulator Bi_2Se_3 .

Key-Words: Topological Insulators, Bi_2Se_3 , doping, DFT

ABREVIATURAS

UFES - Universidade Federal do Espírito Santo

TRS - *Time Reversal Symmetry*

TPSS - *Topological Protected States Surface*

QSH - *Quantum Spin Hall effect*)

SOC - *Spin-Orbit Coupling*

QL - *Quintuple Layer*

DFT - *Density Functional Theory*

HK - *Hohenberg-Kohn*

KS - *Kohn-Sham*

LDA - *Local Density Approximation*

GGA - *Generalized Gradient Approximation*

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Fases Topológicas da Matéria	2
1.2	O seleneto de bismuto: Bi_2Se_3	4
1.2.1	Estrutura do Bi_2Se_3	4
1.3	Motivações Experimentais	7
2	Metodologia	10
2.1	Problema de muitos corpos	10
2.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	12
2.2	Teoria do Funcional Densidade (DFT)	14
2.2.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	15
2.2.2	Equações de Kohn-Sham	17
2.2.3	Escolha da Base	20
2.3	Escolhas para o Termo de Troca e Correlação	21
2.3.1	Aproximação da Densidade Local (LDA)	21
2.3.2	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	22
2.4	Pseudopotenciais	23
2.5	Formalismo Relativístico em DFT	24
2.5.1	Mecânica Quântica Relativística	25
2.5.2	Equação de Dirac	25
2.6	Acoplamento Spin Órbita	26
3	Fundamentação Teórica	29
3.1	Topologia de materiais	29
3.1.1	Conexão, Fase e Curvatura de Berry	30

3.1.2	Número de Chern	33
3.1.3	Invariante Topológico $\mathbb{Z}_2$	35
3.1.4	Sistemas com Simetria de Inversão	35
3.1.5	Sistemas sem Simetria de Inversão	37
4	Resultados e Discussões	38
4.1	Propriedades Estruturais	38
4.2	Propriedades Eletrônicas	40
4.2.1	Cálculo da Estrutura de Bandas	40
4.2.2	Estudo da Inversão de Bandas	41
4.2.3	Cálculo do Invariante $\mathbb{Z}_2$	43
4.3	Defeitos nativos no Bi_2Se_3 (vacâncias de Se)	46
4.4	O papel da dopagem de Al	48
5	Conclusões e Perspectivas	54
	Bibliografia	56
A	Acoplamento Spin Órbita	66

Lista de Figuras

1.1	Estrutura cristalina do seleneto de bismuto.	5
1.2	Resultados teóricos e experimentais do Bi_2Se_3 , comprovando sua natureza topologicamente não trivial.	6
1.3	Medidas de ARPES referentes à amostra do Bi_2Se_3 a) puro e b) dopado com alumínio a uma concentração de 1%.	8
1.4	Esquema representando o comportamento tipo- n do material Bi_2Se_3 . O nível de Fermi é indicado pela linha verde tracejada. IL representam os níveis de impurezas (<i>impurity levels</i>), no nosso sistema, seriam as vacâncias de selênio. Os estados de superfície são indicados por SS (<i>surface states</i>). E as bandas de condução e valência são representadas por CB e VB, respectivamente.	8
2.1	Diagrama do ciclo autoconsistente de solução da equação de Kohn-Sham.	20
2.2	Esquematização do pseudopotencial.	24
3.1	Superfícies que diferem topologicamente por seus <i>genus</i> , sendo 0 para a esfera e 1 para a rosquinha a caneca.	30
3.2	Evolução adiabática de um vetor $ u_i\rangle$ ao longo de um caminho fechado.	31
3.3	Representação de uma rede favo de mel(a) Os vetores a_1 e a_2 conectam os sítios da rede nomeados como 1 (círculos cheios) e 2 (círculos vazios). Os termos de <i>hopping</i> t_1 e t_2 conectam os primeiros e segundos vizinhos, respectivamente.(b) Rede hexagonal recíproca, indicando os pontos de alta simetria.	34
4.1	Estrutura cristalina do <i>bulk</i> do $\text{Bi}_2\text{Se}_3(111)$	39
4.2	Estrutura de bandas do <i>bulk</i> do Bi_2Se_3 sem SOC.	40
4.3	Estrutura de bandas do <i>bulk</i> do Bi_2Se_3 com SOC.	41

4.4	Estrutura de bandas resolvidas por orbital do <i>bulk</i> do Bi_2Se_3 com SOC, para o orbital $p - 0.5$ átomo de Bismuto.	42
4.5	Estrutura de bandas resolvidas por orbital do <i>bulk</i> do Bi_2Se_3 com SOC, para o orbital $p - 1.5$ átomo de Selênio.	43
4.6	Estrutura de bandas do slab 6QL do Bi_2Se_3 puro sem SOC.	45
4.7	Estrutura de bandas do <i>slab</i> 6QL do Bi_2Se_3 puro com SOC.	46
4.8	Estrutura de bandas do <i>slab</i> de 8QL do Bi_2Se_3 puro.	47
4.9	Estrutura de bandas do <i>slab</i> de 8QL do Bi_2Se_3 com vacâncias.	48
4.10	Representação esquemática do <i>slab</i> de 8QL do Bi_2Se_3 dopado com alumínio, a uma concentração de 5%, onde são mostrados apenas as 2QL's que compõem a superfície de cima. Em azul está representado o átomo de Al, em verde os de Se e em rosa os de Bi.	50
4.11	Estruturas de bandas dos <i>slab's</i> 8QL dos quatro sistemas estudados: a) Bi_2Se_3 puro b) com vacâncias de Se c) dopado com alumínio a uma concentração de 5% d) com vacâncias e dopado com alumínio a uma concentração de 5%	51
4.12	Níveis de Fermi alinhados com o vácuo para os diferentes <i>slab's</i> do Bi_2Se_3 : Puro, dopado com alumínio a uma concentração de 5%, com vacâncias de Se e com vacâncias e com alumínio substitucional a uma concentração de 5%, respectivamente.	53

Lista de Tabelas

4.1	O produtório das paridades das funções de onda dos estados ocupados nos 4 pontos TRIM, para os casos sem e com SOC.	44
4.2	Parâmetros de rede dos sistemas puro, com vacâncias, dopado com alumínio e alumínio com vacâncias, para o <i>slab</i> de 8QL e as suas respectivas concentrações.	50

Capítulo 1

Introdução

A física da matéria condensada é um campo amplo da pesquisa em física dedicado ao entendimento de sólidos e líquidos. Este campo abrange uma variedade de fenômenos complexos e se baseia em conceitos fundamentais da mecânica quântica e da física estatística, investigando propriedades como supercondutividade, magnetismo, propriedades térmicas e eletrônicas, bem como a interação entre partículas em sistemas condensados. Além disso, esta área da física frequentemente se cruza com outras áreas, como ciência dos materiais, nanotecnologia e engenharia eletrônica, contribuindo para o desenvolvimento de novas tecnologias, materiais, aplicações industriais e na expansão do conhecimento científico. Neste contexto, uma atenção especial tem sido dada aos chamados materiais bidimensionais (2D).

Com o isolamento de uma monocamada de grafeno, em 2004, por Andre Geim e Konstantin Novoselov [1], que apresentou propriedades singulares, foi colocada uma lupa sob a gama de materiais que possuíam características similares ao grafeno. Propriedades que são marcantes em um material na sua fase de volume, chamada de *bulk*, apresentam-se diferentes quando diminuimos sua espessura a uma única camada atômica. A família dos materiais bidimensionais tem atraído bastante atenção no meio científico por possuírem ampla aplicabilidade e diversas particularidades, visto que manifestam propriedades distintas das que possuem em sua forma volumétrica (3D) [2–13]. Sendo assim bons candidatos a potenciais aplicações em dispositivos eletrônicos, spintrônicos, células fotovoltaicas, dentre outros [14].

Nesse contexto de compreender o comportamento de materiais em baixas escalas, inúmeros trabalhos teóricos e experimentais se dedicaram ao estudo de fases

exóticas da matéria, culminando no prêmio Nobel da Física de 2016 dado a David Thouless, Duncan Haldane e Michael Kosterlitz [15] pela descoberta das transições de fase e fases topológicas da matéria, abrindo portas a uma nova classe de materiais que manifestam notáveis propriedades, dentre as quais se destacam os chamados isolantes topológicos (TI - *topological insulators*).

Um isolante topológico, assim como um isolante convencional, apresenta um *gap* de energia no seu volume que separa a banda eletrônica ocupada mais alta da banda desocupada mais baixa [16]. Contudo, diferentemente de um isolante comum, a superfície (ou a borda, no caso de duas dimensões) de um isolante topológico exhibe estados sem *gap*, que são inerentemente protegidos pela simetria de reversão temporal (TRS - *Time Reversal Symmetry*)[17, 18]. Essa característica do isolante topológico tem uma ligação estreita com o efeito Hall quântico inteiro bidimensional [19], conhecido por seus estados de borda distintos. Os estados de superfície (ou borda) de um isolante topológico oferecem um modo de condução único, diferindo de qualquer outro sistema eletrônico unidimensional ou bidimensional [16]. Além do interesse teórico, esses estados são promissores para aplicações práticas, variando de spintrônica a computação quântica [20, 21].

1.1 Fases Topológicas da Matéria

Em 1980, von Klitzing, Gerhard Dorda e Michael Pepper, ao estudar, em baixas temperaturas, um gás de elétrons bidimensional (2D) submetidos a um forte campo magnético, descobriram o efeito Hall Quântico (QHE - *quantum Hall effect*)[?]. Nesse trabalho foi observado que este campo intenso provocava, na interface entre dois semicondutores, um movimento circular nos elétrons nas bordas da amostra. Ocasionalmente em órbitas circulares com energia quantizadas, ou os chamados Níveis de Landau. Então, temos a condutividade quantizada em *plateaus*, da seguinte forma:

$$\sigma_{xy} = \frac{Ne^2}{h}, \quad (1.1)$$

em que $N \in \mathbb{Z}$ e é o número definido como níveis de Landau preenchidos, e esta quantidade independe da geometria da amostra. Este foi um resultado inesperado e não previsto teoricamente, já que no efeito Hall clássico [22] tem-se um comportamento linear da condutividade em relação a aplicação de um campo magnético. Uma das

explicações teóricas que foi dada para a descoberta experimental de von Klitzing, foi dada por Robert Laughlin em 1981. Ele propôs uma explicação teórica a respeito da quantização da condutividade Hall, fornecendo um argumento baseado no conceito de fases geométricas [23].

Dois anos depois da descoberta do QHE Thouless, Kohmoto, Nightingale e den Nijs (TKNN) [24], mostraram, através da fórmula de Kubo, que o N , da condutividade calculada no sistema, corresponde ao invariante topológico chamado primeiro número de Chern $C \in \mathbb{Z}$. Essa quantidade será entendida fisicamente em termos na fase de Berry no capítulo sobre topologia de materiais.

Apenas em 1988 foi proposto por F.M. Haldane um modelo teórico que exhibe o efeito Hall Quântico sem a presença de campo magnético externo, conhecido como modelo de Haldane [25]. Este modelo foi um pontapé inicial para que fosse buscado o QHE na ausência de campo, entretanto durante anos esse efeito não foi observado em materiais. Apenas em 2005 Kane e Mele sugeriram a existência do efeito Hall Quântico de Spin (QSH - *Quantum Spin Hall effect*) no grafeno [26]. No trabalho em questão, o ente que dá origem ao QHE é o acoplamento spin-órbita, que desempenha papel similar ao campo magnético, mas preservando a simetria de reversão temporal. As consequências de não haver presença de campo magnético é o fato de que não há quebra da TRS e além disso, indica que esse efeito pode ocorrer em semicondutores independente da sua presença ou não. Em suma, a interação spin-órbita garante a preservação da TRS e é responsável por levar o sistema a uma fase topológica distinta. Infelizmente, o grafeno possui uma fraca interação spin-órbita, não sendo possível observar os estados topologicamente não triviais. Entretanto, em 2006, Bernevig e Zhang, motivados pela mesma ideia de observar o QSH em sistemas 2D, predisseram teoricamente esse efeito em poços quânticos na heteroestrutura de telureto de mercúrio-telureto de cádmio (CdTe/HgTe/CdTe) [27].

A razão de estudar esses materiais deve-se ao fato de que eles apresentam forte interação spin-órbita e quando mudamos a espessura da camada de HgTe nota-se uma inversão de bandas, que promove uma transição topológica. Essa predição teórica foi confirmada em 2007 por König [28, 29]. E a partir desses trabalhos, houve um enorme interesse de se estudar esse tipo de material, predizer possíveis novos candidatos, obter confirmações experimentais dos mesmos e desenvolver uma teoria

sólida a respeito das fases topológicas da matéria. Em 2009, o Bi_2Se_3 emergiu a esta classe de materiais, cujas características estruturais, eletrônicas e topológicas serão discutidas na próxima seção.

1.2 O seleneto de bismuto: Bi_2Se_3

1.2.1 Estrutura do Bi_2Se_3

O Bi_2Se_3 é um calcogeneto binário pertencente a família dos isolantes $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ que possuem a mesma estrutura cristalina romboédrica do grupo espacial $D_{3d}^5(R\bar{3}m)$, sendo composta por 5 camadas atômicas, as chamadas *Quintuple Layers* (QL) em sua célula unitária. No caso do Bi_2Se_3 , cada QL possui camadas intercaladas de selênio e bismuto na forma Se–Bi–Se–Bi–Se e o empilhamento dessas 5 camadas atômicas compõem o material, como ilustrado na Fig. 1.1. As ligações entre duas QL adjacentes, são predominantemente de Van der Waals, facilitando, assim, a obtenção de amostras de baixa dimensão via processos de esfoliação mecânica [30] e também de fase líquida [31]. Além disso, diversos métodos foram empregados na síntese do Bi_2Se_3 , como: método solvotérmico [32], síntese a vapor-sólido independente de substrato [33], método de micro-ondas assistido por poliol [34], síntese por deposição de camada iônica e reação sucessiva (SILAR) [35], dentre outros [36, 37], mostrando, dessa forma, a versatilidade para se obter poucas camadas de Bi_2Se_3 .

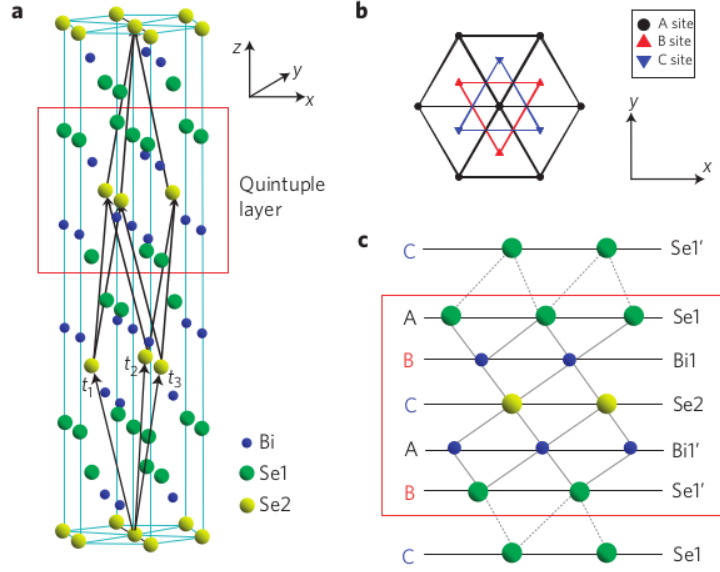


Figura 1.1: (a) Estrutura cristalina do seleneto de bismuto;(b) Vista superior ao longo da direção z . A rede triangular em uma *Quintuple Layer* tem três posições distintas, denotadas como A, B e C. (c) A composição de uma QL na forma Se–Bi–Se–Bi–Se. Figura retirada da referência [38]

No que diz respeito as suas propriedades eletrônicas, o Bi₂Se₃ é um isolante topológico, previsto teoricamente e experimentalmente [38–41], que possui um *band gap* de 0.3 eV e um único Cone de Dirac no ponto Γ , como indicado na Fig. 1.2. Por ser amplamente conhecido, inúmeros trabalhos tanto teóricos quanto experimentais reportam suas notáveis propriedades topológicas [38, 40, 42, 43]. Trata-se de um isolante topológico 3D cristalino que apresenta uma inversão de bandas no ponto Γ , que advém do Acoplamento Spin órbita (SOC), acarretando no surgimento de estados metálicos de superfície topologicamente protegidos (TPSS - *Topological Protected States Surface*). Tais estados metálicos exibem uma dispersão linear 'que obedecem' a equação de Dirac¹ relativística e são protegidos pela simetria de reversão temporal. Esses estados protegidos despertam interesse por não possuírem retroespalhamento, sendo assim atrativos para dispositivos (opto)eletrônicos, por exemplo [44–48].

¹Uma pequena discussão sobre a Equação de Dirac está apresentada na seção 2.5.2

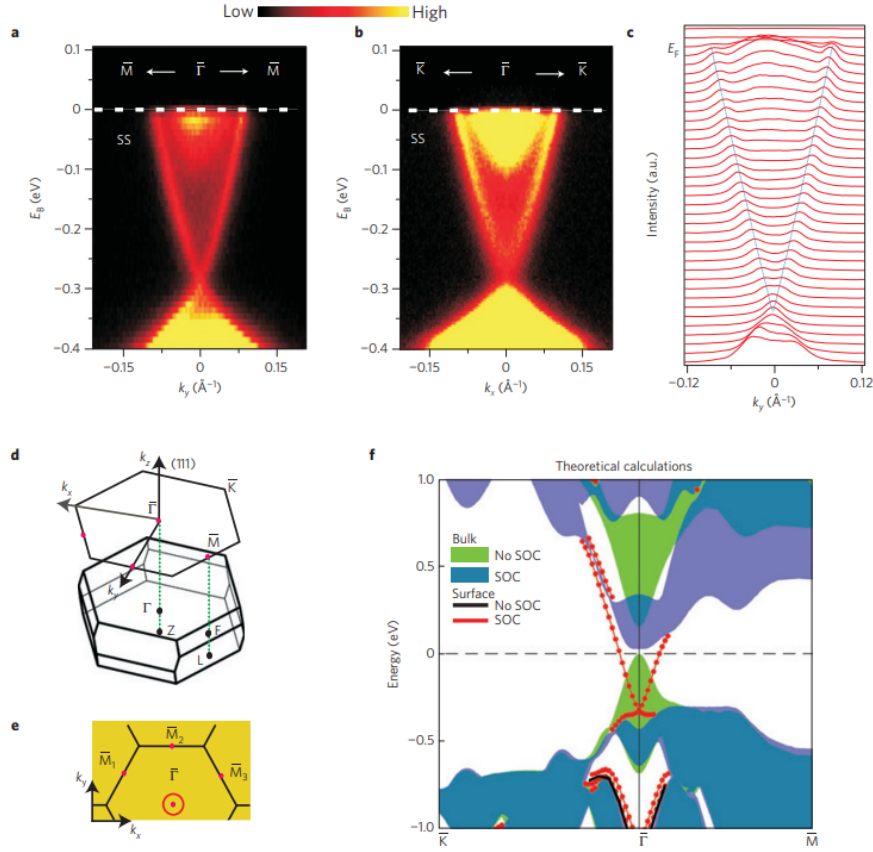


Figura 1.2: **Resultados teóricos e experimentais do Bi_2Se_3 , comprovando sua natureza topologicamente não trivial:** Em (a) e (b) são mostradas imagens de ARPES de alta resolução, onde é possível notar a dispersão dos estados de superfície no $\text{Bi}_2\text{Se}_3(111)$; (c) representa a distribuição dos momentos mostrando que as bandas de superfície tem um comportamento linear formando um cone de Dirac no ponto Γ ; (d) representação da zona de Brillouin 3D do Bi_2Se_3 e a 2D, projetada a partir da superfície (111); (e) Superfície de Fermi 2D (FS-2D) ao longo do caminho $\bar{K} - \bar{\Gamma} - \bar{M}$; (f) estrutura de bandas eletrônica: as áreas preenchidas indicam as contribuições do *bulk*, onde em azul temos a dispersão das bandas calculadas na presença de SOC e em verde na ausência de SOC. Para o caso da superfície do sistema, a linha preta indica que na ausência de SOC não há o aparecimento de estados metálicos, diferentemente do caso com SOC, indicado pela linha pontilhada vermelha. Figura retirada da referência [40]

Embora seja um bom candidato para possíveis aplicações tecnológicas, diversos trabalhos experimentais reportaram uma alta concentração de vacâncias de selênio no Bi_2Se_3 [49–52]. Esses defeitos são responsáveis por fixar (*pinning*) o nível de Fermi

próximos à banda de condução (CB - *Conduction Band*), funcionando como uma espécie de 'dopagem' intrínseca do sistema, o qual mascaram a desejada condutividade de superfície oriunda dos estados topologicamente protegidos [42, 43, 53, 54].

1.3 Motivações Experimentais

Para suprimir defeitos nativos no Bi_2Se_3 e reduzir seu comportamento tipo- n , várias abordagens de dopagem têm sido exploradas. Zhang *et al.* estudaram os efeitos da dopagem de Sb e Pb na estrutura eletrônica de filmes finos de Bi_2Se_3 , observando uma mudança no potencial químico da superfície do Bi_2Se_3 [54]. Moon *et al.*, por outro lado, atacaram o problema de dopagem de buracos em filmes finos de Bi_2Se_3 através de engenharia de interface, obtendo filmes finos de Bi_2Se_3 do tipo- p [55]. Ainda que esses trabalhos demonstrem a viabilidade de estratégias de dopagem para modificar o comportamento elétrico do Bi_2Se_3 , nenhum deles foram capazes de suprimir a predominante contribuição dos estados de volume (triviais) na condutividade do material.

Considerando este contexto, nossos colaboradores experimentais da UFES, usando um Analisador Térmico Diferencial Termobarométrico (TBDTA) capaz de realizar medições de pressão *in situ* em tubos de quartzo ou ampolas seladas e temperaturas absolutas e diferenciais em tratamentos térmicos de até 800 °C, sintetizaram cristais de Bi_2Se_3 dopado com alumínio [56]. Amostras com diferentes concentrações de dopagens foram encaminhadas para Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) para que fossem realizadas medidas de ARPES (*Angle-resolved photoemission spectroscopy*). Essa técnica experimental é usualmente utilizada para verificar os estados metálicos de um isolante topológico. Os resultados exibidos na Figura 1.3, que focam especificamente na dopagem de 1% de Al no Bi_2Se_3 , mostram que esta concentração específica, escolhida devido à maior cristalinidade das amostras, preserva efetivamente os estados de superfície topologicamente protegidos (TPSS) e suas propriedades eletrônicas.

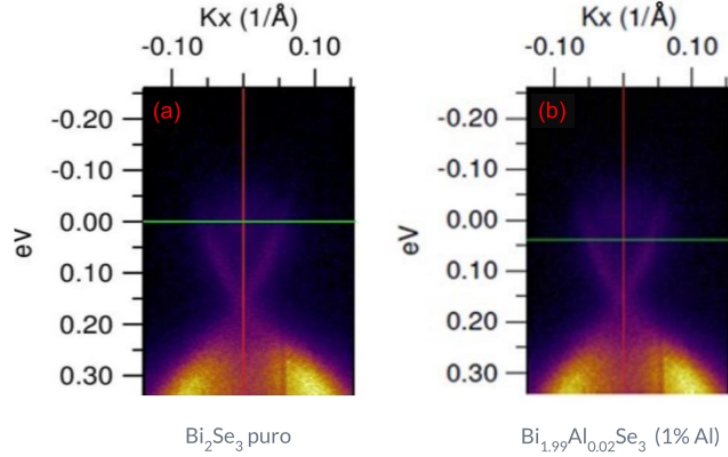


Figura 1.3: Medidas de ARPES referentes à amostra do Bi_2Se_3 a) puro e b) dopado com alumínio a uma concentração de 1%. Figura adaptada e retirada de [56]

Como mencionado na seção anterior, o intuito de realizar a dopagem neste sistema é tentar reduzir a concentração de vacâncias de Se, cujo efeito é refletido no nível de Fermi, que está localizado na banda de condução (CB) em direção a banda de valência (VB - *Valence Band*). Reduzindo tal concentração, é possível que os estados de superfície sejam acessados, como pode ser observado no esquema representado na figura 1.4.

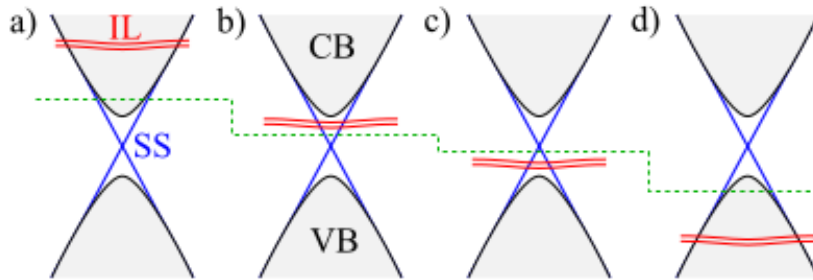


Figura 1.4: Esquema representando o comportamento tipo- n do material Bi_2Se_3 . O nível de Fermi é indicado pela linha verde tracejada. IL representam os níveis de impurezas (*impurity levels*), no nosso sistema, seriam as vacâncias de selênio. Os estados de superfície são indicados por SS (*surface states*). E as bandas de condução e valência são representadas por CB e VB, respectivamente. Figura retirada de [53]

Dessa forma, a partir dessas medidas de ARPES, indicadas na Fig. 1.3 o nosso trabalho se baseou em racionalizar esses resultados experimentais, produzidos

por nossos colaboradores, através de cálculos teóricos. As propriedades eletrônicas e topológicas do Bi_2Se_3 foram examinadas, através de um formalismo de primeiros princípios baseado na Teoria do Funcional Densidade (DFT - *Density Functional Theory*), como implementado no pacote computacional Quantum-ESPRESSO [57]. Neste contexto, foi possível verificar o papel da dopagem de Al no Bi_2Se_3 , se os estados metálicos de superfície topológicos são preservados e as possíveis consequências na modulação do nível de Fermi.

Este estudo está dividido em 5 capítulos, como segue: os dois próximos capítulos irão nos fornecer uma breve exposição de alguns conceitos e fundamentos centrais que permeiam os estudos que foram realizados neste trabalho. Em específico, no segundo capítulo iremos abordar a Teoria do Funcional Densidade, que é a metodologia implicada neste trabalho e no terceiro capítulo iremos trazer uma abordagem breve, porém que engloba os conceitos centrais de topologia em materiais. Nos demais capítulos é apresentado os resultados obtidos sobre o Bi_2Se_3 , especialmente aos que dizem respeito às propriedades eletrônicas e topológicas deste material e a influência da dopagem do alumínio nas propriedades supracitadas, bem como a conclusão do trabalho com perspectivas futuras para o estudo deste material.

Capítulo 2

Metodologia

Neste capítulo será discutido os princípios teóricos utilizados em nossos métodos e ferramentas ao longo de todo o trabalho, responsáveis por descrever e prever as propriedades de materiais. É importante que evidenciemos o fato da Teoria do Funcional Densidade (DFT) ser altamente confiável e simples, devido a sua implementação e desenvolvimento de forma colaborativa e compartilhada, por meio de softwares de código aberto (*open source*). Essa teoria nos fornece resultados muito precisos, com erros de poucos por cento, quando calculamos ou até predizemos certas propriedades de materiais, sendo possível estudarmos metais, semicondutores, isolantes topológicos e entre outros, ou seja, não é uma teoria que possui grandes limitações. Mesmo em casos em que a DFT não nos fornece muito bem algumas propriedades, tais como *gap* de semicondutores e entre outros, ela é um bom ponto de partida para alguns cálculos mais sofisticados. Por esses motivos a DFT é uma teoria bastante popularizada e utilizada para cálculos em sólidos e cristais.

2.1 Problema de muitos corpos

O problema que desejamos atacar é a resolução da equação de Schrödinger para muitos corpos, em que somente para sistemas mais simples é possível obter uma solução analítica. Entretanto, no contexto de cálculos de estrutura eletrônica, em geral lidamos com sistemas grandes, compostos por muitos átomos. Sendo assim, é extremamente desafiador e, na maioria dos casos, praticamente impossível obter uma solução analítica sem o auxílio de um bom método aproximativo. Partimos da

equação de Schrödinger independente do tempo considerando um material composto por M núcleos e N elétrons, que é dada pela seguinte equação:

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

sendo $\hat{H}$ o hamiltoniano total do sistema, $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ a função de onda total e $\vec{r}$ e $\vec{R}$ são as coordenadas de toda a parte eletrônica e toda a parte nuclear, respectivamente.

No estudo de sistemas composto por núcleos e elétrons, tais como moléculas, a única interação que será levada em conta será a coulombiana, visto que outras interações como a gravitacional, por exemplo, é desprezível. As energias de interação entre os núcleos e os elétrons estão explicitadas abaixo:

$$\hat{T}_N = - \sum_i^M \frac{\hbar^2}{2M_{\vec{R}_i}} \nabla_i^2 \quad (2.2)$$

é o operador energia cinética dos núcleos;

$$\hat{T}_e = - \sum_j^N \frac{\hbar^2}{2m_{\vec{r}_j}} \nabla_j^2 \quad (2.3)$$

é o operador energia cinética dos elétrons;

$$\hat{V}_{Ne} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_j^N \frac{Z_{\vec{R}_i} e^2}{|\vec{r}_j - \vec{R}_i|} \quad (2.4)$$

é o operador de energia de atração elétron-núcleo;

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_{l < j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_l|} \quad (2.5)$$

é o operador de energia de repulsão elétron-elétron e

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{k < i}^M \frac{Z_{\vec{R}_i} Z_{\vec{R}_k} e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_k|} \quad (2.6)$$

é o operador de energia de repulsão núcleo-núcleo. Sendo $M_{\vec{R}_i}$, m , $Z_{\vec{R}_i}$, e e ϵ_0 as massas e as cargas do núcleo na posição $\vec{R}_i$ e do elétron e a permissividade do vácuo.

Então, reunindo todos os termos acima, obtemos a hamiltoniana:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_i^M \frac{\hbar^2}{2M_{\vec{R}_i}} \nabla_i^2 - \sum_j^N \frac{\hbar^2}{2m_{\vec{r}_j}} \nabla_j^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_j^N \frac{Z_{\vec{R}_i} e^2}{|\vec{r}_j - \vec{R}_i|} \\ & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_{l < j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_l|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{k < i}^M \frac{Z_{\vec{R}_i} Z_{\vec{R}_k} e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_k|}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

a equação (2.7) pode simplesmente ser reescrita da forma abaixo:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}. \quad (2.8)$$

A partir do hamiltoniano explicitado na equação (2.8), é fácil perceber que trata-se de um problema de $(M + N)$ corpos e que não existe uma solução analítica para sistemas com muitos corpos, com exceção de casos mais simples como o átomo de hidrogênio. E quando consideramos a presença de spin, o problema irá possuir ainda mais graus de liberdade.

2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Devido a complexidade da resolução da equação de Schrödinger para muitos corpos, foi necessário encontrar uma maneira de simplificar esse cálculo através de aproximações. E como já sabemos, sistemas compostos por átomos são descritos por um conjunto de núcleos e elétrons interagentes. Então, como ponto de partida consideramos, numa primeira aproximação, que os núcleos são mantidos imóveis e em posições conhecidas. Essa é a aproximação de Born-Oppenheimer, que permite separar a hamiltoniana em duas partes independentes [58]. Ao assumirmos isso, levamos a zero a energia cinética nuclear, e o potencial de interação repulsiva entre os núcleos fixos se torna constante. Considerando esta aproximação, a hamiltoniana da Eq. (2.8) é reescrita da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}, \quad (2.9)$$

por simplicidade, podemos reescrever a hamiltoniana acima como:

$$\hat{H} = \hat{H}_{elec} + \hat{V}_{NN}. \quad (2.10)$$

$\hat{H}_{elec}$ é chamado de hamiltoniano eletrônico e o termo $\hat{V}_{NN}$ é constante para cada configuração dos núcleos e não afeta a função de estado eletrônica, apenas a energia eletrônica. O hamiltoniano $\hat{H}_{elec}$ descreve o movimento de N elétrons num campo de M núcleos fixos. Sendo assim, a energia do sistema em questão será a soma da energia referente a parte eletrônica com a contribuição vinda do potencial de interação repulsiva núcleo-núcleo $\hat{V}_{NN}$:

$$E_{tot} = E_{elec} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{k < i}^M \frac{Z_{\vec{R}_i} Z_{\vec{R}_k} e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_k|}. \quad (2.11)$$

Por construção, esta é a solução para o caso dos núcleos parados, mas é possível que analisemos o caso nuclear. Os núcleos irão sentir um potencial médio vindo da parte eletrônica que depende apenas da posição internuclear $\vec{R}$. Dessa forma, é possível intuir que esse potencial efetivo é justamente a energia eletrônica calculada na Eq. (2.11). Então, a equação de Schrödinger da parte nuclear pode ser escrita da seguinte forma:

$$H_{nuc}|\chi_n(\vec{R})\rangle = E|\chi_n(\vec{R})\rangle, \quad (2.12)$$

sendo,

$$H_{nuc} = \sum_{A=1}^M \frac{-1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{elec}. \quad (2.13)$$

O trabalho de Born e Oppenheimer desacopla o movimento dos núcleos e dos elétrons. Esta aproximação é feita a partir do fato de que a massa dos núcleos é muito maior que as dos elétrons (cerca de 2 mil vezes maior), de forma que podemos assumir que a dinâmica dos sistemas, em geral, acontece em escalas temporais diferentes. A aproximação afirma que os núcleos estão fixos para uma dada configuração nuclear. Ou seja, considera-se os núcleos fixos enquanto se resolve a parte eletrônica para aquela dada configuração. Caso uma nova aproximação seja imposta, uma nova solução eletrônica deve ser encontrada. Em suma, esta aproximação impõe que os elétrons têm seus estados ajustados instantaneamente às configurações nucleares. Desta maneira, os elétrons se movem rapidamente em um campo nuclear fixo e isso nos permite separar nossa função de onda em duas partes independentes, uma nuclear e outra eletrônica. Então, aplicando o nosso hamiltoniano total na equação de Schrödinger, temos:

$$(\hat{H}_e + \hat{T}_N)\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.14)$$

conforme introduzido previamente, a função de onda total pode ser separada da seguinte forma:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi_n(\vec{R})\phi_e(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.15)$$

sendo $\chi_n(\vec{R})$ as funções de onda que descrevem o sistema nuclear e $\phi_e(\vec{r}, \vec{R})$ as funções de onda do sistema eletrônico.

Daqui em diante, iremos tratar apenas do problema eletrônico, omitindo os subscritos $_{elec}$.

2.2 Teoria do Funcional Densidade (DFT)

Na seção anterior, foi apresentado o problema em questão: a solução da equação de Schrödinger, da parte eletrônica, que possui o seguinte formato:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_j^N \frac{\hbar^2}{2m_{r_j}} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_j^N \frac{Z_{\vec{R}_i} e^2}{|\vec{r}_j - \vec{R}_i|} \\ & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_{l < j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_l|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{k < i}^M \frac{Z_{\vec{R}_i} Z_{\vec{R}_k} e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_k|}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Mesmo utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer, descrita na seção anterior, a solução exata para este sistema ainda é intratável, necessitando de novas aproximações, como por exemplo, o método Hartree-Fock [59] - que não será discutido neste texto, mas trata-se de uma das abordagens mais tradicionais para solucionar o problema exposto.

É importante levar em consideração que a escolha dessa aproximação deve ser feita almejando obter resultados satisfatoriamente acurados, além de um método de fácil aplicabilidade e que não apresente um custo computacional tão elevado.

A Teoria do Funcional Densidade (DFT - *Density functional theory*) foi desenvolvida em 1964 por Pierre Hohenberg e Walter Kohn [60], compondo sua base conceitual, e sua implementação computacional foi dada por John Pople [61]. As grandes contribuições dos dois últimos lhes renderam o Prêmio Nobel em Química, em 1988. O fato da DFT ser bem sucedida deve-se a Kohn e Sham, que elaboraram as equações que permitem a aplicabilidade da teoria.

A energia total do sistema pode ser obtida por meio da equação abaixo:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \psi^*(r_1, \dots, r_N) \hat{H} \psi(r_1, \dots, r_N). \quad (2.17)$$

É válido ressaltar que a forma do Hamiltoniano independe do material que está sendo estudado. Ou seja, o Hamiltoniano e, portanto, E está associada apenas a função de onda ψ . Dessa forma, diz-se que E é um funcional de ψ . Como explicitado na seguinte equação:

$$E = F[\psi]. \quad (2.18)$$

Sabe-se que o funcional é definido matematicamente como um ente que possui uma função em seu domínio e em sua imagem, escalares. Por simplicidade, diz-se que é uma "função de uma função".

O conceito central da DFT se baseia no fato de que, se E é a energia mais baixa possível do sistema, isto é, a energia do estado fundamental do sistema de muitos corpos, então E é um funcional da densidade eletrônica $n(\vec{r})$.

$$E = F[n]. \quad (2.19)$$

Esse resultado é extremamente poderoso, porque reduz um sistema de $3N + N$ variáveis a um sistema de três coordenadas espaciais, sem que seja perdida qualquer informação do sistema. Em suma, utilizamos a função densidade eletrônica como variável para os operadores que compõem o Hamiltoniano do sistema, os transformando em funcionais, e por conta desse motivo, a teoria leva o nome de DFT. Esses enunciados estão rigorosamente estabelecidos através de dois teoremas, conhecidos como Teoremas de Hohenberg-Kohn, os quais serão apresentados na seção seguinte.

2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Para a Teoria do Funcional Densidade os dois teoremas abaixo, propostos por Hohenberg e Kohn [60], são fundamentais:

Teorema 1: *Para um sistema de partículas interagentes, o potencial externo V_{ext} sentido pelo elétrons é um funcional único (determinado unicamente pela) da densidade eletrônica $n(\vec{r})$, a menos de uma constante.*

Vamos demonstrar o teorema enunciado acima por *reductio ad absurdum*.

Prova. Vamos supor a existência de dois potenciais externos $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ e $V_{ext}^{(2)}(\vec{r})$, que se diferem a menos de uma constante, que levam a uma mesma densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$. Ambos potenciais externos terão associados a cada um deles, uma hamiltoniana $\hat{H}^{(1)}$ e $\hat{H}^{(2)}$, que consequentemente terão diferentes autofunções $|\psi^{(1)}\rangle$ e $|\psi^{(2)}\rangle$ para o estado fundamental. Então, para cada potencial externo podemos reescrever a Eq. (2.17) da seguinte forma:

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \langle \psi_0^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(1)} \rangle \\ E_0^{(2)} &= \langle \psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \psi_0^{(2)} \rangle \end{aligned} \quad (2.20)$$

Como $\psi_0^{(2)}$ não é a função de onda do estado fundamental de $\hat{H}^{(1)}$, temos que:

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(1)} \rangle < \langle \psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(2)} \rangle, \quad (2.21)$$

Explicitando as hamiltonianas $\hat{H}^{(1)}$ e $\hat{H}^{(2)}$, obtemos as seguintes expressões:

$$\begin{aligned}\hat{H}^{(1)} &= \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext}^{(1)} \\ \hat{H}^{(2)} &= \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext}^{(2)}\end{aligned}\tag{2.22}$$

Então, é possível reescrever o último termo da Eq. (2.21):

$$\langle \psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(2)} \rangle = \langle \psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(2)} | \psi_0^{(2)} \rangle,\tag{2.23}$$

A partir das hamiltoninas explicitadas na eq. (2.22), podemos reescrever a equação anterior da seguinte forma:

$$\langle \psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(2)} \rangle = E_0^{(2)} + \int d\vec{r} \left(\hat{V}_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - \hat{V}_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \right) n_0(\vec{r}),\tag{2.24}$$

Concluimos então que:

$$E_0^{(1)} < E_0^{(2)} + \int d\vec{r} \left(\hat{V}_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - \hat{V}_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \right) n_0(\vec{r}).\tag{2.25}$$

Poderíamos fazer o procedimento análogo para $E_0^{(2)}$, obtendo ao final uma expressão similar:

$$E_0^{(2)} < E_0^{(1)} + \int d\vec{r} \left(\hat{V}_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - \hat{V}_{ext}^{(1)}(\vec{r}) \right) n_0(\vec{r}).\tag{2.26}$$

Finalmente, somando as Eq. (2.25) e (2.26) chegamos num absurdo: $E_0^{(1)} + E_0^{(2)} < E_0^{(2)} + E_0^{(1)}$. Provando que, se existe um potencial externo que associado a uma densidade eletrônica, ele é único!

Teorema 2: *A energia do estado fundamental $E_0[n]$ é mínima para a densidade $n_0(\vec{r})$.*

Ao combinarmos essas premissas, é possível inferir que no estado fundamental, a densidade eletrônica determina unicamente a energia total.

$$n \rightarrow V_n \rightarrow \psi \rightarrow E$$

Esses dois teoremas estabelecem uma base teórica no contexto do estudo da teoria de muitos corpos, através do uso da densidade eletrônica como principal variável. Entretanto, ela não indica um mecanismo prático de obtenção de tal quantidade. De qual forma poderíamos obter n e, conseqüentemente, a energia E do estado fundamental de um sistema? É razoável sugerir que pudéssemos pegar todos os possíveis ψ_n , variando e calculando a sua energia. A energia do estado

fundamental será a menor possível, e podemos obtê-la minimizando a energia através do cálculo da primeira derivada $\frac{\partial E}{\partial \psi_n} = 0$.

Um mecanismo para obter a densidade eletrônica do estado fundamental foi proposto em 1965, através do que hoje é conhecido como equações de Kohn-Sham [62], assunto que será tratado na próxima seção.

2.2.2 Equações de Kohn-Sham

A ideia central proposta por Kohn e Sham, consistiu em construir uma hamiltoniana que mapeia um sistema de N elétrons interagentes em um sistema fictício de N elétrons não interagentes, além de corrigir os autovalores de energia através de um termo de troca e correlação eletrônica [62]. Como discutido na seção anterior, pelos teoremas de Hohenberg-Kohn, a energia do estado fundamental é dada unicamente através da densidade eletrônica, entretanto, eles não dizem a respeito da forma desse funcional. O funcional de energia proposto por Kohn e Sham é dado pela seguinte forma:

$$E[n(\vec{r})] \equiv E_{ext}[n(\vec{r})] + E_{Hartree}[n(\vec{r})] + G[n(\vec{r})], \quad (2.27)$$

sendo $E_{ext}[n(\vec{r})]$ o potencial externo, calculado a partir da equação abaixo:

$$E_{ext}[n(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.28)$$

$E_{Hartree}[n(\vec{r})]$ é o termo de Hartree:

$$E_{Hartree}[n(\vec{r})] = \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.29)$$

Finalmente, o funcional $G[n(\vec{r})]$ contém o termo de energia cinética de um sistema não interagente dado por $T[n(\vec{r})]$, e o termo de troca e correlação $E_{exc}[n(\vec{r})]$:

$$G[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + E_{exc}[n(\vec{r})], \quad (2.30)$$

em que o termo de energia cinética é definido como abaixo:

$$T[n(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.31)$$

A solução proposta por Kohn e Sham foi definir a densidade eletrônica por meio das funções de onda, como explicitado na equação seguinte:

$$n(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.32)$$

Temos todos os elementos para determinar o funcional de energia de Kohn-Sham $E_{KS}[n(\vec{r})]$:

$$E_{KS}[n(\vec{r})] \equiv E_{ext}[n(\vec{r})] + E_{Hartree}[n(\vec{r})] + T[n(\vec{r})] + E_{exc}[n(\vec{r})]. \quad (2.33)$$

Nosso objetivo é obter a energia do estado fundamental, que consiste na menor possível. Para isso iremos encontrar o $n(\vec{r})$ que minimiza a energia $E_{KS}[n(\vec{r})]$, calculando a primeira derivada abaixo:

$$\frac{\partial}{\partial n} E_{KS}[n(\vec{r})] = 0, \quad (2.34)$$

A forma de obter o mínimo de energia será utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange. O vínculo que será utilizado é a quantidade total de partículas no sistema:

$$N = \int n(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (2.35)$$

a partir da definição dada em (2.32), a equação anterior assume a forma:

$$N = \int \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (2.36)$$

Então, o problema se resume a obter os extremos da seguinte equação:

$$E_{KS}[n] - \sum_i \epsilon_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} = 0. \quad (2.37)$$

O próximo passo é tomar a derivada do funcional, que é definida por [63]:

$$\delta \mathcal{F}[f] = \delta \mathcal{F}[f + \delta f] - \mathcal{F}[f] = \int_{\vec{r}_{min}}^{\vec{r}_{max}} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta f(\vec{r})} \delta f(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.38)$$

Então, tomando a derivada do funcional de $E_{KS}[n]$, temos:

$$\frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} \left[E_{KS} - \sum_i \epsilon_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \right] = 0. \quad (2.39)$$

Iremos adotar $n(\vec{r})$ na derivada como n , por simplicidade. A equação anterior pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{\delta}{\delta n} E_{ext}[n(\vec{r})] + \frac{\delta}{\delta n} E_{Hartree}[n(\vec{r})] + \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} T[n(\vec{r})] + \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} E_{xc}[n(\vec{r})] - \epsilon_i = 0, \quad (2.40)$$

Derivando os termos acima obtemos:

$$0 = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' - \frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i + V_{xc} - \epsilon_i, \quad (2.41)$$

Rearranjando os termos da equação anterior, obtemos a seguinte expressão:

$$\epsilon_i \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' + V_{xc} \right] \psi_i, \quad (2.42)$$

Finalmente, obtemos as equações de Kohn Sham, as equações centrais da DFT que são análogas a equação de Schrödinger de uma partícula:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS} \right] \psi_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}. \quad (2.43)$$

sendo $i = 1, 2, 3, \dots, N$. O índice KS indica que os autovalores de energia e os autoestados foram obtidos através das equações de Kohn Sham e V_{KS} é um potencial efetivo definido como:

$$V_{KS} = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' + \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} E_{xc}[n(\vec{r})]. \quad (2.44)$$

Para que se resolva a equação de Kohn Sham, é necessário fazer aproximações no termo de $E_{xc}[n(\vec{r})]$ - iremos abordar algumas delas nas próximas seções. A partir desse ponto, é preciso que seja feito um método auto consistente para resolver a Eq. (2.43). Com essa finalidade, partimos de uma estimativa inicial razoável para a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ que será utilizada para calcular V_{KS} e consequentemente obter os autoestados ψ_{KS} , através da Eq. (2.43). O próximo passo é calcular uma nova densidade eletrônica a partir de ψ_{KS} , realizando um processo 'inverso' do que foi feito inicialmente. Finalmente, são comparadas a densidade utilizada como palpite inicial e a obtida via autofunções ψ_{KS} . A diferença entre ambas deve ser comparada com uma tolerância σ definida previamente. Se o resultado obtido for menor ou igual a tolerância, dizemos que esta é a densidade do estado fundamental e a convergência foi atingida. Caso o resultado seja superior a σ , o ciclo é retomado a partir da densidade eletrônica fornecida no ciclo anterior. Este ciclo se repete até que o critério de convergência seja satisfeito. Em outras palavras, até que a densidade eletrônica obtida seja a densidade do estado fundamental. O processo descrito anteriormente é representado através do ciclo auto consistente evidenciado na figura 2.1.

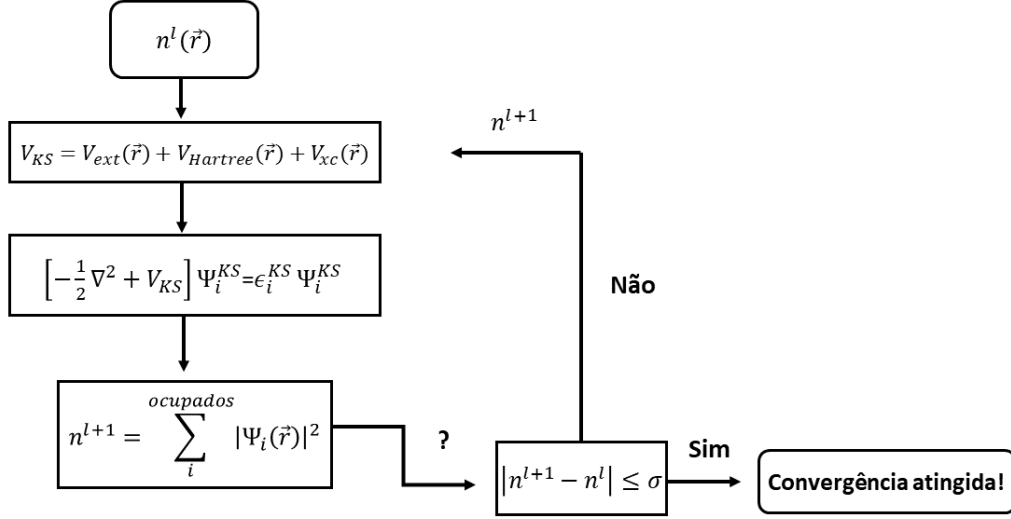


Figura 2.1: Diagrama do ciclo autoconsistente de solução da equação de Kohn-Sham.

A energia total do sistema pode ser obtida, com base na densidade eletrônica encontrada, através da equação:

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} + E_{xc}[n(\vec{r})] - \int \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} E_{xc}[n(\vec{r})], \quad (2.45)$$

A energia obtida através de (2.45), para o problema eletrônico, é exata, pois até dado momento não foi realizada nenhuma aproximação. Entretanto, o termo de troca e correlação $E_{xc}[n(\vec{r})]$ não é conhecido sendo necessário o uso de aproximações para sua forma, algumas dessas aproximações serão discutidas na próxima seção.

2.2.3 Escolha da Base

Um importante elemento na execução do mecanismo autoconsistente da DFT é a escolha do conjunto de funções de base que serão utilizadas para descrever o comportamento da função de onda eletrônica no material. É válido ressaltar que existe uma gama de possíveis escolhas de funções de base, como, por exemplo, expansão em ondas planas, funções gaussianas, expansões em orbitais atômicos. Considerando que nossos cálculos são empregados sob condições periódicas de contorno (CPC), as ondas planas tornam-se adequadas para descrever estes tipos de sistemas. Entretanto, a descrição em regiões próximas do núcleo (estados de caroço ou *core*) não é tão eficiente

devido as grandes oscilações sofridas pelo potencial. Para solucionar este problema, uma alternativa é utilizar o método de pseudopotenciais, que será abordado mais detalhadamente nas próximas sessões. A fim de descrever de forma satisfatória as funções de onda eletrônica das regiões próximas do núcleo, foi proposto por Blöchl o método PAW (*Projector Augmented Plane Waves*) [64, 65], que faz uso dos métodos de ondas planas aumentadas e de pseudopotenciais. Este foi o método utilizado em nosso estudo.

2.3 Escolhas para o Termo de Troca e Correlação

A partir da equação (2.45) é possível observar que a expressão exata para o termo de Troca e Correlação não é conhecida, sendo necessário estabelecermos uma forma para ele, a partir de métodos aproximativos. Tais aproximações podem ser feitas via funcionais locais, funcionais que possuem dependência do gradiente e funcionais não locais. Dentre as aproximações mais utilizadas, gostaríamos de destacar duas: a Aproximação da Densidade Local (LDA - *Local Density Approximation*) e a do Gradiente Generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*).

2.3.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A Aproximação da Densidade Local, funcional mais simples para o termo de Troca e Correlação, foi proposta por Kohn e Sham, em 1965 [66]. Neste trabalho, considera-se que no limite o sistema é próximo de um gás de elétrons distribuídos homogeneamente. Sendo assim, a principal ideia é considerar um sistema não homogêneo como localmente homogêneo.

Nessa aproximação a densidade eletrônica varia de forma suave em cada ponto $\vec{r}$ no volume

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LDA} &= \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \\ E_{xc}^{LDA} &= \int \rho(\vec{r}) (\epsilon_x^{hom}[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c^{hom}[\rho(\vec{r})]) d\vec{r}, \end{aligned} \quad (2.46)$$

observe que podemos decompor os termos de troca e de correlação. A expressão analítica para o termo de troca é dada por:

$$\epsilon_x^{hom}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_s} = -\frac{0,4582}{r_s}. \quad (2.47)$$

sendo r_s a distância média entre os elétrons.

Já para a energia de correlação, não há uma expressão exata, porém foi calculada, com grande acurácia, através de simulações de Monte Carlo [67, 68].

A LDA irá atender melhor sistemas que sejam homogêneos. Entretanto, sabe-se que muitos sistemas reais possuem uma densidade eletrônica variável no espaço, então é desejável que a aproximação utilizada leve em consideração a taxa de variação da densidade no espaço. Então, a LDA não é uma aproximação satisfatória para qualquer tipo de sistema. Por conta disso, é preciso recorrermos aos funcionais que possuem dependência com o gradiente da densidade eletrônica.

2.3.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Como já introduzido na seção anterior, para sistemas em que a densidade eletrônica varia bastante, a LDA deixa de ser uma aproximação satisfatória, de forma que precisamos recorrer a aproximações do termo de troca e correlação que levem em conta essas variações. Nesse sentido, destacamos a Aproximação do Gradiente Generalizado [69], que leva em conta o gradiente da densidade eletrônica $\nabla\rho(\vec{r})$ e possui a seguinte forma:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x^{hom} \rho(\vec{r}) F_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.48)$$

sendo $F_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$ um fator de correção sobre o termo de troca.

Em síntese, a LDA tende a melhorar a descrição de sistemas onde a densidade não varia tanto, ou seja, sistemas com densidades mais uniformes, tais como sólidos. Em contrapartida, a GGA pode fornecer uma boa descrição de sistemas moleculares, onde podem ocorrer grandes variações da densidade eletrônica por conta dos orbitais de cada átomo.

Apresentamos duas importantes aproximações para o termo de troca e correlação e com isso nosso objetivo não é comparar ou determinar um melhor ou pior, e sim evidenciar a particularidade de cada funcional para que seu uso seja feito da maneira mais adequada de acordo com o sistema estudado.

2.4 Pseudopotenciais

Além das aproximações para o termo de troca e correlação apresentadas, também é preciso que façamos uma aproximação para a interação elétron-núcleo. Para isso, iremos representar o problema original por um mais simples, utilizando o conceito de pseudopotencial. O método dos pseudopotenciais consiste em um potencial efetivo utilizado para substituir o potencial coulombiano real gerado pelo sistema composto por núcleos e elétrons. É razoável afirmar que grande parte dos fenômenos nos quais estamos interessados ocorrem pela interação dos elétrons de valência, uma vez que os elétrons mais internos estão mais fortemente ligados ao núcleo, não contribuindo tão ativamente. Sendo assim, o potencial coulombiano V_N é substituído por potencial efetivo que não possui singularidades nas regiões próximas dos núcleos. Definimos um raio de corte r_c , de forma que a partir dele o pseudopotencial se confunda com o potencial real do sistema. E para valores abaixo de r_c , o valor do potencial é suavizado, como ilustra a Fig. 2.2. Além disso, é possível perceber que as funções de onda, abaixo do raio de corte, oscilam fortemente, implicando em um alto custo computacional que pode ser evitado com o uso de pseudopotenciais.

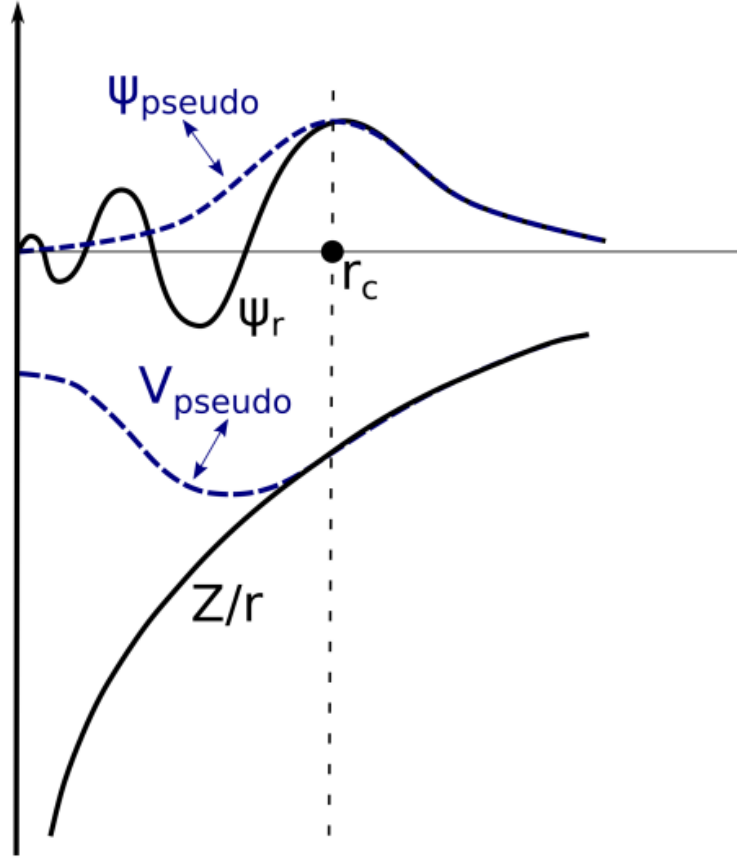


Figura 2.2: Esquemática do pseudopotencial. Figura retirada da referência [70]

Em resumo, os pseudopotenciais eliminam dos cálculos os elétrons de caroço, os quais não apresentam tanta participação nas ligações químicas. Ao separarmos os elétrons de caroço e de valência estamos adotando uma abordagem de elétrons independente, como já embutido na metodologia implicada por Kohn-Sham. Sendo assim, o método de substituição de um potencial forte por um mais suave é bastante eficiente e acurado.

2.5 Formalismo Relativístico em DFT

Devido ao fato de que as propriedades topológicas não triviais do material estudado, Bi_2Se_3 , se manifestarem por conta do acoplamento spin-órbita (SOC), é pertinente que fique explícito como essa contribuição atua nos cálculos realizados. Como já vimos em seções anteriores, estamos interessados em resolver a equação de Schrödinger de muitos corpos a fim para obter propriedades do sistema. Nesse

contexto, a interação spin-órbita pode ser introduzida como uma correção relativística da equação de Schrödinger.

2.5.1 Mecânica Quântica Relativística

Em física do estado sólido, a compreensão das estruturas de bandas pode ser profundamente enriquecida através da inclusão da interação spin-órbita (SOC), que incorpora efeitos relativísticos na equação de Schrödinger. Essa interação é um fator crucial na eliminação da degenerescência dos níveis energéticos em cálculos de estrutura eletrônica e tem suas origens na abordagem elaborada por Dirac [71].

Sabe-se que partículas com spin $\frac{1}{2}$ são influenciadas por SOC [72] e a equação da mecânica quântica relativística para essas partículas é descrita através da equação de Dirac, tornando-a um ingrediente importante na compreensão dos isolantes topológicos. Ela influencia diretamente no acoplamento spin-órbita significativo observado nos isolantes topológicos simétricos, aqueles que possuem simetria de inversão espacial, permitindo transições topológicas através do cruzamento de bandas. Além disso, a estrutura matemática dos hamiltonianos efetivos em isolantes topológicos mostra grande similaridade com esta equação. Isso é refletido diretamente na estrutura de bandas dos TI, através do aparecimento do Cone de Dirac, onde os elétrons possuem uma dispersão do tipo linear, indicando que eles comportam-se de acordo com a equação de Dirac ultra-relativística $E = \hbar v_F k$ [71].

2.5.2 Equação de Dirac

Através da quantização da equação clássica de energia para uma partícula livre expressa como $E = \frac{p^2}{2m}$, chegamos à equação de Schrödinger no contexto da mecânica quântica não relativística. Para adaptar esta equação ao cenário relativístico, aplicamos o princípio de correspondência quântica [73], na equação de energia-momento da relatividade especial, dada pela Eq. (2.49). Este método nos conduz a uma forma da equação de Schrödinger que é consistente com os princípios da teoria da relatividade [72], adequada para a descrição de partículas em altas velocidades.

$$\sqrt{(-i\hbar\nabla)^2 c^2 + m^2 c^4} \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi. \quad (2.49)$$

Oscar Klein e Walter Gordon em 1927 [74], com o intuito de descrever partículas relativísticas, utilizaram o quadrado da equação anterior, como visto na equação a seguir:

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \Psi - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \Psi = 0. \quad (2.50)$$

No entanto, mesmo sendo válida para partículas de spin 0 a função de onda proposta por eles apresentou alguns problemas. A densidade de probabilidade ρ , dada pela Eq. (2.51), poderia não ser positivamente definida, dependendo da escolha de Ψ e $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$:

$$\rho \sim \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi. \quad (2.51)$$

A solução para descrever partículas elementares de spin $\frac{1}{2}$ veio com a chamada equação de Dirac, proposta em 1928 por Paul Dirac [71]. Essa equação consiste essencialmente na linearização da equação de Klein-Gordon:

$$\left[\beta m c^2 + c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} \right] \Psi = i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.52)$$

sendo α_i e β matrizes 4×4 , definidas como:

$$\alpha_i = \begin{bmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{bmatrix}; \quad \beta = \begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{bmatrix} \quad (2.53)$$

em que σ_i correspondem às matrizes de Pauli.

2.6 Acoplamento Spin Órbita

A partir do formalismo matemático apresentado na seção anterior, temos interesse em incluir em nossos cálculos os efeitos relativísticos, como o acoplamento spin-órbita, em estados não relativísticos. Consideramos o biespinor $\Psi_T = (\psi_a, \psi_b)$, que obedece à equação de Dirac, levando ao seguinte par de equações acopladas:

$$\begin{aligned} (m c^2 + V(r)) \psi_a + c(\vec{\sigma} \cdot \hat{p}) \psi_b &= E \psi_a \\ c(\vec{\sigma} \cdot \hat{p}) \psi_a - (m c^2 - V(r)) \psi_b &= E \psi_b. \end{aligned} \quad (2.54)$$

Substituindo uma equação na outra, chegamos a seguinte relação para os biespinores:

$$\begin{aligned} \psi_b &= \frac{1}{2m c^2 + E' - V(r)} c(\vec{\sigma} \cdot \hat{p}) \psi_a \\ c(\vec{\sigma} \cdot \hat{p}) \psi_b &= (E' - V(r)) \psi_a \end{aligned} \quad (2.55)$$

Sobre a energia de repouso $E' = E - mc^2$, definimos um deslocamento de energia. No limite não relativístico, em que $E' \ll mc^2$, ψ_b é muito menor que ψ_a , é possível reduzir a equação anterior da seguinte forma:

$$c(\vec{\sigma} \cdot \hat{p}) \frac{1}{2mc^2 + E' - V(r)} c(\vec{\sigma} \cdot \hat{p}) \psi_a = (E' - V(r)) \psi_a \quad (2.56)$$

Neste limite, podemos realizar uma expansão em torno de v/c :

$$\frac{1}{2mc^2 + E' - V(r)} = \frac{1}{2mc^2} \left\{ 1 - \frac{E' - V(r)}{2mc^2} + \dots \right\} \quad (2.57)$$

Considerando apenas termos de primeira ordem, obtemos a seguinte equação:

$$c(\vec{\sigma} \cdot \hat{p}) \frac{1}{2mc^2} \left(1 - \frac{E' - V(r)}{2mc^2} \right) c(\vec{\sigma} \cdot \hat{p}) \psi_a = (E' - V(r)) \psi_a \quad (2.58)$$

No limite de ordem zero, recuperamos a equação de Schrödinger não relativística:

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} = E' - V \rightarrow E' = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V \quad (2.59)$$

Considerando o termo de segunda ordem e utilizando $E' - V \approx \frac{\hat{p}^2}{2m}$, obtemos a hamiltoniana abaixo:

$$\hat{H} \approx \frac{\hat{p}^2}{2m} + V - \frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{2m^2c^2} \vec{S} \cdot (\nabla V \times \hat{p}) + \frac{\hbar}{2m^2c^2} \nabla^2 V \quad (2.60)$$

sendo $\vec{S} = \frac{\hbar \vec{\sigma}}{2}$. Esta hamiltoniana fornece três termos de correções relativísticas: uma correção da massa com a velocidade, a correção spin-órbita e o termo de Darwin.

Para incluir efeitos de spin-órbita em programas baseados em DFT como Quantum Espresso, SIESTA dentre outros, precisamos construir o nosso potencial utilizando a seguinte abordagem [75]:

$$V_{ps}^l \propto \sum_{ilm} |Y_{lm}\rangle \tilde{V}_{ps}^l(|\vec{r} - \vec{R}_i|) \langle Y_{lm}| \quad . \quad (2.61)$$

Para que ocorra o acoplamento quântico entre o spin e o momento angular orbital, devemos ter $j_1 = l$, $j_2 = s = \frac{1}{2}$ com $m_1 = m_l$ e $m_2 = m_s = \pm \frac{1}{2}$. Na base de momento angular total, isso resulta em $j = l \pm \frac{1}{2}$ para $l > 0$. O desenvolvimento desses cálculos está presente de forma explícita no apêndice A.

A expressão do pseudopotencial resultante possui o seguinte formato:

$$V_{ps}^{ion} = V_{sc} + V_{SO} = \sum_{ilm} \left[V_{sc}^l(|\vec{r} - \vec{R}_i|) I_\sigma + V_{SO}^l(|\vec{r} - \vec{R}_i|) \right] |l, m\rangle \langle l, m|, \quad (2.62)$$

em que I_σ é o operador identidade no espaço de spin. A partir das equações abaixo

$$\begin{aligned} V_{SO}^l(r) &= \frac{2}{2l+1} \left[V_{ps}^{j=l+\frac{1}{2}} - V_{ps}^{j=l-\frac{1}{2}} \right], \\ V_{sc}^l(r) &= \frac{1}{2l+1} \left[(l+1)V_{ps}^{j=l+\frac{1}{2}} + lV_{ps}^{j=l-\frac{1}{2}} \right], \end{aligned} \quad (2.63)$$

o hamiltoniano é dado por:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}^{sc} + \hat{V}^{SO} + \hat{V}^H + \hat{V}^{xc}. \quad (2.64)$$

Temos, respectivamente, da esquerda pra direita: a energia cinética, o escalar relativístico, a interação spin-órbita, o potencial de Hartree e o potencial de troca e correlação.

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

Neste capítulo será abordado os conceitos teóricos centrais para a compreensão dos isolantes topológicos, tais como suas propriedades fundamentais e as ferramentas utilizadas para descrever os problemas expostos nesse trabalho.

3.1 Topologia de materiais

Topologia é uma área da matemática que estuda superfícies fechadas. O Teorema de Gauss-Bonnet estabelece uma relação entre a curvatura de uma determinada superfície gaussiana K , realizada sobre a superfície geométrica de um objeto M , com sua classificação topológica, através do chamado *genus* (g). O teorema é dado pela equação abaixo:

$$\int_M K dA = 2 - 2g. \quad (3.1)$$

em que define-se o invariante topológico inteiro $\chi = 2 - 2g$, chamado de característica de Euler. Em topologia, diz-se que superfícies possuem uma mesma classificação topológica se apresentam o mesmo *genus*. Por simplicidade, g pode ser definido como sendo o número de 'buracos' em uma superfície fechada. Com fins didáticos, iremos utilizar como exemplo superfícies fechadas tridimensionais: uma esfera possui $g = 0$, já uma caneca ou uma rosquinha possui $g = 1$, como ilustrado na Fig. 3.1. Dessa forma, ao reunirmos superfícies em uma mesma classificação estamos assumindo que pode-se levar uma superfície na outra, por deformações suaves, sem que ocorra a alteração do valor de g . A transformação de uma xícara em um *donut* é adiabática, ou seja, uma deformação contínua, pois seus *genus* permanecem inalterados. Em

contrapartida, um *donut* e uma bola possuem *genus* diferentes pois é impossível que deforme suavemente uma topologia na outra sem provocar a abertura ou o fechamento de um buraco na superfície de um deles, sendo assim uma transformação descontínua. Para o fenômeno descrito anteriormente iremos admitir a nomenclatura de "sistema não trivial".



Figura 3.1: Superfícies que diferem topologicamente por seus *genus*, sendo 0 para a esfera e 1 para a rosquinha a caneca.

No contexto de física da matéria condensada, o objeto que sofre as deformações é a hamiltoniana do sistema. E ao tentarmos associar uma topologia em outra diferente ocorre o fechamento do *band gap*, ocasionando no aparecimento de estados metálicos. Tais estados metálicos aparecem na superfície ou nas bordas do material, coexistindo com o *bulk* isolante. Então, no cenário que trabalhamos, sistemas triviais são aqueles cujas hamiltonianas podem sofrer uma transformação adiabática sem que ocorra o fechamento do *band gap*.

3.1.1 Conexão, Fase e Curvatura de Berry

A fase quântica acumulada, quando uma hamiltoniana evolui vagarosamente com o tempo, foi negligenciada por muitos anos. Em 1984, Michael Berry mostrou a importância, em sistemas quânticos, de se considerar essa fase durante um ciclo fechado adiabático, exemplificado na Fig.3.2. Essa fase possui natureza puramente geométrica cuja consequências aparecem nas propriedades eletrônicas e na classificação topológica do material [76]. Sendo assim, iremos derivar algumas quantidades fundamentais no contexto de topologia.

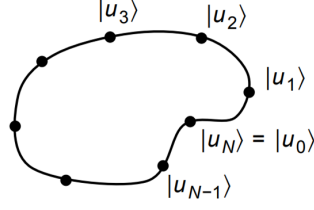


Figura 3.2: Evolução adiabática de um vetor $|u_i\rangle$ ao longo de um caminho fechado. Figura retirada da referência [77].

Vamos escrever uma hamiltoniana, que dependa do tempo e evolui adiabaticamente, de um sistema definido pelo parâmetro $\vec{R}(t)$ da seguinte forma $H[\vec{R}(t)]$. E o n -ésimo autoestado é definido como $|\psi_n[\vec{R}(t)]\rangle'$. Então, a equação de Schrödinger é escrita como:

$$H[\vec{R}(t)]|\psi_n[\vec{R}(t)]\rangle' = E_n|\psi_n[\vec{R}(t)]\rangle', \quad (3.2)$$

E, no contexto do teorema adiabático, o n -ésimo estado em um tempo t pode ser escrito explicitamente da forma abaixo:

$$|\psi_n[\vec{R}(t)]\rangle' = e^{i\phi_n(t)}|\psi_n[\vec{R}(t)]\rangle, \quad (3.3)$$

sendo $\phi_n(t) = -\frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n(t') dt'$.

Ao reescrevermos a Eq. (3.3), temos que:

$$H[\vec{R}(t)] \left\{ e^{i\phi_n(t)} |\psi_n[\vec{R}(t)]\rangle \right\} = i\hbar \frac{d}{dt} \left\{ e^{i\phi_n(t)} |\psi_n[\vec{R}(t)]\rangle \right\}, \quad (3.4)$$

uma vez que $[H, e^{i\phi_n(t)}] = 0$, temos:

$$e^{i\phi_n(t)} H[\vec{R}(t)] |\psi_n[\vec{R}(t)]\rangle = i\hbar \left\{ \left[\frac{d}{dt} e^{i\phi_n(t)} \right] |\psi_n[\vec{R}(t)]\rangle + e^{i\phi_n(t)} \left[\frac{d}{dt} |\psi_n[\vec{R}(t)]\rangle \right] \right\}. \quad (3.5)$$

Aplicando a regra da cadeia nas derivadas, obtemos as expressões abaixo:

$$\frac{d}{dt} e^{i\phi_n(t)} = i e^{i\phi} \frac{d}{dt} \phi_n(t) \quad (3.6)$$

$$\frac{d}{dt} |\psi_n[\vec{R}(t)]\rangle = \nabla_R |\psi_n[\vec{R}(t)]\rangle \frac{d}{dt} [\vec{R}(t)] \quad (3.7)$$

Substituindo as derivadas acima em (3.5), temos:

$$e^{i\phi_n(t)} H[\vec{R}(t)] |\psi_n[\vec{R}(t)]\rangle = i\hbar \left\{ \left[i e^{i\phi} \frac{d}{dt} \phi_n(t) \right] |\psi_n[\vec{R}(t)]\rangle + e^{i\phi_n(t)} \nabla_R |\psi_n[\vec{R}(t)]\rangle \frac{d}{dt} [\vec{R}(t)] \right\} \quad (3.8)$$

aplicando $\langle \psi_n[\vec{R}(t)] | e^{-i\phi_n(t)}$ na equação anterior obtemos a seguinte equação:

$$\langle \psi_n(t) | H(t) | \psi_n(t) \rangle = i\hbar \left\{ i \frac{d}{dt} \psi_n(t) \langle \psi_n(t) | \psi_n(t) \rangle + \langle \psi_n(t) | \nabla_R | \psi_n(t) \rangle \frac{d}{dt} \vec{R}(t) \right\} \quad (3.9)$$

$$E_n[\vec{R}(t)] = i^2 \hbar \frac{d}{dt} \phi_n(t) + \hbar \langle \psi_n(t) | i \nabla_R | \psi_n(t) \rangle \frac{d}{dt} \vec{R}(t). \quad (3.10)$$

Rearranjando os termos da equação acima, obtemos:

$$\frac{d}{dt} \phi_n(t) = \langle \psi_n(t) | i \nabla_R | \psi_n(t) \rangle \frac{d}{dt} \vec{R}(t) - \frac{E_n[\vec{R}(t)]}{\hbar}. \quad (3.11)$$

Integrando toda a equação acima obtemos a fase total $\Delta\phi_n$ adquirida pelo estado n do sistema ao longo de uma evolução adiabática:

$$\int_0^t \frac{d}{dt} \phi_n dt = \int_0^t \langle \psi_n(t) | i \nabla_R | \psi_n(t) \rangle \frac{d}{dt} \vec{R}(t') dt' - \frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n[\vec{R}(t')] dt', \quad (3.12)$$

que corresponde a fase total adquirida pelo autoestado n durante uma evolução vagarosa no tempo. É possível perceber que existem duas contribuições que surgem nesse processo, a segunda é a fase dinâmica, que advém da própria equação de Schrödinger, enquanto a primeira é a chamada fase geométrica ou fase de Berry. Esta última é o efeito quântico proveniente do acúmulo da fase durante um processo adiabático. Se essa evolução é cíclica e ocorre em um caminho fechado, a fase de Berry recebe um significado ainda mais forte, como mostrado mais a frente. Além disso, da equação (3.12) podemos ainda definir a quantidade $\vec{A}_n = \langle \psi_n(t) | i \nabla_R | \psi_n(t) \rangle$, conhecida como conexão de Berry.

Então, considerando a evolução do sistema ao longo de uma trajetória fechada γ , temos:

$$\int_0^t \rightarrow \oint_{\gamma}, \quad (3.13)$$

a equação (3.12) assume a seguinte forma:

$$\Delta\phi_n = \oint_{\gamma} \vec{A}_n(\vec{R}) d\vec{R} - \frac{1}{\hbar} \oint_{\gamma} E_n[\vec{R}(t')] dt'. \quad (3.14)$$

Por definição, a contribuição da fase dinâmica para a fase total é nula, permanecendo apenas a contribuição proveniente (oriunda) da fase de Berry,

$$\phi_{\gamma} = \oint_{\gamma} \vec{A}_n(\vec{R}) d\vec{R}. \quad (3.15)$$

Aplicando o Teorema de Stokes, podemos reescrever a equação 3.15 da seguinte forma:

$$\phi_\gamma = \oint_\gamma \vec{A}_n(\vec{R})d\vec{R} = \int \int_{BZ} \nabla_R \times \vec{A}_n(\vec{R})\hat{n}dS. \quad (3.16)$$

A partir da equação anterior é possível definir a chamada curvatura de Berry $\Omega_n = \nabla_R \times \vec{A}_n(\vec{R})$. Note que, através dessa construção fica evidente a independência de calibre de Ω_n ¹. O cálculo da fase de Berry pode ser realizado efetivamente através do Teorema de Chern: *O fluxo de Berry através de uma superfície fechada é quantizado em múltiplos inteiros de 2π , em que a constante de proporcionalidade C é chamada de número de Chern*. Na seção seguinte iremos discutir alguns pontos principais a respeito do número de Chern C .

3.1.2 Número de Chern

O teorema de Chern foi postulado em 1944, e trata-se de uma generalização do Teorema de Gauss-Bonnet e é descrito matematicamente pela seguinte equação [78]:

$$\oint_S \Omega \cdot d\mathbf{S} = 2\pi C. \quad (3.17)$$

em que C é conhecido como número de Chern ou índice de Chern de superfície.

Quando um sistema possui número de Chern diferente de zero, dizemos que é impossível construir um calibre suave e contínuo sobre a superfície S [77]. Isso porque sistemas com $C \neq 0$ são incapazes de comportar um calibre suave e contínuo estendido por toda Zona de Brillouin, fazendo com que ocorra uma transição de fase topológica. Uma expressão correspondente seria dizer que não é possível evoluir uma hamiltoniana temporalmente por um processo adiabático, como já foi discutido em seções anteriores.

Chama-se de trivial sistemas cujas hamiltonianas podem ser deformadas adiabaticamente, sem fechamento do *band gap*, até o limite atômico. Tais sistemas possuem $C = 0$ e pela equação (3.17), nota-se a relação direta entre C e a fase de Berry, que para este caso, também será nula.

¹Uma discussão mais detalhada a respeito de transformações de calibre na fase de Berry pode ser encontrada na referência [77]

Em síntese, sistemas com $C = 0$ são chamados de "triviais" ou "normais", enquanto sistemas com $C \neq 0$ são chamados de topológicos não triviais - tais sistemas são também conhecidos como isolantes de Chern.

3.1.2.1 Modelo de Haldane

Para uma melhor compreensão do conceito de número de Chern, iremos apresentar de forma breve um dos principais modelos que apresenta um número de Chern nulo. Esse modelo foi idealizado por Haldane [25], em 1988, e consiste em um modelo teórico que apresenta o efeito Hall Quântico na ausência de campo magnético. Trata-se de um modelo *tight-binding* de uma rede hexagonal, do tipo 'favo de mel' semelhante ao grafeno ou hBN (nitreto de boro), conforme figura 3.3, com a adição de um termo de *hopping* complexo entre os segundos vizinhos.

A hamiltoniana que descreve este sistema está explicitada abaixo:

$$\mathcal{H} = M \sum_i (-1)^{\tau_i} c_i^\dagger c_i + t_1 \sum_{\langle ij \rangle} (c_i^\dagger c_j + h.c.) + t_2 \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} (ic_i^\dagger c_j + h.c.), \quad (3.18)$$

em que os índices i e j varrem todos os sítios da rede, $\tau_i = \{1, 2\}$ representa o índice dos sítios, t_1 é o parâmetro de *hopping* entre os primeiros vizinhos e t_2 é o parâmetro de *hopping* entre os segundos vizinhos, $h.c.$ é o hermitiano conjugado que simboliza o salto ('hop') no sentido oposto. O primeiro termo da hamiltoniana 3.3 é conhecido como termo *on site*.

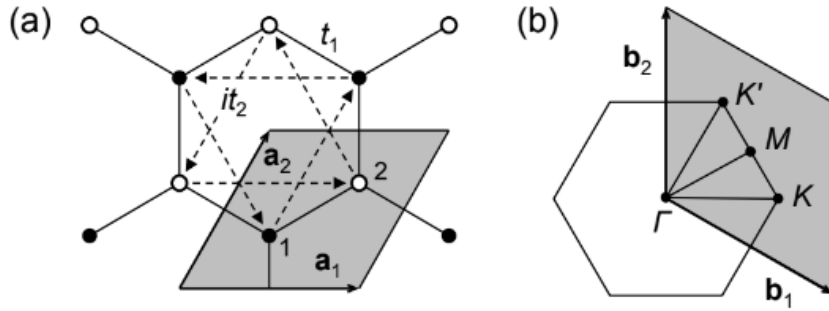


Figura 3.3: Representação de uma rede favo de mel (a) Os vetores a_1 e a_2 conectam os sítios da rede nomeados como 1 (círculos cheios) e 2 (círculos vazios). Os termos de *hopping* t_1 e t_2 conectam os primeiros e segundos vizinhos, respectivamente. (b) Rede hexagonal recíproca, indicando os pontos de alta simetria. Figura retirada da referência [77]

Como o sistema não possui presença de campo magnético externo, a proposta de Haldane foi adicionar o termo complexo it_2 , que atua na quebra de simetria de reversão temporal do sistema. Ao sofrer uma conjugação complexa típica da operação de reversão temporal (na mecânica quântica), o sinal do termo it_2 é alterado, responsável pelo aparecimento de um comportamento não trivial, descrito por um número de Chern diferente de zero ($C \neq 0$).

Uma informação adicional a respeito da hamiltoniana 3.3 é a analogia do sistema ao grafeno quando $M = 0$ e para o caso $M \neq 0$, o modelo torna-se análogo ao hBN.

Em resumo, vimos nas duas últimas seções o cálculo de uma quantidade que nos fornece informações a respeito do caráter topológico de um determinado sistema, entretanto ela não é única. Conforme a classificação abrangente desenvolvida por Schnyder e colaboradores [79], os isolantes tridimensionais que obedecem à simetria antiunitária de reversão temporal, são enquadrados na classe de simetria $\mathbb{Z}_2$.

3.1.3 Invariante Topológico $\mathbb{Z}_2$

Existem diversas formulações diferentes para o cálculo do Invariante $\mathbb{Z}_2$, a depender das simetrias existentes no sistema. Tem-se a formulação elaborada por Kane e Mele em 2005 [80], por Fu e Kane em 2006 e 2007 [17, 81], Qi, Hughes e Zhang em 2008 [82] dentre outros trabalhos [83–85]. A melhor maneira de escolha de um método para obter o invariante $\mathbb{Z}_2$ depende da presença ou ausência da simetria de inversão.

No que diz respeito a este trabalho, iremos nos ater no cálculo do invariante formulado por Fu e Kane [17], que elaboraram uma forma de obter o $\mathbb{Z}_2$ para sistemas que possuem simetria de reversão temporal. E para sistemas que não possuem TRS, iremos apenas introduzir uma discussão.

3.1.4 Sistemas com Simetria de Inversão

Para sistemas que apresentam TRS, o cálculo do invariante $\mathbb{Z}_2$ pode ser obtido de forma simples. A construção desse 'método' vem do conceito de polarização de reversão temporal, proposta por Fu e Kane [81]. A fim de obter esta polarização, é conveniente e fundamental que façamos uso de uma matriz unitária, a chamada

matriz de reversão temporal $w_{mn}(k)$, dada pela expressão abaixo:

$$w_{mn}(k) = \langle u_{m,-k} | \Theta | u_{n,-k} \rangle. \quad (3.19)$$

em que $\Theta = e^{\frac{i\pi S_y}{\hbar K}}$ é o operador antiunitário de reversão temporal, sendo S_y o operador de spin e K é um operador que é aplicado em um número complexo e retorna o complexo conjugado. A partir da matriz de reversão temporal, é possível obter a polarização, dada pela Eq. (3.20). Os cálculos desenvolvidos de forma detalhada podem ser encontrados na referência [75].

$$(-1)^{\mathbb{Z}_2} = \prod_{i=1}^4 \frac{P_f[w(\alpha_i)]}{\sqrt{\det[w(\alpha_i)]}}, \quad (3.20)$$

sendo $P_f[w(\alpha_i)]$ o Pfaffiano para uma matriz assimétrica. Essa equação fornece uma maneira geral para calcular o $\mathbb{Z}_2$, entretanto não é a forma ideal para sistemas que apresentam simetria de inversão. Isso advém do fato de que tais simetrias podem simplificar os cálculos. Nesse contexto, os momentos α_i conhecidos como TRIM (*Time Reversal Invariant Momenta*), são de fundamental importância pois são pontos na Zona de Brillouin invariantes sob transformações de reversão temporal.

Para sistemas que possuem simetria de inversão espacial, o cálculo do Invariante topológico se resume através do produto das paridades das funções de onda das bandas ocupadas nos 4 TRIMs [17]. Isso é possível pois nesses pontos as paridades são bem definidas. Dessa forma, podemos obter a classificação topológica do sistema de forma mais simples.

$$(-1)^{\mathbb{Z}_2} = \prod_{i=1}^4 \prod_j^N \chi_{ij}. \quad (3.21)$$

Na eq. (3.21) o índice i percorre os TRIM enquanto o j percorre todos os estados ocupados nesses pontos e χ_{ij} assume o papel da paridade da função de onda nesses estados, podendo assumir apenas dois valores -1, 1. Por fim, o produto final resulta no valor do invariante topológico $\mathbb{Z}_2$. Se $\mathbb{Z}_2 = 0$ o sistema apresenta topologia trivial e se $\mathbb{Z}_2 = 1$ o sistema apresenta topologia não trivial.

No presente trabalho apresentamos o cálculo do invariante topológico para o *bulk* do seleneto de bismuto, que apresenta simetria de inversão, e este resultado está apresentado na tabela 4.1.

3.1.5 Sistemas sem Simetria de Inversão

Apresentamos na seção anterior um método de calcular o invariante topológico $\mathbb{Z}_2$ para sistemas que apresentam simetria de inversão. É necessário um método que trate de sistemas que não possuam essa simetria, sendo não centro simétricos. Com essa finalidade, em 2011, Soluyanov e Vanderbilt desenvolveram um método de calcular o $\mathbb{Z}_2$ que é extensível para qualquer sistema [86]. Esse método consiste em reescrever a polarização de reversão temporal definida por Fu e Kane [17] em função dos centros de carga de Wannier [87]. Como este tipo de sistema não foi abordado neste trabalho, o estudo do cálculo para sistemas sem simetria de inversão não foi aprofundado, sendo possível encontrar uma discussão mais detalhada na referência [77].

Capítulo 4

Resultados e Discussões

O objetivo principal desse trabalho consistiu em descrever e investigar as propriedades eletrônicas e topológicas do Bi_2Se_3 dopado com alumínio, motivados em racionalizar resultados experimentais. Este estudo se deu por meio de cálculos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional Densidade - DFT, cujos fundamentos foram apresentados nas seções anteriores.

4.1 Propriedades Estruturais

O Bi_2Se_3 possui estrutura cristalina romboédrica do grupo espacial $D_{3d}^5(R\bar{3}m)$, conforme já discutido na seção 1.2. Na direção (111), o sistema apresenta características semelhantes a um cristal cúbico de face centrada (fcc), com camadas hexagonais densamente empilhadas seguindo um padrão do tipo AbCaB CaBcA BcAbC. Para facilitar a compreensão das sequências de empilhamento, utilizaremos letras maiúsculas para representar os átomos de Se e letras minúsculas para os átomos de Bi. Dessa forma, a célula unitária primitiva é composta por apenas uma QL, enquanto a célula unitária hexagonal convencional abrange três QLs (veja Fig. 1.1). Além disso, cada átomo tem mais seis vizinhos próximos em sua própria camada atômica. As interações entre camadas adjacentes são fortes dentro de uma QL, mas as forças de van der Waals (vdW) predominam na interação Se1-Se1, que une duas QLs consecutivas.

A figura 4.1 ilustra a estrutura em forma de *Quintuple Layers* (QL) da célula unitária do Bi_2Se_3 . As coordenadas do *bulk* do Bi_2Se_3 foram extraídas da

base de dados *The Materials Project* [88], e foram mantidos os parâmetros de rede experimentais ($a = 4.143 \text{ \AA}$, $c = 29.64 \text{ \AA}$) [89].

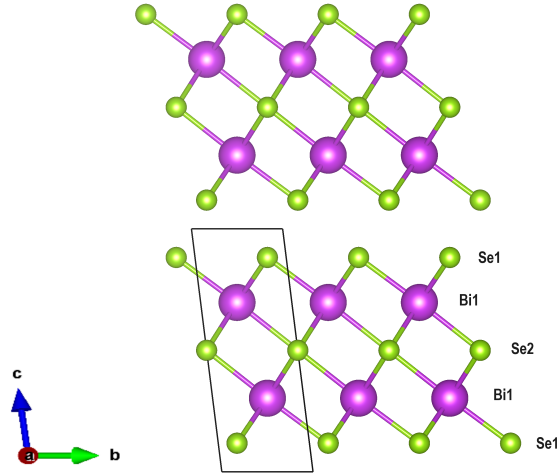


Figura 4.1: Estrutura cristalina do *bulk* do $\text{Bi}_2\text{Se}_3(111)$.

Foram realizados cálculos *ab initio*, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), implementada através do pacote computacional Quantum-ESPRESSO [57]. Usando como base uma expansão em ondas planas para descrever as funções de onda do sistema [64]. Para esta expansão, foi adotada uma energia de corte de 50 Ry ; já para a densidade de carga foi utilizada uma energia de corte de 500 Ry . A amostragem da malha de pontos k da Zona de Brillouin foi baseada no método de Monkhorst-Pack [90] com uma malha de pontos $5 \times 5 \times 5$ para o *bulk*; já para descrever o sistema de poucas camadas a malha utilizada foi de $5 \times 5 \times 1$, construída pelo mesmo método. Para o termo de troca e correlação foi utilizada a aproximação do gradiente generalizado (GGA) utilizando o formalismo de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [69]. Em nossos cálculos também incluímos o funcional vdW-D2 [91] para as interações de van der Waals. Após fixados os parâmetros numéricos de simulação, foram empregados cálculos de relaxação estrutural completa (das posições atômicas e dos vetores da rede), para a construção do *slab*, a partir das informações estruturais supracitadas. Ainda para o sistemas de *slab*, foi adicionado um vácuo de aproximadamente $25 \text{ \AA}$. Com os parâmetros estruturais otimizados e, a fim de investigar as propriedades eletrônicas do cristal de Bi_2Se_3 , foram efetuados cálculos de estrutura de bandas.

4.2 Propriedades Eletrônicas

4.2.1 Cálculo da Estrutura de Bandas

Nesta seção apresentaremos a estrutura de bandas do *bulk* do Bi_2Se_3 , cuja representação gráfica, mostrando sua dispersão de banda, pode ser visualizado na Figura 4.2. As bandas de valência (na faixa de ~ -2 a 0 eV) apresentam um caráter orbital predominantemente do tipo p do Se, enquanto as bandas de condução (na faixa de 0 a ~ 2 eV) apresentam caráter p de Bi. Mais detalhes sobre a estrutura de bandas resolvida por orbital serão discutidos na seção 4.2.2.

Os cálculos de estrutura de bandas eletrônica do sistema foram realizados tanto para o *bulk* quanto para o *slab*. Vimos no capítulo anterior que um material é dito topológico quando apresenta topologia não trivial e que, no caso do Bi_2Se_3 , isso advém de uma inversão de bandas no ponto Γ em decorrência do SOC. Dessa forma, o SOC é o ingrediente principal que devemos adicionar em nossos cálculos para que haja a manifestação das propriedades topologicamente não triviais no material.

Através dos cálculos de estrutura de bandas do *bulk*, onde foram adicionados efeitos do SOC, é possível ver na figura 4.3 um comportamento que sugere ser um processo de inversão entre as bandas de condução e de valência, que claramente não é notado para o caso sem SOC (ver figura 4.2).

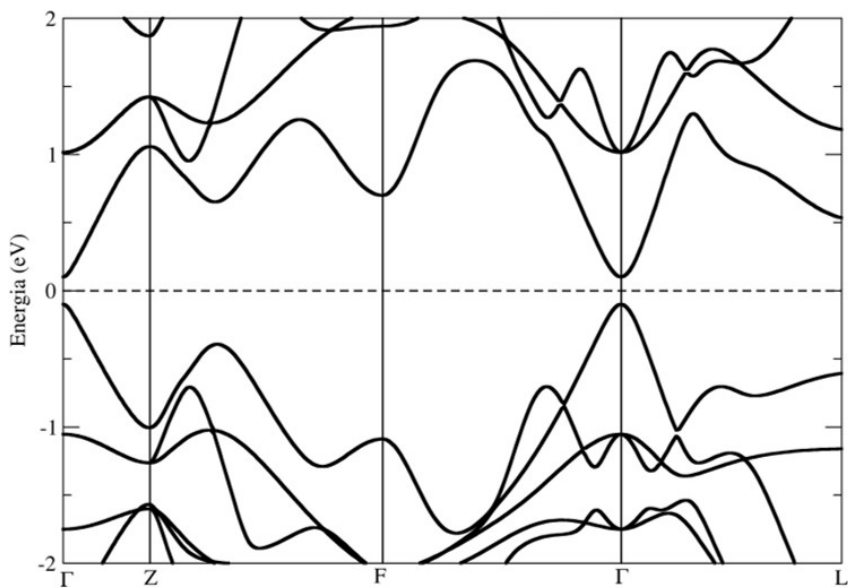


Figura 4.2: Estrutura de bandas do *bulk* do Bi_2Se_3 sem SOC.

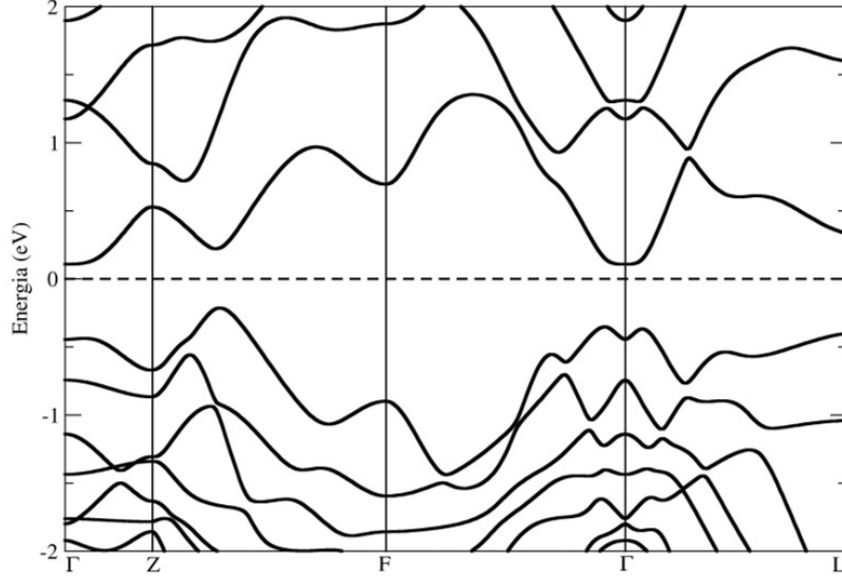


Figura 4.3: Estrutura de bandas do *bulk* do Bi_2Se_3 com SOC.

Esta suposta inversão de bandas é um grande indicativo de que um material possa ser um isolante topológico, mas vale ressaltar que não podemos afirmar que trata-se de uma inversão de bandas sem antes nos certificar de que os orbitais que compõem as bandas mudaram. Para uma caracterização precisa, é essencial verificar a mudança dos orbitais que compõem as bandas envolvidas. Essa verificação implica na análise da natureza dos orbitais antes e depois da inversão e será apresentada na próxima seção.

4.2.2 Estudo da Inversão de Bandas

Para nos certificarmos de que trata-se de uma inversão de bandas, foram projetadas as estruturas de bandas resolvidas por orbital do Bi_2Se_3 para analisar a composição das bandas em torno do ponto Γ , que é onde ocorre a inversão. Através dos gráficos de calor apresentados nas figuras 4.4 e 4.5 é possível identificar que existem orbitais de átomos que deveriam compor a banda de valência contribuindo na banda de condução, e vice versa. Os tons mais 'quentes' são utilizados para representar uma maior contribuição orbital de uma espécie atômica enquanto os mais 'frios' uma menor contribuição orbital. Nesse sentido, na figura 4.5, em torno do ponto Γ era esperado que houvesse uma contribuição de orbitais p de selênio em toda banda, entretanto, existe uma forte contribuição de orbitais p de bismuto

justamente na região onde não há contribuição do átomo de Se. Indicando, assim, a existência de uma inversão dos orbitais p de selênio e bismuto, que preserva o *gap*, mas modifica a curvatura da banda de valência (condução) para as características de buraco (elétron) [38, 40]. Portanto, este é um semiconductor de *gap* pequeno, de acordo com a classificação tradicional, apresentando um *gap* negativo.

Cumprе mencionar que, ainda que DFT normalmente subestime o tamanho do *gap* para semicondutores, a natureza invertida da estrutura de bandas eletrônica e a forte influência do SOC compensaram essas limitações e forneceu um *gap* de *bulk* em torno de 0.3 eV concordando bem com o valor experimental ($\sim 0.2 - 0.3$ eV) [92, 93] sem a necessidade de funcionais híbridos ou cálculos GW, que envolvem cálculos extremamente exigentes em termos de recursos computacionais.

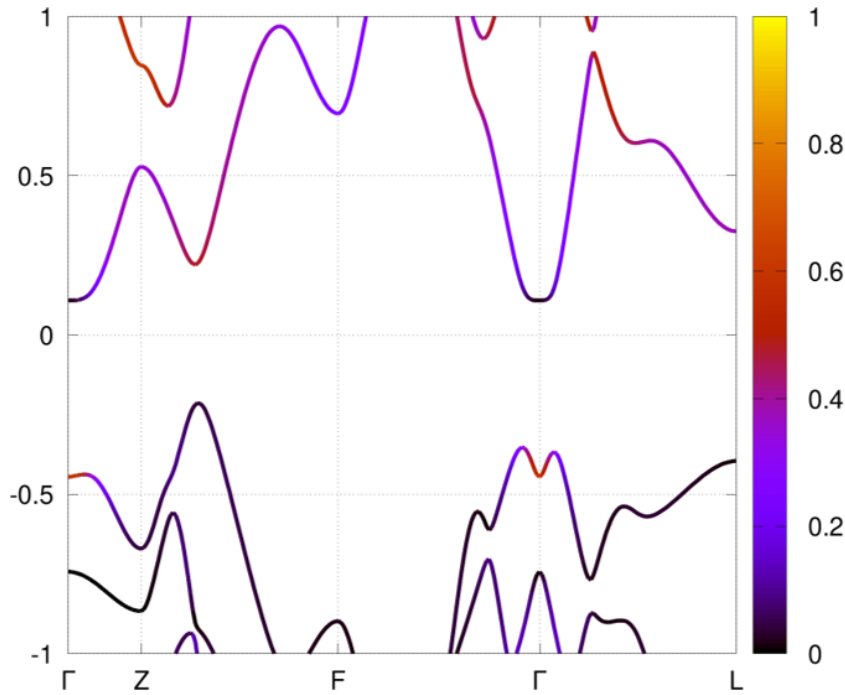


Figura 4.4: Estrutura de bandas resolvidas por orbital do *bulk* do Bi₂Se₃ com SOC, para o orbital $p - 0.5$ átomo de Bismuto.

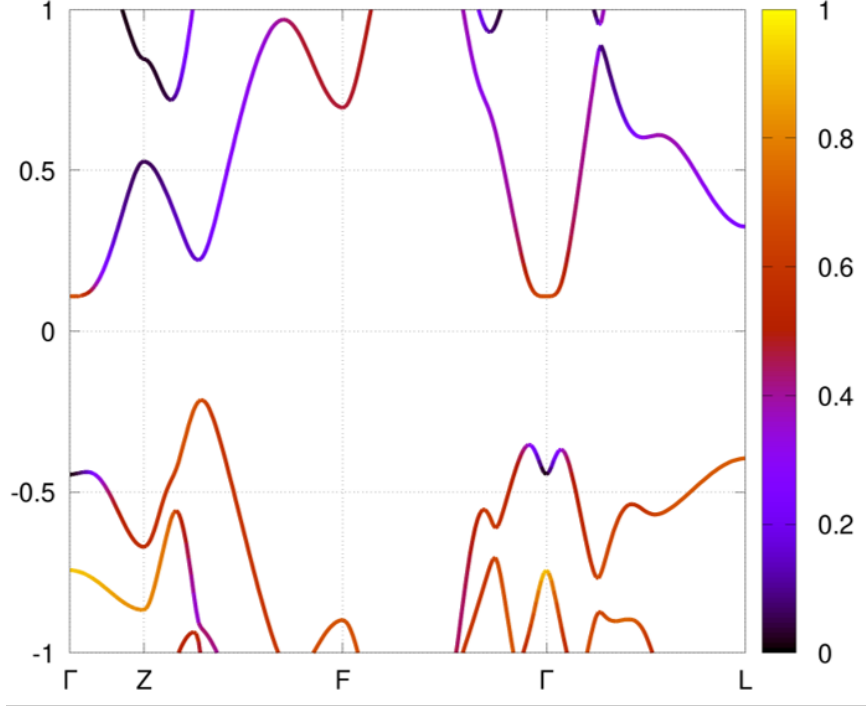


Figura 4.5: Estrutura de bandas resolvidas por orbital do *bulk* do Bi_2Se_3 com SOC, para o orbital p - 1.5 átomo de Selênio.

4.2.3 Cálculo do Invariante $\mathbb{Z}_2$

Apesar da inversão de bandas ser um forte indicativo e um requisito para que um material apresente topologia não trivial, não é a única maneira de se certificar de que um material é de fato um isolante topológico, sendo necessário que seja feita a verificação de outras assinaturas, como a classificação $\mathbb{Z}_2$, discutida anteriormente no capítulo 3.

De acordo com a classificação abrangente desenvolvida por Schnyder e colaboradores [79], os isolantes 3D que obedecem à simetria antiunitária de reversão temporal, são enquadrados na classe de simetria $\mathbb{Z}_2$. Isso implica que o invariante topológico que define essa classe pode assumir apenas dois valores: 0, indicando isolantes triviais, ou 1, denotando isolantes topologicamente não triviais.

Existem várias abordagens para calcular o invariante topológico em questão [18, 80, 84], que é fundamental na classificação dos isolantes topológicos. Duas das principais técnicas incluem a integração da curvatura de Berry sobre a zona de Brillouin e a contagem dos pares de zeros complexos do Pfaffiano de uma matriz

antissimétrica, definida pelas sobreposições de reversão temporal [16, 79]. Por outro lado, para calcular o invariante $\mathbb{Z}_2$ em sistemas com simetria de inversão, assim como o Bi_2Se_3 e todos aqueles pertencentes ao grupo espacial $R\bar{3}m$, um método eficaz é a análise da paridade das funções de onda de Bloch ocupadas nos pontos invariantes sob reversão temporal (TRIM) na zona de Brillouin [17] [81]. Uma discussão mais aprofundada e comparativa sobre essas técnicas podem ser encontradas em [77].

A tabela 4.1 apresenta o invariante $\mathbb{Z}_2$ calculado para o sistema sem e com SOC. No ponto Γ , a banda de condução (CB) e a banda de valência (VB), sem SOC, correspondem, respectivamente, a bandas com contribuições p_z de Bismuto com autovalor de paridade positiva e bandas com contribuições p_z de Selênio com autovalor de paridade negativa. A ativação do SOC inverte esse cenário, fazendo com que a CB seja agora caracterizada por bandas com contribuições p_z de Se, e vice-versa, enquanto o *gap* de banda é preservado. Portanto, podemos concluir que o SOC induz uma inversão topológica de bandas que transforma o Bi_2Se_3 em isolante topológico tridimensional (3D TI) protegido pela simetria de reversão temporal.

Tabela 4.1: O produtório das paridades das funções de onda dos estados ocupados nos 4 pontos TRIM, para os casos sem e com SOC.

TRIM	Γ	Z	F	L	PRODUTO	$\mathbb{Z}_2$
Sem SOC	-1	-1	-1	-1	1	0
Com SOC	1	-1	-1	-1	-1	1

Um invariante ν_0 não nulo de um sistema é revelado na interface com qualquer outro sistema com $\nu_0 = 0$ (por exemplo, o vácuo). A correspondência entre o volume e a fronteira (*bulk-to-boundary correspondence*) [16] afirma que, em geral, em uma fronteira entre dois sistemas semicondutores, com valores diferentes de um certo invariante topológico N (N_1 e N_2 para os sistemas 1 e 2, respectivamente), devem existir estados de interface $|N_2 - N_1|$ [80]. Para a classe topológica $\mathbb{Z}_2$, apenas um estado de interface topologicamente protegido (borda ou superfície) deve surgir, caso o outro material tenha um valor diferente do invariante $\mathbb{Z}_2$ (neste caso, ν_0). Esta afirmação pode ser facilmente verificada em dicalcogenetos de bismuto [39]. Devido à natureza fraca da ligação inter-QL, a superfície (111) é quimicamente estável e podemos construir lajes (*slab's*) com um número inteiro de QLs, nas quais um estado de superfície topologicamente protegido (TPSS) aparecerá em cada superfície.

É necessário apontar que os estados metálicos irão se manifestar sempre em uma dimensão a menos do material. Para produzir a superfície do material, *slab's* de diferentes espessuras (6QLs e 8QLs) foram construídos a partir do empilhamento das QLs. Considerando que nossos cálculos são empregados sob condições periódicas de contorno (CPC), um vácuo é adicionado à caixa de simulação computacional. Dessa forma, nosso sistema (*slab* + vácuo) atende as condições discutidas no parágrafo anterior. Sendo assim, como o Bi_2Se_3 apresenta um inversão de bandas e uma topologia não trivial dado pelo seu $\mathbb{Z}_2$ não nulo, esperamos encontrar estados superfície topologicamente protegidos.

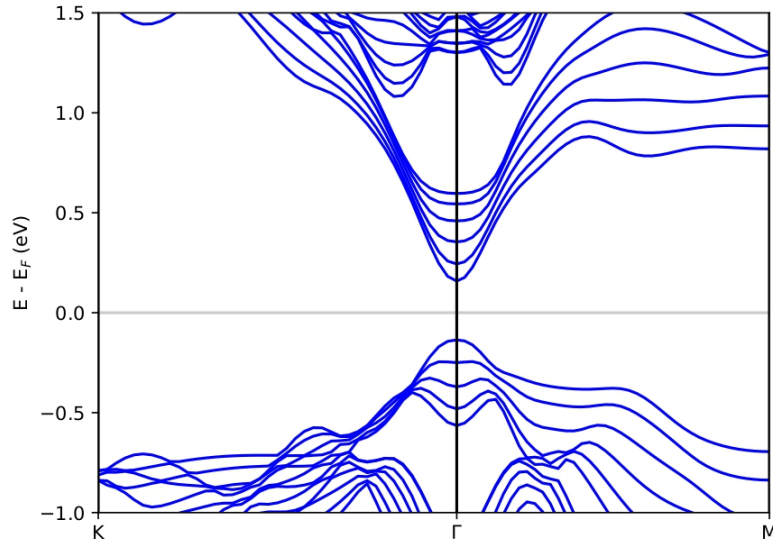


Figura 4.6: Estrutura de bandas do slab 6QL do Bi_2Se_3 puro sem SOC.

Note que, ao compararmos a dispersão de bandas apresentadas nas Figuras 4.6 e 4.7, quando se considera os efeitos do SOC, o estado de superfície topológico (TSS) no Bi_2Se_3 exibe um comportamento linear acima do nível de Fermi, embora adquira certa "massa" ao se aproximar da banda de valência (VB). Comumente, este estado de superfície é referido como um "Cone de Dirac" (DC), e o ponto de cruzamento é chamado de "Ponto de Dirac" (DP). Vale ressaltar ainda que, além de não haver formação de estados metálicos sem a interação spin órbita, é sabido que somente a partir de 4QL que os estados não triviais aparecem [75], em decorrência da hibridização dos estados de superfície topologicamente protegidos (TPSS) pertencentes a

superfícies opostas.

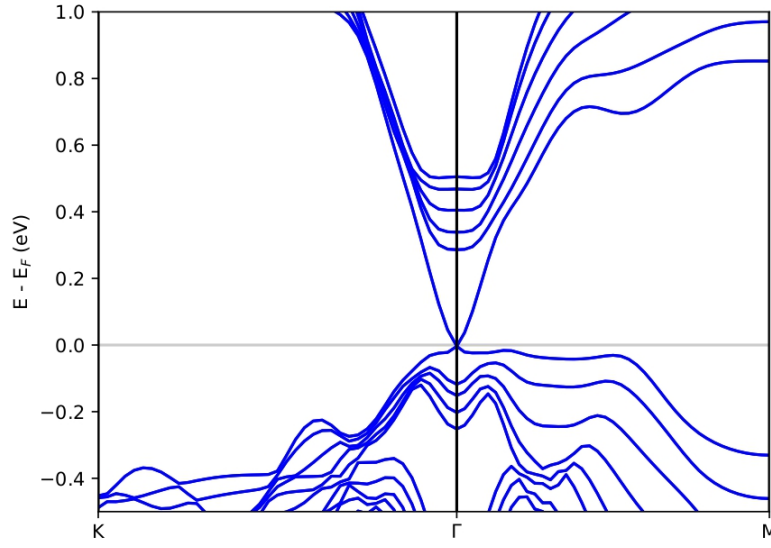


Figura 4.7: Estrutura de bandas do *slab* 6QL do Bi_2Se_3 puro com SOC.

4.3 Defeitos nativos no Bi_2Se_3 (vacâncias de Se)

Nos últimos anos, diversos trabalhos experimentais abordaram a ocorrência de defeitos nativos no Bi_2Se_3 [49–52]. Esses trabalhos revelaram que os defeitos tipo vacância de Selênio V_{Se} e os defeitos de anti-sítio de Bismuto ($\text{Bi}_{\text{Se}1}$) são energeticamente estáveis. Além disso, foi reportada uma diferença significativa, de cerca de 200 meV, entre o potencial químico medido experimentalmente em amostras naturalmente do tipo- n de $\text{Bi}_2\text{Se}_3(111)$ e os resultados de cálculos teóricos para a superfície estequiométrica de $\text{Bi}_2\text{Se}_3(111)$ [40].

Dessa forma, após a verificação do caráter topológico não trivial do Bi_2Se_3 em sua forma pura, evidenciada na figura 4.8, nosso foco se desloca para a investigação do material com vacâncias de Se, que é a maneira como o Bi_2Se_3 geralmente é encontrado na natureza. Para realizar o estudo desses sistemas de Bi_2Se_3 , adotaremos *slab*'s de 8QLs. Dois pontos são importantes nesta escolha: o primeiro se refere à concentração, já que existe uma relação inversa entre a quantidade de QLs e a concentração de Alumínio para um número fixo de substituições de Al. O segundo visa um custo computacional adequado à nossa realidade de infraestrutura computacional. Por

simplicidade, nesta etapa foram criadas apenas vacâncias de Se na superfície (111) do Bi_2Se_3 . Uma discussão mais detalhada sobre a influência dos defeitos nativos na estrutura eletrônica do Bi_2Se_3 pode ser encontrado na referência [94].

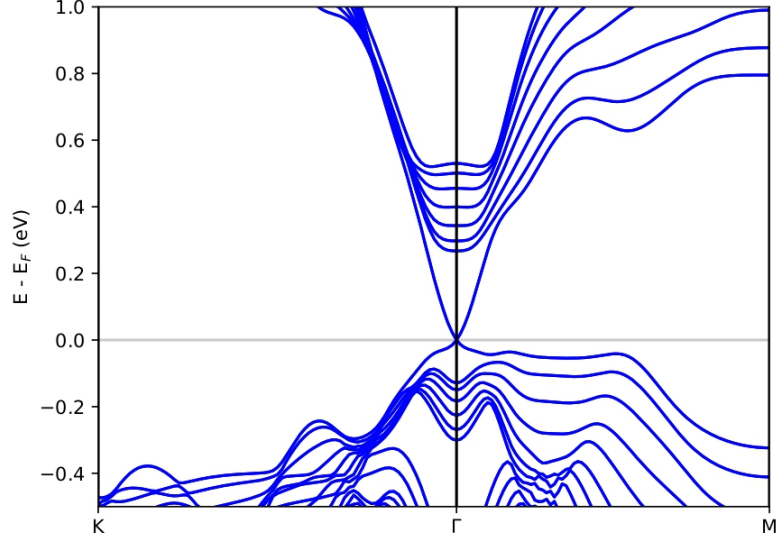


Figura 4.8: Estrutura de bandas do *slab* de 8QL do Bi_2Se_3 puro.

Conforme já observado para o caso de 6QLs de uma superfície pura sem nenhum defeito, é possível notar na Figura 4.8 que os estados topológicos da superfície formam um único cone de Dirac no ponto Γ , implicando na natureza não trivial deste material. Além disso, o nível de Fermi está próximo da banda de valência, mantendo-se, portanto, distante da banda de condução oriunda de estados de *bulk* (~ 300 meV). Por outro lado, a introdução de vacâncias de Se (vide figura 4.9) provoca um levantamento do nível de Fermi, ainda que o mesmo continue fixado no DP, de ~ 200 meV, se aproximando da banda de condução. Este resultado corrobora com os resultados experimentais reportados na literatura revelados pela espectroscopia de fotoemissão com resolução de ângulo (ARPES), de que amostras de Bi_2Se_3 sem dopagem são semicondutores do tipo-*n* [40, 56].

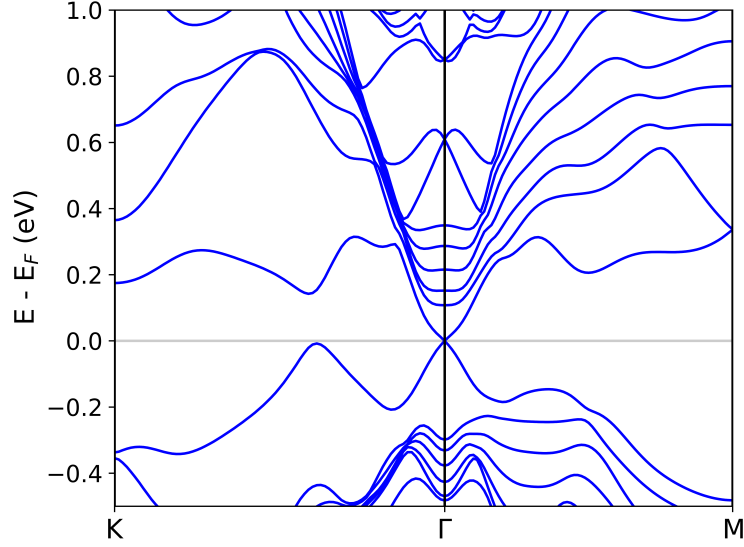


Figura 4.9: Estrutura de bandas do *slab* de 8QL do Bi_2Se_3 com vacâncias.

Como já antecipamos na seção 1.3, a próxima etapa do nosso estudo envolverá a dopagem do sistema com Alumínio (Al). Esta abordagem visa modificar a composição química e as propriedades eletrônicas do Bi_2Se_3 . A dopagem com Al pode oferecer um meio eficaz de ajustar o nível de Fermi e, conseqüentemente, as propriedades de condução do material. A expectativa é que a introdução de Al no Bi_2Se_3 possa atenuar os efeitos das vacâncias de Se e proporcionar uma melhor compreensão de como controlar suas propriedades eletrônicas, reduzindo a dopagem tipo- n no intuito de se alcançar a condução de estados de superfície topologicamente protegidos. Os detalhes do mecanismo de dopagem e suas implicações nas propriedades eletrônicas e topológicas do Bi_2Se_3 serão discutidos adiante.

4.4 O papel da dopagem de Al

Como discutido previamente ao longo deste trabalho, o maior desafio experimental do Bi_2Se_3 é a existência de uma dopagem intrínseca tipo- n devido a alta concentração de vacâncias de selênio. E sabe-se também que a dopagem do material é um método usado para tentar suprimir esse efeito [42, 43, 53, 54]. Nesse sentido, foi realizada a dopagem do sistema com alumínio substituindo bismuto, no intuito de reduzir o comportamento tipo- n e, não somente isso, verificar se as propriedades topológicas eram mantidas. Além disso, nosso principal objetivo consistia na inter-

pretação dos resultados experimentais das medidas ARPES obtidas para amostras $Bi_{1.99}Al_{0.01}Se_3$ (1% Al) [56].

Um dos grandes desafios teóricos enfrentados consiste em trabalhar com concentrações menores de alumínio ($< 2\%$), que implicam diretamente no tamanho da nossa supercélula. Sendo assim, para que fosse possível diminuir a concentração, seria necessário construir uma supercélula com uma quantidade de ~ 100 átomos, acrescido do fato de que é necessário incluir efeito do SOC nos cálculos de estrutura eletrônica, tornando-se, dessa forma, um impeditivo, dado os recursos computacionais disponíveis. Sendo assim, os resultados apresentados neste trabalho referem-se à concentração de 5% de Al.

Ainda que as substituições de Bi por Al pudessem ser realizadas em diversas posições ao longo da estrutura, nosso trabalho focou na busca da interpretação dos efeitos das substituições ocorridas na superfície, conforme ilustrado na Figura 4.10. A motivação para isso, inicialmente, reside no nosso interesse em analisar como as substituições de Al afetam o comportamento dos estados de superfície topologicamente protegidos.

O *slab* foi construído a partir das coordenadas atômicas do *bulk* e, posteriormente, foram efetuados cálculos de relaxação estrutural. Criamos supercélulas $1 \times 1 \times 8$ com superfícies terminadas em Al considerando o caso em que a simetria de inversão espacial é preservada, ou seja, com substituições de Al/Al+vacâncias nas duas superfícies. É importante salientar que estudamos o caso Al+vacâncias no intuito de nos aproximarmos da realidade experimental, ainda que as concentrações estejam superestimadas, conforme discutido no parágrafo anterior.

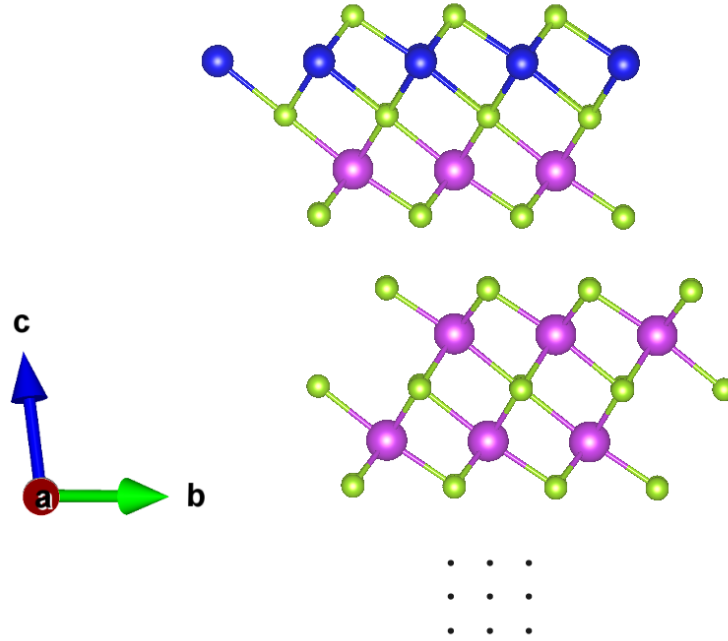


Figura 4.10: Representação esquemática do *slab* de 8QL do Bi_2Se_3 dopado com alumínio, a uma concentração de 5%, onde são mostrados apenas as 2QL's que compõem a superfície de cima. Em azul está representado o átomo de Al, em verde os de Se e em rosa os de Bi.

Primeiramente, focamos nossa atenção aos efeitos das substituições de Al nas propriedades estruturais, em particular no comportamento do parâmetro de rede, cujos valores estão listados na Tabela 4.2. É possível notar pequenas variações em a para os casos aqui estudados, sugerindo que, como era de se esperar, substituições superficiais não são capazes de proporcionar efeitos apreciáveis de estiramento/compressão no material.

Tabela 4.2: Parâmetros de rede dos sistemas puro, com vacâncias, dopado com alumínio e alumínio com vacâncias, para o *slab* de 8QL e as suas respectivas concentrações.

SISTEMAS	Parâmetros de rede a (Å)	Concentração
Puro	$a = 4.17$	-
Dopado com Al	$a = 4.14$	5%
Vacâncias de Se	$a = 4.16$	-
Vacâncias + Al	$a = 4.15$	5%

Daremos, agora, atenção aos efeitos das substituições de Bi por Al nas

propriedades eletrônicas. Na Figura 4.11 é apresentado um compilado das estruturas de bandas de 8QLs para os casos: (a) puro; (b) com vacância de Se; (c) substituição de Al e (d) vacância de Se + Al substitucional. Os casos (a) e (b) são conhecidos e concordam com os resultados encontrados na literatura [38–40], onde se observa a formação de um único Cone de Dirac no ponto Γ . Faremos uma análise mais criteriosa para os casos (c) e (d), que, até o momento da escrita e discussão deste trabalho, correspondem à resultados inéditos relativos ao estudo teórico dos efeitos da dopagem de Al nas propriedades eletrônicas e topológicas do Bi_2Se_3 .

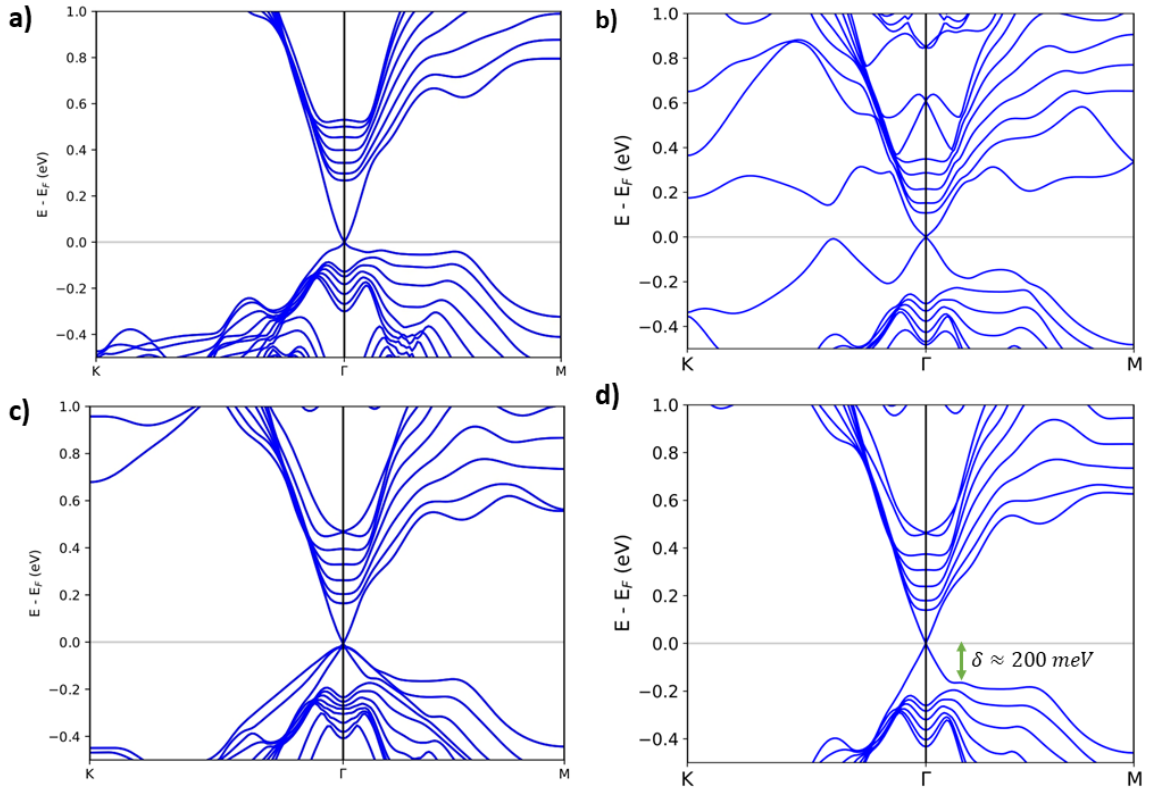


Figura 4.11: Estruturas de bandas dos *slab's* 8QL dos quatro sistemas estudados: a) Bi_2Se_3 puro b) com vacâncias de Se c) dopado com alumínio a uma concentração de 5% d) com vacâncias e dopado com alumínio a uma concentração de 5%

Na Figura 4.11(c), é possível observar que, ao substituir o Alumínio (Al) na superfície do Bi_2Se_3 , os estados metálicos topologicamente protegidos são preservados, indicando que essa substituição não afeta adversamente as propriedades topológicas desse material. Este resultado corrobora com as medidas de ARPES realizadas

por nossos colaboradores experimentais, mostradas na Figura 1.3. Outros efeitos interessantes podem ser notados: (1) houve um deslocamento relativo do nível de Fermi, fixado pelo DP, no sentido de uma aproximação (afastamento) em direção à banda de valência (condução). Esta aproximação à banda de valência, indica um comportamento de dopagem do tipo-*p*, introduzindo buracos (portadores de carga positiva) que aumentam a condutividade. (2) Nota-se, ainda, uma mudança na curvatura da banda no intervalo -150 meV a 0 eV ($\delta \sim 150\text{meV}$), caracterizada por uma dispersão mais parabólica (menos massiva) dos estados de superfície. Esperamos que esse resultado leve a uma maior mobilidade eletrônica nessa faixa de energia, sendo possível inferir, qualitativamente, um aumento na velocidade de Fermi.

Um resultado ainda mais promissor pode ser observado para o caso Al+vacâncias, conforme indicado na Figura 4.11(d). A combinação da substituição de Al com vacâncias de Se superficiais resultou em um maior deslocamento de energia do nível de Fermi, na ordem de aproximadamente $\delta \sim 200\text{meV}$. Proporcionando uma maior amplitude na janela de energia de condução por buracos, o que poderia acarretar na melhoria da eficiência do transporte de carga em dispositivos baseados nesse material. Mais do que isso, observa-se, agora, uma relação de dispersão linear para buracos, um fenômeno que não é notado no Bi_2Se_3 puro. Esta característica é particularmente notável, pois sugere uma maior mobilidade de portadores de carga.

Por fim, comparamos os resultados obtidos para os *slab's* estudados, apresentando-os por meio de uma representação esquemática que alinha seus níveis de Fermi em relação ao vácuo, conforme ilustrado na Figura 4.12. É importante notar que, no caso do sistema VSe+Al, que combina vacâncias de Se com substituição de Al, ocorre um *downshift* do nível de Fermi. Esse deslocamento, em comparação com o sistema VSe, onde o nível de Fermi estava anteriormente fixado na banda de condução (CB), direciona-o em direção à banda de valência (VB). Este movimento reduz o comportamento tipo-*n* intrínseco do material, que é inicialmente causado pela alta concentração de vacâncias de Se. Consequentemente, podemos concluir que os efeitos da substituição de Bi por Al atenuam o comportamento tipo-*n* do Bi_2Se_3 , modificando significativamente suas propriedades eletrônicas.

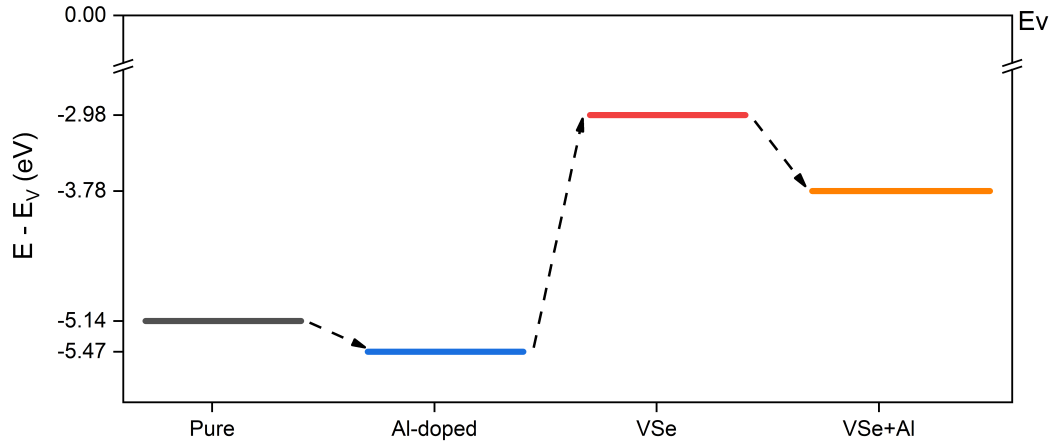


Figura 4.12: Níveis de Fermi alinhados com o vácuo para os diferentes *slab*'s do Bi_2Se_3 : Puro, dopado com alumínio a uma concentração de 5%, com vacâncias de Se e com vacâncias e com alumínio substitucional a uma concentração de 5%, respectivamente.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Nesta dissertação, motivados por medidas experimentais de ARPES de nossos colaboradores, investigamos a influência da dopagem de alumínio nas propriedades eletrônicas e topológicas no cristal Bi_2Se_3 . Com essa finalidade, utilizamos cálculos teóricos performados através da Teoria do Funcional Densidade. Foi possível notar que substituição de Bi por Al de alumínio preserva o caráter topologicamente não trivial do Bi_2Se_3 e consequentemente os estados metálicos topologicamente protegidos (TPSS). Além disso, o Al desempenha um papel de abaixar os níveis das bandas do *bulk* e atua na melhora da dispersão dos estados metálicos, em comparação com as estruturas de bandas dos outros sistemas estudados. Ao comparamos os nossos resultados alinhando seus níveis de Fermi pelo vácuo, nota-se, para o caso do sistema com vacâncias de Se e Al, um *downshift* no nível de Fermi, fixado na banda de condução (CB), trazendo-o em direção a banda de valência (VB), reduzindo o comportamento tipo-*n* intrínseco do material, causado pela alta concentração de vacâncias de selênio.

Os artifícios utilizados para confirmar o caráter topologicamente não trivial do Bi_2Se_3 passaram pelo cálculo do invariante topológico $\mathbb{Z}_2$, além da análise: 1) dos estados de superfície; 2) da composição orbital da inversão de bandas em torno do ponto Γ ; e 3) da estrutura de bandas para um sistema com poucas camadas.

Tendo em vista o caráter promissor dos resultados obtidos até o momento, temos como perspectiva futura:

- Estudar possíveis substituições de Bi por Al em outras posições dentro das QL's, a fim de obter um comportamento tipo-*p* do sistema.

- Calcular a velocidade de Fermi v_F do sistema.
- Estudar a possível polarização espontânea do sistema associada a defeitos de empilhamentos (SF - *Stacking Faults*) e TB (*Twin Boundaries*), que podem ocasionar uma auto-dopagem tipo- n ou tipo- p .

Referências Bibliográficas

- ¹ NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. ISSN 1095-9203.
- ² FERRARI, A. C. et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 7, n. 11, p. 4598–4810, 2015.
- ³ VOGT, P. et al. Silicene: Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 108, p. 155501, 2012.
- ⁴ MAK, K. F. et al. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 105, p. 136805, 2010.
- ⁵ ZHU, F.-f. et al. Epitaxial growth of two-dimensional stanene. *Nature Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 14, n. 10, p. 1020–1025, 2015.
- ⁶ BIANCO, E. et al. Stability and exfoliation of germanane: A germanium graphane analogue. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 7, n. 5, p. 4414–4421, 2013.
- ⁷ LIU, H. et al. Phosphorene: An unexplored 2d semiconductor with a high hole mobility. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 8, n. 4, p. 4033–4041, 2014.
- ⁸ GUPTA, A.; SAKTHIVEL, T.; SEAL, S. Recent development in 2d materials beyond graphene. *Progress in Materials Science*, Elsevier BV, v. 73, p. 44–126, 2015.

- ⁹ LI, L. et al. Black phosphorus field-effect transistors. *Nature Nanotechnology*, Springer Science and Business Media LLC, v. 9, n. 5, p. 372–377, 2014.
- ¹⁰ JARIWALA, D. et al. Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 8, n. 2, p. 1102–1120, 2014.
- ¹¹ BUTLER, S. Z. et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 7, n. 4, p. 2898–2926, 2013.
- ¹² PUMERA, M.; SOFER, Z. 2d monoelemental arsenene, antimonene, and bismuthene: Beyond black phosphorus. *Advanced Materials*, Wiley, v. 29, n. 21, 2017.
- ¹³ MOLINA-MENDOZA, A. J. et al. Franckeite as a naturally occurring van der waals heterostructure. *Nature Communications*, Springer Science and Business Media LLC, v. 8, n. 1, 2017.
- ¹⁴ GARCIA, V. G. et al. Unlocking the potential of nanoribbon-based $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ van-der-waals heterostructure for solar-energy-conversion and optoelectronics applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*, American Chemical Society (ACS), v. 15, n. 47, p. 54786–54796, 2023.
- ¹⁵ NOBEL PRIZE. *The Nobel Prize*. Acessado em 28 de Dezembro de 2022. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/>>.
- ¹⁶ HASAN, M. Z.; KANE, C. L. Colloquium: topological insulators. *Reviews of modern physics*, APS, v. 82, n. 4, p. 3045, 2010.
- ¹⁷ FU, L.; KANE, C. L. Topological insulators with inversion symmetry. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 76, p. 045302, 2007.
- ¹⁸ FU, L.; KANE, C. L.; MELE, E. J. Topological insulators in three dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 98, p. 106803, 2007.
- ¹⁹ 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.*, American Physical Society, v. 45, p. 494–497, 1980.

- ²⁰ RACHEL, S. Interacting topological insulators: a review. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 81, n. 11, p. 116501, 2018.
- ²¹ HE, M.; SUN, H.; HE, Q. L. *Frontiers of Physics*, Springer Science and Business Media LLC, v. 14, n. 4, 2019.
- ²² HALL, E. H. On a new action of the magnet on electric currents. *American Journal of Mathematics*, JSTOR, v. 2, n. 3, p. 287, 1879.
- ²³ LAUGHLIN, R. B. Quantized hall conductivity in two dimensions. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 23, p. 5632–5633, 1981.
- ²⁴ THOULESS, D. J. et al. Quantized hall conductance in a two-dimensional periodic potential. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 49, p. 405–408, 1982.
- ²⁵ HALDANE, F. D. M. Model for a quantum hall effect without landau levels: Condensed-matter realization of the "parity anomaly". *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 61, p. 2015–2018, 1988.
- ²⁶ KANE, C. L.; MELE, E. J. Quantum spin hall effect in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 95, p. 226801, 2005.
- ²⁷ BERNEVIG, B. A.; HUGHES, T. L.; ZHANG, S.-C. Quantum spin hall effect and topological phase transition in hgte quantum wells. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 314, n. 5806, p. 1757–1761, 2006.
- ²⁸ KONIG, M. et al. Quantum spin hall insulator state in hgte quantum wells. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 318, n. 5851, p. 766–770, 2007.
- ²⁹ KÖNIG, M. et al. The quantum spin hall effect: Theory and experiment. *Journal of the Physical Society of Japan*, Physical Society of Japan, v. 77, n. 3, p. 031007, 2008.
- ³⁰ SHAHIL, K. M. F. et al. Micro-raman spectroscopy of mechanically exfoliated few-quintuple layers of Bi₂Te₃, Bi₂Se₃, and Sb₂Te₃ materials. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 111, n. 5, 2012.

- ³¹ AMBROSI, A. et al. Exfoliation of layered topological insulators Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 via electrochemistry. *ACS nano*, ACS Publications, v. 10, n. 12, p. 11442–11448, 2016.
- ³² KADEL, K. et al. Synthesis and thermoelectric properties of Bi_2Se_3 nanostructures. *Nanoscale Res Lett*, Springer, v. 6, p. 1–7, 2011.
- ³³ ANDZANE, J. et al. Catalyst-free vapour–solid technique for deposition of Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 nanowires/nanobelts with topological insulator properties. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 38, p. 15935–15944, 2015.
- ³⁴ HARPENESS, R.; GEDANKEN, A. Microwave-assisted synthesis of nanosized Bi_2Se_3 . *New Journal of Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 27, n. 8, p. 1191–1193, 2003.
- ³⁵ AHMED, R. et al. Synthesis and material properties of Bi_2Se_3 nanostructures deposited by silar. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 122, n. 22, p. 12052–12060, 2018.
- ³⁶ CUNHA, A. et al. An improved analyzer for measuring in-situ gas pressure in sealed quartz tube, and absolute and differential temperatures in heat treatments up to high temperatures. *Journal of Instrumentation*, IOP Publishing, v. 16, n. 07, p. P07054, 2021.
- ³⁷ LANG, M. et al. Revelation of topological surface states in Bi_2Se_3 thin films by in situ al passivation. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 6, n. 1, p. 295–302, dez. 2011.
- ³⁸ ZHANG, W. et al. First-principles studies of the three-dimensional strong topological insulators Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 and Sb_2Te_3 . *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 12, n. 6, p. 065013, 2010.
- ³⁹ ZHANG, H. et al. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single dirac cone on the surface. *Nature Physics*, Springer Science and Business Media LLC, v. 5, n. 6, p. 438–442, 2009.

- ⁴⁰ XIA, Y. et al. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single dirac cone on the surface. *Nature Physics*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 6, p. 398–402, 2009. ISSN 1745-2473.
- ⁴¹ HSIEH, D. et al. A tunable topological insulator in the spin helical dirac transport regime. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 460, n. 7259, p. 1101–1105, 2009.
- ⁴² MOON, J. et al. Solution to the hole-doping problem and tunable quantum hall effect in Bi₂Se₃ thin films. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 18, n. 2, p. 820–826, 2018.
- ⁴³ ABDALLA, L. B. et al. Topological insulator Bi₂Se₃(111) surface doped with transition metals: An ab initio investigation. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 88, p. 045312, 2013.
- ⁴⁴ KUMAR, R. et al. Topological Bi₂Se₃/n-gan hybrid structure for enhanced and self-powered uv photodetectors. *ACS Applied Electronic Materials*, American Chemical Society (ACS), v. 5, n. 7, p. 3981–3992, 2023.
- ⁴⁵ CORBAE, P. et al. Observation of spin-momentum locked surface states in amorphous Bi₂Se₃. *Nature Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 22, n. 2, p. 200–206, 2023.
- ⁴⁶ HOR, Y. S. et al. *p*-type Bi₂Se₃ for topological insulator and low-temperature thermoelectric applications. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 79, p. 195208, 2009.
- ⁴⁷ ZHAO, T. et al. Topological insulator bi₂se₃ heterojunction with a low dark current for midwave infrared photodetection. *ACS Photonics*, American Chemical Society (ACS), v. 11, n. 6, p. 2450–2458, 2024.
- ⁴⁸ SUN, J. et al. Near-infrared photothermal performance of a metal–organic framework-based composite. *Dalton Transactions*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 50, n. 47, p. 17499–17505, 2021. ISSN 1477-9234.
- ⁴⁹ URAZHDIN, S. et al. Scanning tunneling microscopy of defect states in the semiconductor Bi₂Se₃. *Physical Review B*, APS, v. 66, n. 16, p. 161306, 2002.

- ⁵⁰ URAZHDIN, S. et al. Surface effects in layered semiconductors Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 . *Physical Review B*, APS, v. 69, n. 8, p. 085313, 2004.
- ⁵¹ WEST, D. et al. Native defects in second-generation topological insulators: Effect of spin-orbit interaction on Bi_2Se_3 . *Physical Review B*, APS, v. 86, n. 12, p. 121201, 2012.
- ⁵² HOR, Y. et al. p -type Bi_2Se_3 for topological insulator and low-temperature thermoelectric applications. *Physical Review B*, APS, v. 79, n. 19, p. 195208, 2009.
- ⁵³ PTOK, A.; KAPCIA, K. J.; CIECHAN, A. Electronic properties of Bi_2Se_3 doped by 3d transition metal (mn, fe, co, or ni) ions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 33, n. 6, p. 065501, 2020.
- ⁵⁴ ZHANG, Y. et al. Doping effects of sb and pb in epitaxial topological insulator Bi_2Se_3 thin films: An in situ angle-resolved photoemission spectroscopy study. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 97, n. 19, 2010.
- ⁵⁵ MOON, J. et al. Solution to the hole-doping problem and tunable quantum hall effect in Bi_2Se_3 thin films. *Nano letters*, ACS Publications, v. 18, n. 2, p. 820–826, 2018.
- ⁵⁶ CEVOLANI, M. B. *SÍNTESE DO ISOLANTE TOPOLÓGICO Bi_2Se_3 UTILIZANDO O ANALISADOR ISOCÓRICO TBDTA*. Tese, 2022.
- ⁵⁷ GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.
- ⁵⁸ BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. (German) [toward a quantum theory of molecules]. *Annalen der Physik*, v. 84, n. 20, p. 457–484, 1927.
- ⁵⁹ HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Math. Proc. Camb. Phil. Soci.*, v. 24, 1, p. 89–110, 1928.

- ⁶⁰ HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, 1964.
- ⁶¹ POPLE, J. A.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B. G. Kohn—sham density-functional theory within a finite basis set. *Chemical Physics Letters*, v. 199, p. 557–560, 1992.
- ⁶² KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, 1965.
- ⁶³ MARTIN, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2004.
- ⁶⁴ BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994.
- ⁶⁵ KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, v. 59, n. 3, p. 1758, 1999.
- ⁶⁶ KOHN, W.; SHAM, L. J. Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 137, p. A1697–A1705, 1965.
- ⁶⁷ PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 23, p. 5048–5079, 1981.
- ⁶⁸ CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 45, p. 566–569, 1980.
- ⁶⁹ PERDEW, J.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. "generalized gradient approximation made simple.". *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 3865–3868, 1996.
- ⁷⁰ BATISTA, N. N. *Estudo Teórico de Transições de Fase Topológica na Franqueita: Uma heteroestrutura de van der Waals de Formação Natural*. Dissertação, 2021.
- ⁷¹ DIRAC, P. A. M. The quantum theory of the electron. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, The Royal Society, v. 117, n. 778, p. 610–624, 1928.

- ⁷² GREINER, W. Relativistic quantum mechanics. Springer, v. 1, p. 424, 2000.
- ⁷³ BOHR, N. Über die serienspektren der elemente. *Zeitschrift für Physik*, Springer Science and Business Media LLC, v. 2, n. 5, p. 423–469, 1920.
- ⁷⁴ KLEIN, O. Elektrodynamik und wellenmechanik vom standpunkt des korrespondenzprinzips. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, Springer Science and Business Media LLC, v. 41, n. 6–7, p. 407–442, 1927.
- ⁷⁵ CEVOLANI, M. B. *Propriedades eletrônicas dos isolantes topológicos*. Tese, 2015.
- ⁷⁶ BERRY, M. Quantal phase factors accompanying adiabatic changes. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 392, p. 45–57, 1984.
- ⁷⁷ VANDERBILT, D. *Berry phases in electronic structure theory: electric polarization, orbital magnetization and topological insulators*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2018.
- ⁷⁸ CHERN, S.-S. A simple intrinsic proof of the gauss-bonnet formula for closed riemannian manifolds. *Annals of Mathematics*, Annals of Mathematics, v. 45, n. 4, p. 747–752, 1944.
- ⁷⁹ SCHNYDER, A. P. et al. Classification of topological insulators and superconductors in three spatial dimensions. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 78, p. 195125, 2008.
- ⁸⁰ KANE, C. L.; MELE, E. J. Z_2 topological order and the quantum spin hall effect. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 95, p. 146802, 2005.
- ⁸¹ FU, L.; KANE, C. L. Time reversal polarization and a Z_2 adiabatic spin pump. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 74, p. 195312, 2006.
- ⁸² QI, X.-L.; HUGHES, T. L.; ZHANG, S.-C. Topological field theory of time-reversal invariant insulators. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 78, p. 195424, 2008.
- ⁸³ FUKUI, T.; HATSUGAI, Y. Quantum spin hall effect in three dimensional materials: Lattice computation of z_2 topological invariants and its application to bi and

sb. *Journal of the Physical Society of Japan*, Physical Society of Japan, v. 76, n. 5, p. 053702, 2007.

⁸⁴ ROY, R. Z_2 classification of quantum spin hall systems: An approach using time-reversal invariance. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 79, p. 195321, 2009.

⁸⁵ FUKUI, T.; FUJIWARA, T.; HATSUGAI, Y. Topological meaning of Z_2 numbers in time reversal invariant systems. *Journal of the Physical Society of Japan*, Physical Society of Japan, v. 77, n. 12, p. 123705, 2008.

⁸⁶ SOLUYANOV, A. A.; VANDERBILT, D. Computing topological invariants without inversion symmetry. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 83, n. 23, 2011. ISSN 1550-235X.

⁸⁷ TAHERINEJAD, M.; GARRITY, K. F.; VANDERBILT, D. Wannier center sheets in topological insulators. *Physical Review B*, APS, v. 89, n. 11, p. 115102, 2014.

⁸⁸ JAIN, A. et al. Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, AIP Publishing, v. 1, n. 1, 2013.

⁸⁹ NAKAJIMA, S. The crystal structure of $bi_2te_{3-x}se_x$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 24, n. 3, p. 479–485, 1963.

⁹⁰ MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 13, p. 5188–5192, 1976.

⁹¹ GRIMME, S. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006.

⁹² MOOSER, E.; PEARSON, W. B. New semiconducting compounds. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 101, p. 492–493, 1956.

⁹³ BLACK, J. et al. Electrical and optical properties of some m2vbn3vib semiconductors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier BV, v. 2, n. 3, p. 240–251, 1957.

- ⁹⁴ WANG, S.; ZHANG, P. Native point defects in Bi₂Se₃: A first-principles study. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 384, n. 14, p. 126281, 2020.
- ⁹⁵ COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOE, F. Quantum mechanics, volume 2. *Quantum Mechanics*, v. 2, p. 626, 1986.

Apêndice A

Acoplamento Spin Órbita

Para que ocorra o acoplamento quântico entre o spin e o momento angular orbital, devemos ter $j_1 = l$, $j_2 = s = \frac{1}{2}$ com $m_1 = m_l$ e $m_2 = m_s = \pm \frac{1}{2}$. Na base de momento angular total, isso resulta em $j = l \pm \frac{1}{2}$ para $l > 0$ [95]. Então, para cada valor de l pode-se obter dois valores possíveis para j . Com isso, o pseudopotencial reformulado é dado por:

$$V_{ps}^l \propto \sum_{ilm} |\chi_m^{j=l+\frac{1}{2}}\rangle \tilde{V}_{ps}^{l+\frac{1}{2}}(|\vec{r} - \vec{R}_i|) \langle \chi_m^{j=l+\frac{1}{2}}| + |\chi_{m'}^{j=l-\frac{1}{2}}\rangle \tilde{V}_{ps}^{l-\frac{1}{2}}(|\vec{r} - \vec{R}_i|) \langle \chi_{m'}^{j=l-\frac{1}{2}}|. \quad (\text{A.1})$$

Esta equação está descrita na base de momento angular total. Entretanto, podemos expressa-la na base de harmônicos esféricos com spin, na qual nosso pseudopotencial se encontra [75]. Para isso, utilizamos os coeficientes de Clebsch-Gordan, resultando na equação:

$$V_{ps}^l \left(l + \frac{1}{2} \right) \propto \sum_{ilm} \sum_{l'm'} \sum_{l''m''} \langle l', m' | \chi_m^{j=l+\frac{1}{2}} \rangle |l', m'\rangle \tilde{V}_{ps}^{l+\frac{1}{2}}(|\vec{r} - \vec{R}_i|) \langle l'', m'' | \chi_m^{j=l+\frac{1}{2}} |l'', m''\rangle. \quad (\text{A.2})$$

Os estados $|\chi_m^j\rangle$ também são representados como $|j_1 j_2, j m\rangle$. Agora, $|l, m\rangle$ incluindo spin pode ser escrito como $|l, m_l\rangle \otimes |s, m_s\rangle = |j_1 j_2, m_l m_s\rangle$. Como ambas as bases são autovalores de J_1 e J_2 , vamos omitir os índices j_1 e j_2 . Observa-se que $m_l = m \pm \frac{1}{2}$ e $m_s = \frac{1}{2}$. A matriz de transformação entre as bases é dada por:

$$\begin{pmatrix} |\chi_m^{j=l+\frac{1}{2}}\rangle \\ |\chi_m^{j=l-\frac{1}{2}}\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}} & \sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}} \\ -\sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}} & \sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |m_l = m + \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}\rangle \\ |m_l = m - \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}\rangle \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

Substituindo em $V_{ps}^l \propto \sum_{ilm} |Y_{lm}\rangle \tilde{V}_{ps}^l(|\vec{r} - \vec{R}_i|) \langle Y_{lm}|$, obtemos:

$$\begin{aligned}
V_{ps}^l &\propto \sum_{ilm} |m_l, m_s\rangle \left(\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1} + \frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1} \right) \tilde{V}_{ps}^{l+\frac{1}{2}}(|\vec{r} - \vec{R}_i|) \langle m_l, m_s|, \\
&+ \sum_{ilm} |m_l, m_s\rangle \left(\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1} + \frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1} \right) \tilde{V}_{ps}^{l-\frac{1}{2}}(|\vec{r} - \vec{R}_i|) \langle m_l, m_s|, \\
&= \sum_{ilm} \frac{2l+1}{2l+1} \tilde{V}_{ps}^{l+\frac{1}{2}}(|\vec{r} - \vec{R}_i|) |m_l, m_s\rangle \langle m_l, m_s| + \frac{2l+1}{2l+1} \tilde{V}_{ps}^{l-\frac{1}{2}}(|\vec{r} - \vec{R}_i|) |m_l, m_s\rangle \langle m_l, m_s|.
\end{aligned} \tag{A.4}$$

Considerando que na base $|j_1 j_2, m_l m_s\rangle$, J^2 , L^2 e S^2 são observáveis, temos que $\vec{L} \cdot \vec{S} = J^2 - L^2 - S^2$ também é observável. Assim, podemos escrever:

$$\begin{aligned}
(2l+1) |m_l = m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle &= (l+1 + 2\vec{L} \cdot \vec{S}) |m_l = m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\
(2l+1) |m_l = m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle &= (l - 2\vec{L} \cdot \vec{S}) |m_l = m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle
\end{aligned} \tag{A.5}$$

E, finalmente, o pseudopotencial resultante é:

$$V_{ps}^{ion} = V_{sc} + V_{SO} = \sum_{ilm} \left[V_{sc}^l(|\vec{r} - \vec{R}_i|) I_\sigma + V_{SO}^l(|\vec{r} - \vec{R}_i|) \right] |l, m\rangle \langle l, m|, \tag{A.6}$$

em que I_σ é o operador identidade no espaço de spin. A partir das equações abaixo

$$\begin{aligned}
V_{SO}^l(r) &= \frac{2}{2l+1} \left[V_{ps}^{j=l+\frac{1}{2}} - V_{ps}^{j=l-\frac{1}{2}} \right], \\
V_{sc}^l(r) &= \frac{1}{2l+1} \left[(l+1) V_{ps}^{j=l+\frac{1}{2}} + l V_{ps}^{j=l-\frac{1}{2}} \right],
\end{aligned} \tag{A.7}$$

o hamiltoniano é dado por:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}^{sc} + \hat{V}^{SO} + \hat{V}^H + \hat{V}^{xc}. \tag{A.8}$$

Temos, respectivamente, da esquerda pra direita: a energia cinética, o escalar relativístico, a interação spin-órbita, o potencial de Hartree e o potencial de troca e correlação.