

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ROGÉRIO SAMPAIO STUBS

ANÁLISE COMPUTACIONAL DE ISOLANTES TOPOLÓGICOS

JANDAIA DO SUL

2018

ROGÉRIO SAMPAIO STUBS

ANÁLISE COMPUTACIONAL DE ISOLANTES TOPOLÓGICOS

Monografia apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Licenciado em Computação, curso de Licenciatura em Computação, Câmpus Avançado em Jandaia do Sul da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Prusch Züge  
Coorientador: Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa

JANDAIA DO SUL  
2018

Stubs, Rogério Sampaio

S932a Análise computacional de isolantes topológicos / Rogério Sampaio  
Stubs. Jandaia do Sul: 2018.  
58 p.: il.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Prusch Züge.  
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal  
do Paraná. Campus Jandaia do Sul. Curso de Graduação em Licenciatura  
em Computação.

1. Materiais Isolantes. 2. Circuitos elétricos – Análise. 3. Simulação –  
Computadores digitais. 4. Monografia. I. Züge, Alexandre Prusch. orient.  
II. Título. III. Universidade Federal do Paraná.

CDD: 620.195



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PARECER N° 004/2018/2018/UFPR/R/JA/CCLC  
PROCESSO N° 23075.067356/2018-92  
INTERESSADO: UFPR/R/JA/CCLC - COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM COMPUTAÇÃO - JANDAIA

### TERMO DE APROVAÇÃO DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Título: Análise Computacional de Isolantes Topológicos

Autor: Rogério Sampaio Stubs

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para a obtenção do grau no curso de Licenciatura em Ciência da Computação, aprovado pela seguinte banca examinadora.

- Alexandre Prusch Züge
- Ana Cláudia Nogueira Mulati
- Carlos Roberto Beleti Junior
- José Eduardo Padilha de Sousa

Jandaia do Sul, 21 de novembro de 2018



Documento assinado eletronicamente por **ALEXANDRE PRUSCH ZUGE, COORDENADOR DO CURSO DE LICENCIATURA EM COMPUTAÇÃO**, em 21/11/2018, às 18:41, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **CARLOS ROBERTO BELETI JUNIOR, PROFESSOR 3 GRAU**, em 23/11/2018, às 10:33, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **JOSE EDUARDO PADILHA DE SOUSA, VICE DIRETOR DO CAMPUS JANDAIA DO SUL**, em 05/12/2018, às 10:18, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **ANA CLAUDIA NOGUEIRA MULATI, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 05/12/2018, às 13:05, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



A autenticidade do documento pode ser conferida [aqui](#) informando o código verificador **1416587** e o código CRC **5A8FA255**.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Hamilton e Lenira, pelo amor, incentivo e apoio incondicional. À minha irmã, Rosane, pelo carinho e compreensão.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Alexandre Prusch Züge pelos conselhos que levarei para a vida.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa pelas horas de atenção.

A todos os professores que contribuíram direta ou indiretamente com minha formação.

Aos meus amigos, por aguentarem os meus surtos e devaneios.

## RESUMO

O desenvolvimento da Ciência de Materiais se associa ao desenvolvimento de toda a tecnologia. O conhecimento e domínio dos nanomateriais limita ou possibilita outros tipos de desenvolvimentos. A recente descoberta de materiais 2D ofereceu uma nova abordagem para antigas tecnologias. Neste trabalho, foi realizado um estudo sobre isolantes topológicos, uma nova classe de nanomateriais, no qual a característica mais conhecida é a possibilidade de condução de corrente ao longo de sua superfície, mas não em seu interior. Entretanto, é um desafio real tratar a estrutura eletrônica de sólidos, devido ao número de elétrons no material ser imenso. Para solucionar este problema, foram utilizados métodos de simulação computacional, por meio da Teoria do Funcional da Densidade, para determinar as propriedades estruturais e eletrônicas de tais sistemas compostos. Com tais resultados, foi gerado um entendimento a nível fundamental das propriedades dos sistemas, que pode servir de guia para futuros trabalhos experimentais e desenvolvimento de dispositivos.

**Palavras-chaves:** Isolantes Topológicos, Computação aplicada, Teoria do Funcional da Densidade.

## ABSTRACT

In general, the development of the Materials Science is associated with the development of technology in a broad sense. The knowledge and domain of the materials either limits or allows other types of development. The recent discovery of 2D materials offered a new approach to old technologies. In this work, we propose the study of Topological Insulators, a new class of materials, of which the best known characteristic is the possibility of conducting the current along its surface, but not inside. However, it is a real challenge to deal with the solids' electronic structure, due to the massive number of electrons in the material. To solve that problem, we could use methods of computational simulation, through calculation of first principles, in order to determine the structural and electronic properties of such composed systems. With the results, we can understand in a fundamental way the properties of the systems, as well as provide a guide for future experiments and development of devices.

**Key-words:** Topological Insulators, Applied Computer Science, Density Functional Theory.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- FIGURA 1 – Comparação dos estados de borda em sistemas que apresentam o efeito QH e QSH. (a) Na parte superior são esquematizados os possíveis sentidos de movimento de um elétron em um canal unidimensional sem considerar o spin. Na parte inferior é esquematizado o comportamento dos estados de borda presentes no efeito QH, as setas indicam a direção de propagação da corrente de carga. (b) Na parte superior são esquematizadas os possíveis sentidos de movimento de um elétron em um canal unidimensional considerando o spin. Na parte inferior é esquematizado o comportamento dos estados de borda no efeito QSH, as setas indicam o sentido de propagação da corrente de spin sendo as linhas em vermelho o spin Up e as linhas em azul o spin Down. . . . . 22
- FIGURA 2 – Formação do QSH a partir de duas copias do estado QH. Em (a) e (b) se apresentam duas amostras QH com campos magnéticos aplicados em sentidos opostos, de forma que existem uma amostra QH para cada componente de spin. A interseção deste sistemas fornece um sistema com dos canais de condução com correntes de spin diferente se propagando em sentidos opostos. De modo que as duas copias do QH resultam em um sistema com as características do efeito QSH como apresentado em (c). . . . . 23
- FIGURA 3 – Estrutura de bandas do HgTe e CdTe. (a) Estrutura de bandas do HgTe e CdTe identificando a simetria dos orbitais. (b) Estrutura de bandas para o HgTe e CdTe, projetadas os orbitais s (azul) e p (vermelho). As bandas apresentadas em (b) são cálculos de Stanislav Chadov et al. (2012). . . . . 25

FIGURA 4	– (a) Representação esquemática da rede hexagonal do sistema binário do grupo IV PbX ( $X = \text{C, Si, Ge and Sn}$ ); Painel esquerdo: vista lateral do sistema não passivado com flúor (cima) e passivado (baixo)); Painel direito: Vista de cima mostrando a célula unitária do sistema definida pelos vetores de rede $a_{1,2}$ . (b) Espectro de fônons para o material PbC sem o flúor. (c) Evolução da constante de rede para o sistema não passivado e passivado com flúor. Figura adaptada de Padilha et al. (2016a).	27
FIGURA 5	– Estrutura de bandas projetada nos orbitais para o material PbC: (a) sem SOC; (b) com SOC. Em cada figura são apresentados os estados $s$ , $p_x + p_y$ e $p_z$ . Figura adaptada de Padilha et al. (2016a).	28
FIGURA 6	– Estrutura de bandas para os materiais PbX. (a-e) sem acoplamento spin-órbita. (f-h) com acoplamento spin-órbita. Figura adaptada de Padilha et al. (2016a).	28
FIGURA 7	– Estrutura de bandas para os materiais PbX-F. (a-e) sem acoplamento spin-órbita. (f-h) com acoplamento spin-órbita. Figura adaptada de Padilha et al. (2016a).	29
FIGURA 8	– Estrutura de bandas projetada nos orbitais para o material PbC-F: (a) sem SOC; (b) com SOC. Em cada figura são apresentados os estados $s$ , $p_x + p_y$ e $p_z$ . Figura adaptada de Padilha et al. (2016a).	30
FIGURA 9	– (a) Estrutura de bandas para o PbC-F ao redor do nível de Fermi. $\Delta_{ng}^\Gamma$ representa o gap não trivial do material e $\Delta_g$ o gap indireto. (b) Evolução do gap de energia em função da composição X. (c) Estrutura de bandas para uma nanofita, mostrando a polarização de spin de cada banda. (d) Função de onda para um ponto $k$ perto do ponto $\Gamma$ , para cada ponto representado na figura c. Figura adaptada de Padilha et al. (2016a).	31
FIGURA 10	– Representação esquemática das estruturas cristalinas consideradas neste trabalho. (a) Vista lateral e (b) Visto de cima da heteroestrutura SrTe(111)/PbX na superfície (111) terminada em Te, onde $X=\text{C, Si, Ge, Sn, Pb}$ . A célula unitária do problema é definida pelos vetores $\mathbf{a}_{1,2}$ . Figura adaptada de (PADILHA et al., 2016a).	46

FIGURA 11 – Estrutura de bandas para o sistema PbX-H depositado sobre o substrato de BaSe, com a face de contato do lado do elemento Pb para: (a) PbC; (b) PbSi; (c) PbGe; (d) PbSn. O nível de Fermi do sistema foi colocado no zero da escala. A banda de valência está na cor azul e a banda de condução está na cor vermelha e as bandas do substrato em preto. Fonte: Autor (2018) . . . . .	48
FIGURA 12 – Estrutura de bandas para o sistema PbX-F depositado sobre o substrato de BaSe, com a face de contato do lado do elemento Pb para: (a) PbC; (b) PbSi; (c) PbGe; (d) PbSn. O nível de Fermi do sistema foi colocado no zero da escala. A banda de valência está na cor azul e a banda de condução está na cor vermelha. Fonte: Autor (2018) . . . . .	49
FIGURA 13 – Estrutura de bandas para o sistema PbX-F depositado sobre o substrato de BaSe, com a face de contato do lado do elemento Pb para: (a) PbC; (b) PbSi; (c) PbGe; (d) PbSn. O nível de Fermi do sistema foi colocado no zero da escala. A banda de valência está na cor azul e a banda de condução está na cor vermelha e as bandas do substrato em preto e as bandas do substrato em preto. Fonte: Autor (2018) . . . . .	50
FIGURA 14 – Estrutura de bandas para o sistema PbX-F depositado sobre o substrato de BaSe, com a face de contato do lado do elemento Pb para: (a) PbC; (b) PbSi; (c) PbGe; (d) PbSn. O nível de Fermi do sistema foi colocado no zero da escala. A banda de valência está na cor azul e a banda de condução está na cor vermelha e as bandas do substrato em preto. Fonte: Autor (2018) . . . . .	50
FIGURA 15 – Estrutura de bandas para o sistema PbX-F com o acoplamento SOC, depositado sobre o substrato de BaSe, com a face de contato do lado do elemento Pb para: (a) PbC; (b) PbSi; (c) PbGe; (d) PbSn. O nível de Fermi do sistema foi colocado no zero da escala. A banda de valência está na cor azul e a banda de condução está na cor vermelha e as bandas do substrato em preto. Fonte: Autor (2018) . . . . .	51

FIGURA 16 – Estrutura de bandas para o sistema PbX-H com o acoplamento SOC, depositado sobre o substrato de BaSe, com a face de contato do lado do elemento Pb para: (a) PbC; (b) PbSi; (c) PbGe; (d) PbSn. O nível de Fermi do sistema foi colocado no zero da escala. A banda de valência está na cor azul e a banda de condução está na cor vermelha e as bandas do substrato em preto. Fonte: Autor (2018) . . . . .	52
FIGURA 17 – Estrutura de bandas para o sistema PbX-H com o acoplamento SOC depositado sobre o substrato de BaSe, com a face de contato do lado do elemento Pb para: (a) PbC; (b) PbSi; (c) PbGe; (d) PbSn. O nível de Fermi do sistema foi colocado no zero da escala. A banda de valência está na cor azul e a banda de condução está na cor vermelha e as bandas do substrato em preto. Fonte: Autor (2018) . . . . .	52
FIGURA 18 – Estrutura de bandas para o sistema PbX-F com o acoplamento SOC depositado sobre o substrato de BaSe, com a face de contato do lado do elemento Pb para: (a) PbC; (b) PbSi; (c) PbGe; (d) PbSn. O nível de Fermi do sistema foi colocado no zero da escala. A banda de valência está na cor azul e a banda de condução está na cor vermelha e as bandas do substrato em preto. Fonte: Autor (2018) . . . . .	53
FIGURA 19 – Estrutura de bandas projetada nos orbitais para o material PbSn-H depositada sobre o substrato de SrTe(111): (a) sem SOC; (b) com SOC. Em cada figura são apresentados os estados $s$ , $p_x + p_y$ e $p_z$ . Fonte: Autor (2018) . . . . .	54

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Análise estrutural do substrato SrTe(111).As distâncias d e h estão representadas na figura 10. Fonte: Autor (2018) . . . . .	47
TABELA 2 – Análise estrutural do substrato BaSe(111). As distâncias d e h estão representadas na figura 10. Fonte: Autor (2018) . . . . .	47

## LISTA DE ABREVIATURAS E DE SIGLAS

**DFT** Density functional theory

**DM** Density matrix

**MPI** Message Passing Interface

**QH** Quantum Hall effect

**QHA** Quantum Hall anomalous

**QSH** Quantum spin Hall

**QSHI** Quantum Spin Hall insulator

**SHE** Spin Hall effect

**SOC** Spin-orbit coupling

**TI** Topological insulator

**TR** Time reversal

**VASP** Vienna Ab Initio Simulation Package

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
1.1	OBJETIVO GERAL	17
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
<b>2</b>	<b>ISOLANTES TOPOLÓGICOS 2D E O EFEITO HALL QUÂN- TICO DE SPIN</b>	<b>19</b>
2.1	EFEITO HALL QUÂNTICO	19
2.2	EFEITO HALL QUÂNTICO DE SPIN	21
2.3	ISOLANTES TOPOLÓGICOS BIDIMENSIONAIS PbX-F (X=C, Si, Ge, Te).	25
<b>3</b>	<b>TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE</b>	<b>33</b>
3.1	FORMULAÇÃO DO PROBLEMA	34
3.2	TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN	34
3.3	EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM	35
3.4	APROXIMAÇÃO LOCAL DA DENSIDADE – LDA	38
3.5	APROXIMAÇÃO GENERALIZADA DO GRADIENTE – GGA	38
3.6	PROCEDIMENTO DE CÁLCULOS	39
<b>4</b>	<b>SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL</b>	<b>41</b>
4.1	COMPUTAÇÃO PARALELA	41
4.2	VASP	42
4.3	DESTAQUES E FUNCIONALIDADES DO SOFTWARE VASP	43
4.3.1	Relaxamento estrutural	45
4.3.2	Matriz de densidade	45
4.3.3	Cálculo das bandas	45
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>46</b>
5.1	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	46
5.2	PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E TOPOLÓGICAS	48
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>55</b>

**REFERÊNCIAS** ..... 56

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a Computação colabora com diversas áreas do conhecimento, incluindo a Física. Em contrapartida, a Computação se beneficia do desenvolvimento tecnológico gerado pela Física, e a mesma desfruta da grande capacidade de processamento e armazenamento para desenvolvimento de novas pesquisas. Um exemplo disto pode ser visto na Física de Materiais, onde os computadores exercem papel fundamental para análise, proposição, e estudo a nível fundamental de novos nanomateriais.

A busca por novos materiais em escala microscópica e nanoscópica é um assunto muito importante atualmente da área de Física dos Materiais. Nestas escalas, as suas propriedades são completamente diferentes das apresentadas em dimensão macroscópica. Desta forma, é fundamental o completo entendimento das propriedades dos materiais, para aplicações nas mais diversas áreas, como nanotecnologia, optoeletrônica, spintrônica, armazenamento quântico, computação quântica, entre outros. Entre os diversos materiais de interesse tecnológico, destacam-se os isolantes topológicos (TI – *topological insulator*). A sua característica mais conhecida é possuir um *bulk* (região interna do material) isolante, e uma superfície metálica, onde os estados metálicos são protegidos por simetria de reversão temporal (efeito puramente quântico), que impede o retroespalhamento. Esta proteção diminui, assim, a resistência elétrica do sistema de forma drástica, o que resulta em uma economia de energia (MÜCHLER et al., 2012). Dentro do universo dos isolantes topológicos, em resumo, existem os isolantes topológicos 3D, cujos estados metálicos estão na superfície do material, e os isolantes topológicos 2D, que possuem os estados metálicos ao longo de sua borda, sendo comumente chamados de *Quantum Spin Hall Insulators* (QSHI). Em ambos os casos, o seu interior (*bulk*) apresenta comportamento isolante.

Os QSHI foram originalmente propostos baseados no grafeno (KANE; MELE, 2005). Entretanto, como o grafeno apresenta um baixo acoplamento spin-órbita (SOC – *spin-orbit coupling*), a sua realização experimental fica impraticável. Um ponto importante que vale ressaltar sobre o grafeno é que, além de possuir diversas propriedades que podem ser utilizadas nas mais variadas aplicações em nanoeletrônica e optoeletrônica, ele foi responsável pelo desenvolvimento de toda uma área de pesquisa, que é a dos materiais bidimensionais. Inclusive, o grafeno é responsável por diversas propostas de materiais 2D que apresentam um forte SOC.

A sua baixa dimensionalidade e a alta razão entre área da superfície e a sua espessura, além de todas as outras propriedades apresentadas por esses materiais, por vezes consideradas surpreendentes, fazem dos sistemas bidimensionais grandes candidatos para aplicação em nanodispositivos. Um problema fundamental que surge com a miniaturização e o aumento da integração de diversos componentes em um único sistema integrado é a alta dissipação de calor devido aos diversos contatos metálicos existentes. Para resolver esse problema é necessário a utilização de sistemas que apresentem baixa resistência elétrica, e este papel pode ser feito pelos isolantes topológicos 2D.

São exploradas também outras aplicações, como em dispositivos de baixo consumo de energia, na spintrônica, termoeletrônicos e em Computação Quântica (QI; ZHANG, 2011). As possíveis aplicações práticas dos isolantes topológicos são tópicos importantes de estudo, mas a simples compreensão das propriedades fundamentais de tais materiais, tanto em seus aspectos teóricos quanto práticos, representa uma nova fronteira para a ciência em um âmbito multidisciplinar.

Recentemente, foi proposto por Padilha et al. (2016a) uma nova classe de materiais 2D baseados em elementos do grupo IV da tabela periódica, com a fórmula  $PbX$  ( $X=C, Si, Ge, Sn$ ), que apresentam o efeito Hall quântico de spin, e também um gap de energia do bulk grande. Tais sistemas apresentam um recorde no valor do gap de energia, sendo considerados como uma das possíveis promessas para a utilização de tais sistemas em dispositivos. Entretanto, quando sintetizados e integrados em dispositivos, tais materiais deverão ser depositados/crescidos sobre algum tipo de substrato; em outras palavras, o material nunca fica flutuando. Desta forma, o entendimento das propriedades estruturais, eletrônicas e topológicas de tais sistemas em contato com substratos é muito importante. Tal entendimento é foco do presente trabalho.

Este texto está organizado como segue. No capítulo 2, será apresentada uma revisão teórica sobre a evolução dos efeitos topológicos em materiais, indo do efeito Hall até o efeito Hall quântico de spin e seus desdobramentos nos isolantes topológicos. Ainda no mesmo capítulo, é apresentada uma breve revisão das propriedades topológicas dos materiais 2D do grupo IV que serão objetos deste estudo. No capítulo 3, são descritos os métodos de primeiros princípios que foram utilizados para as simulações computacionais dos materiais. O capítulo 4 é dedicado às implementações e aos *softwares* utilizados neste trabalho. No capítulo 5, são apresentados os resultados das propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas 2D do grupo IV depositados sobre substratos isolantes de SrTe e

BaSe, bem como as suas propriedades topológicas. Finalmente, o capítulo 6 apresenta as conclusões deste trabalho.

Diversos termos em inglês são recorrentes durante o texto, e, assim, não serão grafados em itálico a partir deste ponto para evitar uma possível distração no leitor. Os termos que não serão marcadas são as seguintes: spin, gap, band gap, bulk, quantum spin hall insulators. O neologismo “spintrônica” também não receberá grafia especial, assim como outras palavras que incluem “spin”.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo investigar as propriedades estruturais e eletrônicas de novos materiais, utilizando técnicas de computação aplicada, com a finalidade de contribuir para o desenvolvimento de novas tecnologias.

O principal interesse são os isolantes topológicos bidimensionais do grupo IV, compostos de PbX (X=C, Si, Ge, Sn), passivados com hidrogênio e flúor, depositados sobre substratos isolantes de SrTe e BaSe. Tais materiais apresentam um gap de energia do bulk que é grande o suficiente para o funcionamento de tais dispositivos à temperatura ambiente.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são os seguintes:

- Estudar metodologias empregadas nas simulações computacionais baseadas na teoria do funcional da densidade (DFT – *density functional theory*).
- Aplicar a implementação do Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP), incluindo a versão de execução paralelizadas, para simulações baseadas em DFT.
- Investigar as propriedades estruturais dos sistemas PbX (X=C, Si, Ge, Sn) depositadas sobre substratos de SrTe e BaSe.
- Investigar as propriedades eletrônicas dos sistemas PbX (X=C, Si, Ge, Sn), determinando a suas estruturas de bandas, alinhamento dos níveis de energia e valores dos gaps de energia.

- Determinar características topológicas de tais sistemas, incluindo o tipo de alinhamento gerado por cada substrato.

## 2 ISOLANTES TOPOLÓGICOS 2D E O EFEITO HALL QUÂNTICO DE SPIN

Um tema recorrente na Física é a classificação dos distintos estados da matéria: sólido, líquido e gás. Dentro da Física a classificação das distintas fases da matéria podem ser entendidas e classificadas usando as teorias de Landau para transições de fase, que caracteriza os estados em termos de quebras espontâneas de simetria. Conseqüentemente, na física da matéria condensada, uma das formas de estudar as fases estáveis da matéria sólida é classificando-as de acordo com os grupos espaciais de simetria.

Na teoria de Ginzburg-Landau uma fase estável da matéria é caracterizada por um parâmetro de ordem local (LANDAU; LIFSHITZ, 1980). Nas fases desordenadas o parâmetro de ordem local é nulo enquanto que as fases ordenadas, além de ser caracterizadas por parâmetros de ordem diferentes de zero, distinguem-se pela forma em que este transforma-se sob operações de simetria. Entretanto, o experimento de Klitzing, Dorda e Pepper (1980), evidenciou a existência de uma fase estável da matéria que não pode ser caracterizada por um parâmetro de ordem local, esta fase denominou-se efeito Hall quântico (QH – *quantum Hall effect*).

### 2.1 EFEITO HALL QUÂNTICO

O estudo do efeito Hall quântico levou a um paradigma de classificação diferente, com base na noção de ordem topológica (THOULESS et al., 1982). O efeito QH é observado quando um gás de elétrons bidimensional (2DEG) está sob a ação de um campo magnético forte perpendicular ao plano que o contém, provocando que os elétrons se desloquem através de órbitas circulares denominadas órbitas ciclotrônicas. O raio destas órbitas torna-se menor com o aumento do campo magnético. Para campos magnéticos muito fortes, os elétrons do bulk do material formam órbitas ciclotrônicas pequenas e fechadas. E os elétrons próximos da borda podem traçar extensas órbitas abertas pulando ao longo da borda. A baixas temperaturas, a área das órbitas fechadas no bulk torna-se quantizada, e os elétrons no bulk do material ficam localizados, transformando-se em um isolante. ocasionalmente, os orbitais dos elétrons na borda formam canais unidimensionais de condução, onde cada canal apresenta uma condutância de  $e^2/\hbar$ , desta forma a condutância está quantizada em termos do número de canais. Por outra parte, a condutância transversal

$\sigma_{xy}$  está quantizada em inteiros múltiplos de  $e^2/\hbar$ .

O bulk de um estado QH não quebra nenhuma simetria além da simetria de inversão temporal, a qual não está caracterizada por um parâmetro de ordem local. No entanto, os estados QH com diferentes valores de condutância Hall correspondem a estados quânticos que não podem estar conectados adiabaticamente uns com os outros sem fechar um gap espectral. Além do mais, a quantização da condutância Hall existe inclusive em amostras desordenadas onde se espera que o efeito da aleatoriedade da desordem destrua o fenômeno de quantização. A falta da descrição de um parâmetro de ordem local para o bulk de um QH na teoria de Ginzburg-Landau assim como a existência de estados de borda robustos à desordem podem ser entendidos como características definidas de um outro estado topológico da matéria. Um estado topológico da matéria é isolante no bulk com estados metálicos na borda que são perturbativamente robustos à desordem. Ao invés de ser caracterizado por um parâmetro de ordem local, o bulk está caracterizado por um invariante topológico que no caso de um estado QH é um inteiro chamado número de Chern, dado pela expressão

$$C = \frac{1}{2\pi} \sum_n \int_{BZ} d^2k \Omega_n,$$

onde  $\Omega_n$  é a curvatura de Berry no espaço dos momentos para a banda  $n$ . (THOULESS et al., 1982; CHANG; NIU, 1996; YAO et al., 2004).

O número de Chern é um invariante topológico do bulk isolante relacionado ao número de estados metálicos estáveis na borda do sistema. No estado QH inteiro, o número de Chern é igual ao número de estados metálicos estáveis na borda e também ao valor da condutância Hall quantizada em unidades de  $e^2/\hbar$ . Neste sentido os estados da borda estariam protegidos pela topologia do bulk do material o qual é responsável por alguns tipos de fracionamento (quebra de simetria espacial) na borda. Mais precisamente, os graus de liberdade do elétron estariam separados espacialmente em bordas opostas. Usualmente um elétron em um canal unidimensional pode-se movimentar nos dois sentidos. Porém, na borda de uma amostra QH os elétrons movimentam-se em um único sentido o qual depende do sinal do campo magnético. Portanto, os canais da borda de QH são denominados quirais. O retroespalhamento na borda é suprimido devido à incapacidade do elétron para reverter sua direção de movimento e conseqüentemente os canais da borda evadem completamente a localização de Anderson.

Os estados QH foram considerados os únicos estados topológicos observáveis

experimentalmente. Não obstante a pesquisa da existência de outros estados topológicos que não precisam de campo magnético externo permitiu a predição teórica (BERNEVIG; HUGHES; ZHANG, 2006a) e posterior descoberta experimental (KÖNIG et al., 2007) em poços quânticos de HgTe do efeito Hall quântico de spin (QSH – *quantum spin Hall*). Este novo estado topológico da matéria apresenta algumas similaridades e diferenças fundamentais com os estados QH (MACIEJKO; HUGHES; ZHANG, 2011).

## 2.2 EFEITO HALL QUÂNTICO DE SPIN

O efeito Hall de carga leva de forma natural ao efeito QH. Assim, a descoberta experimental do efeito Hall de Spin (SHE – *Spin Hall effect*) (CHANG; NIU, 1996) induzido pelo SOC em semicondutores dopados levou a criação da hipótese de que existe um análogo quântico deste efeito. Em Kane e Mele (2005), é previsto teoricamente que o grafeno apresenta o denominado efeito Hall Quântico de Spin. A proposta foi matematicamente motivada pelo trabalho de Haldane (2004) no chamado efeito Hall quântico anômalo (QHA – *Quantum Hall anomalous*) em grafeno. No entanto, devido à pequena interação spin-órbita intrínseca do carbono não tem sido possível observar estados QSH no sistema proposto por Kane e Mele (2005).

No efeito SHE cria-se um fluxo de corrente transversal de spin, por exemplo na direção  $x$  quando é aplicado um campo elétrico na direção  $y$ . Em contraste com o efeito Hall, o qual quebra a simetria de reversão temporal (TR – *time reversal*) devido ao campo magnético aplicado, o efeito SHE não quebra a simetria de TR. O papel do campo magnético no efeito QH é adotado pelo acoplamento spin-órbita da estrutura de bandas no efeito QSH.

Para entender a formação de estados topológicos no efeito QSH é necessário compreender por que o QSH é um estado topológico da matéria e qual é o mecanismo de quantização neste efeito. A teorização dos estados QSH inicia-se com a análise da presença de estados metálicos estáveis robustos à desordem na borda e à comparação com o efeito QH de carga. Dessa forma, deve-se partir da fenomenologia dos estados QH. Estes últimos comportam-se como um isolante no bulk mas suportam estados metálicos na borda robustos à desordem. Os estados de gap nulo são tais que os elétrons podem se propagar em uma única direção de uma borda dada. Comparado com um sistema unidimensional de elétrons, sem considerar o spin, representado na parte superior da Figura 1(a), a borda

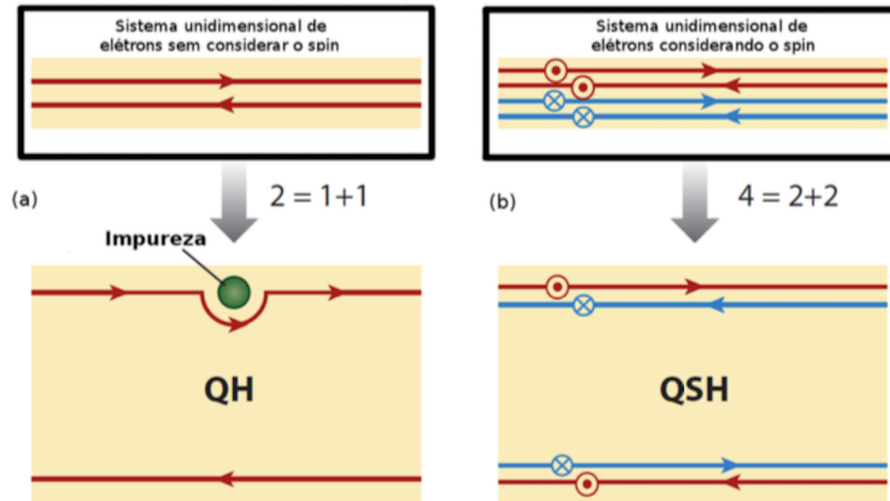


FIGURA 1 – Comparação dos estados de borda em sistemas que apresentam o efeito QH e QSH. (a) Na parte superior são esquematizados os possíveis sentidos de movimento de um elétron em um canal unidimensional sem considerar o spin. Na parte inferior é esquematizado o comportamento dos estados de borda presentes no efeito QH, as setas indicam a direção de propagação da corrente de carga. (b) Na parte superior são esquematizadas os possíveis sentidos de movimento de um elétron em um canal unidimensional considerando o spin. Na parte inferior é esquematizado o comportamento dos estados de borda no efeito QSH, as setas indicam o sentido de propagação da corrente de spin sendo as linhas em vermelho o spin Up e as linhas em azul o spin Down.

superior dos sistemas QH contém só a metade dos graus de liberdade, como esquematizado na parte inferior da Figura 1(a). O sistema QH por conseguinte, pode-se comparar com uma via livre onde os elétrons que se deslocam em direções opostas têm que dirigir em diferentes pistas. Esta separação espacial resulta em canais quirais que podem ser ilustrados pela equação “ $2=1+1$ ”, onde cada 1 corresponde a uma quiralidade diferente. Esta regra do tráfego quiral é efetiva, particularmente em suprimir o retroespalhamento de elétrons. Como os elétrons sempre se deslocam na mesma direção estão forçados a evitar impurezas e deste modo são livres de retroespalhamento, como representado na Figura 1(a).

Por outro lado, o estado QSH poderia ser entendido como duas cópias do estado QH como ilustrado na Figura 2, uma para cada spin, ou seja, a estrutura do estado da borda do estado QSH pode ser descrita de forma pictórica pela superposição de duas cópias do estado de borda QH, com quiralidade oposta para cada spin. Comparado com um sistema unidimensional onde se considera o spin, representado na parte superior da Figura 1(b), a borda superior do sistema QSH contém só a metade de graus de liberdade e o estado resultante da borda é denominado helicoidal já que o spin está correlacionado com a direção de propagação como é representado na parte inferior da Figura 1(b). Este novo

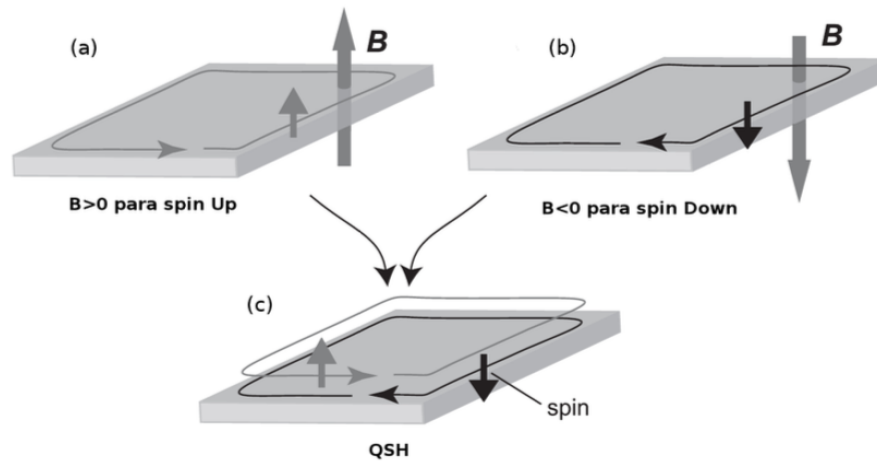


FIGURA 2 – Formação do QSH a partir de duas cópias do estado QH. Em (a) e (b) se apresentam duas amostras QH com campos magnéticos aplicados em sentidos opostos, de forma que existem uma amostra QH para cada componente de spin. A interseção deste sistemas fornece um sistema com dois canais de condução com correntes de spin diferente se propagando em sentidos opostos. De modo que as duas cópias do QH resultam em um sistema com as características do efeito QSH como apresentado em (c).

padrão de separação espacial pode ser ilustrado simbolicamente pela equação " $4=2+2$ ", onde cada 2 corresponde a diferente helicidade. Portanto, os elétrons podem viajar para a frente e para trás na mesma borda com somente uma componente de spin em cada sentido do movimento, o que será a nova regra e que elimina o retroespalhamento. Para retroespalhar um elétron é necessário modificar a orientação do spin, o qual requer a quebra da simetria TR. Desta forma, se a simetria TR é preservada, elimina-se completamente o retroespalhamento, este mecanismo de proteção é denominado topológico. Por exemplo, dado que impurezas não magnéticas preservam a simetria de TR, uma amostra QSH com estas impurezas apresenta estados topológicos livres de retroespalhamento.

Por causa do estado QSH estar caracterizado pela presença de estados de bulk isolantes e estados de fronteira metálicos robustos à desordem (na presença de simetria TR), o estado QSH é certamente um novo estado topológico da matéria. Não obstante, já que no estado QSH a condutância Hall é nula, o número Chern ou TKNN, o qual corresponde ao valor da condutância Hall em unidades de  $e^2/h$  não pode proporcionar uma classificação adequada para esta nova fase topológica da matéria. Esta questão tem sido abordada dentro da teoria de bandas topológicas e a teoria de campos descritas por Qi, Hughes e Zhang (2008). Encontrou-se que o invariante topológico apropriado e avaliado no grupo  $Z_2$  o qual contém só dois elementos, 0 ou 1, com 1 correspondendo ao isolante topológico não trivial, ou seja, um QSH, e 0 correspondendo ao isolante trivial com estados

de borda não robustos. Fisicamente, o invariante  $Z_2$  conta o número de estados metálicos estáveis na borda.

A procura de sistemas com estados metálicos protegidos topologicamente pela simetria de TR, tem-se convertido em um importante foco de pesquisa na física da matéria condensada na área de isolantes topológicos bidimensionais. A primeira observação experimental de estados QSH foi classificada pela revista Science como sendo um dos 10 trabalhos mais importantes do ano 2007 na física da matéria condensada. Esta comprovação experimental do efeito Hall quântico de spin parte do estudo de uma heteroestrutura formada por CdTe/HgTe/CdTe. Os autores foram motivados pela predição teórica de estados QSH em poços quânticos de semicondutores com inversão de banda induzida pelo SOC (BERNEVIG; HUGHES; ZHANG, 2006b) tal como o HgTe (KANE; MELE, 2005; FU; KANE, 2007). Para entender a particular estrutura de bandas do HgTe, que permite a formação deste fenômeno, é necessário o entendimento da estrutura eletrônica e inversão de banda deste sistema. Este efeito da inversão de bandas em semicondutores, é um dos indicativos mais fortes da presença do efeito QSH em materiais, bem como a sua classificação como um isolante topológico bidimensional.

Em Groves, Brown e Pidgeon (1967), é mostrada a existência de um fenômeno no HgTe denominado inversão de banda. Os materiais que apresentam este particular comportamento têm sido classificados como “sistemas de banda invertida ou gap de energia negativo”. Nos semicondutores, usualmente o mínimo da banda de condução com caráter s situa-se acima do máximo da banda de valência com caráter p, separados por um gap de energia positivo definido como  $E_0 = E(s)E(p)$  (Os estados s e p também podem ser denominados de  $\Gamma_6$  e  $\Gamma_8$ ). Entretanto, o sistema HgTe fornece um valor negativo de  $E_0$ , ou seja, os estados s e p estão invertidos em energia. Tal comportamento ocorre devido ao forte SOC. O mecanismo de inversão de banda não é trivial, porém nos semicondutores com um forte SOC pode-se entender este mecanismo fenomenologicamente. Nas bandas que possuem unicamente contribuições dos orbitais s tal como  $\Gamma_6$  no HgTe, os efeitos de SOC são nulos devido a simetria do orbital, onde dessa forma o efeito do SOC não perturba esses estados. Porém, o SOC perturba as bandas com caráter p, corrigindo a energia desses estados, e assim, invertendo a sua posição em relação aos estados s na estrutura de bandas.

A inversão de banda ocasionada pelo SOC, no caso particular do HgTe gera um gap SOC  $\Delta_0$  maior que o gap de energia  $E_0$ . Assim as bandas s ficam entre as bandas p, separadas pelo gap de SOC. Este comportamento não é observado na maior parte

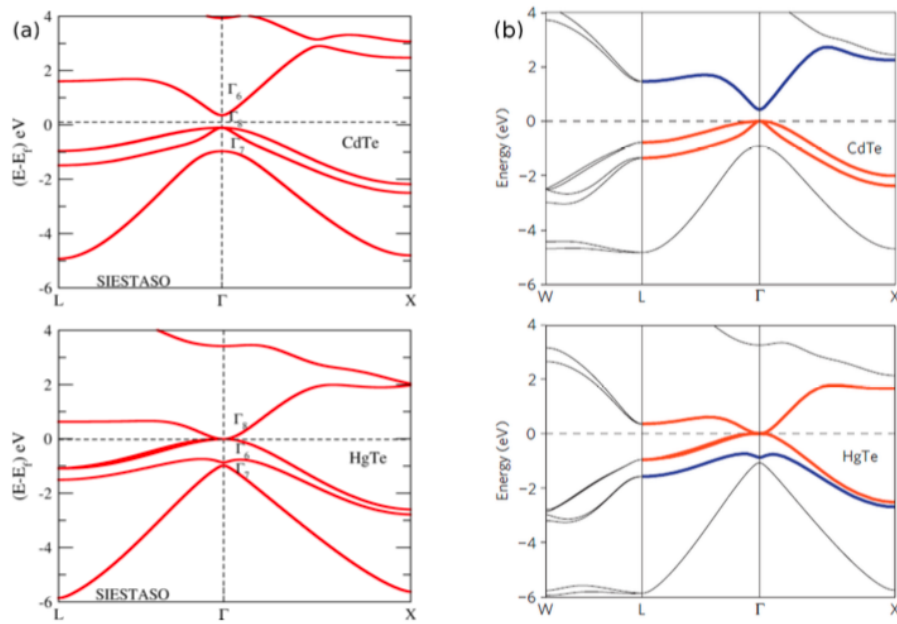


FIGURA 3 – Estrutura de bandas do HgTe e CdTe. (a) Estrutura de bandas do HgTe e CdTe identificando a simetria dos orbitais. (b) Estrutura de bandas para o HgTe e CdTe, projetadas os orbitais s (azul) e p (vermelho). As bandas apresentadas em (b) são cálculos de Stanislav Chadov et al. (2012).

dos outros semicondutores. Dessa forma, a procura por semicondutores que apresentem gaps de energia negativos, ou bandas invertidas, é uma estratégia muito poderosa para encontrar novos isolantes topológicos bidimensionais. Esta inversão de bandas é ilustrado na Figura 3(a).

O estado QSH foi previsto em vários materiais (BERNEVIG; HUGHES; ZHANG, 2006b). Embora experimentos conseguiram observar esta fase topológica em poços quânticos de HgTe (KANE; MELE, 2005), a atividade experimental em relação ao efeito QSH permaneceu limitada pelas dificuldades práticas associadas às estruturas baseadas neste material. Entretanto, tem-se descoberto diversos outros sistemas que apresentam esse efeito de inversão de bandas, e podem ser tratados de maneira mais simplificada do ponto de vista experimental. Neste trabalho, iremos focar nos sistemas 2D que apresentam o efeito Hall quântico de spin. Um exemplo deles, são os materiais 2D compostos de elementos do grupo IV,  $PbX$  ( $X=C, Si, Ge, Sn$ ), propostos recentemente por Padilha et al. (2016a).

### 2.3 ISOLANTES TOPOLÓGICOS BIDIMENSIONAIS $PbX-F$ ( $X=C, Si, Ge, Te$ ).

Os isolantes topológicos, como já mencionado, tem sido o assunto de diversos estudos, não somente com foco nas suas aplicações, mas também do ponto de vista da

pesquisa fundamental dos efeitos inerentes a tais sistemas. 2D TI são caracterizados pela presença de um gap de energia não trivial no bulk, e também pela presença de estados de borda topologicamente protegidos, quando estes sistemas são conectados com isolantes triviais, como o vácuo (HASAN; KANE, 2010). Tais estados topologicamente protegidos são compostos de canais de condução metálicos unidimensionais (1D), com vetores de onda paralelos às bordas do sistema, sendo protegidos por simetria de reversão temporal. Dessa forma, processos de retroespalhamento são completamente proibidos, e assim promovendo correntes eletrônicas sem dissipação.

Um ano após a sua síntese, o grafeno (NOVOSELOV et al., 2004) foi a primeira proposta teórica de material a apresentar o efeito Hall quântico de spin, sendo o primeiro isolante topológico 2D (KANE; MELE, 2005). Entretanto, devido ao fraco SOC dos átomos de carbono, a observação da fase topológica no grafeno é praticamente impossível do ponto de vista experimental (MIN et al., 2006; YAO et al., 2007).

Com a mesma simetria que o grafeno, outras monocamadas formadas por elementos do grupo IV foram propostas recentemente, e as investigações apontaram que redes hexagonais de silício ou germânio (siliceno e germaneno) também apresentam uma fase topológica, devido à abertura de um gap de energia no cone de Dirac, mediada pela interação SOC (LIU; JIANG; YAO, 2011). Outros estudos indicam que essa fase topológica pode ser também sintonizada por um campo elétrico externo (EZAWA, 2012). O siliceno apresenta um forte apelo tecnológico e, de fato, foi sintetizado com sucesso em superfícies sólidas. Com a funcionalização de tais sistemas com hidrogênio, saturando as ligações pendentes do silício (germânio), formando o silicano (germanano), o gap topológico é suprimido, transformando tais sistemas em isolantes triviais (BIANCO et al., 2013).

O aparecimento de um gap de energia não trivial em um TI, é governado por uma sinergia adequada entre o campo cristalino e o SOC do material. Um gap de energia grande é altamente desejável, uma vez que permite operações à temperatura ambiente. Assim, simulações de primeiros princípios desempenham um papel importante na busca e entendimento por tais materiais, pois elas apresentam um limite mínimo para o gap de energia dos sistemas, bem como fornecer informações sobre as propriedades estruturais e de estabilidade de tais sistemas.

Outros estudos teóricos sugerem uma transição de fase não-trivial sobre tensão mecânica em uma monocamada de germaneno funcionalizado (SI et al., 2014). Da mesma forma, isso ocorre em compostos de grupo V como o Sb (ZHAO; ZHANG; LI, 2015).

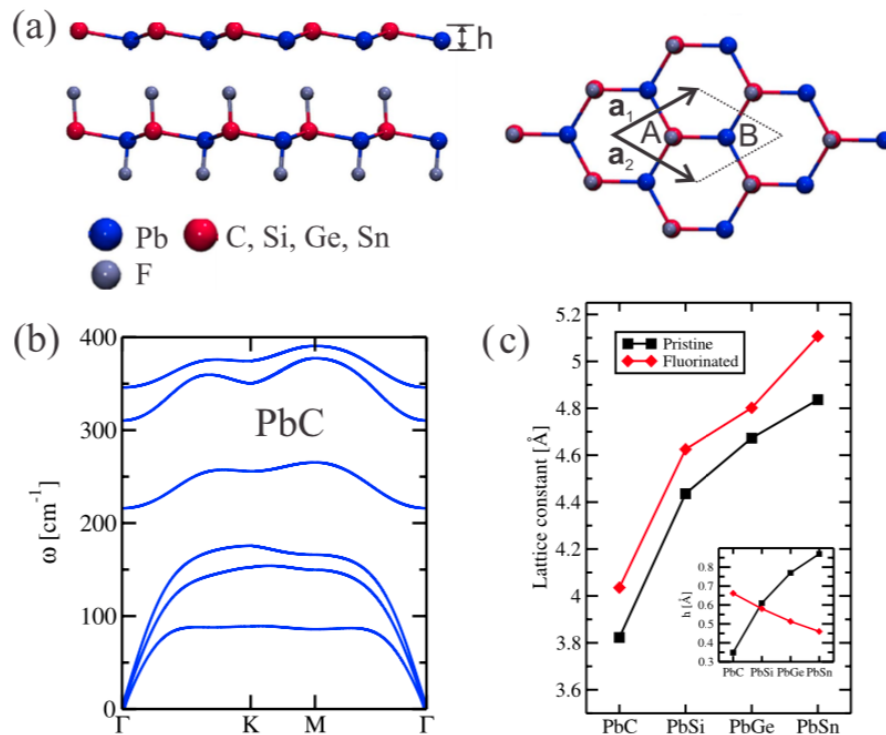


FIGURA 4 – (a) Representação esquemática da rede hexagonal do sistema binário do grupo IV  $PbX$  ( $X = C, Si, Ge$  and  $Sn$ ); Painel esquerdo: vista lateral do sistema não passivado com flúor (cima) e passivado (baixo); Painel direito: Vista de cima mostrando a célula unitária do sistema definida pelos vetores de rede  $a_{1,2}$ . (b) Espectro de fônons para o material  $PbC$  sem o flúor. (c) Evolução da constante de rede para o sistema não passivado e passivado com flúor. Figura adaptada de [Padilha et al. \(2016a\)](#).

Além das transições topológicas mediadas por interações externas, como tensão mecânica e campo elétrico, combinações dos elementos com um elevado SOC, como o Tl, Bi, Pb, podem apresentar as características topológicas não triviais, sem a necessidade de nenhum agente externo, como no caso do TlBi ([CRISOSTOMO et al., 2015](#)), e mais recentemente os compostos binários do grupo IV,  $PbX$  ( $X=C, Si, Ge, Sn$ ) ([PADILHA et al., 2016a](#)).

A estrutura de  $PbX$  é composta por uma rede hexagonal, com átomos de Pb e X em diferentes planos no painel superior da Figura 4(a). Tais sistemas são mecanicamente estáveis, conforme evidenciado pelo espectro de fônons sem frequências negativas mostrado na Figura 4(b), para o sistema  $PbC$ . As estruturas de  $PbX$  apresentam um caráter semimetálico, com a presença de estados parcialmente ocupados próximos aos pontos  $\Gamma$  e K, conforme mostrado na Figura 6. Tais estados semipreenchidos são compostos principalmente por orbitais  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ , conforme mostrado na estrutura de bandas projetadas na Figura 5(a). A inclusão das interações de SOC (Figura 6(e-h)) induz uma quebra de degenerescência, nos estados, porém o caráter semimetálico dos sistemas são

mantidos. Isso mostra que tais sistemas não podem apresentar características topológicas, mesmo apresentando uma inversão de bandas  $s$  e  $p$ , conforme observado na Figura 5.

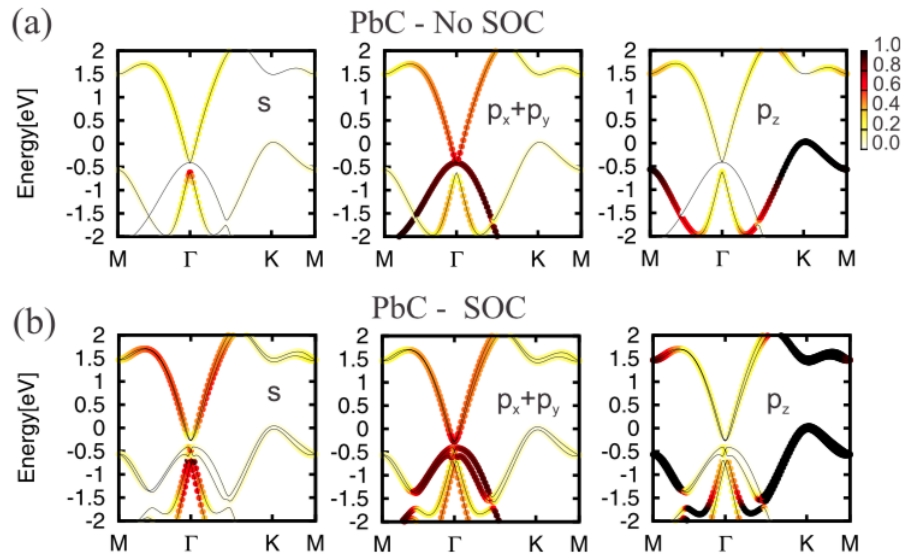


FIGURA 5 – Estrutura de bandas projetada nos orbitais para o material PbC: (a) sem SOC; (b) com SOC. Em cada figura são apresentados os estados  $s$ ,  $p_x + p_y$  e  $p_z$ . Figura adaptada de Padilha et al. (2016a).

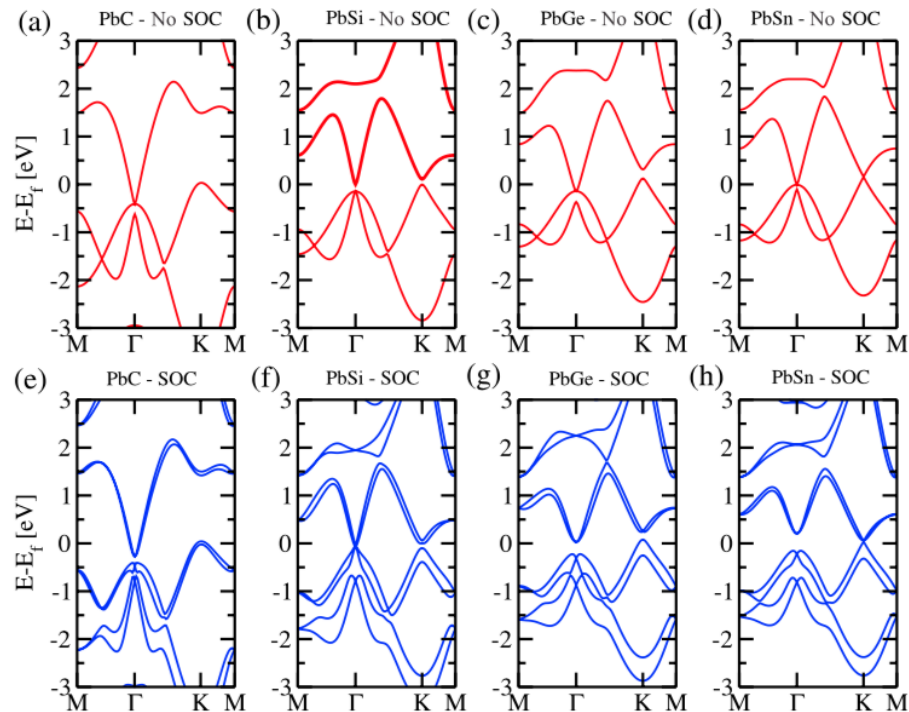


FIGURA 6 – Estrutura de bandas para os materiais PbX. (a-e) sem acoplamento spin-órbita. (f-h) com acoplamento spin-órbita. Figura adaptada de Padilha et al. (2016a).

O problema da metalicidade do sistema PbX, pode ser contornado através da passivação dos orbitais  $p_z$  que estão parcialmente ocupados na estrutura eletrônica. A

passivação de tais estados com flúor (F), criando a estrutura PbX-F, é mostrada no painel inferior da Figura 4(a). A adsorção de átomos de flúor no PbX criando o PbX-F é um processo exotérmico, criando um sistema com um ganho de energia de aproximadamente 1.5 eV. Além disso, os parâmetros de rede dos sistemas aumentam, seguindo a sequência do aumento do raio covalente do elemento X, como mostrado na Figura 4(c).

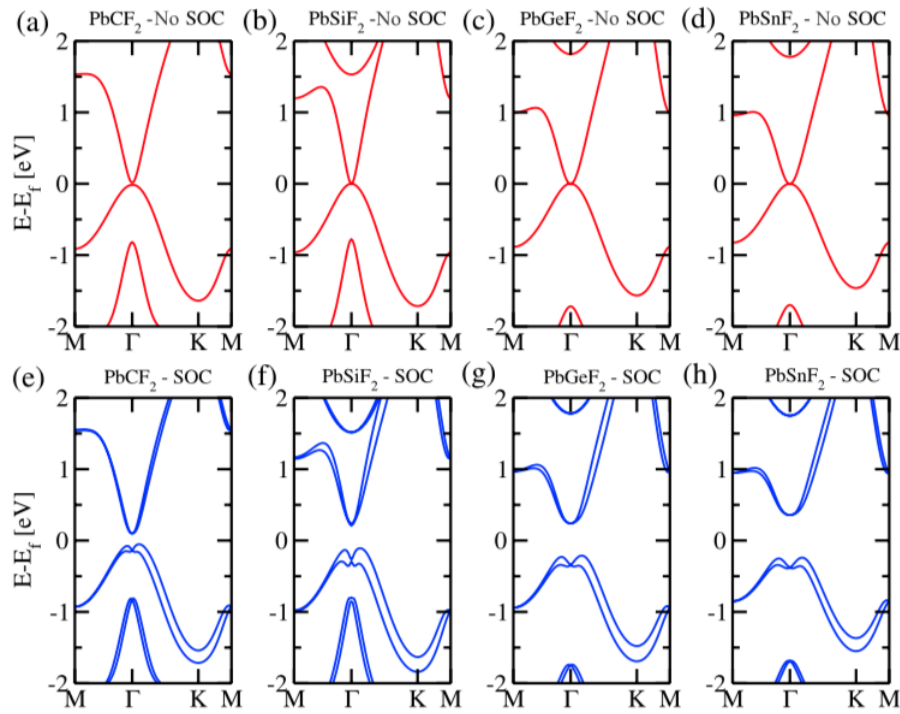


FIGURA 7 – Estrutura de bandas para os materiais PbX-F. (a-e) sem acoplamento spin-órbita. (f-h) com acoplamento spin-órbita. Figura adaptada de [Padilha et al. \(2016a\)](#).

O efeito da passivação das ligações pendentes com átomos de flúor apresenta um papel fundamental na estrutura de bandas do PbX, como mostrado na Figura 7(a-d). As bandas metálicas perto do ponto K são eliminadas. Sem a presença da interação SOC, o sistema continua sendo um metal, com a estrutura de bandas invertidas, porém a banda de valência e condução, se tocam em somente um ponto na zona de Brillouin (ponto  $\Gamma$ ). Similarmente aos sistemas PbX não-passivados, aqueles estados parcialmente ocupados são compostos agora somente. Quando a interação SOC é incluída, os sistemas apresentam um gap de energia, como é observado na Figura 7(e-h). Dessa forma, todas as características de um isolante topológico 2D são observadas, ou seja, o sistema apresenta um gap de energia, com uma estrutura de bandas invertida, com os orbitais  $s$  localizando-se abaixo dos orbitais  $p$ , como é observado na Figura 8. Um ponto importante que vale a pena destacar, é que a passivação (parcial) das ligações pendentes desses sistemas 2D pode ser feita com a sua adsorção em superfícies sólidas adequadas.

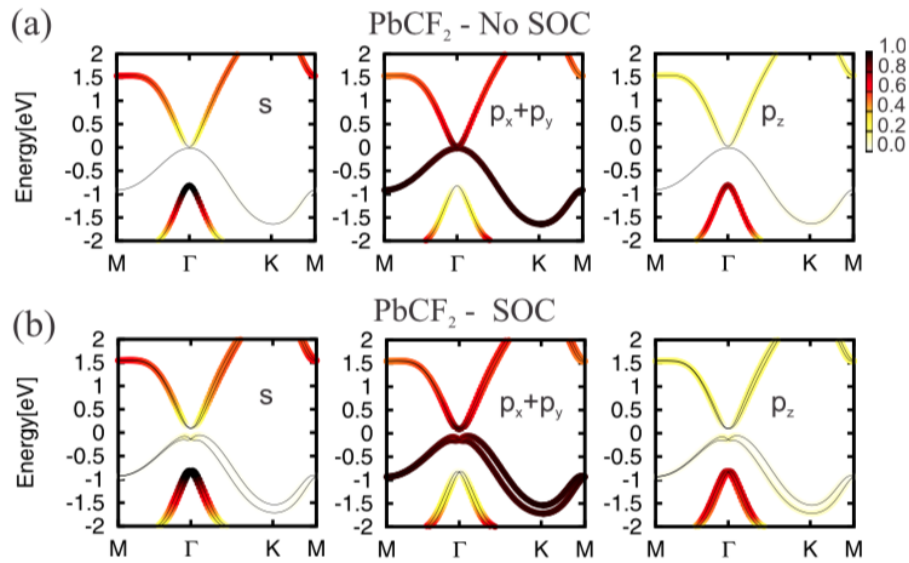


FIGURA 8 – Estrutura de bandas projetada nos orbitais para o material PbC-F: (a) sem SOC; (b) com SOC. Em cada figura são apresentados os estados  $s$ ,  $p_x + p_y$  e  $p_z$ . Figura adaptada de [Padilha et al. \(2016a\)](#).

Na Figura 9(a) é mostrado uma imagem ampliada da região da estrutura de bandas onde ocorre a abertura do gap de energia. Tais sistemas apresentam um gap de energia indireto representado por  $\Delta_g$ , e o gap de energia não trivial é representado por  $\Delta_{ng}^\Gamma$ . Pode-se observar que o gap de energia de tais materiais é completamente apropriado para aplicações a temperatura ambiente (0.3eV), atingindo valores de até 0.99eV. Este elevado valor de gap não trivial, não somente é experimentalmente viável para a observação do QSHE, mas também é importante para aplicações em nanodispositivos 2D, usando propriedades topológicas.

Finalmente, uma característica fundamental apresentada por um isolante topológico 2D é a existência de um número ímpar de estados helicoidais do tipo Dirac protegidos topologicamente, conectando as bandas de condução e de valência quando colocados em contato com um isolante trivial, no caso o vácuo. Na Figura 9(c,d) são apresentados tais estados de borda, para uma nanofita de PbC-F. Esse comportamento é a principal característica do efeito QSH.

No entanto, estes 2D TI foram todos propostos na sua forma livre, ou seja, eles estão “flutuando”, não estando em contato com nenhum tipo de substrato, o que é bastante difícil de se alcançar na prática. O crescimento de isolantes topológicos 2D em substratos que preservam suas propriedades topológicas ainda está por ser demonstrado e abriria caminho para abordagens mais realistas e aplicações práticas. Ter o material 2D suportado

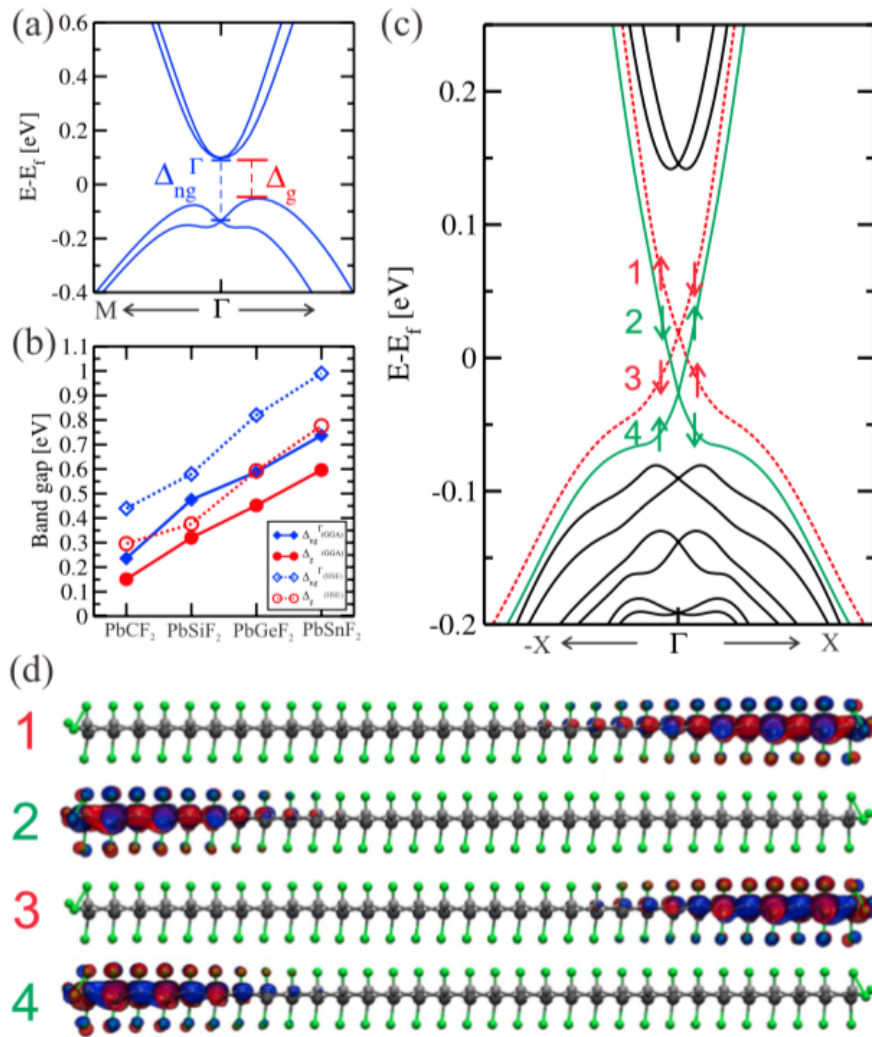


FIGURA 9 – (a) Estrutura de bandas para o PbC-F ao redor do nível de Fermi.  $\Delta_{ng}^\Gamma$  representa o gap não trivial do material e  $\Delta_g$  o gap indireto. (b) Evolução do gap de energia em função da composição  $X$ . (c) Estrutura de bandas para uma nanofita, mostrando a polarização de spin de cada banda. (d) Função de onda para um ponto  $k$  perto do ponto  $\Gamma$ , para cada ponto representado na figura  $c$ . Figura adaptada de Padilha et al. (2016a).

em um substrato não apenas é mais prático do que camadas 2D independentes, mas também pode fornecer novas maneiras de controlar as propriedades topológicas e adicionar flexibilidade ao design do dispositivo. Por exemplo, o substrato pode impor uma tensão mecânica no 2D TI, que pode permitir o controle do gap de energia em tais sistemas. No entanto, existem alguns requisitos para a interação dos isolantes topológicos 2D com o substrato, que devem ser cumpridas, para preservar a fase topológica: o substrato deve ter um grande gap de energia e o alinhamento das bandas de energia do substrato e do sistema 2D devem ser do tipo II, para uma efetiva separação dos estados do substrato com o TI. Além disso, o substrato não deve induzir estados superficiais metálicos perto do nível

de Fermi do material 2D. Esses requisitos apontam para o uso de substrato altamente iônicos, com gaps de energia grande, como as forma rock-salt do SrTe e BaSe, que possuem parâmetros de redes (na superfície (111)) muito próximos dos apresentados pelos materiais PbX. Assim, nesta monografia estudamos, através de cálculos de primeiros princípios, baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), os sistemas PbX ( $X = \text{C}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Ge}$  e  $\text{Pb}$ ), parcialmente passivados com hidrogênio (H) e flúor (F), depositados sobre dois substratos isolantes, BaSe e SrTe.

### 3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Neste capítulo faremos uma breve apresentação da fundamentação teórica que está por trás de toda implementação dos códigos que realizam simulações computacionais de primeiros princípios. Esta teoria foi formulada para resolver um problema de muitos corpos, de maneira simples e eficiente.

A maioria das propriedades de interesse na Física de Materiais estão relacionadas com os elétrons, como a estrutura de banda, espectro de absorção, e até mesmo vibrações de rede. Entretanto, é um desafio real tratar a estrutura eletrônica dos sólidos, devido ao número de elétrons ser imenso, e os mesmos ainda estão correlacionados, e interagem com os íons. Como não é possível resolver exatamente a equação de Schrödinger para todos os elétrons do sistema, muitas outras teorias tem sido desenvolvidas para tornar este tipo de estudo factível.

O estado da arte dos métodos para o estudo da estrutura eletrônica dos sólidos é a Teoria do Funcional da Densidade ([JONES; GUNNARSSON, 1989](#)). A origem da DFT remonta da década de 20. Thomas e Fermi propuseram uma teoria funcional para descrever um gás de elétrons não homogêneo negligenciando a troca e a correlação entre os elétrons, eles estabeleceram um funcional para a energia total. Eles utilizaram a densidade eletrônica como a variável no lugar das coordenadas eletrônicas, que simplifica extremamente o problema, reduzindo de um sistema de três dimensões para uma única dimensão. Com certeza, seu resultado final não era preciso o suficiente devido a ausência da interação entre os elétrons, mas esse funcional baseado na densidade deu uma nova direção para resolver o problema de muitos corpos. Mais tarde, em [Hohenberg e Kohn \(1964\)](#), foi provado que o desejado funcional de densidade existe.

A seguir faremos uma breve descrição do formalismo da teoria do funcional da densidade, focando somente nas principais equações que são resolvidas dentro dos códigos e implementações computacionais.

A teoria do funcional da densidade, apresentada em [Hohenberg e Kohn \(1964\)](#) é um dos métodos de primeiros princípios de maior sucesso na descrição de um sistema de muitos elétrons interagentes. Neste capítulo descreveremos brevemente apenas alguns aspectos básicos que levam a uma ampla aplicabilidade dessa teoria na física da matéria condensada. Revisões mais extensas deste tópico podem ser encontradas na literatura

(PARR; YANG, 1994; VIANA; FAZZIO; CANUTO, 2004).

### 3.1 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

Os elétrons em um sólido, molécula ou átomo, são descritos por uma função de onda de muitos corpos  $\Psi(\vec{R}, \{\vec{r}_i\})$  das coordenadas  $\vec{r}_i$  dos elétrons, que satisfaz a equação de Schrödinger de muitos corpos independente do tempo:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (3.1)$$

onde  $\hat{H}$  é a Hamiltoniana do sistema eletrônico interagente, contendo a energia cinética  $\hat{T}$ , a interação Coulombiana dos núcleos atômicos (caroços iônicos)  $\hat{V}_{e-i}$  com os elétrons, e as interações elétron-elétron  $\hat{V}_{e-e}$ , que pode ser escrita como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{e-i} + \hat{V}_{e-e}. \quad (3.2)$$

A equação de Schrödinger de muitos corpos descrita em (3.1), pode em princípio ser resolvida expandindo-se as funções de onda em uma base de determinantes de Slater, convertendo dessa maneira o problema em uma série de diagonalizações de matrizes. Na prática, isso pode somente ser feito em sistemas pequenos, consistindo de somente algumas dezenas de átomos. Uma das abordagens padrão para a solução da equação (3.1), é aproximação de Hartree-Fock (HF), que é a base para cálculos mais refinados na química quântica, como teorias de perturbação, ou interações de configurações (CI) (VIANA; FAZZIO; CANUTO, 2004).

Uma teoria alternativa ao formalismo de HF e a outros formalismos utilizados, é a teoria do funcional da densidade onde a variável básica é a densidade eletrônica, no lugar da função de onda eletrônica de muitos corpos  $\Psi(\{\vec{r}_i\})$ :

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N, \quad (3.3)$$

que é uma quantidade muito mais simples para se trabalhar.

### 3.2 TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN

Os pilares da DFT são os dois teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) (HOHENBERG; KOHN, 1964), que reduz o problema interagente de  $N$ -elétrons a um problema de determinar a densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$ : O potencial externo  $v(\vec{r})$

sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . A energia do estado fundamental  $E[\rho]$ , é mínima para a densidade  $\rho(\vec{r})$  exata.

Conhecendo o funcional energia da densidade eletrônica,  $E[\rho]$ , pode-se então determinar a densidade eletrônica do estado fundamental, simplesmente através da minimização desse funcional da densidade, que pode ser muito mais simples que resolver a equação de Schrödinger de muitos corpos. Algo importante a notar, é que a DFT é em princípio uma teoria exata, que nos permite calcular a densidade exata do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes.

### 3.3 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

Os teoremas de Hohenberg-Kohn não fornecem uma receita prática para o cálculo do funcional energia da densidade eletrônica. Eles apenas declaram que este funcional existe. Uma maneira prática para o cálculo do funcional energia é dada pelas equações de Kohn-Sham (KS) (KOHN; SHAM, 1965), que mapeia o sistema de elétrons interagentes com alguma densidade  $\rho(\vec{r})$  em um sistema auxiliar não interagente com a mesma densidade eletrônica do sistema interagente. Portanto, as equações de KS, são o ponto de partida para qualquer aplicação prática do DFT.

O funcional energia,  $E[\rho]$ , pode ser decomposto nas seguintes contribuições:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{ext}[\rho], \quad (3.4)$$

onde  $T[\rho]$  é a energia cinética para a densidade  $\rho$ , e é dada por:

$$T[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle, \quad (3.5)$$

onde  $|\Psi\rangle$  é a função de onda de muitos elétrons correspondente à densidade eletrônica  $\rho$  para esse sistema. Note aqui, que não existe nenhuma forma explícita para o cálculo da energia cinética a partir da densidade  $\rho$ . Essa é uma das razões para não existir uma fórmula explícita para o funcional energia.  $E_H[\rho]$  é o termo de Hartree que descreve a interação de repulsão Coulombiana clássica da nuvem eletrônica. Para esse termo, existe uma fórmula explícita, que pode ser escrita para a sua dependência funcional na densidade eletrônica:

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'. \quad (3.6)$$

$E_{xc}[\rho]$  é o que chamamos de termo de troca e correlação (XC), e novamente, também não existe uma fórmula explícita exata para ele. É, portanto, o outro termo além da energia cinética responsável pela impossibilidade de encontrar uma expressão explícita e exata para o funcional energia total. O termo de troca e correlação contém os efeitos quânticos puros como a interação de troca, devido ao princípio de exclusão de Pauli e os efeitos de correlação eletrônica. Esta contribuição é normalmente expressa em termos de uma integral sobre a densidade de elétrons e uma densidade de energia desconhecida XC,  $\epsilon_{xc}[\rho](\vec{r})$ :

$$E_{xc}[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (3.7)$$

Finalmente, o último termo  $E_{ext}[\rho]$ , representa a interação da nuvem eletrônica com o potencial externo devido aos núcleos atômicos. Esse termo pode ser escrito novamente de maneira explícita como um funcional da densidade eletrônica:

$$E_{ext}[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{e-i}(\vec{r}). \quad (3.8)$$

A idéia básica do método de KS, é introduzir um conjunto auxiliar de funções de onda de um elétron,  $\{\phi_i(\vec{r})\}$ , onde estas geram a mesma densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  que a função de onda de muitos corpos  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}), \quad (3.9)$$

onde

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.10)$$

Dessa maneira, podemos definir o funcional energia de Kohn-Sham,  $T_{KS}[\rho]$ , onde ele possa ser facilmente calculado a partir das funções de onda auxiliares de Kohn-Sham,  $\phi_i$ , como:

$$T_{KS}[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{T} | \phi_i \rangle. \quad (3.11)$$

Entretanto, o termo de energia cinética de KS não é idêntico à energia cinética do sistema de elétrons interagentes,  $T[\rho]$ . A diferença entre a energia cinética de KS e a verdadeira energia cinética novamente é desconhecida, sendo esta absorvida dentro do funcional desconhecido de XC que é redefinido no método de KS como:

$$E_{XC}[\rho] \rightarrow E'_{XC}[\rho] = E_{XC}[\rho] + T[\rho] - T_{KS}[\rho]. \quad (3.12)$$

Assim, todos os efeitos de muitos corpos foram agora transferidos para o funcional de XC, que é a única contribuição do funcional energia total que tem que ser aproximado. Todos

os outros termos podem ser calculados exatamente com o método de KS. A principal vantagem do método de KS é que temos um conjunto eficaz de equações de Schrödinger de uma partícula (equações de Kohn-Sham) para as funções de onda auxiliares de KS,  $\phi_i$ , que por sua vez, fornecem a densidade eletrônica do estado fundamental do verdadeiro sistema de elétrons interagentes. Usando o princípio variacional, a energia total do estado fundamental do sistema deve ser estacionária com respeito a variação das funções de onda de KS:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \phi_i} - \epsilon_i \phi_i = 0, \quad (3.13)$$

onde  $\epsilon_i$  são os multiplicadores de Lagrange que asseguram a ortogonalidade das funções de onda de Kohn-Sham,  $\phi_i$ , e irão fornecer todas as auto-energias efetivas de KS. As equações de KS são diretamente dadas por:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_H[\rho](\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{XC}[\rho](\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (3.14)$$

onde

$$V_H[\rho(\vec{r})] := \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.15)$$

é o potencial de Hartree devido à interação direta elétron-elétron e

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})] := \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (3.16)$$

é o potencial efetivo de troca e correlação.

Desse modo, o problema interagente foi reduzido a um conjunto de equações de Schrödinger não interagentes. Deve-se ressaltar que até agora não foram feitas aproximações. As equações de KS são exatas se conhecermos a forma exata do funcional de XC. A Hamiltoniana de KS:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_H[\rho] + \hat{V}_{XC}[\rho], \quad (3.17)$$

depende da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , que é a quantidade a ser determinada pelas funções de onda de KS. Assim, as equações de KS formam um conjunto não linear de problemas de auto-valores, que deve ser resolvido de maneira auto-consistente. O objetivo central da formulação de KS para o DFT é encontrar aproximações apropriadas para o funcional de XC desconhecido.

### 3.4 APROXIMAÇÃO LOCAL DA DENSIDADE – LDA

A aproximação mais simples, é feita partir de um gás de elétrons homogêneo, assumindo que a densidade eletrônica é apenas ligeiramente modulada pelo potencial dos caroços atômicos. Nesse caso, a densidade de energia de XC,  $\epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$  em um ponto  $\vec{r}$ , pode ser assumida como sendo a densidade de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade local de um gás de elétrons não homogêneo, ou seja,  $\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_{XC}^{HEG}(\rho(\vec{r}))$ ,

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{HEG}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (3.18)$$

Assim, na aproximação *LDA* a densidade de energia  $\epsilon_{XC}^{LDA}$ , é uma simples função da densidade eletrônica local  $\rho(\vec{r})$  e não um funcional da densidade.

Apesar de sua aparente simplicidade, a aproximação *LDA* tem sido bem sucedida na descrição de sistemas metálicos. Uma das suas principais lacunas é que ela não fornece uma descrição razoável de elétrons fortemente localizados, como por exemplo elétrons *d* e *f* em metais de transição. Neste caso, a densidade eletrônica é fortemente modulada e a aproximação de uma densidade que varia lentamente é, obviamente, uma má escolha.

### 3.5 APROXIMAÇÃO GENERALIZADA DO GRADIENTE – GGA

Um passo lógico para a melhoria da aproximação *LDA* é fazer, além da densidade eletrônica local, tornar a densidade de energia de *XC* como sendo também uma função do gradiente da densidade eletrônica.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (3.19)$$

A aproximação *GGA* melhora consideravelmente a descrição dos metais de transição. Entretanto, em geral, mesmo o *GGA* não fornece uma boa descrição de semicondutores e isolantes. E em particular, eles falham na descrição de materiais fortemente correlacionados como óxidos de metais de transição. Isso tudo ocorre pois existe uma cancelação insuficiente do erro de auto-interação, onde este, levanta de maneira artificial a energia de estados localizados ocupados, como estados *d* e *f*, que são os mais importantes em óxidos de metais de transição (LEUNG; HARMON, 1991).

Atualmente, um dos principais pontos de desenvolvimento da teoria do funcional da densidade é na forma funcional para o termo de troca e correlação. As duas aproximações mais populares, como descritas anteriormente são a aproximação local da densidade (*LDA*)

e a aproximação generalizada do gradiente (GGA). A energia de troca e correlação é uma integral sobre todo o espaço da densidade de energia de troca e correlação. A aproximação LDA assume que essa densidade de energia de troca e correlação em cada ponto é a mesma que a de um gás homogêneo de elétrons com a mesma densidade. A forma GGA propõe de uma maneira mais acurada de incluir o termo de gradiente da densidade local. Existem algumas formas para essa expansão, tal como a (B88) (BECKE, 1988), (PW91) (PERDEW; WANG, 1992), (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

Apesar de sua simplicidade, as aproximações LDA e GGA descrevem com sucesso as propriedades do estado fundamental de átomos, moléculas e sólidos. Propriedades estruturais de sólidos, tais como a constante de rede, bulk modulus, e a energia de coesão são geralmente determinadas dentro de uma pequena porcentagem dos valores experimentais (JONES; GUNNARSSON, 1989). Vale ressaltar que existem também novas abordagens para o tratamento de forças de Van der Waals, uma interação muito importante em praticamente todos os sistemas presentes nesse projeto de pesquisa. Dentre essas aproximações podemos citar o esquema proposto por Stefan (2006), que adiciona uma dispersão de potencial semi-empírica à energia convencional de Kohn-Sham. Existem outras abordagens muito utilizadas e muito precisas como as aproximações vdW-DF, proposta por Dion et al. (2004) e nas versões otimizadas como optPBE-vdW, optB88vdW e optB86b-vdW onde o funcional de troca e correlação tiveram a parte da correlação otimizadas (KLIMEŠ; BOWLER; MICHAELIDES, 2010) e finalmente a aproximação vdW-DF2 (LEE et al., 2010).

### 3.6 PROCEDIMENTO DE CÁLCULOS

As simulações foram baseadas na teoria do funcional da densidade, como implementada no código VASP. Utilizamos o método PAW e um conjunto de ondas planas com uma energia de corte de 500eV. A zona de Brillouin foi discretizada usando um *sampling* de pontos k de 9x9x1. As camadas de PbX (X=C, Si, Ge, Sn) sobre as superfícies de SrTe e BaSe foram simuladas usando um slab periódico com um vácuo de 10Å, para evitar a interação entre as imagens perpendiculares ao sistema. Correções de dipolo e quadrupolo foram incluídas na simulação, para evitar problemas com as diferentes terminações das superfícies. Esse procedimento foi mostrado por Xu, Tang e Zhang (2015) para o crescimento do estaneno no mesmo substrato. O SLAB do substrato consiste em 13 camadas

atômicas, onde as 7 camadas internas foram mantidas fixas para representar a estrutura cristalina pura do material bulk, e duas superfícies (superior e inferior) equivalentes foram recobertas com o PbX. Com exceção das 7 camadas interiores, todas as outras estruturas foram livres para relaxar, até que as forças em cada átomo fosse menor que  $0.001eV/\text{Å}$ .

## 4 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Do ponto de vista experimental, é complicado realizar um estudo sistemático de todos os sistemas propostos sobre diversos substratos. Para isso, pode-se utilizar métodos de simulação computacional, aplicando a Teoria do Funcional da Densidade, para determinar as propriedades estruturais e eletrônicas de tais sistemas compostos.

Toda a metodologia descrita no Capítulo 3 possui suas implementações bem estabelecidas em diversos códigos computacionais disponíveis para uso. Dentre estes códigos, o que foi utilizado para o desenvolvimento deste trabalho de conclusão de curso foi o Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996). Existem diversos softwares, como o Quantum Espresso (GIANNOZZI et al., 2009), Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms (SIESTA) (SOLER et al., 2002), Open Source Package for Materials Explorer (OpenMX) (OZAKI, 2003), entre outros. Cada programa apresenta uma particularidade sobre seu uso, dependendo do tipo de problema a ser investigado. Por exemplo, sabe-se que a Teoria do Funcional da Densidade subestima o gap de energia de diversos semicondutores, e o código VASP e Quantum Espresso possuem em suas implementações cálculos com funcionais híbridos, HSE06 e HSE03 (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003; HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2006), que corrigem o gap de energia. Vale notar que se o interesse for somente a correção do gap de energia, tais métodos são muito satisfatórios.

Finalmente, para análise de dados e processamento de imagens serão utilizados códigos abertos (*open source*) como VMD <sup>1</sup> e VESTA para as imagens e confecção de gráficos XmGrace. Um outro ponto é que grande parte dos resultados fornecidos pelos códigos computacionais necessitam de ferramentas especiais para o tratamento e aquisição de dados, sendo essas criadas através de códigos em Fortran e Python.

### 4.1 COMPUTAÇÃO PARALELA

Simulações computacionais facilitam o estudo de nanomateriais, mas devido ao alto nível de complexidade em simular as interações entre átomos, a necessidade de se aumentar a capacidade de processamento é constante. Para que as simulações possam

<sup>1</sup> <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd>

ser realizadas em um tempo factível e também o custo de memória não seja um gargalo nas simulações, sempre utilizamos computação paralela, que consiste em dois ou mais processadores que compartilham uma grande quantidade de memória. Existem dois tipos básicos de computadores paralelos ([ZÜGE, 2008](#)):

- Multiprocessador de memória compartilhada: onde vários processadores agrupados em um único computador, compartilham a mesma memória.
- Multicomputador de memória distribuída: vários computadores completos, que são ligados, com processador e memória, por meio de alguma rede.

Computação paralela exige uma programação paralela. Abaixo são apresentados dois modelos básicos para organização de programas paralelos:

- Single Program Multiple Data (SPMD): onde existe apenas um único programa, que gera diversos processos.
- Multiple Program Multiple Data (MPMD): existem dois ou mais programas diferentes, que geram diversos processos.

Neste trabalho foi utilizado um multiprocessador de memória compartilhada, junto com o modelo SPMD, para realizar a comunicação entre os processadores foi usado o Message Passing Interface (MPI), que é um protocolo para transmissão de mensagens, voltado para sincronização e comunicação de processos em computação paralela. O MPI não é uma implementação ou linguagem mas sim uma biblioteca com funções, sub-rotinas e métodos. O objetivo do MPI é estabelecer um padrão para implementar programas paralelos ([PASSING; FORUM, 2015](#)).

## 4.2 VASP

O Pacote Ab initio de Simulação de Viena (VASP) é um programa de computador para modelagem de materiais em escala atômica, ou seja, cálculos de estrutura eletrônica e dinâmica molecular utilizando mecânica quântica, a partir de métodos de primeiros princípios.

O VASP calcula uma solução aproximada para a equação de Schrödinger de muitos corpos, dentro da teoria do funcional da densidade (DFT), resolvendo as equações

de Kohn-Sham, ou dentro da aproximação de Hartree-Fock (HF), resolvendo as equações de Roothaan. Funcionalidades híbridas que misturam a abordagem de Hartree-Fock com a teoria funcional de densidade também são implementadas. Além disso, os métodos de funções de Green (quase-partículas de GW e ACFDT-RPA) e a teoria de perturbação de muitos corpos (Moller-Plesset de 2<sup>a</sup> ordem) estão disponíveis no VASP.

No VASP, as grandezas centrais, como os orbitais de um elétron, a densidade de carga eletrônica e o potencial local são expressos em conjuntos de bases de ondas planas. As interações entre os elétrons e os íons são descritas usando pseudopotenciais de norma conservada, ou o método de onda aumentada por projetor (PAW).

Para determinar o estado fundamental eletrônico, o VASP utiliza técnicas eficientes de diagonalização matricial iterativa, como o método de minimização residual com inversão direta do subespaço iterativo (RMM-DIIS) ou algoritmos de Davidson. Estes são acoplados a esquemas altamente eficientes de mistura de densidade Broyden e Pulay para acelerar o ciclo de autoconsistência.

A interação entre íons e elétrons é descrita pelos pseudopotenciais Vanderbilt ultra-soft (US-PP) ou pelo método de onda aumentada pelo projetor (PAW). O US-PP (e o método PAW) permite uma redução considerável do número de ondas planas por átomo para metais de transição e elementos da primeira linha. As forças e o tensor de tensão total podem ser calculados com VASP e usados para relaxar átomos em seu estado fundamental.

### 4.3 DESTAQUES E FUNCIONALIDADES DO SOFTWARE VASP

O VASP usa o método PAW ou pseudopotenciais ultrasoft. Portanto, o tamanho do conjunto de base pode ser mantido muito pequeno mesmo para metais de transição e elementos da primeira linha como C e O. Geralmente, não são necessárias mais de 100 ondas planas (PW) por átomo para descrever o material, e na maioria dos casos até 50 PW por átomo será suficiente para uma descrição confiável.

Em qualquer programa de ondas planas, o tempo de execução é dimensionado como  $N^3$  para algumas partes do código, onde  $N$  é o número de elétrons de valência no sistema. No VASP, os pré-fatores para as partes cúbicas são quase insignificantes, levando a um dimensionamento eficiente em relação ao tamanho do sistema. Isso é possível avaliando as contribuições não locais para os potenciais no espaço real e mantendo o número de

ortogonalizações pequenas. Para sistemas com aproximadamente 2.000 bandas eletrônicas, a parte  $N^3$  torna-se comparável a outras partes. Portanto, esperamos que o VASP seja útil para sistemas com até 4.000 elétrons de valência.

O VASP usa um ciclo de autoconsistência “tradicional” e “antiquado” para calcular o estado fundamental eletrônico. A combinação deste esquema com métodos numéricos eficientes leva a um esquema eficiente, robusto e rápido para avaliar a solução auto-consistente do funcional Kohn-Sham. Os esquemas de diagonalização de matriz iterativa implementados (RMM-DISS e Davidson bloqueado) estão provavelmente entre os esquemas mais rápidos atualmente disponíveis.

O VASP inclui um código de simetria completo que determina a simetria de configurações arbitrárias automaticamente. O código de simetria também é usado para configurar os pontos especiais do Monkhorst Pack, permitindo um cálculo eficiente e clusters simétricos. A integração da energia da estrutura de banda sobre a zona de Brillouin é realizada com métodos de suavização ou tetraedros. Para o método do tetraedro, as correções de Blöchl, que removem o erro quadrático do método do tetraedro linear, podem ser usadas, resultando em uma velocidade de convergência rápida em relação ao número de pontos especiais.

O VASP é executado igualmente bem em processadores superescalares, computadores vetoriais e computadores paralelos. Atualmente, o suporte para as seguintes plataformas é oferecido: Pentium Duo, Intel Core2, Intel i-7; PCs baseados em Athlon64; Opteron em LINUX.

Atualmente, somente os compiladores Intel Fortran são suportados.

A paralelização é baseada no MPI, com excelente escalonamento em máquinas multicore (Nehalem, Opteron, Intel Core 2, Quad core, INTEL i-7).

A seguir, iremos descrever o procedimento para a realização das simulações, sendo que sempre seguimos um protocolo sequencial: (1) Relaxação estrutural das estruturas cristalinas; (2) Determinação da matriz densidade; (3) Cálculo da estrutura de bandas. O resultado de cada etapa funciona como parâmetro para a próxima. Os procedimentos são apresentados a seguir.

### 4.3.1 Relaxamento estrutural

Para realizar o relaxamento utilizamos os parâmetros da célula unitária que foram retirados do site Materials Project <sup>2</sup>, repositório online com informações com inúmeras propriedades sobre diversos materiais conhecidos e previstos, como estrutura de rede 4x4x1 pontos K. Para construirmos o sistema aplicamos o método SLAB, que consiste em uma laje constituída pelo substrato disposto sob PbX, e alternando entre Pb e X na superfície, empregamos essa simetria a fim de verificar todas as possibilidades. Foram utilizados como substratos o SrTe e o BaSe, ambos apresentam grande gap de energia.

Para o relaxamento foi desconsiderado o SOC e foi estipulado uma faixa entre 10 e 500 passos iônicos. Após o relaxamento foi realizada uma análise estrutural que será apresentado no capítulo 5. Com todos os sistemas relaxados partimos para o próximo passo.

### 4.3.2 Matriz de densidade

Uma matriz de densidade (DM – density matrix) descreve o estado estatístico de um sistema quântico. A DM é especialmente útil para lidar com estados mistos, que consistem em um conjunto estatístico de vários sistemas quânticos diferentes. Para cálculo da DM foi utilizado a estrutura decorrente do relaxamento.

### 4.3.3 Cálculo das bandas

Com as DM geradas, são elaboradas bandas de energia de cada material. A medida que os átomos se agrupam formando um sólido, os elétrons exercem influência uns sobre os outros, esta influência gera uma série de estados eletrônicos, conhecidos como banda de energia eletrônica.

No VASP utilizamos o arquivo KPOINTS que contém o caminho percorrido no espaço recíproco. São criados 3 pastas onde cada uma com 30 pontos K, todas constroem 30 pontos do espaço recíproco. Na primeira é construído o espaço M até  $\Gamma$ , na segunda de  $\Gamma$  até K e na última de K até M. A interpretação das propriedades eletrônicas são apresentadas no capítulo 5.

---

<sup>2</sup> link: <https://materialsproject.org/>

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho estudamos os isolantes topológicos 2D PbX (X=C, Si, Ge, Sn) passivados com hidrogênio (H) e flúor (F), crescidos sobre as superfícies (111) dos semicondutores SrTe e BaSe. Abaixo apresentamos as propriedades estruturais, eletrônicas e topológicas.

### 5.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAS

Na figura 10(a) e (b) é mostrado uma visão lateral e superior do modelo atômico considerado em nossas simulações. O substrato utilizado possui uma simetria cristalina do tipo rock salt terminada em nos ânions Se ou Te. A superfície (111) do SrTe e do BaSe possuem um parâmetro de rede de aproximadamente  $4,711\text{\AA}$  e  $4,667\text{\AA}$ , respectivamente. Os parâmetros de redes para os sistemas PbX são: PbC =  $4,035\text{\AA}$ ; PbSi =  $4,625\text{\AA}$ ; PbGe =  $4,802\text{\AA}$ ; PbSn =  $5,107\text{\AA}$ . Tais parâmetros são próximos aos parâmetros de rede dos substratos em questão, onde as maiores tensões presentes estarão presentes nos casos dos sistemas PbSn.

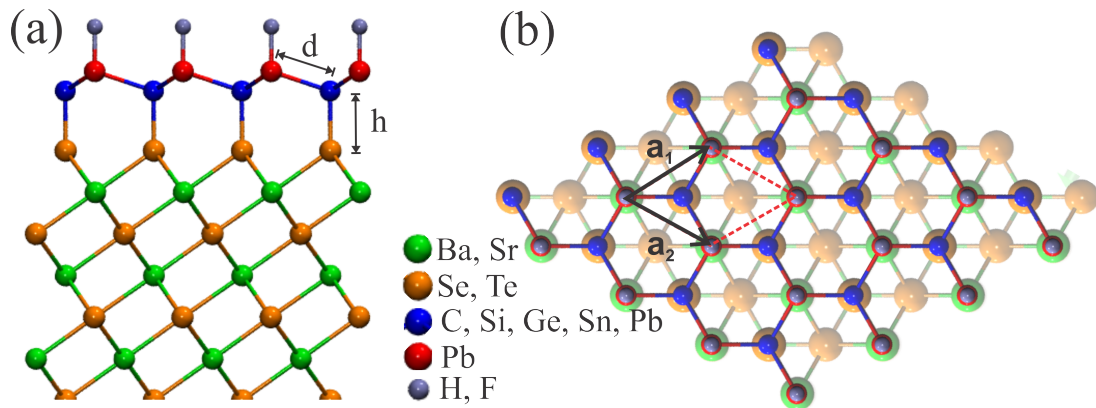


FIGURA 10 – Representação esquemática das estruturas cristalinas consideradas neste trabalho. (a) Vista lateral e (b) Visto de cima da heteroestrutura SrTe(111)/PbX na superfície (111) terminada em Te, onde X=C, Si, Ge, Sn, Pb. A célula unitária do problema é definida pelos vetores  $\mathbf{a}_{1,2}$ . Figura adaptada de (PADILHA et al., 2016a).

Na tabela 1 e 2, apresentamos as propriedades estruturais dos sistemas depositados sobre as superfícies de SrTe e BaSe. Quando a face do elemento X (X=C, Si, Ge, Sn) está conectada à superfície, podemos observar que para ambas superfícies, a distância

entre o elemento X e o átomo da superfície aumenta de maneira considerável, variando de 2,15Å a 2,76Å, para a superfície de SrTe e de 1,95Å a 2,55Å para a superfície de BaSe. Isto ocorre devido ao fato do raio iônico do elemento X aumentar do C ao Sn. Quando a face do Pb está conectada à superfície, não observamos variações significativas das distâncias mantendo a mesma superfície, como por exemplo no caso do SrTe, a distância à aproximadamente igual a 2,88Å e para o BaSe é 2,65Å.

Do ponto de vista energético, nós observamos que quando os átomos X (X=C, Si, Ge, Sn) estão em contato com a superfície, todos os sistemas possuem uma energia total mais alta, em aproximadamente 0.1eV/u.c., mostrando que os sistemas mais estáveis são quando o átomo de Pb está em contato com a superfície.

Elemento	X-Side		Pb-Side	
	$h_{X-Superfície}(\text{Å})$	$d_{X-Pb}(\text{Å})$	$h_{Pb-Superfície}(\text{Å})$	$d_{Pb-X}(\text{Å})$
PbC	2,15 Å	2,64 Å	2,88 Å	2,75 Å
PbSi	2,53 Å	2,78 Å	2,88 Å	2,77 Å
PbGe	2,61 Å	2,84 Å	2,87 Å	2,79 Å
PbSn	2,76 Å	2,90 Å	2,84 Å	2,87 Å
PbPb	-	-	2,84 Å	2,96 Å

TABELA 1 – Análise estrutural do substrato SrTe(111).As distâncias d e h estão representadas na figura 10. Fonte: Autor (2018)

Elemento	X-Side		Pb-Side	
	$h_{X-Superfície}(\text{Å})$	$d_{X-Pb}(\text{Å})$	$h_{Pb-Superfície}(\text{Å})$	$d_{Pb-X}(\text{Å})$
PbC	1,95 Å	2,66 Å	2,65 Å	2,66 Å
PbSi	2,30 Å	2,76 Å	2,60 Å	2,80 Å
PbGe	2,40 Å	2,77 Å	2,65 Å	2,76 Å
PbSn	2,55 Å	2,84 Å	2,65 Å	2,92 Å
PbPb	-	-	3,00 Å	3,12 Å

TABELA 2 – Análise estrutural do substrato BaSe(111). As distâncias d e h estão representadas na figura 10. Fonte: Autor (2018)

Como as estruturas de mais baixa energia, são os sistemas em que o átomo de Pb está em contato com a superfície de BaSe e SrTe, procederemos com a análise da estrutura eletrônica somente para esses sistemas, pois na natureza esses são os sistemas com a maior probabilidade de se obter. Esta mesma estratégia foi utilizada em Padilha et al. (2016b).

## 5.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E TOPOLÓGICAS

Nesta seção iremos apresentar as propriedades eletrônicas e quais as interpretações que podemos obter à respeito da topologia de bandas dos sistemas. Inicialmente iremos estudar o comportamento da estrutura de bandas dos sistemas sem a presença do acoplamento spin órbita para os diversos substratos, dependendo da passivação da superfície superior com hidrogênio ou flúor.

Na figura 11 mostramos a evolução da estrutura de bandas em função da composição X (X=C, Si, Ge, Sn), para o sistema PbX depositado sobre a superfície (111) de BaSe, com a face Pb em contato com o substrato. Como podemos observar, todos os sistemas possuem uma característica semi-metálica (sem a presença do acoplamento SOC), onde a banda de condução e a banda de valência se tocam em uma região ao redor do ponto  $\Gamma$  na zona de Brillouin do sistema. Este comportamento é muito semelhante ao apresentado pelo sistema puro PbX, apresentado na figura 7.

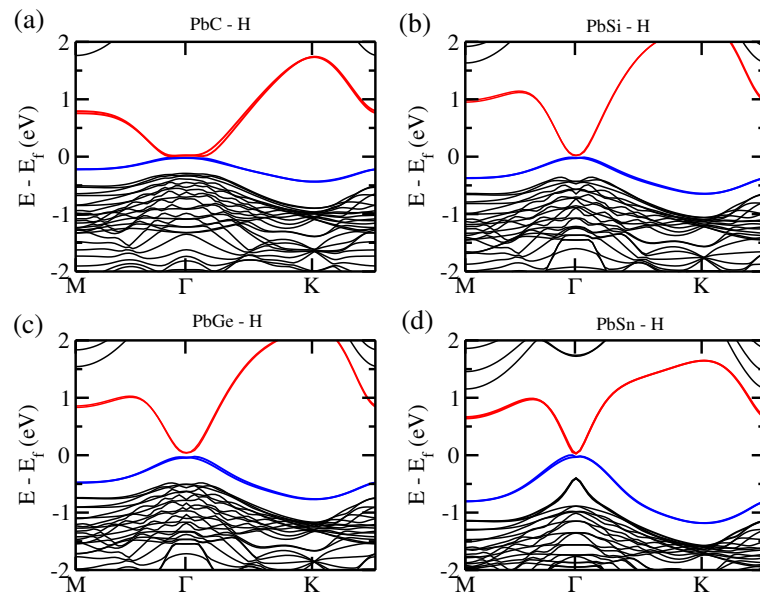


FIGURA 11 – Estrutura de bandas para o sistema PbX-H depositado sobre o substrato de BaSe, com a face de contato do lado do elemento Pb para: (a) PbC; (b) PbSi; (c) PbGe; (d) PbSn. O nível de Fermi do sistema foi colocado no zero da escala. A banda de valência está na cor azul e a banda de condução está na cor vermelha e as bandas do substrato em preto. Fonte: Autor (2018)

Se considerarmos a passivação do sistema PbX com o flúor, como apresentado na figura 12, podemos observar que o comportamento é o mesmo para todos os casos, exceto para o sistema PbC-F apresentado na figura 12(a), onde este sistema apresenta uma quebra de degenerescência entre as bandas de condução e valência. Este fato iremos

explorar mais adiante, se ele irá ter alguma influência nas propriedades topológicas do sistema, entretanto, embora este sistema apresente um gap de energia no caso do sistema sem SOC, caso a inversão de bandas s-p ocorra, ou seja, os estados s estejam ocupados na banda de valência, este sistema ainda será um isolante topológico.

Um ponto importante para se levar em consideração, quando estudamos isolantes topológicos bidimensionais depositados sobre superfícies, é se tais sistemas serão robustos com a mudança da superfície. Para isso, estudamos também as propriedades eletrônicas dos sistemas PbX-H e PbX-F depositados sobre os substratos de SrTe (111). As estruturas de bandas para o PbX-H e PbX-F são mostradas nas figuras 13 e 14.

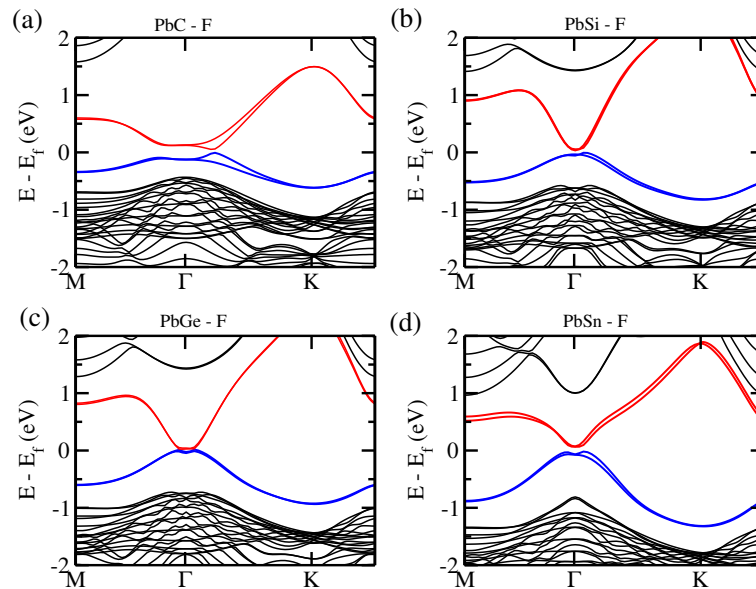


FIGURA 12 – Estrutura de bandas para o sistema PbX-F depositado sobre o substrato de BaSe, com a face de contato do lado do elemento Pb para: (a) PbC; (b) PbSi; (c) PbGe; (d) PbSn. O nível de Fermi do sistema foi colocado no zero da escala. A banda de valência está na cor azul e a banda de condução está na cor vermelha. Fonte: Autor (2018)

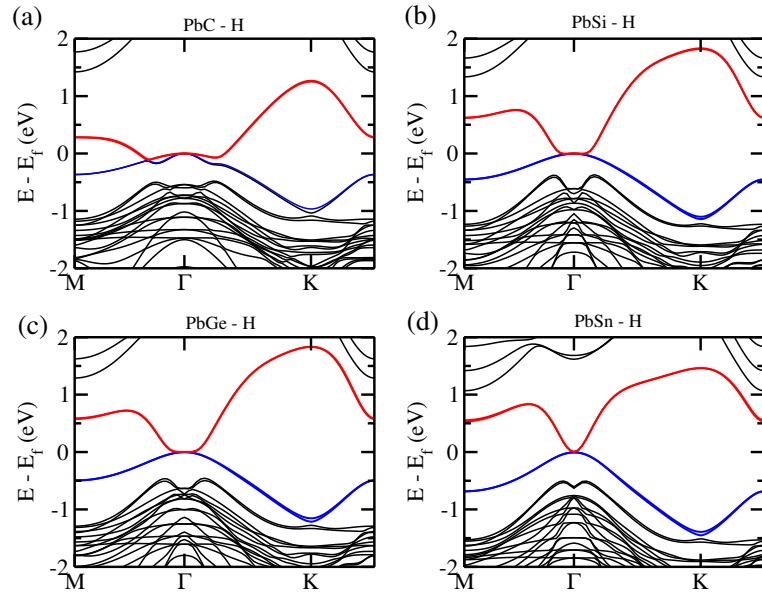


FIGURA 13 – Estrutura de bandas para o sistema PbX-F depositado sobre o substrato de BaSe, com a face de contato do lado do elemento Pb para: (a) PbC; (b) PbSi; (c) PbGe; (d) PbSn. O nível de Fermi do sistema foi colocado no zero da escala. A banda de valência está na cor azul e a banda de condução está na cor vermelha e as bandas do substrato em preto. Fonte: Autor (2018)

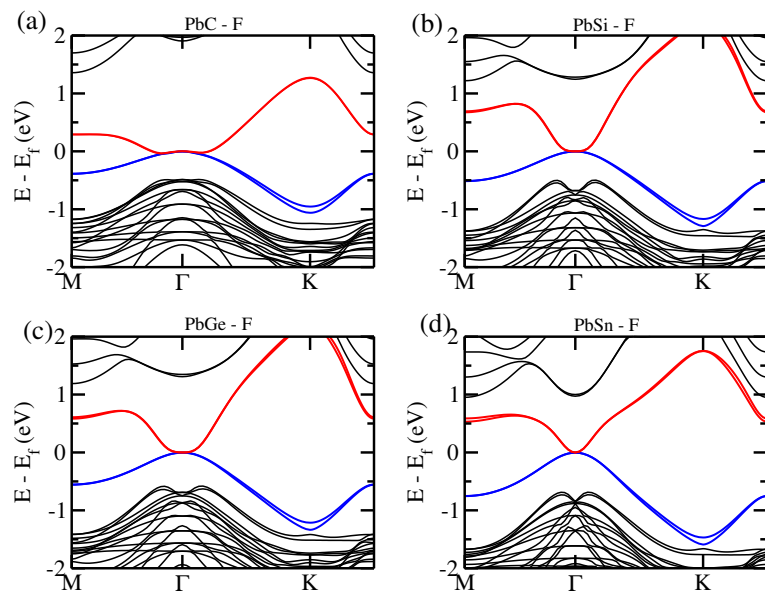


FIGURA 14 – Estrutura de bandas para o sistema PbX-F depositado sobre o substrato de BaSe, com a face de contato do lado do elemento Pb para: (a) PbC; (b) PbSi; (c) PbGe; (d) PbSn. O nível de Fermi do sistema foi colocado no zero da escala. A banda de valência está na cor azul e a banda de condução está na cor vermelha e as bandas do substrato em preto. Fonte: Autor (2018)

Como podemos observar, todas as estruturas de bandas, para o PbX-H e PbX-F, depositadas sobre os substratos de BaSe e SrTe, apresentam o mesmo comportamento para todas as composições. Os sistemas PbC-H e PbC-F, sobre as superfícies de BaSe e

SrTe, possuem um comportamento semelhante, onde as bandas não se encontram em um único ponto da zona de Brillouin, apresentando um conjunto de estados degenerados ao redor do ponto  $\Gamma$ . Para as outras composições, PbSi-H, PbSi-F, PbGe-H, PbGe-F, PbSn-H e PbSn-F, todas apresentam o mesmo comportamento na estrutura eletrônica, onde as bandas de condução e valência se tocam em um único ponto da zona de Brillouin ( $\Gamma$ ).

Para os sistemas bidimensionais, um grande indicativo de que tal material será um isolante topológico 2D, é que a sua estrutura eletrônica, sem a presença do acoplamento SOC, apresentará um estado semi-metálico, onde a banda de valência e condução irão se encontrar em um único ponto na zona de Brillouin. Dessa forma, com a inclusão do SOC (que sempre existe na natureza), tais estados irão quebrar a degenerescência, abrindo um gap de energia neste ponto, que denominados de gap de energia não trivial,  $\Delta_{ng}^{\Gamma}$ . Para isso, apresentamos nas Figuras 15, 16, 17 e 18 a estrutura eletrônica dos sistemas considerados com a presença do acoplamento SOC.

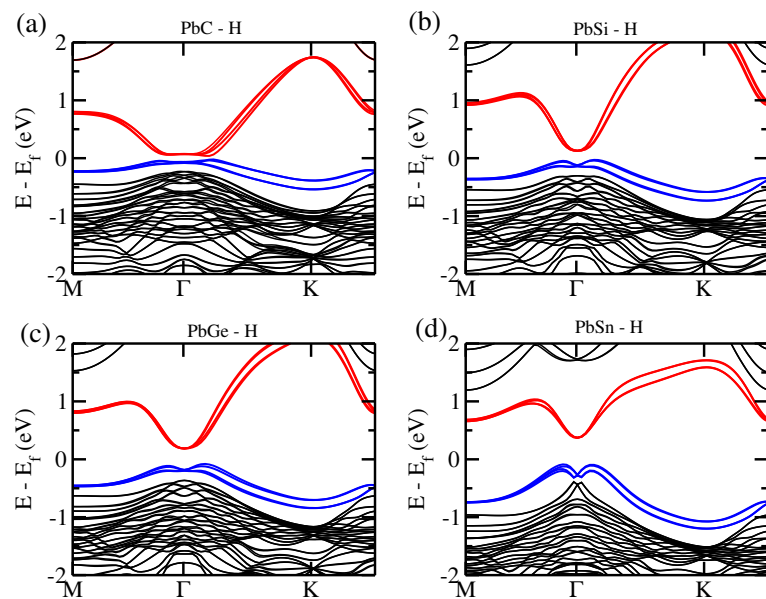


FIGURA 15 – Estrutura de bandas para o sistema PbX-F com o acoplamento SOC, depositado sobre o substrato de BaSe, com a face de contato do lado do elemento Pb para: (a) PbC; (b) PbSi; (c) PbGe; (d) PbSn. O nível de Fermi do sistema foi colocado no zero da escala. A banda de valência está na cor azul e a banda de condução está na cor vermelha e as bandas do substrato em preto. Fonte: Autor (2018)

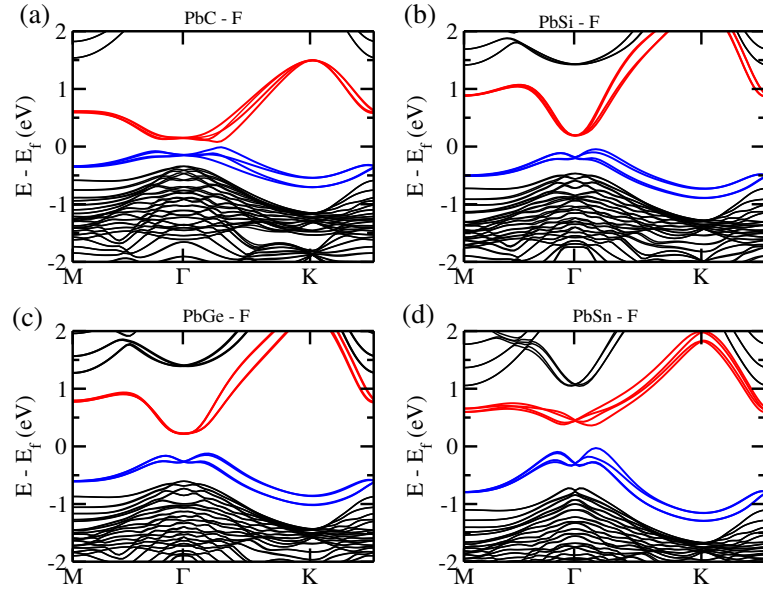


FIGURA 16 – Estrutura de bandas para o sistema PbX-H com o acoplamento SOC, depositado sobre o substrato de BaSe, com a face de contato do lado do elemento Pb para: (a) PbC; (b) PbSi; (c) PbGe; (d) PbSn. O nível de Fermi do sistema foi colocado no zero da escala. A banda de valência está na cor azul e a banda de condução está na cor vermelha e as bandas do substrato em preto. Fonte: Autor (2018)

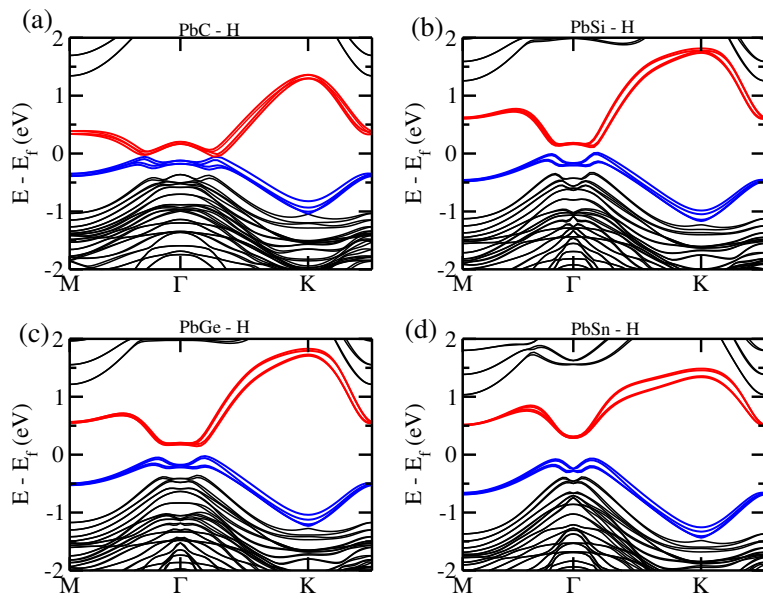


FIGURA 17 – Estrutura de bandas para o sistema PbX-H com o acoplamento SOC depositado sobre o substrato de BaSe, com a face de contato do lado do elemento Pb para: (a) PbC; (b) PbSi; (c) PbGe; (d) PbSn. O nível de Fermi do sistema foi colocado no zero da escala. A banda de valência está na cor azul e a banda de condução está na cor vermelha e as bandas do substrato em preto. Fonte: Autor (2018)

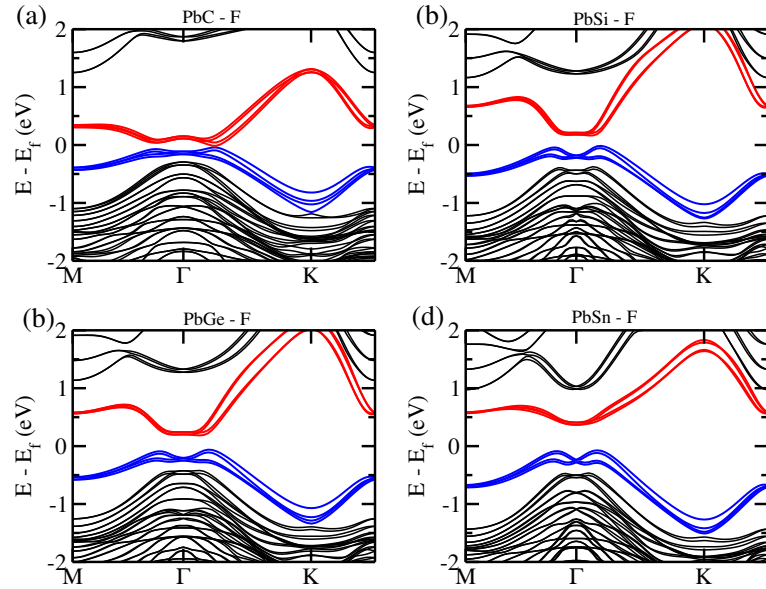


FIGURA 18 – Estrutura de bandas para o sistema  $\text{PbX-F}$  com o acoplamento SOC depositado sobre o substrato de  $\text{BaSe}$ , com a face de contato do lado do elemento  $\text{Pb}$  para: (a)  $\text{PbC}$ ; (b)  $\text{PbSi}$ ; (c)  $\text{PbGe}$ ; (d)  $\text{PbSn}$ . O nível de Fermi do sistema foi colocado no zero da escala. A banda de valência está na cor azul e a banda de condução está na cor vermelha e as bandas do substrato em preto. Fonte: Autor (2018)

Podemos observar, que todos os sistemas, com exceção das composições  $\text{PbC}$ , apresentam um gap de energia não trivial no ponto  $\Gamma$ , mostrando dessa forma que todos eles são candidatos a serem isolantes topológicos 2D. Para os casos do  $\text{PbC}$ , mesmo com a interação SOC, eles continuam sendo semi-metais, e dessa forma, nunca irão apresentar o bulk do sistema isolante, uma característica fundamental para um isolante topológico 2D.

Para confirmar o caráter topológico do sistema, basta inspecionarmos as composições orbitais das bandas de energia. Dessa forma, se o sistema apresentar as bandas s-p invertidas, ou seja, os estados s ocupados na banda de valência, teremos a comprovação de que tais sistemas serão isolantes topológicos 2D não triviais. Para isso, apresentamos na figura 19 a estrutura de bandas projetadas nos orbitais s,  $p_{xy}$  e  $p_z$  do sistema  $\text{PbSn-H}$  depositada sobre o substrato de  $\text{SrTe}$ . Utilizamos este sistema como padrão, e as interpretações e conclusões podem ser estendidas diretamente aos outros sistemas, pois eles apresentam o mesmo comportamento, com exceção do  $\text{PbC}$ , que já concluímos não ser um TI 2D.

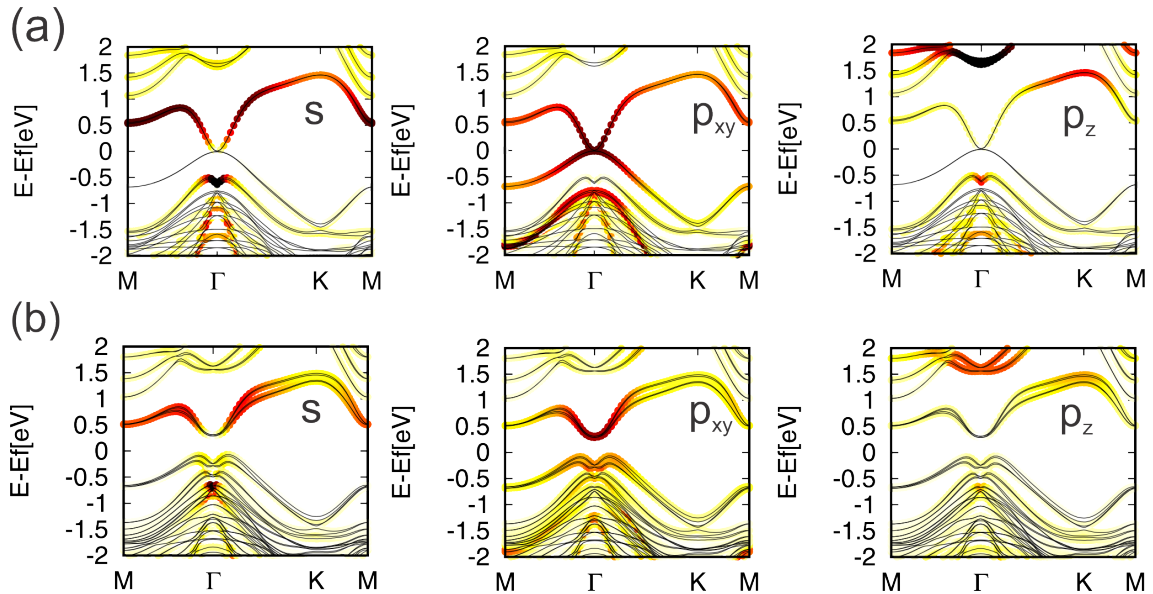


FIGURA 19 – Estrutura de bandas projetada nos orbitais para o material PbSn-H depositada sobre o substrato de SrTe(111): (a) sem SOC; (b) com SOC. Em cada figura são apresentados os estados  $s$ ,  $p_x + p_y$  e  $p_z$ . Fonte: Autor (2018)

Primeiramente, com podemos observar na figura 19(a), que apresenta a estrutura de bandas projetada para o PbSn-H sobre o SrTe(111) sem o acoplamento SOC, a banda de condução e valência do sistema, são compostas por orbitais do tipo  $p_{xy}$ . O Segundo estado ocupado, é composto por orbitais do tipo  $s$ . Este comportamento evidencia a característica invertida da estrutura de bandas do sistema, indicando que mesmo sem a presença do acoplamento spin-órbita o sistema já apresenta a característica principal de um isolante topológico 2D. Quando o acoplamento SOC é considerado nos cálculos, como mostrado na figura 19(b), os estados da banda de valência e condução, que tocavam-se no ponto  $\Gamma$  da zona de Brilluion, são separados, abrindo dessa forma um gap de energia no sistema. Dessa forma, comprovamos que o sistema é de fato um isolante topológico bidimensional. Esta interpretação pode ser estendida a todos os outros casos estudados. Assim, podemos concluir que os sistemas PbX-H e PbX-F, depositados sobre os substratos de BaSe(111) e SrTe(111), com exceção do PbC, são todos isolantes topológicos 2D, mantendo a característica topológica do seu composto puro.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho de conclusão de curso, estudamos as propriedades estruturais, eletrônicas e topológicas dos sistemas bidimensionais PbX-H e PbX-F depositados sobre os substratos isolantes BaSe (111) e SrTe (111). Mostramos que tais materiais mantêm suas propriedades topológicas quando depositadas sobre tais superfícies, com exceção do sistema PbC. Dessa forma, a presença das características topológicas não triviais desses sistemas, em conjunto com os gaps de energia devido ao acoplamento SOC, fazem desses sistemas possíveis candidatos para a construção de nanodispositivos baseados em isolantes topológicos bidimensionais, que fazem uso do efeito Hall quântico de spin.

## REFERÊNCIAS

- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 38, p. 3098–3100, Sep 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.3098>>.
- BERNEVIG, B. A.; HUGHES, T. L.; ZHANG, S.-C. Quantum spin hall effect and topological phase transition in hgte quantum wells. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 314, n. 5806, p. 1757–1761, 2006. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/314/5806/1757>>.
- BERNEVIG, B. A.; HUGHES, T. L.; ZHANG, S. C. Quantum spin hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells. *Science*, v. 314, n. 5806, p. 1757–1761, 2006. ISSN 00368075.
- BIANCO, E. et al. Stability and exfoliation of germanane: A germanium graphane analogue. *ACS Nano*, v. 7, n. 5, p. 4414–4421, 2013. PMID: 23506286. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nm4009406>>.
- CHANG, M.-C.; NIU, Q. Berry phase, hyperorbits, and the hofstadter spectrum: Semiclassical dynamics in magnetic bloch bands. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 53, p. 7010–7023, Mar 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.53.7010>>.
- CRISOSTOMO, C. P. et al. Robust large gap two-dimensional topological insulators in hydrogenated III–v buckled honeycombs. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 15, n. 10, p. 6568–6574, sep 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02293>>.
- DION, M. et al. Van der waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 92, p. 246401, Jun 2004. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.246401>>.
- EZAWA, M. Valley-polarized metals and quantum anomalous hall effect in silicene. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 109, p. 055502, Aug 2012. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.055502>>.
- FU, L.; KANE, C. L. Topological insulators with inversion symmetry. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 76, n. 4, p. 1–17, 2007. ISSN 10980121.
- GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=39/a=395502>>.
- GROVES, S. H.; BROWN, R. N.; PIDGEON, C. R. Interband magnetoreflexion and band structure of hgte. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 161, p. 779–793, Sep 1967. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.161.779>>.
- HALDANE, F. D. M. Berry curvature on the fermi surface: Anomalous hall effect as a topological fermi-liquid property. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 93, p. 206602, Nov 2004. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.206602>>.

- HASAN, M. Z.; KANE, C. L. Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 82, p. 3045–3067, Nov 2010. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.3045>.
- HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1564060>.
- HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Erratum: “hybrid functionals based on a screened coulomb potential” [j. chem. phys. 118, 8207 (2003)]. *The Journal of Chemical Physics*, v. 124, n. 21, p. 219906, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.2204597>.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. *Phys. Rev.*, v. 136, p. B864, 1964.
- JONES, R. O.; GUNNARSSON, O. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 61, p. 689–746, Jul 1989. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.61.689>.
- KANE, C. L.; MELE, E. J. Quantum Spin hall effect in graphene. *Physical Review Letters*, v. 95, n. 22, p. 1–4, 2005. ISSN 00319007.
- KLIMEŠ, J.; BOWLER, D. R.; MICHAELIDES, A. Chemical accuracy for the van der waals density functional. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 22, n. 2, p. 022201, 2010. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0953-8984/22/i=2/a=022201>.
- 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, Aug 1980. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.494>.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. *Phys. Rev.*, v. 140, p. A1133, 1965.
- KÖNIG, M. et al. Quantum spin hall insulator state in hgte quantum wells. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 318, n. 5851, p. 766–770, 2007. ISSN 0036-8075. Disponível em: <http://science.sciencemag.org/content/318/5851/766>.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 54, p. 11169–11186, Oct 1996. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. *Statistical Physics, Third Edition, Part 1: Volume 5 (Course of Theoretical Physics, Volume 5)*. Butterworth-Heinemann, 1980. ISBN 0750633727. Disponível em: <https://www.amazon.com/Statistical-Physics-Third-Part-Theoretical/dp/0750633727?SubscriptionId=AKIAIOBINVZYXZQZ2U3A&tag=chimbori05-20&linkCode=xm2&camp=2025&creative=165953&creativeASIN=0750633727>.
- LEE, K. et al. Higher-accuracy van der waals density functional. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 82, p. 081101, Aug 2010. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.081101>.

- LEUNG, C. T. C. T. C.; HARMON, B. N. *Phys. Rev. B*, v. 44, p. 2923, 1991.
- LIU, C.-C.; JIANG, H.; YAO, Y. Low-energy effective hamiltonian involving spin-orbit coupling in silicene and two-dimensional germanium and tin. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 84, p. 195430, Nov 2011. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.195430>>.
- MACIEJKO, J.; HUGHES, T. L.; ZHANG, S.-C. The quantum spin hall effect. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, v. 2, n. 1, p. 31–53, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-062910-140538>>.
- MIN, H. et al. Intrinsic and rashba spin-orbit interactions in graphene sheets. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 74, p. 165310, Oct 2006. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.165310>>.
- MÜCHLER, L. et al. Topological insulators and thermoelectric materials. v. 100, n. 1, p. 91–100, 2012. ISSN 18626254. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/1209.6097>{\%}0Ahttp://dx.doi.org/10.1002/pssr.201206>.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/306/5696/666>>.
- OZAKI, T. Variationally optimized atomic orbitals for large-scale electronic structures. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 67, p. 155108, Apr 2003. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.155108>>.
- PADILHA, J. et al. A new class of large band gap quantum spin hall insulators: 2d fluorinated group-iv binary compounds. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 6, p. 26123, 2016.
- PADILHA, J. E. et al. Substrate-supported large-band-gap quantum spin Hall insulator based on III-V bismuth layers. *Physical Review B*, v. 94, n. 19, p. 1–6, 2016. ISSN 24699969.
- PARR, R.; YANG, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. [S.l.]: Oxford University Press, 1994.
- PASSING, M.; FORUM, I. MPI : A Message-Passing Interface Standard. 2015.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>.
- PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 45, p. 13244–13249, Jun 1992. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.13244>>.
- 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, Nov 2008. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.195424>>.

- QI, X.-L.; ZHANG, S.-C. Topological insulators and superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 83, p. 1057–1110, Oct 2011. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.1057>>.
- SI, C. et al. Functionalized germanene as a prototype of large-gap two-dimensional topological insulators. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 89, p. 115429, Mar 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.115429>>.
- SOLER, J. M. et al. The siesta method for ab initio order- n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/14/i=11/a=302>>.
- STEFAN, G. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.20495>>.
- 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, Aug 1982. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.49.405>>.
- VIANA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos. Simulação Computacional*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- XU, Y.; TANG, P.; ZHANG, S.-C. Large-gap quantum spin hall states in decorated stanene grown on a substrate. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 92, p. 081112, Aug 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.081112>>.
- YAO, Y. et al. First principles calculation of anomalous hall conductivity in ferromagnetic bcc fe. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 92, p. 037204, Jan 2004. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.037204>>.
- YAO, Y. et al. Spin-orbit gap of graphene: First-principles calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 75, p. 041401, Jan 2007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.041401>>.
- ZHAO, M.; ZHANG, X.; LI, L. Strain-driven band inversion and topological aspects in antimonene. *Scientific Reports*, Springer Nature, v. 5, n. 1, nov 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/srep16108>>.
- ZÜGE, A. P. *Algoritmos distribuídos para problemas de conectividade em grafos*. 2008. 78 p. Monografia (Bacharel em Informática), UEPG (Universidade Estadual de Ponta Grossa), Ponta Grossa, Paraná, Brasil.