

Rafael Rodrigues de Queiroz Freitas

Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Topológicas de Sistemas 2D Contendo Bismuto

Salvador 2016

Rafael Rodrigues de Queiroz Freitas

Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Topológicas de Sistemas 2D Contendo Bismuto

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Bahia, sob orientação do Prof. Dr. Caio Mário Castro de Castilho e co-orientação do Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno e do Prof. Dr. Fernando de Brito Mota, para a obtenção do título de Doutor em Física.

Salvador 2016



Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Edmar Avellar Soares Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt

Prof. Dr. Jailton Souza de Almeida Prof. Dr. Thiago Albuquerque de Assis

Prof. Dr. Fernando de Brito Mota Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno

Prof. Dr. Caio Mário Castro de Castilho

Dedico este trabalho a minha família e a minha namorada

"A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez."

George Bernard Shaw

Agradecimentos

A Deus, por ter concedido força e coragem ao longo desta caminhada.

A minha família pelo incentivo, paciência e compreensão.

A minha namorada Izis Anjos pela paciência, carinho e amor dedicado.

A todos os meus amigos, obrigado pela companhia e amizade sincera.

Ao Professor Caio Castilho pela orientação, dedicação e empenho ao longo da minha formação.

Aos Professores Roberto Rivelino e Fernando Mota pela orientação, discussões e críticas que foram essenciais para a realização deste trabalho.

Aos Professores Gueorgui K. Gueorguiev e Anelia Kakanakova-Georgieva pela orientação durante o período na Universidade de Linköping - Suécia.

Aos amigos Paulo Vinicius, Liliane Medeiros, Renato Batista, Alda Holmgren e Hans Holmgren pela ajuda durante a minha estadia na Suécia.

Aos professores da graduação e da pós-graduação do Instituto de Física da UFBa.

Aos colegas do Grupo de Física de Superfícies e Materiais, pelas sugestões e contribuições ao longo da realização deste trabalho.

Ao Centro Nacional de Supercomputação (NSC) pelo suporte computacional.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior Fundação (CA-PES) e à Fundação Sueca para Cooperação Internacional em Pesquisa e Alta Educação ("Swedish Foundation for International Cooperation in Research and Higher Education" - STINT) pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho, foram realizados cálculos de primeiros princípios, dentro da Teoria do Funcional da Densidade, para o estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e topológicas dos filmes bidimensionais de XBi e XBi₃ (X = B, Al, Ga e In), bem como a funcionalização dos filmes de XBi com átomos de hidrogênio e de halogênios. As folhas de XBi, em uma estrutura hexagonal do tipo *buckled*, podem originar isolantes topológicos que são caracterizados por um gap de energia nos estados de bulk como um isolante convencional, mas possuem estados de borda que permitem a condução de corrente sem dissipação de energia. A característica topológica não trivial de inversão de bandas foi observada somente nas folhas de GaBi e InBi. No entanto, uma fase topológica não trivial pode ser obtida nas folhas de BBi e AlBi, quando submetidas a um strain da ordem de 6,5%. Além disso, uma similar inversão de bandas não foi observada na estrutura de bandas das folhas de XBi₃, que exibem um comportamento de semicondutor com os band gaps variando na faixa de 244-526 meV. A hidrogenação das folhas de XBi leva a estruturas distintas e estáveis, sendo o tipo de configuração geométrica crucial para a preservação de suas características topológicas. A inversão de bandas foi observada somente nas folhas hidrogenadas de XBi (X=Ga e In) na configuração chairlike, enquanto que as folhas hidrogendas de XBi (X=B e Al) apresentam inversão de bandas somente quando submetidas a um elevado strain. No caso da halogenação os resultados sugerem que as propriedades topológicas não triviais das folhas de XBi (X=Ga, In) são preservadas, além de resultar em uma fase topológica não trivial nas folhas de XBi (X=B, Al) sem a aplicação de *strain*, apesar do baixo número atômico dos elementos químicos boro e alumínio. Em geral os cálculos, levando em consideração o efeito spin-órbita, revelam que a hidrogenação e a halogenação das folhas de XBi leva a uma abertura significativa dos band gaps destes materiais, com intensidades distintas, exibindo um interessante comportamento eletrônico para viáveis aplicações em dispositivos spintrônicos e eletrônicos em baixa potência, operando em temperatura ambiente.

Abstract

In this work, first principles calculations were performed, within the Density Functional Theory, for the study of structural, electronic and topological properties of twodimensional XBi and XBi₃ (X = B, Al, Ga and In) films, as well as the functionalization of XBi films with hydrogen and halogen atoms. The XBi sheets, in an hexagonal buckled structure type, may originate topological insulators that are characterized by an energy gap in the bulk states as a conventional insulator, but having edge states that allow the current flow without energy dissipation. The topological nontrivial feature of band inversion was observed only in the cases of GaBi and InBi sheets. However, the nontrivial topological phase can be obtained for the BBi and AlBi sheets when subjected to a strain of about 6.5%. Furthermore, a similar band inversion was not observed in the band structure of XBi_3 sheets, wich exhibit a semiconducting behavior with band gaps varying in the range of 244-526 meV. Hydrogenation of XBi sheets leads to distinct and stable structures, being the type of geometric configuration crucial for preserving their topological characteristics. The inversion of bands was only observed in hydrogenated XBi sheets (X = Ga and In) in a chairlike configuration, while the XBi (X = B and Al)sheets present inversion bands only when subjected to a high strain. In the halogenation cases the results suggest that nontrivial topological properties of XBi (X = Ga, In) sheets are preserved. In addition, a nontrivial topological phase may be obtained in the XBi (X = B, Al) sheets without the application of strain, despite the low atomic number of the chemical elements boron and aluminum. In general, calculations taking into account the spin-orbit effect, reveal that halogenation and hydrogenation of XBi sheets leads to a significant opening of band gaps of these materials, with different intensities, displaying an interesting behavior electronic for viable applications in spintronic and electronic devices at low power, operating at room temperature.

Sumário

Lista de Figuras			3
sta d	le Tab	elas	9
Introdução			10
Isolantes Topológicos			
2.1	Teoria	de Bandas	14
	2.1.1	Os Estados Isolantes, Condutores e Semicondutores	16
	2.1.2	Topologia	17
2.2	Efeito	Hall Clássico e Quântico	18
2.3	Isolan	tes Topológicos em duas Dimensões	22
	2.3.1	Proteção Topológica dos Estados Helicoidais	26
Est	rutura	Eletrônica	29
3.1	A apro	əximação de Born-Oppenheimer	30
3.2	Teoria	do Funcional da Densidade	31
	3.2.1	Teorema de Hohenberg-Kohn	32
	3.2.2	Equações de Kohn-Sham	36
	3.2.3	Aproximações para o termo de troca e correlação	38
3.3	Funçõ	es Base	40
3.4	Métod	lo do Pseudopotencial	41
3.5	Métod	lo PAW - Projector Augmented Wave	44
3.6	Detall	nes Computacionais	48
	sta d sta d sta d Intr Isol 2.1 2.2 2.3 Est: 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5 3.6	sta de Figu sta de Tabo Introdução Isolantes 7 2.1 Teoria 2.1.1 2.1.2 2.2 Efeito 2.3 Isolant 2.3.1 Estrutura 3.1 A apro 3.2 Teoria 3.2.1 3.2.1 3.2.2 3.2.3 3.3 Funçõ 3.4 Métod 3.5 Métod	sta de Figuras sta de Tabelas Introdução Isolantes Topológicos 2.1 Teoria de Bandas

4	Resultados			50
	4.1	Propri	edades Estruturais, Eletrônicas e Topológicas dos Filmes de XBi e	
		XBi ₃ (X = B, Al, Ga e In)	50
	4.2	Hidrog	genação dos Filmes de XBi (X= B, Al, Ga e In) $\dots \dots \dots \dots$	61
	4.3	Haloge	enação dos Filmes de XBi (X= B, Al, Ga e In) $\ldots \ldots \ldots \ldots$	71
5	Con	clusõe	S	83
Re	eferê	ncias E	Bibliográficas	87
A	Оре	rador	de Reversão Temporal e Teorema de Kramer	97
В	Efei	tos Re	lativísticos e o Acoplamento Spin-Órbita	102
		B.0.1	Equação de Dirac	102
		B.0.2	Acoplamento spin-órbita	106
С	Arti	igos Pı	ıblicados	107

Lista de Figuras

1.1	Um diagrama esquemático mostrando estados de borda helicoidais no li-	
	mite entre um isolante topológico e um isolante trivial, que são incorpo-	
	rados em uma folha de estaneno com funcionais químicos diferentes (por	
	exemplo, $X_1 = F e X_2 = H$). Os estados de borda podem ser controlados	
	através da funcionalização química e utilizados como "fios" condutores sem	
	dissipação de energia para circuitos eletrônicos	13
2.1	O estado isolante é caracterizado por um gap de energia separando os	
	estados eletrônicos ocupados dos estados vazios	16
2.2	Em (a) a esfera com g = 0 e em (b) uma rosca com g = 1	18
2.3	Um campo magnético, \vec{B} , perpendicular a uma amostra condutora exerce	
	uma força de Lorentz sobre uma corrente longitudinal. Esta força separa	
	as cargas resultando em uma tensão transversal (Tensão Hall) entre as	
	bordas laterais do condutor.	19
2.4	Resistividade Hall (inverso da condutividade Hall) de um gás bidimensi-	
	onal de elétrons em baixa temperatura em função do campo magnético.	
	A resistividade Hall é quantizada em valores inteiros de h/e^2 , enquanto a	
	resistividade longitudinal é nula.	20
2.5	Em (a) os estados de borda na interface entre duas fases topológicas dis-	
	tintas (o efeito Hall quântico com n $=1$ e o estado isolante com n $=0)$ e	
	em (b) as bandas de energia do sistema ilustrando o gap dos estados de	
	<i>bulk</i> e os estados metálicos sem gap	22

2.6	${\rm Em}~({\rm a})$ a estrutura do poço quântico de HgTe/CdTe (uma camada de HgTe	
	intercalada por duas camadas de CdTe) e em (b) a inversão de banda em	
	função da espessur a d do poço quântico de HgTe/CdTe. $\ldots\ldots\ldots\ldots$	23
2.7	Dispersão eletrônica entre dois pontos da borda que possuem degeneres-	
	cência de Kramer. Em (a) o número de estados da superfície cruzando o	
	nível de Fermi entre os pontos $k_x = 0$ e $k_x = \pi/a$ é par e em (b) é ímpar.	
	Quando um número ímpar de estados cruzam a anergia de Fermi existem	
	estados de bordas topologicamente protegidos	25
2.8	Estados de borda no isolante Hall quântico de spin. Em (a) a interface	
	entre um isolante Hall quântico de spin ($\nu=1)$ e um isolante trivial ($\nu=1)$	
	e em (b) os estados de borda em que os spins up e $down$ propagam-se em	
	direções opostas.	27
2.9	Duas possíveis trajetórias que um elétron pode tomar após ser espalhado	
	por uma impureza não magnética são tais que elas se interferem destruti-	
	vamente, o que implica na passagem do elétron nos estados de borda sem	
	retroespalhamento.	28
3.1	retroespalhamento	28
3.1	retroespalhamento	28 43
3.1 3.2	retroespalhamento	28
3.1 3.2	retroespalhamento	28 43 47
3.13.24.1	retroespalhamento	28 43 47
3.13.24.1	retroespalhamento	284347
3.13.24.1	retroespalhamento	28 43 47
3.13.24.1	retroespalhamento	28 43 47

4.2	Folhas hexagonais de XBi. (a) Vista superior e lateral da monocamada	
	LB Ga Bi otimizada ($\Delta=0,79$ Å). (b) Variação da energia total em função	
	do parâmetro de rede. (c) Espectro de fônons da monocamada LB GaBi.	
	(d) Espectro de fônons da monocamada HB GaBi	52
4.3	Folhas hexagonais de XBi $_3$. (a) Vista superior e lateral da folha hexagonal	
	GaBi_3 otimizada ($\Delta_1 = 0.56$ Å, $\Delta_2 = 1.86$ Å). (b) Espectro de fônons da	
	monocamada GaBi ₃	54
4.4	Densidade parcial de estados (PDOS) e estrutura de bandas das moncama-	
	das de XBi sem levar em consideração o efeito do SOC (GGA) e levando	
	em consideração o efeito do SOC (GGA + SO): (a) BBi, (b) AlBi, (c)	
	GaBi, (d) InBi. O nível de Fermi foi configurado em zero.	56
4.5	Densidade parcial de estados (PDOS) e estrutura de bandas das moncama-	
	das de $\rm XBi_3$ sem levar em consideração o efeito do SOC (GGA) e levando	
	em consideração o efeito do SOC (GGA + SO): (a) BBi ₃ , (b) AlBi ₃ , (c)	
	GaBi ₃ , (d) InBi ₃ . O nível de Fermi foi configurado em zero. \ldots	57
4.6	Estrutura de bandas calculada sem e com o efeito do SOC das folhas	
	hexagonais de GaBi (a) e GaBi 3 (b). O tamanho dos círculos vermelhos é	
	proporcional à contribuição dos orbitais s . O nível de Fermi foi configurado	
	em zero	58
4.7	(a) Band inversion strenght, BIS, no ponto Γ e (b) BIS em função do strain	
	para todas as folhas hexagonais de XBi. Valores positivos indicam uma	
	fase topológica não trivial, enquanto valores negativos indicam um fase	
	topológica trivial.	59
4.8	Estrutura cristalina (superior) e estrutura de bandas (inferior) da nano-	
	fita zigzag da folha de GaBi (22-GaBi ZNR). A contribuição da borda	
	terminada em átomos de bismuto (retângulo azul) é indicada por círculos	
	azuis, enquanto que a contribuição da borda terminada em átomos de gá-	
	lio (retângulo vermelho) é indicada com círculos vermelhos. O tamanho	
	dos círculos vermelhos e azuis é proporcional à contribuição dos orbitais	
	dos átomos das bordas. O nível de Fermi foi configurado em zero	60

4.9	Vista superior e lateral das três configurações da folha de bismutano: (a)	
	top, (b) chairlike, (c) boatlike.	62
4.10	Estutura de bandas do bismutano calculada sem considerar o SOC (li-	
	nha vermelha) e considerando o SOC (linha preta) nas configurações: (a)	
	chairlike e (b) boatlike.	63
4.11	Vista superior e lateral da estrutura cristalina da folha de H-GaBi e seu	
	espectro de fônons nas configuraçõ: (a) <i>chairlike</i> e (b) <i>boatlike</i>	64
4.12	Estrutura de bandas das folhas hexagonais H-XBi na configuração $chairlike$	
	calculada sem levar em consideração o efeito do SOC (GGA) e levando em	
	consideração o efeito do SOC (GGA + SO): (a) H-B Bi, (b) H-AlBi, (c) H-	
	GaBi e (d)H-InBi. O tamanho dos círculos vermelhos é proporcional à	
	contribuição dos orbitais \boldsymbol{s} na função de onda. A linha tracejada corres-	
	ponde ao nível de Fermi que foi configurado em zero	66
4.13	Estrutura de bandas das folhas hexagonais H-XBi na configuração boatlike	
	calculada sem levar em consideração o efeito do SOC (GGA) e levando	
	em consideração o efeito do SOC (GGA $+$ SO): (a)H-BBi, (b)H-AlBi,	
	(c)H-GaBi e (d)H-InBi. O tamanho dos círculos vermelhos é proporcio-	
	nal à contribuição dos orbitais \boldsymbol{s} na função de onda. A linha tracejada	
	corresponde ao nível de Fermi que foi configurado em zero	67
4.14	Esquema ilustrando o efeito da hidrogenação na estrutura de bandas da	
	folha de GaBi.	68
4.15	Estrutura cristalina e estrutura de bandas da nanofita $zigzag$ da folha de	
	H-InBi (22-H-InBi ZNR) nas configurações: (a) chairlike e (b) boatlike. A	
	contribuição da borda terminada em átomos de bismuto (retângulo azul)	
	é indicada por círculos azuis, enquanto que a contribuição da borda ter-	
	minada em átomos de gálio (retângulo vermelho) é indicada por círculos	
	vermelhos. O tamanho dos círculos vermelhos e azuis é proporcional à	
	contribuição dos orbitais dos átomos da borda. O nível de Fermi foi con-	
	figurado em zero. (c) Densidade de carga dos estados de borda no ponto	
	X para diferentes bandas.	69

- 4.17 (a) Vista superior e de perspectiva da folha hexagonal de F-AlBi, com os átomos de F, Al e Bi ocupando quatro planos diferentes. O átomo de bismuto está representado por círculos em magenta, o átomo de alumínio por círculos vermelho e o átomo de flúor por círculos verde. O parâmetro de *buckling* corresponde à distância vertical entre os planos contendo os átomos de bismuto e de alumínio. (b) Espectro de fônons da folha de F-AlBi. 72

- 4.22 Ilustração do efeito do SOC na vizinhança do nível de Fermi da estrutura de bandas das folhas hexagonais de Y-XBi exibindo três diferentes cenários. Nos cenários do tipo I e II, considerando o efeito do SOC, a contribuição do orbital *s* encontra-se entre dois orbitais *p*, enquanto no cenário do tipo III, considerando o efeito do SOC, o orbital *s* é deslocado abaixo de dois orbitais *p*.
- 4.23 Vista superior e lateral da estrutura espacial da 22-F-AlBi ZNR. A bordas terminada em átomos de bismuto é indicada por um retângulo azul, enquanto a borda terminada em átomos de alumínio é indicada por um retângulo vermelho. Os átomos de bismuto, alumínio e de flúor estão representados, respectivamente, em magenta, em vermelho e em verde. . . 80

78

- 4.24 Estrutura de bandas das nanofitas: (a) 22-F-BBi ZNR, (b) 22-F-AlBi ZNR, (c) 22-F-GaBi ZNR e (d) 22-F-InBi ZNR. A contribuição da borda terminada em átomos de bismuto (retângulo azul) é indicada por círculos azuis, enquanto que a contribuição da borda terminada em átomos do grupo III (retângulo vermelho) é indicada por círculos vermelhos. O tamanho dos círculos vermelhos e azuis é proporcional à contribuição dos orbitais dos átomos das bordas. O nível de Fermi foi configurado em zero. 81
- 4.25 Estrutura de bandas das nanofitas: (a) 22-I-GaBi ZNR e (b) 22-I-InBi ZNR. A contribuição da borda terminada em átomos de bismuto (retângulo azul) é indicada por círculos azuis, enquanto que a contribuição da borda terminada em átomos de gálio (retângulo vermelho) é indicada por círculos vermelhos. O tamanho dos círculos vermelhos e azuis é proporcional à contribuição dos orbitais dos átomos das bordas. O nível de Fermi foi configurado em zero.

Lista de Tabelas

- 4.1 Parâmetros estruturais (em Å) e propriedades energéticas e eletrônicas (em eV) para o bismuteno e para as folhas hexagonais de XBi e XBi₃ (X= B, Al, Ga e In): Tipo do *buckling*, parâmetros de rede (*a*), parâmetro de *buckling* (Δ ou Δ_1 ; Δ_2), comprimento de ligação (d_{Bi-X} e d_{Bi-Bi}), energia de coesão por átomo (E_{cos/at}) e *band gap* sem considerar o SOC (E_g) e considerando o SOC (E_{g-SOC}). Os resultados calculados para o grafeno e siliceno são fornecidos para comparação, considerando o mesmo nível de cálculo.
- 4.2 Parâmetros estruturais (em Å), propriedades energéticas e eletrônicas (em eV) para o bismutano e para as folhas hexagonais de H-XBi (X= B, Al, Ga e In): Tipo de buckling, parâmetros de rede (a e b), parâmetro de buckling (Δ), energia de coesão por átomo (E_{cos/at}), energia de adsorção por átomo de hidrogênio (E_{ads/H}), band gap sem SOC (E_g) e band gap com SOC (E_{g-SOC}).

53

Capítulo 1

Introdução

Os estados clássicos da matéria podem ser descritos pela observação de mudanças bruscas em algumas de suas propriedades termodinâmicas, tais como calor específico, pressão e temperatura. Diz-se que os diferentes estados são reconhecidos por uma descontinuidade em uma dessas propriedades [1]. Por exemplo, quando a temperatura do gelo é aumentada, observa-se uma descontinuidade em 0 °C, em que ocorre uma transição de fase sólido-líquido. Dentre os estados clássicos da matéria, os mais usualmente descritos são os estados sólido, líquido e gasoso, embora os estados coloidais, fluído supercrítico e de plasma também sejam reconhecidos como estados distintos da matéria, por apresentarem propriedades diferentes daquelas dos sólidos, líquidos e gases. Independentemente da complexidade dessas fases, todas elas apresentam um equilíbrio termodinâmico e são completamente descritas por teorias clássicas.

A partir de meados do século 20, o estudo de propriedades não usuais da matéria condensada levou à descoberta de novos estados, os quais só podem ser descritos adequadamente a partir de um ponto de vista quântico. Dentre estes estados, um dos mais conhecidos é a supercondutividade, que é ausência de resistência elétrica abaixo de uma temperatura crítica, descoberta ainda em 1911 por Heike Kamerlingh Onnes [2]. As primeiras teorias fenomenológicas para a supercondutividade surgiram a partir de 1935, com a teoria de London [3], que descrevia o efeito Meissner, i.e., quando um material produz um campo magnético durante a transição de fase para o estado supercondutor [4]. Entretanto, somente na década de 1950 surgiram as teorias convencionais da física da matéria condensada para a supercondutividade; i.e., a teoria fenomenológica de Ginzburg-Landau (1950) [5] e a teoria microscópica de Bardeen–Cooper–Schrieffer (1957) [6].

Outros tipos de estados não clássicos da matéria foram descritos a partir da descoberta de novos fenômenos eletrônicos relacionados ao efeito Hall quântico [7], observado em sistemas eletrônicos bidimensionais, sujeitos a baixas temperaturas e campos magnéticos intensos, apesar de ter sido reportado para o grafeno em temperaturas próximas do ambiente [8]. No caso geral, a condutância Hall sofre uma transição, apresentando valores quantizados dados por $\sigma = n(e^2/h)$, em que *n* pode ser inteiro (n = 1, 2, 3, ...) ou fracionário (n = 1/3, 2/5, 3/7, ...). O efeito Hall quântico inteiro é caracterizado por um invariante topológico dado por um número inteiro, que também é conhecido como primeito número de Chern. Este número pode ser compreendido fisicamente em termos da fase de Berry [9–11]. Já o efeito Hall quântico com números fracionários tem uma origem mais complexa.

O estado Hall quântico pertence a uma classe topológica que explicitamente quebra a simetria de reversão temporal, visto que somente ocorre na presença de um campo magnético intenso. Mais recentemente, no contexto da família de efeito Hall, uma nova classe topológica tem sido predita teoricamente e observada experimentalmente [12–15]. Este novo estado quântico pertence a uma classe topológica que é invariante sob a simetria de reversão temporal, no qual o acoplamento spin-órbita desempenha um importante papel. Embora tenha sido previsto teoricamente para ocorrer em grafeno [16], seu *band gap* associado ao acoplamento spin-órbita (SOC) é muito pequeno ($\approx 10^{-3}$ meV), dificultando a observação experimental deste efeito em condições realísticas.

Em 2006, entretanto, Bernevig, Hughes e Zhang previram que o efeito Hall quântico de spin poderia ser observado em poços quânticos de CdTe/HgTe [17], o que foi, posteriormente, observado experimentalmente em 2007 [12]. Depois disso, Kane e Mele [18] introduziram um invariante topológico denominado Z_2 , análogo ao número de Chern do efeito Hall quântico, para distinguir um isolante de banda trivial ou não-trivial, generalizando a ideia para estados isolantes topológicos. Desde então, a busca por isolantes topológicos tornou-se um importante foco de pesquisa, por apresentarem estados de borda helicoidais no interior do *gap* do *bulk* que não apresentam dissipação, pois poderão fornecer uma plataforma para o desenvolvimento da próxima geração de dispositivos eletrônicos em baixa potência [19].

Nesse sentido, muitos filmes finos do grupo IV, V e III-V da tabela periódica [20– 28] foram preditos como isolantes topológicos 2D. Por exemplo, no grupo IV, as folhas hexagonais de siliceno e de germaneno têm sido fabricadas e investigadas teoricamente, mas seus *band gaps* são menores que 26 meV [20]. Por outro lado, em materiais contendo bismuto, cálculos eletrônicos de primeiros príncipios indicam que as folhas hexagonais de XBi (X = Ga, In, Tl) exibem uma topologia de banda não trivial com invariante topológico Z_2 [25, 29] e com *band gap* da ordem de 500 meV, o que é suficientemente largo para aplicações em temperatura ambiente. Além disto, filmes de InBi foram recetemente obtidos através de *molecular beam epitaxy* [30].

Um dos mecanismos mais eficientes de ajustar as propriedades eletrônicas destes materiais bidimensionais é através da funcionalização química. Por exemplo, o siliceno e o germaneno, quando completamente hidrogenados, formam silicano e germanano, respectivamente, com um largo *band gap* de aproximadamente 3,0 eV [31]. Da mesma forma, as folhas hexagonais de SiC e de estaneno, quando sujeitas ao processo de hidrogenação, sofrem um incremento significativo em seus *band gaps* de 2,54 eV para 4,04 eV e de zero para para 0,45 eV, nesta ordem [32]. Este mecanismo também pode levar à fase topológica não trivial em divervos materiais 2D [33–40]. Nas folhas hexagonais 2D de BiX/SbX (X = H, F, Cl, Br), foram previstos isolantes topológicos com largos *band gap* de cerca de 1,08 eV [36]. Por outro lado, os filmes de estaneno com duas e três camadas, que são isolantes triviais, tornam-se isolantes topológicos quando sujeitos ao processo de hidrogenação. Além disto, o efeito da hidrogenação tem levado a estados de borda topologicamente protegidos em filmes de Pb [39].

Um diagrama esquemático de uma potencial aplicação para os isolantes topológicos bidimensionais é mostrado na Figura 1.1. Os estados de borda podem ser incorporados em filmes de estaneno através da funcionalização química com átomos de F, Cl, Br, I e do radical OH [40]. Em virtude do controle em escala atômica da funcionalização química ser viável nos dias de hoje, os estados de borda podem ser moldados em um



Figura 1.1: Um diagrama esquemático mostrando estados de borda helicoidais no limite entre um isolante topológico e um isolante trivial, que são incorporados em uma folha de estaneno com funcionais químicos diferentes (por exemplo, $X_1 = F \ e \ X_2 = H$). Os estados de borda podem ser controlados através da funcionalização química e utilizados como "fios" condutores sem dissipação de energia para circuitos eletrônicos. Fonte Ref. [40].

caminho específico para serem utilizados como "fios" condutores sem que haja dissipação de energia. Esta proposta, se realizada, poderá reduzir significativamente o consumo de potência e as taxas de geração de calor nos dispositivos eletrônicos, que é crucial para o desenvolvimento de circuitos integrados mais modernos [40].

Esta Tese de Doutorado é organizada em quatro capítulos e três apêndices e trata, através de simulação computacional utilizando a Teoria do Funcional da Densidade, das propriedades estruturais, eletrônicas e topológicas dos filmes de XBi e XBi₃(X = B, Al, Ga e In) e da funcionalização dos filmes de XBi com átomos de hidrogênio e de halogênios. Os capítulos 1 e 2 tratam, respectivamente, dos aspectos básicos das propriedades dos isolantes topológicos em duas dimensões e sua estrutura eletrônica. O capítulo 3 trata dos resultados obtidos para os filmes de XBi e XBi₃, bem como da funcionalização dos filmes de XBi, enquanto no capítulo 4 são apresentadas as conclusões. No Apêndice A é feita uma discussão sobre o operador de reversão temporal e o Teorema de Kramer, que são essenciais para a compreensão de algumas passagens no Capítulo 2, enquanto no Apêndice B é feita uma breve discussão acerca dos efeitos relativísticos e do acoplamento spin-órbita. Já no Apêndice C estão anexados os artigos publicados durante o período do Doutorado.

Capítulo 2

Isolantes Topológicos

Neste Capítulo será feita uma breve introdução acerca dos conceitos necessários a compreensão dos isolantes topológicos em duas dimensões.

2.1 Teoria de Bandas

Os isolantes topológicos podem ser compreendidos dentro da estrutura de bandas dos sólidos [41], que fornece a descrição da estrutura eletrônica neste estado da matéria. O cálculo quântico dos estados eletrônicos e das energias num sólido é bastante complexo, uma vez que a hamiltoniana completa do sólido contém não apenas os potenciais monoeletrônicos que descrevem as interações dos elétrons com os núcleos atômicos, mas também potenciais de par que descrevem as interações elétron-elétron. Essas interações podem ser representadas através de um potencial efetivo monoeletrônico $U(\vec{r})$ através da aproximação dos elétrons independentes [42]. Desta forma, os estados de um elétron que se move em um cristal são obtidos a partir da solução da equação de Schrödinger,

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + U(\vec{r})\psi = \varepsilon\psi$$
(2.1)

em que $U(\vec{r})$ correponde ao potencial que atua sobre um elétron na posição \vec{r} . Além disto, os íons da rede ocupam posições regulares, resultando em uma periodicidade espacial do potencial $U(\vec{r})$, ou seja,

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) \tag{2.2}$$

para todos os vetores \vec{R} da rede de Bravais.

Os elétrons independentes são chamados de elétrons de Bloch e cada um obedece a uma equação monoeletrônica de Schrödinger, cujos estados estacionários são descritos pelo Teorema de Bloch [42]:

Teorema de Bloch: Os autoestados ψ do hamiltoniano $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + U(\vec{r})$, onde $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$, podem assumir a forma de uma onda plana vezes uma função com a periodicidade da rede de Bravais:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \tag{2.3}$$

onde

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \tag{2.4}$$

para todo \vec{R} na rede de Bravais e $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ é uma função que também apresenta a periodicidade da rede cristalina.

As autofunções da equação de onda para uma partícula submetida a um potencial periódico são o produto de uma onda plana $\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$ por uma função $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ com a periodicidade da rede cristalina. A função de onda de um elétron da forma da Equação 2.3 é chamada de função de Bloch.

2.1.1 Os Estados Isolantes, Condutores e Semicondutores

O potencial periódico ao qual o elétron está submetido leva à soluções da equação de Schrödinger cujos autovalores de energia $E_{n,\vec{k}}$ formam as bandas de energia, onde n é o índice da banda. Os níveis de energia devem ser preenchidos de acordo com o príncipio de exclusão de Pauli, sendo o nível ocupado mais alto chamado de nível de Fermi. Desta forma, cada nível eletrônico definido por $n \in \vec{k}$ pode ser ocupado por dois elétrons com orientações diferentes de spin. Quando os mais baixos destes níveis são preenchidos por um número específico de elétrons, dois tipos diferentes de configurações podem resultar.



Figura 2.1: O estado isolante é caracterizado por um gap de energia separando os estados eletrônicos ocupados dos estados vazios. Fonte Ref. [43].

Na primeira destas configurações, um determinado número de bandas pode ser completamente preenchida com as demais permanecendo vazias. A diferença de energia entre o nível mais alto ocupado e o nível mais baixo não ocupado é conhecida como gap de energia. Assim, os sólidos que apresentam um gap de energia bem maior que k_BT (T próximo à temperatura ambiente) são isolantes (ver Figura 2.1), enquanto os sólidos que apresentam um gap de energia da ordem de k_BT são conhecidos como semicondutores [42, 43]. Na segunda configuração, um número de bandas pode ser parcialmente preenchido. Quando isto ocorre, a energia do nível mais alto ocupado, nível de Fermi, encontra-se dentro da faixa de energia de uma ou mais bandas. Para cada banda parcialmente preenchida haverá uma superfície no espaço \vec{k} que separa os níveis ocupados daqueles não ocupados. O conjunto de todas essas superfícies é conhecido como superfície de Fermi, sendo a existência destas superfícies num determinado sólido o que lhes conferem as propriedades metálicas. Os isolantes, assim como os semicondutores, possuem um *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução, apesar dos isolantes apresentarem um *gap* relativamente maior. Em certo sentido, os isolantes e semicondutores possuem a mesma fase [14]. Para entender isto considere, por exemplo, um processo que deforme continuamente a hamiltoniana de um sistema na hamiltoniana do outro sem que ocorra o fechamento do gap [44]. Este processo define uma equivalência topológica entre diferentes estados isolantes. Se este esquema de classificação for adotado, então todos os isolantes convencionais são equivalentes [14].

2.1.2 Topologia

O conceito de topologia foi introduzido pelos matemáticos para classificar diferentes objetos que são indiferentes a deformações suaves. Por exemplo, a superficíe de uma esfera perfeita pode ser suavemente deformada em diferentes formas como, por exemplo, a superfície de um disco ou de uma tijela. No entanto, a esfera não pode ser suavemente deformada na superfície de uma rosca. A superfície de uma esfera e de uma rosca são distinguíveis por um invariante topológico inteiro denominado genus, g, que é essencialmente o número de buracos que elas possuem. As superfícies com diferentes genus não podem ser deformadas uma na outra e são denominadas de topologicamente distintas. Por outro lado, as superfícies que podem ser transformadas uma na outra são denominadas de topologicamente equivalentes.

No caso de superfícies, o teorema de Gauss-Bonner estabele uma relação entre a integral de curvatura gaussiana K e o genus dada por [45]:

$$\int_{S} K dA = 2\pi (2 - 2g) \tag{2.5}$$

Assim, como pode ser observado na Figura 2.2, uma esfera e uma rosca possuem g = 0 e g = 1, respectivamente, e não existe uma tranformação que leve de uma até a outra sem que a superfície seja rompida.

O conceito de topologia pode ser estendido para um sistema físico, considerando, por



Figura 2.2: Em (a) a esfera com g = 0 e em (b) uma rosca com g = 1. Fonte: Ref. [14].

exemplo, a hamiltoniana de um sistema de muitos corpos com um *gap* separando o estado fundamental do estado excitado. Neste caso, a deformação suave pode ser definida como uma mudança na hamiltoniana que não resulte no fechamento do gap. Este conceito pode ser aplicado em isolantes e supercondutores [46]. De acordo com esta definição, um estado isolante não pode ser deformado em um outro estado isolante em uma classe topológica diferente a menos que ocorra uma transição de fase quântica que crie estados no *gap* da estrutura eletrônica do sistema. Desta forma, é possível perceber que o conceito abstrato de topologia pode ser aplicado em matéria condensada para classificar sistemas com *gap* de energia através do conceito de invariância topológica [46]. Por exemplo, no efeito Hall quântico, a condutividade Hall possui origem topológica e permanece invariante por pequenas mudanças no sistema.

2.2 Efeito Hall Clássico e Quântico

Em 1879, o físico alemão Edwin H. Hall descobriu que quando uma amostra condutora transportando uma corrente longitudinal foi colocada em um campo magnético vertical, as partículas carregadas foram defletidas, o que resultou em uma tensão transversal. Este fenômeno é chamado de Efeito Hall [47]. Para entender este fenômeno considere um campo magnético aplicado perpendicularmente à direção de movimento de deriva das cargas em uma amostra condutora bidimensional (Figura 2.3). Em virtude da força de Lorentz ($\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$, em que \vec{v} é a velocidade da partícula e q a sua carga) as cargas tendem a ser defletidas lateralmente, criando assim um acúmulo de cargas nas bordas da amostra, resultando portanto em uma diferença de potencial transversal à amostra. Como resultado da acumulação de cargas nas bordas da amostra, um campo elétrico \vec{E} é produzido [48–50].



Figura 2.3: Um campo magnético, \vec{B} , perpendicular a uma amostra condutora exerce uma força de Lorentz sobre uma corrente longitudinal. Esta força separa as cargas resultando em uma tensão transversal (Tensão Hall) entre as bordas laterais do condutor. Fonte: Ref. [50].

A razão entre a tensão transversal que aparece na amostra, tensão Hall, e a corrente longitudinal é denominada de resistência Hall e varia linearmente com o campo magnético. Na prática, o efeito Hall é utilizado para determinar o sinal dos portadores de carga (elétrons ou buracos), a densidade de carga e o módulo do campo magnético [47].

A partir desta técnica, o alemão K. von Klitzing [7] observou que, com o aumento do campo magnético externo, a condutividade Hall exibe uma série de degraus (Figura 2.4), enquanto a condutividade longitudinal torna-se zero, ou seja, o *bulk* da amostra torna-se isolante quando a condutividade Hall é quantizada. No efeito Hall quântico, os elétrons confinados em uma amostra semicondutora bidimensional, sob um intenso campo magnético, são forçados a descrever um movimento ciclotrônico. A quantização das órbitas circulares dos elétrons resulta nos níveis quantizados de Landau [14, 51, 52],

$$\varepsilon_m = \hbar\omega_c (m + \frac{1}{2}) \tag{2.6}$$



Figura 2.4: Resistividade Hall (inverso da condutividade Hall) de um gás bidimensional de elétrons em baixa temperatura em função do campo magnético. A resistividade Hall é quantizada em valores inteiros de h/e^2 , enquanto a condutividade longitudinal é nula. Fonte Ref. [51].

em que ω_c é a frequência cíclotron do movimento dos elétrons e m é um inteiro. Se N níveis são preenchidos e o restante estão vazios, um gap de energia separa os estados ocupados dos vazios, semelhante a um isolante trivial. No entanto, diferentemente de um isolante trivial, quando um campo elétrico é aplicado as órbitas de cíclotron se espalham, resultando em uma corrente que é caracterizada pela condutividade Hall, isto é,

$$\sigma_{xy} = N \frac{e^2}{h}, \quad N = 0, 1, 2, \dots$$
 (2.7)

em que e é a carga do elétron e h a constante de Planck.

O estado Hall quântico fornece o primeiro exemplo de um estado quântico que é topologicamente distinto dos demais estados da matéria, sendo a quantização da condutividade Hall um invariante topológico que pode assumir somente valores inteiros de $\frac{e^2}{h}$. Este invariante topológico pode ser compreendido fisicamente em termos da fase de

Berry [11], associada com as funções de onda de Bloch.

Na Mecânica Quântica, quando ocorre uma evolução adiábatica da função de onda, associada com uma mudança adiabática do hamiltoniano em um caminho fechado no espaço dos parâmetros, o sistema adquire uma nova fase bem definida, denominada de fase de Berry [11], que é dada pela integral de linha do potencial vetor de Berry, $\vec{A}_m = i \langle u_m | \vec{\nabla}_k | u_m \rangle$. Através do Teorema de Stokes, esta integral de linha pode ser expressa como a integral de superfície do fluxo de Berry, $\vec{F}_m = \vec{\nabla} \times \vec{A}_m$. Uma importante consequência desta equação é que a integral de curvatura de Berry sobre uma superfície fechada bidimensional (Zona de Brillouin 2D) define um invariante topológico chamado de número de Chern que pode ser escrito como [14],

$$n = \sum_{m=1}^{N} n_m \tag{2.8}$$

onde,

$$n_m = \frac{1}{2\pi} \int d\vec{k} \cdot \vec{F}_m \tag{2.9}$$

em que n_m é um inteiro quantizado.

O número total de Chern, n, somado sobre todas as bandas ocupadas é um invariante mesmo que haja degenerescência entre as bandas ocupadas. Uma demonstração equivalente para a quantização da condutividade Hall foi proposta por Thouless, Kohmoto, Nightingale e Nijs e é conhecido como invariante TKNN [10]. Thouless *et al* mostraram, a partir de cálculos baseados na fórmula da resposta linear de Nakano-Kubo, que a condutividade Hall tem a mesma forma da Equação 2.7, mas com N idêntico a n. O número de Chern, também chamado de invariante TKNN, é um invariante topológico no sentido de que este não muda quando o hamiltoniano do sistema varia suavemente.

Uma consequência fundamental na classificação topológica da estrutura de bandas é a existência de estados condutores na interface onde o invariante topológico é modificado. Tais estados nas bordas do material podem ser compreendidos em termos do tipo diferente de movimento que os elétrons executam nas bordas em comparação aos do *bulk*. Isto ocorre porque as órbitas não se fecham quando encontram a borda do material, "saltando" para a órbita vizinha, conforme ilustra a Figura 2.5. Na teoria quântica, estas órbitas, que resultam destes "saltos", levam a estados eletrônicos que se propagam em apenas uma direção ao longo da borda. Em virtude da ausência de *gap* de energia, estes estados podem conduzir energia elétrica sem serem espalhados por impurezas e sem perdas de energia na forma de calor [43].



Figura 2.5: Em (a) os estados de borda na interface entre duas fases topológicas distintas (o efeito Hall quântico com n = 1 e o estado isolante com n = 0) e em (b) as bandas de energia do sistema ilustrando o gap dos estados de *bulk* e os estados metálicos sem gap. Fonte: Ref. [14].

A existência de tais estados de borda se propagando em uma direção está profudamente relacionada com a topologia do *bulk* do estado Hall quântico. Por exemplo, na interface entre um estado Hall quântico (n = 1) e um isolante trivial (n = 0), para que o invariante n mude de valor é necessário que o *gap* de enegia seja fechado, ou seja, que o sistema deixe de ser isolante e passe por uma região com estados metálicos sem *gap* de energia.

2.3 Isolantes Topológicos em duas Dimensões

O isolante Hall quântico de spin, também conhecido como isolante topológico em duas dimensões, ocorre na ausência de um campo magnético, ao contrário do efeito Hall quântico [16]. O papel do campo magnético é desempenhado pelo acoplamento spinórbita (Apêndice B), que consiste na interação do momento angular intríseco do elétron, o spin, com o movimento orbital do elétron. Em átomos com número atômico elevado, como por exemplo o átomo de bismuto e o átomo de mercúrio, a interação spin-órbita é mais forte [13]. Além disto, este novo estado quântico pertence a uma classe topológica que é invariante sob simetria de reversão temporal [16].

O isolante topológico 2D foi primeiro predito teoricamente em 2006 [17] e experimentalmente observado em poços quânticos de HgTe/CdTe [12]. Em um poço quântico um estado isolante trivial é observado quando sua espessura é menor que um valor crítico, enquanto um estado isolante não trivial é observado quando a espessura excede o valor crítico. Bernevig *et al* [53] propuseram um mecanismo para detectar isolantes topológicos e observaram que os poços quânticos de HgTe são isolantes topológicos acima de uma espessura crítica. Este mecanismo consiste na inversão de banda pelo qual o ordenamento usual da banda de condução e da banda de valência é invertido devido ao acoplamento spin-órbita [54]. Na maioria dos semicondutores a banda de condução possui caráter s e a banda de valência possui caráter p. Entretanto, o acoplamento spin-órbita é tão forte nos átomos de Hg e Te que a banda com caráter p é deslocada acima da banda com caráter s, ou seja, a banda é invertida. Este mecanismo está ilustrado na Figura 2.6.



Figura 2.6: Em (a) a estrutura do poço quântico de HgTe/CdTe (uma camada de HgTe intercalada por duas camadas de CdTe) e em (b) a inversão de banda em função da espessura d do poço quântico de HgTe/CdTe. Fonte: Ref. [14].

A chave para compreender esta nova classe topológica é examinar o papel desempenhado pela simetria de reversão temporal (τ) para um sistema de partículas com spin 1/2 (Apêndice A). Esta simetria é representada por um operador antiunitário [14],
$$\Theta = \exp(i\pi S_y/\hbar)k \tag{2.10}$$

em que S_y é um operador de spin e k um operador de conjugação complexa. Para elétrons com spin 1/2, Θ possui a propriedade $\Theta^2 = -1$. Isto resulta em uma importante restrição no sistema, conhecida como Teorema de Kramer, em que todos os autoestados de um hamiltoniano invariante sob τ são ao menos duplamente degenerados. Isto ocorre porque, se existisse um estado não degenerado $|\chi\rangle$, então deveria se ter, $\Theta|\chi\rangle = c|\chi\rangle$ para alguma constante c. Isto significa que $\Theta^2|\chi\rangle = |c|^2|\chi\rangle$, que não é permitido devido a $|c|^2 \neq -1$. Na ausência da interação spin-órbita, a degenerescência de Kramer é simplesmente a degenerescência entre as componentes up e down do spin. Desta forma, um hamiltoniano de Bloch invariante sob reversão temporal deve satisfazer,

$$\Theta H(\vec{k})\Theta^{-1} = H(\vec{-k}) \tag{2.11}$$

É possível classificar os hamiltonianos de Bloch em classes equivalentes que satisfazem esta restrição e que possam ser deformadas suavemente sem fechar o gap de energia. Para esta classe de hamiltonianos, o invariante TKNN é n = 0, mas existe um invariante adicional com dois valores possíveis, $\nu = 0$ ou 1 [16]. A existência de duas classes topológicas pode ser compreendida por meio da correspodência entre o interior e a borda do material.

Na Figura 2.7 é ilustrada a estrutura de bandas da borda de um isolante topológico bidimensional em função do momento cristalino ao longo da borda. Somente metade da zona de Brillouin ($0 < k_x < \pi/a$) é mostrada em virtude de que τ impõe que a outra metade ($-\pi/a < k_x < 0$) seja a imagem refletida desta metade. As regiões hachuradas indicam a banda de valência e a banda de condução separadas por um *gap* de energia. Dependendo dos detalhes do hamiltoniano, pode ou não pode existir estados no interior do *gap*. Se os estados na borda estão presentes, o Teorema de Kramer impõe que estes estados sejam duplamete degenerados nos momentos que são invariantes sob τ , $k_x = 0$ e π/a (que é equivalente à $-\pi/a$). Estes pontos são designados por $\Gamma_{a,b}$ na Figura 2.7 e, longe destes pontos, a interação spin-órbita quebra a degenerecência.

Os estados em $k_x = 0$ e $k_x = \pi/a$ podem se conectar de duas maneiras distintas. Na Figura 2.7(a), entre $k_x = 0$ e $k_x = \pi/a$ a banda de energia intercepta o nível de Fermi em um número par de vezes. Neste caso, os estados de bordas podem ser eliminados por pertubações de tal forma a "empurrá-los" para fora do gap de energia. Por outro lado, na Figura 2.7(b), os estados de bordas não podem ser eliminados por pertubações. Isto ocorre quando a banda de energia intercepta em número ímpar de vezes o nível de Fermi [14].



Figura 2.7: Dispersão eletrônica entre dois pontos da borda que possuem degenerescência de Kramer. Em (a) o número de estados da superfície cruzando o nível de Fermi entre os pontos $k_x = 0$ e $k_x = \pi/a$ é par e em (b) é ímpar. Quando um número ímpar de estados cruzam a energia de Fermi existem estados de bordas topologicamente protegidos. Fonte: Ref. [14]

Os isolantes topológicos 2D possuem uma classificação topológica que distigue-os de um isolante trivial. Existem diversas formulações matemáticas para o invariante Z_2 [18, 55]. Uma destas, consiste em definir uma matriz unitária $\omega_{mn}(\vec{k}) = \langle u_m(\vec{k}) | \Theta | u_n(\vec{k}) \rangle$ construida a partir das funções de Bloch dos estados ocupados [55]. Uma vez que Θ é antiunitário e $\Theta^2 = -1$, $\omega^T(\vec{k}) = -\omega(-\vec{k})$. Existem 4 pontos especiais, Λ_A na zona de Brillouin do *bulk* em que \vec{k} e $-\vec{k}$ coincidem e, assim, $\omega(\Lambda_A)$ é antissimétrica. O determinante de uma matriz antissimétrica é o quadrado de seu Pfaffian, que permite definir,

$$\delta_a = \frac{Pf[\omega(\Lambda_a)]}{\sqrt{Det[\omega(\Lambda_a)]}} = \pm 1$$
(2.12)

e o invariante Z_2 é,

$$(-1)^{\nu} = \prod_{a=1}^{4} \delta_a \tag{2.13}$$

Esta formulação pode ser generalizada para isolantes topológicos em três dimensões e envolve oito pontos especiais na zona de Brillouin tridimensional.

O cálculo de ν é simplificado quando o cristal possui uma simetria extra. Por exemplo, se o cristal possui simetria de inversão nos pontos Λ_a , os autoestados de Bloch $|u_m(\Lambda_a)\rangle$ são também autoestados da paridade (P) com autovalores $\xi(\Lambda_a) = \pm 1$. Assim, o invariante é obtido da Equação 2.13,

$$\delta_a = \prod_m \xi_m(\Lambda_a) \tag{2.14}$$

em que produto é sobre os pares de Kramers das bandas ocupadas. Esta ferramenta tem sido útil para identificar isolantes topológicos a partir de cálculos da estrutura de bandas [56].

2.3.1 Proteção Topológica dos Estados Helicoidais

Os isolantes topológicos bidimensionais podem ser entendidos como duas cópias do efeito Hall quântico, cujos estados com spin *up* propagam-se em uma direção e os estados com spin *down* propagam-se na direção oposta. Na interface entre um isolante topológico e, gico e um isolante trivial (Figura 2.8) ocorre uma mudança no invariante topológico e, portanto, devem existir estados metálicos. Estes estados são denominados helicoidais, em analogia com a correlação eletrônica entre o spin e o momento de uma partícula, conhecida como helicidade [14] e podem ser considerados como metade de um condutor

ordinário. Condutores ordinários, que possuem spins *up* e *down* propagando-se em ambas as direções, são frágeis, uma vez que os estados eletrônicos são susceptíveis a localização eletrônica induzida por desordem fraca (localização de Anderson) [57]. Entretanto, os estados de bordas no isolante topológico 2D não podem ser localizados mesmo na presença de forte desordem [14].



Figura 2.8: Estados de borda no isolante Hall quântico de spin. Em (a) a interface entre um isolante Hall quântico de spin $(\nu = 1)$ e um isolante trivial $(\nu = 1)$ e em (b) os estados de borda em que os spins up e down propagam-se em direções opostas. Fonte: Ref. [14].

Adicionalmente, a simetria de reversão temporal previne que os estados de borda helicoidais se espalhem, evitando assim a dissipação. Para compreender como isto ocorre, consideremos um estado helicoidal no qual uma impureza não magnética está presente na borda. Em príncipio, ela poderia causar um retroespalhamento. No caso de um estado com spin up, por exemplo, movendo-se para a direita, o único estado possível em que ele poderia retroespalhar seria o estado de spin *down* que se move para a esquerda. O sentido como tal elétron circunda a impureza pode ser horário ou anti-horário (Figura 2.9), sendo que, no primeiro caso, tem-se o equivalente a uma rotação de um ângulo π , enquanto no segundo caso tem-se o equivalente a uma rotação de um ângulo $-\pi$. Consequentemente, os dois caminhos para o espalhamento diferem por uma rotação do spin dos elétrons de $\pi - (-\pi) = 2\pi$. A função de onda de uma partícula de spin 1/2ganha um sinal negativo sob rotação de 2π , resultando em uma interferência destrutiva entre os dois caminhos e em uma transmissão perfeita. Esta análise não poderia ser feita no caso de uma impureza magnética, uma vez que a simetria de reversão temporal seria explicitamente quebrada.



Figura 2.9: Duas possíveis trajetórias que um elétron pode tomar após ser espalhado por uma impureza não magnética são tais que elas se interferem destrutivamente, o que implica na passagem do elétron nos estados de borda sem retroespalhamento. Fonte: Ref. [46].

A explicação física descrita acima é aplicada somente no caso de um número ímpar de estados que apresentam degenerescência de Kramer. Se houvessem dois estados se movendo para frente e para trás, um elétron poderia ser retroespalhado sem reverter seu spin, o que impede que haja a interferência destrutiva descrita no parágrafo anterior. Consequentemente, para que o efeito Hall quântico de spin seja robusto, é necessário que os estados de borda consistam de um número ímpar de estados que se movem em um sentido.

Capítulo 3

Estrutura Eletrônica

A descrição de um sistema físico de muitos elétrons e núcleos interagindo é obtida através da mecânica quântica. Neste sentido, as propriedades físicas das diferentes fases da matéria podem ser derivadas da solução da equação de Schrödinger independente do tempo, ou seja,

$$\hat{H}\Psi_j = E_j \Psi_j \tag{3.1}$$

Nesta equação \hat{H} é o operador Hamiltoniano e Ψ_j é um conjunto de soluções, ou autoestados, do hamiltoniano. Para cada uma destas soluções, Ψ_j , existe um autovalor associado, E_j , um número real que satisfaz à equação de autovalores. As suas propriedades são descritas pelo hamiltoniano completo não relativístico:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \nabla_{i}^{2} - \sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2M_{A}} \nabla_{A}^{2} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{|\vec{r_{i}} - \vec{r_{j}}|} + \sum_{A=1}^{M} \sum_{B>A}^{M} \frac{Z_{A} Z_{B}}{\left|\vec{R}_{A} - \vec{R}_{B}\right|} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_{A}}{\left|\vec{r_{i}} - \vec{R}_{A}\right|}$$
(3.2)

Na Equação 3.2, M_A é a massa do núcleo, $\vec{r_i} \in \vec{r_j}$ correspondem às posições dos elétrons e $\vec{R_A} \in \vec{R_B}$ correspondem às posições dos núcleos. Nesta equação os dois primeiros termos

correspondem à energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Os dois termos seguintes correspondem, respectivamente, à energia de interação elétron-elétron e núcleo-núcleo e o último termo representa a energia de interação elétron-núcleo. No entanto, o sistema descrito pela Equação 3.2 não pode ser resolvido analiticamente e uma maneira de obter uma solução para este problema, e consequentemente determinar as propriedades físicas de interesse, é impor simplificações ao hamiltoniano total, de modo a transformar o sistema original de muitos corpos em um sistema equivalente que seja tratável computacionalmente.

3.1 A aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer baseia-se no fato de que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons e, deste modo, os elétrons movem-se mais rapidamente em um campo de núcleos fixos. Portanto, em primeira aproximação, a energia eletrônica não é afetada pelo movimento dos núcleos e, assim, é possível negligenciar o termo da energia cinética dos núcleos e a interação núcleo-núcleo pode ser tratada como uma constante. Tendo em vista esta simplicação, o hamiltoniano total do sistema fica reduzido a:

$$\hat{H}_T = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_N \tag{3.3}$$

onde \hat{V}_N é a interação núcleo-núcleo e o hamiltoniano eletrônico é dado por:

$$\hat{H}_{ele} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_A\right|}$$
(3.4)

Uma importante característica do hamiltoniano eletrônico é que este comuta com as posições nucleares, $[\hat{H}_{ele}, \vec{R}] = 0$ [58]. Isto significa que é possível determinar os autovalores de \hat{H}_{ele} para determinadas posições nucleares \vec{R} , isto é,

$$\hat{H}_{ele}\Psi_{i}(\vec{r};\vec{R}) = E_{ele}(\vec{R})\Psi_{i}(\vec{r};\vec{R})$$
(3.5)

Deste modo, para obter a energia total E_T , autovalor de \hat{H}_T para posições fixas do núcleo atômico, faz-se necessário somar a repulsão nuclear aos valores de E_{ele} , ou seja,

$$E_T(\vec{R}) = E_{ele}(\vec{R}) + \sum_{A=1}^{M} \sum_{B < A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{\left| \vec{R_A} - \vec{R_B} \right|}$$
(3.6)

Assim, a equação que descreve o movimento eletrônico é solucionado para posições fixas dos núcleos atômicos. Para um dado conjunto de elétrons, movendo-se no campo de núcleos, obtem-se, de modo aproximado, a configuração de mais baixa energia ou estado fundamental dos elétrons [59].

3.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, DFT - Density Functional Theory) é o método mais largamente utilizado para o estudo das propriedades estrurais e eletrônicas de sistemas quânticos, tais como moléculas, aglomerados e superfícies. Esta metodologia consiste em determinar o estado fundamental de um dado sistema de interesse, através da solução da equação auto-consistente de Konh-Sham para sistemas com grande número de constituintes e que tem na densidade eletrônica a variável fundamental, em lugar da função de onda.

A densidade eletrônica de um sistema de N elétrons é uma função de três variáveis, enquanto a função de onda é uma função de 3N variáveis (se o spin não é considerado). Além disto, enquanto a complexidade da função de onda aumenta com o número de elétrons, a densidade eletrônica mantêm o mesmo número de variáveis, independentemente do tamanho do sistema. Desta forma, a DFT fornece os cálculos em um menor tempo computacional em comparação, por exemplo, ao método Hartree-Fock [59].

A primeira tentativa em propor um funcional da energia foi feita por Thomas-Fermi

[60, 61], em 1927, a qual consistia em aproximar a energia cinética de um sistema eletrônico como um funcional da densidade, considerando os elétrons não interagentes em um gás homogêneo com densidade constante. Entretanto, esta aproximação não levava em conta a energia de troca e a correlação entre os elétrons.

3.2.1 Teorema de Hohenberg-Kohn

Os teoremas de Hohenberg-Kohn [62] mostram que é possível obter qualquer propriedade do estado fundamental através da densidade eletrônica. Este procedimento é construido de modo que não é preciso calcular primeiramente a função de onda para depois determinar a densidade, ou seja, o cálculo da densidade é direto. Entretanto, o teorema de Hohenberg-Kohn mostra somente que é possível calcular, mas não mostra como. Esta formulação é aplicável para qualquer sistema de partículas interagentes sob a influência de um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ e está baseada em dois teoremas, como seguem:

Teorema 1: - O Potencial externo, $V_{ext}(\vec{r})$, "sentido" pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica.

Prova: Consideremos o hamiltoniano de um sistema de N elétrons (descrito pela Equação 3.4) movendo-se sob ação de um potencial externo que, neste caso, corresponde ao pontecial do núcleo. A prova deste teorema conduz ao fato de que, para uma dada densidade eletrônica do estado fundamental, não é permitido ter dois potenciais externos $V_{ext}(\vec{r})$ diferentes que conduzam à mesma densidade. Suponhamos, inicialmente, que há dois potenciais externos diferentes, $V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) \in V_{ext}^{(2)}(\vec{r})$, que diferem no máximo por uma constante e conduzem a dois distintos hamiltonianos, ou seja,

$$\hat{H}_1 = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \upsilon_{ext,1}(\vec{r_i}) + U(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \dots, \vec{r_N})$$
(3.7)

$$\hat{H}_2 = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \upsilon_{ext,2}(\vec{r_i}) + U(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \dots, \vec{r_N})$$
(3.8)

Assim, há duas diferentes funções de onda para o estado fundamental, ψ_1 caracterizada pelo hamiltoniano $\hat{H_1}$, e ψ_2 caracterizada pelo hamiltoniano $\hat{H_2}$, de tal forma que

$$\psi_1 \neq \psi_2 \tag{3.9}$$

Entretanto, é considerado, por hipotése, que tanto ψ_1 quanto ψ_2 resultam na mesma densidade eletrônica, isto é

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \int \int \dots \int \psi_{1}^{*}(\vec{r_{1}}, \dots, \vec{r_{N}}) \delta(\vec{r_{i}} - \vec{r}) \psi_{1}(\vec{r_{1}}, \dots, \vec{r_{N}}) d^{3}r_{1} \dots d^{3}r_{N}
= \sum_{i=1}^{N} \int \int \dots \int \psi_{2}^{*}(\vec{r_{1}}, \dots, \vec{r_{N}}) \delta(\vec{r_{i}} - \vec{r}) \psi_{2}(\vec{r_{1}}, \dots, \vec{r_{N}}) d^{3}r_{1} \dots d^{3}r_{N} \quad (3.10)$$

De acordo com o princípio variacional,

$$\langle \psi \left| \hat{H}_1 \right| \psi \rangle > \langle \psi_1 \left| \hat{H}_1 \right| \psi_1 \rangle = E_1$$
(3.11)

onde ψ é qualquer função de onda diferente de $\psi_1.$ Escolhendo $\psi=\psi_2,$

$$E_{1} < \langle \psi_{2} | \hat{H}_{1} | \psi_{2} \rangle = \langle \psi_{2} | \hat{H}_{1} - \hat{H}_{2} + \hat{H}_{2} | \psi_{2} \rangle$$

$$= \langle \psi_{2} | \hat{H}_{1} - \hat{H}_{2} | \psi_{2} \rangle + \langle \psi_{2} | \hat{H}_{2} | \psi_{2} \rangle$$

$$= \langle \psi_{2} | \sum_{i=1}^{N} V_{ext,1}(\vec{r_{i}}) - \sum_{i=1}^{N} V_{ext,2}(\vec{r_{i}}) | \psi_{2} \rangle + E_{2}$$

$$= \int \rho(\vec{r}) [V_{ext,2}(\vec{r}) - V_{ext,1}(\vec{r})] d^{3}r + E_{2} \qquad (3.12)$$

em que a diferença entre $\hat{H_1}$ e $\hat{H_2}$ corresponde à diferença entre os potenciais externos, e ψ_1 e ψ_2 produzem a mesma densidade eletrônica. O valor esperado para a energia E_2 é obtido através do mesmo procedimento, mas trocando ψ_1 por ψ_2 , ou seja,

$$E_2 < \langle \psi_1 \left| \hat{H}_2 \right| \psi_1 \rangle = \int \rho(\vec{r}) [V_{ext,1}(\vec{r}) - V_{ext,2}(\vec{r})] d\mathbf{r} + E_1$$
(3.13)

Somando as Equações 3.12 e 3.13,

$$E_2 + E_1 < E_1 + E_2 \tag{3.14}$$

Isto representa uma contradição, uma vez que considerou-se a mesma densidade $\rho(\vec{r})$ para $V_{ext,1} \neq V_{ext,2}$. Deste modo, para garantir a unicidade de $\rho(\vec{r})$, deve-se considerar $\psi_1 = \psi_2$. Portanto, não existem dois potenciais externos diferindo apenas por uma constante que levem à mesma densidade eletrônica do estado fundamental.

Teorema 2: A energia do estado fundamental $E_e[\rho]$ é mínima para a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ correta.

Prova: Considerando que o funcional da densidade, que fornece a energia eletrônica do estado fundamental, é conhecido, e que esta densidade pode ser determinada a partir de alguma função de onda do estado fundamental do sistema em interesse, tem-se que

$$E_e = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle \tag{3.15}$$

Como ψ_0 corresponde ao estado fundamental, E_e deve ser o menor valor de $\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle$, ou seja,

$$E_e = \min_{\psi_0} \langle \psi_0 \left| \hat{H} \right| \psi_0 \rangle \tag{3.16}$$

Além disto, é sabido que ψ_0 conduz à densidade eletrônica correta e, portanto, pode-se escrever

$$E_e = E_e[\rho] = \min_{\psi_0 \to \rho} \langle \psi_0 \left| \hat{H} \right| \psi_0 \rangle \tag{3.17}$$

Esta expressão representa formalmente E_0 como funcional de ρ . Considerando, agora, uma densidade ρ' , construída a partir de uma função de onda ψ' , tal que $\rho \neq \rho'$, a Equação 3.17 fornece,

$$E_e[\rho'] = \min_{\psi' \to \rho'} \langle \psi' \left| \hat{H} \right| \psi' \rangle \tag{3.18}$$

que não corresponde ao estado fundamental do sistema. Desta forma, qualquer valor esperado dado pela Equação 3.18, será maior que o valor obtido pela Equação 3.17, ou seja,

$$E_e[\rho] \le E_e[\rho'] \tag{3.19}$$

Portanto, qualquer densidade $\rho' \neq \rho$ resulta em uma energia $E_e[\rho']$ maior que a energia do estado fundamental e $E_e[\rho]$ é um funcional de $\rho(\vec{r})$, cujo valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental. Rescrevendo a equação da energia total,

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle$$

$$= \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$$

$$= F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \qquad (3.20)$$

em que $F[\rho]$ é um funcional universal válido para qualquer sistema coulombiano e o termo < $\psi |\hat{V}| \psi$ > depende do sistema em estudo. Separando a parte coulombiana clássica do funcional, obtém-se

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{\left|\vec{r} - \vec{r'}\right|} d^3r d^3r' + G[\rho]$$
(3.21)

em que $G[\rho]$ é um funcional universal. Deste modo, a energia total é dada pela equação:

$$E[\rho] = \int \upsilon(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{\left|\vec{r} - \vec{r'}\right|} d^3r d^3r' + G[\rho]$$
(3.22)

3.2.2 Equações de Kohn-Sham

O formalismo de Hohenberg-Kohn não fornece uma estrutura para o cálculo das propriedades do estado fundamental da densidade eletrônica. Em virtude disto, em 1965, Kohn e Sham [63] propuseram um método prático para determinar o funcional da densidade. A ideia de Kohn-Sham consiste na troca do problema de um sistema de partículas interagentes por outro sistema auxiliar, de partículas independentes, com todos os efeitos de muitos corpos incluídos no funcional de troca e correlação, ou seja,

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \tag{3.23}$$

em que $T_0[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$ e E_{xc} contém a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(\vec{r})$. Rescrevendo a energia total $E(\rho)$, obtém-se:

$$E[\rho] = \int \upsilon(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{\left|\vec{r} - \vec{r'}\right|} d^3r d^3r' + T_0[\rho] + E_{xc}[\rho]$$
(3.24)

De acordo com o teorema variacional, tomando o mínimo de $E[\rho]$, com o vínculo de que a carga eletrônica total seja fixa, $\int \rho(\vec{r}) d^3r = N$, obtém-se:

$$\delta \left[E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d^3 r - N \right) \right] = 0$$
(3.25)

em que μ corresponde ao multiplicador de Lagrange. Substituindo $E[\rho]$ (Equação 3.24) na Equação 3.25,

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left[\frac{\delta \tau_0}{\delta\rho} + \upsilon(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r'})}{\left|\vec{r} - \vec{r'}\right|} d^3r' + \upsilon_{xc} \right] d^3r = \int \delta\rho(\vec{r})\mu d^3r \qquad (3.26)$$

Os últimos três termos do lado esquerdo da Equação 3.26 são análogos aos termos do potencial de um sistema não interagente em que os elétrons se movem em um potencial dado por:

$$V_{KS} = \upsilon(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r'})}{\left|\vec{r} - \vec{r'}\right|} d^3r' + \upsilon_{xc}(\rho)$$
(3.27)

onde $v_{xc}(\rho)$ é o potencial de troca e correlação dado por:

$$\upsilon_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta\rho} \tag{3.28}$$

e o hamiltoniano deste sistema auxiliar é denominado de hamiltoniano de Konh-Sham e é expresso por,

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 + V_{KS}(\vec{r}) \tag{3.29}$$

Assim, a equação de Schrödinger para uma partícula é dada por,

$$\left[-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 + V_{KS}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r})$$
(3.30)

em que,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{1}^{N} |\psi_i(\vec{r})|^2$$
(3.31)

é a densidade de carga do sistema auxiliar.

A equação de Konh-Sham descreve assim um sistema de partículas fictícias, que é conectado ao problema real pela densidade eletrônica ρ . É importante salientar que a solução da Equação 3.30, permite determinar a densidade eletrônica e, posteriormente, os observáveis físicos de interesse do sistema real. Além disto, observa-se, da Equação 3.27, que o potencial efetivo de Kohn-Sham, V_{KS} , depende da densidade eletrônica que, por sua vez, depende do potencial de troca e correlação. Este resultado mostra que a solução da equação de Kohn-Sham deve ser obtida através de um cálculo auto-consistente. Entretano, para a obtenção do potencial efetivo de Kohn-Sham, V_{KS} , é preciso fazer uma escolha *a priori* para o termo de troca e correlação.

3.2.3 Aproximações para o termo de troca e correlação

A aproximação mais conhecida e também a mais simples, corresponde à aproximação da densidade local (*Local Density Approximation*, LDA). Nesta aproximação supõe-se que os elétrons se comportam como um gás homogêneo de elétrons, na qual a densidade $\rho(\vec{r})$

varia suavemente nas proximidades do ponto \vec{r} . Assim, o funcional de troca e correlação é escrito como,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d^3 \vec{r}$$
(3.32)

em que ε_{xc} é a energia de troca e correlação de um gás homogêneo de elétrons com densidade $\rho(\vec{r})$. Pode-se substituir a energia de troca e correlação pela soma de cada termo separadamente, ou seja

$$E_{xc} \cong E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_x(\rho(\vec{r}) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})]d^3\vec{r}$$
(3.33)

O termo de troca (ε_x) , que no caso do gás homogêneo pode ser facilmente obtido, é dado pela Equação 3.34, enquanto que o termo de correlação (ε_c) é complexo e não pode ser determinado exatamente, nem mesmo no caso do gás homogêneo.

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} (\frac{3}{\pi})^{\frac{1}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}}$$
(3.34)

No caso em que a densidade $\rho(\vec{r})$ não varia uniformemente, a energia de troca e correlação, calculada usando a densidade de um gás de elétrons uniforme, não é mais viável. A aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation*, GGA) é expressa em termos do gradiente da densidade da carga total, ou seja,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d^3 \vec{r}$$
(3.35)

Existem diversas implementações para o GGA e as mais utilizadas são as de Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) [64] e a Perdew-Wang(PW91) [65].

3.3 Funções Base

As funções base mais utilizadas para expandir os orbitais de Kohn-Sham (ψ_i) são as ondas planas e os orbitais do tipo Slater e Gaussiano [66, 67]. Os orbitais do tipo de Slater e as funções Gaussianas são localizados e estão relacionadas à descrição de átomos individuais. Por outro lado, em sólidos cristalinos, as funções base que tem sido largamente utilizadas são as ondas planas, ou seja,

$$\varphi_{\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} \tag{3.36}$$

onde \vec{k} é um vetor de onda arbitrário e \vec{K} é um vetor de translação da rede recíproca. Estas funções são completamente delocalizadas e, portanto, podem descrever sistemas maiores que um átomo. Além disto, as ondas planas correspondem às autofunções corretas para os elétrons livres e, deste modo, podem ser consideradas como funções base para o estudo de materiais cristalinos. Assim, um expansão em ondas planas para um conjunto infinito de coeficientes $C_{\vec{K}}$ é expressa através da equação,

$$\psi_{\vec{K}} = \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}}$$
(3.37)

Na prática não se trabalha com um conjunto base infinito e, para contornar este problema, deve-se truncar esta expansão. Isto pode ser feito limitando o conjunto de todos os \vec{K} com $\vec{K} \leq \vec{K}_{max}$. Desta forma, tem-se uma esfera com raio \vec{K}_{max} centrada na origem do espaço recíproco e todos os vetores que estão internos à esfera são levados em conta no conjunto base. Entretanto, em vez de \vec{K}_{max} , a energia correspondente ao \vec{K}_{max} frequentemente é expressa através da energia de corte,

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 K_{max}^2}{2m_e} \tag{3.38}$$

para algum valor de corte E_{cut} .

3.4 Método do Pseudopotencial

Os métodos mais largamente utilizados para resolver a equação de Kohn-Sham podem ser divididos em duas classes: os métodos lineares desenvolvidos por Andersen, a partir do método de ondas planas ampliadas (*Augmented Plane Waves*, APW) [68, 69] e o método dos pseudopotenciais [70], baseado no pseudopotencial *ab initio* de norma conservada proposto por Hamann, Schlüter e Chiang [71]. Os métodos lineares, por sua vez, podem ser subdivididos em uma variedade indo desde o método mais preciso, *linear augmented plane wave* (LAPW), para o método *linear muffin-tin orbital* (LMTO) [72]. Os métodos lineares tratam do problema eletrônico levando em consideração funções de onda de todos os elétrons (*all-electron*) [73].

No método dos pseudopotenciais a ideia central está baseada no fato que nem todos os elétrons do átomo participam das ligações químicas dos materiais. Desta forma, é possível separar os elétrons dos átomos da seguinte forma:

 i) caroço: os elétrons que estão fortemente ligados ao núcleo e juntamente com ele formam um caroço iônico com carga positiva;

ii) valência: os elétrons que estão fracamente ligados ao núcleo, participando das ligações químicas, e que mais contribuem para as propriedades físicas dos materiais;

Além disto, como os elétrons do caroço são localizados, é necessário um enorme número de ondas planas na expansão da função de onda. A questão é, portanto, reduzir o número de ondas planas de forma a manter o método preciso e que seja aplicável.

Neste sentido, o método de Philips e Kleimamn [70] propõe uma expansão para a função de onda ψ em termos de ondas planas ortogonalizadas (*Ortogonalized Plane Waves*, OPW), ou seja,

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_{c} a_{c} |\psi_{c}\rangle \tag{3.39}$$

em que $|\phi\rangle$ é a parte suave da função de onda que pode ser descrita através de uma expansão de ondas planas e $|\psi_c\rangle$ corresponde aos estados de caroço. A constante a_c é facilmente obtida utilizando a condição que as funções de onda do carroço são ortonormais, e que $|\psi\rangle$ é ortogonal às funções de onda do carroço. Assim,

$$a_c = -\langle \psi_c | \phi \rangle \tag{3.40}$$

Substituindo na Equação 3.39,

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_{c} |\psi_{c}\rangle\langle\psi_{c}|\phi\rangle \tag{3.41}$$

Inserindo esta expansão na equação de Kohn-Sham (Equação 3.30) obtem-se,

$$\hat{H}_{KS}|\phi\rangle + \sum_{c} (\varepsilon - \varepsilon_{c}) \langle \psi_{c}|\phi\rangle \langle \psi_{c}| = \varepsilon_{i}|\phi\rangle$$
(3.42)

A soma sobre todos os estados de caroço representa um operador atuando em uma onda plana. Chamando este operador de \hat{V}_R ,

$$\hat{V}_R = \sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c|$$
(3.43)

a Equação 3.42 torna-se,

$$[\hat{H_{KS}} + \hat{V_R}] |\phi\rangle = \varepsilon |\phi\rangle \tag{3.44}$$

como $\hat{H_{KS}}=-\frac{1}{2}\nabla^2+\hat{V_{KS}},$ a Equação 3.44 pode ser reescrita como,



 $\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{PS}\right]|\phi\rangle = \varepsilon|\phi\rangle \tag{3.45}$

Figura 3.1: Representação esquemática da construção do pseudopotencial (\hat{V}_{PS}) e da pseudofunção de onda (ϕ) a partir do potencial e da função de onda real. Fonte: Ref. [51].

Esta expressão corresponde à equação de Kohn-Sham para a parte da função de onda que varia suavemente, pseudofunção, e o termo $\hat{V}_{PS} = \hat{V}_R + \hat{V}_{KS}$ corresponde ao pseudopotencial. É importante destacar que ε_i é o autovalor exato da equação de Kohn-Sham, só que agora é possível obtê-lo via uma função de onda suave, ϕ , a depender da escolha de \hat{V}_{KS} . De acordo com Figura 3.1, o pseudopotencial continua a reproduzir o comportamento do potencial verdadeiro para valores de r maiores que o raio de corte r_c . Além disto, a função de onda é substituida por uma função de onda suave, a pseudofunção.

Existem diversos tipos de pseudopotenciais na literatura, os quais diferem entre si de acordo com os críterios utilizados no processo de sua geração. Dentre estes, os mais comumente utilizados correpondem aos de *norma conservada* [71] e os pseudopotenciais *ultrasoft (ultrasoft pseudopotentials*, USPP) [74]. Os pseudopotenciais de *norma conservada* estabelecem que a densidade de carga da pseudofunção ("pseudocarga") e a densidade da função de onda real sejam idênticas, dentro de uma esfera centrada no átomo, definida por um raio de corte r_c .

O método dos pseudopotenciais, quando utilizado em combinação com um conjunto de ondas planas, apresenta a vantagem de simplicidade formal. Entretanto, quando aplicado a elementos do primeiro período ou sistemas com elétrons d e f torna-se difícieis de serem tratados até mesmo com os pseudopotenciais. Além disto, o tratamento de estados *semicore* como estados de valência, que é necessário para metais de transição e elementos terra-rara são também difícieis de serem tratados e afeta a transferibilidade dos pseudopotenciais. Desta forma, os pseudopotenciais *ultrasoft* tem melhorado significadamente esta situação através da relaxação da condição de norma conservada que é usualmente imposta na aproximação dos pseudopotenciais [75].

3.5 Método PAW - Projector Augmented Wave

O método de ondas planas e projetadas (*Projector Augmented Wave*, PAW) combina a versatilidade dos métodos de ondas planas ampliadas (*Augmented Plane Waves*, APW), por exemplo o LAPW, com a simplicidade da aproximação dos pseudopotenciais. Desta forma, estende o método LAPW e do pseudopotencial em um método *all-electron* com funções de onda completas, que não acessíveis na aproximação do pseudopotencial e com o potencial apropriadamente determinado a partir da densidade de carga total [41, 76].

A função de onda real em um material oscila fortemente na região mais próxima do núcleo, em virtude do potencial atrativo do mesmo, enquanto na região entre os átomos (região intersticial) a função de onda varia suavemente. Desta forma, no método APW, a função de onda pode ser expandida em ondas planas na região intersticial, enquanto na região próxima ao núcleo a função de onda pode ser expandida em funções radiais multiplicadas por harmônicos esféricos [69].

A estratégia do método PAW também consiste em dividir a função de onda em duas partes: uma expansão de ondas parciais dentro da esfera centrada no átomo e uma expansão de funções tipo "envelope" fora da esfera. As funções "envelope" podem ser expandidas em ondas planas ou em outra base conveniente. Além disto, é necessário garantir um acoplamento entre as funções "envelope" e a expansão das ondas parciais, de tal forma que se assegure a continuidade das funções e também das suas primeiras derivadas na interface entre as duas regiões.

No método PAW a função de onda *all electron* fisicamente relevante $(|\psi\rangle)$ é transformada em uma pseudofunção de onda $(|\tilde{\psi}\rangle)$, computacionalmente conveniente, através de uma transformação linear dada pelo operador τ , ou seja,

$$\tau = \mathbf{1} + \sum_{R} \hat{\tau}_{R} \tag{3.46}$$

onde cada contribuição $\hat{\tau}_R$ atua somente dentro de alguma região de aumento Ω_R delimitada pelo átomo. Isto implica que a função de onda *all-electron* e a pseudofunção de onda coincidem fora da região de aumento. O equivalente da região de aumento nos métodos lineares é a esfera de *muffin-tin*, enquanto no método dos pseudopotenciais corresponde à região do caroço.

As pseudofunções de onda podem ser expandidas em pseudofunções de onda parciais na região de aumento, ou seja,

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_{i} |\tilde{\phi}_{i}\rangle c_{i}$$
 dentro de Ω_{R} (3.47)

Desde que $|\phi_i\rangle = \tau |\tilde{\phi}\rangle$, a correspondente função de onda *all-electron* é da forma,

$$|\psi\rangle = \tau |\tilde{\psi}\rangle = \sum_{i} |\phi_i\rangle c_i$$
 dentro de Ω_R (3.48)

com coeficientes idênticos c_i em ambas as expansões. Portanto, a função de onda *all*electron pode ser expressa como,

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle - \sum_{i} |\hat{\phi}_{i}\rangle c_{i} + |\phi_{i}\rangle c_{i}$$
(3.49)

Como a tranformação τ é linear, os coeficientes devem ser funcionais lineares das pseudofunções de onda. Desta forma, os coeficientes são produtos escalares entre a pseudofunção de onda com funções projetoras fixas, ou seja,

$$c_i = \langle \hat{p}_i | \tilde{\psi} \rangle \tag{3.50}$$

em que existe exatamente uma função projeção para cada pseudofunção de onda parcial. Desta forma, uma transformação linear entre a função de onda de valência e a pseudofunção de onda tem sido estabelecida. Utilizando esta transformação,

$$\tau = 1 + \sum_{i} (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}i\rangle) \langle \tilde{p}_i|$$
(3.51)

a função de onda *all-electron* pode ser obtida da pseudofunção de onda através da expressão,

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_{i} |\phi_{i}\rangle \langle \tilde{p}_{i} |\tilde{\psi}\rangle - |\tilde{\phi}i\rangle \langle \tilde{p}_{i} |\tilde{\psi}\rangle$$
(3.52)

em que *i* refere-se aos sítios atômicos. O primeiro termo do lado direito da Equação 3.52 corresponde à pseudofunção de onda. Este termo é idêntico a função de onda *all-electron*, exceto na região de aumento. O segundo termo corresponde às funções de onda parciais, que são obtidas através da solução da equação de Schrödinger para o átomo isolado. Este termo coincide com a função de onda *all-electron* dento da região de aumento. O terceiro termo corresponde às pseudofunções de onda parciais e tem como objetivo cancelar a pseudofunção de onda dentro da região de aumento e de cancelar a contribuição das ondas parciais fora da região de aumento. A Figura 3.2 ilustra o comportamento da função de onda *all-electron* e cada uma das suas contribuições.

Os estados do caroço são decompostos de forma análoga às funções de onda de valência. Eles são decompostos em três diferentes contribuições: uma pseudofunção de



Figura 3.2: Representação esquemática das três contribuições da função de onda *all*electron. (a) função de onda *all*-electron, (b) pseudofunção de onda, (c) função de onda parcial e (d) pseudofunções parciais de onda. A pseudofunção de onda é idêntica a função de onda *all*-electron na região de aumento, enquanto a função de onda parcial é idêntica a função *all*-electron dentro da região de aumento. Fonte: Ref. [69].

onda do caroço $|\tilde{\psi}^c\rangle$, que é idêntica ao estado de caroço fora da região de aumento e apresenta uma continuação suave fora da região do aumento; uma função de onda parcial *all-electron* de caroço $|\phi^c\rangle$, que é idêntica ao estado de caroço $|\psi^c\rangle$ e é expressa em termo de funções radiais multiplicadas por harmônicos esféricos; uma pseudofunção de onda parcial do caroço $|\tilde{\phi}^c\rangle$, que é idêntica a pseudofunção de onda do caroço $|\tilde{\psi}^c\rangle$. Assim, os estados de caroço são expressos como,

$$|\psi^c\rangle = |\tilde{\psi}^c\rangle + |\phi^c\rangle - |\tilde{\phi}^c\rangle \tag{3.53}$$

Neste caso, não é necessário definir as funções projetoras em virtude dos coeficientes das onda parciais serem sempre iguais à unidade.

O método PAW, introduzido inicialmente por Blöchl [75], foi adaptado para cálculos com ondas planas por Kresse and Joubert [77]. Kresse e Joubert realizaram uma comparação extensiva entre cálculos com USPPs, PAW e *all-electron* para moléculas e sólidos. Os resultados obtidos indicam que o USPPs e o método PAW fornecem resultados que são idênticos em muitos casos e em bom acordo com cálculos *all-electron*. Entretanto, em materiais com momento magnético forte ou com átomos que apresentam grandes diferenças na eletronegatividade, o método PAW fornece resultados mais confiáveis que o USPPs [78].

3.6 Detalhes Computacionais

Os cálculos de primeiros princípios foram realizados utilizando o formalismo da Teoria do Funcional Densidade, conforme implementado no código computacional VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) [79–82] com a aproximação do gradiente generalizado (GGA), e com o funcional de troca e correlação seguindo o tratamento de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Este código é um dos mais utilizados para a resolução da equação de Kohn-Sham, e permite o estudo e a simulação de diversos sistemas quânticos.

A interação elétron-íon foi descrita através do método PAW [76]. As integrais no espaço recíproco são calculadas de acordo com o esquema proposto por Mokhorst-Pack [83] com uma amostragem de pontos-k de $25 \times 25 \times 1$. Também foi incluída a interação spin-órbita nos cálculos da estrutura de bandas.

O critério de convergência para a energia foi adotado como aquele quando a diferença da energia entre dois ciclos consecultivos fosse menor que 10^{-5} eV para todos os sistemas estudados neste trabalho. Os sistemas foram totalmente relaxados até que as componentes das forças fossem menores que 0.01 eV/Å. Além disto, os espectros de fônons dos compostos estudados foram obtidos atavés do método da *Density Functional Perturbation Theory* (DFPT), conforme implementado no código computacional VASP combinado com o código Phonopy [84].

A energia de coesão $(E_{cos/at})$ associada aos sistemas 2D foi obtida através da expressão:

$$E_{cos/at} = \frac{(E_{total} - \sum nE_{at})}{N} \tag{3.54}$$

em que E_{total} , E_{at} , $n \in N$ são, respectivamente, a energia total do sistema, a energia da espécie química isolada, o número de átomos de uma determinada espécie química e o número total de átomos pesados.

A energia de adsorção $(E_{cos/N})$ por átomo de hidrogênio ou por átomo de halogênio foi obtida através da expressão:

$$E_{ads/N} = \frac{(E_{total} - E_{XBi} - NE_{at})}{N}$$
(3.55)

em que E_{total} , E_{XBi} , E_{at} e N são, respectivamente, a energia total do sistema, a energia da folha hexagonal de XBi, a energia do átomo de hidrogênio isolado ou do átomo de halogênio também isolado e o número de átomos de hidrogênio ou de átomos de halogênios.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Topológicas dos Filmes de XBi e XBi $_3$ (X= B, Al, Ga e In)

Nesta seção, serão analisados os resultados obtidos para as propriedades estruturais, eletrônicas e topológicas das folhas hexagonais de XBi e XBi₃ (X= B, Al, Ga e In). No entanto, antes de introduzir estes sistemas, será analisada a estrutura cristalina, a estabilidade dinâmica e as propriedades eletrônicas de uma folha hexagonal constituída de átomos de bismuto (bismuteno), que tem sido proposta teoricamente [24] e que pode ser uma importante plataforma para a incorporação dos elementos químicos do grupo III.

A estrutura do bismuteno foi determinda utilizando uma célula unitária hexagonal contendo 2 átomos de bismuto com as posições atômicas iniciais tomadas a partir da geometria já determinada teoricamente [24]. A estrutura do bismuteno foi, então, submetida ao processo de relaxação, com as coordenadas dos átomos podendo variar livremente. De acordo com o gráfico da energia total em função do parâmetro de rede mostrado na Figura 4.1(b), o bismuteno exibe uma estrutura do tipo *buckled* (linha vermelha) mais favorável energeticamente que a estrutura planar (linha preta). Na estrutura *buckled*, os átomos de bismuto estão dispostos em dois planos paralelos separados por uma distância vertical definida como parâmetro de *buckling*, conforme ilustrado na Figura 4.1(a). O



Figura 4.1: Propriedades estruturais e eletrônicas do bismuteno. (a) Vista superior e lateral do bismuteno após a relaxação. (b) Variação da energia total em função do parâmetro de rede. (c) Espectro de fônons. (d) Estrutura de bandas sem considerar o SOC (linha vermelha) e considerando o SOC (linha preta).

parâmetro de rede obtido para o bismuteno, a = 4,34 Å, e o parâmetro de buckling, $\Delta = 1,73$ Å, estão em bom acordo com os valores obtidos na referência [24]. Além disto, é possível observar, a partir da Figura 4.1(b), que a estrutura buckled é transformada em uma estrutura planar ($\Delta = 0$ Å) quando o parâmetro de rede é cerca de 5,2 Å. O espectro de fônons, calculado para o bismuteno (Figura 4.1(c)), indica a ausência de frequências negativas, ou seja, esta estrutura é dinamicamente estável.

A energia de coesão por átomo, calculada para o bismuteno (2,44 eV), é menor que a energia de coesão do grafeno (7,83 eV) e do siliceno (3,98 eV), considerando o mesmo nível de cálculo. A estrutura de bandas, calculada sem levar em consideração o acoplamento spin-orbita (SOC) e considerando o SOC, é mostrada na Figura 4.1(d) e também está em bom acordo com a referência [24]. Este sistema exibe um *band gap* de 0,555 eV sem o SOC e 0,500 eV com SOC. Todos os resultados obtidos para as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas do bismuteno estão listados na Tabela 4.1.

O mesmo procedimento adotado para o bismuteno foi sistematicamente expandido para todas as monocamadas de XBi e XBi₃ (X=B, Al, Ga e In). No caso das monoca-



Figura 4.2: Folhas hexagonais de XBi. (a) Vista superior e lateral da monocamada LB GaBi otimizada ($\Delta = 0.79$ Å). (b) Variação da energia total em função do parâmetro de rede. (c) Espectro de fônons da monocamada LB GaBi. (d) Espectro de fônons da monocamada HB GaBi.

madas de XBi, foi utilizada uma célula unitária contendo um átomo de bismuto e um átomo do grupo III (ver o caso da folha hexagonal de GaBi ilustrada na Figura 4.2(a)). O gráfico da energia total em função do parâmetro de rede está ilustrado na Figura 4.2(b). Com exceção da monocamada de BBi, foram obtidas duas geometrias com distintos parâmetros Δ , que podem ser definidas como *low buckled* (LB) e *high buckled* (HB). Além disto, as estruturas do tipo HB são ligeiramente mais favoráveis energeticamente que as estruturas LB. Por outro lado, o espectro de fônons calculado de todas as estruturas indica que somente as monocamadas do tipo LB são dinamicamente estáveis. Tomando com exemplo o espectro de fônons da monocamada GaBi, mostrado na Figura 4.2(c), é possível observar a ausência de frequências negativas na estrutura LB, enquanto que a estrutura HB mostrada na Figura 4.2(d) apresenta frequências imaginárias.

Os parâmetros estruturais de todas as monocamadas XBi otimizadas estão listados na Tabela 4.1. Como esperado, o parâmetro de rede e o parâmetro de *buckling* aumentam com o tamanho (raio atômico) do elemento químico do grupo III. Os valores variam de a = 3,89 Å (BBi) para a = 4,80 Å (InBi), enquanto $\Delta = 0,51$ Å (BBi) para $\Delta = 0,85$ Å (InBi). Estes resultados estão na faixa de valores obtidos para outras estruturas bidimensionais do tipo *buckled* [85] e também em excelente acordo com os valores obtidos para o mesmo sistema e com o mesmo nível de cálculo [25]. Para efeito de comparação, os parâmetros estruturais de uma folha de grafeno e de uma folha de siliceno foram também calculados e são listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros estruturais (em Å) e propriedades energéticas e eletrônicas (em eV) para o bismuteno e para as folhas hexagonais de XBi e XBi₃ (X= B, Al, Ga e In): Tipo do *buckling*, parâmetros de rede (a), parâmetro de *buckling* (Δ ou $\Delta_1;\Delta_2$), comprimento de ligação (d_{Bi-X} e d_{Bi-Bi}), energia de coesão por átomo ($E_{cos/at}$) e *band gap* sem considerar o SOC (E_g) e considerando o SOC (E_{g-SOC}). Os resultados calculados para o grafeno e siliceno são fornecidos para comparação, considerando o mesmo nível de cálculo.

Sistemas 2D	buckling	a	Δ ou $\Delta_1;\Delta_2$	d_{Bi-X}	d_{Bi-Bi}	$E_{cos/at}$	E_g	E_{g-SOC}
grafeno	planar	2,46	-	-	-	$7,\!83$	-	-
siliceno	LB	$3,\!87$	$0,\!45$	-	-	3,98	-	-
bismuteno	buckled	$4,\!34$	1,73	-	-	$2,\!44$	$0,555^{a}$	$0,500^{ m b}$
BBi	LB	$3,\!89$	0,51	2,30	-	3,25	$0,511^{\rm a}$	$0,479^{\rm b}$
AlBi	LB	4,53	0,77	2,73	-	2,56	$0,751^{\rm a}$	$0,335^{\rm b}$
GaBi	LB	4,52	0,79	2,73	-	2,31	$0,107^{\rm a}$	$0,169^{\rm b}$
InBi	LB	4,80	0,85	2,90	-	2,15	$0,169^{a}$	$0,\!175^{ m b}$
BBi ₃	buckled	8,17	0,69; 1,84	2,33	3,06	2,80	$0,005^{\rm b}$	$0,526^{\rm b}$
$AlBi_3$	buckled	8,83	0,48; 1,85	2,77	3,04	$2,\!45$	$0,080^{ m b}$	$0,263^{a}$
$GaBi_3$	buckled	8,82	0,56; 1,86	2,77	3,03	2,33	$0,081^{\rm b}$	$0,286^{b}$
$InBi_3$	buckled	$9,\!12$	0,58;1,88	2,96	3,03	$1,\!89$	$0,169^{\mathrm{a}}$	$0,244^{\rm a}$

^a Band gap direto

^b Band gap indireto

A energia de coesão por átomo, calculada para todas as monocamadas de XBi, também é mostrada na Tabela 4.1. Com exceção das monocamadas de GaBi e InBi, a energia de coesão das monocamadas de XBi (3,25 - 2,15 eV) são maiores que a energia de coesão do bismuteno (2,44 eV). Desta forma, a incorporação dos elementos do grupo III pode resultar em novos sistemas com uma maior estabilidade energética. Além disto, as energias de coesão das monocamadas de XBi são menores que as do grafeno e são comparáveis com as do siliceno.

No caso das folhas hexagonais de XBi₃, também foi utilizada uma célula unitária hexagonal, mas agora contendo 8 átomos, em virtude da sua maior complexidade. Como exemplo, a estrutura da folha de GaBi₃ otimizada é mostrada na Figura 4.3(a). No equilíbrio, as monocamadas de XBi₃ podem ser representadas estruturalmente por duas sub-redes interpenetradas, sendo cada uma destas constituída dos elementos químicos do grupo III e dos átomos de bismuto. Para cada sub-rede foram definidos dois parâmetros de *buckling*, Δ_1 e Δ_2 , conforme é mostrado na Figura 4.3(a). Semelhante às folhas de XBi, os parâmetros Δ_1 e Δ_2 também aumentam com o raio atômico do átomo do grupo III. Além disto, a sub-rede constituída dos elementos do grupo III é significadamente menos *buckled* ($\Delta_1 = 0.48 - 0.69$ Å) que a sub-rede constituída de átomos de bismuto ($\Delta_2 = 1.84 - 1.88$ Å). Este comportamento é similar ao observado no caso das folhas hexagonais de NSi₃ e PSi₃ [86–88].



Figura 4.3: Folhas hexagonais de XBi₃. (a) Vista superior e lateral da folha hexagonal GaBi₃ otimizada ($\Delta_1 = 0.56$ Å, $\Delta_2 = 1.86$ Å). (b) Espectro de fônons da monocamada GaBi₃.

O espectro de fônons de todas as estruturas XBi₃ otimizadas também foram calculados. Como exemplo, o espectro de fônons da monocamada GaBi₃ é ilustrado na Figura 4.3(b), confirmando a ausência de frequências negativas com significativa intensidade. Isto confirma que as folhas de XBi e XBi₃ são dinamicamente estáveis. Além disto, o surgimento de frequências negativas com pequena intensidade no ponto Γ nas folhas de XBi₃ também foi observado em folhas hexagonais de chumbo e estanho [89].

A Tabela 4.1 fornece os parâmetros estruturais e energéticos das estruturas XBi₃ otimizadas. A energia de coesão calculada indica que as monocamadas de BBi₃, AlBi₃ e InBi₃ exibem similar estabilidade energética, embora com uma inferior energia de coesão em comparação às correspondentes monocamadas de BBi, AlBi e InBi. Este comportamento é mais pronunciado no caso de X = B e In, em que as monocamadas de BBi e BBi₃ exibem energias de coesão de 3,25 eV e 2,80 eV, respectivamente, enquanto que as monocamadas de InBi e InBi₃ exibem energias de coesão de 2,15 e 1,89 eV, respectivamente. Por outro lado, quando se compara as folhas de XBi₃ e XBi contendo elementos do grupo III com números atômicos intermediários, isto é, X = Al e Ga, é possível observar que elas exibem energias de coesão muito mais próximas. Com exceção da folha de GaBi₃, o comportamento ligeiramente menos favorável das folhas de XBi₃, quando comparadas com as folhas de XBi, pode ser atribuído ao arranjo das ligações, às diferentes composições das folhas de XBi e de XBi₃ e a presença de ligações homonucleares Bi-Bi.

A densidade parcial de estados (PDOS) e as correspondentes estruturas de bandas, calculadas sem levar em consideração e levando em consideração o SOC, para todas as folhas de XBi e XBi₃ otimizadas estão mostradas nas Figuras 4.4 e 4.5, respectivamente. Diferenças qualitativas entre os sistemas surgem da contribuição dos orbitais do tipo p, próximo ao nível de Fermi, dos elementos do grupo III e do átomo de bismuto. Apesar destes sistemas serem estruturalmente similares ao germaneno e ao siliceno [85, 89–94], sua estrutura eletrônica é significativamente diferente, levando a um *bad gap* ajustável.

Os valores do *band gap* calculados sem considerar e considerando o efeito do SOC estão mostrados na Tabela 4.1. Como pode ser observado na Figura 4.4(a)-(d), dentro da classe dos XBi e antes da inclusão do SOC, as estruturas de bandas das diferentes monocamadas são qualitativamente similares, exibindo bandas parabólicas no ponto Γ , embora os *band gap* variem de 0,10 até 0,75 eV. Estes sistemas exibem *band gap* direto no ponto Γ nos casos em que X = Al, Ga e In e no ponto K no caso em que X = B. Similarmente, os isolantes topológicos contendo bismuto, Bi₂Te₃ e Bi₂Te₂Se, foram recentemente obtidos como semicondutores de *band gap* direto quando o SOC não é considerado. Quando o SOC é considerado, entretanto, estes materiais exibem mudanças dramáticas na estrutura de bandas, indicando possíveis aplicações que conectem a peformace termoelétrica com as propriedades de isolantes topológicos [95].

Quando o efeito do SOC é considerado, a degenerescência no ponto Γ é quebrada de tal forma que as bandas são desdobradas. Ainda assim, as estruturas de bandas calculadas com SOC continuam a exibir estados com bandas parabólicas próximas ao



Figura 4.4: Densidade parcial de estados (PDOS) e estrutura de bandas das moncamadas de XBi sem levar em consideração o efeito do SOC (GGA) e levando em consideração o efeito do SOC (GGA + SO): (a) BBi, (b) AlBi, (c) GaBi, (d) InBi. O nível de Fermi foi configurado em zero.

ponto Γ . No entanto, os *band gap* tornam-se indiretos e variando de 0,17 a 0,48 eV. Ademais, foi observada uma pequena redução no *band gap* da monocamada de BBi (~ 6%) e uma redução significativa no *band gap* da monocamada de AlBi (~ 55%). Por outro lado, foi observado um significativo aumento no *band gap* da monocamada de GaBi (~ 37%) e um pequeno aumento no *band gap* da monocamada de InBi (~ 3%). De acordo com estes resultados, as mudanças produzidas pelo efeito do SOC fazem destas



4.1. Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Topológicas dos Filmes de XBi e XBi $_3$ (X= B, Al, Ga e In)

Figura 4.5: Densidade parcial de estados (PDOS) e estrutura de bandas das moncamadas de XBi₃ sem levar em consideração o efeito do SOC (GGA) e levando em consideração o efeito do SOC (GGA + SO): (a) BBi₃, (b) AlBi₃, (c) GaBi₃, (d) InBi₃. O nível de Fermi foi configurado em zero.

folhas hexagonais de XBi potenciais candidatos para serem explorados como isolantes topológicos bidimensionais.

Quando as propriedades eletrônicas das folhas de XBi₃ são calculadas sem considerar o efeito do SOC, muitas destas estruturas comportam-se como semicondutores de *band gap* pequeno. Por exemplo, as folhas de BBi₃, AlBi₃ e GaBi₃ exibem pequenos valores para o *band gap* da ordem de 0,08 eV, enquanto a folha de InBi₃ exibe um *band gap* de 0,17 eV.

Com exceção da folha de BBi₃, as monocamadas de XBi₃ apresentam degenerescência no ponto Γ semelhante ao caso das folhas hexagonais de XBi. Adicionalmente, estes semicondutores exibem *band gap* indireto nos caso em que X = B, Al, Ga e *band gap* direto somente no caso em que X = In. Por outro lado, quando o efeito do SOC é considerado, são obtidos maiores valores para o *band gap*, ou seja, 0,53, 0,26, 0,29, e 0,24 eV para as monocamadas de BBi₃, AlBi₃, GaBi₃ e InBi₃, respectivamente. Com exceção da folha de BBi₃, a inclusão do SOC remove a degenerecência de banda no ponto Γ . Além disto, a natureza do *band gap*, direto ou indireto, não é afetada com a inclusão do SOC na maioria das folhas de XBi₃.



Figura 4.6: Estrutura de bandas calculada sem e com o efeito do SOC das folhas hexagonais de GaBi (a) e GaBi₃ (b). O tamanho dos círculos vermelhos é proporcional à contribuição dos orbitais s. O nível de Fermi foi configurado em zero.

No sentido de investigar as propriedades topológicas das folhas hexagonais de XBi e XBi₃, foi feita a projeção dos orbitais *s* na função de onda na estrutura de bandas de todos os sistemas. A inclusão do efeito do SOC é essencial para obter uma boa descrição da estrutura eletrônica de todos estes sistemas. Em particular, a inversão de bandas é observada somente nas estruturas de bandas calculadas com o efeito do SOC.

No caso das folhas de XBi, um zoom próximo ao nível de Fermi da estrutura de bandas

da folha hexagonal de GaBi calculada sem e com o efeito do SOC é mostrada na Figura 4.6(a). É possível verificar que quando o efeito do SOC é considerado, a contribuição do orbital do tipo s move-se da parte inferior da banda de condução para o topo da banda de valência, ou seja, ocorre uma inversão de bandas. Este tipo de inversão foi observado somente no caso em que X = Ga e In e está em acordo com os resultados obtidos na referência [25]. Por outro lado, a mesma análise não pode ser feita para as folhas de XBi₃, uma vez que estas não apresentam inversão de banda no ponto Γ , como pode ser observado na Figura 4.6(b).

Uma visão mais detalhada das características topológicas destas estruturas pode ser obtida através do *band inversion strenght*, BIS, que fornece uma indicação de como um sistema *buckled* está distante de um ponto crítico topológico e têm sido útil para classificar isolantes topológicos bidimensionais contendo bismuto, que possui um invariante topológico Z_2 [24]. O BIS é definido como o *band gap* direto no ponto Γ , sendo positivo quando ocorre inversão de bandas e negativo caso contrário. Como pode ser visto na Figura 4.7(a), somente as folhas de GaBi e InBi apresentam valores positivos, ou seja, apresentam inversão de bandas.



Figura 4.7: (a) Band inversion strenght, BIS, no ponto Γ e (b) BIS em função do strain para todas as folhas hexagonais de XBi. Valores positivos indicam uma fase topológica não trivial, enquanto valores negativos indicam um fase topológica trivial.

A aplicação de *strain* pode também levar à fase topológica não trivial, como observado nos filmes de bismuto e de antimônio [23, 25]. Desta forma, foram obtidas a estrutura cristalina e eletrônica das folhas de XBi para cada valor do parâmetro de rede, relaxando as posições atômicas na configuração *buckled*. Na Figura 4.7(b) é possível verificar o
comportamento do BIS em função do *strain*. Novamente, um valor positivo indica uma fase topológica não trivial, enquanto um valor negativo indica um isolante trivial. Desta forma, uma fase topológica não trivial pode ser obtida nas folhas de BBi e AlBi quando submetidas a um *strain* da ordem de 6.5%. Por outro lado, as monocamadas de GaBi e InBi podem ser transformadas em uma isolante trivial quando o *strain* assume valores negativos da ordem de -4.0%.



Figura 4.8: Estrutura cristalina (superior) e estrutura de bandas (inferior) da nanofita *zigzag* da folha de GaBi (22-GaBi ZNR). A contribuição da borda terminada em átomos de bismuto (retângulo azul) é indicada por círculos azuis, enquanto que a contribuição da borda terminada em átomos de gálio (retângulo vermelho) é indicada com círculos vermelhos. O tamanho dos círculos vermelhos e azuis é proporcional à contribuição dos orbitais dos átomos das bordas. O nível de Fermi foi configurado em zero.

A fim de investigar os estados de borda destas estruturas, foram consideradas nanofitas *zigzag* com um comprimento da ordem de ≈ 8 nm, que é suficientemente largo para que não haja interação entre as bordas [25]. Adotando a convenção da nanofita zigzag da folha de grafeno (ZNR), foram construidas diversas nanofitas 22-XBi ZNR. Como um exemplo ilustrativo, a Figura 4.8 mostra a estrutura cristalina e a estrutura de bandas da nanofita 22-GaBi ZNR. A contribuição da borda terminada com átomos de bismuto é indicada por círculos azuis, enquanto que as bordas terminadas com átomos de gálio é indicada por círculos vermelhos. É possível verificar que os estados de borda conectam a banda de valência e a banda de condução, além de atravessar linearmente a Zona de Brillouin no ponto de simetria X. Além disto, do ponto Γ ao ponto X, os estados de borda são descritos por um número ímpar de cruzamentos sobre o nível de Fermi, indicando que estes sistemas são isolantes topólogicos 2D Z₂. Este número ímpar de cruzamentos entre dois pontos invariantes por simetria de reversão temporal prova a natureza não trivial destes filmes.

4.2 Hidrogenação dos Filmes de XBi $(X = B, Al, Ga \in In)$

Nesta seção serão investigadas as folhas hexagonais de XBi completamente hidrogenadas, que fornecem interessantes propriedades eletrônicas e topológicas. Inicialmente é investigada a estrutura de uma folha de bismuteno higrogenada, ou simplesmente bismutano, em três diferentes configurações: *top*, em que os átomos de hidrogênio estão posicionados do mesmo lado da folha de bismuteno; *chairlike*, em que os átomos de hidrogênio estão em posições alternadas em ambos os lados da folha de bismuteno; *boatlike*, em que os átomos de hidrogênio estão alternando em pares sobre ambos os lados da folha de bismuteno. Estas três configurações são mostradas na Figura 4.9(a)-(c). Para a simulação com a folha de bismutano foi utilizada uma célula unitária hexagonal contendo 4 átomos (2 átomos de bismuto e 2 átomos de hidrogênio) nas configurações *top* e *chairlike* e 8 átomos na configuração *boatlike* (4 átomos de bismuto e 4 átomos de hidrogênio), conforme pode ser visto na Fígura 4.9. Estas estruturas serão o ponto de partida para a obtenção das folhas de H-XBi.

O parâmetro de rede calculado da folha de bismutano nas configurações top e chairlike é, respectivamente, 5,51 Å e 5,57 Å, enquanto que seus respectivos parâmetros de buckling são 0,00 Å (uma folha planar) e 0,08 Å (uma folha quase planar). A configuração boatlike é definida por dois parâmetros de rede, a = 5,52 Å e b = 9,56 Å, com o parâmetro de buckling de 0,10 Å. O ângulo de ligação Bi-Bi-Bi é da ordem de 119,9° e 119,6°, enquanto o ângulo H-Bi-Bi é de 88,1° e 88,4° para as configurações chairlike e boatlike, respectivamente. Estes ângulos indicam a formação de uma estrutura quase planar. Este



Figura 4.9: Vista superior e lateral das três configurações da folha de bismutano: (a) *top*, (b) *chairlike*, (c) *boatlike*.

comportamento é oposto ao observado no grafano, que tende a ser *buckled* em virtude da hibridização sp^3 [96].

Tabela 4.2: Parâmetros estruturais (em Å), propriedades energéticas e eletrônicas (em eV) para o bismutano e para as folhas hexagonais de H-XBi (X= B, Al, Ga e In): Tipo de *buckling*, parâmetros de rede (a e b), parâmetro de *buckling* (Δ), energia de coesão por átomo (E_{cos/at}), energia de adsorção por átomo de hidrogênio (E_{ads/H}), *band gap* sem SOC (E_g) e *band gap* com SOC (E_{g-SOC}).

Sistemas	configuração	buckling	a	b	Δ	$E_{cos/at}$	$E_{ads/at}$	E_g	E_{g-SOC}
bismutano	top	planar	5,57	-	0,00	4,15	1,71	$0,006^{\rm b}$	$0,707^{\mathrm{b}}$
	chairlike	planar	5,51	-	$0,\!08$	4,23	$1,\!80$	$0,026^{\rm b}$	$1,004^{\rm b}$
	boat like	planar	5,52	$9,\!56$	$_{0,10}$	4,21	$2,\!62$	$0,036^{\rm b}$	$0,984^{\rm b}$
H-BBi	top	LB	4,16	-	$0,\!14$	$5,\!54$	2,29	$1,900^{\rm b}$	$1,538^{\rm b}$
	chairlike	LB	$3,\!93$	-	$0,\!65$	$5,\!95$	2,70	$1,289^{\rm a}$	$0,966^{\rm b}$
	boat like	-	$3,\!90$	6,76	-	$5,\!91$	$2,\!67$	$1,723^{\rm b}$	$1,616^{b}$
H-AlBi	top	LB	4,71	-	0,91	4,59	2,03	$0,622^{a}$	$0,181^{\rm b}$
	chairlike	LB	$4,\!63$	-	0,79	4,79	2,22	$1,002^{a}$	$0,503^{\rm b}$
	boat like	-	$4,\!56$	$7,\!90$	-	4,79	2,22	$1,166^{a}$	$0,915^{\rm b}$
H-GaBi	top	LB	4,68	-	1,02	4,19	1,88	$0,022^{\rm b}$	$0,368^{\rm b}$
	chairlike	LB	$4,\!59$	-	0,79	4,40	2,09	$0,248^{a}$	$0,239^{\rm b}$
	boat like	-	4,54	$7,\!88$	-	$4,\!39$	2,11	$0,397^{\mathrm{a}}$	$0,037^{\rm b}$
H-InBi	top	LB	4,88	-	1,04	$3,\!98$	1,83	$0,013^{\rm b}$	$0,434^{\rm b}$
	chairlike	LB	$4,\!90$	-	$0,\!85$	$4,\!12$	$1,\!97$	$0,268^{\mathrm{a}}$	$0,271^{\rm b}$
	boat like	-	$4,\!81$	8,83	-	$4,\!13$	$2,\!00$	$0,320^{\mathrm{a}}$	$0,028^{\rm b}$

^a Band gap direto

^b Band gap indireto

A energia de coesão por átomo indica que o bismutano, nas configurações *chair-like* (4,23 eV) e *boatlike* (4,21 eV), são ligeiramente mais estáveis energeticamente que a configuração *top* (4,15 eV), conforme mostrado na Tabela 4.2. Além disto, todas estas estruturas são mais estáveis energeticamente que o bismuteno (2,44 eV) e que as monoca-

madas isoladas de XBi (3,25 - 2,15 eV). Por outro lado, quando a energia de adsorção por átomo de hidrogênio é calculada, a configuração *boatlike* apresenta o maior valor (2,62 eV), em comparação com as configurações *top* (1,71 eV) e *chairlike* (1,80 eV).



Figura 4.10: Estutura de bandas do bismutano calculada sem considerar o SOC (linha vermelha) e considerando o SOC (linha preta) nas configurações: (a) *chairlike* e (b) *boatlike*.

A estrutura de bandas do bismutano nas configurações mais estáveis energeticamente, isto é, chairlike e boatlike, foi calculada com e sem o efeito do SOC, conforme é mostrado na Figura 4.10(a)-(b). É interessante notar que o processo de hidrogenação afeta dramaticamente a estrutura eletrônica da folha de bismuteno. Por exemplo, antes da inclusão do efeito do SOC, a banda de condução e a banda de valência se tocam em ambas as configurações. Isto indica que estas estruturas seriam materiais de band gap pequeno. Entretanto, quando o efeito SOC é considerado, o band gap é da ordem de \sim 1 eV (1,00 eV para a configuração chairlike e 0,98 eV para a configuração boatlike), que é cerca de duas vezes maior que o band gap da folha de bismuto. Além disto, a folha de bismutano exibe estados de bordas topologicamente protegidos [34]. Desta forma, é esperado que o efeito da hidrogenação possa também alterar a estrutura eletrônica das folhas de XBi no sentido de obter materiais com topologia de banda não trivial.

Em analogia ao bismutano, foram consideradas três diferentes configurações para as folhas de XBi completamente hidrogenadas. O parâmetro de rede obtido após a relaxação varia na faixa de 4,16 - 4,88 Å e 3,93 - 4,90 Å para as configurações top e *chairlike*, respectivamente, dependendo do elemento químico do grupo III. Já no caso da configuração *boatlike*, os dois parâmetros de rede, $a \in b$, que definem a correspondente célula unitária, variam na faixa de 3,90 - 4,81 Å e 6,76 - 8,33 Å, respectivamente. Além disto, o parâmetro de *buckling* para as configurações *top* e *chairlike* estão na faixa de 0,14 - 1,04 Å e 0,65 - 0,85 Å, respectivamente. Estes valores indicam que estas folhas são do tipo *low buckled*, ao contrário das folhas de bismutano que são essencialmente planares em todas as três configurações.



Figura 4.11: Vista superior e lateral da estrutura cristalina da folha de H-GaBi e seu espectro de fônons nas configuraçõ: (a) *chairlike* e (b) *boatlike*.

As folhas de H-XBi na configuração *boatlike* exibem uma estrutura distorcida, quando comparada com a folha de bismutano na mesma configuração. Desta forma, significantes distorções dificultam a defininição do parâmetro de *buckling* nestas estruturas. Uma distorção similar também foi observada na configuração *boatlike* da folha hexagonal de nitreto de boro funcionalizada com átomos de flúor [97]. Apesar desta distorção, o espectro de fônons calculado para a folha hexagonal de H-GaBi nas configurações *chairlike* e *boatlike* indica a ausência de frequências negativas (Figura 4.11).

A energia de coesão calculada para todas as folhas de H-XBi, nas três diferentes configurações, é mostrada na Tabela 4.1. Como no caso do bismutano, estes sistemas são energeticamente mais estáveis que suas estruturas "pura". Além disto, as configurações *chairlike* e *boatlike* são energeticamente similares, apresentando maior estabilidade

energética que a configuração top. Da mesma forma, a energia de adsorção no caso das configurações chairlike (1,97 - 2,70 eV) e boatlike (2,00 - 2,67 eV) são maiores que a energia de adsorção da configuração top (1,83 - 2,29 eV). Estes resultados podem atribuir uma maior viabilidade experimental para as folhas de H-XBi na configuração chairlike e, provavemente, na configuração boatlike, embora a última configuração seja ligeiramente distorcida quando comparada com as mais comuns estruturas boatlike, como por exemplo a configuração boatlike do grafano.

De acordo com a análise energética das folhas de H-XBi, foram calculadas somente a estrutura de bandas destas estruturas nas configurações *chairlike* e *boatlike* (Figura 4.12 e 4.13). Apesar disto, na Tabela 4.2 são fornecidos além do *band gap* destes sistemas, o *band gap* calculado para a configuração *top*. Os valores do *band gap* para as configurações *chairlike* e *boatlike* calculados sem SOC diferem significadamente, sendo, geralmente, maiores no caso das folhas de H-BBi (1,29 e 1,72 eV, respectivamente) e de H-AlBi (1,00 e 1,17 eV, respectivamente). No entanto, nas mesmas configurações, as folhas de H-GaBi (0,25 e 0,40 eV) e H-InBi (0,27 e 0,32 eV) exibem pequenos *band gap* indireto.

Quando o efeito do SOC é considerado, todos os valores do *band gap* são reduzidos, com exceção da folha de H-XBi que exibe um pequeno aumento da ordem de 3 meV. Por exemplo, o *band gap* obtido para a folha de H-BBi nas configurações *chairlike* e *boatlike* é, respectivamente, 0,97 eV e 1,62 eV, enquanto que na folha de H-AlBi é 0,50 eV e 0,92 eV. É possível observar também uma quebra na degenerescência no ponto Γ no caso da configuração *chairlike*. Este comportamento foi também observado nas folhas de XBi isoladas. Ademais, na presença de SOC, a natureza do *band gap* torna-se indireto em todas as folhas, conforme pode ser verficado na Tabela 4.2.

A comparação entre as estruturas de bandas, calculadas sem e com o efeito do SOC, foi feita com o intuito de investigar a inversão de banda nas folhas de H-XBi. Para tanto, foi feita a projeção da contribuição dos orbitais s na função de onda na estrutura de bandas calculada sem e com o efeito do SOC de todas as estruturas. Semelhantemente ao caso das folhas de XBi, foi observado inversão de bandas somente nos casos de H-GaBi (Figura 4.12(c)) e H-InBi (Figura 4.12(d)).



Figura 4.12: Estrutura de bandas das folhas hexagonais H-XBi na configuração *chairlike* calculada sem levar em consideração o efeito do SOC (GGA) e levando em consideração o efeito do SOC (GGA + SO): (a)H-BBi, (b)H-AlBi, (c)H-GaBi e (d)H-InBi. O tamanho dos círculos vermelhos é proporcional à contribuição dos orbitais s na função de onda. A linha tracejada corresponde ao nível de Fermi que foi configurado em zero.

É importante observar que a hidrogenação não afeta a inversão de bandas nos casos das folhas hexagonais de H-GaBi e H-InBi na configuração *chairlike*. Por outro lado, no caso da folha de H-GaBi e da folha de H-InBi na configuração *boatlike*, após a inclusão do efeito do SOC, não é possível identificar uma inversão de bandas semelhante à configuração *chairlike*, uma vez que existe contribuição dos orbitais *s*, tanto no topo da



Г

Х

Х

S

S

Figura 4.13: Estrutura de bandas das folhas hexagonais H-XBi na configuração boatlike calculada sem levar em consideração o efeito do SOC (GGA) e levando em consideração o efeito do SOC (GGA + SO): (a)H-BBi, (b)H-AlBi, (c)H-GaBi e (d)H-InBi. O tamanho dos círculos vermelhos é proporcional à contribuição dos orbitais sna função de onda. A linha tracejada corresponde ao nível de Fermi que foi configurado em zero.

S

S

2

Energia (eV)

0

GGA+SO

-2

(d) 2

Energia (eV)

0

Х

Χ

Г

banda de valência quanto na parte mais baixa da banda de condução, como pode ser visto através do *inset* na estrutura de bandas destes sistemas (Figura 4.13(c) e 4.13(d)). Coicidentemente estes sistemas são significativamente deformados após a relaxação, conforme mostra a Figura 4.11.

Além disto, a natureza da inversão de banda observada nas folhas de H-XBi na configuração chairlike é similar ao que ocorre nas folhas de XBi isoladas (Figura 4.14). Desta



Figura 4.14: Esquema ilustrando o efeito da hidrogenação na estrutura de bandas da folha de GaBi.

forma, estes resultados indicam que o processo de hidrogenação preserva as propriedades topológica das monocamadas de XBi e pode afetar a topologia de banda das folhas de H-XBi, depedendo do tipo de configuração. É importante destacar que este comportamento é diferente de outros isolantes topológicos bidimensionais, como por exemplo o filme de estaneno, em que o processo de hidrogenação leva a um isolante trivial [40]. Entretanto, é necessário determinar ainda os estados de borda das nanofitas de H-XBi para que seja possível classificá-los como isolantes topológicos 2D Z_2 .

Como discutido acima, aparentemente as propriedades topológicas da estrutura *boatlike* pode ser afetada pelo fato da sua estrutura ser significativamente distorcida. Isto é mais evidente quando o número atômico dos elementos do grupo III é elevado, em comparação, por exemplo, com outras estruturas *boatlike* mais simetricas. A fim de avaliar os estados de borda destas estruturas, foram consideradas nanofitas *zigzag* da folha de H-InBi nas configurações *chairlike* e *boatlike* com um comprimento (~ 9 nm), grande o suficientemente para prevenir interações entre as bordas.

A Figura 4.15(a)-(b) mostra a estrutura de bandas da nanofita *zigzag* de H-InBi (22-H-InBi ZNR) nas configurações *chairlike* e *boatlike*, com a contribuição das bordas terminada com átomos de bismuto indicada por círculos azuis, enquanto a contribuição das bordas terminada com átomos de índio indicada por círculos vermelhos. É possível



Figura 4.15: Estrutura cristalina e estrutura de bandas da nanofita *zigzag* da folha de H-InBi (22-H-InBi ZNR) nas configurações: (a) *chairlike* e (b) *boatlike*. A contribuição da borda terminada em átomos de bismuto (retângulo azul) é indicada por círculos azuis, enquanto que a contribuição da borda terminada em átomos de gálio (retângulo vermelho) é indicada por círculos vermelhos. O tamanho dos círculos vermelhos e azuis é proporcional à contribuição dos orbitais dos átomos da borda. O nível de Fermi foi configurado em zero. (c) Densidade de carga dos estados de borda no ponto X para diferentes bandas.

verificar que os estados de bordas conectam a banda de valência com a banda de condução, sendo caracterizado por dois cones de Dirac devido à assimetria das bordas da nanofita. Semelhantemente ao caso das folhas XBi, na configuração *chairlike*, do ponto Γ ao ponto X, os estados de borda são descritos por um número ímpar de cruzamentos sobre o nível de Fermi, indicando que estes sistemas são isolantes topólogicos 2D Z₂. Este número ímpar de cruzamentos entre dois pontos invariantes por simetria de reversão temporal prova a natureza não trivial destes filmes. Por outro lado, na configuração *boatlike*, os estados de borda são descritos por um número par de cruzamentos sobre o nível de Fermi, indicando que este sistema é um isolante trivial. A distribuição da densidade de carga no ponto X das bordas da nanofita 22-H-InBi ZNR, na configuração *chairlike*, é mostrado na Figura 4.15(c). É possível observar que os estados de bordas são derivados da região próxima à borda da nanofita, com um pouco de espalhamento em direção ao centro da nanofita.



Figura 4.16: (a) BIS no ponto Γ para as folhas hexagonais de XBi e (b) BIS no ponto Γ em função do *strain*.

Em complemento à análise da topologia de banda das folhas de H-XBi, foi determinado também o BIS (Figura 4.16). Similarmente ao caso das folhas de XBi (Figura 4.16(a)), a inversão de bandas na presença de SOC foi observada somente nas folhas de H-GaBi e H-InBi, resultando em um valor positivo para o BIS. Por outro lado, nas folhas de H-BBi e H-AlBi o valor do BIS é negativo, indicando que estes sitemas, no equilíbrio, são isolantes triviais, devido ao menor efeito do SOC dos átomos de Al e B. Estes resultados demonstram que a hidrogenação de uma folha de XBi leva a um isolante topológico semelhante aos das folhas de XBi, indicando que a hidrogenção pode preservar a topologia de banda trivial e não trivial destes materiais bidimensionais.

Como no caso das folhas de XBi, é possível manipular a topologia de banda das folhas de H-XBi por meio da aplicação de *strain*. Na Figura 4.16(b), é mostrado o comportamento do BIS em função do *strain* para as folhas de H-XBi. Novamente, valores positivos para o BIS indicam uma fase topologicamente não trivial, enquanto que valores negativos indicam isolantes triviais. De acordo com a Figura 4.16(b), as folhas de H-BBi e H-AlBi podem apresentar características de isolantes topológicos quando submetidos a um elevado *strain*, similarmente ao caso das monocamadas de BBi e AlBi. Por outro lado, H-GaBi e H-InBi podem ser transformados em uma fase trivial quando o *strain* for menor que -3.5 %. Estes resultados também confirmam que o comportamento topológico das folhas de XBi são preservados quando sujeito ao processo de hidrogenção.

4.3 Halogenação dos Filmes de XBi $(X = B, Al, Ga \in In)$

Esta seção é dedicada ao estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e topológicas das folhas de Y-XBi (X= B, Al, Ga, In; Y = F, Cl, Br, I), formadas a partir da funcionalização das folhas hexagonais de XBi com átomos halogênios. Ao contrário das folhas de H-XBi, somente a configuração *chairlike* destes sistemas é investigada. Esta restrição está relacionada ao fato, conforme observado nas folhas H-XBi, da configuração *top* ser menos favorável energeticamente e da distorção observada na estrutura espacial das folhas de H-XBi na configuração *boatlike*.

Como um exemplo representativo das folhas hexagonais de Y-XBi, a estrutura otimizada da folha de F-AlBi é ilustrada na Figura 4.17(a). Após a relaxação, a folha de F-AlBi mantém a estrutura do tipo *buckled* com o parâmetro de *buckling* $\Delta = 0,62$ Å e o parâmetro de rede a = 4,80 Å (ver Tabela 4.3). A Figura 4.17(b) mostra o espectro de fônons desta estrutura, confirmando a ausência de frequências negativas com intensidade significativa, o que confirma a sua estabilidade dinâmica. Por outro lado, a estabilidade dinâmica das folhas de F-XBi (X = Ga e In) já foram confirmadas previamente [98].

Os parâmetros estruturais para todas as folhas hexagonais de Y-XBi estão sumarizados na Tabela 4.3. Como esperado, os valores do parâmetro de rede são maiores quando comparados aos das folhas de XBi, estando na faixa de 4,04-4,16 Å, 4,72-4,80 Å, 4,77-4,87 Å e 5,07-5,20 Å para as folhas de Y-BBi, Y-AlBi, Y-GaBi e Y-InBi, respectivamente. Já o parâmetro de *buckling* está na faixa de 0,63-0,71, 0,62-0,73, 0,49-0,70 e 0,63-0,85 Å para as folhas de Y-BBi, Y-AlBi, Y-GaBi e Y-InBi, respectivamente.

A estabilidade energética das folhas de Y-XBi foi avaliada através do cálculo da energia de coesão e da energia de adsorção e estão sumarizadas na Tabela 4.3. Em geral, a energia de coesão por átomo das folhas hexagonais de Y-XBi são maiores quando comparadas com as folhas isoladas de XBi. Por exemplo, os valores da energia de coesão



Figura 4.17: (a) Vista superior e de perspectiva da folha hexagonal de F-AlBi, com os átomos de F, Al e Bi ocupando quatro planos diferentes. O átomo de bismuto está representado por círculos em magenta, o átomo de alumínio por círculos vermelho e o átomo de flúor por círculos verde. O parâmetro de *buckling* corresponde à distância vertical entre os planos contendo os átomos de bismuto e de alumínio. (b) Espectro de fônons da folha de F-AlBi.

por átomo calculada para as folhas de XBi estão na faixa de 2,15-3,25 eV (Tabela 4.1), enquanto a energia de coesão por átomo das folhas de F-XBi e Cl-XBi estão na faixa de 2,98-3,86 eV e 2,53-3,24 eV, respectivamente. Com exceção da folha de Br-BBi, todas as folhas de Br-XBi são mais favoráveis energeticamente que as folhas de XBi. Por outro lado, no caso das folhas de I-XBi, o processo de halogenação resulta em estruturas menos favoráveis energeticamente que suas estruturas "puras". Como esperado para o processo de halogenação, a energia de coesão tem seu maior valor no caso das folhas de F-XBi, diminuindo com o aumento do raio atômico dos átomos de halogênio, isto é, as folhas de F-XBi são energeticamente mais favoráveis quando comparados com as folhas de Cl-XBi, Br-XBi e I-XBi, respectivamente.

Quando se analisa a energia de adsorção por átomo, os resultados indicam que, em geral, as folhas de Y-AlBi apresentam os maiores valores, diminuindo no sentido de Y-BBi, Y-GaBi e Y-InBi, respectivamente. É possível notar também que a energia de adsorção é reduzida com o aumento dos raio atômico dos átomos de halogênios, seguindo a mesma tendência observada para a energia de coesão.

Em complemento à análise energética, o estudo da transferência de carga entre as folhas de XBi e os átomos de halogênio foi obtido através da análise de carga de Bader [99]. Os resultados mostram uma significativa transferência de carga no sentido dos

Tabela 4.3: Parâmetros estruturais (em Å), propriedades energéticas e eletrônicas (em eV) e transferência de carga (em e) obtidas para as folhas hexagonais Y-XBi(X= B, Al, Ga, In; F, Cl, Br, I). Parâmetros de rede (a), parâmetro de buckling (Δ), energia de coesão por átomo (E_{cos}/N), energia de adsorção (E_{ads}/N_Y), band gap sem SOC (E_g) e com SOC (E_{g-SOC}) e transferência de carga por átomo de halogênio ($\Delta Q/N_Y$).

Sistemas	buckling	a	Δ	E_{cos}/at	E_{ads}/N_Y	$\Delta \mathrm{Q}/\mathrm{N}_{Y}$	E_g	E_{g-SOC}
F-BBi	LB	4,16	$0,\!63$	$3,\!86$	4,48	0,711	$0,060^{ m b}$	$0,287^{\rm b}$
Cl-BBi	LB	$4,\!04$	0,72	$3,\!24$	3,22	0,559	$0,338^{\rm b}$	$0,090^{a}$
Br-BBi	LB	$4,\!06$	0,71	$2,\!95$	$2,\!65$	$0,\!440$	$0,033^{a}$	$0,157^{\rm b}$
I-BBi	LB	4,17	0,70	$2,\!62$	2,00	0,230	$0,014^{\rm b}$	$0,427^{\rm b}$
F-AlBi	LB	4,80	$0,\!62$	3,53	4,49	0,723	$0,219^{\rm a}$	$0,196^{b}$
Cl-AlBi	LB	4,73	0,71	2,92	$3,\!27$	$0,\!617$	$0,315^{\rm a}$	$0,105^{\mathrm{a}}$
Br-AlBi	LB	4,72	0,73	$2,\!66$	2,76	0,531	$0,231^{\rm a}$	$0,184^{\rm b}$
I-AlBi	LB	4,77	0,72	$2,\!38$	2,20	$0,\!453$	$0,012^{\rm b}$	$0,389^{\mathrm{b}}$
F-GaBi	LB	$4,\!87$	$0,\!49$	3,15	$3,\!99$	$0,\!626$	$0,012^{\rm b}$	$0,705^{\rm b}$
Cl-GaBi	LB	4,79	$0,\!60$	$2,\!65$	2,99	0,477	$0,015^{\rm b}$	$0,\!645^{ m b}$
Br-GaBi	LB	4,78	$0,\!67$	$2,\!43$	2,55	$0,\!410$	$0,016^{\mathrm{b}}$	$0,\!628^{ m b}$
I-GaBi	LB	4,77	0,70	$2,\!18$	2,05	$0,\!301$	$0,014^{\rm b}$	$0,606^{\rm b}$
F-InBi	LB	5,20	0,85	2,98	3,81	$0,\!619$	$0,015^{\rm b}$	$0,728^{\rm b}$
Cl-InBi	LB	5,12	$0,\!63$	2,53	2,91	$0,\!466$	$0,013^{\rm b}$	$0,665^{\rm b}$
Br-InBi	LB	5,09	$0,\!68$	2,32	$2,\!49$	$0,\!400$	$0,015^{\mathrm{b}}$	$0,\!650^{ m b}$
I-InBi	LB	5,07	0,74	2,09	2,02	0,314	$0,016^{\rm b}$	$0,\!611^{ m b}$

^a Band qap direto

^b Band gap indireto

átomos de halogênio, sendo que o maior valor ocorre na folha de F-AlBi com cerca de 0,7 e⁻ (Tabela 4.3). Por outro lado, o menor valor obtido foi para o caso da folha de I-BBi (0,2 e⁻), sendo que a transferência de carga também ocorre em direção aos átomos de halogênio. A partir destes resultados é possível verificar uma tendência nos valores de $\Delta Q/N_Y$, ou seja, a transferência de carga é maior no caso das folhas de F-XBi e diminui com o aumento do tamanho do raio dos átomos de halogênio. Da mesma forma, a transferência de carga é maior nos sistemas que apresentam os maiores valores para a energia de adsorção e decrescem na mesma tendência da energia de adsorção.

A estrutura de bandas ao longo das direções de alta simetria, calculada para as estruturas no equilíbrio de todas as folhas hexagonais Y-XBi, estão mostradas nas Figuras 4.18, 4.19, 4.20 e 4.21. Os cálculos, sem levar em consideração o efeito do SOC, estão ilustrados no lado esquerdo, enquanto os cálculos em que o efeito do SOC é considerado está ilustrado no lado direito destas figuras. Como pode ser observado, a partir da Figura 4.18(a)-(d), dentro da classe F-XBi e antes da inclusão do efeito do SOC, a estrutura



Figura 4.18: Estrutura de bandas das folhas hexagonais F-XBi calculada sem levar em consideração o efeito do SOC (GGA) e levando em consideração o efeito do SOC (GGA + SO): (a) F-BBi, (b) F-AlBi, (c) F-GaBi e (d) F-InBi. O tamanho dos círculos vermelhos é proporcional à contribuição dos orbitais s na função de onda. O nível de Fermi foi configurado em zero.

de bandas dos diferentes compostos são qualitativamente similares, embora os valores do band gap variem de 0,01 até 0,22 eV. Neste caso, as folhas de F-XBi exibem band gap direto no ponto Γ somente no caso da monocamada de F-AlBi. Considerando, agora, a inclusão do efeito do SOC nos cálculos, é possível observar que a degenerescência é quebrada no ponto Γ somente para a folha de F-AlBi, que também exibe *spin-splitting*



Figura 4.19: Estrutura de bandas das folhas hexagonais Cl-XBi calculada sem levar em consideração o efeito do SOC (GGA) e levando em consideração o efeito do SOC (GGA + SO): (a) Cl-BBi, (b) Cl-AlBi, (c) Cl-GaBi e (d) Cl-InBi. O tamanho dos círculos vermelhos é proporcional à contribuição dos orbitais s na função de onda. O nível de Fermi foi configurado em zero.

do tipo Rashba [98, 100] na banda de valência. A natureza do *band gap* torna-se indireto, mas variando de 0,20 até 0,73 eV, estando em bom acordo com os valores obtidos na referência [98]. Além disto, estes resultados indicam que no caso das folhas de F-XBi (X= B, Ga e In) ocorre um aumento significativo do *band gap*, enquanto no caso da folha de F-AlBi ocorre uma redução de aproximadamente 10%.



Figura 4.20: Estrutura de bandas das folhas hexagonais Br-XBi calculada sem levar em consideração o efeito do SOC (GGA) e levando em consideração o efeito do SOC (GGA + SO): (a) Br-BBi, (b) Br-AlBi, (c) Br-GaBi e (d) Br-InBi. O tamanho dos círculos vermelhos é proporcional à contribuição dos orbitais s na função de onda. O nível de Fermi foi configurado em zero.

No caso das folhas hexagonais Cl-XBi, considerando os resultados obtidos sem a inclusão do SOC, duas destas estruturas são semicondutores com pequeno *band gap*. Por exemplo, as folhas de Cl-GaBi e Cl-InBi exibem um *band gap* da ordem de 0,01 eV, enquanto as folhas de Cl-BBi e Cl-AlBi apresentam um *band gap* de 0,34 eV e 0,31 eV,



Figura 4.21: Estrutura de bandas das folhas hexagonais I-XBi calculada sem levar em consideração o efeito do SOC (GGA) e levando em consideração o efeito do SOC (GGA + SO): (a) I-BBi, (b) I-AlBi, (c) I-GaBi e (d) I-InBi. O tamanho dos círculos vermelhos é proporcional à contribuição dos orbitais s na função de onda. O nível de Fermi foi configurado em zero.

respectivamente (ver Tabela 4.3 e Figura 4.19). Quando o efeito do SOC é considerado, os valores do *band gap* das folhas de Cl-XBi tornam-se 0,09, 0,10, 0,64 e 0,66 eV para Cl-BBi, Cl-AlBi, Cl-GaBi e Cl-InBi, respectivamente. A inclusão do SOC remove a degenerecência no ponto Γ para Cl-XBi(X = B, Al), similarmente ao observado no caso da folha de F-AlBi. A natureza do *band gap* não é afetada nas folhas de Cl-XBi, sendo

direto para Cl-XBi (X = B e Al) e indireto para Cl-XBi (X = Ga e In).

Quando a estrutura de bandas sem considerar o efeito do SOC é analizada, a estrutura eletrônica das folhas hexagonais de Br-XBi apresenta um comportamento semelhante ao observado nas folhas hexagonais de Cl-XBi. Entretanto, os valores do *band gap* variam de 0,01 até 0,23 eV. Nesta classe, somente a folha de Br-AlBi exibe um *band gap* indireto no ponto Γ . A inclusão do efeito SOC também leva a um comportamento similar ao caso dos sistemas Cl-XBi, mas com os valores do *band gap* variando de 0,16 até 0,65 eV. No caso das folhas de Br-XBi (X = B, Al), ocorre a quebra de degenerescência no ponto Γ . Ademais, estes sistemas também exibem *spin-splitting* do tipo Rashba na banda de valência próximo ao nível de Fermi.



Figura 4.22: Ilustração do efeito do SOC na vizinhança do nível de Fermi da estrutura de bandas das folhas hexagonais de Y-XBi exibindo três diferentes cenários. Nos cenários do tipo I e II, considerando o efeito do SOC, a contribuição do orbital s encontra-se entre dois orbitais p, enquanto no cenário do tipo III, considerando o efeito do SOC, o orbital s é deslocado abaixo de dois orbitais p.

Já para os compostos I-XBi, sem levar em consideração a inclusão do efeito do SOC, os valores calculados do *band gap* são menores que 0,02 eV, sendo indireto em todas as estruturas. Ao contrário das outras folhas Y-XBi, a inclusão do efeito do SOC resulta em um significante aumento do *band gap*, preservando a sua natureza.

A fim de investigar a topologia de banda não trivial das folhas de Y-XBi, foram comparadas as estruturas de bandas calculadas sem e com o efeito do SOC. Para tanto, foi feita a projeção da contribuição dos orbitais *s* na função de onda na estrutura de bandas de todos os compostos (Figura 4.18-4.21). Semelhantemente ao caso das folhas de XBi, também foi observado inversão de bandas nas folhas de Y-GaBi e Y-InBi. Além disto, é possível verificar que a estrutura de bandas das folhas de Y-XBi (X = B, Al) também exibem diferentes cenários na presença do SOC. Na Figura 4.22 é mostrado este efeito na estrutura de bandas na vizinhança do nível de Fermi das folhas de Y-XBi. No cenário do tipo I e II, após a inclusão do efeito do SOC, a contribuição do orbital *s* encontra-se entre dois orbitais *p*, enquanto no cenário do tipo III o orbital *s* encontra-se abaixo de dois orbitais *p* [98].

No caso das folhas de F-XBi (X = Ga e In), o cenário do tipo III pode ser facilmente verificado através da análise da Figura 4.18(c)-(d). Desta forma, estas estruturas exibem uma forte evidência da formação de uma fase topológica não trivial, conforme observado na referência [98].

O cenário do tipo III pode também ser observado no caso das folhas de Y-XBi (X = Ga e In; Y = Cl, Br e I). No entanto, no caso da folha de I-GaBi, o padrão apresentado na estrutura de bandas não parece ser completamente obedecido, uma vez que o orbital s é deslocado abaixo de dois orbitais ocupados do tipo p. Já no caso da folha de I-InBi, uma degenerecência entre os orbitais p e s na banda de valência pode ser observada através da Figura 4.21(d). Embora as folhas de I-GaBi e I-InBi apresentem estas peculiaridades, elas também levam a estruturas de bandas não triviais, como será demonstrado através do cálculo dos estados de borda. Desta forma, os resultados teóricos obtidos indicam que a halogenação não afeta as propriedades topológicas das folhas hexagonais de XBi, apesar das alterações observadas na topologia de banda.

As folhas hexagonais de XBi (X = Ga e In) exibem uma inversão de bandas carac-

terizada pela troca entre a contribuição dos orbitais *s* da parte inferior da banda de condução com a contribuição dos orbitais *p* do topo da banda de valência [25, 29]. Este tipo de inversão de banda é associado a um efeito característico do SOC, que nesta seção também é denominado de cenário do tipo I (ver Figura 4.22). Por outro lado, as folhas XBi (X = B e Al) no equilíbrio não apresentam inversão de banda e, portanto, corresponde a um isolante trivial. Entretanto, estas estruturas podem ser transformadas em uma fase não trivial quando um determinado *strain* é aplicado. Alternativamente, é possível obter fases topológicas não triviais das folhas de XBi (X = B, Al) através do processo de halogenação. Por exemplo, após a inclusão do SOC, a estrutura de bandas da folha F-BBi (Figura 4.18(a)) exibe um cenário do tipo II, enquanto na folha de F-AlBi (Figura 4.18(b)) é observado uma inversão do tipo I.



Figura 4.23: Vista superior e lateral da estrutura espacial da 22-F-AlBi ZNR. A bordas terminada em átomos de bismuto é indicada por um retângulo azul, enquanto a borda terminada em átomos de alumínio é indicada por um retângulo vermelho. Os átomos de bismuto, alumínio e de flúor estão representados, respectivamente, em magenta, em vermelho e em verde.

No caso da folha de Cl-BBi (Figura 4.19(a)), não é observado nenhum dos três tipos de cenários, enquanto que a folha de Cl-AlBi (Figura 4.19(b)) exibe um cenário do tipo I. As folhas de Br-BBi e Y-AlBi (Y = Br e I), conforme ilustrado na Figura 4.20(a)-(b) e na Figura 4.21(b), exibem um cenário do tipo I no caso de Y = Br e do tipo II no caso de Y = I. Similarmente ao caso da folha de I-GaBi, a folha de I-BBi apresenta o orbital s deslocado abaixo de dois orbitais p. É importante destacar que o efeito do SOC na estrutura de bandas depende do tipo do átomo de halogênio adsorvido sobre as folhas de



XBi. Desta forma, o processo de halogenação constitui um mecanismo para obter novos isolantes topológicos 2D.

Figura 4.24: Estrutura de bandas das nanofitas: (a) 22-F-BBi ZNR, (b) 22-F-AlBi ZNR, (c) 22-F-GaBi ZNR e (d) 22-F-InBi ZNR. A contribuição da borda terminada em átomos de bismuto (retângulo azul) é indicada por círculos azuis, enquanto que a contribuição da borda terminada em átomos do grupo III (retângulo vermelho) é indicada por círculos vermelhos. O tamanho dos círculos vermelhos e azuis é proporcional à contribuição dos orbitais dos átomos das bordas. O nível de Fermi foi configurado em zero.

No intuito de avaliar os estados de borda, foram consideradas várias nanofitas *zig-zag* das folhas de Y-XBi (Figura 4.23). Para não permitir interação entre as bordas, foi considerada uma nanofita suficientemente larga, com aproximadamente ≈ 8 nm de comprimento. Na Figura 4.24 é mostrada a estrutura de bandas das nanofitas 22-F-XBi (X = B, Al, Ga, In) ZNR. A contribuição da borda da esquerda (terminada com átomos de bismuto) é marcada com azul, enquanto a contribuição da borda da direita (terminada com elementos do grupo III) é marcada em vermelho. Como pode ser observado, a assimetria das bordas leva à formação de dois cones de Dirac na estrutura de bandas.

Apesar das peculiaridades previamente discutidas da estrutura de bandas das folhas de I-XBi (X = Ga e In), a Figura 4.25 mostra que os estados de borda das suas nanofitas,



Figura 4.25: Estrutura de bandas das nanofitas: (a) 22-I-GaBi ZNR e (b) 22-I-InBi ZNR. A contribuição da borda terminada em átomos de bismuto (retângulo azul) é indicada por círculos azuis, enquanto que a contribuição da borda terminada em átomos de gálio (retângulo vermelho) é indicada por círculos vermelhos. O tamanho dos círculos vermelhos e azuis é proporcional à contribuição dos orbitais dos átomos das bordas. O nível de Fermi foi configurado em zero.

22-I-GaBi e 22-I-InBi ZNRs, não são destruídos. Estes resultados demonstram claramente que estes sistemas bidimensionais também exibem estados de borda com um número ímpar de cruzamentos sobre o nível de Fermi, indicando que estes sistemas são também isolantes topólogicos 2D Z₂. Semelhante ao caso das folhas XBi e H-XBi (X = Ga e In), este número ímpar de cruzamentos entre dois pontos invariates por simétria de reversão temporal prova a natureza não trivial destes filmes.

Capítulo 5

Conclusões

Nesta tese, foram investigadas as propriedades estruturais, eletrônicas e topológicas dos filmes de XBi e XBi₃ (X = B, Al, Ga e In) e da funcionalização dos filmes de XBi com átomos de hidrogênio e de halogênio, através da utilização de simulações computacionais, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade.

As folhas hexagonais de XBi e XBi₃ (X = B, Al, Ga e In) emergem como duas classes de materiais bidimensionais estáveis dinâmica e energeticamente. Quanto às propriedades estruturais, as monocamadas de XBi otimizadas exibem uma estrutura do tipo *low buckled*, enquanto as folhas de XBi₃ exibem uma estrutura do tipo *buckled*. As últimas podem ser representadas estruturalmente como compostas por duas sub redes interprenetradas, consistindo de planos alternados de átomos de bismuto e de átomos do grupo III. Em relação às suas propriedades eletrônicas, foi observado que a estrutura de bandas é fortemente afetada quando o efeito do SOC é considerado nos cálculos. A estrutura de bandas das folhas de XBi e de XBi₃, sem considerar a inclusão do SOC, são qualitativamente similares. Os valores do *band gap* das folhas de XBi e de XBi₃ estão, respectivamente, na faixa de 0,10-0,75 eV e 0,00-0,17. Considerando a mesma classe de materiais, a inclusão do SOC mantém a similaridade entre as estruturas de bandas, embora resulte em uma quebra na degenerescência no ponto Γ em muitos dos casos considerados. Em todas as folhas de XBi, o efeito do SOC muda a natureza dos *band gap* de direto para indireto, mas com o valor variando de 0,17 até 0,48 eV. Já para as folhas de XBi₃, a inclusão do SOC leva a um significativo aumento no *band gap*, na faixa de 0,24-0,53 eV.

A característica topológica não trivial de inversão de bandas foi observada somente nas folhas de GaBi e InBi. No entanto, uma fase topológica não trívial pode ser obtida nas folhas de BBi e AlBi quando submetidas à um *strain* da ordem de 6.5%. Os estados de borda, identificados nas nanofitas *zigzag* da folha de GaBi (22-GaBi ZNR), confirmam que estes sistemas são isolantes topólogicos 2D Z_2 . Apesar de não ter sido obeservada uma inversão de banda nas folhas de XBi₃, é esperado que propriedades não usuais nestas estruturas possam emergir como, por exemplo, no transporte eletrônico de baixa dimensão devido ao aumento significativo dos estados eletrônicos próximos à banda de condução.

No caso das folhas de H-XBi (X = B, Al, Ga e In), foram exploradas três diferentes configurações para a adsorção dos átomos de hidrogênio: top, em que as posições dos átomos de hidrogênio estão do mesmo lado da folha de XBi; *chairlike*, em que as posições dos átomos de hidrogênio estão alternando sobre ambos os lados da folha de XBi; *boatlike*, em que as posições dos átomos de hidrogênio estão alternando em pares sobre ambos os lados da folha de XBi. Os parâmetros estruturais calculados das folhas de H-XBi, nas configurações top e *chairlike*, indicam que estes sistemas são do tipo *low buckled*, ao contrário, por exemplo, da folha de bismutano que é essecialmente planar nas três configurações. Já as folhas de H-XBi na configuração *boatlike* exibem uma estrutura fortemente distorcida quando comparada, por exemplo, com a folha de bismutano na mesma configurações. Estas distorções dificultaram a definição do parâmetro *buckling* destas estruturas. Apesar disto, a energia de coesão das folhas de H-XBi nas configurações *chairlike* e *boatlike* são muito similares, sendo mais estáveis energeticamente que a configuração top.

A hidrogenação "abre" um *band gap* em todas as folhas de XBi, mas com distintas intensidades. A inclusão do SOC, por sua vez, afeta a natureza do *band gap* e revela as propriedades de isolantes topológicos, que dependem do elemento do grupo III, do *strain* aplicado e da configuração espacial da folha hidrogenada. Por exemplo, uma clara inversão de banda foi somente observada no caso das folhas de H-GaBi e H-InBi na configuração chairlike. Na configuração boatlike, entretanto, não é possível identificar uma semelhante inversão de bandas, uma vez que existe uma contribuição dos orbitais stanto no topo da banda de valência quanto na parte mais baixa da banda de condução. Isto pode estar relacionado à deformação em sua estrutura após a relaxação. No caso da configuração chairlike foram identificados estados de borda nas nanofitas zigzag da folha de H-GaBi (22-H-GaBi ZNR), confirmando que estes sistemas são isolantes topólogicos do tipo 2D Z₂. Desta forma, a hidrogenação preserva as características topológicas das folhas isoladas de XBi na configuração chairlike.

Para a folhas de XBi halogenadas, Y-XBi (X = B, Al, Ga e In; Y = F, Cl, Br e I), somente a configuração *chairlike* foi explorada, em virtude da configuração *top* ser menos favorável energeticamente e da distorção observada na estrutura *boatlike* dos sistemas H-XBi. A estabilidade energética destas estruturas foi confirmada através do cálculo da energia de coesão e da energia de adsorção. Em geral, a energia de coesão por átomo das folhas hexagonais de Y-XBi são maiorês que a correspondente energia das folhas isoladas de XBi. Além disto, a transferência de carga das folhas de Y-XBi para os átomos de halogênio é maior nos sistemas com maior energia de adsorção.

As folhas de Y-XBi (X = B, Al; Y = F, Cl, Br e I) podem também resultar em isolantes topológicos, apesar do baixo número atômico dos elementos químicos B e Al. A inclusão do SOC afeta a natureza do *band gap* e exibe estados de bordas nas nanofitas das folhas de Y-XBi, o que depende tanto do elemento do grupo III quanto da espécie química adsorvida. Em geral, a halogenação "abre" o *band gap* em todas as folhas de XBi, mas com intensidades distintas, exibindo assim um comportamento de semicondutor, semelhante ao comportamento observado na hidrogenação.

A topologia de banda não trivial foi identificada em diversas folhas de Y-XBi. Por exemplo, a folha de F-BBi exibe uma estrutura de bandas em que a contribuição do orbital *s* encontra-se entre dois orbitais *p* após a inclusão do SOC. Por sua vez, a folha F-AlBi exibe uma inversão de banda do tipo *s-p*. Nestes dois sitemas, a fase topológica não trivial foi confirmada através do cálculo dos estados de borda das suas respectivas nanofitas *zigzag*. Já as folhas de Y-XBi (X = Ga e In; Y = F, Cl, Br e I) exibem um cenário do tipo III. Estes sistemas também apresentam estados de borda em suas respectivas nanofitas *zigzag*. O único caso que não apresentou nenhum dos três cenários foi a folha de Cl-BBi, embora a folha de Cl-AlBi apresente um cenário do tipo I. Para os casos de Br-BBi e Y-AlBi(Y = Br e I), foi observado o cenário do tipo I quando Y = Br e do tipo II quando Y = I.

Estes resultados indicam que a halogenação preserva a característica topológica não trivial nas folhas de XBi (X = Ga e In), à medida que leva à formação da fase não trivial nas folhas de XBi (X = Ga e In). Além disto, semelhantemente ao caso das folhas XBi e H-XBi (X = Ga e In), os estados de bordas cruzam o nível de fermi em um número ímpar de de vezes, indicando que estes sistemas são também isolantes topólogicos do tipo 2D Z₂. Este número ímpar de cruzamentos entre dois pontos invariates por simetria de reversão temporal prova a natureza não trivial destes filmes.

É importante destacar que, tanto a hidrogenação quanto a halogenação dos filmes de XBi, constituem um importante mecanismo de obter novos isolates topológicos. Desta forma, estes resultados teóricos representam avanços significativos para a compreensão de isolantes topológicos contendo bismuto com invariante topológico Z_2 . Assim, é esperado que esses avanços estimulem trabalhos experimentais para síntese, caracterização, bem como para aplicações práticas em temperatura ambiente destes materiais bidimensionais.

Referências Bibliográficas

- [1] K. Huang. Statistical Mechanics., volume 1. Wiley & Sons, 1987.
- [2] J. de Nobel and P. Lindenfeld. The Discovery of Superconductivity. *Physics Today*, 49:40–42, 1996.
- [3] F. London. On the Problem of the Molecular Theory of Superconductivity. *Physical Review*, 74(5):562–573, 1948.
- [4] J. Bardeen. Theory of the Meissner Effect in Superconductors. *Physical Review*, 97(6):1724–1725, 1955.
- [5] P.C. Hohenberga and A.P. Krekhovb. An introduction to the Ginzburg–Landau theory of phase transitions and nonequilibrium patterns. *Physics Reports*, 572:1–42, 2015.
- [6] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of Superconductivity. *Physical Review*, 97(5):1175–1204, 1957.
- [7] K. von Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper. New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance. *Physical Review*, 45:494, 1980.
- [8] K. S. Novoselov. Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene. Science, 315:1379, 2007.
- [9] R. B. Laughlin. Quantized Hall conductivity in two dimensions. Science, 23:5632, 1981.

- [10] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, and M. den Nijs. Quantized hall conductance in a two-dimensional periodic potential. *Science*, 49:405, 1982.
- [11] M. V. Berry. Quantal phase factors accompanying adiabatic changes. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences., 392(1802):45–57, 1984.
- [12] M. Konig, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, T. Hughes, C.-X. Liu, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang. The quantum spin hall effect: Theory and experiment. J. Phys. Soc. Jpn., 77:031007, 2008.
- [13] J. E. Moore. The birth of topological insulators. Nature., 464:194–198, 2010.
- [14] M. Z. Hasan and C. L. Kane. Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, 82:3045, 2010.
- [15] X. L. Qi and S. C. Zhang. The quantum spin Hall effect and topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, 63:33, 2010.
- [16] C. L. Kane and E. J. Mele. Quantum Spin Hall Effect in Graphene. Phys. Rev. Lett., 95:226801, 2005.
- [17] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S. C. Zhang. Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells. *Science*, 314:1757, 2006.
- [18] C. L. Kane and E. J. Mele. Z2 Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect. Science, 95:146802, 2005.
- [19] R.-w. Zhang, W.-x. Ji, C.-w. Zhang, S.-s. Li, P. Lia, and P.-j. Wanga. New family of room temperature quantum spin Hall insulators in two-dimensional germanene films. *Science*, 95(5):146802, 2005.
- [20] C. C. Liu, W. Feng, and Y. Yao. Quantum Spin Hall Effect in Silicene and Two-Dimensional Germanium. Phys. Rev. Lett., 107:076802, 2011.

- [21] W.-F. Tsai, C.-Y. Huang, T.-R. Chang, H. Lin, H.-T. Jeng, and A. Bansil. Gated silicene as a tunable source of nearly 100% spin-polarized electrons. *Nat. Commun.*, 4:1500, 2013.
- [22] M. Wada, S. Murakami, F. Freimuth, and G. Bihlmayer. Localized edge states in two-dimensional topological insulators: Ultrathin Bi films. *Phys. Rev. B*, 83:121310, 2011.
- [23] L. Chen, Z.-F. Wang, and F. Liu. Robustness of two-dimensional topological insulator states in bilayer bismuth against strain and electrical field. *Phys. Rev. B*, 87(5):235420, 2013.
- [24] Z.-Q. Huang, F.-C. Chuang, C.-H. Hsu, Y.-T. Liu, H.-R. Chang, H. Lin, and A. Bansil. Nontrivial topological electronic structures in a single Bi(111) bilayer on different substrates: A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 88:165301, 2013.
- [25] F.-C. Chuang, L.-Z. Yao, Z.-Q. Huang, Y.-T. Liu, C.-H. Hsu, T. Das, H. Lin, and A. Bansil. Prediction of Large-Gap Two-Dimensional Topological Insulators Consisting of Bilayers of Group III Elements with Bi. *Nano Lett.*, 14:2505–2508, 2014.
- [26] F.-C. Chuang, C.-H. Hsu, C.-Y. Chen, Z.-Q. Huang, V. Ozolins, H. Lin, and A. Bansil. Tunable topological electronic structures in Sb(111) bilayers: A first-principles study. *Appl. Phys. Lett.*, 102:022424, 2013.
- [27] Z.-. Huang, C.-H. Hsu, F.-C. Chuang, Y.-T. Liu, H. Lin, W.-S. Su, and A. Ozolins, V. amd Bansil. Strain driven topological phase transitions in atomically thin films of group IV and V elements in the honeycomb structures. *New J. Phys.*, 16:105018, 2014.
- [28] Ernesto O. Wrasse and Tome M. Schmidt. Prediction of Two-Dimensional Topological Crystalline Insulator in PbSe Monolayer. Nano Lett., 14 (10):5717–5720, 2014.

- [29] Freitas R. R. Q., F. de B. Mota, R. Rivelino, de Castilho C. M., A. Kakanakova-Georgieva, and G. K. Gueorguiev. Spin-orbit-induced gap modification in buckled honeycomb XBi and XBi₃(X=B, Al, Ga, and In) sheets. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27:48, 2015.
- [30] B. Keen, R. Makin, P. A. Stampe, R. J. Kennedy, S. Sallis, L. J. Piper, B. Mc-Combe, and S. M. Durbin. Growth parameters for thin film InBi grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Electronic Materials.*, 43:914–920, 2014.
- [31] M. Houssa, E. Scalise, K. Sankaran, G. Pourtois, V. V. Afanasev, and A. Stesmans. Electronic Properties of Hydrogenated Silicene and Germanene. *Appl. Phys. Lett.*, 98:223107, 2011.
- [32] J. C. Garcia, D. B. de Lima, L. V. C. Assali, and J. F. Justo. Group IV Grapheneand Graphane-Like Nanosheets. J. Phys. Chem. C, 115:13242–13246, 2011.
- [33] B.-H. Chou, Z.-Q. Huang, C.-H. Hsu, F.-C. Chuang, Y.-T. Liu, H. Lin, and A. Bansil. Hydrogenated ultra-thin tin films predicted as two-dimensional topological insulators. *New J. Phys.*, 16:115008, 2014.
- [34] C.-H. Hsu, Z.-Q. Huang, F.-C. Chuang, C.-C. Kuo, Y.-T. Liu, H. Lin, and A. Bansil. The nontrivial electronic structure of bi/sb honeycombs on sic(0001). New J. Phys., 17:025005, 2015.
- [35] C.-C. Liu, S. Guan, Z. Song, A. Y. Shengyuan, J. Yang, and Y. Yao. Low-energy effective Hamiltonian for giant-gap quantum spin Hall insulators in honeycomb X-hydride/halide (X=N-Bi) monolayers. *Phys. Rev. B*, 90:085431, 2014.
- [36] Z. Song, C.-C. Liu, J. Yang, J. Han, M. Ye, B. Fu, Y. Yang, Q. Niu, J. Lu, and Y. Yao. Quantum Spin Hall Insulators of BiX/SbX (X = H, F, Cl, and Br) Monolayers with a Record Bulk Band Gap. NPG Asia Mat., 6:147, 2014.
- [37] C. P. Crisostomo, L. Z. Yao, Z. Q. Huang, C. H. Hsu, F. C. Chuang, H. Lin, M. A. Albao, and A. Bansil. Robust Large-Gap Two-Dimensional Topological Insulators in Hydrogenated III-V Bilayers. *Nano Lett.*, 15(10):6568–6574, 2015.

- [38] L. Z. Yao, C. P. Crisostomo, C. C. Yeh, S. M. Lai, Z. Q. Huang, C. H. Hsu, F. C. Chuang, H. Lin, and A. Bansil. Predicted growth of two-dimensional topological insulator thin films of iii-v compounds on si(111) substrate. *Sci. Rep..*, 5:15463, 2015.
- [39] Y. Ma, Y. Dai, L. Kou, T. Frauenheim, and T. Heine. Robust two-dimensional topological insulators in methyl-functionalized bismuth, antimony, and lead bilayer films. *Nano Lett.*, 15(2):1083–1089, 2015.
- [40] Y. Xu, B. Yan, H.-J. Zhang, J. Wang, G. Xu, P. Tang, W. Duan, and S.-C. Zhang. Large-gap quantum spin hall insulators in tin films. *Phys. Rev. Lett.*, 111:136804, 2013.
- [41] F. Bloch. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. Z. Phys., 52:555, 1929.
- [42] N. W. Ashcroft and Mermin N. D. Física do Estado Sólido., volume 1. Cengage Learning, 2011.
- [43] C. Kane and J. Moore. Topological insulators. Physics World., 32, 2011.
- [44] J. J. Sakurai and J. Napolitano. Modern Quantum Mechanics., volume 2 ed. Addison-Wesley, 2010.
- [45] M. Nakahara. Geometry, Topology and Physics., volume 1. Adam Hilger, Bristol, 1990.
- [46] X. L. Qi and S. C. Zhang. Topological insulators and superconductors. Rev. Mod. Phys., 83:4, 2011.
- [47] E. H. Hall. On a new action of the magnet on electric currents. Am. J. Math., 2:287, 1879.
- [48] H. Weng. Quantum anomalous hall effect and related topological electronic states. Advances in Physics., 64:227–282, 2015.

- [49] H. Weng, X. Dai, and Z. Fang. From the Anomalous Hall Effect to the Quantum Anomalous Hall Effect. A-APPS Bulletin, 23:3, 2013.
- [50] P. Bhattacharya, R. Fornari, and H. Kamimura. Comprehensive Semiconductor Science and Technology., volume 1. Elsevier, 2011.
- [51] E. Kaxiras. Atomic and Eletronic Structure of Solids., volume 18 ed. Cambridge University Press, 1990.
- [52] J.E. Avron, D. Osadchy, and R. Seiler. A topological look at the quantum hall effect. *Physics Today.*, 38, 2003.
- [53] B. A. Bernevig and S. C. Zhang. Quantum spin hall effect. Phys. Rev. Lett., 96:106802, 2006.
- [54] X. L. Qi and S. C. Zhang. The quantum spin hall effect and topological insulators. *Phys. Today*, 63:33, 2010.
- [55] L. Fu and C. L. Kane. Time reversal polarization and a z₂ adiabatic spin pump. *Phys. Rev. B*, 74:195312, 2006.
- [56] L. Fu and C. L. Kane. Topological insulators with inversion symmetry. *Phys. Rev.* B, 76:045302, 2007.
- [57] P. W. Anderson. Absence of diffusion in certain random lattices. Phys. Rev., 109:1492, 1958.
- [58] José David M. Vianna, A. Fazzio, and S Canuto. Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos., volume 18 ed. Editora da Física, São Paulo, 2004.
- [59] A. Szabo and N. S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Mineola, New York: Dover Publishing, 1990.
- [60] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 23:542–548, 1927.

- [61] E. Fermi. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. Rend. Accad. Naz. Lincei, 6:602–607, 1927.
- [62] E. Fermi. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136:B864, 1964.
- [63] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- [64] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, 1996.
- [65] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244, 1992.
- [66] J. C. Slater. Atomic shielding constants. Phys. Rev., 36:57–64, 1930.
- [67] T. H. Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations.i. the atoms boron through neon an hydrogen. J. Chem. Phys., 90:1007, 1989.
- [68] J. C. Slater. Wave functions in a periodic potential. Phys. Rev. B, 51:846, 1937.
- [69] S. Cotternier. Density Functional Theory and the family of (L)APW methods: a step-by-step introduction. Institut Voor Kern en stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium, ISBN 90-807215-1-4, 2002.
- [70] J. C. Phillips and L. Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, 116:287, 1959.
- [71] D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43:1494, 1979.
- [72] O. Krogh. Andersen. Linear methods in band theory. Phys. Rev. B, 12:3060–3083, 1975.
- [73] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045, 1992.

- [74] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41:7892, 1990.
- [75] P. Blöchl. Projector augmented-wave method. Phys. Rev. B, 50:17953, 1994.
- [76] M. C. Payne. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045, 1992.
- [77] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59:1758, 1999.
- [78] David S. Sholl and Janice A. Steckel. Density Functional Theory: A Pratical Introduction., volume 117 ed. Wiley & Sons, New Jersey, 2009.
- [79] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. Phys. Rev. B, 47:558, 1993.
- [80] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquidmetal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B*, 49:14251, 1994.
- [81] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mat. Sci.*, 6:15, 1996.
- [82] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54:11169, 1996.
- [83] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188, 1976.
- [84] A. Togo, F. Oba, and I. Tanaka. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and cacl₂-type sio₂ at high pressures. *Phys. Rev. B*, 78:134106, 2008.

- [85] H. Sahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R. T. Senger, and S. Ciraci. Monolayer honeycomb structures of group-iv elements and iii-v binary compounds: First-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 80:155453.
- [86] Y. Ding and Y. Wang. Density functional theory study of the silicene-like six and xsi3 (x = b, c, n, al, p) honeycomb lattices: The various buckled structures and versatile electronic properties. J. Phys. Chem. C, 117:18266, 2013.
- [87] X. Luo, J. Yang, H. Liu, X. Wu, Y. Wang, Y. Ma, S.-H. Wei, X. Gong, , and H. Xiang. Predicting two-dimensional boron–carbon compounds by the global optimization method. J. Am. Chem. Soc., 133:16285, 2011.
- [88] Y. Ding and Y. Wang. Geometric and electronic structures of two-dimensional sic3 compound. J. Phys. Chem. C, 118:4509, 2014.
- [89] P. Rivero, J.-A. Yan, V. M. García-Suárez, J. Ferrer, and S. Barraza-Lopez. Stability and properties of high-buckled two-dimensional tin and lead. *Phys. Rev. B*, page 241408(R).
- [90] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Sahin, and S. Ciraci. Two- and onedimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Phys. Rev. Lett.*, 102:236804, 2009.
- [91] Y. Pan, L. Zhang, L. Huang, L. Li, L. Meng, M. Gao, Q. Huan, X. Lin, Y. Wang, S. Du, H.-J. Freund, and H.-J. Gao. Construction of 2d atomic crystals on transition metal surfaces: Graphene, silicene, and hafnene. *Small*, 10:2215, 2014.
- [92] G. Gao, W. Gao, E. Cannuccia, J. Taha-Tijerina, L. Balicas, A. Mathkar, T. N. Narayanan, Z. Liu, B. K. Gupta, J. Peng, Y. Yin, A. Rubio, and P. M. Ajayan. Artificially stacked atomic layers: Toward new van der waals solids. *Nano Lett.*, 12:3518, 2012.
- [93] B. Lalmi, H Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, and B. Aufray. Epitaxial growth of a silicene sheet. *Appl. Phys. Lett.*, 97:223109, 2010.
- [94] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, and Y. Yamada-Takamura. Experimental evidence for epitaxial silicene on diboride thin films. *Phys. Rev. Lett.*, 108:245501, 2012.
- [95] H. Shi, D. Parker, M.-H. Du, and D. J. Singh. Connecting thermoelectric performance and topological-insulator behavior bi₂te₃ and bi₂te₂se from first principles. *Phys. Rev. Appl.*, 3:014004, 2015.
- [96] P. V. Medeiros, A. J. Mascarenhas, M. F. de Brito, and C. M. de Castilho. A dft study of halogen atoms adsorbed on graphene layers. *Nanotechnology*, 48:485701, 2010.
- [97] M. Noor-A-Alam, H. J Kim, and Y. H. Shin. Dipolar polarization and piezoelectricity of a hexagonal boron nitride sheet decorated with hydrogen and fluorine. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:6575–6582, 2014.
- [98] Y. Ma, X. Li, L. Kou, B. Yan, C. Niu, Y. Dai, and T. Heine. Two-dimensional inversion-asymmetric topological insulators in functionalized iii-bi bilayers. *Phys. Rev. B*, 91:235306, 2015.
- [99] W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman. A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. *Phys. Condens. Matter*, 21:084204, 2009.
- [100] E. I. Rashba. Graphene with structure-induced spin-orbit coupling: Spin-polarized states, spin zero modes, and quantum hall effect. *Phys. Rev. B*, 79:161409, 2009.
- [101] M. Springborg. Methods of Eletronics Structure Calculations: from Molecules to Solids., volume 2 ed. Wiley & Sons, New Jersey, 2009.
- [102] P. A. M. Dirac. The quantum theory of the electron. Proc Roy. Soc. London A., 117:610, 1928.

Apêndice A

Operador de Reversão Temporal e Teorema de Kramer

O operador de reversão temporal é denotado por Θ , sendo a ação deste operador sobre um estado $|\alpha\rangle$ de uma dado sistema físico dado por [44],

$$|\alpha\rangle \longrightarrow \Theta |\alpha\rangle$$
 (A.1)

em que $\Theta |\alpha\rangle$ é o estado reverso no tempo. Entretanto, seria mais apropriado chamar $\Theta |\alpha\rangle$ de estado de movimento reverso, uma vez que deve-se esperar que a ação deste operador reverta operadores relacionados com o movimento ($\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}, \mathbf{j} \rightarrow -\mathbf{j}$), enquanto mantêm outros invariantes ($\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}$). Por exemplo, se $|\alpha\rangle$ for um autoestado de momento $|\mathbf{p}'\rangle$, espera-se que $\Theta |\alpha\rangle$ seja $|-\mathbf{p}'\rangle$, a menos de um fator de fase.

Considerando, por exemplo, um estado físico representado por $|\alpha\rangle$ no tempo, digamos t = 0. Após um tempo infinitésimal, o sistema é encontrado em,

$$|\alpha, t_0 = 0; t = \delta t\rangle = (1 - \frac{iH\delta t}{\hbar})|\alpha\rangle$$
 (A.2)

em que H é o Hamiltoniano que determina que determina a evolução temporal. Agora,

suponhamos que apliquemos primeiro Θ , digamos em t = 0, e então deixamos o sistema evoluir sob a influência de H. No tempo δt devemos ter, então

$$(1 - \frac{iH\delta t}{\hbar})\Theta|\alpha\rangle \tag{A.3}$$

Se o movimento obedece à simetria de reversão temporal, é de se esperar que o estado precedente seja o mesmo que o estado $\Theta | \alpha, t_0 = 0; t = -\delta t \rangle$. Matematicamente,

$$(1 - \frac{iH\delta t}{\hbar})\Theta|\alpha\rangle = (1 - \frac{iH(-\delta t)}{\hbar})|\alpha\rangle \tag{A.4}$$

Se a relação precedente deve ser verdadeira para qualquer ket, deve-se ter

$$-iH\Theta = \Theta iH \tag{A.5}$$

Uma importante consequência da Equação A.5 é que Θ não pode ser um operador unitário se quisermos que o movimento reverso no tempo faça sentido. O operador Θ pode ser escrito na forma,

$$\Theta = UK \tag{A.6}$$

em que K é o operador de conjugação complexa e U é um operador unitário.

Tomemos, agora, o exemplo de uma partícula de spin 1/2. O autovetor de $\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{n}}$, com autovalor $\hbar/2$, pode ser escrito como,

$$|\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{n}}; \pm \rangle = e^{\frac{iS_z \alpha}{\hbar}} e^{\frac{-iS_y \beta}{\hbar}} |\pm\rangle \tag{A.7}$$

onde $\hat{\mathbf{n}} = \cos\alpha sen\beta \hat{\mathbf{x}} + sen\alpha sen\beta \hat{\mathbf{y}} + \cos\beta \hat{\mathbf{z}}$, sendo, respectivamente, $\alpha \in \beta$ os ângulos

polar e azimuntal, e

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} 1\\ 0 \end{pmatrix} \quad e \quad |+\rangle = \begin{pmatrix} 0\\ 1 \end{pmatrix}$$
 (A.8)

Sabendo-se que $\Theta S \Theta^{-1} = -S$ e que $\Theta i = -i \Theta,$ temos que

$$\Theta|\mathbf{S}\cdot\hat{\mathbf{n}};+\rangle = e^{\frac{-iS_z\alpha}{\hbar}} e^{\frac{-iS_y\beta}{\hbar}} \Theta|+\rangle = \eta|\mathbf{S}\cdot\hat{\mathbf{n}};-\rangle \tag{A.9}$$

Por outro lado, $|\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{n}}; -\rangle$ pode ser escrito como,

$$\Theta|\mathbf{S}\cdot\hat{\mathbf{n}};-\rangle = e^{\frac{-iS_{z\alpha}}{\hbar}} e^{\frac{-iS_{y}(\beta+\pi)}{\hbar}}|+\rangle = \eta|\mathbf{S}\cdot\hat{\mathbf{n}};-\rangle$$
(A.10)

Comparando as Equações A.9 e A.10 com Θ no lugar de UK (Equação A.6), e notando que K agindo sobre o ket da base $|+\rangle$ fornece simplesmente $|+\rangle$, obtém-se

$$\Theta = \eta e^{\frac{-iS_y\pi}{\hbar}} K = -i\eta (\frac{2S_y}{\hbar}) K \tag{A.11}$$

em que η representa uma fase arbitrária (um número complexo de módulo 1). A Equação A.11 corresponde ao operador de reversão temporal para sistemas de spin 1/2. Podemos, agora, determinar o efeito de Θ (Equação A.11) em um ket arbitrário de spin 1/2, ou seja,

$$\Theta|c\rangle = \Theta(c_+|+\rangle + c_-|-\rangle) = +\eta c_+^*|-\rangle - \eta c_-^*|+\rangle \tag{A.12}$$

Observando que,

$$e^{\frac{-iS_y\pi}{\hbar}}|+\rangle = +|+\rangle \quad e \quad e^{\frac{-iS_y\pi}{\hbar}}|-\rangle = -|+\rangle \tag{A.13}$$

Aplicando Θ , mais uma vez, obtém-se

$$\Theta^{2}|c\rangle = \Theta(c_{+}|+\rangle + c_{-}|-\rangle) = -|\eta|^{2}c_{+}|+\rangle - |\eta|^{2}c_{-}|_{\rangle} = -(c_{+}|+\rangle + c_{-}|-\rangle)$$
(A.14)

portanto $\Theta^2 = -1$. Este resultado pode ser generalizado para qualquer sistema descrito por momento angular total semi-inteiro.

Uma importante consequência da invariância por reversão temporal é a degenerescência de Kramers. Consideremos um sistema de spin semi-inteiro, cuja hamiltoniana e o operador Θ comutem, ou seja,

$$[\Theta, H] = 0 \tag{A.15}$$

Tomemos, por exemplo, um estado $|n\rangle$ tal que $H|n\rangle = E_n|n\rangle$. A partir da Equação A.15 é evidente que $\Theta|n\rangle$ será também um autoestado de energia E_n , uma vez que $H\Theta|n\rangle = \Theta H|n\rangle = E_n\Theta|n\rangle$. A questão é se $|n\rangle$ representa o mesmo estado físico que $\Theta|n\rangle$. Caso eles sejam o mesmo estado, $|n\rangle \in \Theta|n\rangle$ devem diferir, por no máximo, um fator de fase. Assim,

$$\Theta|n\rangle = e^{i\delta}|n\rangle \tag{A.16}$$

Aplicando novamente o operador Θ obtemos que $\Theta^2 |n\rangle = +|n\rangle$. No entato, esta relação é impossível para sistemas com momento angular semi-inteiro, para os quais Θ^2 é sempre -1. Portanto, podemos concluir que $|n\rangle \in \Theta |n\rangle$, que têm a mesma energia, devem corresponder a estados diferentes, ou seja, deve haver uma degenerescência. Este corresponde ao

teorema de Kramer.

No caso em que um campo magnético externo é aplicado sobre os elétrons, o hamiltoniano H pode, então, conter termos da forma,

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}, \quad \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}, \quad (\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A})$$
 (A.17)

sendo que os operadores $\mathbf{S} \in \mathbf{p}$ são ímpares por reversão temporal. Este termos de interação levam, portanto, a $\Theta H \neq H\Theta$. Desta forma, para um sistema que interage com um campo magnético externo, o hamiltoniano deixará de comutar com o operador de reversão temporal. Em virtude deste resultado, decorre o significado da afirmação de que um campo magnético externo quebra a simetria de reversão temporal.

Apêndice B

Efeitos Relativísticos e o Acoplamento Spin-Órbita

A discussão feita no Capítulo 2 é baseada na equação de Schrödinger não-relativística. Assim, em um sistema isolado, esta equação é invariante por translação e rotação espacial. Além disto, pode ser mostrado também que esta equação é invariante sob as transformações de Galileu. No entanto, esta equação não é invariante sob as transformações de Lorentz, que são relevantes quando se considera velocidades da ordem da velocidade da luz. Desta forma, a solução da equação de Schrödinger somente é precisa quando os efeitos relativísticos podem ser desprezados. Este problema levou ao desenvolvimento da mecânica quântica relativística [101].

B.0.1 Equação de Dirac

Na mecânica quântica relativística, a equação de Schorödinger é substituída pela equação de Dirac [102]. Esta equação descreve uma única partícula movendo-se em um campo eletromagnético. Além disto, é suposto que a partícula possui spin 1/2, como é o caso de um elétron. Assim, a equação de Dirac pode ser escrita na forma [102],

$$[c(\alpha \cdot \pi) + \beta m c^2 + \mathbf{V}]\psi = i \frac{\partial \psi}{\partial t}$$
(B.1)

em que V é o potencial eletrostático e π é o operador momento generalizado para um elétron, que inclui o potecial vetor associado com o campo magnético **B**, ou seja

$$\pi = \mathbf{p} + \vec{\mathbf{A}}; \quad \vec{\mathbf{B}} = \nabla \times \vec{\mathbf{A}} \quad e \quad \mathbf{p} = -i\hbar\nabla$$
 (B.2)

No caso independente do tempo, a equação de Dirac torna-se,

$$[c(\alpha \cdot \pi) + \beta mc^2 + \mathbf{V}]\psi = E\psi$$
(B.3)

em que α e β são matrizes 4x4, sendo escritas, respectivamente, em termos das três matrizes de spin de Pauli e da matriz identidade, ou seja,

$$\alpha_{i} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{x,y,z} \\ \sigma_{x,y,z} & 0 \end{pmatrix}; \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 \\ 0 & \mathbf{I} \end{pmatrix}$$
(B.4)

com,

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(B.5)

A equação de Dirac é quadridimensional e, portanto, a função de onda relativística (ψ) é um vetor com quatro componetes, sendo dois destes graus de liberdade atribuidos ao momento magnético intrisíco (spin), enquanto os outros dois são interpretados como dois tipos de partícula, elétron ou pósitron. Assim, a função de onda relativística é,

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_{L,\alpha} \\ \psi_{L,\beta} \\ \psi_{S,\alpha} \\ \psi_{S,\beta} \end{pmatrix}$$
(B.6)

em que ψ_L e ψ_S são as componentes grande e pequena da função de onda, respectivamente, e α e β indicam a função usual de spin. Notemos que as partes espaciais de $\psi_{L,\alpha}$ e $\psi_{S,\beta},$ e $\psi_{L,\alpha}/\psi_{S,\beta}$ não são necessariamente idênticas. Para elétrons, a componente grande é reduzida para a solução da equação de Schorödinger quando $c \to \infty$ (limite não relativístico), e a componente pequena desaparece.

1

A Equação B.3 pode ser fatorada em duas equações acopladas, ou seja,

$$c(\sigma \cdot \pi)\psi_S + \mathbf{V}\psi_L = E\psi_L \tag{B.7}$$

$$c(\sigma \cdot \pi)\psi_L + (-2mc^2 + \mathbf{V})\psi_S = E\psi_S \tag{B.8}$$

A útima equação pode ser resolvida para ψ_S ,

$$\psi_S = (E + 2mc^2 - \mathbf{V})^{-1}c(\sigma \cdot \pi)\psi_L \tag{B.9}$$

A quantidade inversa pode ser fatorizada como,

$$(E + 2mc^{2} - V)^{-1} = (2mc^{2})^{-1}\left(1 + \frac{E - V}{2mc^{2}}\right)^{-1} = (2mc^{2})^{-1}\mathbf{K}$$
(B.10)

A Equação B.9 pode ser reescrita como,

$$\psi_S = \mathbf{K} \frac{\sigma \cdot \pi}{2mc} \psi_L \tag{B.11}$$

e a Equação B.7,

$$\left[\frac{(\sigma \cdot \pi)\mathbf{K}(\sigma \cdot \pi)}{2m} + (-E + \mathbf{V})\right]\psi_L = 0$$
(B.12)

A correção relativística é obtida tomando a expansão do fator \mathbf{K} , ou seja

$$\mathbf{K} = (1 + \frac{E - V}{2mc^2})^{-1} = 1 - \frac{E - V}{2mc^2} + \dots$$
(B.13)

Isto é válido somente quando $E - V \ll 2mc^2$. Entretanto, todos os átomos possuem uma região próxima ao núcleo onde esta condição não é satisfeita (desde que $V \to \infty$ quando $r \to \infty$). Inserindo a Equação B.13 na Equação B.12 e, considerando a ausência de campo magnético, obtém-se, após alguma manipulações, a equação tipo Schrödinger dada por,

$$[\hat{H}_{Shordinger} + \hat{H}_{rel}]\psi = E\psi \tag{B.14}$$

O hamitoniano total $(\hat{H}_{Schrdinger} + \hat{H}_{rel})$ é chamado de hamiltoniano de Pauli, sendo a correção relativística \hat{H}_{rel} dada por,

$$\hat{H}_{rel} = -\frac{1}{8m^3c^2}\nabla^4 + \frac{1}{8m^2c^2}\nabla^2 V + \frac{1}{4m^2c^2}(-i\nabla V \times \nabla).\vec{S}$$
(B.15)

O primeiro termo da Equação B.15 é chamado de correção massa-velocidade, e é devido à dependência da massa do elétron com a velocidade. O segudo termo corresponde à correção de Darvin, que pode ser interpretada como uma oscilação de alta frequência realizada pelo elétron ao redor de sua posição média. A correção massa-velocidade e de Darvin são frequentemente chamadas coletivamente de correção escalar relativística. Como elas apresentam sinais opostos, elas podem até certo ponto se anularem mutualmente. O último termo corresponde à interação spin-órbita, que é a interação entre o momento magnético intrínsico com o campo magnético gerado pelo movimento do elétron.

B.0.2 Acoplamento spin-órbita

No caso de um potencial central,

$$\nabla V(r) = \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{r}$$
(B.16)

o termo da interação spin-órbita pode ser reescrito como,

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{4m^2c^2} (-i\nabla V \times \nabla) . \vec{S} = \frac{1}{4m^2c^2r} \frac{dV}{dr} (\vec{S} \cdot \vec{L})$$
(B.17)

Em virtude da sua depedência em relação a derivada do potencial, este termo possui maiores contribuições na regiões onde o potencial varia mais rapidamente, ou seja, próximo ao núcleo.

Em muitos cálculos onde os efeitos relativísticos são incluídos, a Equações B.14 e B.15 são resolvidas. Isto significa que alguns termos *ad hoc* são incluídos na equação de Schrödinger. Esta consiste na mais simples aproximação e é de fato suficientemente precisa. Além disto, o efeito spin-órbita pode ser introduzido pertubativamente [101].

Apêndice C

Artigos Publicados

I - <u>R.R.Q. Freitas</u>, G. K. Gueorguiev, F. de Brito Mota, C. M. C. de Castilho, S. Stafström, A. Kakanakova-Georgieva. *Reactivity of adducts relevant to the deposition of hexagonal BN from first-principles calculations, Chemical Physics Letters* 2013, 583, 119–124.

II - <u>R.R.Q. Freitas</u>, R. Rivelino, F. de B. Mota, G. K. Gueorguiev, C. M. C. de Castilho. Energy Barrier Reduction for the Double Proton-Transfer Reaction in GuanineCytosine DNA Base Pair on a Gold Surface, J. Phys. Chem. C 2015, 119, 1573515741.

III - <u>R.R.Q. Freitas</u>, R. Rivelino, F. de Brito Mota, C. M. C. de Castilho, A. Kakanakova-Georgieva, G. K. Gueorguiev. *Spin-orbit-induced gap modification in buckled honeycomb XBi and XBi*₃ (X = B, Al, Ga, and In) sheets, J. Phys.: Condens. Matter 2015, 27, 485306 (8pp).

IV - <u>R.R.Q. Freitas</u>, R. Rivelino, F. de Brito Mota, C. M. C. de Castilho, A. Kakanakova-Georgieva, G. K. Gueorguiev. *Topological Insulating Phases in Two-Dimensional Bismuth-Containing Single Layers Preserved by Hydrogenation*, J. Phys. Chem. C 2015, 119, 2359923606.

V - <u>R.R.Q. Freitas</u>, R. Rivelino, F. de Brito Mota, C. M. C. de Castilho, A. Kakanakova-Georgieva, G. K. Gueorguiev. *Tuning band inversion symmetry of buckled III-Bi sheets by halogenation*, *Nanotechnology* 2016, 27, 055704 (11pp).

Chemical Physics Letters 583 (2013) 119–124 Contents lists available at ScienceDirect



Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cplett

Reactivity of adducts relevant to the deposition of hexagonal BN from first-principles calculations



R.R.Q. Freitas ^{a,b}, G.K. Gueorguiev ^{b,*}, F. de Brito Mota ^a, C.M.C. de Castilho ^{a,c}, S. Stafström ^b, A. Kakanakova-Georgieva ^b

^a Grupo de Física de Superfícies e Materiais, Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário da Federação, 40170-115 Salvador, Bahia, Brazil
 ^b Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM), Linköping University, 581 83 Linköping, Sweden
 ^c Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente (CIENAM) INCT-E&A, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brazil

A R T I C L E I N F O

Received 22 March 2013

In final form 30 July 2013 Available online 6 August 2013

Article history

ABSTRACT

First-principles calculations, which also implement the nudged elastic band (NEB) code, are performed to investigate (i) the stability of the $(C_2H_3)_3$ B:NH₃ adduct formed by the initial precursor molecules triethylborane (C_2H_5)₃B and ammonia NH₃ in the metal-chemical-vapor-deposition (MOCVD) of hexagonal BN, and (ii) the energy barrier to the first ethane elimination through consistent unimolecular, ammoniaassisted, and adduct-assisted reaction pathways. Comparison is done with the reference case of the (CH₃)₃AI:NH₃ adduct, notoriously known for its high degree of stability and reactivity, which determines an overall severe parasitic gas-phase chemical reaction mechanism in the deposition of AIN. © 2013 Elsevier BV. All rights reserved.

1. Introduction

Aluminum nitride (AIN) and high-Al-content AlGaN alloys are reputed as the technologically relevant wide-band-gap semiconductor material system for the development of deep ultraviolet (UV), λ < 280 nm, light emitting diodes (LEDs) [1,2]. Hexagonal boron nitride (BN) has also made appearance as a material of direct wide-band-gap properties giving rise to intense room-temperature deep UV emission and even lasing at 215 nm in electron excitation experiments [3]. Most importantly, the achievement of hexagonal BN layers has been approached by the metal-organic-chemical-vapor-deposition (MOCVD), and on typical - considering the AlNbased deep UV LEDs - substrates such as SiC [4] and sapphire [5,6]. Previous explorative research into the MOCVD of BN-related materials and their properties is done targeting either the achievement of single phase AIBN solid solutions for lattice matching in the AlGaN/SiC system [7] or high-quality quaternary BAlGaN lattice matched to AIN and BAIGaN/AIN multiple quantum well structures for deep UV emission [8]. Very recent advances are reported on the MOCVD of p-type Mg-doped hexagonal BN on sapphire substrates [9] and on n-type Si-doped AlGaN templates [10], which suggests hexagonal BN/AlGaN p-n junction as an alternative device structure for deep UV photonics.

A successful MOCVD of high quality crystalline hexagonal BN layers requires high process temperatures, \sim 1300 °C [9,11], con-

* Corresponding author. E-mail address: gekos@ifm.liu.se (G.K. Gueorguiev). sidering the strong B–N bond and the need for adequate surface diffusion. Typical precursors are triethylborane, $(C_2H_3)_3B$, and ammonia, NH₃, referred as to participate in parasitic gas-phase chemical reactions [5,11,12], which may essentially be activated by the high process temperatures.

The development of severe parasitic gas-phase chemical reactions in the reference case of the MOCVD of AlN - which implements typical precursors such as trimethylaluminum, $(CH_3)_3Al$, and NH3 at high process temperatures (>1100 °C) [13] - is considered in connection to the high degree of reactivity of the $(CH_3)_{3-}$ Al:NH3 adduct. This adduct is formed instantaneously upon mixing of the precursors, and already at room temperature. The NH3 precursor molecule readily donates electron-lone pair to the electron-deficient (CH₃)₃Al precursor, the central metal atom of which has an empty p-orbital [14]. The formation of the $(CH_3)_{3\mathchar`-}$ Al:NH3 adducts triggers intricate gas-phase chemistry dominated by the propagation of high-order oligomers [(CH₃)₂AlNH₂]_n, $n \ge 3$, following the easy dimerization of the amide monomer (CH₃)₂AlNH₂ [15]. The intricate gas-phase chemistry underlying the MOCVD of AlN is thoroughly debated [15-20] due to its impact on the operation of efficient, reproducible and controllable deposition process.

A variety of group-III R₃M and group-V YH₃ precursors, M = Al, Ga, In; R = CH₃, C₂H₅; and Y = N, P, As, is implemented in the MOC-VD of a whole class of III–V semiconductor materials such as AlGa-InAsP and more recently AlGaInN [20]. These precursors share the same coordination characteristics as (CH₃)₃Al and NH₃. Experimental and theoretical investigations of the initial formation and subsequent reactivity of adducts formed by the respective

^{0009-2614/\$ -} see front matter \circledast 2013 Elsevier B.V. All rights reserved. http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2013.07.077

R.R.Q. Freitas et al./Chemical Physics Letters 583 (2013) 119-124

group-III and -V precursors have been of key importance to advance the understanding and optimization of MOCVD processes relevant to the achievement of device-quality semiconductor structures.

The importance of the adducts R_3M :YH₃, M = Al, Ga, In; R = CH₃, C_2H_5 ; and Y = N, P, As, which form between group-III R_3M and group-V YH₃ precursors under the conditions of the MOCVD of a variety of III-V semiconductors, is known to depend on the relative magnitude of their stability and the energy barrier to RH (i.e., n-alkanes, including methane, CH₄, alternatively, ethane, C_2H_6) elimination [14]. The gas-phase chemistry involved in the MOCVD of BN has not been addressed yet. We note though the implementation of a certain growth approach – the flow-rate modulation epitaxy – motivated to alleviate the anticipated parasitic side of gas-phase chemical reactions in the MOCVD of BN [11].

The present study is focused on achieving a better comprehension of essential aspects of the MOCVD chemistry of BN by performing first-principles calculations of the stability of the $(C_2H_5)_3B:NH_3$ adduct and the energy barrier to the first ethane elimination. This can determine the reactivity of the $(C_2H_5)_3B:NH_3$ adduct in the gas-phase and its potential to undergo evolution towards adduct-derived species which may be of relevance for the actual deposition mechanism underlying the MOCVD of BN.

2. Methodology rationale and computational details

The modeling of reaction species, which represent corresponding initial reactants, transition states (TSs) and final adduct-derived products, is performed within the framework of the density functional theory (DFT). The equilibrium structures of all species are depicted in Figure 1, and their bond lengths are listed in Table 1. At the first stage of the simulation procedure, the equilibrium structures of all reaction species are optimized by employing the Perdew-Wang exchange-correlation functional (PW91) [21] within the generalized gradient approximation (GGA) to DFT, as implemented in the GAUSSIAN 03 code [22]. The PW91 exchangecorrelation functional has been used before as a well performing alternative method to the Becke 3-parameter exchange Lee-Yang-Parr correlation hybrid functional (B3LYP) to simulate the structures of reaction species relevant to the MOCVD of AlGaInN [19]. In a more general context, the PW91 exchange-correlation functional may be preferred when the chemistry of n-alkanes (e.g., methane, ethane) is involved [23]. The 6-31G* basis set is employed for all atoms. At the next stage of the simulation procedure. the optimized structures of reaction species are employed for modeling reaction pathways. The VASP code [24] at the PW91 level of theory is adopted, making use of the projector augmented wave (PAW) method [25] and a plane wave basis set. The plane wave basis is expanded up to a cut-off energy of 800 eV. A single Γ -point is adopted as k-point sampling.

The nudged elastic band (NEB) code within the VASP package [26–28] – a very adequate, modern, and powerful numerical tool – is chosen to determine the minimum energy paths (MEPs) and transition states, for which a sequence of discrete 'images' is produced. Each 'image' corresponds to a specific geometry of the atoms on their way from a fixed initial to a fixed final state. Standard NEB [26] calculations are performed for approximately 100 ionic steps to achieve an approximate convergence for a specific MEP. In order to obtain a rigorous convergence to a transition state associated to this specific MEP, the standard NEB calculations are followed by applying the climbing-image NEB algorithm (CI-NEB) [29], so that the 'image' reaches the exact saddle point. In all energy barrier calculations performed, the number of 'images' (including the initial and final 'images') is set to ten which is important because of the correlation between a higher number of



Figure 1. Equilibrium structures of reaction species relevant to the investigated gas-phase reaction pathways of: (a) ethane elimination in the $(C_2H_3)_B + NH_3$ system; (b) methane elimination in the $(CH_3)_2AI + NH_3$ system; (c) methane elimination in the mixed $(C_2H_3)_B + (CH_3)_2AI + NH_3$ system.

Table

Bond lengths R_1 (Å) and R_2 (Å), as indicated in Figure 1, of the equilibrium structures of reaction species relevant to investigated gas-phase reaction pathways of ethane/ methane elimination in the (C, H, L) $R = NH_2$ (C, L) $AI + NH_2$ reactant system

Reaction species	R1 (Å)	R ₂ (Å)
(C ₂ H ₅) ₂ B:NH ₃	-	-
(C ₂ H ₅) ₂ BNH ₂	1.40	-
(C ₂ H ₅) ₂ NH ₃ BNH ₂	1.50	1.74
(C2H5)3BNH2B(C2H5)2:NH3	1.69	1.60
(CH ₃) ₃ Al:NH ₃	-	-
(CH ₃) ₂ AlNH ₂	1.78	-
(CH ₃) ₂ NH ₃ AINH ₂	1.83	2.10
(CH ₃) ₃ AlNH ₂ Al(CH ₃) ₂ :NH ₃	2.03	1.93
(C2H5)3BNH2Al(CH3)2:NH3	1.94	1.68

R.R.Q. Freitas et al. / Chemical Physics Letters 583 (2013) 119-124

'images' employed in a NEB calculation and an improved precision of a MEP determination. The NEB code is applied successfully to a wide range of problems with some of the most recent examples found elsewhere [30,31]. For the structural relaxations of the species involved, their constituent atoms are allowed to relax until the forces acting on each atom decrease below the value of 0.01 eV/Å. The total energy convergence criterion in both, geometry optimizations and electronic structure calculations, is set to be 10⁻⁵ eV.

3. Results and discussion

The instantaneous formation of the $(C_2H_5)_3B:NH_3$ adduct is considered as following the reaction:

$$(C_2H_5)_3B + NH_3 \leftrightarrow (C_2H_5)_3B : NH_3, \tag{1}$$

and in the context of the general framework of the formation without any energy barrier - of adducts of the type R₃M:YH₃ between group-III R_3M and group-V YH_3 precursors, M = B, Al, Ga, In; R = H, CH_3 , C_2H_5 ; and Y = N, P, As, [20]. The donor-acceptor bonding between the electron-rich group-V and the electron-deficient group-III precursors has been a subject of fundamental studies, particularly on the example of the ammonia borane adducts H₃B:NH₃ [20]. We point to the extensive DFT-based studies on the reactivity of different (CH₃)₃M:NH₃ adducts, M = Al, Ga, In, which is substantially dependent on the metal atom involved [15-20]. $(CH_3)_3Al$, respectively $(CH_3)_3Ga$, and $(CH_3)_3In$, is the typical group-III precursor in the MOCVD of AlN, GaN, and InN, and the deposition process has significantly been optimized. Alternative precursor, although less implemented, could be triethylaluminum, $(C_2H_5)_3Al$, respectively (C₂H₅)₃Ga, and (C₂H₅)₃In. Accordingly, few DFT-based studies treat the initial reactivity of the (C2H5)3M:NH3 adducts, M = Al, Ga, In [32]. There is no previous treatment of the reactivity of adducts relevant to the MOCVD of BN. We note that a successful precursor combination in the MOCVD of BN involves the group-III precursor triethylborane, (C2H5)3B [4-12]. Among the complex considerations in the choice of any precursor, the preference to $(C_2H_5)_3B$ – as may be compared to another potential precursor available in a liquid form, tributylborane [33] - is due to its volatility. The vapor pressure of $(C_2H_5)_3B$ is ~12.5 torr at 0 °C [34], which is appropriate in MOCVD conditions.

The (C₂H₅)₃B precursor, like any other group-III ethyl, propyl, butyl alkyls, is expected to undergo unimolecular decomposition through β -elimination reaction. This may have consequences for the overall growth chemistry underlying the MOCVD process, and the material properties of the epitaxial layers. In the classical case study of the MOCVD of GaAs, decomposition reactions of group-III alkyls- active at or near the growing surface - contribute a basis for qualitative description of the growth trends in respect to the use of (CH₃)₃Ga, alternatively, (C₂H₅)₃Ga precursors [35]. Particularly, the difference in the carbon incorporation into GaAs is explained with the difference in the reaction products from the decomposition of the corresponding precursors. The (C2H5)3Ga decomposition through β-elimination reaction with the formation of C₂H₄ is considered the important reaction pathway in the (C2H5)3Ga-based MOCVD of GaAs. Ethyl radicals (which can take a hydrogen atom from AsH3 to form C2H6), and (C2H5)3Ga:AsH3 adducts - which can also participate in the C2H6 elimination reaction [35] - are intermediate reaction products in this case [36]. Unlike the $(C_2H_5)_3Ga:AsH_3$ adduct, the $(C_2H_5)_3In:PH_3$ adduct in the $(C_2H_5)_3In-based$ MOCVD of InP is strong enough and propagates the gas-phase with ethane elimination due to the reactivity of the hydrogen attached to the outer C (β -carbon) [36]

For the decomposition of individual precursors to be important under MOCVD conditions – and considered to directly reflect the operation of reactions at or near the growing surface [35] – the corresponding adduct needs to be unstable, which obviously applies to the case of GaAs. It is presented that the dissociation energy of the R₃M:YH₃ adducts, M = Al, Ga, In; R = CH₃, C₂H₅; Y = N, P, As, decreases in the order N \gg P > As, and the stability of adducts decreases in the order Al > In \geq Ga [20]. The adducts between the group-III R₃M precursors and NH₃are essentially strong and can be dominating the MOCVD chemistry of III-Nitrides. Particularly, the (CH₃)₃Al:NH₃ adduct is notoriously known for its stability and subsequent facile methane elimination to form high-order oligomers [15], which certainly reflects the tendency of retention of the very strong Al–N coordination interaction [20].

Following the perceived instantaneous $(C_2H_5)_3B:NH_3$ adduct formation upon mixing of the precursors – and in the context of the considered general framework – ethane elimination is further considered consistent with the reaction pathways (2–4):



Figure 2. Schematic diagrams of sequences of gas-phase reactions starting with the formation of the (a) $(C_2H_5)_3B$:NH₃ adduct from the initial $(C_2H_5)_3B$ and NH₃ precursor molecules and further C_2H_6 elimination through the unimolecular reaction pathway (2); (b) $(CH_3)_3A$:NH₃ adduct formation from the initial $(CH_3)_3A$ and NH₃ precursor molecules and further C_4 elimination through the unimolecular two equilibrium structures (II and IV) of the overall gas-phase reaction. The line drawn to connect the points serves the only purpose of guiding the eye. The equilibrium structures of reaction species, corresponding to sequential steps I-to-IV are depicted in each of the schematic diagrams.

R.R.Q. Freitas et al./Chemical Physics Letters 583 (2013) 119-124

$(C_2H_5)_3B:NH_3\rightarrow TS(2)\rightarrow (C_2H_5)_2BNH_2+C_2H_6$	(2)
$(C_2H_5)_3B:NH_3+NH_3\rightarrow TS(3)\rightarrow (C_2H_5)_2BNH_2:NH_3+C_2H_6$	(3)
$(C_2H_5)_3B:NH_3+(C_2H_5)_3B:NH_3\to TS(4)$	
$\rightarrow (C_2H_5)_3BNH_2B(C_2H_5)_2: NH_3 + C_2H_6$	(4)

where TS(2–4) stands for transition state.

tion state.

Since ammonia is typically introduced in the gas-phase in the ratio of NH₃/(C₂H₅)₃B ~210–2100 in the MOCVD of BN [5], the reaction pathway (3) can easily be assisted via collisions between the (C₂H₅)₃B:NH₃ adducts and the excess NH₃ molecules present in the gas-phase. High gas-flow rates of NH₃ and high process temperatures, typical in the MOCVD of BN (and AIN), imply that there is an excess of active N-bearing species readily available for deposition at the surface [15].

The C_2H_6 elimination following any of the unimolecular (2), ammonia-assisted (3) and adduct-assisted (4) reaction pathways essentially generates adduct-derived species, which can potentially evolve further by next steps of C_2H_6 elimination. Our purpose is, however, to evaluate the importance of the $(C_2H_5)_3B:NH_3$ adduct in the MOCVD of BN, which depends on the relative magnitude of its stability and the energy barrier to the first ethane elimination [14].

Figures 2a, 3a, and 4a represents schematic diagrams of sequences of gas-phase reactions starting with the formation of the (C2H5)3B:NH3 adduct from the initial (C2H5)3B and NH3 precursor molecules. The adducts may eliminate ethane through the transition states TS(2-4) and evolve towards the adduct-derived species $(C_2H_5)_2$ BNH₂, $(C_2H_5)_2$ BNH₂:NH₃, and $(C_2H_5)_3$ BNH₂B($C_2H_5)_2$:NH₃, respectively. The equilibrium structures of all reaction species, as obtained following the described computational procedure, are depicted alongside with the corresponding sequential steps I-to-IV(V) in each of the schematic diagrams. Particularly, the geometry optimization of a transition state structure (i.e., a metastable structure), is a very demanding task [14], which has been solved by implementing adequate tools: the NEB and the CI-NEB codes. Energy barrier calculations (respective insets in Figures 2a, 3a, and 4a) allow relative energies of reaction species to be obtained with respect to the initial reactant system (C2H5)3B + NH3. The initial reactants and final configurations correspond to the reaction species associated with steps in each of the schematic diagrams in Figures 2a, 3a, and 4a, II to IV in the first case and III to V in the other two, respectively.

The discussion of the stability of the $(C_2H_5)_3B:NH_3$ adduct, and the energy barrier to the first RH (in this case C_2H_6) elimination through the reaction pathways (2–4), involves comparison with the stability of the reference (CH₃)₃Al:NH₃ adduct and the energy barrier to the first RH (in this case CH₄) elimination through the equivalent reaction pathways (5–7):

 $\begin{array}{ll} (CH_3)_3Al:NH_3\to TS(5)\to (CH_3)_2AlNH_2+CH_4 & (5) \\ (CH_3)_3Al:NH_3+NH_3\to TS(6)\to (CH_3)_2AlNH_2:NH_3+CH_4 & (6) \\ (CH_3)_3Al:NH_3+(CH_3)_3Al:NH_3\to TS(7) \\ \to (CH_3)_3AlNH_2Al(CH_3)_2:NH_3+CH_4 & (7) \\ \end{array}$

where TS(5-7) stands for transition state.

The equilibrium structures of the corresponding reaction species, as obtained after geometry relaxation, and the associated relative energies, as calculated with respect to the initial reactant system (CH₃)₃Al + NH₃, are depicted alongside with the sequential steps I-to-IV(V) in each of the schematic diagrams in Figures 2b, 3b, and 4b, respectively. The same simulation procedure, as in the case of the (C₂H₃)₃B + NH₃ reactant system, has been carried out.

The $(C_2H_5)_{3}B$ precursor molecule forms a stable adduct with ammonia expressed by the gain of energy of 13.9 kcal/mol (Figure 2a). On the other hand, the $(C_2H_5)_3B$:NH₃ adduct appears as considerably less stable than the reference $(CH_3)_3Al$:NH₃ adduct, which

formation is exothermic by 22.6 kcal/mol (Figure 2b). This value compares well with previously published reaction energies for the $(CH_3)_3Al + NH_3$ system, i.e., an energy gain of 27.0 kcal/mol for the formation of the $(CH_3)_3Al:NH_3$ adduct and energy barrier to the first methane elimination of 26.0 kcal/mol [18]. The energy barrier to the first methane elimination through the transition state TS(5) has the value of 24.7 kcal/molin our calculations (Figure 2b). It determines a relative energy of TS(5) of only 2.1 kcal/mol with respect to the initial reactant system $(CH_3)_3Al + NH_3$ (Figure 2b). A larger energy barrier, 36.0 kcal/mol, the first ethane elimination through the unimolecular reaction pathway (2) is calculated for the $(C_2H_5)_3B + NH_3$ system (Figure 2a).

It might be expected [18] that the joint impact of the following two aspects: (i) the relatively lower stability of the $(C_2H_5)_3B:NH_3$ adduct (as compared to the $(CH_3)_3AI:NH_3$ adduct), which is a factor for reversible relaxation to the initial precursor molecules (reaction (1)); and (ii) the larger energy barrier to the first ethane elimination, and the associated large relative energy of the corresponding transition state TS(2) as obtained with respect to the initial



Figure 3. Schematic diagrams of sequences of gas-phase reactions starting with the formation of the (a) $(C_2H_3)_{2B}$:NH₃ adduct from the initial $(C_2H_3)_{2B}$ and NH₃ precursor molecules and further C_2H_6 elimination through the ammonia-assisted reaction pathway (3); (b) $(CH_3)_{2A}$ I:NH₃ adduct formation from the initial $(CH_3)_{2A}$ I and NH₃ precursor molecules and further CH_4 elimination through the ammonia-assisted reaction pathway (6). The inset represents the minimum energy path between two equilibrium structures (III and V) of the overall gas-phase reaction. The line drawn to connect the points serves the only purpose of guiding the eye. The equilibrium structures of reaction species, corresponding to sequential steps I-to-V are depicted in each of the schematic diagrams.

R.R.Q. Freitas et al. / Chemical Physics Letters 583 (2013) 119-124

reactant system $(C_2H_5)_3B + NH_3$ (Figure 2a);can preclude the reactivity of the $(C_2H_5)_3B + NH_3$ adduct in the gas-phase and its potential to undergo evolution towards adduct-derived species. The operation of the parasitic side of the gas-phase chemical reactions in the MOCVD of BN may not essentially be initiated. In this case, the decomposition of the initial precursors, $(C_2H_5)_3B$ and NH_3 , and particularly at or near the growing surface, may dominate the actual deposition process of BN.

Possibility for crossing the energy barrier to the RH (R = CH₃, C_2H_5) elimination through corresponding transition states cannot be totally disregarded. It may successfully occur on the account of the quantized vibrational energy stored upon formation of the adducts, which are not in their ground states [37]. Further, adducts, and particularly excited adducts, are expected to climb the energy barrier to transition states, if adducts formation takes place under the conditions of high temperatures [17]. This is of particular concern in the MOCVD of BN, similarly to AlN, as it implies high process temperatures (~1300 °C). The above qualitative comments give reflection on the fact that the severity to which the parasitic



Figure 4. Schematic diagrams of sequences of gas-phase reactions starting with the formation of the (a) $(C_2H_3)_3B:NH_3$ adduct from the initial $(C_2H_3)_3B$ and NH_3 precursor molecules and further C_3H_6 elimination through the adduct-assisted reaction pathway (4); (b) $(CH_3)_3A!NH_3$ adduct formation from the initial $(CH_3)_3A!$ and NH_3 precursor molecules and further CH_4 elimination through the adduct-assisted reaction pathway (7). The inset represents the minimum energy path between two equilibrium structures (III and V) of the overall gas-phase reaction. The line drawn to connect the points serves the only purpose of guiding the eye. The equilibrium structures of reaction species, corresponding to sequential steps I-to-V are depicted in each of the schematic diagrams.

side of gas-phase reactions is manifested in reduction of the growth efficiency depends on the MOCVD process conditions, reactor geometry features, and residence time of precursors; heat distribution profiles and temperature gradients. We have shown that device quality AIN-based heterostructures, and on a large 2 inch diameter size wafers, can successfully be achieved in a horizontal-type MOCVD reactor with merged jet of the precursors (CH₃)₃. Al and NH3 - rather opposite to the common practice - provided optimization of the mixing point in a cool upstream region is achieved [38]. Other approaches to alleviate the parasitic side of gas-phase reactions involve the implementation of: (i) various modifications of the above referred flow-rate modulation epitaxy [11], which for a horizontal-type reactor introduces the precursors in a fashion that totally avoids their mixing, or (ii) vertical-type reactor designs with mixing of the precursors just shortly above the heated substrate [39].

The energy barrier to the RH (i.e., C_2H_6) elimination is raised through the transition state TS(3) in the presence of excess ammonia for the $(C_2H_5)_3B + NH_3$ system (Figure 3a). In a clear contrast, the energy barrier to the RH (i.e., CH_4) elimination is reduced through the transition state TS(6) in the presence of excess ammonia for the $(CH_3)_3Al + NH_3$ system (Figure 3b).

The coordination interaction of the (CH₃)₃Al:NH₃ adduct with a second ammonia molecule forms a stable transition state expressed by the gain of energy of ~1.0 kcal/mol. Formation of a stable transition state implies the possibility that the (CH₃)₃Al:NH₃ adduct could proceed to the generation of adduct-derived species in the gas-phase. While the ammonia-assisted reaction pathway can open an effective RH elimination channel in the $(CH_3)_3Al + NH_3$ system, the propagation of adduct-derived species in the $(C_2H_3)_3B + NH_3$ system can be restrained.

The established difference in the reactivity of the $(C_2H_5)_3B:NH_3$ and $(CH_3)_3AI:NH_3$ adducts in the presence of excess ammonia might be accounted for the different coordination requirement of B and Al atoms. Yet, when same atoms are involved, difference in the reactivity is established due to steric repulsion between the ethyl groups and ammonia, which hardly takes place for the methyl groups [32]. Our results show that the second ammonia molecule comes to a shorter distance to the $(CH_3)_3AI:NH_3$ adduct. The respective Al–N bond length evolves from 1.67 Å, when the N–H bond in the second ammonia molecule is breaking, to 1.51 Å immediately after the methane molecule is eliminated. In the analogous coordination interaction, involving the $(C_2H_5)_3B:NH_3$ adduct, the respective B–N bond length evolves from 1.96 Å, when the N–H bond in the second ammonia molecule is breaking, to 1.83 Å immediately after the ethane molecule is breaking, to 1.83 Å

With reference to the steric repulsion between the ethyl groups in two $(C_2H_5)_3B$:NH₃ adducts, which prohibits a strong coordination interaction, the energy barrier to the ethane elimination through the TS(4) in the adduct-assisted (4) reaction pathway is established to be further raised (Figure 4a) as compared with the ammonia-assisted (3), and particularly with the unimolecular (2), reaction pathways in the $(C_2H_5)_3B$ + NH₃ system (Figures 2a and 3a, respectively). It is interesting to note that the replacement of one of the $(C_2H_5)_3B$:NH₃ adducts with a $(CH_3)_3Al$:NH₃ adduct can substantially reduce the energy barrier to the RH elimination (Figure 5) being manifestation of the impact of the strong Al–N coordination.

Due to steric repulsion, though less pronounced between the smaller methyl groups in the $(CH_3)_3Al:NH_3$ adducts, the energy barrier to the methane elimination through the TS(7) in the adduct-assisted (7) reaction pathway, is raised (Figure 4b) as compared with the ammonia-assisted (6), and the unimolecular (5) reaction pathways in the $(CH_3)_3Al + NH_3$ system (Figures 2b and 3b, respectively). Nevertheless, the relative energies of the corresponding transition states for the RH (i.e., CH₄) elimination in the

R.R.O. Freitas et al. / Chemical Physics Letters 583 (2013) 119-124

deposition of BN operates to prevent any reactivity of the (C₂H₅)₃₋ B:NH₃ adduct in the gas-phase.

Acknowledgements

Support by the Swedish Foundation for International Cooperation in Research and Higher Education (STINT), Project YR2009-7017, is gratefully acknowledged. G.K.G. and A.K.-G. acknowledge support by the Linköping Linnaeus Initiative on Novel Functionalized Materials (VR). A.K.-G. acknowledges support by the Swedish Governmental Agency for Innovation Systems (VINNOVA). R.R.Q.F., F.de B.M., and C.M.C. de C. acknowledge support by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). R.R.Q.F. acknowledges specific support from Fundação CAPES. We thank Renato Batista dos Santos for the final formatting of the insets in the Figures 2-5.

References

- Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, Nature 441 (2006) 325.
 A. Khan, K. Balakrishnan, T. Katona, Nat. Photonics 2 (2008) 77
 K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, Nat. Mater. 3 (2004) 404.
- K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, Nat. Mater. 3 (2004) 404.
 Y. Kobayashi, H. Hibimo, T. Nakamura, T. Akasaka, T. Makimoto, N. Matsumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) 2554.
 Y. Kobayashi, T. Akasaka, J. Cryst. Growth 310 (2008) 5044.
 Y. Kobayashi, C.-L. Tsai, T. Akasaka, Phys. Status Solidi C7 (2010) 1906.
 Y. Ay, Polyakov, M. Shin, W. Qian, M. Skowronski, D.W. Greve, R.G. Wilson, J. Appl. Phys. 81 (1997) 715.
 T. Takano, M. Kurimoto, J. Yamamoto, H. Kawanishi, J. Cryst. Growth 237 (2002) 972.
 R. Dahal, J. Li, S. Majety, B.N. Pantha, X.K. Cao, J.Y. Lin, H.X. Jiang, Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 211110.
 S. Maiety, I. Lii, X.K. Cao, R. Dahal, B.N. Pantha, IY, Lin, H.X. Jiang, Appl. Phys.
- [10] S. Majety, J. Li, X.K. Cao, R. Dahal, B.N. Pantha, J.Y. Lin, H.X. Jiang, Appl. Phys.

- [10] S. Majety, J. Li, X.K. Gao, K. Dañai, B.N. Paltuta, J.T. Lin, T.A. Jiang, Appl. 11935. Lett. 100 (2012) 061121.
 [11] T. Akasaka, T. Makimoto, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 041902.
 [12] T. Akasaka, Y. Kobayashi, T. Makimoto, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 041914.
 [13] A. Kakanakova-Georgieva, D. Nilsson, E. Janzén, J. Cryst. Growth 338 (2012) 52.
 [14] H. Simka, B.G. Willis, I. Lengyel, K.F. Jensen, Prog. Cryst. Growth Charact. 35
- (1977) 117. [157] T.G. Mihopulos, V. Gupta, K.F. Jensen, J. Cryst. Growth 195 (1998) 733.
 [16] J.R. Creighton, W.G. Breiland, M.E. Coltrin, R.P. Pawlowski, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 2626.
 [17] K. Matsumoto, A. Tachibana, J. Cryst. Growth 272 (2004) 360.

- [17] K. Matsunitoto, A. Tachibalia, J. Chys. Chem. A109 (2005) 10554.
 [18] J.R. Creighton, G. Wang, J. Phys. Chem. A109 (2005) 10554.
 [19] A. Kakanakova-Georgieva, G.K. Gueorguiev, S. Stafström, L. Hultman, E. Janzén, Chem. Phys. Lett. 431 (2006) 346.
 [20] A. Timoshkin, H.F. Schaefer III, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 13816.
 [21] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B46 (1992) 6671.
 [20] C. W. M. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B46 (1992) 6671.

- J.F. Pettew, J.A. Chevary, S.H. VOSA, N.A. Jacksoli, N.K. Pedersoli, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B46 (1992) 6671.
 G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B47 (1994) 558.
 M.D. Wodrich, C. Corminboeut, P. von RagueSchleyer, Org. Lett. 8 (2006) 3631.
 G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B47 (1993) 558; G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B54 (1996) 11169.
 G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B59 (1999) 1758.
 H. Jónsson, G. Mills, K.W. Jacobsen, Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions, in: B.J. Berne, G. Ciccotti, D.F. Coker (Eds.), Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations, World Scientific, Singapore, 1998, p. 385 (Chapter 16).
 G. Henkelman, H. Jónsson, J. Chem. Phys 113 (2000) 9978.
 B. Spheppard, R. Terrell, G. Henkelman, J. Chem. Phys. 128 (2008) 134106.
 G. R. de, C. Freitas, R. Rivelino, F. de Brito Mota, C.M.C. de Castilho, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 20306.
 B. Ómarsson, E.H. Bjarnason, S.A. Haughey, et al., Phys. Chem. Chem. Phys 115 (2013) 4754.

- (2013) 4754.
- (2013) 4754.
 [32] M. Ikenaga, K. Nakamura, A. Tachibana, K. Matsumoto, J. Cryst. Growth 237–239 (2002) 936.
 [33] J.S. Lewis, S. Vaidyaraman, W.J. Lackey, P.K. Agrawal, G.B. Freeman, E.K. Barefield, Mater, Lett. 27 (1996) 327.
 [34] K. Nakamura, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 1120.
 [35] T.F. Kuech, E. Veuhoff, T.S. Kuan, V. Deline, R. Potemski, J. Cryst. Growth 77 (1996) 257
- [35] I.F. Kuech, E. Vennon, E.S. Kuah, V. Denne, K. Poteniski, J. Cryst. Growth 77 (1986) 257.
 [36] R.L. Moon, Y.-M. Houng, in: M.L. Hitchman, K.F. Jensen (Eds.), Chemical Vapor Deposition, Academic Press Ltd., 1993 (ISBN 0-12-340670-5, Chapter 6).
 [37] D. Sengupta, J. Phys. Chem. B107 (2003) 291.
 [38] A. Kakanakova-Georgieva, R.R. Ciechonski, U. Forsberg, A. Lundskog, E. Janzén,
- [19] A. KARAHAWA OCOURTVE, ALC CLEIDISK, D. FONDER, R. EURASKI, E. JAIRELI, Cryst. Growth Des. 9 (2009) 880.
 [39] M. Dauelsberg, E.J. Thrush, B. Schineller, J. Kaeppeler, in: M. Razeghi, M. Henini (Eds.), Optoelectronic Devices: III-Nitrides, Elsevier Ltd., 2004 (ISBN: 0-08-044426-1, Chapter 4).



40

20

0

-20

molecules and further $(CH_4 \text{ elimination through an } (CH_3)_3A!:NH_3 adduct-assisted reaction pathway. The inset represents the minimum energy path between two equilibrium structures (III and V) of the overall gas-phase reaction. The line drawn$ to connect the points serves the only purpose of guiding the eye. The equilibrium structures of reaction species, corresponding to sequential steps I-to-V are depicted in the schematic diagram.

 $(CH_3)_3Al + NH_3$ system - TS(5) ~2.1 kcal/mol, TS(6) ~ - 1.0 kcal/ mol, and TS(7) ~7.8 kcal/mol - are in the same order. The elimination of the RH (i.e., C_2H_6) in the $(C_2H_5)_3B + NH_3$ system is calculated to be energetically much more costly with relative energies of the corresponding transition states TS(2) $\sim\!22.2$ kcal/mol, TS(3) ~45.9 kcal/mol, and TS(4) ~67.9 kcal/mol, of about an order of magnitude higher.

4. Conclusion

First-principles calculations, which also implement the NEB code, are performed to investigate the stability and subsequent reactivity of the (C2H5)3B:NH3 adduct formed by the initial precursor molecules (C2H5)3B and NH3 in the MOCVD of hexagonal BN. Of the consistent gas-phase reaction pathways considered, ethane elimination from the adduct generating the amide monomer (C2- $H_5)_2BNH_2$ is characterized with the energy barrier of ${\sim}36\,kcal/$ mol. As justified by the raise of the corresponding energy barriers, ~59 kcal/mol and 95 kcal/mol, ethane elimination is not facilitated by adduct reaction with neither a second ammonia molecule (NH3 is in excess in the gas-phase) nor with a second adduct (the (C₂H₅)₃B and NH₃ precursor molecules convert to adduct with no energy barrier). The $(C_2H_5)_3B:NH_3$ adduct appears stable against ethane elimination, suggestive that the propagation of adduct-derived species - capable to further react and complicate the overall gas-phase chemistry underlying the actual deposition mechanism - may essentially be precluded. A clear contrast can be noted with the reference case of the (CH₃)₃Al:NH₃adduct with facile methane elimination which is further promoted through the coordination interaction with a second NH3 molecule. In terms of operating conventional MOCVD process, excess ammonia contributes active and readily available - N-bearing species for deposition at the surface. The excess ammonia, however, promotes further the already high degree of reactivity of the (CH₃)₃Al:NH₃ adduct with known ultimate adverse effect on the growth efficiency in the deposition of AlN. It results from the propagation of less-volatile adduct-derived species in the gas-phase. The first-principles calculations in this study allow speculating that the excess ammonia in the

124

120

ALBCNH 160

pubsiacs org/IPCC

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY



R. R. Q. Freitas,^{†,‡} R. Rivelino,^{*,†} F. de B. Mota,[†] G. K. Gueorguiev,[‡] and C. M. C. de Castilho^{*,†,§}

[†]Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, 40170-115 Salvador, Bahia Brazil

[‡]Department of Physics, Chemistry and Biology, IFM, Linköping University, 58183 Linköping, Sweden

[§] Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente-INCT&EA, Campus Universitário da Federação, Universidade Federal da Bahia, 40170-280 Salvador, Bahia Brazil

Supporting Information

ABSTRACT: We investigate, by means of first-principles calculations, the impact of a gold surface on the proton-transfer of the guanine–cytosine (GC) DNA base pair. Our calculations employ density functional improvements to correct van der Waals interactions and properly treat a weakly bound GC pair at an Au(111) surface. We adopted the simultaneous double proton-transfer (SDPT) mechanism proposed by Löwdin, which may lead to a spontaneous mutation in the structure of DNA from specific tautomerization involving the base pairs. Our calculated differences in the energetics and kinetics of the SDPT in the GC pair, when in contact with an inert gold



SDPT in the GC pair, when in contact with an inert gold surface, indicate a reduction of about 31% in the activation energy barrier of the GC/Au(111) tautomeric equilibrium. This finding gives strong evidence that tautomerism of DNA base pairs, binding to a noble surface, may be indeed relevant for the assessment of a possible point mutation, which could be induced by the presence of gold nanoparticles during DNA replication.

■ INTRODUCTION

The adsorption of organic molecules onto the surface of abiogenic minerals was probably one of the underlying processes behind the origin of life^{1,2} on Earth around 3.8 billion years ago.³ Now, as is well-known from heterogeneous catalysis,⁴ molecular adsorption is the fundamental step toward obtaining desired products from appropriate reactants. In general, the adsorption mechanism is primarily dominated by van der Waals (vdW) interactions between an adsorbed molecule and the surface atoms, which induce small changes in the electronic structure of the adsorbate.5 Otherwise, the electronic structure of the adsorbed molecule can be strongly affected thus originating chemical bonds with the surface These processes are of paramount importance in biophysical chemistry, since they represent, together with the electromagnetic radiation, most of the interactions of a biological system under environmental conditions. For these reasons, understanding how molecules of biological interest can behave, when in contact with surface atoms or nanoparticles, is an issue $\frac{2}{2-s}$ of increasing interest in biological sciences.

First-principles computational simulations^{9–15} may aid to unravel the underlying causes of intricate biological phenomena occurring at the atomic level. Moreover, owing to the major advances in atomic force microscopy (AFM),⁵ as well as scanning tunneling microscopy (STM),¹⁶ the interaction of biological molecules with a metal surface¹⁷ has been a hot topic in metal/organic interfaces at the single-molecule level. Because of both theoretical and experimental advances at the molecular level, the interest in self-assembly of organic molecules at metal and oxide surfaces has also been relighted in nanoscience.^{18–21} Recently, a molecular description of (*S*)-glutamic acid selfassembly adsorbed on Ag(100) at low-temperature²² has been made possible via STM imaging and first-principles calculations. The particular problem of this molecule on Ag(100) is of great interest since it is adsorbed in its neutral form, leading to supramolecular structures from hydrogen bonding, which is also of biological relevance.

Another appealing case in this field has been the preparation of supramolecular systems on metallic surfaces.¹⁶ This is also the case of chiral pentamers from *all-trans*-retinoic acid on the Au(111) surface¹⁸ at room temperature. These structures are clearly stabilized by hydrogen bonding, although they are only favored on Au(111) owing to the inertness and favorable crystallographic direction of this surface. Indeed, the effects of a noble substrate, such as Au(111), have been investigated for a variety of organic molecules in the past decade by scanning probe techniques.^{16,19–21} As has been noticed, a noble metal surface is a worthy substrate for self-assembled molecular layering, mainly because of its mild chemical reactivity and high atomic surface mobility. Furthermore, its high surface electron density represents a charge reservoir, which may inhibit electrochemical processes.²³

 Received:
 April 30, 2015

 Revised:
 June 8, 2015

 Published:
 June 12, 2015

ACS Publications © 2015 American Chemical Society

15735

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04149 J. Phys. Chem. C 2015, 119, 15735-15741

The Journal of Physical Chemistry C

More related to the main aim of the present paper, the formation of planar hydrogen-bonded networks of DNA nucleobases, such as guanine $(G)^{16}$ and cytosine $(C)^{19}$ adsorbed on an Au(111) surface, has been an issue of great interest. As is noticed in these early works, the symmetry of the functional groups of the C and G molecules allows the selfassembly of ordered network, although in the case of the C assembly of ordered neuranolecular structures miss long-range order.¹⁹ This finding may be also related to the differential adsorption of nucleic acid bases. Sowerby et al.² have experimentally determined the equilibrium adsorption iso-therms of the nucleobases on the surface of crystalline graphite, for which the G molecule exhibits a much stronger adsorption than C. Other important point to be considered here about the nucleobases is that they undergo tautomerization.24 Kong et al.²⁵ have demonstrated, via STM imaging and densityfunctional calculations, that the tautomeric equilibrium of G (G/9H \rightleftharpoons G/7H) is facilitated on Au(111) by heating. Therefore, the mismatch of base pairing may be induced in the presence of gold. Even though the adsorption of the separated nucleobases on solid surfaces appears to have been investigated in detail, their base pairing is not yet fully understood in a detailed level.

In this paper, we investigate the role of an Au(111) surface in the proton-transfer (PT) reactions of the Watson–Crick GC base pair by means of first-principles calculations. $^{26-30}$ We adopt the mechanism, first proposed by Löwdin,³¹ in which the transformation of G and C into their most common $\frac{32}{100}$ tautomers²⁴ G* and C* may lead to a spontaneous mutation³ in the structure of DNA. We have chosen this mechanism because, quite recently, Vecchio et al.³³ have pointed out mutagenic effects of gold nanoparticles in the phenotype of Drosophila melanogaster. Moreover, our computational study is boosted by recent experiments conducted by Li et al.,³⁴ which correlate mutagenicity and tautomerism in the anti-HIV nucleoside KP1212. Therefore, after obtaining the initial and final states of the GC base pair, we determine the minimum energy paths (MEPs) and transition state $(TS)^{35-37}$ for the tautomeric equilibrium of GC in the gas phase and at Au(111). The van der Waals interactions between the base pair and the surface, as well as for describing the GC hydrogen bonding, are properly taken into account in our calculations.³⁰ We demonstrate that tautomeric equilibrium barrier is significantly lowered in the presence of the Au(111) surface. This finding implies a close relationship with the mismatch of GC in DNA, when in contact with a noble metal surface.

THEORETICAL METHODS

Electronic Structure and Geometry. Our calculations were based on recent density functional theory improvements, ³⁰ which properly take into account both van der Waals interactions and lattice constants of solids, as implemented in the VASP code.^{26–28} The electron–ion interactions were described using the projected augmented wave (PAW) potentials.²⁸ Plane-wave cut off energies of 700 eV and self-consistency smaller than 10^{-5} eV were adopted in the electronic structure calculations. We have obtained the structural relaxation of a GC pair on an Au(111) surface as well as the corresponding separate moieties. The gold surface was modeled by a 162-atom slab divided into six layers, each one containing 27 atoms and a vacuum layer with 16.0 Å width. During the relaxation process, the three top layers were allowed to relax, keeping the three subsequent layers fixed, occupying

Article

the bulk positions. The Brillouin zone was sampled using a 3 × 3 × 1 Monkhorst–Pack set for the Au(111) surface, GC/ Au(111), and only the Γ point for the isolated GC pair. At the first stage of the relaxation procedure, the geometries were optimized using the PBE²⁹ exchange and correlation functional until the forces became smaller than 0.05 eV/Å. Hence, the optimized geometries were taken as starting point for obtaining the new equilibrium positions including dispersion interactions, using the optB86b vdW–density functional.³⁰ At this second stage of these calculations, all gold atoms were kept fixed while the GC pair was fully allowed to relax. **Adsorption and Charge Transfer.** The binding energy

Adsorption and Charge Transfer. The binding energy was calculated from the usual definition

$$E_b = -(E_{GC/Au(111)} - E_{Au(111)} - E_{GC})$$
(1)

where the rhs first term is the total energy of the GC/Au(111) system, the second term is the total of the clean gold surface, and the last one corresponds to the total energy of the isolated GC pair. According to this definition, a positive binding energy value indicates an energetically favorable adsorbate. We have also analyzed the electronic structure at the metal/molecule interface by evaluating the charge density difference as well as the electrostatic potential. The charge difference was calculated as follows:

$$\Delta \rho = \rho_{GC/Au(111)} - \rho_{Au(111)} - \rho_{GC}$$
(2)

Here the rhs first term is the charge density of the GC/ Au(111) system, while the second and third terms, respectively, represent the charge density of the clean Au(111) slab and isolated GC pair. Additionally, it was calculated the charge transfer between the GC pair and the Au(111) slab by means of the Bader analysis on the charge density grid.³⁹

Minimum Energy Paths and Transition State Calculation. The simultaneous double proton transfer (SDPT) in the GC pair, isolated and adsorbed on an Au(111) surface, was investigated through the nudged elastic band (NEB) algorithm.^{35,36} The adiabatic minimum energy paths (MEPs) from a sequence of discrete images was produced. Each image corresponds to a specific geometry of the GC atoms along their pathway from the fixed initial state (GC) to the fixed final state (G*C*). The maximum along this path is a first-order saddle point in the potential energy surface. The standard NEB calculations were performed for approximately 100 ionic steps to achieve an approximate convergence for the transition state (TS) associated with this specific MEP, the calculations were followed by applying the climbing-image NEB algorithm (CI-NEB).³⁷ In this direction, we have obtained the kinetics of the SDPT of GC and GC/Au(111).

RESULTS AND DISCUSSION

First-Principles Modeling of the GC Base Pair at Au(111). Although the present work is focused on the SDPT in the GC base pair adsorbed on an Au(111) surface, we first investigate some structural, energetic and electronic properties of the base pairing for completeness (a benchmark is reported in the Supporting Information). In Figure 1, we display the most stable configuration (on the hcp site) obtained for the adsorbed GC pair on Au(111), taking into account vdWdensity functional improvements³⁰ during the relaxation procedure. Our gold surface is modeled by a six-layer slab each containing 27 atoms. In Table S1 (Supporting

> DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04149 J. Phys. Chem. C 2015, 119, 15735-15741

The Journal of Physical Chemistry C



Figure 1. Optimized GC base pair on the hcp site (the strongest calculated binding energy with vdW–DF corrections³⁰) of an Au(111) surface. The molecules can be also adsorbed with their hexagonal rings in three additional possibilities: bridge, fcc, and top sites (see Supporting Information).

Information), we list the calculated average distance between the GC pair and the gold surface, binding energy and charge transfer (see definitions of these properties in the Supporting Information), calculated for the distinct sites (bridge, hcp, fcc, and top). We note that the major differences by including vdW interactions appear in the calculated binding energy as well as in charge transfer. While the average distance between GC and Au(111) decreases by ca. 9.7%, in the case of the hcp site, the binding energy increases almost eight times and the charge transfer per heavy atoms increases around 36%. Our values are in line with recent theoretical results for a single G molecule on Au(111).³⁸

Dispersion interactions between the GC pair with gold surface indeed lead to appreciable variations in the calculated charge density difference, as well as in the equilibrium geometry of the base pair. The xy-plane averaged charge redistributed in GC/Au(111) interface is plotted in Figure 2, as a function of distance along the z-direction interface unit cell. In Figure 2a (without dispersion interactions), we notice that the charge density difference exhibits only very small fluctuations from bottom, at the fifth layer of the gold slab, to a little stronger depletion on the sixth layer, followed by an increase in the GC pair region (between -0.1 and $+0.1 \ e/Å$). Our computed charge transfer per heavy atoms between GC and metal surface, using the Bader analysis,³⁹ is of 0.2 $\times 10^{-2} \ e$ in this case (without considering wdW interactions²⁹). Also, an increase in

 $\Delta\rho$ is observed in the hydrogen bonding region between the GC pair. Most importantly, the impact of the dispersion effects in the calculations (considering vdW interactions³⁰) implies significant changes in the charge density difference, mainly at the interface region between GC and the Au(111) surface, as displayed in Figure 2b. A stronger depletion occurs at this interface, as well as a significant amount of charge density is interchanged between the GC pair. Now, a depletion in $\Delta\rho$ is also observed around the hydrogen bonding region. In this case, the computed charge transfer per heavy atoms between GC and gold surface is of 0.3×10^{-2} e. In general, the increase in the charge density is essentially more spread on the Au(111) surface (between -0.2 and 0.2 e/Å) and the PT region exhibits a localized charge density depletion (cyan isosurface). These findings indicate that a gold surface may dramatically affect the PT mechanism in the GC pairs.

In addition to the charge density difference displayed in Figure 2, we analyze the electronic structure at the metal/GC interface by evaluating the electrostatic potential from vdW-DF calculations. The charge density and the electrostatic potential are averaged in planes parallel to the Au(111) slab, leading to the one-dimensional potential curve displayed in Figure 3. As



Figure 3. One-dimensional electrostatic potential, total electron density, and charge density difference across the gold slab, calculated using vdW–DF.³⁰ The total electron density is multiplied by a factor 0.075 and $\Delta\rho$ by a factor of 20, for a better visualization.

noticed before, the alternating regions of charge accumulation $(\Delta \rho > 0)$ and charge depletion $(\Delta \rho < 0)$ appear only near the



Figure 2. Calculated charge density difference for the GC pair adsorbed on hcp site of the Au(111) surface using density-functional methods: (a) without dispersion interactions²⁹ and (b) with dispersion interactions.³⁰ Plot on the left is the *xy*-plane averaged charge difference, with charge difference ($\Delta \rho$) on the *x*-axis and distance in *z*-direction of the interface unit cell on *y*-axis. Plot on the right represents the three-dimensional isosurface of charge density difference. Yellow isosurface indicates an increase and cyan isosurface indicates a depletion in the charge density redistribution.

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04149 J. Phys. Chem. C 2015, 119, 15735-15741



Figure 4. (a) Partial density of electronic states (PDOS) for the GC pair adsorbed at the Au(111) surface (hcp site), calculated with vdW-DE.³⁰ The Fermi level is set at the origin of the energy scale. The contribution of the surface was reduced 10 times for visual convenience. (b and c) HOMO charge densities of the isolated and adsorbed GC pair, respectively.

GC/Au(111) interface from the fifth layer to the GC pair. Interestingly, the GC adsorption leads to a small reduction in the metal work function, when compared to other metal/ molecule interfaces.⁴⁰ In Table S2, we report the calculated metal work function for the molecular adsorption at different sites of the Au(111) surface and different levels of approximation. As a result of this apparently weak adsorption, the DFT estimate of the GC band gap upon adsorption indicates only a very small reduction in comparison to the value of 2.40 eV for the isolated system.

In Figure 4, we show the partial density of electronic states of the adsorbed GC pair on the Au(111) surface. Although there exists an energy gap corresponding to the GC PDOS (green line), we notice a small increase in the total DOS, referring to the GC/Au(111) system, as compared to the PDOS of gold (red line). In fact, this electronic contribution to the total DOS is related to the charge transfer from the GC pair to the gold surface. Also, the highest occupied molecular orbital (HOMO) of both the isolated and adsorbed GC pair are displayed in the right panel of Figure 4. As can be seen, the HOMO charge density of the adsorbed pair is qualitatively different from that of the isolated pair. While in the case of the isolated GC pair it is concentrated in the G molecule, in the case of the adsorbed GC pair HOMO charge density is spread on both molecules. Again, these results may indicate that the Au(111) surface is not too inert as should be expected, and directly impacts on the tautomerism of GC.

Impact of Proton-Transfer Reactions in DNA Base Pairs. The proton tunneling in DNA base pairs has long been recognized as the ultimate atomic process behind the spontaneous mutations occurring after DNA replications.³¹ Recently, random mutations arising during DNA replication in normal, noncancerous stem cells have been associated with the majority of cancer risk.³² During the replication, the protons involved in the hydrogen bonds between the base pairs in the Watson–Crick structure of DNA have a certain probability for tunneling, leading to discontinuous changes in the genetic code. Several computational studies have supported this hypothesis.^{10,12,41–43} The intermolecular PT mechanism has received a particular attention since nuclear quantum effects could inhibit the formation of certain tautomeric forms, which would avoid DNA damage.⁴⁴ Yet, experimental evidence has indicated that tautomerism can provide a molecular explanation for the mutagenic properties.³⁴ Moreover, the intermolecular tautomeri meric equilibrium in electronic excited states⁴⁵ can favor specific tautomeric forms.

To clarify the spontaneous mutation mechanism proposed by Löwdin,³¹ it is important to know that each nucleobase in DNA (or in RNA) can undergo a prototropic tautomerism,²⁴ leading to keto–enol or amino-imino equilibria. As an example, the C tautomers is illustrated in the sketch below



Some of these tautomers have recently been revealed in the gas phase by microwave spectroscopy combined with laser ablation techniques.⁴⁶ Form I is commonly found in DNA, although forms III and V are possible to exist in proper conditions.²⁴ The probability of occurring spontaneous mutation depends then on the possibility of DNA bases to form rare tautomeric forms.¹⁴ Hence, the role of modified bases present in DNA has an important functional meaning in gene expression.²⁴

Interestingly, when a base pair is formed via hydrogen bonding in DNA strand, PT reactions may occur between the nucleobases, leading to their common tautomeric forms. This atomic phenomenon may be related to specific mutations during a DNA replication.³¹ In the following, we theoretically consider the SDPT in the GC pair:

In this model, the base pairing is stabilized by three intermolecular hydrogen bonds and PT reactions can occur through the hydrogen bonds between the G and C molecules. However, during the SDPT, only two hydrogen atoms move from one side to the other of each hydrogen bond (dotted blue line in the sketch above), resulting in the most common G^*C^*

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04149 J. Phys. Chem. C 2015, 119, 15735-15741



base pair, where G^* is the enol and C^* is the imino counterpart of G and C^{31} , respectively.

Experimentally, Kwon and Zewail⁴⁵ have investigated the dynamics of excited-state DPT of 7-azaindole dimers (model DNA base pairs) in the condensed phase, by employing femtosecond fluorescence spectroscopy. Moreover, they have examined the effects of polarity and viscosity of the solvents involved in the process. In this sense, they have given evidence that the double proton transfer proceeds in a nonconcerted way. Nevertheless, Takeuchi and Tahara⁴⁷ have conducted similar experiments to those of ref 45 in a nonpolar solvent and concluded that the DPT reaction is essentially a single-step process. Very recently, Bucher et al.⁴⁸ have also detected a concerted decay of base pairs connected by hydrogen bonding in natural DNA. Most importantly, as can be understood from these experiments, the DPT tautomerism may be one of the underlying causes for point mutations during DNA replication.

Effects of a Gold Surface on the SDPT in GC. In order to gain insight on the impact of a gold surface in the PT of the GC pair, we have evaluated the SDPT mechanism: first in vacuum and finally adsorbed on the Au(111) surface. In Figure 5, we



Figure 5. Gas-phase SDPT reaction profile from GC (a) up to G^*C^* (b) calculated with the vdW–DF.³⁰ The double proton-transfer starts to occur at the third point in the MEP, corresponding to an activation energy of 0.64 eV.

display the adiabatic potential energy profile of the double PT in the isolated GC pair. Our calculated transition state at 0.64 eV (14.76 kcal/mol) for the gas-phase GC \rightarrow G*C* reaction is in line with reliable quantum-chemical estimates.^{14,49} Also, the energy difference between the GC and G*C* forms at this level of calculation is around 0.36 eV (8.30 kcal/mol), which confirms that GC is more stable than its G*C* product, and it is in agreement with earlier quantum chemical procedures.^{14,50,51} In fact, the occurrence of the spontaneous point mutation via the tautomerism of the DNA bases remains a hot issue.⁴⁹ mainly because the local influence upon the GC \leftrightarrow G*C* tautomerization is negligibly small. Furthermore, there is a lack of experimental data about the PT in isolated base pairs. Nonetheless, the effects of ligands,⁵² electron attachment^{53,54} or even the effect of an external field⁵⁵ appear to be strong enough

to modify the PT mechanism of DNA bases. In the following, we analyze the tautomerism in the GC base pair when it is in contact with an inert gold surface.

Now, considering the SDPT mechanism of GC at Au(111), we obtain a high reduction in its activation energy barrier of around 31%, as displayed in Figure 6. In addition, the TS



Figure 6. SDPT reaction profile from GC (a) up to $G^{*}C^{*}$ (b) at Au(111) (hcp site) calculated with the vdW–DF.³⁰ The double proton transfer starts to occur at the fourth point in the MEP, corresponding to an activation energy of 0.44 eV.

energy only becomes 0.04 eV (0.92 kcal/mol) higher than the G*C $\frac{1}{2}$ tautomer. The main effect of an Au(111) surface is to reduce the transition state energy to 0.44 eV (10.15 kcal/mol) for the GC $\to~G^*C^*/Au(111)$ reaction, while the energy difference between the GC and G*C* forms is slightly higher, around 0.40 eV (9.22 kcal/mol). This indicates that GC is still more stable than its G*C* counterpart when adsorbed on a gold surface. However, the lowering of the activation energy of the GC tautomerism at Au(111) can trigger the occurrence of a point mutation during DNA replication, and appears to be in close connection with the mutagenic effects of gold nanoparticles. For example, this type of mutation induces aberrant phenotypes in *D. melanogaster* and may be transmitted to the descendants.³³ At this point, it is worth to mention that our calculations give evidence that a noble surface, such as Au(111), is enough to favor the PT in DNA bases. This is, however, a very different situation as compared to chemical modifications of nucleobases such as metal complexation or ionization of the GC pair.5

CONCLUSIONS

We have presented a comprehensive study on the SDPT in the GC base pair adsorbed on an Au(111) surface, based on firstprinciples calculations. Our results indicate significant differences in the electronic structure, energetics and kinetics of the tautomerism of the GC pair, when in contact with an inert gold surface, which can modify the SDPT mechanism. We have determined a reduction of about 31% in the activation energy barrier of the PT in GC/Au(111). Furthermore, the energy differences between the TS and G*C* tautomer are significantly decreased, favoring the enol and imino forms. Although the occurrence of spontaneous point mutation due to the tautomerism of DNA base pair continues to be a controversial issue in biochemistry, mainly because of the lack of experimental data for isolated base pairs, our findings are in line with a recent experimental study on the mutagenic effects of gold nanoparticles in the phenotype of *D. melanogaster*.³³

> DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04149 J. Phys. Chem. C 2015, 119, 15735-15741

Artigo II

The Journal of Physical Chemistry C

Most importantly, our computational study is closely related with recent experiments conducted by Li et al.,³⁴ which correlate mutagenicity and tautomerism in the anti-HIV nucleoside KP1212. Finally, due to the growing applications of gold nanoparticles in the human organism,⁵⁷ including via cosmetics,⁵⁸ we stress that the role of these supposed inert nanomaterials deserve further investigation before becoming widespread as alternative medical applications.

ASSOCIATED CONTENT

S Supporting Information

Calculated average intermolecular distances, binding energies, Bader charges, and work functions for the GC pair adsorbed on distinct sites of Au(111), as well results obtained without vdw corrections for the electrostatic potential, PDOS, and kinetics of the SDPT of GC/Au(111). The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04149.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*(R.R.) E-mail: rivelino@ufba.br. Tel: +55 71 3283-6640. Fax: +55 71 3283-6606.

*(C.M.C.d.C.) E-mail: caio@ufba.br. Tel: +55 71 3283-6640. Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge financial support by the Swedish Research Council (VR) through Swedish Research Links Project 348-2014-4249. G.K.G. gratefully acknowledges support by the Linköping Linnaeus Initiative for Novel Functionalized Materials (LiLi-NFM, VR) as well as by the Swedish Foundation for Strategic Research (SSF) Synergy Grant #RMA11-0029 on Functional Carbides and Advanced Surface Engineering (FUNCASE). R.R., C.M.C.d.C., and F.d.B.M. acknowledge Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) for the financial support. R.R.Q.F. acknowledges the financial support by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

REFERENCES

(1) Sowerby, S. J.; Heckl, W. M. The Role of Self Assembled Purine and Pyrimidine Bases in the Emergence of Life. Origins Life Evol. Biosphere 1998, 28, 283-310.

(2) Sowerby, S. J.; Cohn, C. A.; Heckl, W. M.; Holm, N. G. Differential Adsorption of Nucleic Acid Bases: Relevance to the Origin of Life. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2001, 98, 820–822.

(3) Ohtomo, Y.; Kakegawa, T.; Ishida, A.; Nagase, T.; Rosing, M. T. Evidence for Biogenic Graphite in Early Archaean Isua Metasedimentary Rocks. *Nature Geosci.* 2014, 7, 25–28.

(4) Somorjai, G. A. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis; John Wiley & Sons: New York, 1994.

(5) Aradhya, S. V.; Frei, M.; Hybertsen, M. S.; Venkataraman, L. Van der Waals Interactions at Metal/Organic Interfaces at the Single-Molecule Level. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 872–876.

(6) Shao, K.; Singha, S.; Clemente-Casares, X.; Tsai, S.; Yang, Y.; Santamaria, P. Nanoparticle-Based Immunotherapy for Cancer. ACS Nano 2015, 9, 16–30.

(7) Sykes, E. A.; Chen, J.; Zheng, G.; Chan, W. C. W. Investigating the Impact of Nanoparticle Size on Active and Passive Tumor Targeting Efficiency. ACS Nano 2014, 8, 5696–5706. (8) Chithrani, B. D.; Chan, W. C. W. Elucidating the Mechanism of Cellular Uptake and Removal of Protein-Coated Gold Nanoparticles of Different Sizes and Shapes. *Nano Lett.* 2007, 7, 1542–1550.

(9) Sun, W.; Ferretti, A.; Varsano, D.; Brancolini, G.; Corni, S.; Di Felice, R. Charge Transfer Rates at a Bio-Inorganic Interface. J. Phys. Chem. C 2014, 118, 18820-18828.

(10) Kosenkov, D.; Kholod, Y.; Gorb, L.; Shishkin, O.; Hovorun, D. M.; Mons, M.; Leszczynski, J. Ab Initio Kinetic Simulation of Gas-Phase Experiments: Tautomerization of Cytosine and Guanine. J. Phys. Chem. B 2009, 113, 6140–6150.

(11) Zelený, T.; Ruckenbauer, M.; Aquino, A. J.; Müller, T.; Lankaš, F.; Dršata, T.; Hase, W. L.; Nachtigallova, D.; Lischka, H. Strikingly Different Effects of Hydrogen Bonding on the Photodynamics of Individual Nucleobases in DNA: Comparison of Guanine and Cytosine. J. Am. Chem. Soc. **2012**, 134, 13662–13669.

(12) Colominas, C.; Luque, F. J.; Orozco, M. Tautomerism and Protonation of Guanine and Cytosine. Implications in the Formation of Hydrogen-Bonded Complexes. J. Am. Chem. Soc. **1996**, 118, 6811– 6821.

(13) Villani, G. Coupling between Hydrogen Atoms Transfer and Stacking Interaction in Adenine-Thymine/Guanine-Cytosine Complexes: A Theoretical Study. J. Phys. Chem. B 2014, 118, 5439–5452. (14) Gorb, L.; Podolyan, Y.; Dziekonski, P.; Sokalski, W. A.; Leszczynski, J. Double-Proton Transfer in Adenine-Thymine and Guanine-Cytosine Base Pairs. A Post-Hartree-Fock ab Initio Study. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 10119–10129.

(15) Maleki, A.; Alavi, S.; Najafi, B. Molecular Dynamics Simulation Study of Adsorption and Patterning of DNA Bases on the Au(111) Surface. J. Phys. Chem. C 2011, 115, 22484–22494.

(16) Otero, R.; Schöck, M.; Molina, L. M.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Hammer, B.; Besenbacher, F. Guanine Quartet Networks Stabilized by Cooperative Hydrogen Bonds. Angew. Chem., Int. Ed. 2005, 44, 2270-2275.

(17) Koch, N., Ueno, N., Wee, A. T. S., Eds. *The Molecule-Metal Interface*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2013.
(18) Karan, S.; Wang, Y.; Robles, R.; Lorente, N.; Berndt, R.; Surface-

(18) Karan, S.; Wang, Y.; Robles, R.; Lorente, N.; Berndt, R.; Surface-Supported Supramolecular. Pentamers. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 14004–14007.

(19) Otero, R.; Lukas, M.; Kelly, R. E. A.; Xu, W.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Kantorovich, L. N.; Besenbacher, F. Elementary Structural Motifs in a Random Network of Cytosine Adsorbed on a Gold(111). Surf. Sci. 2008, 319, 312–315.

(20) Kelly, R. E. A; Xu, W; Lukas, M.; Otero, R.; Mura, M.; Lee, Y.-J.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Kantorovich, L. N.; Besenbacher, F. An Investigation into the Interactions between Self-Assembled Adenine Molecules and a Au(111) Surface. Small 2008, 4, 1494-1500.

(21) Xu, W.; Wang, J.; Jacobsen, M. F.; Mura, M.; Yu, M.; Kelly, R. E. A.; Meng, Q.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Linderoth, T. R.; et al. Supramolecular Porous Network Formed by Molecular Recognition between Chemically Modified Nucleobases Guanine and Cytosine. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, 49, 9373–9377.

(22) Smerieri, M.; Vattuone, L.; Costa, D.; Tielens, F.; Savio, L. Self-Assembly of (S)-Glutamic Acid on Ag(100): A Combined LT-STM and Ab Initio Investigation. *Langmuir* 2010, 26, 7208–7215.

(23) Wang, Z.; Sun, N.; He, Y.; Liu, Y.; Li, J. DNA Assembled Gold Nanoparticles Polymeric Network Blocks Modular Highly Sensitive Electrochemical Biosensors for Protein Kinase Activity Analysis and Inhibition. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 6153–6159.

(24) Griffin, B. E.; Structure of DNA and its Relationship to Carcinogenesis. In Introduction to the Cellular and Molecular Biology of Cancer, 3rd ed.; Franks, L. M., Teich, N. M., Eds.; Oxford University Press: Oxford, U.K., 1997; pp 92–105. (25) Kong, H.; Sun, Q.; Wang, L.; Tan, Q.; Zhang, C.; Sheng, K.; Xu,

(25) Kong, H.; Sun, Q.; Wang, L.; Tan, Q.; Zhang, C.; Sheng, K.; Xu, W. Atomic-Scale Investigation on the Facilitation and Inhibition of Guanine Tautomerization at Au(111) Surface. ACS Nano 2014, 8, 1804–1808.

(26) Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561.

> DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04149 J. Phys. Chem. C 2015, 119, 15735-15741

The Journal of Physical Chemistry C

(27) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.

(28) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.

(29) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865. (20) Views J. Parekar, D. P. Viekelika, A. Vies, J. Wiesh, Director, S. J. Parekar, J. P. Stark, J. K. Stark, J. P. Stark, J. Stark, J.

(30) Klimeš, J.; Bowler, D. R.; Michaelides, A. Van der Waals Density Functionals Applied to Solids. *Phys. Rev. B* 2011, 83, 195131.
(31) Löwdin, P.-O. Proton Tunneling in DNA and Its Biological Implications. *Rev. Mod. Phys.* 1963, 35, 724–732.

(32) Tomasetti, C.; Vogelstein, B. Variation in Cancer Risk among Tissues Can Be Explained by the Number of Stem Cell Divisions. *Science* 2015, 347, 78–81.

(33) Vecchio, G.; Galeone, A.; Brunetti, V.; Maiorano, G.; Rizzello, L.; Sabella, S.; Cingolani, R.; Pompa, P. P. Mutagenic Effects of Gold Nanoparticles Induce Aberrant Phenotypes in *Drosophila melanogaster*. *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* **2012**, *8*, 1–7.

(34) Li, D.; Fedeles, B. I.; Singh, V.; Peng, C. S.; Silvestre, K. J.; Simi, A. K.; Simpson, J. H.; Tokmakoff, A.; Essigmann, J. M. Tautomerism Provides a Molecular Explanation for the Mutagenic Properties of the Anti-HIV Nucleoside 5-aza-5,6-dihydro-2'-deoxycytidine. *Proc. Natl.* Acad. Sci. U.S.A. 2014, 111, E3252–E3259.

(35) Jönsson, H.; Mills, G.; Jacobsen, K. W. In Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations; Berne, B. J., Ciccotti, G., Coker, D. F., Eds.; World Scientific: Singapore, 1998.

(36) González-García, N.; Pu, J.; González-Lafont, A.; Lluch, J. M.; Truhlar, D. G. Searching for Saddle Points by Using the Nudged Elastic Band Method: An Implementation for Gas-Phase Systems. J. *Chem. Theory Comput.* 2006, 2, 895–904.
(37) Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. A Climbing Image

(37) Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. A Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths. J. Chem. Phys. 2000, 113, 9901.

Energy Paths. J. Chem. Phys. 2000, 113, 9901. (38) Livshits, A. I.; Kantorovich, L. Guanine Assemblies on the Au(111) Surface: A Theoretical Study. J. Phys. Chem. C 2013, 117, 5684-5692.

(39) Tang, W.; Sanville, E.; Henkelman, G. A Grid-Based Bader Analysis Algorithm without Lattice Bias. J. Phys.: Condens. Matter 2009, 21, 084204.

(40) Sony, P.; Puschnig, P.; Nabok, D.; Ambrosch-Draxl, C. Importance of van der Waals Interaction for Organic Molecule-Metal Junctions: Adsorption of Thiophene on Cu(110) as a Prototype. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 176401. (41) Jacquemin, D.; Zúñiga, J.; Requena, A.; Céron-Carrasco, J. P.

(41) Jacquemin, D.; Zúñiga, J.; Requena, A.; Céron-Carrasco, J. P. Assessing the Importance of Proton Transfer Reactions in DNA. Acc. Chem. Res. 2014, 47, 2467–2474. (42) Xiao, S.; Wang, L.; Liu, Y.; Lin, X.; Liang, H. Theoretical

(42) Xiao, S.; Wang, L.; Liu, Y.; Lin, X.; Liang, H. Theoretical Investigation of the Proton Transfer Mechanism in Gguanine-Cytosine and Adenine-Thymine Base Pairs. J. Chem. Phys. 2012, 137, 195101.

and Adenine-Thymine Base Pairs. J. Chem. Phys. **2012**, 137, 195101. (43) Sauri, V.; Gobbo, J. P.; Serrano-Pérez, J. J.; Lundberg, M.; Coto, P. B.; Serrano-Andrés, L.; Borin, A. C.; Lindh, R.; Merchán, M.; Roca-Sanjuán, D. Proton/Hydrogen Transfer Mechanisms in the Guanine– Cytosine Base Pair: Photostability and Tautomerism. J. Chem. Theory Comput. **2013**, 9, 481–496.

(44) Pérez, A.; Tuckerman, M. E.; Hjalmarson, H. P.; von Lilienfeld, O. A. Enol Tautomers of Watson-Crick Base Pair Models Are Metastable Because of Nuclear Quantum Effects. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 11510–11515.

(45) Kwon, O.-H.; Zewail, A. H. Double Proton Transfer Dynamics of Model DNA Base Pairs in the Condensed Phase. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **200**7, *104*, 8703–8708.

(46) Alonso, J. L.; Vaquero, V.; Peña, I.; López, J. C.; Mata, S.; Caminati, W. All Five Forms of Cytosine Revealed in the Gas Phase. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 1–5.

(47) Takeuchi, S.; Tahara, T. The Answer to Concerted versus Step-Wise Controversy for the Double Proton Transfer Mechanism of 7-Azaindole Dimer in Solution. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2007, 104, 5285–5290. (48) Bucher, D. B.; Schlueter, A.; Carell, T.; Zinth, W. Watson-Crick Base Pairing Controls Excited-State Decay in Natural DNA. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 11366–11369.

(49) Brovarets, O. O.; Hovorun, D. M. Why the Tautomerization of the G-C Watson-Crick Base Pair via the DPT Does Not Cause Point Mutations during DNA Replication? QM and QTAIM Comprehensive Analysis. J. Biomol. Struct. Dyn. 2014, 32, 1474–1499.

(50) Florian, J.; Hrouda, V.; Hobza, P. Proton Transfer in the Adenine-Thymine Base Pair. J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 1457–1460. (51) Florián, J.; Leszczyński, J. Spontaneous DNA Mutations Induced by Proton Transfer in the Guanine-Cytosine Base Pairs: An Energetic Perspective. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 3010–3017.

(52) Fujikawa, Y.; Kawanishi, M.; Kuraoka, I.; Yagi, T. Frequencies of Mutagenic Translesion DNA Synthesis over Cisplatin-Guanine Intra-Strand Crosslinks in lacZ Plasmids Propagated in Human Cells. *Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen* 2014, 770, 23–28.
(53) Chen, H.-Y.; Kao, C.-L.; Hsu, S. C. N. Proton Transfer in

(53) Chen, H.-Y.; Kao, C.-L.; Hsu, S. C. N. Proton Transfer in Guanine-Cytosine Radical Anion Embedded in B-Form DNA. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 15930–15938.
(54) Bera, P. P.; Schaefer, H. F., III (G-H)●-C and G-(C-H)●

(54) Bera, P. P.; Schaefer, H. F., III (G-H) ← C and G-(C-H) ← Radicals Derived from the Guanine-Cytosine Base Pair Cause DNA Subunit Lesions. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2005, 102, 6698-6703. (55) Cerón-Carrasco, J. P.; Jacquemin, D. Electric Field Induced DNA Damage: An Open Door for Selective Mutations. Chem. Commun. 2013, 49, 7578-7580.

(56) Yamamura, M.; Ichino, T.; Yoshioka, Y. A B3LYP Study on Repair of Guanyl and 8-Oxoguanyl Radical by Simultaneous Protonand Electron-Transfer Reaction. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2011, 84, 181– 190.

(57) Mironava, T.; Hadjiargyrou, M.; Simon, M.; Rafailovich, M. H. Gold Nanoparticles Cellular Toxicity and Recovery: Adipose Derived Stromal Cells. Nanotoxicology 2014, 8, 189–201. (58) Kim, J.-H.; Hong, C.-O.; Koo, Y.-C.; Choi, H.-D.; Lee, K.-W.

(58) Kim, J.-H.; Hong, C.-O.; Koo, Y.-C.; Choi, H.-D.; Lee, K.-W. Anti-Glycation Effect of Gold Nanoparticles on Collagen. *Biol. Pharm. Bull.* 2012, 35, 260–264.

> DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04149 J. Phys. Chem. C 2015, 119, 15735-15741

15741

Article

IOP Publishing

J. Phys.: Condens. Matter 27 (2015) 485306 (8pp)

Journal of Physics: Condensed Matter doi:10.1088/0953-8984/27/48/485306

Spin-orbit-induced gap modification in buckled honeycomb XBi and XBi₃ (X = B, AI, Ga, and In) sheets

R R Q Freitas^{1,2}, F de Brito Mota¹, R Rivelino¹, C M C de Castilho^{1,3}, A Kakanakova-Georgieva² and G K Gueorguiev²

¹ Grupo de Física de Superfícies e Materiais, Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário da Federação, 40170-115 Salvador, Bahia, Brazil

 $^2\,$ Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM), Linköping University, 581 83 Linköping, Sweden

³ Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente (CIENAM) INCT-E&A, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brazil

E-mail: gekos@ifm.liu.se and caio@ufba.br

Received 21 July 2015, revised 17 September 2015 Accepted for publication 21 September 2015 Published 16 November 2015



Abstract

The band structure and stability of XBi and XBi₃ (X = B, Al, Ga, and In) single sheets are predicted using first-principles calculations. It is demonstrated that the band gap values of these new classes of two-dimensional (2D) materials depend on both the spin-orbit coupling (SOC) and type of group-III elements in these hetero-sheets. Thus, topological properties can be achieved, allowing for viable applications based on coherent spin transport at room temperature. The spin-orbit effects are proved to be essential to explain the tunability by group-III atoms. A clear effect of including SOC in the calculations is lifting the spin degeneracy of the bands at the Γ point of the Brillouin zone. The nature of the band gaps, direct or indirect, is also tuned by SOC, and by the appropriate X element involved. It is observed that, in the case of XBi single sheets, band inversions naturally occur for GaBi and InBi, which exhibit band gap values around 172 meV. This indicates that these 2D materials are potential candidates for topological insulators. On the contrary, a similar type of band inversion, as obtained for the XBi, was not observed in the XBi₃ band structure. In general, the calculations, taking into account SOC, reveal that some of these buckled sheets exhibit sizable gaps, making them suitable for applications in room-temperature spintronic devices.

Keywords: bismuth, 2D materials, topological insulators, DFT, spin-orbit coupling

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Intense research in two-dimensional (2D) semiconductor materials has been conducted as prospective graphene alternatives [1–5]. It expands into the group-III nitrides involving the most recognizable example at present, the 2D hexagonal BN [6–8], but also hexagonal AlN [9–12], and hexagonal GaN [13]. It is to be noted that group-III nitrides are valuable semiconducting materials in their bulk wurtzite crystal structure, which alternates hexagonal lattice planes composed

of tetrahedral-coordinated Al (Ga, In) and N atoms, stacked along the *c*-axis. These materials have been developed by the use of metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) for implementation in widely spread bright and energy-saving white light-emitting sources [14].

In the same category of 2D materials, the group-III bismuthides are largely unexplored systems. Indeed, there is a lack of experimental data concerning binary compounds such as AlBi, GaBi, and InBi. The properties of these materials have been predicted by density functional theory (DFT)

J. Phys.: Condens. Matter 27 (2015) 485306

calculations of their band and crystalline structure [15]. More recently, the properties of BBi, AlBi, GaBi, InBi, and TlBi, have been also investigated within the framework of the DFT [16–17]. Moreover, it has successfully been obtained thin films of crystalline InBi by molecular beam epitaxy [18]. On the other hand, the overall bismuth chemistry (characterized by its low toxicity) and metallurgy is relatively well known, mainly as a result of Bi application as lead replacement in brass alloys [19] and due to the Bi-alloys low-melting points for special solders [20]. Best known and applied in bearings technology is the Al-Bi metallic alloy system [21]. Some Al-Bi-M (M = Cu, Si, Sn) ternary alloys [22] have also been reported.

An essential factor favoring the research exploration into Bi-containing materials is the availability of Bi-precursors for various deposition techniques, including MOCVD, as employed for depositing bismuth selenides [23], and atomic layer deposition (ALD), as employed for depositing bismuth titanate thin films [24]. While bismuth selenides and tellurides are semiconductors and thermoelectric materials, bismuth titanate, vanadate and other oxides belong to a class of layered perovskite materials, with applications as ferroelectric compounds in electronics and optics [24]. Exfoliated flakes of Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Bi₄Br₄ are presently associated with the search of quantum spin Hall insulators [25].

The 2D hexagonal equivalents of group-III bismuthides are currently an emerging topic [26] in the field of low dimensional materials. First-principles electronic structure calculations predict them to be topological insulators with large enough band gap (~560 meV) for room temperature applications. In this work, we comparatively investigate two classes of hexagonal group-III bismuthides with stoichiometry of XBi and XBi₃ (X = B, Al, Ga and In). The latter was inspired by recent DFT calculations, emphasizing the interest in the stability and synthesizability of novel 2D hexagonal sheets with a composition XY_3 (X = B, C, N, Al, P and Y = Si, C) [27–29]. The equilibrium structure of such sheets can be buckled, as in the cases of NSi₃ and PSi₃, while other XSi₃ (X = B, C, Al) are flat [27]. The versatility of XY₃ structures (from buckled at different degrees to completely flat) is complemented by the diversity of their electronic properties. For example, similarly to graphene and silicene, the CSi3 sheet is predicted to be a zero-band gap semi-metal, while other 2D sheets, such as AlSi3 and PSi3, are narrow-band gap semiconductors [27]. These findings make such sheets attractive materials for the emerging 2D materials for nanoelectronics.

By employing DFT calculations, we assess the stoichiometric and geometrical compatibility for the equilibrium structures of hexagonal XBi and XBi₃ sheets. The dynamical stability was evaluated by calculating the phonons spectra as well as the energetic stability for all the studied systems. We also focus on the electronic properties of XBi and XBi₃ exploring the spin-orbit effects on their band structure. This paper is structured as follows: after a description of the calculation methods in section 2, the results and discussions for XBi and XBi₃ 2D sheets are presented in section 3, while the summary and conclusions represent the content of section 4.

R R Q Freitas et a

2. Computational details

The approaches adopted for all calculations relevant to this work are based on DFT, within its generalized gradient approximation (GGA), as implemented in the VASP code [30]. We employ the Perdew–Burke–Ernzerhof [31] approximation in order to describe the exchange-correlation potentials with the projector augmented wave (PAW) method [32] to describe the electron-ion interaction. As B is a heavy atom, the spin-orbit coupling (SOC) is explicitly taken into account in the band structure calculations, by performing fully noncollinear magnetic structure calculations [33] after obtaining the nonmagnetic ground state of the systems.

The hexagonal sheets of XBi and XBi₃ (X = B, Al, Ga and In) were modelled by employing an hexagonal unit cell containing two and eight atoms, respectively, while the length of the c vector was set to 20 Å, so that successive monolayers do not interact along the direction of the ${\bf c}$ vector. The energy cut-off was set to 700 eV and the adopted k-mesh was $25 \times 25 \times 1$, and $16 \times 16 \times 1$ for the XBi and XBi₃, respectively. For the structural relaxations of the geometric configurations considered, their constituent atoms were allowed to relax until the forces acting on each atom decrease below the value of 0.01 eV Å⁻¹. The total energy convergence criterion, in both cases, was set to be 10^{-5} eV. As a complement necessary for assessing the dynamic stability of relaxed XBi and XBi₃ sheets, their phonon spectra were obtained by employing the Density Functional Perturbation Theory (DFPT) method as implemented in the VASP combined with the Phonopy code [34].

Within the adopted scheme, the cohesive energies associated to these 2D systems were also calculated. Cohesive energy per atom ($E_{coh/at}$) is defined as follows:

$$E_{\rm coh/at} = -\frac{1}{N}(E_{\rm AB} - n_{\rm A}E_{\rm A} - n_{\rm B}E_{\rm B})$$
(1)

In equation (1), E_A and E_B are the total energies of the free atoms, E_{AB} is the total energy per unit cell of the compound AB, with n_A and n_B being the corresponding numbers of atoms of each element A and B per unit cell and N is the total number of atoms. In the case of hexagonal sheets of XBi, $n_A = n_B = 1$, while in the case of hexagonal sheets of XBi₃, $n_B = 3n_A$.

3. Results and discussion

3.1. Structure and dynamic stability of the XBi and XBi₃ sheets

We have obtained, after full relaxation, two equilibrium geometries with a distinct buckling parameter, Δ , graphically defined in figure 1(a), as displayed in figure 1(b), in accordance with ref. [26]. First, we discuss the structural properties of the hexagonal sheets of XBi (X = B, Al, Ga, and In), as shown in figure 1(a). With the exception of BBi, all the other structures can be classified as low buckled (LB) or high buckled (HB) [35], with, in our systems, the HBs being slightly more favorable than the LB ones. Additionally, we have calculated the phonon spectra of all the XBi sheets. Only the LB systems are



Figure 1. (a) Top and side views of the LB equilibrium structure of the GaBi sheet ($\Delta = 0.79$ Å); (b) Variation of the total energy with respect to the lattice constant for the XBi(X = B, Al, Ga, In) sheets; (c) Phonon spectra corresponding to the LB GaBi sheet; and (d) Phonon spectra for the HB GaBi sheet.

dynamically stable, as shown in figure 1(c) for the GaBi. On the contrary, the HB structures present imaginary frequencies, as shown in figure 1(d) also for the GaBi. In this context, our results indicate that all four hexagonal sheets of BBi, AlBi, GaBi, and InBi represent LB systems.

The structural parameters of the LB equilibrium structures of all XBi sheets are listed in table 1, with their lattice parameters varying in the range of 3.89–4.80 Å. In terms of both lattice constants and buckling parameters, our results are in excellent agreement with those obtained for the same systems, at a similar level of theory [26]. Also in table 1, for comparative purposes and to put the XBi sheets in an appropriate context, the structural parameters of graphene, silicene and h-BN, calculated at the same level of theory, are also listed. At equilibrium, the buckling parameter Δ varies in the range 0.51–0.85 Å. These values of the buckling parameter fall in the range of values obtained for other 2D sheets [36].

As expected, the lattice constant (a) and the buckling parameter (Δ), gradually increase with the atomic number/ atomic size of the group-III element involved. The values vary from a = 3.89 Å (BBi) to a = 4.80 Å (InBi), and $\Delta = 0.51$ Å (BBi) to $\Delta = 0.85$ Å (InBi). Our results demonstrate that, in terms of structure, the LB sheets of BBi, AlBi, GaBi, and InBi are quite similar among them. This makes them compatible systems, from a point of view of hetero-structures, as well as possible layered materials and assemblies built upon different 2D templates [37].

Table 1 also lists the cohesive energies per atom ($E_{coh/atom}$) of all hexagonal sheets of XBi. As expected, cohesive energies of the LB XBi sheets (3.25–2.15 eV) are lower than the ones calculated at the same level of theory for graphene (7.83 eV), and h-BN (7.12 eV). However, they are comparable to the cohesive energy of silicene (3.98 eV). As in the case of silicene, a possible way of assisting the synthesis of stable XBi sheets would be its growth upon an appropriate substrate [38–39].

In the following, we discuss the structural properties of the hexagonal sheets of XBi₃ (X = B, Al, Ga, and In). Due to their more complex eight-atom unit cells, the XBi₃ sheets are characterized by lattice parameters in the range of 8.17–9.12 Å (table 1). The equilibrium structure for the case of GaBi₃ is displayed in figure 2(a). At equilibrium, the XBi₃ sheets can be structurally represented as two inter-penetrating sublattices, consisting of atoms X and Bi, respectively, and described by the respective buckling parameters Δ_1 and Δ_2 , each one associated with the sublattices as shown in the bottom of figure 2(a). For these two buckling parameters, Δ_1 and Δ_2 , a trend similar to the one discussed above for the sheets of XBi is also observed. However, the increase in their value with the atomic number/ atomic size of the group-III element involved is less pronounced.

R R Q Freitas et al

J. Phys.: Condens. Matter 27 (2015) 485306	5	
--	---	--

Table 1. Calculated structural parameters (in Å), cohesive energies per atom (in eV), and energy gaps (in meV) for the XBi and XBi ₃
(X = B, Al, Ga, In) relaxed sheets. Results for graphene, silicene and h-BN are provided at the same level of calculations for comparison.

2D system	Buckling type	a	$\Delta \text{ or } \Delta_1; \Delta_2$	d _{X-Bi}	d _{Bi-Bi}	E _{coh/at}	Eg	Eg-SOC
Graphene	Planar	2.46	_	_	_	7.83	_	_
Silicene	LB	3.87	0.45	_	_	3.98	_	_
h-BN	Planar	2.51	_	_	_	7.12	4 680 ^b	_
BBi	LB	3.89	0.51	2.30	_	3.25	511 ^b	479 ^c
		3.891 ^a	0.51 ^a					
AlBi	LB	4.53	0.77	2.73	_	2.56	751 ^b	335 ^c
		4.523 ^a						
GaBi	LB	4.52	0.79	2.73	_	2.31	107 ^b	169 ^c
		4.521 ^a						
InBi	LB	4.80	0.85	2.90	_	2.15	169 ^b	175 ^c
		4.805 ^a	0.85 ^a					
BBi ₃	Buckled	8.17	0.69; 1.84	2.33	3.06	2.80	5°	526 ^c
AlBi ₃	Buckled	8.83	0.48; 1.85	2.77	3.04	2.45	80 ^c	263 ^b
GaBi ₃	Buckled	8.82	0.56; 1.86	2.77	3.03	2.33	81 ^c	286 ^c
InBi ₃	Buckled	9.12	0.58; 1.88	2.96	3.03	1.89	169 ^b	244 ^b

^a Results as obtained in Ref. [26].

^b Direct band gap.

c Indirect band gap



Figure 2. (a) Top and side views of the equilibrium structure of the GaBi₃ sheet ($\Delta_1 = 0.56$ Å, $\Delta_2 = 1.86$ Å); (b) Phonon spectra corresponding to the GaBi3 sheet. The Fermi level was set to zero energy

Another finding in this computational study is that the sublattice corresponding to the group-III elements is significantly less buckled ($\Delta_1 = 0.48-0.69$ Å) than the sublattice consisting of Bi atoms ($\Delta_2 = 1.84 - 1.88$ Å), which apparently plays a role of a 'framing' sublattice of the XBi3 sheets. This behavior is similar to the one observed for the cases NSi₃ and PSi₃ [27-29].

The phonon spectra of all equilibrium structures of the XBi3 systems were also calculated. Figure 2(b) displays the phonon spectrum of GaBi3, as an example illustrating the absence of any negative frequencies of significant intensity. This confirms that all the XBi3 sheets are dynamically stable. We emphasize that these findings are similar to those previously obtained for HB lead and tin layers [40].

Table 1 also lists the structural parameters, as well as the X-Bi and the Bi-Bi bond lengths, corresponding to the equilibrium structures of all XBi3 sheets. In terms of buckling, the XBi3 sheets exhibit a similar behavior (albeit more buckled) when compared to the buckling of the XBi sheets. Still, the fully relaxed structures of the BBi3, AlBi3, GaBi3 and InBi3 sheets remain of the LB type.

The cohesive energy calculated for the XBi3 (table 1) indicates that the sheets of BBi3, AlBi3 and InBi3 exhibit similar energetic stability, albeit with a slightly lower $E_{\rm coh/at}$, in comparison to the corresponding sheets of BBi, AlBi, and InBi. This is especially pronounced in the case of B and In. BBi and BBi3 exhibit cohesive energies of 3.25 and 2.80 eV, respectively, whereas InBi and InBi3 exhibit cohesive energies of 2.15 and 1.89 eV, respectively. On the other hand, when comparing the XBi3 with XBi sheets containing the III-elements with intermediate atomic numbers, i. e., X = AI and Ga, we found that they exhibit much closer cohesive energies (see table 1). The slightly less favorable energetic behavior of XBi3, as compared to XBi (with exception of the GaBi), may be attributable to different bonding arrangements, due to the



Figure 3. Partial densities of states and band structures obtained without spin-orbit coupling (SO), and with SO for the XBi sheets: (a) BBi, (b) AlBi, (c) GaBi, and (d) InBi. The Fermi level was set to zero energy.

5

different composition of XBi₃ and XBi, as well as to the presence of homo-nuclear Bi-Bi bonds in XBi₃. different, leading to a tunable band gap opening, instead of forming gapless systems.

3.2. Electronic structure and topological properties of the XBi and XBi₃ sheets

The partial densities of states (PDOS) and corresponding band structures, calculated without spin-orbit coupling (SOC) and with SOC, for the equilibrium structures of all considered sheets of XBi and XBi₃ (X = B, Al, Ga, and In), are displayed in figures 3 and 4, respectively. Quantitative differences among the systems arise from the contributions of the *p* states of Bi and X atoms to the PDOS near the Fermi level. Although these systems are structurally similar to silicene and germanee [35–41], the electronic structures are significantly The corresponding band gaps, obtained without and with SOC, are listed in table 1. As can be seen from figures 3(a)–(d), within the XBi class before including SOC in the calculations, the band structures of the distinct compounds appear qualitatively similar, exhibiting parabolic bands at the Γ point, although the band gap varies from 100 up to 750 meV. Additionally, these XBi systems exhibit direct band gaps, at the Γ point in the cases for Al to In and at the K point for B. Similarly, the Bi-containing topological insulators Bi₂Te₃ and Bi₂Te₂Se have recently been obtained as direct-gap semiconductors [42], when SOC is not taken into account. However, by including SOC, these materials exhibit directive applicability



R R Q Freitas et al



Figure 4. Partial densities of states and band structures obtained without SO and with SO for the XBi₃ sheets: (a) BBi₃, (b) AlBi₃, (c) GaBi₃, and (d) InBi₃. The Fermi level was set to zero energy.

connecting thermoelectric performance and topological insulating properties.

In the sense of investigating and classifying possible topological insulating characteristics of the XBi and XBi₃ sheets, we have also considered the inclusion of SOC into the electronic structure calculations. Chuang and collaborators [26] have previously observed topological insulating properties only for the XBi family. We have analyzed the s-orbitals projection in the wave function in the band structures for all these systems. In the case of XBi sheets, the observed band inversion could be qualitatively employed to classify their topological insulating nature. As a typical example of 2D topological insulator, in figure 5(a), we display the band structure of GaBi, without and with SOC, where it is demonstrated that the contribution of the s-orbitals moves from the bottom of the conduction band to higher energies. For the buckled equilibrium XBi structures, the band inversion was observed only in the GaBi and InBi hetero-sheets. On the other hand, a similar band inversion was not observed in the XBi₃ compounds, since there is no contribution of s-orbitals at the bottom of their respective conduction bands. In figure 5(b), we illustrate the case of GaBi₃, although this behavior arises for all XBi₃ sheets. Further insight can be obtained from the band inversion strength, which is defined as the direct band gap at the Γ point, being positive when the band is inverted and negative otherwise [26]. As displayed in figure 6, only GaBi and InBi



Figure 5. Band structure without and with SO coupling for (a) GaBi and (b) GaBi₃. The size of the red circles is proportional to the contributions of the s-orbitals to the wave functions.

present positive values for this quantity. We noticed that the same analysis can not be applied to the XBi_3 sheets since they do not present band inversion at the Γ point.

We have also noticed first that the band structures of XBi appear modified by spin-orbit effects and, especially, the band degeneracy is broken at the Γ point. Nonetheless, the calculated band structures with SOC continue to exhibit comparatively parabolic band edges. Now, we find the band gaps to be indirect and varying from 170 up to 480 meV. More interestingly, we have observed a small reduction (~6%) in the band gap of BBi and a strong reduction (~55%) in the band gap of AlBi. Conversely, we have observed a large increase (~37%) in the band gap of GaBi and a small increase (3%) in the band gap of InBi. We also emphasize that one of the effects of including SOC in the calculations is also lifting the spin degeneracy [43] of the calculated bands for the XBi systems, as shown in figure 3. Based on the electronic structure, the changes produced by SOC effects make the XBi sheets potential candidates to be exploited as topologically insulating 2D materials.

In turn, when the electronic properties of the XBi₃ sheets are calculated without considering SOC, most of them appear as narrow-band-gap semiconductors. For example, BBi₃, AlBi₃, and GaBi₃ exhibit very small band gaps of less than 80 meV, while the InBi₃ sheet opens a small band gap of 169 meV (see table 1 and figure 4). With the exception of BBi₃, the XBi₃ sheets exhibit band degeneracies at the Γ point with comparatively parabolic bands, as in the case of XBi. We also noticed that the XBi₃ sheets only exhibit an indirect band gaps in the cases of X = B, Al and Ga. By including SOC into the calculations, in



Figure 6. Band inversion strength at the Γ point for the XBi sheets.

general larger band gaps of the XBi₃ sheets are obtained; i.e. 526, 263, 286, and 244 meV for the BBi₃, AlBi₃, GaBi₃, and InBi₃, respectively. In addition, the inclusion of SOC removes the band degeneracies at the Γ point, with the exception of BBi, which as already pointed out, does not exhibit this degeneracy. This may be the reason for the enormous increase on the band gap in the case of BBi upon SOC inclusion. Another peculiarity of BBi is that it presents the higher value for the Δ_1 buckling parameter, breaking the planarity of the B-Bi bonds. The nature of the band gap, direct or indirect, is not affected by inclusion of SOC, with the exception of AlBi₃, which becomes now an indirect-gap semiconductor.

J. Phys.: Condens. Matter 27 (2015) 485306

4. Conclusions

From first-principles calculations, the sheets of XBi and XBi₃ emerge as two classes of energetically and dynamically stable 2D materials, consisting of group-III elements and bismuth. Similarly to the case of other 2D sheets, the considered XBi (X = B, Al, Ga, In) sheets exhibit low-buckled equilibrium geometries, while the XBi3 can be structurally represented as two interpenetrating sublattices, consisting of alternating X and Bi atoms. The dynamical stability, combined with the tunable electronic properties (by changing the X element involved) of the XBi and XBi3 sheets, renders them as being prospective candidates for applications in room-temperature spintronic devices

With respect to the electronic properties of these materials, the band structures are strongly affected by including SOC into the calculations. Without SOC, the band structures of the XBi and XBi3 hetero-sheets are qualitatively similar, exhibiting bulk gaps in the 100-750 meV range for XBi and 5-170 meV range for XBi₃. The inclusion of SOC into the calculations keeps a similarity among the band structures by changing the X element, although it leads to a band degeneracy breaking at the Γ point for most of the considered cases, and a large band gap opening for the XBi3 sheets.

In all the cases of XBi, SOC changes the band gaps from direct to indirect, varying from 170 up to 480 meV, with a small reduction in the case of BBi and a strong one in the case of AlBi. Nonetheless, there is a large increase in the band gaps of GaBi and a small one in the case of InBi. Additionally, SOC causes the lifting in the spin degeneracy of the calculated bands for the XBi sheets. The band inversion calculated for the GaBi and InBi sheets indicates that they naturally represent 2D topological insulating phases. Since DFT is known to underestimate calculated band gaps, we stress that GaBi and InBi exhibit sizable gaps, in a range of 170-175 meV; i. e., sufficiently large for practical applications at room temperature.

For XBi3, our calculations without SOC show that most of them are small gap semiconductors. Inclusion of SOC into the calculations causes significant band gap openings to a range of 240 to 530 meV in these systems. In this case there is no band inversion as observed in the XBi compounds, since there is no contribution of s-orbitals at the bottom of their conduction bands. However, it is hoped that unusual properties can emerge from these structures, e.g. in electron transport applications in low dimensions, mainly due to the increase of electronic states near the conduction band.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge partial financial support for this work by the Swedish Research Council (VR) through Swedish Research links project 348-2014-4249. G K G and A K G gratefully acknowledge support by the Linköping Linnaeus Initiative for Novel Functionalized

Materials (LiLi-NFM, VR). G K G acknowledges support by the Swedish Foundation for Strategic Research (SSF) Synergy Grant #RMA11-0029 on Functional Carbides and Advanced Surface Engineering (FUNCASE). R R, C M C deC, and F deB M acknowledge ConselhoNacional de DesenvolvimentoCientífico e Tecnológico (CNPq) and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) for partial support. R R Q F acknowledges the support by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). We acknowledge the fruitful discussions with Dr S Cunha during the early stages of this work.

References

- Zhang S et al 2015 Angew. Chem. Int. 54 1
- [2] Rasche B et al 2013 Nat. Mater. 12 42
- Li Z et al 2015 Nat. Commun. 6 6321
- Zhang S et al 2015 Proc. Natl Acad. Sci. USA 112 2372
- Balendhran S et al 2015 Small 11 640
- [6] Azevedo S et al 2009 Eur. Phys. J. B 67 507
- [7] Pakdel A, Bando Y and Golberg D 2014 Chem. Soc. Rev. 43 934
- Fazzio A et al 2012 J. Phys.: Condens. Matter 24 075301 [8]
- [9] de Almeida Junior E F *et al* 2012 *Eur. Phys. J.* B 85 48
 10] Tsipas P *et al* 2013 *Appl. Phys. Lett.* 103 251605
- [11] Valedbagi S, Fathalian A and Elahi S M 2013 Opt. Commun. 309 15:
- [12] Le M-Q 2014 J. Comput. Theor. Nanosci. 11 1458
- [13] Li H et al 2010 J. Phys. Chem. C 114 11390
- [14] Nakamura S. 2015 Rev. Mod. Phys. 87 1139
- [15] Janotti A, Wei S-H and Zhang S B 2002 Phys. Rev. B 65 115203
- [16] Ferhat M and Zaoui A 2006 Appl. Phys. Lett. 88 161902 [17] Ferhat M and Zaoui A 2006 Phys. Rev. B 73 115107
- [18] Keen B et al 2014 J. Electron. Mater. 43 914
- [19] La Fontaine A and Keast V J 2006 Mater. Charact. 57 424
- [20] Witkin D 2012 J. Electron. Mater. 41 190
- [21] Uenishi K, Yong K H and Kobayashi K F 1996 J. Mater. Sci. 31 3605
- [22] Kaban I G and Hoyer W 2008 Phys. Rev. B 77 125426
- [23] Waters J et al 2003 J. Mater. Sci.: Mater. Electro. 14 599
- Vehkamäki M T et al 2006 Chem. Mater. 18 3883 [24]
- Zhou J-J et al 2014 Nano Lett. 14 4767 [25]

- [26] Chuang F-C et al 2014 Nano Lett. 14 2505
 [27] Ding Y and Wang Y 2013 J. Phys. Chem. C 117 18266
 [28] Luo X et al 2011 J. Am. Chem. Soc. 133 16285
- Ding Y and Wang Y 2014 J. Phys. Chem. C 118 4509
- Kresse G and Hafner J 1993 Phys. Rev. B 47 558 [30]
- Kresse G and Furthmüller J 1996 Phys. Rev. B 54 11169 [31] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 Phys. Rev. Lett. 77 3865
- [32] Kresse G and Joubert D 1999 Phys. Rev. B 59 1758
- [33] Hobbs D et al 2000 Phys. Rev. B 62 11156
- [34] Togo A, Oba F and Tanaka I 2008 Phys. Rev. B 78 134106
- Cahangirov S et al 2009 Phys. Rev. Lett. 102 236804 [35]
- [36] Sahin H et al 2009 Phys. Rev. B 80 155453 [37] Gao G et al 2012 Nano Lett. 12 3518
- [38] Lalmi B et al 2010 Appl. Phys. Lett. 97 223109 [39] Fleurence A et al 2012 Phys. Rev. Lett. 108 245501
- [40] Rivero P et al 2014 Phys. Rev. B 90 241408
 [41] Pan Y et al 2014 Small 10 2215
- [42] Shi H et al 2015 Phys. Rev. Appl. 3 014004
- [43] Ma D, Li Z and Yang Z 2012 Carbon 50 297

R R Q Freitas et al

THE JOURNAL OF Article PHYSICAL CHEMISTRY C pubs.acs.org/JPCC pubs.acs.org/JPCC

Topological Insulating Phases in Two-Dimensional Bismuth-Containing Single Layers Preserved by Hydrogenation

R. R. Q. Freitas,^{†,§,‡} R. Rivelino,^{*,†} F. de Brito Mota,^{§,†} and C. M. C. de Castilho^{*,§,||}

[†]Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, 40170-115 Salvador, Bahia, Brazil

[§]Grupo de Física de Superfícies e Materiais, Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário da Federação, 40170-115 Salvador, Bahia, Brazil

^{II}Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente (CIENAM) INCT-E&A, Universidade Federal da Bahia, 40170-280 Salvador, Bahia, Brazil

A. Kakanakova-Georgieva[‡] and G. K. Gueorguiev[‡]

[‡]Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM), Linköping University, 581 83 Linköping, Sweden

Supporting Information

ABSTRACT: Two-dimensional (2D) binary XBi compounds, where X belongs to group III elements (B, AI, Ga, and In), in a buckled honeycomb structure may originate sizable gap Z₂ topological insulators (TIs). These are characterized by exhibiting single band inversion at the Γ point as well as nontrivial edge states in their corresponding nanoribbons. By using first-principles calculations, we demonstrate that hydrogenation of XBi single layers leads to distinct and stable crystal structures, which can preserve their topological insulating properties. Moreover, hydrogenation opens a band gap in this new class of 2D Z₂ TIs, with distinct intensities, exhibiting an interesting electronic behavior for viable room-temperature applications of these 2D materials. The nature of the global band gap (direct or indirect) and topological insulating properties depend on the X element type and spatial configuration of the sheet, as well as the applied strain. Our results indicate that the geometric configuration can be crucial for



preserving totally the topological characteristics of the hydrogenated sheets. We identify sizable band inversions in the band structure for the relaxed hydrogenated GaBi and InBi in their chairlike configurations and for hydrogenated BBi and AlBi under strain. Based on these findings, hydrogenation gives rise to a flexible chemical tunability and can preserve the band topology of the pristine XBi phases.

The growing interest in layered materials for roomtemperature electronic applications has led to the consideration of novel two-dimensional (2D) systems.^{1,2} In this context, honeycomb homonuclear 2D sheets, such as graphene, i.e., silicene,³ germanene,^{4,5} and more recently stanene,⁶ all belonging to the carbon group, have been synthesized. Furthermore, in the nitrogen group, phosphorene, arsenene, and antimonene⁷⁻¹⁰ have been theoretically and experimentally considered, being obtained as semiconductors with a high hole mobility. In turn, a single layer of bismuth atoms has recently been found to possess a buckled configuration, exhibiting semiconducting properties with an indirect band gap of 500 meV.¹¹ This new hexagonal homonuclear 2D material, called bismuthene, may be a valuable low-dimensional thermoelectric material similar to bulk Bicontaining compounds such as Bi₂Te₃ and BiSb.^{11,12}

Indeed, Bi-containing materials have opened new perspectives mostly related to topological insulators (TIs).¹³⁻¹⁵ One of the main reasons for the quest for 2D semiconductors is their much better resistance, in contrast to that of semimetal graphene, to the unfavorable short channel effects at the scaling limit in field-effect transistors (FET).¹⁶ In this direction, Chuang et al.¹⁴ have reported XBi (X = B, Al, In, Ga, and Tl) bilayers, finding that GaBi, InBi, and TlBi exhibit a nontrivial band topology with Z_2 topological invariants, which is induced by spin–orbit coupling (SOC). Moreover, by functionalizing these XBi bilayers, they may become Z_2 inversion-asymmetric TIs,^{17–19} exhibiting topological invariant $Z_2 = 1$ and producing remarkable Rashba spin splitting, which can be useful for room-temperature electronic applications.

One of the most accessible ways of tuning the properties of these 2D materials is via hydrogenation processes.^{4,5} For example, it has been predicted that both silicene and

Received:August 15, 2015Revised:September 21, 2015Published:September 22, 2015

23599

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07961 J. Phys. Chem. C 2015, 119, 23599-23606

Article





Figure 1. Equilibrium structures of bismuthene and bismuthane: (a) top and side view of an optimized bismuthene sheet; (b) phonon spectrum of a bismuthene sheet; (c) band structure for bismuthene calculated without SOC (red lines) and with SOC (black lines). (d) Top and side views of the hydrogenated bismuthene (bismuthane) sheets in the top, chairlike, and boatlike configurations, respectively.

Table 1. Configuration, Structural Parameters (in Angstroms	, Energetics,	and Electronic	Properties (in Electronvolts)	for
Bismuthene, the Low Buckled (LB) XBi Sheets	, and for Thei	r Hydrogenat	ed Counterpar	ts ^a		

system	config.	buckling	а	Ь	Δ	$E_{\rm coh/at}$	$E_{\rm ads/H}$	$E_{\rm g}$	E_{g-SOC}
bismuthene	-	buckled	4.34	-	1.73	2.44	-	0.555 ^b	0.500 ^c
	top	planar	5.57	-	0.00	4.15	1.71	0.006 ^c	0.707 ^c
bismuthane	chairlike	planar	5.51	-	0.08	4.23	1.80	0.026 ^c	1.004 ^c
	boatlike	planar	5.52	9.56	0.10	4.21	2.62	0.036 ^c	0.984 ^c
BBi	-	LB	3.89	-	0.51	3.25	-	0.511 ^b	0.478 ^c
H-BBi	top	LB	4.16	-	0.14	5.54	2.29	1.900 ^c	1.538 ^c
	chairlike	LB	3.93	-	0.65	5.95	2.70	1.289 ^b	0.966 ^c
	boatlike	-	3.90	6.76	-	5.91	2.67	1.723 ^c	1.616 ^c
AlBi	-	LB	4.53	-	0.77	2.56	-	0.751 ^b	0.335°
H-AlBi	top	LB	4.71	-	0.91	4.59	2.03	0.622 ^b	0.181 ^c
	chairlike	LB	4.63	-	0.79	4.79	2.22	1.002 ^b	0.503 ^c
	boatlike	-	4.56	7.90	-	4.79	2.22	1.166 ^b	0.915 ^c
GaBi	-	LB	4.52	-	0.79	2.31	-	0.107 ^b	0.169 ^c
H-GaBi	top	LB	4.68	-	1.02	4.19	1.88	0.022 ^c	0.368°
	chairlike	LB	4.59	-	0.79	4.40	2.09	0.248 ^b	0.239 ^c
	boatlike	-	4.54	7.88	-	4.39	2.11	0.397 ^b	0.037 ^c
InBi	-	LB	4.80	-	0.85	2.15	-	0.169 ^b	0.175 ^c
H-InBi	top	LB	4.88	-	1.04	3.98	1.83	0.013 ^c	0.434 ^c
	chairlike	LB	4.90	-	0.85	4.12	1.97	0.268 ^b	0.271 ^c
	boatlike	-	4.81	8.33	-	4.13	2.00	0.320 ^b	0.028 ^e

^aBuckling types, lattice constants (*a,b*), buckling parameter (Δ), cohesive energy per atom $(E_{coh}/_{at})^{28}$ adsorption energies per hydrogen atom $(E_{a/H})^{29}$ and band gaps (E_g) without and with SOC. ^bDirect band gap. ^cIndirect band gap.

23600

germanene, when fully hydrogenated to form silicane and germanane, respectively, give rise to wide-bandgap semiconductors.²⁰ Similarly, upon hydrogenation, the SiC honeycomb heterosheet and the theoretically predicted 2D stanene undergo dramatic increment in their band gaps (from 2.54 to 4.04 eV in the case of SiC and from 0 to 0.45 eV in the case of stanene).²¹

In this paper, we investigate the topological insulating nature of fully hydrogenated 2D XBi (X = B, Al, Ga, and In) heterosheets in the spatial configurations of hydrogenated bismuthene, or simply bismuthane, induced by SOC. Our results are also compared to their pristine counterparts of XBi. The calculations are performed by employing density functional theory (DFT) calculations without and with inclusion of SOC corrections.^{22–26} We investigate first the equilibrium structures of bismuthane and further three configurations (top, chairlike

and boatlike) of the hydrogenated XBi (H-XBi) single layers. Thus, we demonstrate that inclusion of SOC is essential to characterize the band structure and band topology of these lowdimensional materials.

The configurations of the hydrogenated systems were modeled by employing a hexagonal unit cell containing four atoms for the top and chairlike configurations and eight atoms for the boatlike configuration. The length of the lattice vector **c** was set to avoid the interaction between each 2D sheet and its periodic images. DFT calculations were carried out within the Perdew–Burke–Ernzerhof²⁴ generalized gradient approximation, using the projector-augmented wave (PAW) method,²⁵ as implemented in the Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP).^{22–26} A 700 eV kinetic energy cutoff were employed for a 25 × 25 × 1 k-point mesh to sample the 2D Brillouin zone (BZ) of the infinite sheets, and a 500 eV cutoff for a 40 × 1 × 1

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07961 J. Phys. Chem. C 2015, 119, 23599-23606

The Journal of Physical Chemistry C

k-point mesh to sample the BZ of the nanoribbons. For the structural optimization, the atoms were allowed to relax until forces were below 0.01 eV/Å. The total energy convergence criteria in both geometry optimizations and electronic structure calculations were set to 10^{-5} eV. Spin–orbit coupling was taken into account by performing fully noncollinear magnetic structure calculations²⁶ after obtaining the nonmagnetic ground state of the systems, as implemented in the VASP code.

Before performing the electronic structure characterization for the proposed H-XBi sheets, we examined the crystal structure, dynamic stability, energetics, and electronic properties of bismuthene, which has been theoretically proposed¹¹ and may be an interesting platform for incorporating the group III elements. Our calculations indicate that bismuthene exhibits a buckled equilibrium structure with a buckling parameter Δ = 1.73 Å and a lattice constant a = 4.34 Å (see Figure 1a and Table 1), in good agreement with the work of Cheng et al.¹¹ Here, we additionally show that the calculated phonon dispersion (Figure 1b) of a single layer of bismuthene reveals a dynamically stable structure. Its band structure obtained without and with SOC is provided in Figure 1c. As reported in Table 1, this system exhibits a band gap of 0.555 eV without SOC and 0.500 eV with SOC, in good agreement with previous calculations.

Because we are interested in the hydrogenation of Bicontaining 2D materials,²⁷ we have considered three different configurations of the fully hydrogenated bismuthene, which originates the bismuthane sheets. In Figure 1d are shown the three possible configurations: (i) top, where the H atoms are at the same side of the sheet; (ii) chairlike, characterized by hydrogen atoms alternating on both sides of the sheet; and (iii) boatlike, where the hydrogen atoms are also alternating on both sides of the sheet, but now in pairs. Thus, after relaxation, three isomeric bismuthane sheets are obtained, with the top configuration being a little bit less energetically stable among these three configurations. These structures also serve as starting points for obtaining the fully relaxed H-XBi sheets.

The calculated equilibrium lattice constants of bismuthane are 5.51 and 5.57 Å for its top and chairlike configurations (Table 1), respectively, while the corresponding buckling parameters are 0.00 (a flat sheet) and 0.08 (a nearly flat sheet). The boaltike configuration is defined by two lattice constants, a = 5.52 Å and b = 9.56 Å, with a buckling parameter of 0.10 Å. The Bi–Bi–Bi bond angles are 119.9° and 119.6°, while the H–Bi–Bi bond angles are 88.1° and 88.4° for the boatlike and chairlike sheets, respectively. These angles indicate the formation of a quasiplanar honeycomb structure upon hydrogenation. We notice that this process occurs in the opposite direction as compared to the transition from graphene to graphane,²¹ which tends to be buckled because of the sp³ hybridization.

In the following, we briefly discuss the energetics of the bismuthane sheets within their equilibrium structures. The cohesive energy per heavy atoms $(E_{\rm coh/at})^{28}$ calculated for the three isomeric sheets indicates that the chairlike (4.23 eV) and boatlike (4.21 eV) sheets are slightly more stable than the top configuration (4.15 eV), as reported in Table 1; however, these values are not a guarantee for the thermodynamic stability of these systems. All three structures are energetically more stable than the equilibrium buckled sheet of busmuthene (2.44 eV), as well as the pure XBi, with $E_{\rm coh/at}$ varying in the 3.25–2.15 eV range by increasing the atomic number of X. In turn, when the adsorption energy per hydrogen atom $(E_{\rm ads/H})^{29}$ is calculated,

we obtain that the boatlike configuration presents a higher value (2.62 eV), as compared with the chairlike (1.80 eV) and top configuration (1.71 eV) (see Table 1).

It is more interesting to note that total hydrogenation dramatically affects the electronic structure of the Bi sheets. The band structure of bismuthane within its chairlike configuration (Figure 2a), as well as within its boatlike



Figure 2. Band structure calculated without SOC (red lines) and with SOC (black lines) for bismuthane: (a) in chairlike and (b) in boatlike configurations.

configuration (Figure 2b), was calculated without and with SOC to investigate the effects on the band gap energy. As can be seen, in the band structures obtained without SOC, there are points where the conduction and valence bands touch each other, for both the chairlike and boatlike bismuthane isomers. This could indicate that these sheets would be essentially gapless materials. However, when SOC is taken into account in the calculations, it leads to a large band gap^{30} of ${\sim}1$ eV (1.004 eV for the chairlike and 0.984 eV for the boatlike bismuthane), which is 2-fold larger than the band gap of the bismuthene sheet (see Table 1). More interestingly, bismuthane has been found to exhibit topologically protected edge states³¹ for nanoribbons, being a potential candidate for room-temperature applications in spintronics. In this sense, we expect that the effects of hydrogenation can significantly alter the electronic structure of the XBi sheets in the sense of obtaining viable materials that exhibit nontrivial band topology.

By analogy with bismuthane (Figure 1d), three different configurations for the fully hydrogenated XBi (X = B, Al, Ga, and In) heterosheets were considered in this work. The dynamic stability of the chairlike configurations of these single layers has been confirmed by phonon calculations.¹⁷ In Figure S1 (see Supporting Information), we display our calculated phonon spectra of two representative cases of XBi and boatlike H-XBi configurations. The optimized structural parameters of the H-XBi heterosheets are provided in Table 1. Depending on the group III element involved, their lattice constants vary in the ranges of 4.16–4.88 Å and 3.93–4.90 Å for the top and chairlike configurations, respectively. In the case of the boatlike isomers, the two lattice constants, *a* and *b*, defining the corresponding unit cell vary in the range of 3.90–4.81 Å and 6.76–8.33 Å, respectively. Moreover, their buckling parameters

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07961 J. Phys. Chem. C 2015, 119, 23599-23606
The Journal of Physical Chemistry C



Figure 3. Band structure calculated without SOC (left panels) and with SOC (right panels) for (a) H-GaBi in the chairlike configuration and (b) H-GaBi in a boatlike configuration. Sizes of red circles are proportional to the contribution of the s-orbital in the wave function (see the insets for clarity), and red dashed lines indicate the Fermi level. (c) Relaxed structures of the chairlike (top) and boatlike (botom) sheets (black dashed lines indicate the unit cells).

fall into the ranges of 0.14-1.04 Å and 0.65-0.85 Å for the top and the chairlike configurations, respectively. This makes these systems low buckled sheets, in contrast to the essentially flat sheets of bismuthane (in all three structures: top, chairlike, and boatlike). In the case of all H-XBi, the boatlike configurations exhibit a slightly distorted structure compared with the boatlike bismuthane. Similar distortion also appears in the boatlike configuration of fully fluorinated boron nitride sheet (FBNF).3 In principle, significant distortions of this type make it difficult to define a buckling parameter in such cases.

The calculated values of the cohesive energies per heavy atom²⁸ for all H-XBi structures in the different configurations are presented in Table 1. As in the case of bismuthene and bismuthane, these systems are energetically more stable than their pristine counterparts. These results indicate that the energetically similar chairlike and boatlike structures may exhibit advantages in stability when compared to their top counterparts. Also, the adsorption energies of hydrogen atoms in the case of the chairlike (1.97-2.70 eV) and boatlike (2.0-2.67 eV) H-XBi structures (for all group III elements) are larger than the adsorption energies of their top counterparts (1.83 2.29 eV). This may render a better experimental feasibility to all chairlike and probably boatlike H-XBi configurations, although these latter configurations are slightly distorted as compared to the most common boatlike structures, such as that occurring for graphane. As we will discuss in the following, this structural deformation may affect the nontrivial band topology of the hydrogenated XBi single layers.

For completeness concerning the topological characteristics of the H-XBi sheets, we also report in Table 1 the effect of SOC on the calculated band gaps of the three configurations of H-XBi. The band gap values for the chairlike and boatlike configurations calculated without SOC differ significantly, being larger for H-BBi (1.29 and 1.72 eV, respectively) and H-AlBi (1.00 and 1.17 eV, respectively). Contrastingly, H-GaBi (0.25 and 0.40 eV) and H-InBi (0.27 and 0.32 eV) exhibit essentially smaller band gap values (for the chairlike and boatlike configurations, respectively). In all these cases, the band gap type is direct, without SOC, with the exception of the boatlike

H-BBi sheet. However, if SOC is turned on, the band gap values are reduced, with the exception of H-InBi, which appears to exhibit a small increase in the band gap of 3 meV. Now, the band gaps read 0.97 and 1.62 eV for H-BBi, and 0.50 and 0.92 eV for H-AlBi, in their chairlike and boatlike configurations, respectively. It is important, however, to emphasize that when SOC is taken into account in the calculations, in all cases the band gap type becomes indirect. Interestingly, in the case of the chairlike configurations, it is possible to observe a clear breaking in the band degeneracy at the Γ point (see Figure S2), also forming a Rashba-like dispersion^{17,33} in the valence band. This spin splitting is also very similar to what occurs for the nonhydrogenated XBi sheets. Furthermore, the Rashba effect dramatically decreases the band gap of the boatlike H-GaBi and H-InBi configurations, in comparison to their chairlike counterparts, because of a stronger spin-orbit effect in these structures.

On the basis of the analysis of the energetics for the fully hydrogenated XBi sheets, we have calculated the band structures of H-XBi within the chairlike and boatlike configurations. The band gap values and nature (direct or indirect) for all three configurations are summarized in Table 1. Here, as we are interested in nontrivial topological properties, we report only the band structure of H-GaBi within the chairlike and boatlike configurations in more detail (see Figures S2 and S3 for additional results). To investigate nontrivial 2D Z2 TI phases for H-XBi, we have calculated the band structure without and with SOC by projecting the contribution of the sorbitals in the wave function associated with valence and conduction band extrema at the center of the BZ. As in the case of the pristine XBi sheets, we identify typical band inversions¹⁴ only in the band structures of H-GaBi and H-InBi. An example is shown in Figure 3, where the band structures for the chairlike and boatlike H-GaBi sheets are calculated without/with SOC. We stress that the inclusion of SOC is essential for obtaining an accurate description of the electronic structure of these systems, which exhibit a Rashba-type spin splitting near the Fermi level (see Figures S2, S3 and Figure 3). In particular, band inversions are observed only in the band structures calculated with SOC.

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07961 J. Phys. Chem. C 2015, 119, 23599-23606

Article



The Journal of Physical Chemistry C

Figure 4. Views of the spatial structures (top) and band structures (bottom) of H-InBi nanoribbons with zigzag edges (22-ZNR) for the chairlike (a) and boatlike (b) configurations. Orbital contributions from the Bi-terminating edges (blue rectangles) are indicated by blue circles, while the In-terminating edges (red rectangles) are indicated by red circles. Sizes of the circles are proportional to the orbital contribution of the edge atoms in the wave function, and the Fermi level is set at zero energy.

It is worth noting that hydrogenation seems to preserve totally the band inversions observed in the cases of GaBi and InBi. This effect is clear in H-GaBi and H-InBi, especially in their chairlike structures (see Figure 3a for H-GaBi and Figure S2c for H-InBi), which do not exhibit significant structural deformations compared to the initial symmetry of the unit cells. On the other hand, in the case of the boatlike H-GaBi (Figure 3b) and H-InBi (Figure S3c) structures, which are significantly deformed after relaxation, there is only a partial contribution of the s-orbitals in the wave function, which is also present at the bottom of the conduction band. Interestingly, the nature of the band inversions observed in chairlike H-XBi is similar to that of their corresponding pristine XBi sheets (X = Ga and In). Thus, these results indicate that hydrogenation appears to preserve the topological insulating phases of XBi and may affect the nontrivial band topology of the H-XBi heterosheets, depending on their spatial configurations. We recall that this topological feature is markedly different from other 2D TIs, such as a single bilayer tin film, for which hydrogenation leads to a trivial insulator.^{34,35} However, it is still necessary to determine nontrivial topological edge states in the ribbons of these H-XBi sheets to classify them as 2D Z₂ TIs.

As an appealing case, because indium is not a toxic hazard and is of considerable industrial interest, we have examined more deeply the topological properties of chairlike and boatlike H-InBi (see band structures in Figures S2 and S3). As can be seen by the band inversions, apparently the nature of the topological insulating properties may be affected by the fact that these relaxed boatlike structures are significantly distorted. This distortion is more evident when the atomic number increases for the group III elements, in comparison to other more symmetric boatlike structures, such as graphane. To evaluate the nontrivial edge states in these structures, we have considered large (~9 nm) zigzag nanoribbons of H-InBi (chairlike and boatlike) within their relaxed lattice constants, as displayed in Figure 4. From the calculated band structures of the nanoribbons, we found two different topologically protected edge states in the chairlike 22-ZNR (Figure 4a) and in the boatlike 22-ZNR (Figure 4b). It is seen that these edge states form bands connecting valence and conduction bands and linearly cross the X symmetry point in the BZ. Thus, both configurations exhibit two Dirac cone splits owing to the asymmetric edges. As emphasized in Figure 4, the contribution from the Bi-terminating edges (violet spheres) are indicated by blue circles, while the In-terminating edges (orange spheres) are indicated by red circles in the band structures. From Γ to X point, the edge bands are described by an odd number of crossing over the Fermi level, indicating that these systems are possibly 2D Z₂ TIs, in both the pure phase¹⁴ and upon hydrogenation.

As a complement to the topological analysis of the H-XBi sheets, in Figure 5 we have calculated the band-inversion strength (BIS), as defined in refs 14 and 36, for both pure and hydrogenated XBi sheets. This quantity gives an indication of how a buckled system is far from a topological critical point and has been useful for classifying Bi-containing 2D TIs, which possess a nontrivial Z_2 topological invariant.³⁶ First, we have determined the BIS at the Γ point for the fully relaxed chairlike H-XBi sheets and compared their values with those of pristine XBi sheets. As in the case of XBi (Figure 5a), we notice that only for H-GaBi and H-InBi are the BIS values positive, which indicates band inversions in the presence of SOC. In contrast, for H-BBi and H-AlBi the BIS values are negative, indicating that these systems, at equilibrium, are trivial insulators, owing to the small SOC in B and Al atoms. These results demonstrate that hydrogenation of XBi single layers leads to a topological behavior similar to that observed for pristine XBi, indicating that this chemical change may preserve the trivial and nontrivial band topology of these 2D systems.

In addition to the analysis of the BIS for the equilibrium structures, we have investigated the effect of strain in the H-XBi sheets, also compared to the pristine XBi counterparts. As is known, strain can lead to topological phase transitions in Bi, Sb,

> DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07961 J. Phys. Chem. C 2015, 119, 23599-23606

Article

The Journal of Physical Chemistry C



Figure 5. Band-inversion strength (BIS) at the Γ point for (a) pristine XBi heterosheets and (b) hydrogenated XBi heterosheets in their chairlike configurations.

and XBi bilayers.^{14,15} Hence, we have obtained both crystal and electronic structures at each value of the lattice constant by relaxing the atomic positions in the buckled state. In Figure 6,



Figure 6. Band-inversion strength (BIS) at the Γ point for (a) pristine XBi heterosheets and (b) hydrogenated XBi heterosheets in their chairlike configurations as a function of strain.

we display the BIS values as a function of strain for the XBi and H-XBi sheets. Again, we notice that the positive BIS values indicate topologically nontrivial phases, whereas negative BIS values point out to trivial insulators. Now, similar to the case of XBi, H-BBi and H-AlBi may reach a condition of TIs under high strain. On the other hand, H-GaBi and H-InBi can be transformed into trivial phases under negative strain less than -3.5% (Figure 6b). These results also confirm that the overall

topological behavior of XBi appears to be preserved upon hydrogenation.

In summary, first-principles calculations were employed to investigate the crystal structure, electronic properties, and topological insulating characteristics of fully hydrogenated 2D XBi (X = B, Al, In, and Ga) heterosheets. Our calculations were also compared with bismuthane in three different configurations (top, chairlike, and boatlike). Our results, in all cases, have indicated that the cohesive energies of the chairlike and boatlike configurations are very similar for these systems, which may be more stable than the top configuration. For pristine bismuthene, we have demonstrated that when SOC is taken into account it results in the breaking of the valence-band energy degeneracy at the Γ point, leading to an indirect band gap semiconductor with 0.50 eV. Upon hydrogenation of busmuthene, SOC leads to a significant band gap of $\sim 1 \text{ eV}$, being indirect in all considered configurations.

In the case of the XBi heterosheets, hydrogenation opens a band gap in all cases, with distinct intensities, exhibiting an interesting semiconducting behavior for viable room-temperature applications. Inclusion of SOC affects the nature of the band gap (direct or indirect), displays a Rashba-type spin spliting, and reveals topological insulating properties, which depend on the group III element, strain, and spatial configuration of the hydrogenated sheet. For instance, a clear band inversion occurs only for H-GaBi and H-InBi in their relaxed charlike configurations, while it is not so clear in the boatlike configurations, mainly owing to their spatial deformation, after relaxation. Of course, this may affect the band topology of the 2D TIs, as indicated by the edge states of chairlike and boatlike nanoribbons. However, in the case of the chairlike configuration, we have demonstrated that hydrogenation can preserve the topological insulating characteristic of the pure XBi phases, even under strain.

Our theoretical results represent significant advances for the understanding of Bi-containing 2D TIs with Z_2 topological invariant. In this sense, we expect to stimulate further experimental work to synthesize, characterize, as well as to utilize this new class of low-dimensional materials for fundamental studies and practical applications.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07961.

Calculated phonon spectra of GaBi and boatlike H-GaBi; band structures of H-XBi (X = B, Al, and In) (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: rivelino@ufba.br. Phone: +55 71 3283-6640. Fax: +55 71 3283-6606.

*E-mail: caio@ufba.br. Phone: +55 71 3283-6640.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge partial financial support for this work by the Swedish Research Council (VR) through Swedish Research links Project 348-2014-4249. G.K.G. and A.K.G. gratefully acknowledge support by the Linköping Linnaeus Initiative for Novel Functionalized Materials (LiLi-

23604

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07961 J. Phys. Chem. C 2015, 119, 23599-23606

Article

The Journal of Physical Chemistry C

NFM, VR). G.K.G. acknowledges support by the Swedish Foundation for Strategic Research (SSF) Synergy Grant RMA11-0029 on Functional Carbides and Advanced Surface Engineering (FUNCASE). R.R., C.M.C.deC., and F.deB.M. acknowledge Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) for partial support. R.R.Q.F. acknowledges the support by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nivel Superior (CAPES). We acknowledge the fruitful discussions with Dr. S. Cunha during the early stages of this work.

REFERENCES

 Xu, M. S.; Liang, T.; Shi, M. M.; Chen, H. Z. Graphene-Like Two-Dimensional Materials. *Chem. Rev.* 2013, *113*, 3766–3798.
 Butler, S. Z.; Hollen, S. M.; Cao, L. Y.; Cui, Y.; Gupta, J. A.; Gutierrez, H. B.; Heinz, T. F.; Hong, S. S.; Huane, L. X.; Ismach, A. F.;

Gutierrez, H. R.; Heinz, T. F.; Hong, S. S.; Huang, J. X.; Ismach, A. F.; et al. Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. ACS Nano 2013, 7, 2898–2926. (3) Vogt, P.; De Padova, P.; Quaresima, C.; Avila, J.; Frantzeskakis,

(3) Vogt F.; De Padova, F.; Quaresima, C.; Avila, J.; Frantzeskakis, E.; Asensio, M. C.; Resta, A.; Ealet, B.; Le Lay, G. Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 155501.

(4) Davila, M. E.; Xian, L.; Cahangirov, S.; Rubio, A.; Le Lay, G. Germanene: A Novel Two-Dimensional Germanium Allotrope Akin to Graphene and Silicene. *New J. Phys.* **2014**, *16*, 095002.

(5) Bianco, E.; Butler, S.; Jiang, S. S.; Restrepo, O. D.; Windl, W.; Goldberger, J. E. Stability and Exfoliation of Germanane: A Germanium Graphane Analogue. ACS Nano 2013, 7, 4414–4421. (6) Zhu, F.; Chen, W.; Xu, Y.; Gao, C.; Guan, D.; Liu, C.; Qian, D.; Zhang, S.-C.; Jia, J. Epitaxial Growth of Two-Dimensional Stanene.

Mat. Mater. 2015, 14, 1020.
 (7) Liu, H.; Neal, A. T.; Zhu, Z.; Luo, Z.; Xu, X. F.; Tomanek, D.; Ye, P. D. D. Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High

Hole Mobility. ACS Nano 2014, 8, 4033–4041.
(8) Zhang, S. L.; Yan, Z.; Li, Y. F.; Chen, Z. F.; Zeng, H. B.

Atomically Thin Arsenee and Antimonene: Semimetal-Semiconductor and Indirect-Direct Band-Gap Transitions. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 3112–3115.

(9) Guan, J.; Zhu, Z.; Tomanek, D. Tiling Phosphorene. ACS Nano 2014, 8, 12763–12768.

(10) Woomer, A. H.; Farnsworth, T. W.; Hu, J.; Wells, R. A.; Donley,
 C. L.; Warren, S. C. Phosphorene: Synthesis, Scale-up, and
 Quantitative Optical Spectroscopy. ACS Nano 2015, 9, 8869.

(11) Cheng, L.; Liu, H. J.; Tan, X. J.; Zhang, J.; Wei, J.; Lv, H. Y.; Shi, J.; Tang, X. F. Thermoelectric Properties of a Monolayer Bismuth. J. Phys. Chem. C 2014, 118, 904–910.

(12) Shi, H.; Parker, D.; Du, M.-H.; Singh, D. J. Connecting Thermoelectric Performance and Topological-Insulator Behavior: Bi₂Te₃ and Bi₂Te₂Se from First Principles. *Phys. Rev. Appl.* **2015**, 3, 014004.

(13) Huang, Z. Q.; Chuang, F. C.; Hsu, C. H.; Liu, Y. T.; Chang, H. R.; Lin, H.; Bansil, A. Nontrivial Topological Electronic Structures in a Single Bi(111) Bilayer on Different Substrates: A First-Principles Study. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2013, 88, 165301. (14) Chuang, F. C.; Yao, L. Z.; Huang, Z. Q.; Liu, Y. T.; Hsu, C. H.; Das, T.; Lin, H.; Bansil, A. Prediction of Large-Gap Two-Dimensional

(14) Chuang F. C., 1ao, E. Z., Huang, Z. Q. Li, F. F., Hsu, C. H., Das, T.; Lin, H.; Bansil, A. Prediction of Large-Gap Two-Dimensional Topological Insulators Consisting of Bilayers of Group III Elements with Bi. Nano Lett. 2014, 14, 2505–2508.

(15) Chen, L.; Wang, Z. F.; Liu, F. Robustness of Two-Dimensional Topological Insulator States in Bilayer Bismuth against Strain and Electrical Field. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2013, 87, 235420.

(16) Fang, H.; Chuang, S.; Chang, T. C.; Takei, K.; Takahashi, T.; Javey, A. High-Performance Single Layered WSe₂ p-FETs with Chemically Doped Contacts. *Nano Lett.* 2012, 12, 3788–3792.
(17) Ma, Y.; Li, X.; Kou, L.; Yan, B.; Niu, C.; Dai, Y.; Heine, T. Two-Dimensional Inversion-Asymmetric Topological Insulators in Func-

tionalized III-Bi Bilayers. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2015, 91, 235306.

(18) Ma, Y.; Dai, Y.; Kou, L.; Frauenheim, T.; Heine, T. Robust Two-Dimensional Topological Insulators in Methyl-Functionalized Bismuth, Antimony and Lead Bilayer Films. *Nano Lett.* 2015, 15, 1083–1089.

(19) Ma, Y.; Kou, L.; Du, A.; Heine, T. Group 14 Element Based Noncentrosymmetric Quantum Spin Hall Insulators with Large Bulk Gap. Nano Res. 2015, DOI: 10.1007/s12274-015-0842-7.

(20) Houssa, M.; Scalise, E.; Sankaran, K.; Pourtois, G.; Afanas'ev, V. V.; Stesmans, A. Electronic Properties of Hydrogenated Silicene and Germanene. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 223107.

(21) Garcia, J. C.; de Lima, D. B.; Assali, L. V. C.; Justo, J. F. Group IV Graphene- and Graphane-Like Nanosheets. J. Phys. Chem. C 2011, 115, 13242-13246.

(22) Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular-Dynamics for Liquid-Metals. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1993, 47, 558-561.
(23) Kresse, G.; Furthmuller, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1996, 54, 11169-11186.

(24) Perdew, J. P.; Burke, K.; Érnzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868. (25) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, 59, 1758–1775.

(26) Hobbs, D.; Kresse, G.; Hafner, J. Fully Unconstrained Noncollinear Magnetism within the Projector Augmented-Wave Method. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2000, 62, 11556. (27) Song, Z.; Liu, C.-C.; Yang, J.; Han, J.; Ye, M.; Fu, B.; Yang, Y.; Niu, Q.; Lu, J.; Yao, Y. Quantum Spin Hall Insulators and Quantum Valley Hall Insulators of BiX/SbX (X==H, F, Cl and Br) Monolayers with a Record Bulk Band Gap. NPG Asia Mater. 2014, 6, e147.

(28) Cohesive energy per atom (without including hydrogen atom) is defined as $E_{coh/at} = -(1/N)(E_{cotal} - n_X E_X - n_{BL} E_{Bi} - n_{H} E_{H})$, where E_{Xi} , E_{Bij} , and E_H are the total energies of the isolated atoms and E_{total} is the total energy per unit cell of the compound. The coefficients n_{Xi} n_{Bij} and n_H are the corresponding numbers of atoms of X, Bi, and H, present in the unit cell, while $N = n_X + n_{Bi}$ is the total number of heavy atoms.

(29) Adsorption energy per hydrogen atoms is calculated according to the formula $E_{ads/H} = -(E_{HXBi} - R_{XBi} - n_H E_H)$, where $E_{HXBi} E_{XBi}$, E_{A} , and n_H are the total energy of the hydrogenated system, total energy of the pure counterparts, energy of an isolated hydrogen atom in its spinpolarized ground state, and the number of adsorbed hydrogen atoms, respectively.

(30) Keum, D. H.; Cho, S.; Kim, J. H.; Choe, D. H.; Sung, H. J.; Kan, M.; Kang, H.; Hwang, J. Y.; Kim, S. W.; Yang, H.; et al. Bandgap Opening in Few-Layered Monoclinic MoTe₂. *Nat. Phys.* **2015**, *11*, 482–486.

(31) Hsu, C.-H.; Huang, Z.-Q.; Chuang, F.-C.; Kuo, C.-C.; Liu, Y.-T.; Lin, H.; Bansil, A. The Nontrivial Electronic Structure of Bi/Sb Honeycombs on SiC(0001). *New J. Phys.* **2015**, *17*, 025005.

(32) Noor-A-Alam, M.; Kim, H. J.; Shin, Y. H. Dipolar Polarization and Piezoelectricity of a Hexagonal Boron Nitride Sheet Decorated with Hydrogen and Fluorine. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 6575–6582.

(33) Ishizaka, K.; Bahramy, M. S.; Murakawa, H.; Sakano, M.; Shimojima, T.; Sonobe, T.; Koizumi, K.; Shin, S.; Miyahara, H.; Kimura, A.; et al. Giant Rashba-type Spin Splitting in Bulk BiTel. Nat. Mater. 2011, 10, 521–526.

(34) Xu, Y.; Yan, B. H.; Zhang, H. J.; Wang, J.; Xu, G.; Tang, P. Z.; Duan, W. H.; Zhang, S. C. Large-Gap Quantum Spin Hall Insulators in Tin Films. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 136804.

(35) Chou, B.-H.; Huang, Z.-Q.; Hsu, C.-H.; Chuang, F.-C.; Liu, Y.-T.; Lin, H.; Bansil, A. Hydrogenated Ultra-Thin Tin Films Predicted as Two-Dimensional Topological Insulators. *New J. Phys.* 2014, 16, 115008.

> DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07961 J. Phys. Chem. C 2015, 119, 23599-23606

The Journal of Physical Chemistry C

Article

(36) Huang, H. Q.; Liu, J. P.; Duan, W. H. Nontrivial Z(2) Topology in Bismuth-Based III-V Compounds. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2014, 90, 195105.

23606

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07961 J. Phys. Chem. C 2015, 119, 23599–23606

IOP Publishing

Nanotechnology 27 (2016) 055704 (11pp)

Nanotechnology doi:10.1088/0957-4484/27/5/055704

Tuning band inversion symmetry of buckled III-Bi sheets by halogenation

R R Q Freitas^{1,2}, F de Brito Mota¹, R Rivelino¹, C M C de Castilho^{1,3}, A Kakanakova-Georgieva² and G K Gueorguiev²

¹Grupo de Física de Superfícies e Materiais, Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário da Federação, 40170-115 Salvador, Bahia, Brazil

² Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM), Linköping University, 581 83 Linköping, Sweden ³ Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente (CIENAM) INCT-E&A, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brazil

E-mail: caio@ufba.br

Received 30 September 2015, revised 27 November 2015 Accepted for publication 4 December 2015 Published 11 January 2016



Abstract

First-principles calculations are employed to investigate structural, electronic and topological insulating properties of XBi (X = B, Al, Ga, and In) monolayers upon halogenation. It is known that Y-XBi (X = Ga, In, Tl; Y = F, Cl, Br, I) can originate inversion-asymmetric topological insulators with large bulk band gaps. Our results suggest that Y-XBi (X = B, Al; Y = F, Cl, Br, I) may also result in nontrivial topological insulating phases. Despite the lower atomic number of B and Al, the spin–orbit coupling opens a band gap of about 400 meV in Y-XBi (X = B, Al), exhibiting an unusual electronic behavior for practical applications in spintronics. The nature of the bulk band gap and Dirac-cone edge states in their nanoribbons depends on the group-III elements and Y chemical species. They lead to a chemical tunability, giving rise to distinct band inversion symmetries and exhibiting Rashba-type spin splitting in the valence band of these systems. These findings indicate that a large family of Y-XBi sheets can exhibit nontrivial topological characteristics, by a proper tuning, and open a new possibility for viable applications at room temperature.

Keywords: bismuth-based 2D materials, topological insulators, halogenation, spin-orbit coupling

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

The binary composition of group III elements and bismuth has been found to form a new class of two-dimensional (2D) buckled honeycomb crystal exhibiting characteristics of topological insulators (TIs) [1, 2]. As a result of a large spin– orbit coupling (SOC), nontrivial topological characteristics were only observed in pristine GaBi, InBi and TIBi. Extensive theoretical and experimental efforts have been devoted to the search and proposal of new Bi-containing TIs [3–11]. However, there are significant difficulties in obtaining materials with large enough bulk band gaps to be able to operate at room temperature, promising new applications in spintronic devices [11–14].

0957-4484/16/055704+11\$33.00

Chemical functionalization is a way of tuning topological insulating characteristics in several 2D materials [8, 10, 15, 16]. For example, in the case of tin films [15], typical functionalization with F, Cl, Br, I or OH leads to large-gap quantum spin-Hall insulators. In the case of tin films with two and three bilayers (BLs) it is found that they behave as trivial insulators, whereas hydrogenation of two to four BLs results in non-trivial TI phases [17]. As a consequence of their structural properties, TIs can be classified in two groups: inversion-symmetric topological insulators (IATIs) [12, 18]. Very recently, XBi (X = Ga, In and TI) sheets were found to form inversion-asymmetric TIs upon hydrogenation/halogenation [3, 18] with Z_2 topological

© 2016 IOP Publishing Ltd Printed in the UK



Figure 1. Top and perspective view (a) of the F-AlBi hetero-sheet. Bi atoms are represented in magenta, Al atoms in red and F atoms in green. The buckling parameter Δ corresponds to the distance between planes containing Bi and Al atoms. In (b) is represented its corresponding phonon spectrum.

invariants. Moreover, the effects of hydrogenation have lead to topologically protected edge states with wide band gaps in Bi, Sb and Pb sheets [8, 11, 19].

In this work, reliable *ab initio* density functional theory (DFT) calculations [1–3] have been performed in order to study the structural, electronic and topological properties of Y-XBi sheets; where X = B, Al, Ga, In, and Y corresponds to halogen atoms. Within the DFT framework, it is already known that pure GaBi, InBi and TIBi hetero-sheets are predicted as being TIs [2, 3], and hydrogenation/halogenation also leads to nontrivial topological insulating phases. Upon chemical functionalization with halogen atoms, they form IATIs, exhibiting large band gaps with different electronic behavior [18] in the cases of GaBi, InBi and TIBi. However, our results indicate that, besides these previous three cases, Y-XBi hetero-sheets, with Y atoms in alternating sides and X = B and Al, may also result in 2D TIs with a band gap sufficiently large for practical applications at room temperature.

2. Methods and computational details

As already demonstrated for the purpose of studying similar systems [1–3], our DFT calculations were performed by employing the generalized gradient approximation (GGA) within the Perdew–Burke–Ernzerhof [20] scheme, as implemented in the VASP code [21, 22]. To describe the electron-ion interaction, the projector-augmented-wave (PAW) method [23] was utilized. The SOC was explicitly taken into account in the band structure calculations, by performing fully non-collinear magnetic structure calculations [24], after obtaining the nonmagnetic ground state of the systems.

The configurations of the halogenated XBi hetero-sheets, in the chairlike configuration, were modeled by employing a hexagonal unit cell containing four atoms. The length of the lattice vector c was set to 20 Å in order to avoid non-physical interactions with periodic images. The kinetic energy cut-off of the buckled honeycomb structures was set to 700 eV, using a $25 \times 25 \times 1$ Monkhorst–Pack grid [25] to sample the Brillouin zone. For the structural relaxations of the geometric configurations, the constituent atoms were allowed to relax until the interatomic forces became below $0.01 \text{ eV}\text{\AA}^{-1}$. The total energy convergence criteria, both geometric and electronic, were set to 10^{-5} eV . The energetic properties of all these 2D systems were calculated as follows.

Cohesive energies per atom $(E_{\rm coh}/N)$ are defined by:

$$E_{\rm coh/at} = -\frac{1}{N}(E_{\rm total} - E_{\rm X} - E_{\rm Bi} - 2E_{\rm Y})$$
 (1)

where E_{total} , E_X , E_{Bi} , E_Y are, respectively, the total energy per unit cell of the system, the energy of the isolated group III elements, the energy of isolated bismuth, and the energy of the isolated halogen atom. In equation (1), N corresponds to the total number of atoms. Adsorption energies per halogen atom (E_{ads}/Y) are defined by:

$$E_{\rm ads}/N_{\rm Y} = -\frac{1}{N_{\rm Y}}(E_{\rm total} - E_{\rm XBi} - 2E_{\rm Y}) \tag{2}$$

where E_{total} , E_{XBi} , E_{Y} are, respectively, the total energy per unit cell of the system, the energy of the isolated XBi sheet, and the energy of isolated halogen atoms, with N_{Y} being the number of halogen atoms.

3. Results and discussion

3.1. Structure, energetics and charge transfer of the halogenated XBi sheets

For all the investigated Y-XBi systems, we have obtained fully relaxed structures, with Y, X and Bi atoms occupying four different planes. The equilibrium structure of the F-AlBi sheet is shown in figure 1(a), as a representative example of the several halogenated XBi sheets. After relaxation, F-AlBi keeps a buckled structure with buckling parameter $\Delta = 0.62$ Å, as defined in the caption of figure 1(a), and the lattice parameter a = 4.80 Å (see table 1). The dynamic

R R Q Freitas et al

Table 1. Structural parameters (in Å), energetic and electronic properties (in eV) and charge transfer (in e), calculated for Y-XBi (X = B, Al, Ga, In; Y = F, Cl, Br, I) sheets. Lattice constant (a), buckling parameter (Δ), cohesive energy (E_{coh}/N), adsorption energy (E_{ads}/N_Y), band gap energies without SOC (E_g) and with SOC (E_{g-SOC}), and charge transfer/halogen atom ($\Delta Q/N_Y$).

System	а	Δ	$E_{\rm coh/at}$	$E_{\rm ads}/N_{\rm Y}$	$\Delta Q/N_{\rm Y}$	$E_{\rm g}$	Eg-SOC
BBi	3.89	0.51	3.25	_	_	0.511 ^a	0.478 ^b
F-BBi	4.16	0.63	3.86	4.48	0.711	0.060 ^b	0.287 ^b
Cl-BBi	4.04	0.72	3.24	3.22	0.559	0.338 ^a	0.090^{a}
Br-BBi	4.06	0.71	2.95	2.65	0.440	0.033 ^b	0.157 ^b
I-BBi	4.17	0.70	2.62	2.00	0.230	0.014 ^b	0.427 ^b
AlBi	4.53	0.77	2.56	_	_	0.752 ^a	0.335 ^b
F-AlBi	4.80	0.62	3.53	4.49	0.723	0.219 ^a	0.196 ^b
Cl-AlBi	4.73	0.71	2.92	3.27	0.617	0.315 ^a	0.105 ^a
Br-AlBi	4.72	0.73	2.66	2.76	0.531	0.231 ^a	0.184 ^b
I-AlBi	4.77	0.72	2.38	2.20	0.453	0.012 ^b	0.389 ^b
GaBi	4.52	0.79	2.31	_	_	0.107 ^a	0.169 ^b
F-GaBi	4.87	0.49	3.15	3.99	0.626	0.012 ^b	0.705 ^b
Cl-GaBi	4.79	0.60	2.65	2.99	0.477	0.015 ^b	0.645 ^b
Br-GaBi	4.78	0.67	2.43	2.55	0.410	0.016 ^b	0.628 ^b
I-GaBi	4.77	0.70	2.18	2.05	0.301	0.014 ^b	0.606 ^b
InBi	4.80	0.85	2.15	_	_	0.169 ^a	0.175 ^b
F-InBi	5.20	0.85	2.98	3.81	0.619	0.015 ^b	0.728 ^b
Cl-InBi	5.12	0.63	2.53	2.91	0.466	0.013 ^b	0.665 ^b
Br-InBi	5.09	0.68	2.32	2.49	0.400	0.015 ^b	0.650 ^b
I-InBi	5.07	0.74	2.09	2.02	0.314	0.016 ^b	0.611 ^b

a) Direct band gap.

b) Indirect band gap.

stability of the chairlike configurations of the F-XBi (X = Gaand In) single layers has been confirmed by phonon calculations [18]. In figure 1(b), we display, as a representative case, the calculated phonon spectrum [26] of F-AlBi. The absence of any negative frequencies of significant intensity confirms that this structure is dynamically stable. We note that this finding is similar to that previously obtained for highbuckled lead and tin layers [27], as well as XBi3 hetero-sheets [1]. The structural parameters for all the halogenated XBi sheets are shown in table 1. The buckling parameter is in the range of 0.63-0.71, 0.62-0.73, 0.49-0.70 and 0.63-0.85 Å for Y-BBi, Y-AlBi, Y-GaBi and Y-InBi, respectively. As expected, the values for the lattice parameters are greater than those of pure XBi sheets, being now in the range of 4.04-4.16 Å, 4.72-4.80 Å, 4.77-4.87 Å and 5.07-5.20 Å for Y-BBi, Y-AlBi, Y-GaBi and Y-InBi, respectively.

We have performed calculations for the cohesive and adsorption energies, as given by equations (1) and (2), to assess the energetics of the halogenated XBi sheets (see table 1). In general, the cohesive energy per atom of the Y-XBi sheets is higher, when compared with the pure XBi sheets. For example, $E_{\rm coh/at}$ values, calculated for pure XBi sheets, are in the range of 2.15–3.25 eV, while the cohesive energies per atom for F-XBi and Cl-XBi sheets are in the range of 2.98–3.86 eV and 2.53–3.24 eV, respectively. With the exception of Br-BBi, all other Br-XBi sheets are energe getically more favorable when compared with the cohesive of I-XBi, the halogenation leads to energetically less favorable structures, when compared with their pure counterparts. As expected for the halogenation process, $E_{\rm coh/at}$ is greater in

the case of F-XBi sheets decreasing with the increase of the halogen atomic radius; i. e., the F-XBi sheets are energetically more favorable as compared to Cl-XBi, Br-XBi and I-XBi sheets, respectively (see table 1).

As reported in table 1, our results indicate that, in general, the highest value for adsorption energy per halogen atom occurs in the case of Y-AlBi, decreasing for Y-BBi, Y-GaBi and Y-InBi. Considering each group III element in the Y-XBi, we also observe that the adsorption energy decreases with the increment of the halogen atomic radius, with the same trend observed for the cohesive energies.

To complement the energetic analysis, we have calculated the electronic charge transfer by employing the Bader analysis [28] together with the PAW scheme. Our results indicate a significant charge transfer $(\Delta Q/N_Y)$ towards the halogen atoms, as listed in table 1. The largest $\Delta Q/N_Y$ is approximately 0.7e⁻ and occurs for the F-AlBi sheet. We emphasize here a $\Delta Q/N_Y$ trend with the charge transfer being larger in the case of the fluorinated XBi sheets, and decreasing with the increase of the halogen atomic radius. The smallest $\Delta Q/N_Y$ was calculated for I-BBi, reading about 0.2e⁻, with the charge transfer also occurring towards the halogen atom. As should be expected, the charge transfer is larger in the systems with higher adsorption energy and decreases with the same trend.

3.2. Electronic band structure of the Y-XBi sheets

The electronic band structure along high-symmetry directions, calculated without and with SOC, for the equilibrium structures of all Y-XBi sheets are displayed in figures 2, 3, 4



Figure 2. Band structure calculated without SOC (left panels) and with SOC (right panels) for (a) F-BBi, (b) F-AlBi, (c) F-GaBi and (d) F-InBi. The sizes of the red circles (see the insets for clarity) are proportional to the contributions of s orbitals to the wave functions. The Fermi level is set at zero energy and the s and p states of the whole system are indicated.

and 5. The corresponding band gaps are listed in table 1. As can be seen from figures 2(a)-(d), within the F-XBi class, before including SOC into the calculations, the band structures of distinct compounds are qualitatively similar, although the band gap varies from 12 up to 219 meV. As pointed out

by Ma *et al* [18], calculations using more sophisticated hybrid functionals [29] lead to similar band structures, although the band gaps can be increased. In this context, these F-XBi systems exhibit a direct band gap at the Γ point only in the case of F-AlBi. Considering the inclusion of SOC into the



Figure 3. Band structure calculated without SOC (left panels) and with SOC (right panels) for (a) Cl-BBi, (b) Cl-AlBi, (c) Cl-GaBi and (d) Cl-InBi. The sizes of the red circles (see the insets for clarity) are proportional to the contributions of s orbitals to the wave functions. The Fermi level is set at zero energy and the s and p states of the whole system are indicated.

5

calculations, we notice that the band degeneracy is broken at the Γ point only for F-AlBi, which also exhibits a Rashbatype spin splitting [3, 18, 30] in the valence band. By including SOC, we find all the band gaps being indirect and varying from 196 up to 728 meV (see table 1). It is worth

mentioning that the band gap values calculated for F-XBi (X = Ga, In and Tl) are in agreement with previous calculations [18]. Interestingly, our results show that, for F-XBi (X = B, Ga and In) the band gap significantly increases, while in the case of F-AlBi there is a reduction of about 10%.



Figure 4. Band structure calculated without SOC (left panels) and with SOC (right panels) for (a) Br-BBi, (b) Br-AlBi, (c) Br-GaBi and (d) Br-InBi. The sizes of the red circles (see the insets for clarity) are proportional to the contributions of s orbitals to the wave functions. The Fermi level is set at zero energy and the s and p states of the whole system are indicated.

Still, considering the results obtained without SOC, we have found that, for the Cl-XBi class, two of the structures are narrow-gap semiconductors. For example, Cl-GaBi and Cl-InBi exhibit a very small band gap of less than 15 meV. In contrast, the Cl-BBi and Cl-AlBi sheets present a band gap of

338 and 315 meV, respectively (see table 1 and figure 3). Now, by including SOC into the calculations, the band gaps of the Cl-XBi sheets become 90, 105, 645, and 665 meV for the Cl-BBi, Cl-AlBi, Cl-GaBi, and Cl-InBi, respectively. In addition, the inclusion of SOC removes the band degeneracies



Figure 5. Band structure calculated without SOC (left panels) and with SOC (right panels) for (a) I-BBi, (b) I-AlBi, (c) I-GaBi and (d) I-InBi. The sizes of the red circles (see the insets for clarity) are proportional to the contributions of s orbitals to the wave functions. The Fermi level is set at zero energy and the s and p states of the whole system are indicated.

7

at the Γ point for Cl-XBi (X = B, Al), similar to what was observed for F-AlBi. Moreover, the spin splitting resembles the Rashba effect. However, the nature of the band gap is not affected for the Cl-XBi sheets, being direct for Cl-XBi (X = B and Al) and indirect for X = Ga and In. Also observed for Cl-XBi, when the electronic properties of the Br-XBi class are analyzed without considering SOC, the band structures of the buckled sheets are very similar, but with band gaps varying from 15 up to 231 meV. In this class, only Br-AlBi exhibits a direct band gap at the Γ point (see

table 1). The inclusion of SOC into the calculations results in a similar electronic behavior, also compared to the case of the CI-XBi systems, exhibiting a breaking in the spin degeneracy at the Γ point in the case of Br-XBi (X = B, Al). Moreover, these systems exhibit a Rashba-type effect near the Fermi level. In this case, the band gap values vary from 157 to 650 meV (see table 1).

Finally, for the I-XBi class, our calculations without SOC result in band gap values smaller than 16 meV, being indirect in all considered cases. In contrast to the other Y-XBi classes, the inclusion of SOC leads to a significant increase of the band gap, also preserving the gap nature. As we will discuss in the following, interesting features are also observed in the band structure of these sheets upon functionalization with iodine atoms.

3.3. Topological properties of the XBi halogenated sheets

In order to investigate nontrivial band topologies for the Y-XBi sheets, we have compared the calculated band structure without and with SOC, by projecting the contribution of the s orbitals in the wave function. As in the case of the pristine XBi sheets, we also identify band inversions in the band structures of Y-GaBi and Y-InBi, as previously done [18]. More interesting, we have found that the band structure of both Y-BBi and Y-AlBi also exhibits different scenarios in the presence of SOC. In figure 6 we illustrate this effect on the bands around the Fermi level of Y-XBi. In scenarios types I and II, after including SOC, the s orbital lies between the two SOC-split p orbitals, resulting in a valence band maximum. In scenario type III, the s orbital is shifted below the two porbitals [18]. We display in figures (2)-(5) the electronic band structures of Y-XBi (Y = F, Cl, Br, and I; X = B, Al, Ga, and In), calculated without and with SOC. As discussed before, the inclusion of SOC is essential for obtaining an accurate description of the electronic structure of these systems. Furthermore, band inversions are observed only in the presence of SOC. For the already known cases displayed in figures 2(c) and (d), i. e., F-XBi (X = Ga and In), belonging to scenario type III, there is a strong evidence of topologically nontrivial phase formation, exhibiting a Rashba effect at the Γ point [18, 31]. Furthermore, as a result of this band inversion, F-GaBi and F-InBi can be classified as IATIs [18].

A similar scenario (type III) can be observed in the cases of Y-GaBi and Y-InBi, with Y = CI and Br, indicating that these systems could also be classified as IATIs. On the other hand, in the case of I-GaBi the band pattern does not appear to be obeyed in the electronic band structure, as shown in figure 5(c), where the *s* orbitals are shifted below two occupied *p* orbitals. In the case of I-InBi, another peculiarity can be observed, as displayed in figure 5(d), which gives rise to a degeneracy of *p* and *s* orbitals in the valence band. Although I-GaBi and I-InBi present these peculiar topological characteristics, they also lead to nontrivial band structures, as will be demonstrated by calculating the edge states of the corresponding nanoribbons. In general, for Y-XBi (X = Ga and In), the SOC effect results in a band splitting of both valence and conduction bands, around the Fermi level, R R Q Freitas et al



Figure 6. Illustration of the SOC effect on the band structure around the Fermi level of the Y-XBi hetero-sheets exhibiting three distinct scenarios (I, II, and III).

previously described as scenario type III. Thus, our theoretical results indicate that the halogenation does not appear to affect the topological insulating characteristics of these XBi hetero-sheets, keeping them as inversion-asymmetric TIs.

It is worth observing that, in general, the pure XBi (X = Ga and In) sheets exhibit a band inversion characterized by the interchange between the bottom of the conduction band and the top of the valence band [1, 2]. This band inversion has been associated to a characteristic effect of SOC, belonging to a scenario type I (see figure 6). As already known [2], the relaxed pure XBi (X = B and Al) sheets exhibit a trivial insulator behavior without band inversion. However, when strain is applied, these trivial phases can be transformed into TIs [2]. Here, we have obtained tunable



Figure 7. Top and side views of the spatial structure of the 22-F-AlBi ZNR. Bi-terminating edges are indicated by blue rectangles, while the Al-terminating edges are indicated by red rectangles. Bi atoms are represented in magenta, Al atoms in red and fluorine atoms in green.

electronic properties upon halogenation of the pure XBi (X = B and Al) sheets, which exhibit different scenarios in the band structures. For example, the band structure of F-BBi, after including SOC, presents a scenario type II. In the case of F-AlBi (figure 2(b)), there is an *s-p* band inversion, a situation already described as type I. In the case of Cl-BBi (figure 3(a)), it is not observed in any of the scenarios as previously described in figure 6, while Cl-AlBi (figure 3(b)) presents a scenario of type I. As displayed in figures 4(a), (b) and 5(b), for the cases of Br-BBi and Y-AlBi (Y = Br and I), the band inversion is of type I in the case of Y = Br and type II in the case of Y = I. However, in the case of I-BBi (figure 5(a)), the

s orbitals are shifted below two occupied *p* orbitals, similar to the case of I-GaBi. We stress that the effect of SOC on the band structure depends on the type of halogen atom adsorbed on the XBi sheet. Thus, as a result of the differences in the chemical potentials of the elements, halogenation of XBi may constitute a tuning mechanism for obtaining new TIs. Indeed, the physical reason for this finding is essentially related to the components of the p_{xxy} orbitals around the Fermi level at the Γ point, as previously pointed out [18]. This phenomenon can also be related to distinct topological phases in the Y-XBi systems.

In order to explicitly take into account the edge states of the Y-XBi sheets, we have calculated the electronic structure of several representative nanoribbons of the corresponding system. Adopting the zigzag nanoribbon (ZNR) graphene convention, as shown in figure 7, we have constructed several 22-Y-XBi ZNRs. To avoid interaction between the edges of the systems, it was considered a sufficiently large nanoribbon (about 8 nm). In figure 8 the band structure for the 22-F-XBi (X = B, Al, Ga, and I) ZNR is shown. Different terminations at the edges lead to two Dirac cones in the band structure, as a result of asymmetric nanoribbon edges. The contribution from the left edge (terminated with Bi atoms) is marked with blue, while the contribution from the right edge (terminated with the X atom) is marked with red. From figure 8, it can be seen that Dirac-cone edge states do appear, reinforcing that the F-BBi and F-AlBi nanoribbons may give rise to 2D nontrivial topological phases. To complement this, in order to show that the previously discussed features in the band structure of I-GaBi and I-InBi do not destroy their edge states, we display



Figure 8. Calculated band structures for (a) 22-F-BBi, (b) 22-F-AlBi, (c) 22-F-GaBi and (d) 22-F-InBi ZNRs. Orbital contributions from the Bi-terminating edges are indicated by blue circles, while group-III-terminating edges are indicated by red circles. The Fermi level is set at zero energy.

c



Figure 9. Calculated band structures for (a) 22-I-GaBi and (b) 22-I-InBi ZNRs. Orbital contributions from the Bi-terminating edges are indicated by blue circles, while group-III-terminating edges are indicated by red circles. The Fermi level is set at zero energy.

in figure 9 the calculated edge states of 22-I-GaBi and 22-I-InBi ZNRs. These results suggest that these 2D systems should exhibit topological edge states, such as those expected for other Y-XBi sheets [18].

4. Conclusions

We have performed first-principles DFT calculations by including the SOC effect in order to investigate the topological insulating properties of buckled 2D Y-XBi (X = B, Al, Ga, and In and Y = F, Cl, Br and I) hetero-sheets. As a general characteristic, among all these buckled sheets, the charge transfer from the sheet to the halogen atoms is larger in systems with higher adsorption energies, decreasing with the same trend by which the adsorption energies vary with the group-III atomic number. We have observed that Y-XBi (X = B, Al; Y = F, Cl, Br, I) may also result in nontrivial topological insulating phases, despite the lower atomic number of B and Al. The inclusion of SOC into the calculations affects the nature of the band gap (direct or indirect) and exhibits Dirac-cone edge states in the nanoribbons, which depend on the group-III element and adsorbed halogen chemical species. In general, in the case of the XBi hetero-sheets, halogenation opens a band gap with distinct intensities, exhibiting a sizeable semiconducting behavior.

Nontrivial band topologies were identified for several Y-XBi sheets. For example, F-BBi exhibits a band structure in which s orbitals fall between two SOC-split p orbitals (scenario type II). In turn, F-AlBi exhibits an s-p band inversion (scenario type I). Based on the calculations of the edge states of ZNRs, these two systems can result in nontrivial topological insulating phases. Furthermore, in the case of F-XBi (X = Ga and In), the SOC effect causes a band split of both valence and conduction bands around the Fermi level (scenario type III). As previously demonstrated, these systems present intrinsic topologically protected states. Only in the case of Cl-BBi was a band inversion not observed, although Cl-AlBi presents a band inversion of type I. For the cases of Br-BBi and Y-AlBi (Y = Br and I), the band inversion is of type I in the case of Y = Br and type II in the case of Y = I. However, in the case of I-BBi, the s orbitals are shifted below two occupied p orbitals. These results indicate that halogenation preserves the nontrivial topological characteristics of XBi (X = Ga and In) and can lead to new topological phases for XBi (X = B and Al) with a Rashba-type spin splitting in their valence band. From these systematic first-principles computations, we conclude that halogenation of XBi constitutes an important tuning mechanism for obtaining new 2D TIs with viable room-temperature applications.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge partial financial support for this work by the Swedish Research Council (VR) through the Swedish Research links project 348-2014-4249. GKG and AKG gratefully acknowledge support by the Linköping Linnaeus Initiative for Novel Functionalized Materials (LiLi-NFM, VR). GKG acknowledges support by the Swedish Foundation for Strategic Research (SSF) Synergy Grant #RMA11-0029 on Functional Carbides and Advanced Surface Engineering (FUNCASE). RR., CMC de C and F de BM acknowledge the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) for partial support. RRQF acknowledges the support by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). We acknowledge the fruitful discussions with Dr S Cunha during the early stages of this work.

References

- [1] Freitas R R Q et al 2015 J. Phys.: Cond. Matter 27 485306
- [2] Feng-Chuang et al 2014 Nano Lett. 14 2505
- [3] Freitas R R Q et al 2015 J. Phys. Chem. C 119 23599
- [4] Huang Z-Q et al 2013 Phys. Rev. B 88 165301
- [5] Huang H et al 2015 Phys. Rev. B 88 075138
- [6] Li Chen L, Wang Z F and Liu F 2013 *Phys. Rev.* B 87 235420
 [7] Zhou J-J *et al* 2014 *Nano Lett.* 14 4767
- [7] Zhou J-J *et al* 2014 *Nano Lett.* **14** 4767 [8] Hsu C-H *et al* 2015 *New J. Phys.* **17** 025005
- [9] Li X et al 2014 Phys. Rev. B **90** 165412
- [10] Jin K-H and Jhi S-H 2015 Sci. Rep. 5 8426

R R Q Freitas et al

- [11] Ma Y et al 2015 Nano Lett. 15 1083

- [11] Ma Y et al 2015 Nano Lett. 15 1083
 [12] Fu L and Kane C L 2007 Phys. Rev. B 76 045302
 [13] Hasan M Z and Kane C L 2010 Rev. Mod. Phys. 82 3045
 [14] Alegria L D and Petta J R 2012 Nanotechnology 23 435601
 [15] Xu Y et al 2013 Phys. Rev. Lett. 111 136804
 [16] Ma Y et al 2014 Sci. Rep. 4 7297
 [17] Chou B-H et al 2014 New J. Phys. 16 115008
 [18] Ma Y et al 2015 Phys. Rev. B 91 235306
 [19] Pham A et al 2015 Phys. Rev. B 92 035427
 [20] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 Phys. Rev. Lett. 77 3865
 [21] Kresse G and Hafner J 1993 Phys. Rev. B 47 558
- [21] Kresse G and Hafner J 1993 Phys. Rev. B 47 558
- [22] Kresse G and Furthmüller J 1996 Phys. Rev. B 54 11169
- [23] Kresse G and Joubert D 1999 Phys. Rev. B 59 1758
- [24] Hobbs D et al 2000 Phys. Rev. B 62 1156

- [24] HODS D *et al* 2000 *Phys. Rev.* B **62** 1150
 [25] Monkhorst H J and Pack J D 1976 *Phys. Rev.* B **13** 5188
 [26] Togo A and Tanaka I 2015 *Scr. Mater.* **108** 1
 [27] Rivero P *et al* 2014 *Phys. Rev.* B **90** 241408 (R)
 [28] Tang W, Sanville E and Henkelman G J 2009 *J. Phys.: Cond.*
- Matter 21 084204 [29] Peralta J E, Heyd J and Scuseria G E 2006 Phys. Rev. B 74
- 073101
- [30] Rashba E I 2009 *Phys. Rev.* B **79** 161409
 [31] Zhang H *et al* 2009 *Nat. Phys.* **5** 438