



## **Estudo Ab-initio das propriedades eletrônicas e ópticas dos compostos TIN e TIAs submetidos à pressão hidrostática**

**Joseane Santos Almeida<sup>1</sup> e Álvaro Santos Alves<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Bolsista PROBIC/UEFS, Graduanda em Física, Universidade Estadual de Feira de Santana, e-mail: joseanealmeida107@gmail.com

<sup>2</sup>Orientador, Departamento de Física, Universidade Estadual de Feira de Santana, e-mail: asa@uefs.br

**PALAVRAS-CHAVE:** TIN; TIAs; DFT.

### **INTRODUÇÃO**

Os compostos III-V tem sido amplamente estudados devido à propriedades que enquadram-se para fabricação de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, como diodos emissores de luz e fotodetectores (Mazouz, 2010). Nesse contexto, as pesquisas com os compostos Tálcio-V, tais como TIN, TIP, TIAs, TISb e TIBi, têm apresentado resultados relevantes, indicando a possibilidade desses materiais serem utilizados pela indústria de semicondutores (Saidi-Houat, 2007; Elhassasna, 2019). Alguns estudos teóricos indicaram que o tálio apresenta fase supercondutora quando submetido à pressão hidrostática (Komsilp, 2016; Komsilp, 2017) e também configura uma composição importante nos óxidos supercondutores de alta temperatura crítica (Lazarev, 1963; Greenblatt, 1990; Hatton, 1955). Em simulações de pressão nula e sem considerar o acoplamento spin-órbita (SOC), foi mostrado que o TIN exibe comportamento metálico (Shi, 2010). Entretanto, ao acrescentar o SOC, o TIN é um semicondutor de gap pequeno entre 0.03 eV a 0.10 eV (Farzan, 2016; Winiarski, 2015). Ademais, Sheng *et al* (2014), apresentaram resultados interessantes ao analisar o efeito da hibridização entre os orbitais N-2p e Tl-5d e o ajuste do acoplamento spin-órbita efetivo. Ao tornar negativo o SOC efetivo, o TIN se comporta como isolante topológico. Ou ainda, ajustando o SOC para positivo, induz-se uma transição para um semimetal de Dirac. Saidi (2007) *et al*, utilizando o método full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW), computaram a energia total de diferentes compostos Tl-V em seis distintas estruturas cristalinas. Nesse trabalho, o arseneto de tálio (TIAs) apresenta a fase zinc-blende. Ao submetê-lo à pressão hidrostática, ocorre uma transição de fase para a estrutura rock-salt, em torno de 5.01 GPa (Shi, 2010). No que tange as propriedades eletrônicas, o TIAs apresenta um caráter metálico (Mazouz, 2010). Mediante o levantamento bibliográfico, não foi encontrado artigos que incluam spin-órbita no arseneto de tálio. Assim, acrescentá-lo pode trazer resultados não apresentados na literatura. No presente trabalho, estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas do TIN e TIAs na fase zinc-blende com e sem acoplamento spin-órbita, além da estrutura de bandas do nitreto de tálio sob pressão hidrostática.

## METODOLOGIA

Para avaliar as propriedades estruturais e eletrônicas do TIN e TIAs, utilizou-se a Teoria funcional da Densidade (DFT)(Hohenberg, 1964), que consiste em solucionar as equações auto-consistentes de Khon-Sham (Khon, 1965). Ao escolher uma base para expandir os orbitais, o problema se resume em diagonalizar matrizes. A função base empregada foi projected augmented wave (PAW)(Blöchl,1994), implementado pelo programa QUANTUM ESPRESSO (GIANNINOZI,2009). O potenciais de troca e correlação utilizado se denomina Generalized Gradiente Approximation, parametrizado por Perdew e Burke (GGA-PBE)(Perdew, 1996). Limitamos o número de funções base ao escolher o máximo vetor de onda  $G_{max}$  no espaço recíproco. Além disso, escolhemos o número de pontos  $k$  usados em integrações na zona de Brillouin, em que a malha é gerada pelo método Monkhorst-Pack (Monkhorst, 1976). O critério de convergência utilizado para a força foi de  $10^{-4}$  Ry/bohr e  $10^{-5}$  Ry/bohr para a energia total. Tal energia convergiu bem em relação à temperatura eletrônica (Marzari-Vanderbilt-DeVita-Payne cold smearing) com o valor de 0.0025 Ry para o TIN e 0.001 para o TIAs. Posteriormente, efetuou-se a otimização da estrutura cristalina. As energias totais e volumes foram fitados pela equação de estado Birch-Murnaghan, onde o volume de equilíbrio  $V_o$ , o bulk modulus  $B_o$  e sua derivada  $B'_o$  foram determinados para cada composto. Ademais, foram encontradas as posições atômicas relaxadas, em que as forças sobre os átomos são nulas. Finalmente, a estrutura de bandas e a densidade de estados (DOS) permitiu analisar as propriedades eletrônicas do TIN e TIAs.

## RESULTADOS E/OU DISCUSSÃO (ou Análise e discussão dos resultados)

No QUANTUM ESPRESSO, o critério para encontrar um número adequado de ondas planas e vetores recíprocos consiste em avaliar a diferença de energia por átomo. Os valores escolhidos são tais que as diferenças se localizem no intervalo de apenas 0.0004 Ry. Para o TIN, com e sem SOC, a energia total converge bem com uma energia de corte de 80 Ry e uma malha 8x8x8 de vetores de onda  $k$ . Os resultados foram os mesmos para o TIAs. O próximo passo constituiu a otimização da estrutura. Após calcular a energia total para diferentes valores do volume, o fit desse conjunto de dados com a equação de Birch-Murnaghan apresentou resultados em concordância com a literatura já existente(Farzan, 2016; Saidi-Houat, 2009; Shi, 2010; Mazouz,2010). Segue o resumo na tabela abaixo.

	TIN-Sem SOC	TIN-Com SOC	TIAs-Sem Soc	TIAs-Com Soc
$a$ (bohr)	9.9745	9.9474	12,0276	11,9833
$B_o$ (GPa)	88,68	90,33	38,00	39,00
$B'_o$	5,16	5,15	4,62	5,37
$E_{min}$ (Ry)	-864,859	-872,02	-1012,75	-1020,09

Tabela 1: Parâmetros de rede do TIN e TIAs.

O TIN sem acoplamento spin-órbita apresenta uma estrutura de bandas com gap zero, em que as bandas de valência e condução se tocam no nível de fermi na direção do ponto  $\Gamma$ . A densidade de estados projetada demonstra que a banda de valência recebe maior contribuição do

estado 2p do nitrogênio e que na banda de condução predomina os orbitais 2p do N, 6s e 6p do Tl. Ao acrescentar o SOC, o TIN apresenta um pequeno gap de 0,03 eV em torno do ponto  $\Gamma$ , porém a densidade de estados varia pouco em torno do nível de Fermi.

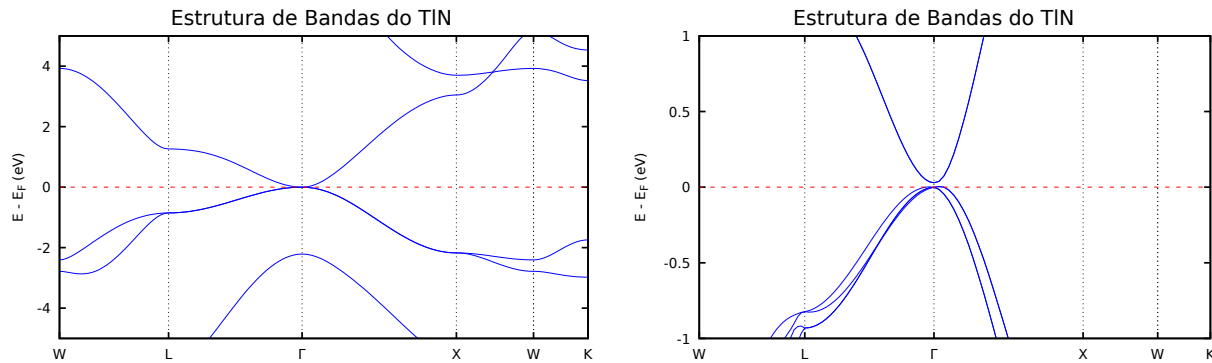


Figura 1: Estrutura de bandas do TIN próximo ao nível de Fermi sem e com SOC, da esquerda para direita.

A figura 2 exibe a estrutura de bandas do nitreto de tálio sem SOC quando submetido às pressões hidrostáticas de 0GPa e 19GPa. É possível notar que, ao aplicar pressão, os níveis de energia maiores que o nível de Fermi se deslocam para níveis acima. Enquanto isso, os níveis menores que a energia de Fermi, exceto a terceira banda de valência no ponto  $\Gamma$ , diminuem. Entretanto, o gap permanece nulo e o composto mantém-se metálico. De forma geral, as contribuições dos orbitais em torno do nível de Fermi no ponto gama diminuiram.

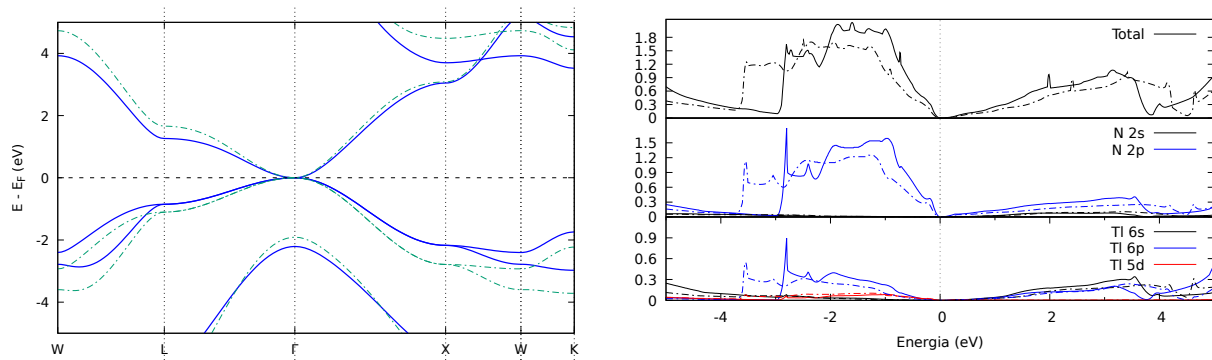


Figura 2: Estrutura de bandas e DOS do TIN sem SOC em 0GPa (linha cheia) e 19GPa (linha tracejada), da esquerda para direita.

O TIAs sem acoplamento spin-órbita possui um pequeno gap negativo e indireto. O máximo da banda de valência está no ponto  $\Gamma$  com 0,0386 eV. O mínimo de condução é no ponto L, com -0,0815 eV. Analisando a densidade de estados projetada, vemos que os orbitais 4p do arsênio e 6p do tálio contribuem significativamente para a banda de valência e os orbitais 4p do As e 6s do Tl contribuem consideravelmente para a banda de condução.

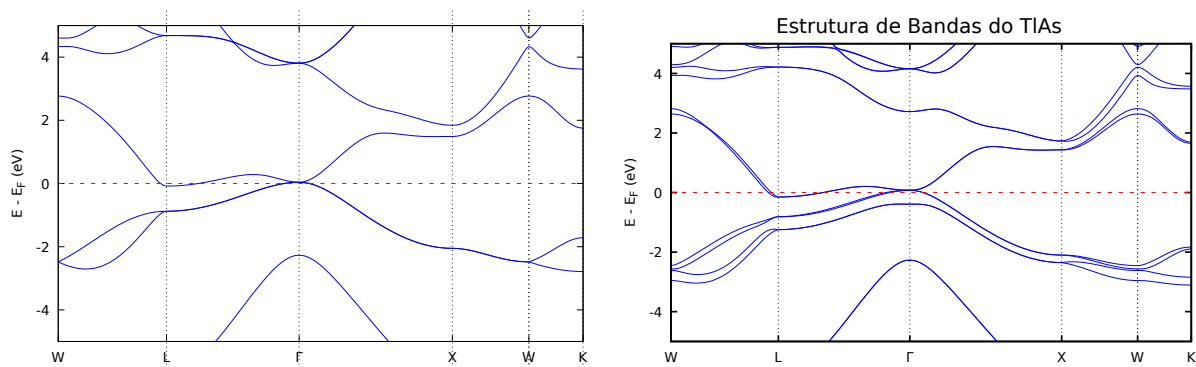


Figura 3: Estrutura de bandas do TIAs próximo ao nível de Fermi sem e com SOC, da esquerda para direita.

Ao acrescentar o acoplamento spin-órbita há uma quebra na degenerescência das bandas de valência. Entretanto, o SOC não modificou significativamente o gap negativo e indireto entre o ponto L e  $\Gamma$ .

### CONSIDERAÇÕES FINAIS (ou Conclusão)

Nesse trabalho foi possível investigar as estruturais e eletrônicas do nitreto de tálio e arseneto de tálio na fase zinc-blende. Sem o acoplamento spin-órbita, concluímos que o composto TIN é metálico e o TIAs é um semi-metal, em que o orbital d do átomo de tálio contribui significativamente para as bandas em torno do nível de fermi no ponto gama. Além disso, a pressão não foi suficiente para induzir um gap no nitreto de tálio e as contribuições dos orbitais na densidade de estados pouco mudaram. Contudo, o SOC foi capaz de provocar o aparecimento de um pequeno gap, levando o composto TIN à semicondutor. Enquanto isso, o arseneto de tálio não modificou seu comportamento eletrônico ao incluir a interação spin-órbita. Os resultados estão de acordo com estudos teóricos anteriores e serão úteis para a continuidade do trabalho.

### REFERÊNCIAS

- MAZOUZ, *et al.* 2010. First-principles study of lattice dynamics in thallium-V compounds. *Superlattices Microstruct.* 48, 560–568.
- SAIDI-HOUAT, N. ZAOUI, A. FERHAT, M. 2007. Structural stability of thallium–v compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, no. 10, p. 106221.
- ELHASSASNA A., BECHIRI, A. 2019. Electronic and Elastic Properties of TIX (X = N, P, As and Sb) in Zinc-Blende Structure. *Solid State Phenom.* 297:82-94.
- KOTMOOL, K. *et al.* 2016. PNAS October 4, 113 (40) 11143-11147.
- KOTMOOL, K. *et al.* 2017. *Scientific Reports*, vol 7, 42983.
- LAZAREV, B.G., LAZAREVA, L.S., MAKAROV, V.I. 1963. Some Singularities of the Behavior of the Superconducting Transition Temperature of Thallium Under Pressure. *JETP*, Vol. 17, No. 2.
- GREENBLATT, M. *et al.* 1990. Chemistry and superconductivity of Thallium-based cuprates. *Studies of High Temperature Superconductors*, ed Narlikar A (Nova Science, New Brunswick, NJ), pp 143–170.

HATTON, J. 1955. Effect of Pressure on the Superconducting Transition Temperature of Thallium. *Phys. Rev.* 100, No. 6.

SHENG, X. *et al.* 2014. Topological insulator to Dirac semimetal transition driven by sign change of spin-orbit coupling in thallium nitride. *Physical Review B*, vol. 90, no. 24, p. 245308.

SHI, L. , DUAN Y. , QIN, L. 2010. Structural phase transition, electronic and elastic properties in  $\text{tlx}$  ( $x = \text{n, p, as}$ ) compounds: Pressure-induced effects. *Computational Materials Science*, vol. 50, no. 1, pp. 203–210.

FARZAN, *et al.* 2016. A comparison of the structural, electronic, optical and elastic properties of wurtzite, zinc-blende and rock salt  $\text{tln}$ : A DFT study. *Acta Physica Polonica, A.*, vol. 130, no. 3.

WINIARSKI. 2015. M. Winiarski, “The band-gap of  $\text{tl}$ -doped gallium nitride alloys,” *Computational Materials Science*, vol. 108, pp. 14–16.

HOHENBERG, P. ; KHON, W. 1964. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 136, B864.

KHON, W. SHAM, L. J. 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 140, A1133.

Blöchl, P. E. 1994. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24):17953–17979.

GIANNOZZI, P *et al.* 2009. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter.* 21, 395502.

MONKHORST, J. H. PACK, J.D. 1976. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* 13, 5188.

ANDERSEN, O. K. 1975. Linear methods in band theory. *Physical Review B*, vol. 12, no. 8, p. 3060, 1975.

GULANS, A. *et al.* 2014. exciting — a full-potential all-electron package implementing density-functional theory and many-body perturbation theory, *J. Phys.: Condens. Matter* 26, 363202.

PERDEW, J. P. ENZERHOF, M. , BURKE, K. 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865.