

Algoritmo Genético para o Ajuste das Bandas de Energia do CrS_2 e CrSe_2 via Modelo $k \cdot p$

Davi Valadares Rodrigues Feliciano

Universidade de Brasília - Instituto de Física

22 de setembro de 2022

Dicalcogenetos de Metais de Transição

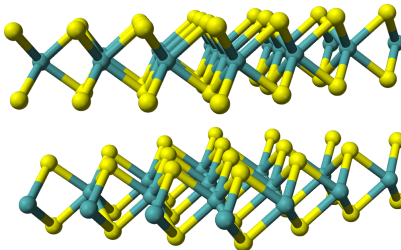
- Composição segue MX_2 , sendo M um metal de transição e X um calcogênio (S, Se ou Te)
- Ascenderam com a descoberta do Grafeno
- Alguns são semicondutores, o que possibilitam algumas aplicações como
 - 1 Transístores
 - 2 Amplificadores Operacionais
 - 3 Fotodetectores
 - 4 Células Solares

O caso mais estudado é o dissulfeto de molibdênio MoS_2 , que ocorre naturalmente na forma do mineral molibdenita

Dicalcogenetos de Metais de Transição



(a)



(b)

Figura: (a) Molibdenita incrustada em uma massa de quartzo. (b) Representação da estrutura cristalina da molibdenita. Molibdênio em azul, enxofre em amarelo.

Dicalcogenetos de Metais de Transição

- Para aplicações, é de fundamental importância o conhecimento sobre a estrutura eletrônica do material
- Em especial, é importante o conhecimento do *bandgap* do cristal
- Este valor é a diferença entre o menor nível da banda de condução e o maior nível da banda de valência
- Essa é a energia de um éxciton produzido pela excitação de um elétron de valência

Um éxciton é um par elétron-buraco formado pela transição de um elétron de valência para uma camada de condução

Dicalcogenetos de Metais de Transição

- Usualmente, as bandas são calculadas ao longo da primeira zona de Brillouin do cristal
- Essa região é a correspondente da célula primitiva de Wigner-Seitz na rede recíproca
- A rede recíproca pode ser vista como a transformada de Fourier da rede primitiva

Dicalcogenetos de Metais de Transição

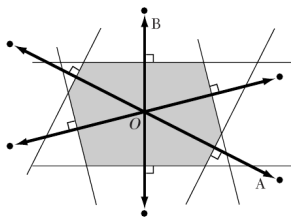


Figura: A primeira zona de Brillouin é obtida da seguinte forma: primeiro, traçamos segmentos de reta de O até os pontos vizinhos na rede recíproca. Em seguida traçamos os planos mediadores de cada um desses segmentos. O volume delimitado corresponde à região desejada.

Dicalcogenetos de Metais de Transição

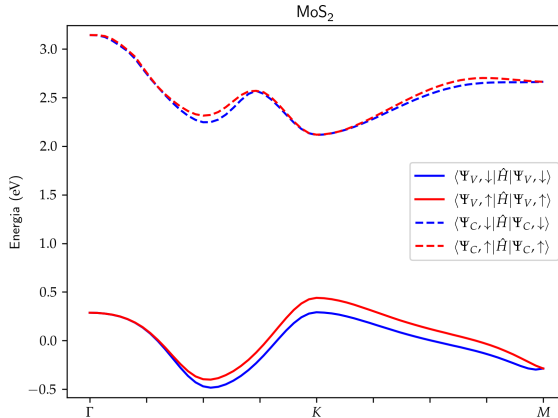


Figura: Energias das bandas de condução e de valência ao longo do caminho Γ -K-M para o dissulfeto de molibdênio, calculadas via DFT.

O Modelo $k \cdot p$

- Aproxima as bandas em torno dos vales K e K'
- É um modelo analítico, o que facilita o desenvolvimento de uma intuição física acerca do material, possibilitando a observação do comportamento das bandas de energia com a variação dos parâmetros que as descrevem
- Computacionalmente barato
- Possibilidade de inclusão de um campo magnético normal à monocamada do material à descrição do sistema, o que tornaria impraticável o uso do DFT

O Modelo $k \cdot p$

- As bandas são dadas na base

$$\{|\psi_C, \uparrow\rangle; |\psi_C, \downarrow\rangle; |\psi_V, \uparrow\rangle; |\psi_V, \downarrow\rangle\}$$

pelos autovalores de

$$\hat{H}_{kp}(\mathbf{k}) = \hat{H}_0 + \sum_{i=1}^3 \hat{H}_{kp}^{(i)}(\mathbf{k})$$

- O vetor \mathbf{k} é uma posição na zona de Brillouin

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} E_F + \Delta - \tau \lambda_c & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_F + \tau \lambda_v & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_F + \Delta + \tau \lambda_c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_F - \tau \lambda_v \end{pmatrix}$$

$$\hat{H}_{kp}^{(1)}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 0 & \gamma_0 f_1(\mathbf{k}, \tau) & 0 & 0 \\ \gamma_0 f_1^\dagger(\mathbf{k}, \tau) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_0 f_1(\mathbf{k}, \tau) \\ 0 & 0 & \gamma_0 f_1^\dagger(\mathbf{k}, \tau) & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{H}_{kp}^{(2)}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \gamma_1 f_2(\mathbf{k}) & \gamma_3 f_3(\mathbf{k}, \tau) & 0 & 0 \\ \gamma_3 f_3^\dagger(\mathbf{k}, \tau) & \gamma_2 f_2(\mathbf{k}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_1 f_2(\mathbf{k}) & \gamma_3 f_3(\mathbf{k}, \tau) \\ 0 & 0 & \gamma_3 f_3^\dagger(\mathbf{k}, \tau) & \gamma_2 f_2(\mathbf{k}) \end{pmatrix}$$

$$\hat{H}_{kp}^{(3)}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \gamma_4 f_4(\mathbf{k}) & \gamma_6 f_5(\mathbf{k}, \tau) & 0 & 0 \\ \gamma_6 f_5^\dagger(\mathbf{k}, \tau) & \gamma_5 f_4(\mathbf{k}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_4 f_4(\mathbf{k}) & \gamma_6 f_5(\mathbf{k}, \tau) \\ 0 & 0 & \gamma_6 f_5^\dagger(\mathbf{k}, \tau) & \gamma_5 f_4(\mathbf{k}) \end{pmatrix}$$

$$f_1(\mathbf{k}, \tau) = a(\tau k_x - i k_y)$$

$$f_2(\mathbf{k}) = a^2(k_x^2 + k_y^2)$$

$$f_3(\mathbf{k}, \tau) = a^2(\tau k_x + i k_y)^2$$

$$f_4(\mathbf{k}, \tau) = a^3 \tau k_x (k_x^2 - 3k_y^2)$$

$$f_5(\mathbf{k}, \tau) = a^3(k_x^2 + k_y^2)(\tau k_x - i k_y)$$

O Modelo $k \cdot p$

Como usar esse modelo?

- Suponha que tenhamos uma sequência de valores das bandas ao longo de Γ - K - M , tendo pontos na vizinhança de K
- Esses valores podem ser obtidos usando DFT, por exemplo
- Vamos denotar por $E_{ik}^{(dft)}$ o i -ésimo maior valor de energia no k -ésimo ponto
- Podemos usar o modelo para inferir os valores dos parâmetros que descrevem o cristal

O Modelo $k \cdot p$

Como usar esse modelo?

- Os parâmetros que melhor ajustam o modelo podem ser encontrados usando o método dos mínimos quadrados
- Procuramos os parâmetros que minimizem

$$f(E_F, \Delta, \lambda_c, \lambda_v, \gamma_i) = \frac{1}{4N} \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^4 \left(E_{ik}^{(dft)} - E_{ik}^{(kp)} \right)^2$$

sendo $E_{ik}^{(kp)}$ o i -ésimo maior autovalor de \hat{H}_{kp}

O Modelo $k \cdot p$

Como usar esse modelo?

- Para obter o valor de f então é preciso obter os autovalores da Hamiltoniana e em seguida ordená-los
- Isso sugere o uso de métodos de busca estocásticos
- Usaremos o Algoritmo Genético desenvolvido para buscar um mínimo para f

Ajuste das Bandas dos Cristais CrS_2 e CrSe_2

Parâmetros Usados no Algoritmo para o Ajuste

- 16 processos concorrentes
- 1000 indivíduos por processo, evoluídos por 200 gerações
- $p_2 = p_3 = 5\%$, $h = 2$, $e_1 = 5\%$ e $e_2 = e_3 = 10\%$

	Mínimo	Máximo
E_F	-1,0	1,0
Δ	0,5	1,2
λ_c	0,0	1,0
λ_v	0,0	1,0
γ_i	-1,0	1,0

Ajuste das Bandas dos Cristais CrS_2 e CrSe_2

	CrS_2	CrSe_2
a (Å)	3,022302679	3,167287237
Δ (eV)	0,942	0,763

Tabela: Valores para os parâmetros de rede considerados nos processos de otimização e valores esperados para o *bandgap*, para cada um dos materiais considerados.

Ajuste das Bandas dos Cristais CrS_2 e CrSe_2

	Algoritmo Genético		<i>Dual Annealing</i>	
	1ª Ordem	3ª Ordem	1ª Ordem	3ª Ordem
f	0,003858	0,000335	0,003860	0,000165
E_F	-0,052734	0,023191	-0,052109	0,010791
Δ	1,077500	0,954347	1,076284	0,976370
λ_c	-0,002289	0,006503	0,000000	0,000000
λ_v	0,031810	0,030079	0,032250	0,033154
γ_0	0,475147	0,508048	-0,475765	0,662441
γ_1		0,227823		0,038586
γ_2		-0,216329		-0,050962
γ_3		0,185349		0,196977
γ_4		-0,063952		-0,128763
γ_5		0,037538		0,116953
γ_6		-0,196858		-0,147924

Tabela: Parâmetros da Hamiltoniana \hat{H}_{kp} ajustados para CrS_2 usando as expansões de 1ª e 3ª ordem, bem como os valores para a função objetivo f correspondente.

Ajuste das Bandas dos Cristais CrS_2 e CrSe_2

	Algoritmo Genético		<i>Dual Annealing</i>	
	1ª Ordem	3ª Ordem	1ª Ordem	3ª Ordem
f	0,002695	0,000261	0,002695	0,000129
E_F	0,657808	0,722708	0,657704	0,715254
Δ	0,897031	0,792868	0,896809	0,814547
λ_c	0,006592	0,007456	0,006680	0,007329
λ_v	0,045311	0,047549	0,045330	0,042298
γ_0	-0,381442	-0,649511	0,381519	0,456269
γ_1		-0,090387		0,137704
γ_2		0,090028		-0,154747
γ_3		-0,075382		0,124848
γ_4		-0,059988		-0,030592
γ_5		0,037979		0,016737
γ_6		0,110312		-0,169387

Tabela: Parâmetros da Hamiltoniana \hat{H}_{kp} ajustados para CrSe_2 usando as expansões de 1ª e 3ª ordem, bem como os valores para a função objetivo f correspondente.

Ajuste das Bandas dos Cristais CrS_2 e CrSe_2

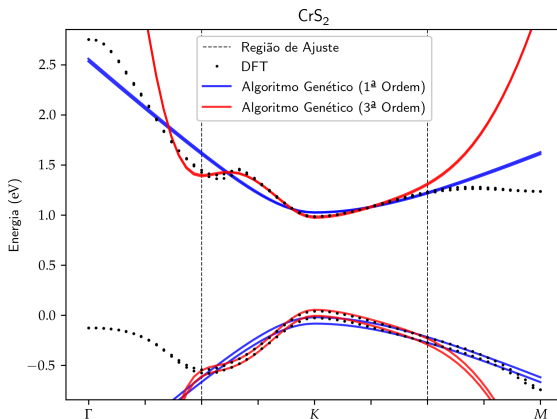


Figura: Gráficos das bandas de energia ajustadas para CrS_2 via Algoritmo Genético usando as expansões de 1ª e 3ª ordem de \hat{H}_{kp} .

Ajuste das Bandas dos Cristais CrS_2 e CrSe_2

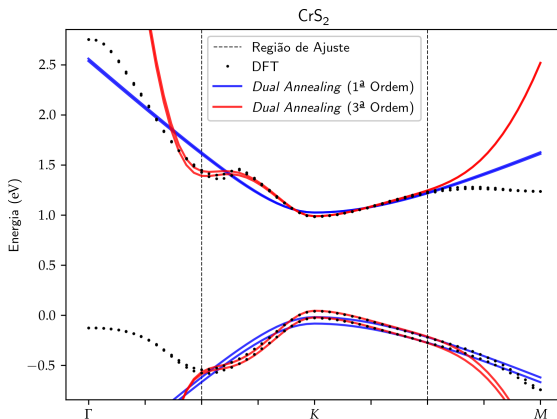


Figura: Gráficos das bandas de energia ajustadas para CrS_2 via *Dual Annealing* usando as expansões de 1ª e 3ª ordem de \hat{H}_{kp} .

Ajuste das Bandas dos Cristais CrS_2 e CrSe_2

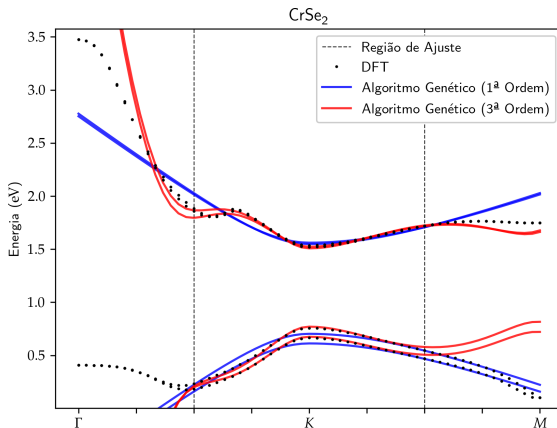


Figura: Gráficos das bandas de energia ajustadas para CrSe_2 via Algoritmo Genético usando as expansões de 1ª e 3ª ordem de \hat{H}_{kp} .

Ajuste das Bandas dos Cristais CrS_2 e CrSe_2

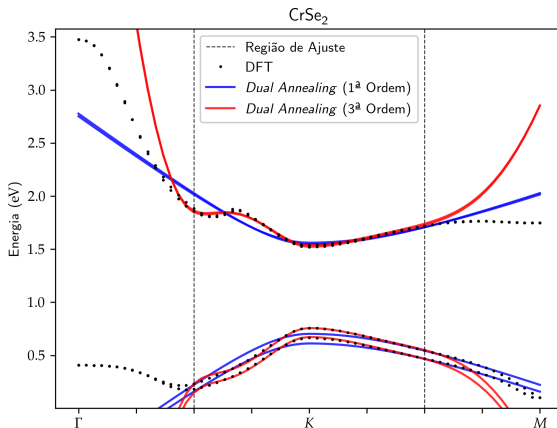


Figura: Gráficos das bandas de energia ajustadas para CrSe_2 via *Dual Annealing* usando as expansões de 1ª e 3ª ordem de \hat{H}_{kp} .

Níveis de Landau

- Podemos estudar o comportamento do *bandgap* dos materiais em questão sob o efeito de um campo magnético B normal à monocamada
- Adicionando o termo de interação à expansão de 1ª ordem e calculando os seus autovalores, obtemos

$$E_{\pm}(B, n, s_z) = \frac{\lambda_v \tau s_z}{2} \pm \sqrt{\frac{(\Delta - \lambda_v \tau s_z)^2}{4} + \frac{2\gamma_0^2 a^2 e B n}{\hbar}}$$
$$E_{(n=0)} = \begin{cases} -\Delta/2 + \lambda_v s_z, & \text{se } \tau = 1 \quad (\text{valência}) \\ \Delta/2, & \text{se } \tau = -1 \quad (\text{condução}) \end{cases}$$

Níveis de Landau

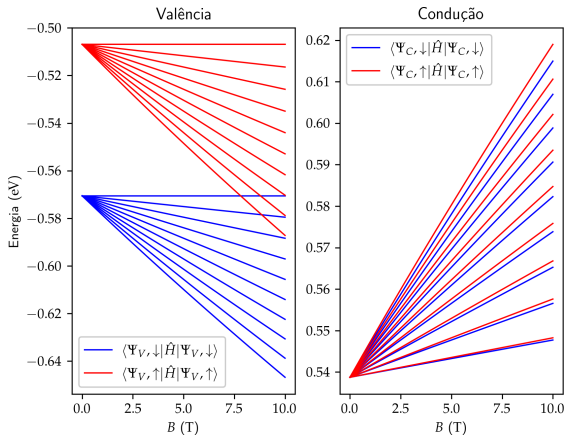


Figura: Níveis de Landau no vale K para CrS_2 em termos de B .

Níveis de Landau

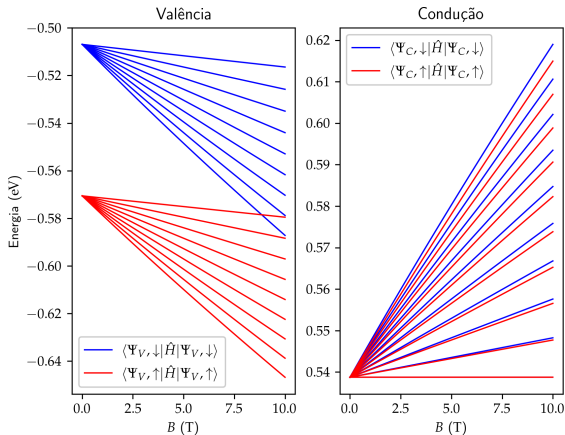


Figura: Níveis de Landau no vale K' para CrS_2 em termos de B .

Níveis de Landau

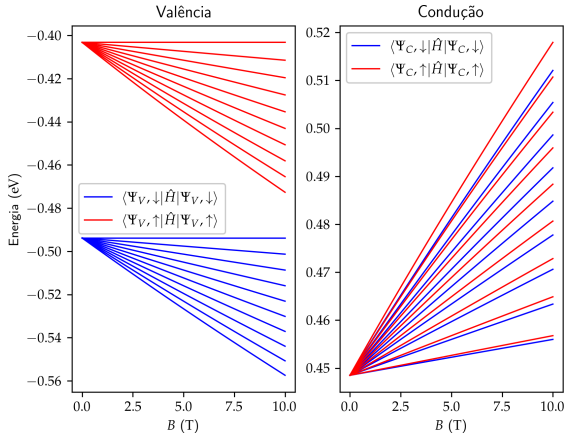


Figura: Níveis de Landau no vale K para CrSe₂ em termos de B .

Níveis de Landau

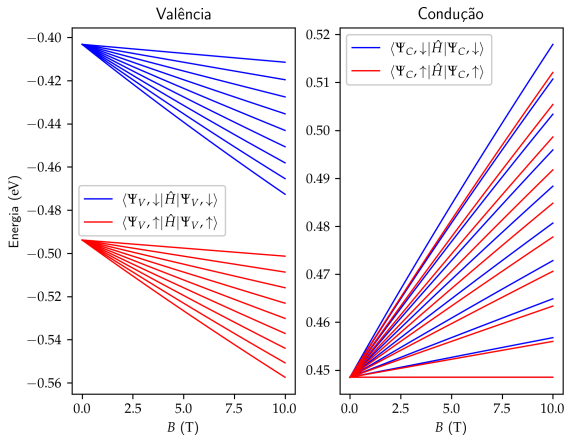


Figura: Níveis de Landau no vale K' para CrSe_2 em termos de B .

Níveis de Landau

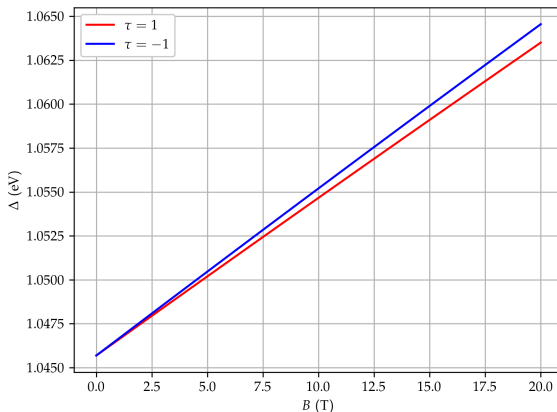


Figura: Gráficos de Δ nos vales K e K' para CrS_2 em termos da magnitude de B .

Níveis de Landau

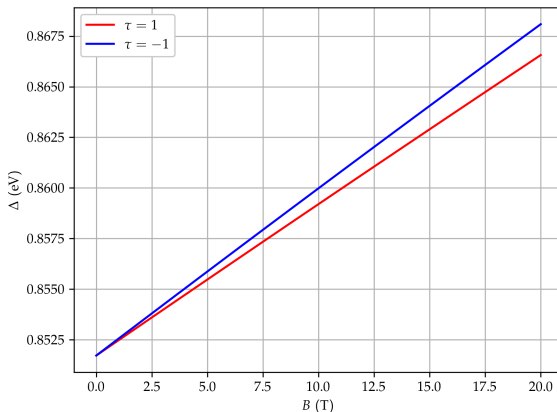


Figura: Gráficos de Δ nos vales K e K' para CrSe_2 em termos da magnitude de B .

Conclusões

- O algoritmo desenvolvido se mostrou eficaz em espaços de busca de dimensões maiores (\mathbb{R}^{11} , no problema discutido)
- Obteve resultados similares em comparação ao método *Dual Annealing*
- O modelo $k \cdot p$ aproximou bem as bandas dos cristais CrS_2 e CrSe_2 na vizinhança do vale K
- Dos parâmetros de ajuste foi possível calcular os níveis de Landau em função de B e obter $\Delta(B)$

Conclusões

- Com a aplicação do campo, há o *splitting* das bandas de condução e de valência
- Por conseguinte, ocorre uma quebra na simetria de Δ que antes existia entre os vales K e K'
- Isso abre margem para aplicações que exploram a diferença na polarização dos fótons emitidos com a transição de um estado de condução para um estado de valência
- A polarização do fóton emitido pode ser selecionada com base na frequência da luz que incide sobre a monocamada em questão, dada a dependência de Δ com B

Conclusões

- Há uma diferença considerável entre o tempo de execução para o Algoritmo Genético e para o *Dual Annealing*
- Isso sugere uma implementação em linguagens mais rápidas e que permitam uma melhor paralelização do algoritmo, como C, Fortran, Julia ou Go

	1ª Ordem	3ª Ordem
Algoritmo Genético	15 minutos	25 minutos
<i>Dual Annealing</i>	2 minutos	10 minutos

Tabela: Tempo médio de execução do processo de otimização para o Algoritmo Genético e para o *Dual Annealing*



A. C. Dias.

Estrutura eletrônica e propriedades magneto ópticas dos pontos quânticos de dissulfeto de molibdênio.

2016.



A. C. Dias, J. Fu, L. Villegas-Lelovsky, and F. Qu.

Robust effective zeeman energy in monolayer MoS₂ quantum dots.

Journal of Physics: Condensed Matter, 28(37):375803, jul 2016.



A. V. Kolobov and J. Tominaga.

Two-dimensional transition-metal dichalcogenides, volume 239.

Springer, 2016.