

1 Sals de mercuri

1.1 L'element químic Hg

Segons la relativitat especial, la massa aparent d'un objecte creix a mesura que la seva velocitat s'acosta a la velocitat de la llum. La teoria atòmica de Bohr ens diu la velocitat d'un electró és proporcional al nombre atòmic. Per a elements lleugers com l'hidrogen la velocitat és insignificant en comparació amb la velocitat de la llum, de manera que bàsicament la relativitat es pot ignorar. Però per als electrons del mercuri ($Z = 80$) aquest efecte esdevé significatiu; l'electró s'acosta aproximadament al 58% de la velocitat de la llum i la seva massa creix fins a 1.23 vegades la corresponent massa en repòs.[1] Atès que el radi d'una òrbita és inversament proporcional a la massa, aquest creixement de massa produeix una disminució del 23% del radi orbital. Aquesta contracció provoca una atracció més forta entre el nucli i els electrons que afecta l'orbital $6s$ més exterior, així com també els altres orbitals. L'efecte es veu agreujat en el cas dels electrons $6s$ pel fet que els orbitals d i f més difusos li apantallen insuficientment el nucli al $6s$. I és que el mercuri pertany al mateix període que el Lantani ($Z = 57$) –el sisè– i per tant experimenta l'anomenada contracció dels Lantànids, que fa que el radi atòmic estiga molt disminuït.¹ Combinat la contracció relativista, que se tradueix en una gran atracció dels electrons $6s$ pel nucli, amb la doble ocupació de l'orbital, ocasiona que el mercuri siga molt reticent a compartir els seus electrons més externs i formar forts enllaços amb altres àtoms de mercuri o altres àtoms diferents (per això podem trobar mercuri natiu en la natura).

L'enllaç entre els àtoms de mercuri en petits cúmuls resulta, doncs, principalment de les febles forces de Van der Waals que sorgeixen de les fluctuacions de càrrega locals en àtoms veïns en lloc d'originar-se de la compartició d'electrons. L'enllaç mercuri-mercuri és molt feble perquè els seus electrons de valència no es comparteixen fàcilment. Tant és així que el mercuri és l'únic metall que no forma molècules diatòmiques en fase gasosa.

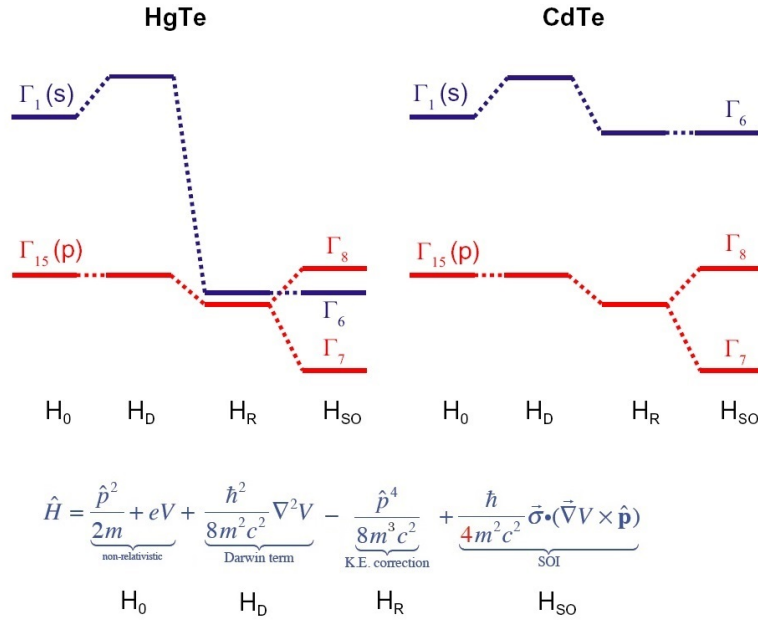
Un metall sòlid està farcit d'enllaços entre els àtoms que el formen i allò que determina el seu punt de fusió està relacionat amb l'energia associada amb aquests enllaços (la formació de l'enllaç transforma part de l'energia cinètica en energia d'enllaç). Com hem dit, l'energia d'un enllaç al mercuri és molt baixa, de manera que tendeix a desorganitzar-se ja a temperatures baixes, formant una fase líquida en lloc d'una estructura cristal·lina sòlida. Com a resultat, el mercuri és mal conductor del calor i té una conductivitat elèctrica relativament baixa. Parafraçant Norrby[1] el mercuri podria ser considerat un pseudo gas noble.

1.2 El compost HgTe

El HgTe és un material $II - VI$ que cristal·litza en estructura zinc-blenda. Les configuracions electròniques del mercuri i Tel·lur són $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$ i $[Kr]4d^{10}5s^25p^4$ respectivament. Els enllaços del material es formen doncs entre els electrons $6s$ dels àtoms de Hg i els electrons $5p$ del Te. En conseqüència, les bandes del cristall properes al nivell de Fermi derivaran d'aquests nivells atòmics d'energia. La combinació d'estats s i p és comuna a la majoria semiconductors convencionals de zinc-blenda. El HgTe, però, és especial pel que fa a la posició energètica de les bandes d'energia resultants.

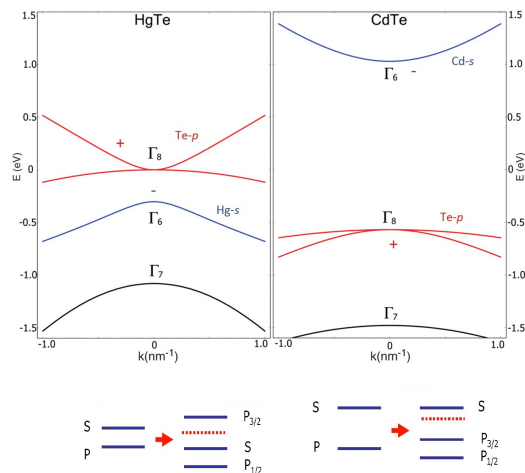
Això deriva del fet que tant el Hg (sisè període de la taula periòdica) com el Te (cinquè període) són àtoms relativament pesants, de manera que les correccions relativistes a les posicions dels nivells d'energia esdevenen molt importants. Tot i això, cal dir que mentre que el Te no sofreix la contracció dels Lantànids, el Hg sí que la pateix.

¹Tant és així que el Zr ($Z = 40$) i el Hf ($Z = 72$) tenen volums atòmics semblants, malgrat estar en la mateixa columna (columna 4, configuració d^2) però en diferents períodes de la taula periòdica (l'un està abans i l'altre just després dels 14 Lantànids).



La figura 1 mostra esquemàticament com canvien les posicions de les bandes d'energia en HgTe (a l'esquerra) en comparació amb allò que passa amb un semiconductor estàndard, el CdTe (a la dreta), en aplicar les correccions relativistes. Mentre que la correcció de Darwin és qualitativament similar per a tots dos compostos, la correcció relativista a l'energia cinètica és molt diferent. Això és causat per la diferència en masses atòmiques i sobre tot de càrregues nuclears en Hg i Cd (el Hg pateix la contracció dels Lantànids, mentre que el Cd no). Aquesta correcció en el HgTe és tan forta que la posició energètica de l'estat Γ_6 (originària dels estats 6s del Hg) es redueix a gairebé el mateix nivell que els estats 5p del Te. Finalment, la interacció spín-òrbita trencarà la degeneració dels estats p donant lloc als estats Γ_8 i Γ_7 . Com a resultat, la banda Γ_8 s'eleva per sobre de l'estat Γ_6 donant lloc a una estructura de banda invertida que distingeix HgTe de la majoria dels altres materials zinc-blenda *II-VI*.

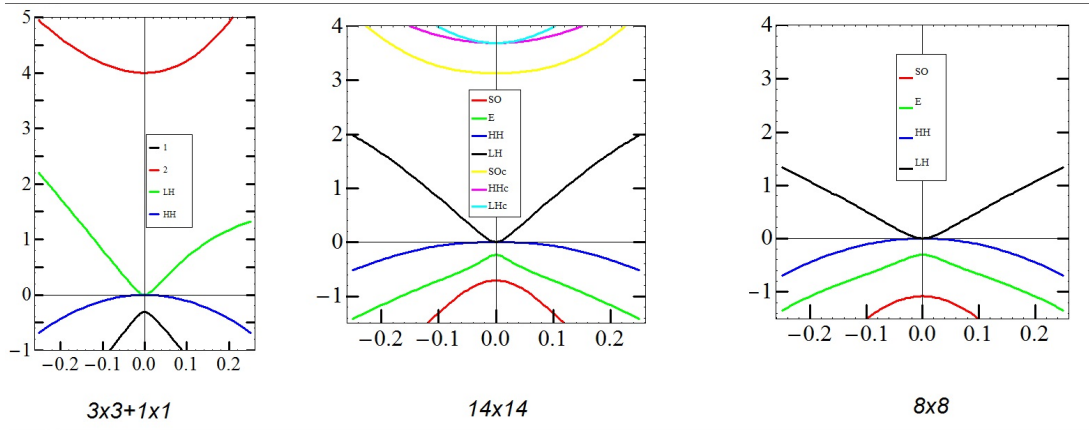
Atès que la banda Γ_8 inclou dues sub-bandes degenerades (de forats pesants HH i lleugers LH), mentre que la Γ_6 només és una banda única, el *bulk* HgTe té una estructura de banda semimetàl·lica, vegeu la figura 2 a l'esquerra.



La banda Γ_6 ara és una banda de valència a una energia 300 meV davall de la Γ_8 de forats HH i LH.[2] Com l'ocupació dels estats Γ_6 només compensa una de les dues sub-bandes Γ_8 , la banda de HH està ocupada i la de LH queda vacant i, per tant, es converteix en la banda de conducció. En altres paraules, el HgTe *bulk* és un semimetal topològic.² Per convertir-lo en un aïllant topològic cal trencar la degeneració de la banda Γ_8 i obrir un *gap*. En general, això es pot aconseguir baixant la simetria puntual. Per exemple creant un *quantum well*, de manera que la degeneració se trenca per acció de l'strain.

1.3 Models kp per al HgTe

He vist més amunt que els enllaços en el HgTe es formen bàsicament entre els electrons 6s dels àtoms de Hg i els electrons 5p del Te. Per tant, la zona centre de les bandes estarà formada per una banda Γ_6 amb degeneració dos, amb components d'espín *up* i espín *down* (formada a partir dels estats 6s del Hg) més les bandes que generen els orbitals 5p del Te, que en absència d'interacció espín-òrbita serà una banda amb degeneració sis, però que la interacció espín-òrbita desdobra en dues bandes Γ_8 i Γ_7 , amb degeneracions quatre i dos, respectivament ($D_1 \otimes D_{1/2} = D_{3/2} \oplus D_{1/2}$). La banda Γ_8 separant-se en dues subbandes, la de HH i la LH, només moure'ns del punt de Fermi que hi ha al centre de la cel·la de Brillouin ($k = 0$). Per tant, si $k \neq 0$ cada banda presentarà degeneració dos (espín *up* i espín *down*: $\pm 1/2$ per al LH i la banda Γ_7 anomenada de *split-off* i $\pm 3/2$ per al HH). Per tant, l'Hamiltonià kp raonable més senzill seria un model 8x8 com l'emprat per Novik et al.[2] Ara bé, a la vista de la figura 2, veiem que mentre la banda del *top* de valència (HH) està *vestida* per dues bandes davall (Γ_6 i Γ_7), la banda del *bottom* de la conducció (LH) no té cap banda per dalt que la pugui *vestir*, és a dir, estabilitzar directament en la diagonalització. Per tant, si estem interessats en la transició conducció-valència i volem aconseguir una millor precisió numèrica, afegirem els orbitals 6p vacants del Hg que conformen tres bandes també doble degenerades per dalt de la banda de LH (part central de la figura 3. L'Hamiltonià 8x8 està representat a la dreta de la figura). Finalment, si volem una visió més simple hi haurà prou en considerar una banda per dalt del LH i una davall del HH. Aquest és l'Hamiltonià 4x4 usat recentment per Moghaddam et al.[3]



²Els semimetals, també anomenats aïllants de *gap* zero, tenen bandes de conducció i valència separades, com un aïllant, excepte en un punt (o més punts discrets, anomenats punts de Fermi) on les bandes es toquen. Diem que el semimetal és topològic si els punts de Fermi estan protegits per una simetria cristal·lina. En tal cas, els materials es poden convertir en aïllants topològics si el sistema es pertorba per obrir un *gap* als punts de Fermi. Hi ha casos en que els punts de contacte de la banda són ells mateixos topològics (semimetal de Weyl). En aquest cas, ha d'aparèixer-hi dos punts (o un nombre parell de punts), amb quiralitat contrària. Aquest tipus de punts de contacte (o punts de Weyl) estan protegits per la topologia i l'estructura de la banda, i les bandes de valència i conducció unides en el punt de Weyl no es poden separar per una pertorbació. Cal moure el punts de Weyl positiu i negatiu junts per aniquilar-los i, aleshores, s'obri un *gap*.

1.3.1 Hamiltonià 3x3+1x1 de Moghaddam

A l'article de Moghaddam et al.[3], referint-se a l'Hamiltonià 3x3+1x1, que anomena model (3+1), diu que inclou les dues bandes de simetria Γ_8 (HH i LH) que estan al voltant del nivell de Fermi i que són les que estan implicades en l'absorció, la banda Γ_6 de valència i una segona banda de conducció d'alta energia, la simetria de la qual no especifica. Ara bé, afirma que la introducció d'aquesta banda d'alta energia és crucial per a descriure amb precisió el doblat de la banda de LH a valors grans de k . L'esmentat model ve explicat al material suplementari d'aquest article:

$$\hat{H}(k) = \begin{bmatrix} E_{gC} & k P_C & k P_V \\ k P_C & 0 & k P \\ k P_V & k P & -E_g \end{bmatrix} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} Id_3$$

$$E_{LH}(k) = 2^{\text{nd}} \text{ eigen energy of } \hat{H}$$

$$E_{HH}(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{HH}^*}$$

En cap moment però explicita les bases de Bloch que usa. Per tractar-se d'un Zinc-Blenda, excepte possibles fases, les bases de Bloch adaptades a $\widehat{J}^2, \widehat{L}^2, \widehat{S}^2$ són les que, per exemple, usa Novik:[2]

$$u_1(\mathbf{r}) = |\Gamma_6, +1/2\rangle = S\uparrow,$$

$$u_2(\mathbf{r}) = |\Gamma_6, -1/2\rangle = S\downarrow,$$

$$u_3(\mathbf{r}) = |\Gamma_8, +3/2\rangle = (1/\sqrt{2})(X+iY)\uparrow,$$

$$u_4(\mathbf{r}) = |\Gamma_8, +1/2\rangle = (1/\sqrt{6})[(X+iY)\downarrow - 2Z\uparrow],$$

$$u_5(\mathbf{r}) = |\Gamma_8, -1/2\rangle = -(1/\sqrt{6})[(X-iY)\uparrow + 2Z\downarrow],$$

$$u_6(\mathbf{r}) = |\Gamma_8, -3/2\rangle = -(1/\sqrt{2})(X-iY)\downarrow,$$

$$u_7(\mathbf{r}) = |\Gamma_7, +1/2\rangle = (1/\sqrt{3})[(X+iY)\downarrow + Z\uparrow],$$

$$u_8(\mathbf{r}) = |\Gamma_7, -1/2\rangle = (1/\sqrt{3})[(X-iY)\uparrow - Z\downarrow].$$

En conseqüència, quedant-nos (d'entre els dos estats degenerats en cada banda) amb la component J_z positiva, caldria sobreentendre que el model (3+1) inclou u_1 (valència de simetria S), u_3 (HH), u_4 (LH) i un quart element corresponent a la segona banda de conducció d'alta energia que escriurem $u_{c'}$ i que en parlarem després. La ordenació de la base seria $\{u_{c'}, LH, u_1, HH\}$. Però només mirar l'Hamiltonià del model (3+1) ens adonem que no pot ser. En efecte, en calcular l'acoblament kp entre u_1 de simetria S i el LH u_4 observem que ha d'incloure un factor $\sqrt{2/3}$, tal i com podem veure en l'equació 6 de Novik,[2] però en Moghaddam et al.[3] trobem un valor kP , on P és el paràmetre de Kane, $\langle S|\hat{p}_z|iZ\rangle = \langle S|\hat{p}_x|iX\rangle = \langle S|\hat{p}_y|iY\rangle$, cosa que ens fa pensar que en lloc de la base $\{u_{c'}, LH, u_1\}$ utilitza la base sense espín $\{u_{c'}, iZ, S\}$, de manera que l'element $H_{2,3} = H_{3,2}$ resulta ser $k \cdot \langle S|\hat{p}_z|iZ\rangle = kP$. Separadament considera un model d'una banda sense espín per al HH (u_3 o iX ?).

Finalment ens queda per *endevinar* que és $u_{c'}$. Hi ha dues possibilitats. La més immediata es fer intervindre els orbitals vacants $6p$ del Hg generant bases de simetria X', Y' o Z' . Aleshores, considerant la separació del

HH, si triem la base $\{iZ', iZ, S\}$ resulta que $H_{1,2} = H_{2,1} = 0$, cosa que no passa. Si triem una combinació dels orbitals altament excitats $7s$ en el Hg i $6s$ en el Te com principals contribuents a una banda S' i triem la base $\{S', iZ, S\}$, aleshores resulta que $H_{1,3} = H_{3,1} = 0$, cosa que no passa. Per tant, sembla que se tracta d'un Hamiltonià empíric que separa el HH, descrivint-lo amb una banda, del conjunt $\{LH, u_1\}$ que seria un model de dues bandes, a la que afegeix una funció u_c sense simetria definida, que en sí no representa res, però permet acoblar-se tant amb el LH com amb u_1 , millorant variacionalment els resultats a partir de dos paràmetres empírics P_c, P_v ajustables.

Els Hamiltonians 8×8 i 14×14 són standars i no necessiten més comentaris. Utilitzen bases adaptades a $\widehat{J^2}, \widehat{L^2}, \widehat{S^2}$ que se formen, en el cas 8×8 de la combinació $\{S, X, Y, Z\}$ amb les funcions d'espín $\{\alpha, \beta\}$, i en el cas 14×14 de la combinació $\{X', Y', Z', S, X, Y, Z\}$ amb les funcions d'espín $\{\alpha, \beta\}$.

Referències

- [1] Lars J. Norrby, J. Chem. Educ. , 68, (1998) 110.
- [2] Veure valor de E_g en Taula I de E.G. Novik, A. Pfeuffer-Jeschke, T. Jungwirth, V. Latussek, C.R. Becker, G. Landwehr, H. Buhmann, and L. W. Molenkamp, Phys. Rev. B 72 (2005) 035321.
- [3] Nicolas Moghaddam, Charlie Gréboval, Junling Qu, Audrey Chu, Prachi Rastogi, Clément Livache, Adrien Khalili, Xiang Zhen Xu, Benoit Baptiste, Stefan Klotz, Guy Fishman, Francesco Capitani, Sandrine Ithurria, Sébastien Sauvage, and Emmanuel Lhuillier, J. Phys. Chem. C 124 (2020) 23460.