

Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física Atômica e Molecular.

Tulio Mota dos Santos

APLICAÇÃO DO MÉTODO DFT-1/2 EM ISOLANTES TOPOLÓGICOS 3D

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:



Documento assinado digitalmente
IVAN GUILHON MITOSO ROCHA
Data: 26/12/2024 16:48:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Ivan Guilhon Mitozo Rocha

Orientador

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP - Brasil
2024

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Divisão de Informação e Documentação

Santos, Tulio Mota dos

Aplicação do método DFT-1/2 em Isolantes Topológicos 3D / Tulio Mota dos Santos.
São José dos Campos, 2024.
137f.

Tese de Doutorado – Curso de Física. Área de Física Atômica e Molecular – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2024. Orientador: Prof. Dr. Ivan Guilhon Mitoso Rocha.

1. Estrutura eletrônica. 2. Isolantes. 3. Espaços topológicos. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Título.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SANTOS, Tulio Mota dos. **Aplicação do método DFT-1/2 em Isolantes Topológicos 3D**. 2024. 137f. Tese de Doutorado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Tulio Mota dos Santos

TÍTULO DO TRABALHO: Aplicação do método DFT-1/2 em Isolantes Topológicos 3D.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2024

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese pode ser reproduzida sem a autorização do autor.

Tulio Mota dos Santos

Rua Siria, 45

12.216-530 – São José dos Campos–SP

APLICAÇÃO DO MÉTODO DFT-1/2 EM ISOLANTES TOPOLÓGICOS 3D

Tulio Mota dos Santos

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr.	Rene Felipe Keidel Spada	Presidente	-	ITA
Prof. Dr.	Ivan Guilhaon Mitoso Rocha	Orientador	-	ITA
Prof. Dr.	Douglas Henrique Pereira	Membro interno	-	ITA
Prof. Dr.	João Milton Pereira Júnior	Membro externo	-	UFC
Prof. Dr.	Diego Rabelo da Costa	Membro externo	-	UFC

Ao meu avô Paulo (*in memoriam*), por
sempre me apoiar e pelo incentivo essen-
cial durante esses anos.

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Amarildo e Leide, e a minha irmã, Camila, que sempre fizeram de tudo para que eu seguisse meus sonhos e pelo suporte incondicional em todos os momentos de minha vida.

Ao meu orientador, professor Ivan Guilhaon, que sempre esteve disponível e de forma atenciosa as minhas dúvidas, por ser uma fonte de inspiração e por ter me tratado com respeito e carinho desde o início do curso.

Ao professor Marcelo Marques, que sempre contribuiu de forma generosa com o trabalho e minha formação no ITA. À professora Lara Teles e Filipe Matusalém que sempre estiveram disponíveis para contribuições e sugestões a minha pesquisa.

Agradeço aos colegas do ITA, João Pedro, Alysson Brhian e Aline Noronha, que sempre foram gentis e que mesmo longe, constantemente estiverem prontos a ajudar.

Ao Laboratório Nacional de Computação Científica - LNCC e ao ITA pelos recursos computacionais.

Finalmente, agradecimento ao apoio financeiro da CAPES.

*"Licence my roving hands, and let them go
Before, behind, between, above, below.
O, my America, my Newfoundland,
My kingdom, safest when with one man mann'd,
My mine of precious stones, my empery;
How am I blest in thus discovering thee!
To enter in these bonds, is to be free.
Then, where my hand is set, my soul shall be.
Full nakedness! All joys are due to thee;
As souls unbodied, bodies unclothed must be
To taste whole joys.*

*...
Like pictures, or like books' gay coverings made
For laymen, are all women thus array'd.
Themselves are only mystic books, which we
-Whom their imputed grace will dignify-
Must see reveal'd. Then, since that I may know"*

— JOHN DONNE

Resumo

Nos últimos anos o surgimento de um novo tipo de material, quebrando o tradicional paradigma de classificação entre isolantes, semicondutores e metais, despertou forte interesse da comunidade científica e industrial. Os chamados isolantes topológicos (IT), caracterizados pela existência de um estado isolante no volume, ao mesmo tempo em que possui estados de superfície condutores se tornaram rapidamente um subcampo importante na pesquisa da Física da matéria condensada. Desde o surgimento desse termo, em 2005, esse conceito de topologia para classificar materiais facilmente se estendeu a outros sistemas como os semimetais topológicos, supercondutores topológicos, isolantes topológicos cristalinos e outras fases topológicas. Ampliando, assim, ainda mais a diversidade de materiais.

O impacto desse desenvolvimento científico levou de forma célere a previsão teórica e a comprovação experimental de novos materiais, tanto de sistemas bidimensionais, como tridimensionais. Para esse último subgrupo, logo em 2009, previsões a partir de cálculos de primeiros princípios e técnicas experimentais confirmaram os materiais da família $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$ como isolantes topológicos. Para além disso, os resultados apontaram gaps de energia muito altos para esses sistemas, em torno de 0,3 eV. Projetando, assim, esses materiais como promissores para aplicações em dispositivos eletrônicos mesmo em altas temperaturas.

No contexto do estudo teórico desses ITs, o método mais comum para predições de propriedades eletrônicas está baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Entretanto, as predições desse método esbarram em uma problemática que surge das aproximações feitas dentro de seu formalismo. Previsões incorretas para algumas propriedades que dependem da acertada descrição dos estados excitados, podem levar a conclusões completamente erradas sobre a classe topológica desses sistemas, por exemplo.

Nesse contexto, propomos nesse trabalho a aplicação do método DFT-1/2 em IT bem conhecidos. Buscando obter uma descrição precisa e confiável das propriedades eletrônicas desses materiais e quando possível estabelecer comparações com resultados experimentais disponíveis e resultantes de outras metodologias teóricas. A correção proporcionada pelo método DFT-1/2 além de proporcionar resultados coerentes com experimentais para mui-

tos semicondutores, possui o mesmo custo computacional de um cálculo DFT padrão, tornando realizável o cálculo mesmo para sistemas bastante complexos.

Dessa forma optou-se pela aplicação do método DFT-1/2 em materiais bem conhecidos da família do seleneto de bismuto e baseados no cobre para verificar a eficiência dessa correção em IT famosos. A aplicação do método em uma liga baseada em bismuto, antimônio e selênio também foi realizada para verificar o método de forma mais abrangente em um sistema mais complexo. O uso do método DFT-1/2 nos sistemas da família $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$ e $\text{CuTl}(\text{S,Se})_2$ proporcionou ótimos resultados para o gap de energia, com valores bem próximos dos resultados experimentais. Assim como a dispersão e formato das bandas na estrutura eletrônica de bandas desses sistemas quando comparados com cálculos GW e outras aproximações. A correção do DFT-1/2 na liga $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ também conduziu a resultados excelentes quando comparados com aqueles obtidos experimentalmente, onde a curva calculada para o gap de energia da liga com o DFT-1/2 está dentro da faixa experimental.

Abstract

In recent years, the emergence of a new type of material, breaking the traditional classification paradigm between insulators, semiconductors, and metals, has aroused intense interest in the scientific community and industry. The so-called topological insulators (TI), characterized by the existence of an insulating state in bulk, at the same time that it has conductive surface states, quickly became an important subfield in the research of condensed matter physics. Since the appearance of this term in 2005, this concept of topology to classify materials has easily been extended to other systems such as topological semimetals, topological superconductors, topological crystalline insulators, and other topological phases. Thus, further expanding the diversity of materials.

The impact of this scientific development quickly led to theoretical prediction and experimental proof of new materials, both in two-dimensional and three-dimensional systems. For this last subgroup, as early as 2009, predictions based on first-principles calculations and experimental techniques confirmed the materials of the family $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$ as topological insulators. Furthermore, the results pointed to quite high energy gaps for these systems, around 0.3 eV. Thus, projecting these materials as promising for applications in electronic devices even at high temperatures.

In the context of theoretical study of these TI, the most common method for electronic property prediction is based on Density Functional Theory (DFT). However, the predictions of this method collide with a problem that arises from the approximations made within its formalism. Incorrect predictions for some properties that depend on the correct description of excited states can lead to completely wrong conclusions about the topological class of these systems, for example.

To get around this, efforts to build different methods to increase the precision and correct results of standard DFT calculations were carried out by different researchers. Thus, in this work, we propose the application of the DFT-1/2 method in well-known topological insulators. Seeking, thus, to obtain an accurate and reliable description of the electronic properties of these materials and, whenever possible, to establish comparisons with available experimental results and those resulting from other theoretical methodologies. This is because the correction provided by the DFT-1/2 method, in addition to

providing results consistent with experimental for many semiconductors, has the same computational cost as a standard DFT calculation. Thus, making the calculation feasible even for very complex systems.

Thus, it was decided to apply the DFT-1/2 method to well-known materials from the bismuth selenide family and copper-based materials to verify the efficiency of this correction in famous TI. The application of the method to an alloy based on bismuth, antimony, and selenium was also performed to verify the method more comprehensively in a more complex system. The use of the DFT-1/2 method in the systems of the $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$ and $\text{CuTl}(\text{S,Se})_2$ family provided excellent results for the energy gap, with values very close to the experimental results. As well as the dispersion and shape of the bands in the electronic band structure of these systems when compared with GW calculations and other approximations. The DFT-1/2 correction on the $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ alloy also led to excellent results when compared with those obtained experimentally, where the curve calculated for the energy gap of the alloy with DFT-1/2 is within the experimental range.

Lista de Figuras

- FIGURA 1.1 – Resultados de estudos teóricos e experimentais a respeito do QSHE no HgTe/CdTe. Indicando: (a) transição de fase ocorrendo em função de d no HgTe, em que a inversão das bandas reflete na troca de sinal do band gap (E_g); (b) A resistência em função da tensão de gate, em poços quânticos de CdTe/HgTe com diferentes larguras d , em que as curvas aparecem para diferentes valores de d , nesse resultado é possível notar a condutividade quantizada em $G = \frac{2e^2}{h}$. Fonte: (KÖNIG *et al.*, 2007) 28
- FIGURA 1.2 – Caracterização de nanofolhas de Bi_2Se_3 em substrato de mica. Em (a) uma fotografia da nanofolha de Bi_2Se_3 de 10 nm de espessura em um substrato transparente; (b) Imagem de microscopia óptica do modo de transmissão; (c) Imagem proporcionada por microscopia eletrônica de varredura de uma estrutura de barra individual Bi_2Se_3 no substrato de mica em contato com eletrodos de cromo/ouro. Fonte: adaptado de (PENG *et al.*, 2012). 29
- FIGURA 1.3 – (a) Micrografias da varredura eletrônica de nanoplacas do Bi_2Te_3 projetando-se para fora de um substrato e (b) transferidas para um dispositivo na forma de nanoplaca, nesse caso suspenso para medição de transporte térmico. Fonte: adaptado de (PETTES *et al.*, 2013). . . 30
- FIGURA 1.4 – Nível das bandas invertidas em energia para vários materiais em função da constante de rede. Símbolos não preenchidos marcam os compostos em que a constante de rede foi relatada na literatura, para os outros compostos suas constantes de rede são obtidas por meio de minimização da energia total via cálculos de primeiros princípios. Na parte do gráfico em que $\Delta E < 0$, os quadrados marcam os compostos que são isolantes topológicos, enquanto os diamantes marcam os metais topológicos. Fonte: (FENG *et al.*, 2011) 30

- FIGURA 2.1 – Estrutura de bandas de um material (a) isolante. Estados ocupados (azul) e desocupados (laranja) são separados por um *gap* de energia para qualquer ponto k . (b) Estrutura de bandas de um material condutor, as bandas ocupadas e desocupadas se tocam, e algumas bandas estão parcialmente ocupadas. (c) Nos isolantes topológicos também há um *gap* de energia, entretanto surge uma inversão de caráter das bandas em alguma região específica para um ponto k da rede. 38
- FIGURA 2.2 – Esquema geral do algoritmo usado na solução autoconsistente das equações de Kohn-Sham. 43
- FIGURA 2.3 – Nessa figura esquemática a aproximação GW pode ser compreendida como um método onde um determinado elétron, que está se propagando em um sistema, é como se fosse um corpo se deslocando na água. Para lembrar, na aproximação da teoria de Hartree-Fock, é como se a água estivesse congelada. Porém, no GW , o elétron perturba o sistema, como um barco criando ondas, isso porque ele se acopla a outras excitações do sistema. Essas “ondas” alteram a propagação do elétron. Fonte: (REINING, 2018a) 50
- FIGURA 2.4 – Um comparativo entre um método híbrido, com demanda computacional menor, e os resultados GW para diferentes compostos. O método híbrido da publicação citada, B3PW91, tem desvio absoluto médio cerca de 1,5 vezes menor do que o do GW . Além de ser 3-4 ordens de magnitude mais rápido do ponto de vista computacional. Adaptado: (CROWLEY *et al.*, 2016) 51
- FIGURA 2.5 – Determinação do CUT via minimização do valor absoluto do gap de energia (nos IT o gap é assumido como negativo). Uma primeira correção levando em conta uma espécie atômica para o fundo da banda de condução (FBC), e a correção final levando em conta a outra espécie atômica para o topo da banda de valência (TBV). . . 54
- FIGURA 2.6 – A ideia da meia ocupação, de forma esquemática, presente no DFT-1/2, considerando correções de autoenergia nas bandas de valência e de condução. Meio elétron deve ser removido do TBV, enquanto meio elétron é adicionado do FBC, para efetuar correções na afinidade eletrônica e energia de ionização, respectivamente. E_g é o *gap* de energia entre as bandas. 55

- FIGURA 2.7 – Comparação do band gap com resultados experimentais. O quadrado vermelho é o DFT-1/2. O “x” azul indica o resultado do DFT-padrão. Esses resultados são bons indicadores da eficiência do método. Fonte: (FERREIRA *et al.*, 2011) 55
- FIGURA 2.8 – Esquemática dos resultados proporcionados pela aproximação do método DFT-1/2 aplicado em (a) Isolantes triviais e (b) Isolantes Topológicos. Em (b) a superestimação do gap invertido é corrigido, as bandas de valência e condução se aproximam e tomam outro formato. A ideia de band gap negativo é a forma mais comum de denominar o gap invertido que surge da inversão de caráter das bandas. Por isso, nos IT a correção do gap e determinação do CUT busca minimizar o valor absoluto do gap. 56
- FIGURA 2.9 – Resumo do procedimento adotado na aplicação da aproximação DFT-1/2 para a correção de gap de energia e dispersão de bandas para os IT desse trabalho. 57
- FIGURA 2.10 – Uma ilustração da inversão de caráter das bandas ocorrendo próximo a um ponto k da estrutura de bandas de um sistema candidato a isolante topológico após a inclusão da interação spin-órbita nos cálculos. 58
- FIGURA 2.11 – Pontos invariantes por reversão temporal Γ_i de uma rede 2D quadrada. 65
- FIGURA 2.12 – Gráficos esquemáticos das curvas dos WCC em diferentes casos. Em (a) o caso trivial, o WCC não enrola o cilindro; (b) o WCC enrola o cilindro uma vez; (c) o WCC enrola o cilindro duas vezes, e o ponto de cruzamento marcado pela letra P não é protegido pela simetria de reversão temporal, sendo eliminado, geralmente; (d) o WCC enrola o cilindro três vezes, um resultado topológico igual ao do caso (b). Fonte: (YU *et al.*, 2011) 69
- FIGURA 2.13 – Dois resultados das evoluções dos WCC para materiais 3D: (a) Sb_2Se_3 (ABDALLA, 2015); e 2D: (b) GeI. Em (a) a linha de referência nunca cruza as linhas de evolução dos centros Wannier, logo o Sb_2Se_3 é um isolante trivial. No resultado de (b) ao traçar uma linha de referência teremos um cruzamento ímpar de curvas e temos um IT. . 71
- FIGURA 2.14 – Estrutura de bandas do Bi_2Te_3 calculada com diferentes métodos: LDA e GW com interação spin-órbita em ambos. Abaixo o grau de inversão das bandas calculado ao longo do mesmo caminho de pontos $\mathbf{k}$. Fonte: (YAZYEV *et al.*, 2012) 72

FIGURA 2.15 – Saída no terminal do programa c-orbital.py a partir de escolhas fornecidas pelo usuário. Informações sobre caráter orbital e atômico do CuTlS ₂ no ponto- <i>k</i> 40, na banda 52.	74
FIGURA 3.1 – Assinatura ARPES da dispersão das banda ao longo das direções K-Γ-K (no topo) e Γ (inferior). Das escalas de energia da estrutura de bandas destaca-se: E ₂ : gap de energia (0,165 eV). Fonte: (CHEN <i>et al.</i> , 2009).	77
FIGURA 3.2 – Correções de autoenergia de quasipartícula em função das energias LDA para (a) Bi ₂ Se ₃ e (b) Bi ₂ Te ₃ em <i>bulk</i> , calculados sem levar em conta interações spin-órbita. As localizações do TBV (chamadas na imagem de VBM) e FBC (chamados de CBM) são indicados pelos círculos sólidos e abertos, respectivamente. As linhas correspondem aos “operadores scissors”. (c), (d) São os mesmos gráficos, mas os termos da matriz relativa a interação spin-órbita são levados em consideração. São notáveis as mudanças nas correções <i>GW</i> calculadas para os estados que correspondem ao TBV e FBC. Fonte: (YAZYEV <i>et al.</i> , 2012).	79
FIGURA 3.3 – Estrutura cristalina utilizada para o Bi ₂ Te ₃ com (a) vista superior da célula unitária e (b) vista lateral da estrutura romboédrica, e em (c) as correspondentes zonas de Brillouin em bulk (parte inferior) e em 2D (parte superior) e seus respectivos pontos de alta simetria.	81
FIGURA 3.4 – Estrutura cristalina utilizada para o CuTlS ₂ e CuTlSe ₂	82
FIGURA 3.5 – A importância da inclusão da interação spin-órbita no resultado de estrutura eletrônica de bandas do Bi ₂ Se ₃ , Sb ₂ Te ₃ , Bi ₂ Te ₃ e CuTlSe ₂ um resultado que é equivalente para materiais da mesma família. A linha vermelha inclui o acoplamento spin-órbita (ASO) e a linha preta sem acoplamento SO. $E = 0$ é igual a E_F	84
FIGURA 3.6 – Resultado da estrutura de bandas do Bi ₂ Se ₃ <i>bulk</i> , a partir de cálculos DFT-PBE, incluindo acoplamento spin-órbita. A figura dá destaque a inversão do caráter orbital das bandas próximo aos pontos F-Γ-L.	86
FIGURA 3.7 – Resultado da estrutura de bandas para o Bi ₂ Te ₃ <i>bulk</i> , a partir de cálculos DFT-PBE, incluindo acoplamento spin-órbita e sua respectiva densidade de estados (DOS).	86
FIGURA 3.8 – Resultado da estrutura de bandas para o Sb ₂ Te ₃ <i>bulk</i> , a partir de cálculos DFT-PBE, incluindo acoplamento spin-órbita e sua respectiva densidade de estados (DOS).	87

- FIGURA 3.9 – Contribuições dos estados na formação da banda de valência e condução no ponto Γ para os cinco sistemas estudados. Usamos estes parâmetros para a ocupação fracionária. 87
- FIGURA 3.10 – Gráficos da variação do gap em função do parâmetro CUT escolhido para o (a) Bi_2Se_3 , (b) Bi_2Te_3 , (c) CuTlS_2 e (d) CuTlSe_2 para a correção do potencial de uma espécie atômica do sistema. 88
- FIGURA 3.11 – Resultados das estruturas de bandas do Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 , em comparação a abordagem DFT-PBE (linha tracejada preta) e DFT-1/2 (linha roxa) para dois dos sistemas estudados. 89
- FIGURA 3.12 – Resultados de estrutura de bandas projetadas nos orbitais, as cores são proporcionais aos estados s e p , para todos os sistemas estudados. 90
- FIGURA 3.13 – O grau de inversão das bandas: um comparativo entre os cálculos DFT-padrão (linha tracejada azul) e os resultados provenientes do DFT-1/2 (linha amarela), ambos levam em conta o acoplamento spin-órbita (SOC), para os sistemas Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 . Os gráficos são resultantes da Eq. 2.123. 92
- FIGURA 3.14 – WCC calculado para os sistemas CuTlS_2 e CuTlSe_2 , em comparação os cálculos realizados via DFT-PBE e DFT-1/2. Como a linha de referência que corta as curvas dos gráficos entre os WCC é ímpar, trata-se de um isolante topológico. 95
- FIGURA 4.1 – Ilustração de um sistema periódico 3D para uma configuração atômica específica, classe $j = 11$. Nesta supercélula, os sítios atômicos são representados pelos rótulos 1,2,3,...,8. Consequentemente, adotamos “BBBSBSSS” para descrever esta configuração, considerando B para representar átomos de Bi e S para representar átomos de Sb. 99
- FIGURA 4.2 – Parâmetros de rede a e c da liga $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_3$ em função da concentração de Sb na liga, comparações com dados experimentais. Os símbolos individuais (círculo e diamante) representam dados de clusters individuais em sua composição. 102
- FIGURA 4.3 – A estabilidade termodinâmica do sistema pode ser avaliado através da energia de excesso da liga $(\Delta\varepsilon_j)$, para cada configuração $(\text{Bi}_{8-n_j}\text{Sb}_{n_j})\text{Se}$ 103

- FIGURA 4.4 – Estruturas cristalinas otimizadas de clusters especiais na liga em diferentes visões da célula primitiva. Em (a) a classe $j = 27$ é considerada a mais estável termodinamicamente de acordo com os resultados GQCA. Em (b) a classe $j = 32$ é aquela que maximiza o band gap invertido do método DFT-1/2. Destacamos a formação das camadas quintuplas (CQ) e suas distâncias intercamadas d 103
- FIGURA 4.5 – Estrutura de banda eletrônica com SOC, uma comparação entre DFT (linha pontilhada preta) e DFT-1/2 (linha azul sólida), para diferentes classes de clusters, em (a) classe $j = 2$, (b) $j = 22$, (c) $j = 30$ e (d) $j = 32$ 105
- FIGURA 4.6 – Estrutura eletrônica de bandas com projeções orbitais, uma comparação entre DFT e DFT-1/2. As cores são proporcionais aos estados p do Sb (magenta) e Se (ciano). Para o sistema $j = 18$: (a) DFT GGA e (b) DFT-1/2, o sistema $j = 25$: (c) DFT GGA e (d) DFT-1/2 e para o sistema $j = 34$ (equivalente ao Sb_2Se_3 puro) os quadros (e) e (f). 107
- FIGURA 4.7 – Comparação entre os gaps de energia da liga nas duas abordagens, o DFT padrão (linha tracejada azul) e DFT-1/2 (linha sólida vermelha) e respectivos desvios quadráticos médios do GQCA (regiões sombreadas) à temperatura ambiente. Os pontos máximos são de 57% na concentração de antimônio para o DFT padrão e 70% no DFT-1/2. Os símbolos em outras cores e marcadores representam dados experimentais disponíveis para $x = 0,0, 0,25, 0,32, 0,45$ e $0,70$ [a] (SATAKE *et al.*, 2018), [b] (LIU *et al.*, 2017), [c] (MARTINEZ *et al.*, 2017), [d] (CHEN *et al.*, 2010), [e] (NECHAEV *et al.*, 2013), [f] (BLACK *et al.*, 1957), [g] (GREANYA *et al.*, 2002), [h] (GREENAWAY; HARBEKE, 1965), [i] (HYDE *et al.*, 1974). 108
- FIGURA 4.8 – Curvas de band gap em $T = 300\text{ K}$ da abordagem GQCA para a liga $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_3$. Uma comparação entre DFT, DFT-1/2 e DFT sem o termo de acoplamento spin-órbita (ASO). 110
- FIGURA 4.9 – Comparação entre estruturas de bandas de cálculos DFT (linha sólida azul) e funções Wannier (WFs) (linha tracejada laranja). Resultados para as classes $j = 5, j = 10, j = 15, j = 20, j = 25$ e $j = 30$ 112

- FIGURA 4.10 – Resultados da evolução dos centros de carga de Wannier (WCC) calculados para as classes $j = 3$, $j = 6$, $j = 11$ e $j = 22$. Na metodologia utilizando uma linha de referência baseada nos pontos azuis e contando o número de cruzamentos, o resultado do invariante topológico $\mathbb{Z}_2$ em $k_x = 0$ (quadros a esquerda de cada classe j) é igual a 1; e em $k_x = 0,5$ (quadros a direita) o $\mathbb{Z}_2$ é igual a 0. Esses resultados para $\mathbb{Z}_2$ são iguais para todas as outras classes consideradas, o que confirma todas as configurações da liga como isolantes topológicos. 113
- FIGURA 4.11 – Nível de inversão da banda $\eta_{inv}(\vec{k})$ calculado a partir da Eq. 2.123 para 5 configurações de cluster diferentes. Os resultados para as classes $j = 5$, 13, 22, 25 e 26 são retratados a partir das duas metodologias adotadas nesse trabalho, DFT-1/2 (linha azul sólida) e DFT (linha preta tracejada) no caminho $F \leftarrow \Gamma \rightarrow L$ 114
- FIGURA A.1 – Estrutura de bandas do sistema A_2B_3 projetada nos orbitais s (esquerda) e p (direita) e seu caráter atômico, contendo apenas a banda de valência e de condução. É notável como o caráter do TBV (ao redor do ponto gama) é diferente do resto da banda de valência, o mesmo vale para o FBC. São esses os pontos que devem ser escolhidos na correção do método DFT-1/2. 132

Lista de Tabelas

TABELA 1.1 – Gaps de energia invertidos proporcionados por cálculos DFT-padrão e <i>GW</i> . Classe topológica prevista como: (IT) Isolante Topológico; (IC) Isolante Convencional. Os resultados foram obtidos para a estrutura do estado fundamental. Adaptado: (VIDAL <i>et al.</i> , 2011) . . .	32
TABELA 3.1 – Parâmetros de rede e volume em comparação entre aqueles obtidos pelo DFT-PBE e valores experimentais para o Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3	81
TABELA 3.2 – Vetores de rede e coordenadas atômicas dos três compostos.	83
TABELA 3.3 – Resultados do gap fundamental para os 5 sistemas estudados em comparação com a inclusão ou não do acoplamento spin-órbita (ASO), a partir de um cálculo DFT-padrão (PBE). Gaps diretos e indiretos apresentam subscrito <i>d</i> e <i>i</i> , respectivamente. Resultados para o caminho $F \leftarrow \Gamma \rightarrow L$ já incluem ASO, nessa região para o Bi_2Se_3 é que se identifica o gap mínimo com ASO. Para os sistemas CuTlX_2 : não se aplica (N/A) para a última coluna, pois calculamos em $K \leftarrow \Gamma \rightarrow M$	85
TABELA 3.4 – Parâmetro CUT do DFT-1/2 para a valência (<i>v</i>), para os cinco materiais. Utilizamos a amplitude da correção considerando $A = -1$, pois estamos fazendo a correção de materiais que possuem inversão de caráter das bandas. Fazemos a correção da valência como se fosse a condução, e a condução como se fosse realizada para a valência. Por isso utilizamos a amplitude “invertida” ($A = -1$).	89
TABELA 3.5 – Gaps de energia a partir de cálculos PBE, DFT-1/2, GW e HSE06 do Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , CuTlS_2 e CuTlSe_2 em comparação com os valores experimentais e outras metodologias (em eV). Todos os cálculos incluem o ASO. As linhas referentes ao GW incluem os diferentes esquemas de aplicação, e.g., G_0W_0 , $G^{\text{SOC}}W^{\text{SOC}}$, $G^{\text{SOC}}W$ e GW+SOC.	91

TABELA 3.6 – Invariante $\mathbb{Z}_2$ para alguns sistemas estudados, resultados a partir de um cálculo com correção do DFT-1/2.	93
TABELA 3.7 – Resultados do invariante $\mathbb{Z}_2$ para alguns sistemas estudados, obtidos a partir de um cálculo com funcional híbrido HSE06.	94
TABELA 3.8 – Resultados do invariante $\mathbb{Z}_2$ para alguns sistemas estudados, obtidos a partir de um cálculo DFT-padrão.	94
TABELA 4.1 – As 34 classes diferentes de clusters da supercélulas de vinte átomos para estudo da liga 3D. Tabela construída com base na coluna “Átomos de Sb”. Os rótulos para os locais ocupados pelos átomos de Sb no cluster podem ser encontrados na Fig. 4.1.	99
TABELA 4.2 – Parâmetros de rede de equilíbrio a e c para as configurações dos 34 clusters individuais que representam a liga.	101
TABELA 4.3 – Parâmetro CUT do DFT-1/2 calculado nesse trabalho considerando uma correção completa para o nível de valência e condução associado ao gap invertido dos isoladores topológicos. Além dos sistemas puros Bi_2Se_3 e Sb_2Se_3 , as classes intermediárias $j = 2$ a $j = 33$ estão listadas e incluem o parâmetro CUT para as três espécies atômicas. A distância dos primeiros vizinhos da mesma espécie atômica também é listada (d)	104
TABELA 4.4 – Parâmetro bowing b de acordo com a expressão $E_g(x) = E_g^1x + E_g^0(1-x) - bx(1-x)$, e os gap de energia máximo E_g entre as configurações de cluster para as duas abordagens utilizadas no trabalho.	109
TABELA 4.5 – Gap de energia a partir do DFT padrão ($E_{g_j}^{GGA}$), DFT-1/2 ($E_{g_j}^{DFT-1/2}$) (em eV), energia de excesso $\Delta\epsilon_j$ (eV), e degenerescência (g_j) das configurações dos clusters da liga $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_3$	110
TABELA A.1 – O caráter orbital e atômico do sistema fictício A_2B_3 no TBV e FBC em um ponto $k(\Gamma)$, em %. Tabelas desse tipo podem ser geradas pelo programa <i>c-orbital.py</i>	133

Lista de Abreviaturas e Siglas

2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
ARPES	Espectroscopia de Fotoemissão de Ângulo Resolvido
ASO	Acoplamento Spin-Órbita
SOC	Spin-Orbit Coupling
DFT	Density Functional Theory
HF	Hartree-Fock
KS	Kohn-Sham
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
GEA	Gradient Expansion Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
HSE	Heyd-Scuseria-Ernzerhof
VASP	Vienna Ab-initio Simulation Package
PAW	Projector Augmented Waves
IT	Isolante Topológico
DOS	Densidade de Estados
FBC	Fundo da Banda de Condução
TBV	Topo da Banda de Valência
NP	Nanoplaca
Bi	Bismuto
Cu	Cobre
S	Enxofre
Sb	Antimônio
Se	Selênio
Te	Telúrio
Tl	Tálio

Lista de Símbolos

$\hat{H}$	Operador Hamiltoniano
$\hat{T}$	Operador energia cinética
$\hat{V}_{ee}$	Operador potencial elétron-elétron
$\hbar$	Constante Reduzida de Planck
Ψ	Função de onda do sistema real
ψ_{nuc}	Função de onda separada em parte referente aos núcleos
ψ_{ele}	Função de onda separada em parte referente aos elétrons
Φ	Função de onda de Hartree-Fock
ϕ_i	i -ésimo orbital
ϵ_i	Autovalor de energia do i -ésimo orbital
e	Carga elementar
$n(\vec{r})$	Densidade eletrônica
$n_0(\vec{r})$	Densidade eletrônica do estado fundamental
$E_{XC}[n]$	Funcional de correlação e troca
$T[n]$	Funcional da energia cinética exata
$T_0[n]$	Funcional da energia cinética de partículas não-interagentes
$U_0[n]$	Funcional da energia eletrostática de partículas não-interagentes
$V_{ee}[n]$	Funcional da energia de interação elétron-elétron
$V_{ext}(\vec{r})$	Potencial externo
$v_H(\vec{r})$	Potencial de Hartree
$v_{XC}(\vec{r})$	Potencial de correlação e troca
$v_{KS}(\vec{r})$	Potencial de Kohn-Sham
σ	Matrizes de Pauli
$\rho(\vec{r})$	Matriz de densidade generalizada
S_i	Autoenergia do i -ésimo orbital
f_i	Ocupação do i -ésimo orbital
A	Afinidade eletrônica
I	Energia de Ionização
$\xi_{x\varphi}$	Ocupação fracionária de meio elétron
E	Energia total do sistema

E_F	Energia de Fermi
E_g	Gap de energia
a	Parâmetro de rede
Θ_t	Operador reversão temporal
Θ_H	Função degrau de Heaviside
K	Operador conjugação complexa
$\eta_{inv}(i)$	Nível de inversão de bandas no ponto- i
x	Concentração do elemento B em uma liga binária do tipo $A_{1-x}B_x$
y	Concentração do elemento A em uma liga binária do tipo $A_{1-x}B_x$, com $y = 1 - x$

Sumário

1	INTRODUÇÃO	26
1.1	Motivação	26
1.2	Objetivo	34
1.3	Organização do trabalho	34
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	35
2.1	Estrutura eletrônica	35
2.1.1	Problema de muitos corpos	35
2.1.2	Teorema de Bloch	37
2.1.3	Aproximação de Hartree-Fock	39
2.1.4	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	40
2.1.5	<i>Local Spin Density Approximation</i> (LSDA)	43
2.1.6	<i>Generalized Gradient Approximation</i> (GGA)	45
2.1.7	Funcionais Híbridos	47
2.1.8	Aproximação <i>GW</i>	49
2.1.9	Método DFT-1/2	51
2.1.10	Interação Spin-Órbita	57
2.2	Modelo Termodinâmico de ligas	59
2.2.1	Generalized Quasichemical Approximation - GQCA	59
2.3	Propriedades Topológicas	63
2.3.1	O Invariante Topológico $\mathbb{Z}_2$	63
2.3.2	Evolução dos Centros de Carga de Wannier (WCC)	66
2.3.3	Nível de inversão de bandas	71

2.4	Detalhes computacionais	72
2.4.1	Pacote de simulação VASP	72
2.4.2	Determinação do caráter orbital e invariantes topológicos	73
3	RESULTADOS $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$, CuTlS_2 E CuTlSe_2	76
3.1	Introdução	76
3.2	Propriedades Estruturais	80
3.3	Propriedades Eletrônicas	83
3.4	Propriedades Topológicas	91
4	RESULTADOS DA LIGA $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$	97
4.1	Introdução	97
4.2	Expansão da liga $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_3$ em clusters	98
4.3	Propriedades Estruturais	100
4.4	Propriedades Termodinâmicas	102
4.5	Propriedades Eletrônicas	103
4.6	Propriedades Topológicas	111
5	CONCLUSÃO	116
	REFERÊNCIAS	118
	APÊNDICE A – ANÁLISE DO CARÁTER ORBITAL PARA A APLICA- ÇÃO DO MÉTODO DFT-1/2 EM ISOLANTES TOPOLÓGICOS . . .	132
A.1	Sistema do tipo A_2B_3	132
	APÊNDICE B – SCRIPTS E PACOTES COMPUTACIONAIS	134
B.1	<code>C-orbital.py</code>	134
B.2	<code>D-invers.py</code>	134
B.3	<i>Minushalf</i>	134
B.4	<i>WaveTrans</i>	135
B.5	<i>Z2Pack</i>	135
	ANEXO A – TRABALHOS PUBLICADOS	136

A.1	Artigos completos publicados em periódicos	136
ANEXO B – PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS E CONFERÊNCIAS		
	CIENTÍFICAS	137
B.1	Participação em congressos	137

1 Introdução

1.1 Motivação

Nos últimos anos uma classe de materiais com um novo estado quântico despertou muito interesse na comunidade científica, os chamados Isolantes Topológicos (IT), e seus materiais relacionados, despontaram como potenciais sistemas para aplicações tecnológicas. Se no século passado classificamos os estados (ou fases eletrônicas) da matéria em metais, semicondutores e isolantes (condutores, magnéticos, supercondutores), atualmente os IT fornecem um novo paradigma de classificação, pois são caracterizados, essencialmente, pela existência de bordas helicoidais ou estados de superfície metálicos ao mesmo tempo em que são isolantes, dentro do volume (ORTMANN *et al.*, 2015).

Além de serem metálicos na borda, uma região restrita do material, esses estados de superfície são robustos e protegidos contra perturbações invariantes de reversão-temporal fracas, sem fechar o gap de energia em razão de distorções da rede e impurezas não magnéticas (ZHANG; ZHANG, 2013). Eles são metálicos, portanto, de uma forma muito particular, a condutividade é quantizada e esses estados são protegidos pela topologia do material, pelas simetrias e dimensões presentes nesses sistemas. No campo teórico as propriedades e estados desses materiais podem ser previstos e entendidos a partir da estrutura da teoria de bandas em sólidos, uma vez que as propriedades de interesse podem ser visualizadas na estrutura eletrônica desses materiais. Em geral tem-se um gap porque o material é isolante em *bulk*, mas dentro do gap os estados de borda se cruzam e têm elétrons de um spin propagando em uma direção de outro spin contra propagando na borda (KANE, 2013).

Existem IT em duas ou três dimensões, e ao contrário do que geralmente ocorre com a maioria dos outros estados da matéria, as propriedades dos IT foram primeiro propostas teoricamente e só depois observadas experimentalmente, muito embora alguns compostos dessa classe já eram conhecidos ou comuns para a comunidade científica e indústria (ORTMANN *et al.*, 2015).

Desde a descoberta do efeito Hall quântico (ou QHE - do inglês *Quantum Hall Effect*) por Klaus Von Klitzing, em 1980 (KLITZING *et al.*, 1980), surgiu uma percepção de que o

efeito, enquanto fase, era topologicamente distinta das outras fases eletrônicas até então conhecidas. Pouco tempo depois da descoberta do QHE outros pesquisadores demonstraram que existe uma diferença entre os isolantes Hall quânticos e os isolantes triviais, e que essa diferença é uma questão de topologia, dando, portanto, os primeiros passos em direção a uma nova classificação, desta vez baseado na noção de topologia dos materiais (THOULESS *et al.*, 1982). E como se sabe no QHE a condutividade Hall σ só pode assumir valores inteiros, portanto quantizados, de e^2/h , e foi a descrição usando invariantes topológicos que conduziram a essa conclusão. Isso porque os pesquisadores Thouless, Kohmoto, Nightingale e Nijs (TKNN) mostraram que a partir da fórmula de Kubo o mesmo n da condutividade é um invariante topológico, com $n \in \mathbb{Z}$, denominado primeiro número de Chern (THOULESS *et al.*, 1982), na qual esse número tem sentido físico em termos da fase de Berry associada às funções de onda de Bloch (QI *et al.*, 2008).

Assim, o material contendo o QHE é considerado o primeiro IT, e o termo *topológico* é usada em razão da função de onda, que descreve os estados eletrônicos, gerar um espaço de Hilbert com topologia não trivial. Em outras palavras, existe uma inversão de bandas energéticas, característica de sistemas com *band gap*, onde para a topologia mudar necessariamente o gap deve fechar na interface. Essas propriedades são interessantes pois estes estados podem ser usados para construir computadores quânticos, os qubits, utilizando esses estados topológicos pois eles não tem decoerência, não decaem (HEREMANS *et al.*, 2017).

Anos mais tarde, em 1988, Haldane demonstrou a não necessidade de campo magnético externo para a ocorrência de QHE (HALDANE, 1988). E em complemento a isso, em 2005, logo depois da descoberta do grafeno e do crescente interesse nesse material, surge o chamado efeito Hall quântico de spin (ou QSHE - do inglês *Quantum Spin Hall Effect*). Na publicação original de Kane e Mele (KANE; MELE, 2005a; KANE; MELE, 2005b), no material grafeno dois canais de carga propagam-se nas bordas com spins opostos. Novamente consequências dessa teoria têm implicações sobre estudo de topologia em materiais (BERNEVIG; ZHANG, 2006).

A esse ponto podemos colocar os IT bidimensionais (2D) ligados de forma mais direta com o QHE, isso porque eles podem ser vistos como duas fases QH sobrepostas, nas quais a interação spin-órbita assume o papel de um campo magnético que atua em direções opostas para spins opostos (ZHANG; ZHANG, 2013). É por isso também que os IT 2D também são descritos como uma fase Hall quântica de spin (QSH), já que as fases QSH existem mesmo na ausência de um campo magnético, em que a simetria de reversão-temporal (TRS) é preservada, em contraste com a fase QH. Logo tanto o QHE quanto QSHE são exemplos que podem ser considerados como isolantes topológicos (FU *et al.*, 2007).

Nesse contexto, Bernevig, Hughes e Zhang, em 2006, publicaram trabalho teórico pre-

vendo o QSHE em poços quânticos envolvendo os materiais HgTe/CdTe (BERNEVIG *et al.*, 2006). A predição indica que uma variação na largura do poço, leva ao surgimento da inversão de bandas a ponto de haver uma transição topológica. Resultados que foram confirmados em pesquisas posteriores, tanto em cálculos (KÖNIG *et al.*, 2007) como experimentalmente (KÖNIG *et al.*, 2008). Um dos resultados mais importantes desses trabalhos está na Fig. 1.1, onde constam os resultados de condutividade revelando quantização da carga nas bordas do poço até uma largura específica do HgTe, além de ilustrar a transição de fase ocorrendo em função da largura, ou seja, surgimento de gap negativo, indicando, portanto, que a estrutura de bandas está invertida.

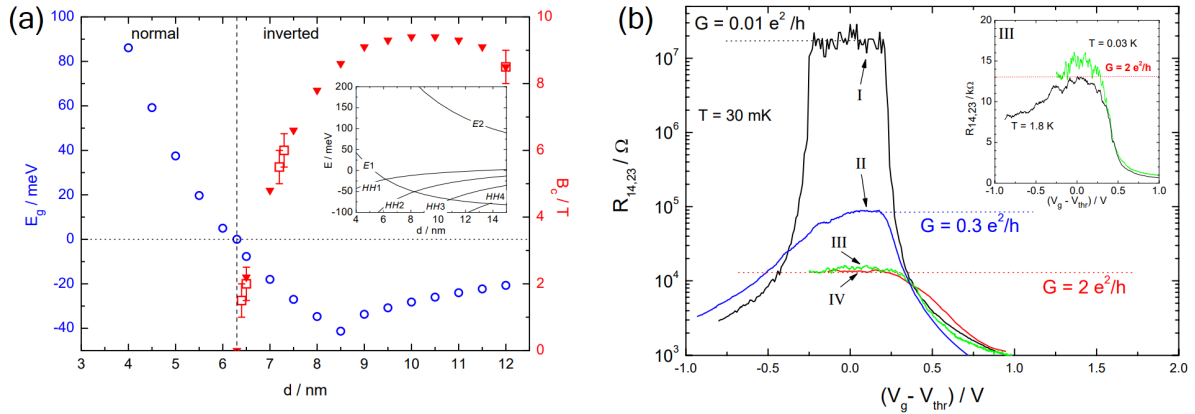


FIGURA 1.1 – Resultados de estudos teóricos e experimentais a respeito do QSHE no HgTe/CdTe. Indicando: (a) transição de fase ocorrendo em função de d no HgTe, em que a inversão das bandas reflete na troca de sinal do band gap (E_g); (b) A resistência em função da tensão de gate, em poços quânticos de CdTe/HgTe com diferentes larguras d , em que as curvas aparecem para diferentes valores de d , nesse resultado é possível notar a condutividade quantizada em $G = \frac{2e^2}{h}$. Fonte: (KÖNIG *et al.*, 2007)

Logo depois desses últimos trabalhos, em 2008, Hsieh, via metodologia experimental, com a técnica do ARPES (*Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*), descobre o primeiro IT tridimensional (HSIEH *et al.*, 2008). A rigor a previsão teórica que confirmava a possibilidade da existência dessa classe de materiais em 3D foi anterior, em 2007, e foi proposta por diferentes autores (FU *et al.*, 2007; MOORE; BALENTS, 2007). Entretanto, foi Hsieh que chegou ao resultado da dispersão de bandas do $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, demonstrando que esse material possui estados de superfície com topologia não trivial (HSIEH *et al.*, 2008).

Em 2009 uma família de IT 3D foi descoberta a partir de previsões teóricas, via métodos de primeiros princípios (ZHANG *et al.*, 2009), e experimentais (XIA *et al.*, 2009) a mesma época. Esses sistemas formados por $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ apresentam *band gap* razoável e até considerado grande em relação aos outros IT conhecidos. Nessa família de materiais somente o Sb_2Se_3 na fase estibnita não é um IT (LIU *et al.*, 2011). Esses sistemas tem gaps relativamente elevados, em torno de 0,30 eV (vale ressaltar que esse valor em muitos contextos é um gap pequeno, mas relativamente grande no caso dos IT em geral). Depois de sua descoberta, especialmente após as realizações experimentais, esses materiais foram

objeto de muito interesse pela comunidade científica, uma vez que apresentam grandes potencialidades para novos dispositivos, e aplicações em temperaturas elevadas.

A natureza exótica do spin e os estados de superfície protegidos topologicamente são propriedades interessantes a serem aplicadas diretamente em novos dispositivos eletrônicos. Baseado nisso, aplicações em spintrônica usando elétrons de superfície, são naturalmente almejadas nessa área com essa família de materiais. Além disso, a existência desses estados ajudaria a melhorar o desempenho das aplicações eletrônicas e de energia já conhecidos, para além das propriedades termoelétricas superiores em relação a outros materiais, característica já conhecida desses IT da família $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ (MISHRA *et al.*, 1997a; HOR *et al.*, 2009).

De fato as suas interessantes propriedades topológicas é que levaram esses materiais a um novo conjunto de possibilidades. Exemplo disso são eletrodos transparentes flexíveis construídos com nanofolhas de Bi_2Se_3 (veja a Fig. 1.2), na qual foram reportadas alta estabilidade térmica e química, além de excelente durabilidade mecânica. Isso naturalmente pode levar a novos dispositivos optoeletrônicos (PENG *et al.*, 2012), pois esses eletrodos são desejáveis em sistemas baseados em OLEDs, telas sensíveis ao toque, monitores e até mesmo células solares.

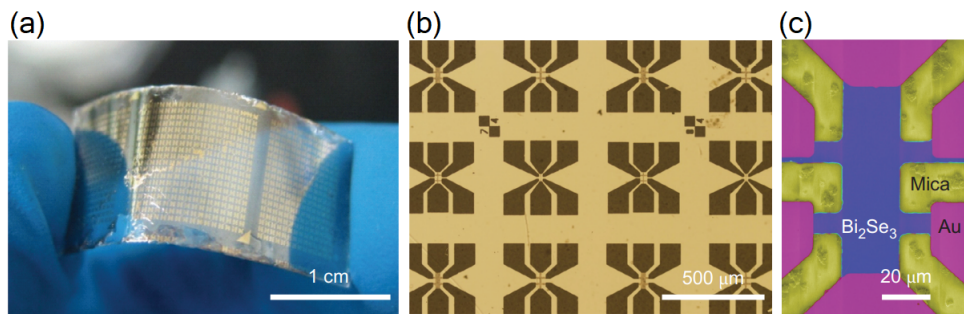
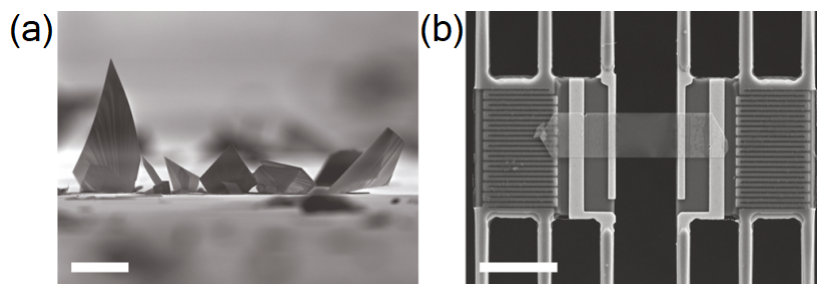


FIGURA 1.2 – Caracterização de nanofolhas de Bi_2Se_3 em substrato de mica. Em (a) uma fotografia da nanofolha de Bi_2Se_3 de 10 nm de espessura em um substrato transparente; (b) Imagem de microscopia óptica do modo de transmissão; (c) Imagem proporcionada por microscopia eletrônica de varredura de uma estrutura de barra individual Bi_2Se_3 no substrato de mica em contato com eletrodos de cromo/ouro. Fonte: adaptado de (PENG *et al.*, 2012).

Outro exemplo de aplicação consiste no fato de que nanoestruturas baseadas nesse tipo de IT, fornecem de maneira especial um material ideal para medição de transporte térmico, como consta na Fig. 1.3, para o sistema Bi_2Te_3 . Mais recentemente um gerador termoelétrico flexível e ultraleve, baseado em Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 , também foi reportado, nesse dispositivo os valores de fator de potência com que foi fabricado foram bastante significativos para esses dois materiais envolvidos (VIEIRA *et al.*, 2019). Além disso, aplicações baseadas em *Interfacial Phase-Change Memory* (iPCM), utilizando o telúrio, germânio e o Sb_2Te_3 também foram estudadas (KOWALCZYK *et al.*, 2018).



Em relação a outros materiais, a família de IT conhecidos vem aumentando nos últimos anos, sendo que estados de superfície protegidos topologicamente foram verificadas experimentalmente em pelo menos 9 materiais. São eles: Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , TlBiTe_2 , TlBiSe_2 , $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$, GeBi_2Te_4 , PbBi_2Te_4 e PbBi_4Te_7 . Além disso, Yang *et al.* investigaram cerca de 28 compostos, via método teórico, como possíveis candidatos a IT, discutindo suas propriedades eletrônicas e estruturais (YANG *et al.*, 2012). Outros autores também publicaram resultados de cálculos de primeiros princípios para estudar a topologia das bandas de calcopirita ternárias com diferentes composições (FENG *et al.*, 2011). Nesse último trabalho indicaram pelo menos 16 materiais com topologia não trivial, como é possível ver na Fig. 1.4.

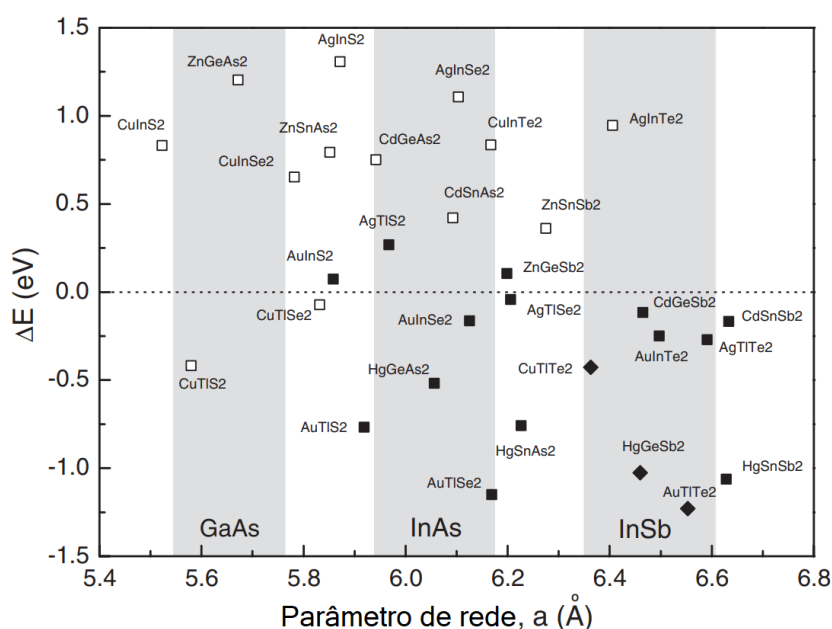


FIGURA 1.4 – Nível das bandas invertidas em energia para vários materiais em função da constante de rede. Símbolos não preenchidos marcam os compostos em que a constante de rede foi relatada na literatura, para os outros compostos suas constantes de rede são obtidas por meio de minimização da energia total via cálculos de primeiros princípios. Na parte do gráfico em que $\Delta E < 0$, os quadrados marcam os compostos que são isolantes topológicos, enquanto os diamantes marcam os metais topológicos. Fonte: (FENG *et al.*, 2011)

Materiais 2D funcionalizados quimicamente também despertaram muito interesse em razão de propriedades topológicas. Em especial, os formados por uma rede hexagonal semelhante ao grafeno, como por exemplo, o siliceno (silício), germaneno (germânio), estaneno (estanho) e plumbeno/plumbene (chumbo) têm sido fortemente pesquisados (MATUSALEM *et al.*, 2019). Na parte teórica alguns desses elementos citados são fortes candidatos, por exemplo, para visualizar o QSHE, como é o caso do germaneno. Nesse grupo de materiais para o germaneno (BIANCO *et al.*, 2013), o siliceno (VOGT *et al.*, 2012; DRUMMOND *et al.*, 2012) e estaneno (TANG *et al.*, 2014b), foi apontado que teriam *band gaps* negativos. Muito embora os valores do *gap* para esses materiais sejam pequenos, indo de 1,55 meV até 0,1 eV, a funcionalização química pode aumentar a interação spin-órbita de forma significativa, a ponto de proporcionar *gaps* não triviais até três vezes maiores ($\sim 0,34$ eV para o estaneno iodado) (XU *et al.*, 2013; DENG *et al.*, 2018). Para evidenciar isso pode-se dar outro exemplo, dessa vez para um germaneno funcionalizado, onde se destaca o Ge-I (MATUSALEM *et al.*, 2019) com *gap* razoavelmente alto: 0,3 eV.

Assim, destaca-se que os IT são plataformas promissoras para explorar e estudar não somente as questões fundamentais da Física, a partir do campo teórico, mas também com diversas possibilidades de aplicações tecnológicas. Entretanto, na parte teórica, em que se concentra esse trabalho, os estudos e publicações presentes na literatura, em sua maioria, são feitos através de simulações computacionais baseadas no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Muito embora essa teoria seja exata na formulação, na prática, em parte de sua abordagem uma aproximação é necessária, e com isso a descrição de algumas propriedades, especialmente as que dependem de estados excitados, podem ser comprometidas.

Dessa forma, nos IT esse problema pode ser ainda mais grave, pois a descrição ou mesmo a correta classificação topológica dos materiais depende de maneira crucial de propriedades descritas pela formação das bandas, do invariante topológico e pela precisa caracterização de *band gap* invertido. Características que podem ser previstas de forma incorreta por um cálculo DFT padrão. A Tabela 1.1 mostra alguns erros cometidos por esse tipo de cálculo na previsão do valor do *band gap*, *gap* invertido (sinal negativo) e classificação topológica de materiais. Nessa tabela constam 12 sistemas e o DFT-padrão apresenta divergência em relação ao cálculo *GW* (o *GW* é considerado uma das melhor correções disponíveis para energia de quasipartícula (FÖRSTER; BRUNEVAL, 2024)) na maioria dos casos apresentados, em pelo menos uma das propriedades. Levando, portanto, a previsões erradas para uma variedade de materiais.

TABELA 1.1 – Gaps de energia invertidos proporcionados por cálculos DFT-padrão e GW . Classe topológica prevista como: (IT) Isolante Topológico; (IC) Isolante Convencional. Os resultados foram obtidos para a estrutura do estado fundamental. Adaptado: (VIDAL *et al.*, 2011)

Material (estrutura)	Gap invertido (eV)		Classificação Topológica	
	DFT	sc-GW	DFT	sc-GW
InAs (<i>zb</i>)	-0.6	0.65	IT	IC
HgTe (<i>zb</i>)	-1.1	-0.26	IT	IT
LuPtSb (β -FTS) ^a	-0.21	1.04	IT	IC
YPdBi (β -FTS) ^a	-0.09	0.5	IT	IC
LuPtSb (α -FTS)	-0.65	0.45	IT	IC
LuPdBi (α -FTS)	-0.27	0.52	IT	IC
YPtSb (α -FTS)	-0.5	0.45	IT	IC
YPdBi (α -FTS)	-0.1	0.45	IT	IC
LiAgSe ^b	-0.17	1.3	IT	IC
LiAgSe ^a	0.4	1.9	IC	IC
NaAgSe ^c	-0.23	0.8	IT	IC
NaAgSe ^a	~ 0.0	0.75	IC	IC

^aEstrutura do estado fundamental calculada.

^bEstrutura do estado excitado com 0,085 eV/átomo maior

^cEstrutura do estado excitado com 0,05 eV/átomo maior

Como solução a esse problema diversas metodologias e abordagens foram desenvolvidas nos últimos anos para proporcionar resultados mais acurados e coerentes com aqueles verificados experimentalmente. Entretanto, não necessariamente métodos mais sofisticados e custosos, do ponto de vista computacional, conseguiram levar a resultados precisos e compatíveis com experimentos. Assim, nesse trabalho nosso interesse está voltado para a aplicação do DFT-1/2 como metodologia eficiente para determinar propriedades eletrônicas dos isolantes topológicos da família $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$ e $\text{CuTl}(\text{S,Se})_2$. Isso na tentativa de verificar se o DFT-1/2 pode proporcionar resultados confiáveis, isto é, comparáveis a métodos de acurácia elevada, como a aproximação GW , e até mesmo resultados experimentais, ao mesmo tempo em que possui custo computacional ao nível de um cálculo DFT-padrão. Dessa forma, proporcionando cálculos precisos e facilmente tratáveis mesmo para os sistemas mais complexos.

Na primeira parte do trabalho discutimos e justificamos a aplicação do DFT-1/2 em materiais isolantes topológicos puros bem conhecidos. Porém, uma das fronteiras a serem exploradas no universo desses materiais está relacionado às ligas envolvendo as propriedades topológicas. Assim, não faltam exemplos de sistemas topológicos altamente ajustáveis baseados em ligas binárias (ZHANG *et al.*, 2020), investigações sistemáticas relacionadas a evolução do band gap da liga em função da concentração (KIM; LIU, 2022), ou ainda

estudos da transição entre a fase topologicamente trivial e não trivial de distintas ligas (LUSAKOWSKI *et al.*, 2018), e também a investigação de propriedades topológicas exóticas em sistemas mais complexos como o $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (POST *et al.*, 2015). Mais recentemente, também elevou-se muito o interesse em torno de ligas half-Heusler, com possibilidades de explorar compostos topologicamente exóticos uma vez que possuem uma alta flexibilidade para ajustar o seu nível de hibridização (BARMAN; ALAM, 2018), e também possuidores de estados de superfície topologicamente incomuns (LIU *et al.*, 2016). Além de serem investigados como bons e eficientes candidatos para uma fonte de corrente de spin em dispositivos de spintrônica (SHIROKURA *et al.*, 2022) e como plataformas para a realização de efeitos topológicos magnetoelétricos (LIN *et al.*, 2015).

Muito embora se saiba que a engenharia de ligas é uma abordagem bem estabelecida para melhorar e ajustar propriedades de diversos materiais, isso não é bem verdade para as ligas topológicas, na qual a sua aplicação ainda é incipiente (KIM; LIU, 2022). Dessa forma, métodos confiáveis e de baixo custo computacional para fornecer o suporte necessário na investigação dessas distintas propriedades, seja no estudo de transição de fase topológica, ou na engenharia de gap, bem como no suporte aos estudos experimentais se fazem necessários. Não somente porque as distintas abordagens para investigar ligas são mais desafiadoras que cálculos de primeiros princípios mais simples de materiais puros, mas também porque a inclusão da interação spin-órbita eleva muito os custos computacionais (AGUADO-PUENTE *et al.*, 2020).

Assim, métodos de correção de gap e de energia de quasipartícula, como o GW e de funcionais híbridos, tornam-se praticamente inviáveis para sistemas como esses. De modo que a aplicação desses métodos, já altamente custosos em sistemas simples, é praticamente inexistente na maioria dos estudos teóricos disponíveis de ligas topológicas, vez que geralmente envolvem a expansão de células unitárias, levando-se em conta supercélulas geralmente grandes, na ordem de 30, 40 ou mais que 60 átomos. Além disso, para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, algumas diferenças significativas entre os resultados experimentais via ARPES (HSIEH *et al.*, 2008), e resultados teóricos também foram observados, seja com cálculos DFT padrão (ZHANG *et al.*, 2009) ou modelos *tight-binding* (TEO *et al.*, 2008). Dessa forma, novamente o DFT-1/2 apresenta-se como uma ótima possibilidade para fornecer resultados confiáveis e com custo computacional idêntico ao DFT padrão para esse tipo de material. Permitindo não somente obter curvas corrigidas e realistas para o band gap, mas ajudar a estudar a transição de fase topológica nessas ligas, bem como ajudar a prever novas ligas e apontar de forma confiável em que concentrações a ordem topológica não-trivial deve surgir nesses sistemas.

1.2 Objetivo

Nesse trabalho nossos objetivos estão centrados em obter descrições precisas e confiáveis a respeito da estrutura eletrônica de cinco materiais isolantes topológicos, a partir do método DFT-1/2. Verificando a consistência dos resultados desse método em comparação a outros funcionais, aplicando essa abordagem ao Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , CuTlS_2 e CuTlSe_2 . Além disso, uma revisão desde as primeiras publicações a respeito de resultados teóricos e experimentais desses materiais.

Para verificar a eficiência do DFT-1/2 de forma mais ampla também aplicamos o método na liga topológica $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$, investigando assim suas propriedades eletrônicas, estruturais, termodinâmicas e topológicas. Além disso, fornecemos comparações entre o DFT padrão e o DFT-1/2, e também comparamos o band gap desses métodos através de nossa abordagem estatística com os dados experimentais disponíveis.

Neste contexto, busca-se obter a estrutura eletrônica de bandas, invariante topológico Z_2 , band gap, natureza do gap (direto/indireto), descrição detalhada do caráter orbital e atômico das bandas de energia na região de bandas invertidas. Para a determinação do invariante Z_2 , quando houver simetria de inversão, usaremos métodos de paridade de bandas, nos casos contrários investigaremos a evolução dos centros de carga de Wannier.

1.3 Organização do trabalho

O capítulo 2 contém o formalismo teórico que nos permite realizar os cálculos de primeiros princípios para resolver uma aproximação para a equação de Schrödinger em um sistema de muitos corpos, além de detalhar como essa tarefa é feita computacionalmente. E também apresentaremos uma breve revisão das diferentes abordagens e metodologias para o problema do funcional de correlação e troca.

No capítulo 3 apresentamos nossos resultados para os sistemas Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , CuTlS_2 e CuTlSe_2 , tanto para propriedades eletrônicas, como estruturais e topológicas. No capítulo 4 discutimos os resultados obtidos para a liga topológica $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ na fase romboédrica, com uma revisão sobre suas propriedades estruturais e estabilidade de fase, apresentando as propriedades termodinâmicas, eletrônicas e topológicas. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho. Os trabalhos futuros, em andamento e conclusões parciais do trabalho em andamento também são discutidos neste capítulo.

Um apêndice e dois anexos fazem parte do trabalho. O apêndice A apresenta a aplicação detalhada do DFT-1/2 em um sistema fictício A_2B_3 . No anexo A constam os trabalhos publicados e no anexo B constam participações em congressos e conferências científicas.

2 Fundamentação Teórica

Neste capítulo discutiremos os conceitos e abordagens necessárias para estudar a estrutura eletrônica de um sistema de muitos corpos por meio de cálculos *ab initio* com objetivo de determinar as propriedades físicas e a estrutura eletrônica dos materiais estudados. Apresentaremos a teoria do funcional da densidade como forma de contornar o problema de muitos corpos que surge ao se calcular estrutura eletrônica dos sólidos. A seguir apresentaremos fundamentos teóricos dos isolantes topológicos e metodologias de determinação do invariante topológico $\mathbb{Z}_2$. Discutimos uma abordagem para sistemas centrossimétricos e uma metodologia geral para qualquer tipo de material, baseada nas funções e nos centros de carga de Wannier (para sistemas 2D e 3D). Finalmente, discutiremos aspectos fundamentais do DFT-1/2 e sua aplicação em IT.

2.1 Estrutura eletrônica

2.1.1 Problema de muitos corpos

Estamos interessados em obter uma descrição detalhada da estrutura eletrônica de sistemas em escala nanométrica, ou seja, formado por um conjunto de átomos e elétrons interagentes. De maneira que a descrição desses materiais nessa escala exige uma abordagem via Mecânica Quântica. Nesse formalismo, devemos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo (ESIT), considerando todas as partículas, isto é, um sistema de M núcleos e N elétrons,

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

em que E é uma autoenergia do sistema, $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda total, dependente das coordenadas $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$ e $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_M)$, relativa a todos os elétrons e todos os núcleos, respectivamente e $\hat{H}$ o operador hamiltoniano não relativístico, que

tem a forma, em unidades atômicas, dada por:

$$\hat{H}_T = - \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} - \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I,i} \frac{2Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}, \quad (2.2)$$

em que os termos referem-se a energia cinética dos núcleos e dos elétrons, energia da repulsão núcleo-núcleo, energia da repulsão elétron-elétron e energia da interação de atração elétron-núcleo, respectivamente.

Porém, a ESIT tem solução analítica restrita a alguns sistemas, pois esse problema rapidamente torna-se impraticável, devido ao acoplamento de coordenadas proporcionado pela interação coulombiana. A solução exata é inalcançável para sistemas com muitas partículas interagentes, como de fato são os sólidos cristalinos. Para notar isso melhor basta perceber que a função de onda completa Ψ vai depender das $3N$ coordenadas relativas aos N elétrons e mais $3M$ coordenadas relativas aos M núcleos, onde o hamiltoniano descrito, da equação de autovalores, considera as interações mútuas das partículas e suas posições relativas. Além disso, esse problema complexo, com $3(M + N)$ graus de liberdade, seria agravado se os graus de liberdade de spin fossem incluídos.

Dessa forma é necessária uma primeira aproximação para contornar esse problema. Surge então a aproximação de Born-Oppenheimer, que considera possível separar o movimento dos elétrons do movimento nuclear, uma vez que o elétron possui massa bem menor que a do núcleo, dessa maneira eles se ajustariam de maneira imediata a posição nuclear (BORN; OPPENHEIMER, 1927). Isso na prática permite a simplificação da Eq. 2.2 de modo a dividir o hamiltoniano total do sistema ($\hat{H}_T$) e escrever um hamiltoniano eletrônico $\hat{H}_e$:

$$\hat{H}_e = - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i), \quad (2.3)$$

estariamos resolvendo, portanto, a ESIT para a parte eletrônica sujeita a um potencial externo V_{ext} , considerando posições fixas dos núcleos.

Assim, o problema eletrônico é reduzido para o cálculo dos estados estacionários do elétron se movendo em um potencial gerado por núcleos fixos. Para ficar claro, a última aproximação considera que a função de onda completa pode ser escrita como,

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_{nuc}(\vec{R}) \psi_{ele}(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.4)$$

Tais simplificações ainda não tornam tratável para os sistemas com muitos elétrons, pois ainda se trata de um problema de muitos corpos, já que ainda temos uma equação eletrônica de N partículas interagentes com $3N$ graus de liberdade. São necessárias outras

aproximações.

2.1.2 Teorema de Bloch

Vamos considerar que um dado sistema cristalino genérico pode ser descrito em uma rede de Bravais e uma base definida. Tanto a densidade eletrônica como o potencial de Kohn-Sham mantêm a mesma simetria observada na estrutura cristalina. Entretanto, quando falamos da função de onda, essa simetria não necessariamente será válida.

Considerando uma partícula sujeita a esse operador hamiltoniano de forma periódica:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_P(\vec{r}), \quad (2.5)$$

tomando $V_P(\vec{r})$ com respeito a condição periódica:

$$V_P(\vec{r}) = V_P(\vec{r} + \vec{R}), \quad (2.6)$$

para qualquer vetor $\vec{R}$ pertencente a rede de Bravais.

Segundo o Teorema de Bloch (ASHCROFT; MERMIN, 1976), os autoestados do Hamiltoniano para essa partícula podem ser definidos da seguinte forma,

$$\psi_{n\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.7)$$

Considerando as condições periódicas de contorno de Born-Von Karman (KITTEL, 1963), a função de onda Ψ pode ser escrita como

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}. \quad (2.8)$$

Como o potencial $V_P(\vec{r})$ é periódico, ele pode ser expandido em ondas planas com os vetores de onda $\vec{K}$, dados pela rede recíproca, ou seja

$$V_P(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}. \quad (2.9)$$

Dessa forma, podemos transformar a Equação de Schrödinger independente do tempo (Eq. 2.1) para a seguinte forma:

$$\sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \left[\left(\frac{q^2}{2} - E \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}} c_{\vec{q}-\vec{K}} \right] = 0. \quad (2.10)$$

Segundo o teorema, segue que as funções de onda $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ podem ser escritos como uma combinação linear de ondas planas do tipo

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{n,\vec{k}+\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}, \quad (2.11)$$

em que n refere-se ao índice da banda e $\vec{k}$ ao vetor da primeira zona de Brillouin. Fatorando $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ da expressão anterior, teremos:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}+\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}. \quad (2.12)$$

Finalmente, podemos simplificar a expressão anterior e escrever a solução da Equação de Schrödinger sujeita a um potencial periódico,

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.13)$$

em que o termo $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}+\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$ é uma função com a mesma periodicidade que a rede de Bravais correspondente.

Cada banda em uma zona de Brillouin pode conter $2N$ estados, devido ao princípio de exclusão de Pauli e estarmos lidando com elétrons. Essa propriedade é que determina a forma de ocupação das bandas de energia nos materiais, de modo a definir se o sistema tem o comportamento de um isolante, condutor ou semiconductor. É com o suporte do teorema de Bloch que se pode observar a dispersão dessas bandas na primeira zona de Brillouin, por exemplo, e se construir a estrutura eletrônica de bandas.

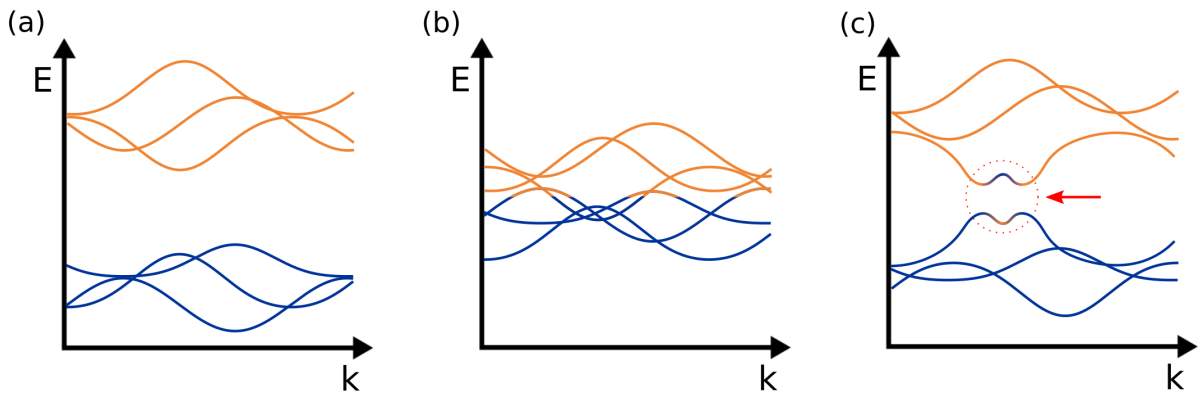


FIGURA 2.1 – Estrutura de bandas de um material (a) isolante. Estados ocupados (azul) e desocupados (laranja) são separados por um *gap* de energia para qualquer ponto k . (b) Estrutura de bandas de um material condutor, as bandas ocupadas e desocupadas se tocam, e algumas bandas estão parcialmente ocupadas. (c) Nos isolantes topológicos também há um *gap* de energia, entretanto surge uma inversão de caráter das bandas em alguma região específica para um ponto k da rede.

2.1.3 Aproximação de Hartree-Fock

Uma das principais abordagens para obtenção de estrutura eletrônica é o método de Hartree-Fock (HARTREE, 1947). Nesse modelo existe uma função de estado para cada elétron do sistema, uma combinação destas funções resulta em uma função de onda total Ψ , aproximada por um determinante de Slater (SLATER, 1929; CONDON, 1930),

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \dots & \phi_N(\vec{r}_1) \\ \dots & & \dots \\ \phi_1(\vec{r}_N) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.14)$$

nessa notação, $\phi_i(\vec{r}_\beta)$, os índices i representam o estado eletrônico e β as coordenadas de um elétron. A condição de normalização garante que $\int \Psi^* \Psi \, d\vec{r}^3 = 1$.

A partir do princípio variacional, com o intuito de minimizar a energia total com respeito aos orbitais ocupados, pode-se usar o formalismo dos multiplicadores de Lagrange (ϵ), obtendo:

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i^*} \left[\langle \hat{H} \rangle - \sum_j \epsilon_j (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - 1) \right] = 0, \quad (2.15)$$

o que leva às conhecidas equações de Hartree-Fock (HF) (PARR, 1980)

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) + f_{F,i}[\phi_i] = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.16)$$

em que $V_H(\vec{r})$ é o potencial de Hartree,

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d^3 r', \quad (2.17)$$

e $f_{F,i}[\phi_i]$ é o termo de Fock dado por:

$$f_{F,i}[\phi_i] = - \sum_j^N \int \frac{\phi_i(r') \phi_j^*(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}) d^3 r'. \quad (2.18)$$

Observamos que o problema anterior de N elétrons foi trocado por N problemas acoplados de um corpo. Nessa abordagem é comum definir a contribuição da energia de correlação como sendo a diferença entre energia exata e a energia de Hartree-Fock (LÖWDIN, 1958; ENGEL; DREIZLER, 2010)

$$E_{cor} = E_{exata} - E_{HF}. \quad (2.19)$$

Voltando a discutir os termos presentes na Eq. 2.16 ou mesmo no termo de Fock (Eq. 2.18), é notável que necessitaremos de uma metodologia autoconsistente para lidar com a equação principal. Isso porque $f_{F,i}[\phi_i]$ e $V_H(\vec{r})$ dependem de todos os orbitais, então necessitaremos determinar numericamente o conjunto de equações correspondentes.

2.1.4 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

É fácil ver que a abordagem via método de Hartree-Fock para sistemas complexos, com muitas partículas, pode gerar um alto custo computacional ou até mesmo se tornar inviável. Isso porque há uma equação para cada orbital. Nesse contexto surge a teoria do funcional da densidade, ou *density functional theory* (DFT). Proposta por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964), a teoria prevê como solução viável mapear o problema de muitos elétrons em um problema de partícula única, promovendo a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ a uma variável da qual todas as observáveis físicas, incluindo a energia, podem ser descritos em termos da mesma.

A DFT baseia-se em dois teoremas fundamentais, considerando um sistema de elétrons interagentes, sujeitos a um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, tem-se:

Teoremas de Hohenberg-Kohn

1. A densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$ determina unicamente o potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, a menos de uma constante;
2. O funcional da energia $E[n(\vec{r})]$ é minimizado apenas quando a densidade $n(\vec{r}) = n_0(\vec{r})$, fornecendo a energia do estado fundamental exato.

A prova do primeiro teorema é relativamente fácil de se verificar. Tomamos um sistema com N elétrons em que um potencial externo não é determinado unicamente por $n(\vec{r})$. Assim, existem dois potenciais, $V_{ext}(\vec{r})$ e $V'_{ext}(\vec{r})$, que se associam a dois hamiltonianos diferentes, $\hat{H}$ e $\hat{H}'$, com seus respectivos estados fundamentais, $\psi(\vec{r})$ e $\psi'(\vec{r})$, que geram a mesma densidade eletrônica $n(\vec{r})$.

Como $\psi(\vec{r})$ e $\psi'(\vec{r})$ são estados fundamentais dos seus respectivos hamiltonianos, $\hat{H}$ e $\hat{H}'$, e considerando que se trata do caso não degenerado, então é possível escrever:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle, \quad (2.20)$$

$$\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle, \quad (2.21)$$

e basta subtrair os dois termos para obter:

$$\langle \psi | \hat{H} - \hat{H}' | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle, \quad (2.22)$$

$$\langle \psi | V_{ext} - V'_{ext} | \psi \rangle < \langle \psi' | V_{ext} - V'_{ext} | \psi' \rangle. \quad (2.23)$$

O que é uma forte contradição, pois os dois lados da desigualdade levam ao mesmo resultado, ou seja:

$$\int (V_{ext} - V'_{ext}) n(\vec{r}) d^3r < \int (V_{ext} - V'_{ext}) n(\vec{r}) d^3r, \quad (2.24)$$

o que é um absurdo. Dessa forma, o primeiro teorema foi provado por *reductio ad absurdum*.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn garante portanto que

$$E[n] = F[n] + \int n(\vec{r}) V_{ext}[n](\vec{r}) d^3r, \quad (2.25)$$

em que $F[n]$ é dado por:

$$F[n] = \min_{\psi \rightarrow n} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle = \langle \psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi[n] \rangle. \quad (2.26)$$

Do primeiro teorema podemos calcular a energia total do sistema real para uma densidade eletrônica $n(\vec{r})$:

$$F[n] = T_0[n] + U_0[n] + E_{XC}[n], \quad (2.27)$$

em que $E_{XC}[n]$ é o funcional de correção e troca

$$E_{XC}[n] = V_{ee}[n] - U_0[n] + T[n] - T_0[n], \quad (2.28)$$

começamos a definir cada termo destas expressões, a começar por $V_{ee}[n]$, a energia da interação entre elétron-elétron num sistema real,

$$V_{ee}[n] = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \frac{\psi^*[n](\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \psi[n](\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3r_1 \dots d^3r_j, \quad (2.29)$$

$U_0[n]$ é o potencial eletrostático clássico de elétrons não-interagentes

$$U_0[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r', \quad (2.30)$$

$T[n]$ é a energia cinética do sistema real interagente

$$T[n] = -\frac{1}{2} \int \psi^*[n](\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \nabla^2 \psi[n](\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d^3r_1 \dots d^3r_N, \quad (2.31)$$

e, finalmente, $T_0[n]$ é a energia cinética de elétrons não interagentes

$$T_0[n] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d^3r. \quad (2.32)$$

Desde que temos esses termos, a solução para um sistema fictício, isto é, não interagente, pode ser obtida a partir dos orbitais de Kohn-Sham $[\phi_i(\vec{r})]$. Como o conjunto de orbitais é ortonormal então temos a densidade eletrônica descrita por:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.33)$$

em que se deve considerar a condição de normalização dos orbitais

$$\int |\phi_i(\vec{r})|^2 d^3r = 1. \quad (2.34)$$

Uma das formas de obter a equação que determina o orbital de Kohn-Sham $\phi_i(\vec{r})$ é usar o formalismo dos multiplicadores de Lagrange. O ponto de partida para essa abordagem é incluir as duas últimas considerações das expressões anteriores e resolver

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i^*} \left[E[n] - \epsilon_i \left(\int |\phi_i(\vec{r})|^2 d^3r - 1 \right) \right] = 0. \quad (2.35)$$

Desenvolvendo as últimas expressões e os termos da Eq. 2.35 chegaremos às bem conhecidas equações de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.36)$$

$V_H(\vec{r})$ é o potencial de Hartree:

$$V_H(\vec{r}) = \frac{\delta U_0}{\delta n(\vec{r})}, \quad (2.37)$$

em que o potencial de correlação e troca é a derivada funcional definida como

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\vec{r})}. \quad (2.38)$$

A partir desse ponto será necessário realizar a primeira aproximação da abordagem via DFT, pois mesmo que a formulação da Eq. 2.38 para V_{XC} seja exata, não há uma expressão analítica exata conhecida para o funcional de correlação e troca E_{XC} . Dessa forma deve-se empregar alguma aproximação que contorne esse problema. Nos próximos tópicos iremos tratar das diferentes aproximações para esse funcional.

O esquema geral para resolver computacionalmente o problema da DFT está descrito na figura 2.2, que é resolvido via método autoconsistente em razão dos orbitais dependerem do potencial de Kohn-Sham (V_{KS}), assim como V_{KS} depende dos orbitais.

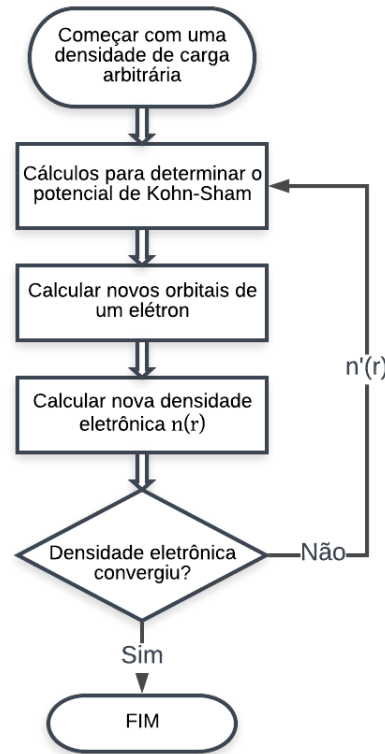


FIGURA 2.2 – Esquema geral do algoritmo usado na solução autoconsistente das equações de Kohn-Sham.

2.1.5 Local Spin Density Approximation (LSDA)

A discussão sobre o potencial de correlação e troca é extensa e levou a formulação das mais variadas metodologias para lidar com o problema, na tentativa de proporcionar resultados confiáveis para cálculos *ab initio* via DFT. Começamos então pela mais simples abordagem, a aproximação da densidade local, ou *Local Density Approximation* (LDA).

Segundo essa aproximação, o funcional local de correlação e troca é definido da seguinte maneira:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]n(\vec{r})d^3r, \quad (2.39)$$

em que o termo para $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ pode ser dividido em uma parte relativa a correlação e outra relativa a troca:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \varepsilon_x[n(\vec{r})] + \varepsilon_c[n(\vec{r})], \quad (2.40)$$

o termo de troca é mais facilmente calculado e tem a seguinte expressão (ENGEL; DREIZLER, 2010),

$$\varepsilon_x^{LDA}[n(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}), \quad (2.41)$$

enquanto a expressão para a correlação não possui uma forma exata, uma vez que o gás de elétrons aproximado não inclui os efeitos de correlação. Dessa forma, a quantidade é aproximada considerando outros resultados (PARR, 1980), pois um cálculo preciso de $\varepsilon_c[n(\vec{r})]$ é bem mais sofisticado que de $\varepsilon_x[n(\vec{r})]$. Sendo assim, alguns autores sugeriram, de forma incipiente, a parametrização imprecisa de Wigner para esse termo (WIGNER, 1934),

$$\varepsilon_c^{Wigner}(r_s) = -\frac{0.44}{7.8 + r_s}. \quad (2.42)$$

em que r_s é o raio de Wigner-Seitz $r_s = (\frac{3}{4\pi n})^{1/3}$. Essas expressões ainda são aproximações, e como a formulação exata só existe para alguns extremos, então outras técnicas também tentaram aproximar esse termo, para baixa densidade,

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{0.896}{r_s} + \frac{1.325}{r_s^{3/2}} - \dots, \quad (2.43)$$

e alta densidade (ENGEL; DREIZLER, 2010),

$$\varepsilon_c(r_s) = 0.0311 \ln(r_s) - 0.047 + 0.009r_s \ln(r_s) - 0.017r_s. \quad (2.44)$$

Evidentemente, para sistemas com polarização de spin, com forte interação spin-órbita - como é o caso dos isolantes topológicos - e materiais magnéticos, é preciso ir além dessas expressões citadas, para proporcionar uma correta descrição de propriedades. Para isso a *Local Spin Density Approximation* (LSDA) foi desenvolvida (BARTH; HEDIN, 1972). Nessa

aproximação o funcional de correlação e troca é definido como:

$$E_{xc}^{LSDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}([n^\uparrow], [n^\downarrow], \vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.45)$$

em que $n^\uparrow$ e $n^\downarrow$ são as densidades de spin up e spin down. O ε_{xc}^{hom} é a energia de correlação e troca por partícula em um gás de elétrons homogêneo spin-polarizado. Evidentemente, o potencial de correlação e troca é a derivada funcional da expressão da Eq. 2.45, ou seja, $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LSDA}}{\delta n^\sigma(\vec{r})}$.

A densidade $n([n^\uparrow], [n^\downarrow], \vec{r})$ pode ser substituída por uma matriz de densidade generalizada ρ , escrita como

$$n(\vec{r}) \rightarrow \rho(\vec{r}) = \frac{n(\vec{r})}{2} \mathbb{I} + \frac{m(\vec{r})}{2} \sigma, \quad (2.46)$$

em que $\mathbb{I}$ é a matriz unitária 2×2 , m a densidade de magnetização e σ as matrizes de Pauli.

As aproximações LDA/LSDA não são utilizadas diretamente em nossos cálculos, mas servem de base teórica para modelos mais elaborados, e são partes fundamentais das primeiras discussões do DFT.

2.1.6 Generalized Gradient Approximation (GGA)

Enquanto a LDA considera um gás de elétrons uniforme para avaliar os termos de correlação e troca, ele é exato para um sistema se o mesmo fosse homogêneo, ou suficientemente preciso se o sistema apresentasse densidade com variações lentas. Porém, indo aos sistemas reais, $n(\vec{r})$ é uma função com rápida variação e dependente de $\vec{r}$, variações estas que são desprezadas na LDA.

Uma forma para corrigir os problemas associados ao ignorar a variação da densidade eletrônica, é a aproximação via expansão de 2^a ordem do gradiente do funcional de correlação e troca, ou *Gradient Expansion Approximation* (GEA), expressa por:

$$E_{xc}^{GEA}[n] = \int e_{xc}^{(1)}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) d^3r + \int e_{xc}^{(2)}[n(\vec{r})] |\nabla n(\vec{r})|^2 d^3r. \quad (2.47)$$

No entanto, não existe garantia de que essa nova aproximação leve a resultados mais acurados e precisos que a LDA, pois a série truncada deixa de cumprir as condições da regra da soma, por exemplo, que deveriam ser satisfeitos por um potencial de correlação e troca considerado exato e são satisfeitos pela LDA (ENGEL; DREIZLER, 2010).

Para contornar esse problema, diferentes pesquisadores buscaram formular aproxima-

ções de gradiente para o funcional de correlação e troca de maneira mais sofisticada, como por exemplo ao considerar funcionais semi-locais do tipo

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] d^3r. \quad (2.48)$$

Na qual f é uma função arbitrária escolhida. Entre diversas alternativas de abordagem GGA propostas por diferentes autores, neste trabalho empregamos a aproximação de Perdew-Burke-Erzenhof (PBE) (PERDEW *et al.*, 1996a), um dos métodos mais populares disponíveis. Portanto, em nossos cálculos a referência no texto a um cálculo “DFT-padrão” significa que se trata de um cálculo em que esse funcional foi escolhido, ou seja “DFT-PBE”.

O formalismo do PBE mantém características acertadas da LSDA, uma vez que a LDA/LSDA consegue proporcionar bons resultados em algumas propriedades como geometria atômica e propriedades elásticas e até mesmo para a densidade eletrônica (PERDEW *et al.*, 1996a). Porém o PBE consegue combinar com essa abordagem as características mais importantes, em relação a energia, da correção via gradiente. Além disso, a construção da energia de troca e de correlação obedece a pelo menos sete condições rigorosas, que incluem: fator de escala, relação exata para escala de spin, recuperar a resposta linear da LSDA, o limite de Lieb-Oxford e outros (HAMMER *et al.*, 1999). Com essas condições, o funcional é construído com um fator de melhoria F_{XC} (PERDEW *et al.*, 1996a),

$$E_{xc}^{PBE}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3r n \epsilon_X^{unif}(n) F_{XC}(r_s, \zeta, s). \quad (2.49)$$

De modo geral as aproximações para o funcional de correlação e troca abordados até aqui, em conjunto ao DFT, apresentam resultados razoáveis e até preciso para energia total, geometria e propriedades elásticas e até mesmo a densidade eletrônica. Sabe-se que o cancelamento é incompleto e temos erro de auto-interação, e somente um funcional exato seria capaz de cancelar a energia associada a essa auto-interação. Como esse é um assunto ainda em aberto e o funcional exato desconhecido, ficamos limitados e obrigados a escolher uma aproximação que consiga contornar parte dos problemas desses funcionais já citados, na tentativa de reduzir os erros associados a esse termo de auto-interação. Uma problemática constante está associada ao erro desses funcionais: o cálculo do *gap* de energia e a precisão para descrever as ligações químicas. Erros comuns provenientes da incorreta descrição dos estados excitados. Assim, nesse trabalho vamos citar os funcionais híbridos, como o HSE06, a aproximação *GW* e o método DFT-1/2.

Como é bem conhecido o DFT-padrão apresenta bastante sucesso na predição e explicação de uma ampla gama de propriedades do estado fundamental tanto na Física do estado sólido quanto na Química molecular (JONES; GUNNARSSON, 1989). Porém, esses

cálculos *ab initio* baseados na DFT, a partir das aproximações LDA e GGA, de propriedades que dependem explicitamente dos estados excitados, não compartilham, geralmente, da mesma precisão e sucesso (MARTIN, 2004). Assim, as propriedades eletrônicas, como os band gaps, são subestimados de maneira significativa (PELA *et al.*, 2015). Entretanto, no caso dos isolantes topológicos, como esses materiais possuem bandas invertidas, e portanto um gap negativo, o que ocorre é uma superestimação dessa energia. Para o caso dos IT podendo ser até mais grave, uma vez que leva a uma previsão errada do formato e localização das bandas de valência e de condução, o que pode levar a conclusões equivocadas sobre a classe topológica de materiais (VIDAL *et al.*, 2011).

2.1.7 Funcionais Híbridos

Existe uma classe de funcionais formados por uma combinação de outros funcionais, incluindo os dependentes do orbital (Hartree-Fock) e funcionais da densidade explícitos, a mistura desses dois tipo forma os chamados funcionais híbridos. São funcionais muito utilizados, uma vez que chegaram a ser considerados os funcionais mais precisos disponíveis, no que diz respeito ao cálculo de energia dos sistemas, e um dos métodos preferidos nas pesquisas na área da Química (ENGEL; DREIZLER, 2010).

Primeiramente foi proposto por Beck (BECKE, 1993) que a parte potencial do funcional LDA ou GGA é mais apropriada com acoplamento total $\lambda = 1$, e sugeriu que pode-se considerar uma dependência linear de λ meio a meio da seguinte forma:

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2}(E_x^{HF} + E_{xc}^{DFA}), \quad (2.50)$$

onde o sobrescrito DFA denomina um funcional LDA ou GGA.

O mesmo autor também apresentou depois formas parametrizadas que possuíam um funcional que misturava o termo de troca de Hartree-Fock, o funcional de troca B88 e o termo de correlação de Perdew and Wang (PW91), além da forma B3LYP. Assim, a definição da energia de correlação e troca é dada por

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{DFA}) + a_x E_x^{Becke} + a_c E_c, \quad (2.51)$$

com os coeficientes a_0 , a_x e a_c ajustados empiricamente a partir dos dados atômicos e moleculares.

Além dessas metodologias, Perdew, Ernzerhof e Burke (PERDEW *et al.*, 1996b) também propuseram outra forma para gerar funcionais híbridos, baseados na ideia da variação de $E_{xc}(\lambda)$, em que existe uma dependência de uma constante de acoplamento λ , ou seja,

como uma função de um parâmetro ($0 \leq \lambda \leq 1$), na qual se tem o termo:

$$E_{xc}^{PBE} = E_{xc}^{LDA} + \frac{1}{4}(E_x^{HF} - E_x^{DFA}), \quad (2.52)$$

ou seja, misturando em $\lambda = 1/4$ a energia de troca de Hatree-Fock.

Posteriormente, os estudos também se concentraram em encontrar uma proporção ótima entre as contribuições do funcional de troca do PBE e do método de Hartree-Fock. Pesquisadores chegaram a conclusão de que uma proporção de 1:3 era ideal (ADAMO; BARONE, 1999). Essa definição metodológica foi chamada de PBE0, tomando a forma,

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4}E_x^{HF} + \frac{3}{4}E_x^{PBE} + E_c^{PBE}. \quad (2.53)$$

A esse ponto fica mais evidente que os funcionais híbridos podem ser construídos e utilizados de diferentes formas e abordagens. A mudança mais significativa devido ao uso desses funcionais está no resultado das energias de excitação previstas. Discutiu-se de forma geral a ideia que baseia a construção desse tipo de funcional. Agora vamos apresentar de forma breve o tipo de funcional híbrido utilizado nesse trabalho.

A fim de acelerar a convergência desses funcionais descritos, Heyd, Scuseria e Ernzerhof introduziram o conceito de *screened hybrid functionals* (HEYD *et al.*, 2003). O ponto de partida na construção desses funcionais é a decomposição da interação de Coulomb em uma parte de longo alcance (La) e uma de curto alcance (Ca). A decomposição é baseada na função de erro,

$$\frac{1}{|r|} = \underbrace{\frac{\text{erfc}(\omega|r|)}{|r|}}_{\text{curto alcance}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega|r|)}{|r|}}_{\text{longo alcance}}, \quad (2.54)$$

em que $\text{erf}(x)$ vale,

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x dt e^{-t^2}, \quad (2.55)$$

em que ω é um parâmetro empírico ajustável e $\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x)$. Com a expressão da Eq. 2.54 o funcional de troca é separado em quatro termos,

$$E_x^{PBE0} = \frac{1}{4} [E_x^{\text{HF,Ca}} + E_x^{\text{HF,La}}] + \frac{3}{4} [E_x^{\text{PBE,Ca}} + E_x^{\text{PBE,La}}]. \quad (2.56)$$

Mas problemas críticos e cálculos complicados para determinados termos nessa expres-

são faz com que se mude a energia de troca PBE0 para o E_x^{HSE} :

$$E_x^{HSE} = \frac{1}{4}E_x^{\text{HF,Ca}} + \frac{3}{4}E_x^{\text{PBE,Ca}} + E_x^{\text{PBE,La}}. \quad (2.57)$$

Em que a componente relativa a correlação do funcional PBE permanece a mesma no *screened hybrid*,

$$E_c^{PBE} = E_c^{HSE}. \quad (2.58)$$

De maneira geral o funcional local híbrido assume a forma (JARAMILLO *et al.*, 2003):

$$E_x^{LH} = \int d^3r \{f(r)e_x^{\text{exato}}(r) + [1 - f(r)]e_x^{\text{LDA/GGA}}(r)\}. \quad (2.59)$$

2.1.8 Aproximação GW

O método GW (HEDIN, 1965; ARYASETIWAN; GUNNARSSON, 1998a; AULBUR *et al.*, 2000) é considerado o estado da arte para aproximação da autoenergia a nível de uma partícula. O sistema para (ou de) o qual o elétron é adicionado (removido) é descrito como um meio polarizável. A abordagem recebe esse nome em razão da função de Green de um corpo, G , e a interação de Coulomb dinâmica, W . O método é altamente custoso do ponto de vista computacional, mas proporciona resultados muito precisos e acurados para estrutura de bandas de sólidos, band gap e muito usado para descrever nanoestruturas, clusters e moléculas (REINING, 2018a).

O ponto de partida para o método pode ser tomado pela generalização da aproximação de Hartree-Fock, mas com inclusão da interação de Coulomb de forma dinâmica. O potencial de troca não-local nessa aproximação é dada por (ARYASETIWAN; GUNNARSSON, 1998b)

$$\Sigma^x(r, r') = - \sum_{\mathbf{kn}}^{\text{occ}} \psi_{\mathbf{kn}}(r) \psi_{\mathbf{kn}}^*(r') v(r - r'), \quad (2.60)$$

enquanto na teoria da função de Green, o potencial de troca é escrito como

$$\Sigma^x(r, r', t - t') = iG(r, r', t - t') v(r - r') \delta(t - t'). \quad (2.61)$$

A Fig. 2.3 é uma representação esquemática do comportamento do elétron considerando a aproximação GW .

Esta aproximação consiste então em substituir a interação de Coulomb simples v , por

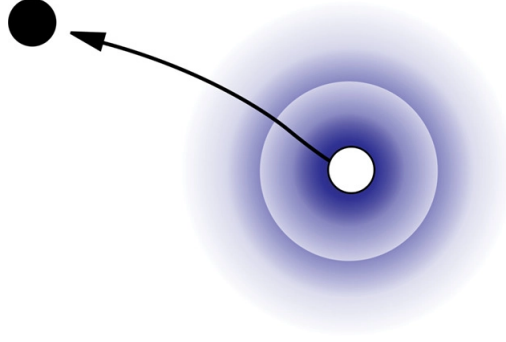


FIGURA 2.3 – Nessa figura esquemática a aproximação GW pode ser compreendida como um método onde um determinado elétron, que está se propagando em um sistema, é como se fosse um corpo se deslocando na água. Para lembrar, na aproximação da teoria de Hartree–Fock, é como se a água estivesse congelada. Porém, no GW , o elétron perturba o sistema, como um barco criando ondas, isso porque ele se acopla a outras excitações do sistema. Essas “ondas” alteram a propagação do elétron. Fonte: (REINING, 2018a)

uma interação blindada, W (HÜSER *et al.*, 2013):

$$\Sigma(1, 2) = iG(1, 2)W(1, 2). \quad (2.62)$$

A transformada de Fourier da Eq. 2.62 fornece:

$$\Sigma(r, r', \omega) = \frac{i}{2\pi} \int d\omega' G(r, r', \omega + \omega') W(r, r', \omega'), \quad (2.63)$$

é essa a expressão que leva ao nome desta aproximação.

Na ausência de interação, quando o estado fundamental Ψ é um determinante de Slater único, uma equação para G pode ser considerada de forma simples como G_0 (REINING, 2018b)

$$G_0(x_1, t_1, x_2, t_2) = -i \sum_i \varphi_i(x_1) \varphi_i^*(x_2) e^{-i\varepsilon_i^0(t_1 - t_2)} [\Theta_H(t_1 - t_2) \Theta_H(\varepsilon_i^0 - \mu) - \Theta_H(t_2 - t_1) \Theta_H(\mu - \varepsilon_i^0)], \quad (2.64)$$

em que os autovalores de partícula única ε_i^0 e as autofunções $\varphi_i(x)$ estão presentes e $\Theta_H(t)$ é a função degrau de Heaviside. Há contribuições separadas para estados ocupados e vazios. Um dos motivos do alto custo computacional é que G depende não só de orbitais ocupados mas também dos desocupados.

Finalmente, a equação que fornece os autoestados e autoenergias é dada por:

$$\left[\hat{H}(r) + V_H(r) \right] \psi_i^{QP}(r) - \int \Sigma(r, r', \varepsilon_i^{QP}) \psi_i^{QP}(r') dr' = \varepsilon_i^{QP} \psi_i^{QP}(r). \quad (2.65)$$

Vale lembrar que essa equação é muitas vezes tratada de forma perturbativa ou auto-

consistente a partir das soluções DFT. Muito embora seja considerada o melhor método para a correção do gap, a aproximação GW tem custo computacional muito elevado. A Fig. 2.4 deixa isso explícito ao apontar a demanda de recurso de processamento em relação a um cálculo DFT-PBE, onde a razão entre os custos é da ordem de $\sim 10^3$, e também ao comparar o erro absoluto da aproximação GW com um método baseado em funcional híbrido, em pelo menos 70 semicondutores (CROWLEY *et al.*, 2016).

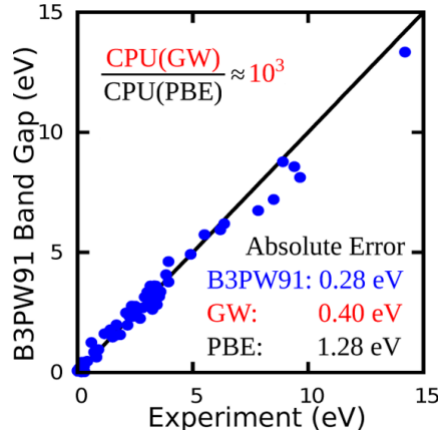


FIGURA 2.4 – Um comparativo entre um método híbrido, com demanda computacional menor, e os resultados GW para diferentes compostos. O método híbrido da publicação citada, B3PW91, tem desvio absoluto médio cerca de 1,5 vezes menor do que o do GW . Além de ser 3-4 ordens de magnitude mais rápido do ponto de vista computacional. Adaptado: (CROWLEY *et al.*, 2016)

Para além disso, alguns autores também reportam os custos de memória da aproximação GW como sendo centenas de vezes maior que um cálculo DFT, e em tempo de computação milhares de vezes maior que o DFT, ou 6 vezes maior que um método híbrido (HSE06) (PELA *et al.*, 2015).

Dessa forma pode-se imaginar diferentes cenários onde sistemas complexos, de muitas espécies atômicas, ou mesmo no estudo de ligas e sistemas desordenados onde o uso da aproximação GW pode se tornar irrealizável. Além disso, os cálculos de propriedades topológicas podem ser bastante custosos, o que leva ao questionamento da possibilidade de usar métodos como o GW , ou mesmo os funcionais híbridos, no suporte a esse tipo de previsão.

2.1.9 Método DFT-1/2

A esse ponto estão mais evidentes algumas das qualidades e limitações das diferentes abordagens para contornar o problema da aproximação utilizada para o funcional de correlação e troca na DFT. O tópico anterior evidenciou as altas demandas de recursos computacionais para a realização de um cálculo preciso utilizando-se a aproximação GW ou HSE06, com razões entre os custos computacionais que podem chegar a ser centenas

ou milhares de vezes maiores quando comparados com um cálculo DFT simples. Para materiais candidatos a IT, cálculos adicionais são geralmente realizados para investigações mais detalhadas sobre a correta classe topológica, o que pode tornar-se um problema para metodologias tão custosas como essas. Faz-se necessário, portanto, a busca por um método preciso ao mesmo tempo que possua baixo custo computacional.

O DFT-1/2 desponta como uma solução para essa lacuna e é a escolha central desse trabalho, para efetuar a tarefa de proporcionar resultados de estrutura eletrônica confiáveis. Nesse contexto, optamos por utilizar esse método no estudo de isolantes topológicos, pois trata-se de uma abordagem com custo computacional na mesma ordem de grandeza de um cálculo LDA ou GGA, mas com resultados muito acurados e precisos na previsão de gaps e estrutura eletrônica de bandas de semicondutores. Apresentaremos então em mais detalhes o método DFT-1/2, uma vez que ele é um dos pontos centrais para esse trabalho, e sua aplicação nessa classe de materiais em específico.

Do Teorema de Janak a derivada da energia total de um sistema de N elétrons com respeito a ocupação é dado pelo autovalor de Kohn-Sham (JANAK, 1978; LEITE; FERREIRA, 1971):

$$\frac{\partial E(N)}{\partial f_\alpha} = \varepsilon_\alpha(f_\alpha), \quad (2.66)$$

em que $E(N)$ é a energia total de um sistema de N -elétrons.

Assumindo a linearidade dos autovalores com as ocupações orbitais, que permite calcular a energia de ionização I de um sistema de N -elétrons, escrevemos esse termo como o autoestado de KS semi-ocupado

$$I = E(N - 1) - E(N) = -\varepsilon_v(1/2), \quad (2.67)$$

e, analogamente, a afinidade eletrônica A pode ser escrita como

$$A = E(N) - E(N + 1) = -\varepsilon_c(1/2), \quad (2.68)$$

em que $\varepsilon_v(1/2)$ representa o autovalor HOMO com meia-ionização.

Percebe-se que essa é uma ideia boa para o potencial de ionização a nível atômico, não para os sistemas cristalinos diretamente, que são de fato os sistemas de interesse, pois como o estudo de semicondutores lida com condições periódicas de contorno, a ideia faz com que a remoção de meio elétron de uma célula crie um sistema de carga líquida infinita. Na abordagem do DFT-1/2 a autoenergia S_α é tomada como uma média quântica de um

potencial de autoenergia $V_S(\vec{r})$ na forma:

$$S_\alpha = \int d^3r n_\alpha(\vec{r}) V_S(\vec{r}), \quad (2.69)$$

em que $n_\alpha(\vec{r})$ é a densidade eletrônica correspondente ao estado α . Com essa informação pode-se escrever o potencial de autoenergia $V_S(\vec{r})$ de forma aproximada,

$$V_S(\vec{r}) = -V(-1/2, r) + V(0, r), \quad (2.70)$$

que é, portanto, uma diferença entre os potenciais de KS para átomos com meia ionização e de átomos neutros, $V(-1/2)$ e $V(0)$, respectivamente. Assim, nos sólidos a correção de autoenergia é obtida pela subtração do potencial de autoenergia $V_S(\vec{r})$ da parte local do pseudopotencial atômico, o que torna simples sua implementação em pacotes de simulação e mantém o custo computacional idêntico ao DFT.

Para evitar efeitos espúrios de longo alcance associados a superposição de potenciais de correção, dada a natureza da interação de Coulomb, em sítios atômicos vizinhos é preciso de uma função de corte que ajuste os potenciais de autoenergia de forma correta. Eles são ajustados de acordo com:

$$\tilde{V}_S = \Theta(r) V_S(\vec{r}), \quad (2.71)$$

em que a função de corte $\Theta(r)$ é dada por:

$$\Theta(r) = \begin{cases} A[1 - (\frac{r}{\text{CUT}})^8]^3 & r \leq \text{CUT}, \\ 0 & r > \text{CUT}. \end{cases} \quad (2.72)$$

em que A é uma constante, e pode ser considerada como $+1$ quando se trata de uma correção relativa a banda de valência $V_{s,v}$ (remoção de meio elétron) ou A igual a -1 , no caso da banda de condução $V_{s,c}$ (adição de meio elétron).

O valor do parâmetro de corte CUT é determinado usando o princípio variacional de maneira que extremize o *band gap* para o seu valor máximo, ou seja,

$$\frac{\delta E_g^{QP}}{\delta \tilde{V}_S(\vec{r})} = 0. \quad (2.73)$$

Essa é a ideia no tratamento de sistemas de classe topológica trivial. Nos isolantes topológicos, o que temos é a minimização do valor absoluto do gap, já que temos um *band gap* invertido, representado por valores negativos. A figura 2.5 é a forma esquemática de obtenção do parâmetro CUT.

Na correção de um sistema com topologia trivial é realizada uma primeira correção a

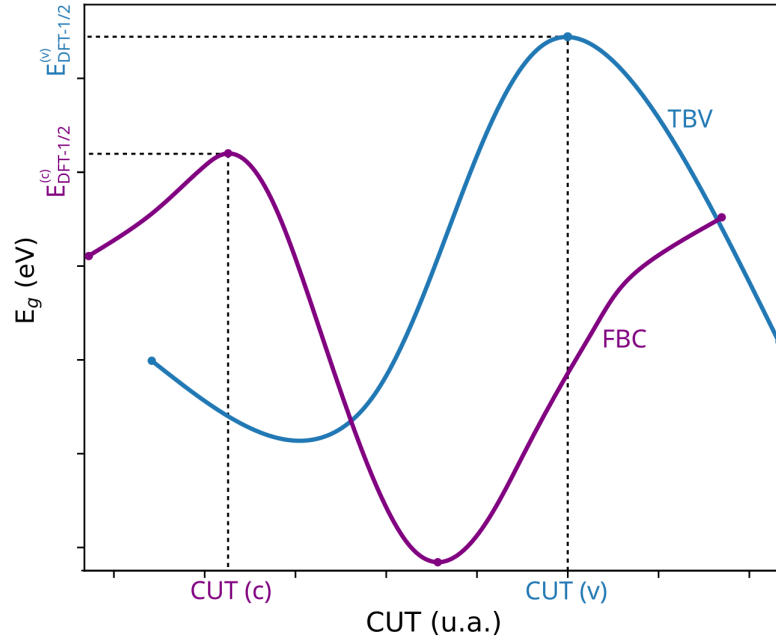


FIGURA 2.5 – Determinação do CUT via minimização do valor absoluto do gap de energia (nos IT o gap é assumido como negativo). Uma primeira correção levando em conta uma espécie atômica para o fundo da banda de condução (FBC), e a correção final levando em conta a outra espécie atômica para o topo da banda de valência (TBV).

começar pelo caráter orbital e atômico do TBV. Na sequência uma correção considerando o caráter do FBC. Nesse trabalho, tendo em vista as especificidades dos IT, a primeira correção é feita considerando a espécie atômica com caráter majoritário na formação do TBV e as correções seguintes para as outras espécies atômicas, onde o caráter do FBC e TBV são levados em conta. A ideia da extremização do gap para a escolha do parâmetro CUT está presente na Fig. 2.5 com os nomes CUT(c) e CUT(v), mas se referem a correções para as espécies atômicas majoritárias na formação do FBC e TBV, respectivamente.

Nessa metodologia, para descrever a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução, se torna equivalente a retirar meio elétron do TBV e adicionar meio elétron ao FBC. Esse princípio está ilustrado na Fig. 2.6.

Finalmente podemos retornar ao formalismo de KS, então deve-se resolver a equação na forma:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) + \tilde{V}_{s,v}(\vec{r}) + \tilde{V}_{s,c}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.74)$$

onde $\tilde{V}_{s,v}(\vec{r})$ ($\tilde{V}_{s,c}(\vec{r})$) é o potencial de autoenergia ajustado da valência (condução).

A Fig. 2.7 deixa evidente o sucesso do DFT-1/2 para o resultado de band gaps de semicondutores em uma comparação com resultados experimentais e a aproximação LDA.

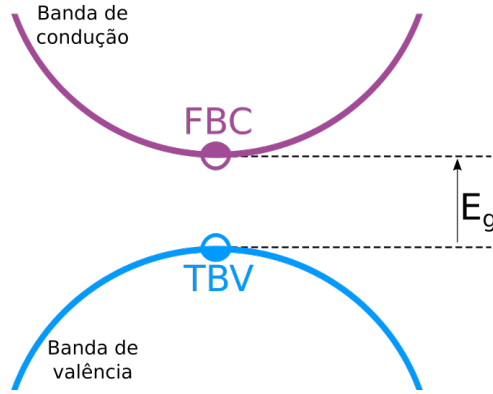


FIGURA 2.6 – A ideia da meia ocupação, de forma esquemática, presente no DFT-1/2, considerando correções de autoenergia nas bandas de valência e de condução. Meio elétron deve ser removido do TBV, enquanto meio elétron é adicionado do FBC, para efetuar correções na afinidade eletrônica e energia de ionização, respectivamente. E_g é o *gap* de energia entre as bandas.

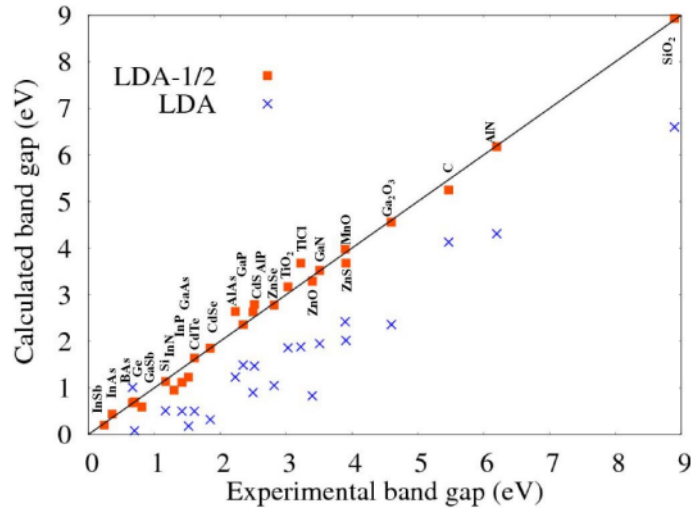


FIGURA 2.7 – Comparação do band gap com resultados experimentais. O quadrado vermelho é o DFT-1/2. O “x” azul indica o resultado do DFT-padrão. Esses resultados são bons indicadores da eficiência do método. Fonte: (FERREIRA *et al.*, 2011)

No DFT-1/2 aplicado aos isolantes topológicos devemos avaliar em detalhes o caráter orbital e atômico na formação das bandas. Dessa forma tem-se a expressão para a correta ocupação fracionária de meio elétron, proporcional às contribuições

$$\xi_{x\varphi} = \text{char}_{x\varphi}[\phi_j(\vec{k})] \times 1/2, \quad (2.75)$$

em que $\text{char}_{x\varphi}[\phi_j(\vec{k})]$ é a proporção do orbital atômico φ do átomo x no caráter orbital do autoestado ϕ_j em um ponto $\vec{k}$.

Nesse ponto é fundamental deixar claro que a correção não depende de forma variável do ponto $\vec{k}$, mas no caso dos isolantes topológicos desse trabalho o ponto Γ , pois é nessa região que ocorre a inversão das bandas nesses materiais. Dessa forma pode-se ajustar a última expressão substituindo o termo $\text{char}_{x\varphi}[\phi_j(\vec{k})]$ por $\text{char}_{x\varphi}[\phi_j(\Gamma)]$.

Detalhamos no apêndice desse trabalho uma descrição passo a passo para a aplicação do DFT-1/2 em um isolante topológico do tipo A_2B_3 , mas que é válida para qualquer IT, com o objetivo de permitir que qualquer leitor consiga reproduzir sua aplicação para um sistema candidato a IT. Para deixar mais evidente o procedimento adotado, a matriz da Tabela A.1 é um exemplo hipotético de um sistema A_2B_3 em que seu caráter atômico e orbital é avaliado no TBV e FBC no ponto k da zona de Brillouin onde há inversão de bandas nesse sistema. Após esses procedimentos recomenda-se o uso do programa *Minushalf* (<https://pypi.org/project/minushalf/>) para preparar os arquivos de entrada necessários para o pacote de simulação. O *Minushalf* foi desenvolvido pelo Grupo de Materiais Semicondutores e Nanotecnologia (GMSN) do ITA com o objetivo de automatizar parte da aplicação do método DFT-1/2.

Nos sistemas com topologia trivial, o DFT-1/2 leva a um aumento no *gap* fundamental do sistema, pois se sabe que o DFT tende a subestimar o valor do *gap*. Entretanto, nos isolantes topológicos a correção proporcionada pelo DFT-1/2 leva a uma redução no valor absoluto do *gap*, uma vez que se trata de um *gap* invertido e o DFT padrão, por sua vez, tende a superestimar esse valor absoluto. Sendo assim o TBV e o FBC se aproximam na região onde há inversão de caráter das bandas, como é possível ver na ilustração da Fig. 2.8.

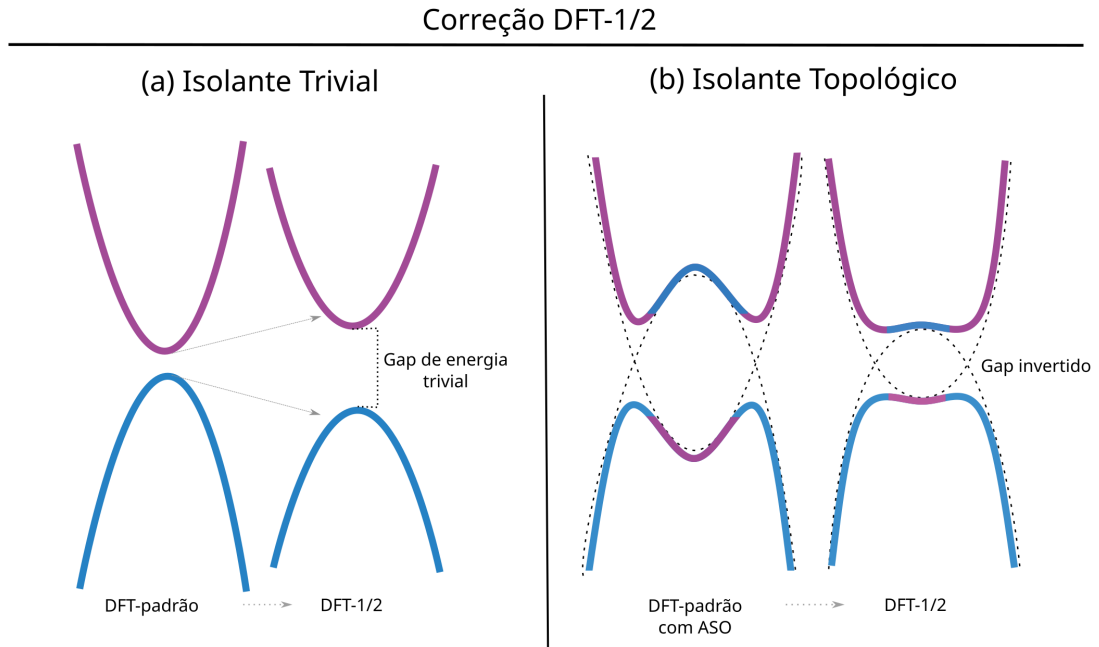


FIGURA 2.8 – Esquemática dos resultados proporcionados pela aproximação do método DFT-1/2 aplicado em (a) Isolantes triviais e (b) Isolantes Topológicos. Em (b) a superestimação do gap invertido é corrigido, as bandas de valência e condução se aproximam e tomam outro formato. A ideia de band gap negativo é a forma mais comum de denominar o gap invertido que surge da inversão de caráter das bandas. Por isso, nos IT a correção do gap e determinação do CUT busca minimizar o valor absoluto do gap.

A Fig. 2.9 resume de forma esquemática o fluxo de trabalho adotado para a aplicação

do DFT-1/2 nos isolantes topológicos desse trabalho.

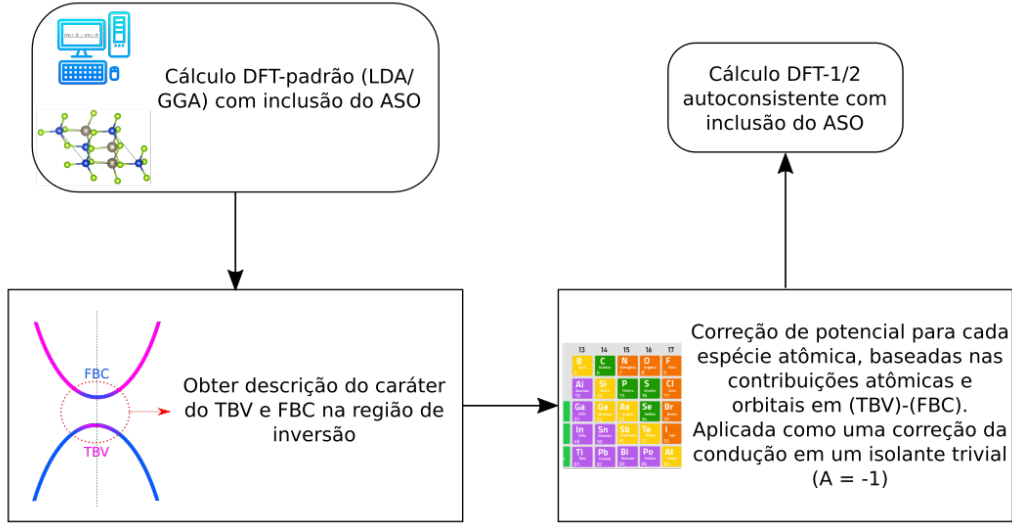


FIGURA 2.9 – Resumo do procedimento adotado na aplicação da aproximação DFT-1/2 para a correção de gap de energia e dispersão de bandas para os IT desse trabalho.

2.1.10 Interação Spin-Órbita

No contexto de estrutura eletrônica, a interação spin-órbita (SO), ou o chamado acoplamento spin-órbita (ASO), é que conduz o caráter relativístico do sistema. De modo que para investigar determinadas quantidades ou mesmo propriedades, como as magnéticas e a topologia dos materiais, é necessário incluir o termo de ASO no hamiltoniano.

Além disso, é bem conhecido que os isolantes topológicos possuem forte interação spin-órbita, sendo esta uma das responsáveis pela inversão das bandas e por dividir as bandas p (d) em $p_{3/2}$ ($d_{5/2}$) e $p_{1/2}$ ($d_{3/2}$) em sólidos cristalinos dessa classe de materiais (YANG *et al.*, 2012). É preciso, portanto, incluir em todos os nossos cálculos e abordagens o ASO.

Para obter o cálculo incluindo essa interação é preciso optar por um tratamento totalmente relativístico, que pode ser obtido resolvendo a Equação de Dirac, ou considerando o ASO como um termo de perturbação a ser incluído no hamiltoniano do sistema, para essa última abordagem citada, de modo geral, teremos (ZHANG; ZHANG, 2013):

$$\hat{H}_{ASO} = -\frac{\hbar}{4m_0^2c^2}\sigma \cdot p \times (\nabla V_0), \quad (2.76)$$

em que m_0 é a massa do elétron livre e c a velocidade da luz. Esse termo então seria incluído ao hamiltoniano original $\hat{H} = \hat{H}_{ASO} + \hat{H}_{KS}$. Por construção, o termo é proporcional também ao número atômico Z , e acaba sendo ainda mais relevante para átomos pesados. Como exemplo de um sistema com um único átomo, o potencial V_0 é esférica-

mente simétrico, o que simplificaria $\hat{H}_{ASO}$,

$$\hat{H}_{ASO} = \xi \mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (2.77)$$

em que ξ é a força da interação do ASO. Entretanto, nos sólidos, V_0 é um potencial periódico, que pode possuir uma forma muito complexa.

De maneira mais específica, no código que usamos nesse trabalho o termo adicional ao hamiltoniano acopla o operador de spin de Pauli $\vec{\sigma}$ com o operador de momento angular $\vec{\mathbf{L}}$, ou seja, do termo anterior teremos $\hat{H}_{ASO} \propto \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\sigma}$, em que $\vec{\mathbf{L}} = \vec{r} \times \vec{p}$. Como trata-se de uma correção relativística, o ASO atua de forma predominante na vizinhança mais próxima dos núcleos, no código utilizado, então, calcula-se os elementos da matriz de $\hat{H}_{ASO}$ apenas para as contribuições unicêntricas de todos os elétrons, isto é:

$$E_{ASO}^{ij} = \delta_{R_i R_j} \delta_{l_i l_j} \sum_{nk} w_k f_{nk} \sum_{\alpha\beta} \langle \tilde{\psi}_{nk}^\alpha | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | H_{ASO}^{\alpha\beta} | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_{nk}^\beta \rangle, \quad (2.78)$$

em que $\phi_i(r) = R_i(|r - R_i|)Y_{l_i m_i}(r - R_i)$ é a função de onda de um átomo centrado em R_i , $\tilde{\psi}_{nk}^\alpha$ é o componente de spinor α do pseudo-orbital com índice de banda n e vetor de Bloch k . Os termos w_k e f_{nk} são os pesos do pontos- k e a ocupação, respectivamente.

Em todos os cálculos DFT desse trabalho essa interação é tratada de maneira perturbativa de acordo com as duas últimas expressões citadas. Para exemplificar melhor o efeito da forte interação spin-órbita presente nos materiais IT desse trabalho, na ilustração da Fig. 2.10 ao considerar o ASO nos cálculos, o *gap* de energia entre as bandas aumenta, surge a inversão de caráter e um novo formato do TBV e FBC.

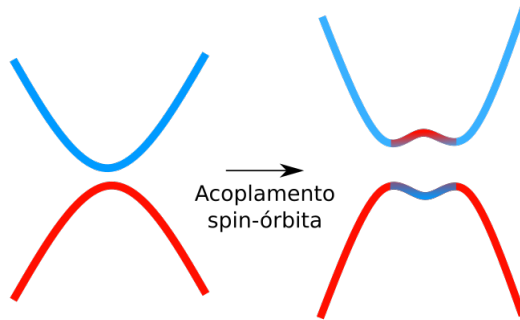


FIGURA 2.10 – Uma ilustração da inversão de caráter das bandas ocorrendo próximo a um ponto k da estrutura de bandas de um sistema candidato a isolante topológico após a inclusão da interação spin-órbita nos cálculos.

2.2 Modelo Termodinâmico de ligas

Embora a teoria do funcional da densidade apresente sucesso para uma variedade de propriedades e materiais, lidar com sistemas não periódicos, como ligas aleatórias, pode ser uma tarefa complicada para métodos de primeiros princípios baseados nessa abordagem, e pacotes como o VASP, que faz uso de condições periódicas de contorno. Para superar isso é preciso utilizar metodologias capazes de contornar esse tipo de limitação intrínseca dos modelos que utilizam condições periódicas de contorno, permitindo assim a correta descrição de ligas.

2.2.1 Generalized Quasichemical Approximation - GQCA

Nesse trabalho utilizamos o formalismo da Generalized Quasichemical Approximation (GQCA). Trata-se de uma metodologia que permite realizar um tratamento estatístico de resultados obtidos a partir da DFT, a fim de investigar sistemas sem simetria de translação, como ligas. A liga pode ser descrita a partir de um arranjo de clusters individuais energeticamente independentes. Com a GQCA é possível determinar propriedades termodinâmicas, decomposição de fase, e propriedades eletrônicas para qualquer composição química da liga.

Para introduzir o modelo, podemos começar considerando a energia livre de Gibbs para um dado sistema, na qual H é a entalpia, T é a temperatura e S a entropia,

$$G = H - TS, \quad (2.79)$$

e adicionando o termo completo da entalpia, com a energia interna E , o volume V e P a pressão do sistema:

$$G = E + PV - TS. \quad (2.80)$$

Assim, ao considerar o caso dos materiais sólidos submetidos a uma pressão de 1 atm, teremos a expressão simplificada, já que desprezamos o termo PV , de tal forma que trabalharemos com a energia livre de Helmholtz F

$$F = E - TS \approx G. \quad (2.81)$$

Podemos definir a energia livre da mistura ΔF para a concentração do composto B,

através da expressão

$$\Delta F(x, T) = F(x, T) - (1 - x)F_A(T) - xF_B(T), \quad (2.82)$$

em que $F(x, T)$ é a energia livre de Helmholtz da liga, e $F_A(T)$ e $F_B(T)$ a energia livre dos compostos A e B. O termo ΔF pode ser dividido em duas contribuições, em função da energia de mistura ΔE e entropia da mistura ΔS , logo obtemos

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S. \quad (2.83)$$

Existem diversos modelos para descrever os termos ΔE e também ΔS (GUILHON *et al.*, 2017). No GQCA utilizamos o conceito de expansão de super célula. Nele adota-se um modelo na qual levamos em conta células maiores que o convencional, também chamadas de super células ou clusters, nos cálculos DFT. De forma simplificada, elas consistem em um empilhamento de células primitivas. Assim, supondo que uma super célula seja definida como contendo n -células primitivas, então supercélulas mistas podem ter células primitivas n_A de A e células $n_B = n - n_A$ de B, tendo assim um correspondente $x = (n_B/n)$. Dessa forma, quanto maior o n , mais precisa é a amostragem das composições $0 \leq x \leq 1$, e também mais interações e desordem de mistura são levadas em consideração. Obviamente, quanto maior o n , mais se eleva o custo computacional associado.

Nessa lógica, haverá 2^n configurações possíveis de supercélulas no sistema $A_{1-x}B_x$. Como existem simetrias, esse número se reduz, e também o número de cálculos necessários, já que na verdade muitas dessas células geradas representam, de fato, a mesma configuração, já que estão relacionadas pelas operações de simetria do cristal (translação, rotação e reflexão, por exemplo). Assim, utilizando o grupo espacial do cristal e suas operações de simetria desse determinado cristal, o conjunto de supercélulas pode então ser dividido em subconjuntos de super células degeneradas. Todas as células que pertencem ao mesmo grupo possuem exatamente as mesmas propriedades, e apenas uma célula representativa deve ser calculada para caracterizar as demais. Resumindo, reduzimos a lista de configurações possíveis de 2^n para j clusters não-equivalentes, contabilizando a degenerescência g_j . Explorando essas condições e tomando M como o número total de clusters na liga e M_j o número do cluster j , teremos para a energia interna da mistura

$$\Delta E = \sum_{j=1}^J M_j E_j - M(xE_A + (1 - x)E_B), \quad (2.84)$$

em que E_A e E_B são as energias dos clusters ocupados unicamente por átomos da espécie A e B respectivamente. A concentração x é relativa aos átomos do tipo A na liga.

É necessário incluir uma correção para a estimativa da entropia de mistura, é preciso

dar atenção a informação dada pelo número M_j de clusters j encontrados para a liga. Assim, considerando o número de configurações possíveis da liga, calculada sobre uma distribuição aleatória de átomos, multiplicada por um termo que considere a probabilidade de alcançar uma determinada distribuição de cluster M_j . Essa expressão precisa ser normalizada pela probabilidade *a priori* de encontrar o cluster j , se a liga for perfeitamente aleatória.

$$\Phi = \frac{N!}{N_A!N_B!} \frac{M!}{\prod_j M_j!} \prod_j (x_j^o)^{M_j}. \quad (2.85)$$

Fazendo uso da aproximação de Stirling ($\ln(N!) \approx N \cdot \ln(N) - N$), é possível reescrever a entropia de mistura com a probabilidade de ocorrência, $x_j = \frac{M_j}{M}$ do cluster j na liga:

$$\Delta S = -Nk(x \ln(x) + y \ln(y)) - Mk \sum_j x_j \ln \left(\frac{x_j}{x_j^o} \right), \quad (2.86)$$

com $y = 1 - x$ e a constante de Boltzmann k .

Assim, basta substituir essa expressão em $\Delta F = \Delta E - T\Delta S$ e se tem um termo para a energia livre da mistura em função da probabilidade de ocorrência x_j

$$\Delta F = \sum_{j=1}^J M_j E_j - M(x E_A + (1-x) E_B) + NkT(x \ln(x) + y \ln(y)) + MkT \sum_j x_j \ln \left(\frac{x_j}{x_j^o} \right). \quad (2.87)$$

As probabilidades x_j são determinadas a partir da minimização de ΔF , levando em conta duas restrições. A primeira está associada à normalização de probabilidade total

$$\sum_{j=1}^N x_j(x, T) = 1, \quad (2.88)$$

e a segunda à concentração média do elemento B na liga, ou seja, a composição média da liga

$$\sum_{j=1}^N n_j x_j(x, T) = nx. \quad (2.89)$$

É possível resolver esse problema de minimização fazendo uso dos multiplicadores de

Lagrange. Nesse formalismo tem-se um conjunto de equações K dadas por:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\Delta F}{M} - \lambda_1 \left[\sum_{j=1}^J x_j - 1 \right] - \lambda_2 \left[\sum_{j=1}^J n_j x_j - nx \right] \right) = 0, \forall j \in \{1, 2, 3, \dots, K\}, \quad (2.90)$$

em que λ_1 e λ_2 são os multiplicadores de Lagrange associados com as duas condições citadas acima, respectivamente. Ao desenvolver esse conjunto de equações pode-se obter as probabilidades x_j

$$x_j = \frac{x_j^o \exp[(\lambda_2 n_j - \Delta \varepsilon_j)/kT]}{\sum_{j=1}^J x_j^o \exp[(\lambda_2 n_j - \Delta \varepsilon_j)/kT]}, \quad (2.91)$$

em que $\Delta \varepsilon_j$ é a energia de excesso, e é calculada para avaliar a estabilidade relativa da liga para cada formação de um dado cluster j , assim temos

$$\Delta \varepsilon_j = \varepsilon_j - \frac{n_j}{n} \varepsilon_B - \left(1 - \frac{n_j}{n} \right) \varepsilon_A, \quad (2.92)$$

em que n é igual ao número total de átomos da liga binária $A_{(1-x)}B_x$ em cada cluster, e ε_A e ε_B são as energias totais dos clusters das configurações finais A e B (sistemas puros) da liga.

Finalmente, para determinar a probabilidade de um cluster individual $x_j(x, T)$ pertencer à uma classe j , em que $j = 1, 2, \dots, J$, para uma composição média da liga x em uma temperatura T pode-se definir $\lambda = x e^{\lambda_2/kT} / (1 - x)$, de maneira que é possível reescrever a expressão anterior de x_j como:

$$x_j(x, T) = \frac{g_j \lambda^{n_j} \exp(-\beta \Delta \varepsilon_j)}{\sum_{j=1}^J g_j \lambda^{n_j} \exp(-\beta \Delta \varepsilon_j)}, \quad (2.93)$$

em que $\beta = 1/kT$, e o fator λ é definido pela restrição da composição média (Eq. 2.89 e Eq. 2.90).

É possível estimar certas propriedades da liga $P_{GQCA}(x, T)$ através de uma média dos valores dessa propriedade P_j ponderadas pela probabilidade de ocorrência $x_j(x, T)$:

$$P_{GQCA}(x, T) = \sum_{j=1}^J x_j(x, T) P_j, \quad (2.94)$$

em que P_j é uma propriedade arbitrária de cada classe de cluster j , proveniente de um resultado de uma metodologia *ab initio* escolhida.

Os efeitos da flutuação da composição podem ser estimados considerando os desvios

quadráticos médios em torno do valor médio para uma determinada propriedade P

$$\Delta P_{GQA}(x, T) = \sqrt{\left[\sum_{j=1}^J x_j(x, T) P_j^2 \right] - \left[\sum_{j=1}^J x_j(x, T) P_j \right]^2}. \quad (2.95)$$

2.3 Propriedades Topológicas

2.3.1 O Invariante Topológico $\mathbb{Z}_2$

Para os sistemas chamados de centro-simétricos, Fu e Kane apresentaram metodologia para abordar o cálculo de invariantes topológicos de forma eficiente (FU; KANE, 2006; FU; KANE, 2007). Ao considerar que esses sistemas são isolantes topológicos do tipo $\mathbb{Z}_2$, e portanto podem ser definidos por um invariante denominado $\mathbb{Z}_2$, então podemos utilizar o esquema proposto por Fu, Kane e Mele (FU *et al.*, 2007) para tratar de forma específica os sistemas 3D, para os quais temos de determinar o invariante ν_0 .

Entretanto, antes de discutir o cálculo deste invariante topológico, é preciso introduzir aspectos mais gerais a respeito desse tipo de sistema. Tais como pontos especiais na zona de Brillouin, definidos como pontos TRIM (*time reversal invariant momentum*), operador paridade e a simetria de reversão temporal.

2.3.1.1 Simetria de Reversão Temporal

Define-se o operador de reversão temporal Θ_t , que atua sobre operadores relacionados ao movimento, de modo a garantir que:

$$\Theta_t |\alpha\rangle = |-\alpha\rangle, \quad (2.96)$$

sem alterar os outros operadores. Ele é um operador antiunitário, i.e., $\Theta_t^2 = -\hat{\mathbb{I}}$, que tem a forma (VANDERBILT, 2018):

$$\Theta_t = e^{-i\frac{\pi S_y}{\hbar}} K = e^{-i\frac{\pi \sigma_y}{2}} K = -i\sigma_y K, \quad (2.97)$$

em que K é o operador que retorna complexo conjugado e S_y o operador momento angular de spin na direção $\hat{y}$. Com condição $\Theta_t^2 = -\hat{\mathbb{I}}$ para spin semi-inteiro, como é o caso dos elétrons. Com essas definições, podemos demonstrar o teorema de Kramers.

Considerando que o hamiltoniano H comuta com Θ_t , é fácil ver que

$$H\Theta_t |n\rangle = \Theta_t H |n\rangle = \Theta_t E_n |n\rangle = E_n \Theta_t |n\rangle, \quad (2.98)$$

e verificando se existe equivalência entre o autoestado $\Theta_t|n\rangle$ e estado $|n\rangle$ ou se são estados degenerados, pode-se supor, por absurdo, que a diferença entre eles é caracterizada no máximo por uma diferença de fases, ou seja:

$$\Theta_t|n\rangle = e^{i\delta}|n\rangle, \quad (2.99)$$

Então basta aplicar novamente o operador e as propriedades já definidas anteriormente e teremos:

$$\Theta_t(\Theta_t|n\rangle) = \Theta_t e^{i\delta}|n\rangle = e^{-i\delta}(\Theta_t|n\rangle) = e^{i\delta}e^{-i\delta}|n\rangle = +1|n\rangle, \quad (2.100)$$

mas isso entra em desacordo com a definição $\Theta_t^2 = -\hat{\mathbb{I}}$. Logo os estados $|n\rangle$ e $\Theta_t|n\rangle$ não correspondem ao mesmo estado físico. Assim chegamos à conclusão do Teorema de Kramers, que diz que “*Todo sistema invariante por reversão temporal para o qual vale $\Theta_t^2|\psi\rangle = |\psi\rangle$ só pode apresentar níveis de energia degenerados*”. Em sistemas comuns essa degenerescência acontece com $\text{spin}^\uparrow$ e $\text{spin}^\downarrow$.

Assim, sabe-se também que para sistemas periódicos a equação de autovalores pode ser escrita como:

$$H|\psi_{n\vec{k}}\rangle = E_{n\vec{k}}|\psi_{n\vec{k}}\rangle, \quad (2.101)$$

que obedece o teorema de Bloch, como já descrito pela Eq. 2.7, na forma: $|\psi_{n\vec{k}}\rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}|u_{n\vec{k}}\rangle$, em que $|u_{n\vec{k}}\rangle$ são autoestados da Hamiltoniana de Bloch, que por sua vez vale:

$$H(\vec{k}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} H e^{+i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (2.102)$$

2.3.1.2 Pontos TRIM

Nesse contexto, para os sistemas que sejam invariantes a estrutura de bandas do sistema sofrerá algumas consequências. Por exemplo, os estados localizados em $-\mathbf{k}$ e $+\mathbf{k}$, possuem a mesma energia. Assim, os sistemas com simetria de reversão tem bandas que ocorrem aos pares, e portanto são chamados de pares de Kramers. Nesse ponto é que surgem os pontos denominados de TRIM, ou Momentos Invariantes por Reversão Temporal. Esses pontos $\mathbf{k}$ especiais, internos na zona de Brillouin, devem satisfazer $-\mathbf{k} = \mathbf{k} + \vec{\mathbf{K}}$ para um vetor da rede recíproca $\vec{\mathbf{K}}'$ (tal que: $|\psi_{n\vec{k}+\vec{\mathbf{K}}}\rangle = |\psi_{n\vec{k}}\rangle$). Sendo que são 8 pontos para sistemas em 3D e 4 pontos em 2D. E como já discutido, desde que $[H, \Theta_t] = 0$, vale

a relação para esses pontos:

$$H(-\mathbf{k}) = \Theta_t(H(\mathbf{k}))\Theta_t^{-1}, \quad (2.103)$$

com esses pontos definidos por:

$$\mathbf{k} = \Gamma_{i=(n_1, n_2, n_3)} = \frac{1}{2}(n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3), \quad (2.104)$$

em que $\mathbf{b}_i$ são os vetores primitivos da rede recíproca. Como exemplo pode-se citar os pontos TRIM de uma rede recíproca quadrada simples de comprimento π , como consta na Fig. 2.11.

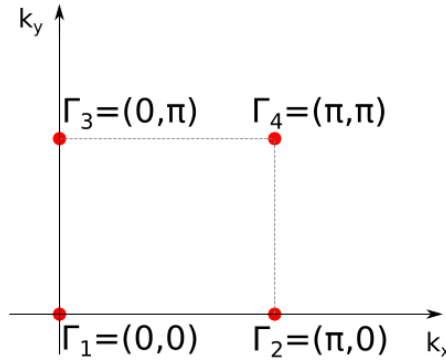


FIGURA 2.11 – Pontos invariantes por reversão temporal Γ_i de uma rede 2D quadrada.

2.3.1.3 Invariante Topológico $\mathbb{Z}_2$

Assim, considerando o conjunto dessas informações, Fu e Kane apresentaram o método para determinar o invariante topológico. As quantidades fundamentais para o método são as matrizes de overlap dos estados Bloch com reversão temporal

$$w_{mn}(k) = \langle u_{m,-k} | \Theta_t | u_{n,k} \rangle, \quad (2.105)$$

em que já sabemos que vale a relação $\Theta_t^2 = -\mathbb{I}$ e desde que $\langle \Theta_t a | \Theta_t b \rangle = \langle b | a \rangle$, então a matriz $w_{mn}(k)$ é antisimétrica para $k = \Gamma_i$.

Dessa forma o invariante topológico $\mathbb{Z}_2$ pode ser calculado por

$$(-1)^{\nu_0} = \prod_{i=1}^4 \delta_i, \quad (2.106)$$

em que δ_i vale

$$\delta_i = \frac{\sqrt{\det[w(\Gamma_i)]}}{\text{Pf}[w(\Gamma_i)]}, \quad (2.107)$$

em que $\text{Pf}[w(\Gamma_i)]$ é o Pfaffiano da matriz w . O Pfaffiano é um operador matemático que

está associado com o determinante de uma matriz anti-simétrica. Para uma dada matriz A , o Pfaffiano está relacionado com o determinante na forma: $\text{Pf}^2[A] = \det[A]$.

E como estamos interessados em sistemas 3D, teremos então para 8 pontos TRIM:

$$(-1)^{\nu_0} = \prod_{i=1}^8 \delta_i, \quad (2.108)$$

que é possível simplificar para

$$(-1)^{\nu_k} = \prod_{n_k=1; n_j \neq k=0,1} \delta_{i=(n_1 n_2 n_3)}. \quad (2.109)$$

Os autores demonstraram (FU; KANE, 2006) que essa última expressão na verdade é bastante simplificada para os sistemas com simetria de inversão espacial, de modo que teremos $\delta_i = \pm 1$. Isso leva à expressão simplificada:

$$\delta_i = \prod_{m=1}^N \xi_{2m}(\Gamma_i), \quad (2.110)$$

na qual o ξ_{2m} é definido como:

$$\xi_{2m}(\Gamma_i) = \langle \Psi_{2m, \Gamma_i} | P | \Psi_{2m, \Gamma_i} \rangle. \quad (2.111)$$

A expressão da Eq. 2.111 é o autovalor do operador paridade P na $2m$ -ésima banda ocupada nos pontos TRIM Γ_i . A quantidade $\xi_{2m}(\Gamma_i)$ é igual a 1 ou -1 , correspondendo à paridade par ou ímpar das funções de Bloch, respectivamente. O que significa que, para sistemas com simetria de inversão, o invariante topológico $\mathbb{Z}_2$ pode ser definido a partir do conhecimento da paridade de cada par de Kramer degenerado das bandas de energia ocupada nos 4 (ou 8 para os nossos casos de interesse) pontos TRIM e de paridade invariante na zona de Brillouin.

Um material com $\nu_0 = 0$ é classificado como topologicamente trivial, enquanto $\nu_0 = 1$ indica a previsão de um isolante topológico.

2.3.2 Evolução dos Centros de Carga de Wannier (WCC)

A formulação para o invariante $\mathbb{Z}_2$ discutida na seção anterior é apenas uma entre as variadas abordagens existentes. A depender do material de interesse, suas simetrias e propriedades, formalismos distintos podem ser exigidos. Já descrevemos as publicações e parte fundamental do formalismo de Kane, Mele, e Fu. Entretanto, existem, pelo menos, outros seis trabalhos dedicados a discutir o invariante $\mathbb{Z}_2$ (FUKUI; HATSUGAI, 2007; MO-

ORE; BALENTS, 2007; FUKUI *et al.*, 2008; QI *et al.*, 2008; ROY, 2009; WANG *et al.*, 2010). Procedimentos diferentes, via métodos teóricos, também podem ser utilizados para classificar ou não os materiais candidatos a IT. Pode-se incluir o cálculo de superfície/borda para determinar seus estados (AVILA *et al.*, 2013), observar a inversão de bandas a partir de cálculo altamente precisos (FENG *et al.*, 2012), método do Pffafiano ou mesmo o argumento de continuidade adiabática (LI; SUN, 2020). Evidentemente cada metodologia terá suas vantagens, mas também podem enfrentar alguma limitação do material, ou limitações de recursos computacionais.

Nesse trabalho pelo menos dois materiais 3D não são centrossimétricos, inviabilizando a utilização do método de Kane, Mele e Fu. Isso porque o cálculo via autovalores do operador paridade não funcionaria para sistema sem simetria de inversão espacial. Além disso, a simples visualização do fenômeno de inversão de bandas ao incluir o termo relativístico de spin órbita e correção da energia de quasipartícula pode não ser suficiente para caracterizá-los como IT, pois alguns materiais podem sofrer forte hibridização, o que dificultaria encontrar tal inversão em sua estrutura de bandas. Assim, exigem que outra abordagem seja aplicada para determinar se são ou não isolantes topológicos.

Portanto, o segundo método escolhido para essa tarefa foi descrito primeiramente a mesma época, em 2011, em trabalhos diferentes por Soluyanov e Vanderbilt (SOLUYANOV; VANDERBILT, 2011) e Yu *et al* (YU *et al.*, 2011).

Com a finalidade de descrever o invariante $\mathbb{Z}_2$ de um sistema com simetria de reversão temporal, o termo polarização de reversão temporal foi descrita como (SOLUYANOV; VANDERBILT, 2011)

$$P_{\Theta} = P_{\rho}^I - P_{\rho}^{II}, \quad (2.112)$$

com rótulos I e II atribuídos a cada banda. Considerando $S = I, II$, é possível escrever a “polarização parcial” (FU; KANE, 2006)

$$P_{\rho}^S = \frac{1}{2\pi} \oint \mathbf{A}^S(k) dk, \quad (2.113)$$

em que $\mathbf{A}$ é a conexão de Berry. O invariante pode ser definido como

$$Z_2 = P_{\Theta}(t = T/2) - P_{\Theta}(t = 0), \quad (2.114)$$

sendo t um tempo adiabático. É possível reescrever essa Eq. 2.114 nos termos dos Centros de Carga de Wannier (WCC, do inglês, *Wannier charge centers*). Usando a definição das

funções de Wannier (FW) na célula unitária R , tem-se

$$|R_n\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk e^{-ik(R-x)} |u_{nk}\rangle. \quad (2.115)$$

O WCC $\bar{x}_n$ é escrito como o valor médio $\bar{x}_n = \langle 0n | \hat{X} | 0n \rangle$ do operador posição $\hat{X}$ no estado $|0n\rangle$ correspondente a uma das FW na célula unitária com $R = 0$. Ou seja, teremos

$$\bar{x}_n = \frac{i}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk \langle u_{nk} | \partial_k | u_{nk} \rangle. \quad (2.116)$$

Considerando que $\sum_{\alpha} \bar{x}_{\alpha}^S = (1/2\pi) \oint_{BZ} \mathbf{A}^S d\Omega$ para $S = I, II$, como α se refere aos estados ocupados e $\mathbf{A}$ a conexão de Berry, a Eq. 2.114 se torna

$$Z_2 = \sum_{\alpha} [\bar{x}_{\alpha}^I(T/2) - \bar{x}_{\alpha}^{II}(T/2)] - \sum_{\alpha} [\bar{x}_{\alpha}^I(0) - \bar{x}_{\alpha}^{II}(0)]. \quad (2.117)$$

Uma vez que o calibre é considerado suave, a evolução dos centros de carga também deverá ser suave. Dessa forma a Eq. 2.117 representa o invariante topológico $\mathbb{Z}_2$ desejado. Entretanto, os autores deixam evidente que essa expressão só é válida para essa finalidade proposta seguindo duas condições: (i) se o calibre escolhido for contínuo no meio-ciclo e (ii) não existir quebra da simetria de reversão temporal (SOLUYANOV; VANDERBILT, 2011).

O calibre que possui essas propriedades (i e ii) é o 1D *maximally localized Wannier functions* (MLWF) (YU *et al.*, 2011). E em 1D esses MLWF, construídos com os critérios certos, são autoestados do operador posição $\hat{X}$ no subespaço da banda. Assim, a Eq. 2.114, e a Eq. 2.117 especialmente, implicam que rastrear de forma contínua a evolução dos pares do WCC de $t = 0$ a $T/2$, nos levará a uma forma de determinar o invariante $\mathbb{Z}_2$ para os sistemas.

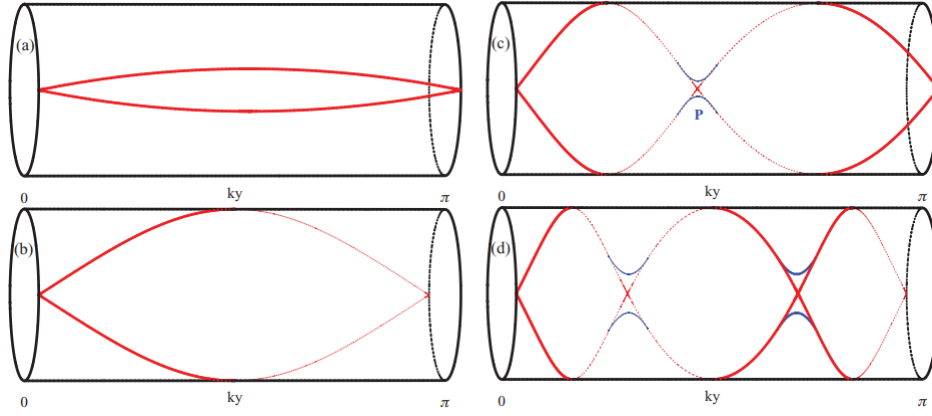


FIGURA 2.12 – Gráficos esquemáticos das curvas dos WCC em diferentes casos. Em (a) o caso trivial, o WCC não enrola o cilindro; (b) o WCC enrola o cilindro uma vez; (c) o WCC enrola o cilindro duas vezes, e o ponto de cruzamento marcado pela letra P não é protegido pela simetria de reversão temporal, sendo eliminado, geralmente; (d) o WCC enrola o cilindro três vezes, um resultado topológico igual ao do caso (b). Fonte: (YU *et al.*, 2011)

No procedimento, o que precisamos resolver são os autovalores do operador $\hat{X}$,

$$\hat{X} = \sum_{i\alpha} R_i |\alpha i\rangle \langle \alpha i| = i \frac{\partial}{\partial k_x}. \quad (2.118)$$

Assim, poderemos determinar o invariante topológico acompanhando a evolução dos centros de carga das funções de Wannier, considerando k_y representando o tempo t fixo em um subespaço que foi gerado pelas bandas ocupadas. Nesse subespaço, teremos o operador de projeção

$$\hat{P}_{k_y} = \sum_{n \in occ, k_x} |\Psi_{n, \vec{k}}\rangle \langle \Psi_{n, \vec{k}}|, \quad (2.119)$$

onde o subscrito *occ* é o subespaço dos estados ocupados. Portanto, devemos determinar

o autovalor do operador posição projetado na forma (YU *et al.*, 2011)

$$\begin{aligned}
\hat{X}_p(k_y) &= \hat{P}_{k_y} \hat{X} \hat{P}_{k_y} \\
&= \sum_{nm \in occ} \sum_{k_x, k'_x, i\alpha} e^{-i\delta k_x \cdot \vec{R}_i} |\Psi_{nk_x, k_y}\rangle \langle \Psi_{nk_x, k_y}| \\
&\quad \times |\alpha i\rangle \langle \alpha i| \Psi_{mk'_x, k_y}\rangle \langle \Psi_{mk'_x, k_y}|, \\
&= \sum_{nm \in occ} \sum_{k_x, k'_x, i} \frac{1}{N_{cell}} e^{-i(k_x + \delta k_x - k'_x) \cdot \vec{R}_i} |\Psi_{nk_x, k_y}\rangle \langle \Psi_{mk'_x, k_y}| \\
&\quad \times \left[\sum_{\alpha} g_{n\alpha}^*(k_x) g_{m\alpha}(k'_x) \right], \\
&= \sum_{k_x, k'_x} \delta(k_x + \delta k_x - k'_x) \sum_{nm \in occ} |\Psi_{nk_x, k_y}\rangle \langle \Psi_{mk'_x, k_y}| \\
&\quad \times \left[\sum_{\alpha} g_{n\alpha}^*(k_x) g_{m\alpha}(k'_x) \right].
\end{aligned} \tag{2.120}$$

Ou o formato matricial, de maneira mais organizada, seria equivalente a

$$\hat{X}_p(k_y) = \begin{bmatrix} 0 & F_{0,1} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & F_{1,2} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & F_{2,3} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & F_{N_x-2, N_x-1} \\ F_{N_x-1, 0} & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{bmatrix}, \tag{2.121}$$

onde $F_{i,i'}$ vale

$$F_{i,i+1}^{nm}(k_y) = \sum_{\alpha} g_{n\alpha}^*(k_{x,i}, k_y) g_{m\alpha}(k_{x,i+1}, k_y). \tag{2.122}$$

Dessa maneira, o $\mathbb{Z}_2$ está relacionado com o número de enrolamento dos pares dos centros de carga de Wannier nos diagramas da Fig. 2.12. Nessa figura, em $k_y = 0$, os valores da matriz aparecem em pares degenerados devido à simetria de reversão temporal, o que resulta nesses pares de WCC situados em $k_y = 0$, como nos gráficos da Fig. 2.12. Quando k_y se afasta da origem, esses pares se dividem e recombinaem em $k_y = \pi$ (eles têm de ser degenerados novamente). Então, de forma mais específica, o invariante topológico $\mathbb{Z}_2$ será determinado pela soma dos números de enrolamentos de todos os pares. Se for ímpar, o número $\mathbb{Z}_2$ será ímpar.

Muito embora a abordagem siga uma caminho bastante diferente, ela possui uma natural concordância com as conclusões de Fu e Kane (FU; KANE, 2007) e a proposta para o invariante $\mathbb{Z}_2$ de Kane e Mele (KANE; MELE, 2005b). Assim, se constitui uma ferramenta

essencial no estudo da natureza topológica de qualquer material.

As publicações originais apresentam resultados inclusive para os sistemas estudados nesse trabalho. Assim, a figura abaixo fornece alguns exemplos de resultados feitos a partir da metodologia descrita, para três sistemas e como interpretá-los para sistemas com diferentes classificações topológicas.

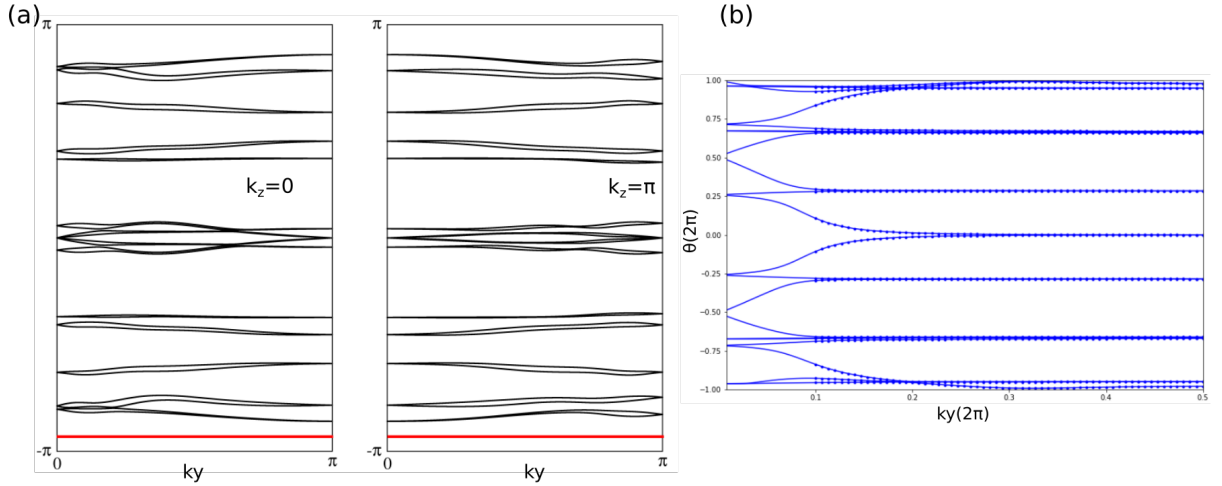


FIGURA 2.13 – Dois resultados das evoluções dos WCC para materiais 3D: (a) Sb_2Se_3 (ABDALLA, 2015); e 2D: (b) GeI. Em (a) a linha de referência nunca cruza as linhas de evolução dos centros Wannier, logo o Sb_2Se_3 é um isolante trivial. No resultado de (b) ao traçar uma linha de referência teremos um cruzamento ímpar de curvas e temos um IT.

Pelo resultado dessa figura, o sistema é claramente um isolante topológico, uma vez que cada linha horizontal possível sempre cruz um número ímpar de curvas no gráfico.

2.3.3 Nível de inversão de bandas

Inspirados em outros trabalhos e publicações, que avaliaram o efeito da interação spin-órbita na inversão das bandas (LIU; VANDERBILT, 2014; CHEGE *et al.*, 2020a), e também de um grau de inversão calculado a partir dos coeficientes das autofunções (YAZYEV *et al.*, 2012), optou-se nesse trabalho pela avaliação de todos esses sistemas do nível de inversão de bandas, ou seja, calcular para o último estado ocupado, as porcentagens dos estados p ou s de uma espécie atômica na formação das bandas, com contribuição para caracterizar a inversão das bandas,

$$\eta_{inv}(i) = N \cdot (\xi_{inv}[Kp(i)]/\xi_M)^2, \quad (2.123)$$

em que N é um fator de normalização, ξ_M indica a máxima porcentagem da espécie atômica majoritária na formação orbital do topo da banda de valência e $\xi_{inv}[Kp(i)]$ é a porcentagem do caráter orbital da outra espécie atômica presente na mesma banda, em

cada ponto- k , que realmente caracteriza a inversão das bandas em um ponto. Assim, essa equação irá proporcionar um gráfico que passa pelo mesmo caminho de pontos k que constam na estrutura de bandas. Esse resultado é bastante importante porque poderá mostrar se a inversão das bandas, característica comumente observada em isolantes topológicos, é mantida ou se sofre muitas alterações nos diferentes métodos abordados. Abaixo consta um exemplo de outros autores para esse tipo de resultado.

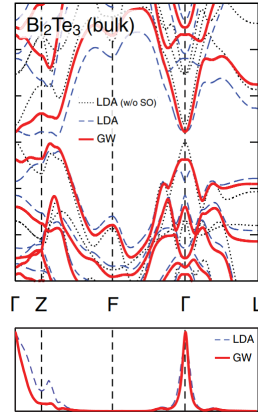


FIGURA 2.14 – Estrutura de bandas do Bi₂Te₃ calculada com diferentes métodos: LDA e GW com interação spin-órbita em ambos. Abaixo o grau de inversão das bandas calculado ao longo do mesmo caminho de pontos k . Fonte: (YAZYEV *et al.*, 2012)

2.4 Detalhes computacionais

2.4.1 Pacote de simulação VASP

Nesse trabalho utilizamos o pacote de simulação *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) para nossos cálculos *ab initio* baseados na DFT, onde o esquema das equações de Kohn-Sham estão implementadas (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996). O código computa soluções aproximadas para a equação do tipo Schrödinger de muitos corpos. Nesse programa os diferentes funcionais mais simples, como LDA e PBE, mas também o funcionais criados para contornar o problema da imprecisão no tratamento dos estados excitados estão implementados, tanto os híbridos, como o HSE06, mas também GW e o DFT-1/2.

De forma geral, o VASP funciona de modo a expandir as funções de onda orbitais em ondas planas, tomando como regra condições periódicas de contorno, considerando uma célula periódica formada por uma base atômica. Para resolver as equações de Kohn-Sham a abordagem presente no formalismo PAW (KRESSE; JOUBERT, 1999) é empregada. Esse formalismo é utilizado para reduzir o número de ondas planas necessárias para se obter uma boa acurácia.

Em nosso estudo o parâmetro de corte de energia na expansão das ondas planas foi de $E_{cut} = 400$ eV para todos os sistemas. Para os cálculos autoconsistentes dos sistemas

da família $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$ uma malha $8 \times 8 \times 8$ de pontos- k , centrada em Γ , na zona de Brillouin foi utilizada. Já para os sistemas $\text{CuTl}(\text{S,Se})_2$ uma malha de pontos $6 \times 6 \times 6$. Como critério de convergência para cálculos autoconsistentes, sem relaxação de coordenadas atômicas, utilizou-se a energia de $1,0 \times 10^{-6}$ eV. Essas condições escolhidas para os cálculos foram utilizando tanto para o DFT-padrão, como para o DFT-1/2. Atualmente uma implementação mais completa do DFT-1/2 no VASP foi desenvolvida pelo Grupo de Materiais Semicondutores e Nanotecnologia (GMSN) do ITA, uma interface de linha de comando (CLI) denominada *minushalf*, com o objetivo de automatizar a aplicação do método. Com o auxílio desse programa os arquivos de entrada podem ser melhores ajustados para a correção do potencial de cada espécie atômica no sistema, facilitando visualização do caráter orbital e atômico dos sistemas, além de auxiliar no processo de maximização do *gap*.

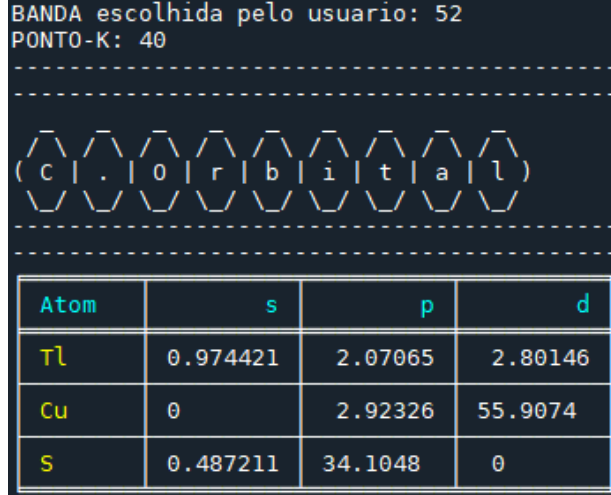
2.4.2 Determinação do caráter orbital e invariantes topológicos

Para facilitar o entendimento dos sistemas, especialmente o mais complicado deles: CuTlX_2 , foram desenvolvidos *scripts* que tornassem mais automáticas as avaliações do caráter orbital desses materiais. O primeiro deles, *c-orbital.py*, permite saber, para qualquer ponto- k e para qualquer banda do sistema, porcentagens de contribuição dos orbitais s , p e d para cada espécie atômica na formação da banda, a partir de dados escolhidos pelo usuário. Para isso basta que o *script* seja executado na mesma pasta que contem os arquivos de saída do VASP para aquele material. Tal informação é fundamental na compreensão da química do sistema na região de inversão de bandas (VBM e CBM), mas mais do que isso, já que essa descrição é crucial para a correta aplicação do DFT-1/2 e efetiva correção dos potenciais atômicos. Evidentemente esse *script* espera arquivos de saída provenientes de um cálculo com spin polarização e acoplamento spin-órbita inclusos.

A seguir, na Fig. 2.15, temos um exemplo de input no terminal para o *script* desenvolvido e a respectiva saída, a entrada do usuário tem a forma: `python c-orbital.py -k 40 -b 52`. A primeira instrução para `-k` define que ponto deve ser lido, e o parâmetro `-b` relativo à banda.

O segundo *script*, *d-invers.py*, tem como objetivo avaliar o que foi chamado de nível de inversão de bandas no tópico anterior. Novamente o programa utiliza apenas os arquivos de saída do VASP a partir dos cálculos DFT padrão e DFT-1/2. Para isso ele faz a leitura das porcentagens do caráter orbital da última banda ocupada ao longo de todos os pontos- k da simulação. Identificando assim a espécie atômica majoritária naquela banda e o átomo e seu orbital que caracterizam a inversão. Ao final o programa pode fornecer diferentes gráficos, a depender da escolha do usuário.

Assim, uma simples entrada na execução do programa determina o gráfico da curva



BANDA escolhida pelo usuario: 52
PONTO-K: 40

(c | . | o | r | b | i | t | a | l)

Atom	s	p	d
Tl	0.974421	2.07065	2.80146
Cu	0	2.92326	55.9074
S	0.487211	34.1048	0

FIGURA 2.15 – Saída no terminal do programa `c-orbital.py` a partir de escolhas fornecidas pelo usuário. Informações sobre caráter orbital e atômico do CuTlS_2 no ponto- k 40, na banda 52.

da inversão, ou gráficos para mais átomos presentes no sistema. O *script* é funcional não somente para os sistemas binários, como os da família $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$, mas também para outros materiais, como o $\text{CuTl}(\text{S,Se})_2$, que foram abordados nesse trabalho. Uma das formas pode ser dada por: `python d-invers.py -o 0`, para a inversão somente do TBV:

Uma segunda forma admite avaliar outro átomo do sistema juntamente com a espécie invertida: `python d-invers.py -o 1`.

O objetivo principal desse programa é verificar se uma característica fundamental na descrição dos isolantes topológicos é perdida na aplicação do DFT-1/2, a inversão de bandas em torno de um ponto. De forma secundária também ajuda a demonstrar o efeito da forte interação spin-órbita na formação das bandas. De maneira mais formal, o programa aplica a Eq. 2.123, considerando os resultados obtidos dos cálculos DFT.

Sobre o cálculo de invariante topológico utilizamos programas auxiliares para tratar os arquivos de saída do VASP. O primeiro deles é o *WaveTrans*, desenvolvido por Feenstra e Widom, o código lê e converte um arquivo binário produzido pelo VASP (WAVECAR), para obter os coeficientes de onda plana. De modo que a partir desses coeficientes uma função de onda do espaço real pode ser construída, com metodologia descrita por Feenstra *et al.* (FEENSTRA *et al.*, 2013).

Com esses coeficientes de onda plana obtidos e a informação do número de bandas ocupadas pode-se calcular a paridade dos autovalores da função de onda nos pontos TRIM. Para essa tarefa o programa *parity*, desenvolvido por Matthes *et al.* (MATTHES *et al.*, 2016), foi utilizado para obter o invariante topológico $\mathbb{Z}_2$.

Na metodologia via WCC o cálculo da conexão de Berry não-Abeliana é feita pelo programa *berry* de acordo com Yu *et al.* (YU *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2013). O código

necessita como informação de entrada os elementos da matriz de overlap da parte periódica das funções de Bloch $\langle u_n(k)|u_m(k + dk)\rangle$, além do número de bandas ocupadas.

3 Resultados $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$, CuTlS_2 e CuTlSe_2

3.1 Introdução

Desde a primeira publicação em 2009, a respeito de propriedades eletrônicas e topológicas do Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Se_3 e Sb_2Te_3 em bulk, ainda com cálculos DFT-padrão (PBE) (ZHANG *et al.*, 2009) e antes disso com o estudo de ligas $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$ com estados de superfície complexos (HSIEH *et al.*, 2008), esses materiais despertaram muita atenção da comunidade científica. Mesmo alguns anos antes, a descrição de propriedades termoelétricas e de estrutura eletrônica de bandas para, pelo menos, dois desses sistemas foram feitas (MISHRA *et al.*, 1997b; LARSON, 2006), de modo que os resultados das pesquisas já indicavam esses materiais como promissores para aplicações tecnológicas. Assim, esses materiais formam um conjunto de isolantes topológicos 3D populares e bem conhecidos de bastante interesse tecnológico.

Nesse primeiro trabalho os autores já identificavam gap de energia não-trivial para o Bi_2Se_3 , com valores relativamente altos para esse tipo de sistema, em torno de 0,3 eV. Além de calcular para os sistemas a paridade das bandas ocupadas, e determinar, por exemplo esse material como IT devido à inversão entre dois orbitais p_z com paridade oposta no ponto Γ (ZHANG *et al.*, 2009).

Posteriormente, estudo experimental para o Bi_2Te_3 , baseado no *angle-resolved photo-emission spectroscopy* (ARPES), coloca esse material como muito promissor a aplicações em spintrônica mesmo em alta temperatura, além de o classificarem como um candidato ideal ao material isolante topológica 3D do tipo mais simples (CHEN *et al.*, 2009). Os autores registraram um gap de 0,165 eV nessa pesquisa (veja Fig. 3.1).

Pouco tempo depois os primeiros trabalhos teóricos empregando correções de auto-energia para contabilizar efeitos de quasipartícula são publicados, mais especificamente o uso da aproximação *GW* para o Bi_2Te_3 (KIOUPAKIS *et al.*, 2010). Já evidenciando a necessidade de método de primeiros princípios altamente preciso em conjunto a inclusão do acoplamento spin-órbita nos cálculos. O band gap na abordagem LDA foi indireto e

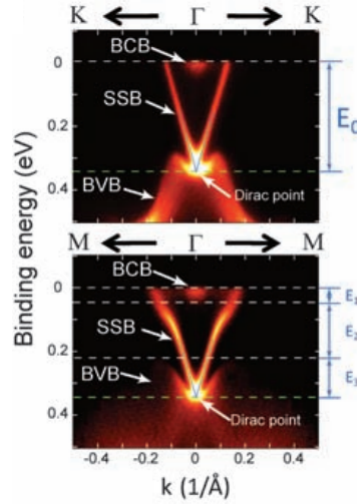


FIGURA 3.1 – Assinatura ARPES da dispersão das banda ao longo das direções K- Γ -K (no topo) e Γ (inferior). Das escalas de energia da estrutura de bandas destaca-se: E_2 : gap de energia (0,165 eV). Fonte: (CHEN *et al.*, 2009).

de 0,087 eV, enquanto o resultado GW muda drasticamente o cenário, apontando para existência de um gap direto de 0,165 eV e indireto de 0,166 eV. O que estaria de acordo com experimentos indicando gap direto de 0,22 eV (THOMAS *et al.*, 1992) e também gap indireto entre 0,15 e 0,16 eV (AUSTIN, 1958; THOMAS *et al.*, 1992).

Nesse contexto, outros trabalhos utilizando abordagens GW , em diferentes formalismos foram publicados para os materiais Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 . Aguilera *et al.* apresentaram resultados de cálculos GW . Nele destacaram que em todos os casos as massas efetivas da última banda ocupada e da primeira banda desocupada são significativamente afetadas pela correção de quasipartícula (AGUILERA *et al.*, 2013a). O resultado da estrutura de bandas demonstra uma variação evidente no formato das bandas, especialmente para a última banda ocupada e para o fundo da banda de condução. O formato “em M” da banda de valência se torna *flat* no caso do Bi_2Te_3 e até mesmo desaparece para o Bi_2Se_3 e Sb_2Te_3 .

Muito embora esses autores não tenham discutido resultados a respeito de band gaps, é de se supor pelas estruturas de bandas, que para o Bi_2Se_3 o gap é de aproximadamente 0,2 eV, para o Bi_2Te_3 de aproximadamente 0,4 eV (indireto) e para o Sb_2Te_3 o gap é direto de aproximadamente 0,17 eV, a partir do cálculo GW completo.

O mesmo grupo de pesquisa, em outra publicação, também investigou em mais detalhes o Bi_2Se_3 e Bi_2Te_3 a partir de cálculos GW com duas diferentes abordagens para levar em conta a interação spin-órbita (AGUILERA *et al.*, 2013b). Não só evidenciaram o papel da forte interação spin-órbita nesses sistemas, mas demonstraram a metodologia que levou a resultados mais acurados.

Novamente é perceptível a variação no formato das bandas entre abordagem LDA/ GW ,

mas desta vez a forma com que a interação spin-órbita é considerada nos cálculos muda drasticamente o topo da banda de valência e fundo da banda de condução no ponto Γ . O gap torna-se direto no caso do Bi_2Se_3 com abordagens $G^{SOC}W$ (0,17 eV) e $G^{SOC}W^{SOC}$ (0,20 eV), e chega a ir a praticamente zero na abordagem $GW + \text{SOC}$, com um formato peculiar em “X”. Nesse material a abordagem $G^{SOC}W^{SOC}$ é que leva a um band gap com melhor concordância com os experimentos. Para o Bi_2Te_3 essa metodologia leva a gap de natureza indireta, que estaria em concordância com os experimentos, porém com valor maior de gap (0,19 eV), o que coloca em dúvida a posição correta do TBV e FBC nesse estudo teórico (AGUILERA *et al.*, 2013b).

Ainda sobre abordagens GW , Yazyev *et al.* pesquisaram os efeitos de quasipartícula nos estados de superfície e em *bulk* do Bi_2Se_3 e Bi_2Te_3 (YAZYEV *et al.*, 2012). Concluíram que as correções de autoenergia, aplicados nos sistemas, com (e sem) a interação spin-órbita, produzem muitas mudanças no gap e na posição do TBV e FBC, como é possível ver na Fig. 3.2. Os gaps diretos em Γ reportados, a partir da aproximação GW sem spin-órbita, foram de 0,212 eV para o Bi_2Se_3 e de 0,277 eV para o Bi_2Te_3 , enquanto que o gap fundamental com spin-órbita pouco muda quando comparado com o resultado LDA (0,29 eV - indireto) para o Bi_2Se_3 , indo a um gap direto de 0,30 eV com o GW . O que é um resultado muito inesperado, apontando para uma surpreendente acurácia do LDA para o band gap mínimo do sistema. Para o Bi_2Te_3 , entretanto, a mudança é bem maior, os resultados indicaram gaps indiretos de 0,09 eV para o LDA, e de 0,17 eV para o GW .

Efeitos da interação de van der Waals (vdW) nas propriedades eletrônicas e de transporte no Bi_2Te_3 também foram estudadas (CHENG *et al.*, 2014). Os autores sugerem que as interações de vdW não podem ser ignoradas no estudo das propriedades físicas desse material e de sistemas semelhantes, não só para predições acuradas dos parâmetros de estrutura cristalina, mas também eletrônicas. Existem mudanças críticas nas bandas de valência e de condução a partir de diferentes métodos, DFT-padrão (PBE), PBE+vdW e PBE+vdW+ GW . Muito embora a inclusão da interação de van der Waals já proporcione resultados melhores que o DFT-padrão, é o GW que conduz a resultados de gap próximo dos experimentais, e o formato quase flat da banda de valência próxima ao ponto Γ . As predições a partir do funcional que inclui interações de vdW levam a um *band gap* maior, de 0,134 eV, próximo ao experimental, onde as bandas próximas ao ponto Γ se distanciam, quando comparadas com as provenientes de um cálculo PBE. O *gap* reportado a partir da abordagem GW é de 0,157 eV, indireto.

Em 2018 Acosta *et al.* apresentaram resultados a partir de um modelo *tight-binding* para descrever materiais isolantes topológicos romboédricos, permitindo descrever a estrutura de bandas desses materiais, além de outras propriedades (ACOSTA *et al.*, 2018). Nesse trabalho o Bi_2Se_3 possui o TBV entre os pontos $Z \rightarrow F$ e o formato “em M”, no que foi chamado de TVB’ - próximo ao ponto Γ . Nessa banda e nesse ponto o caráter orbital p_z é

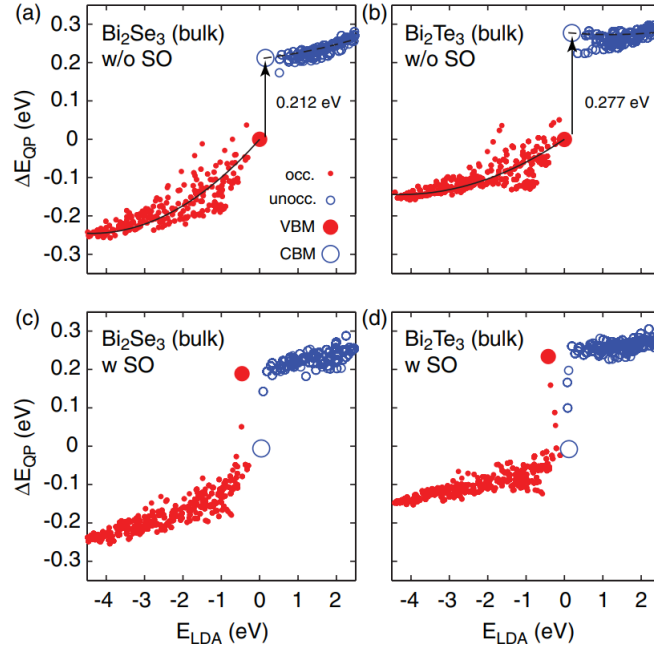


FIGURA 3.2 – Correções de autoenergia de quasipartícula em função das energias LDA para (a) Bi_2Se_3 e (b) Bi_2Te_3 em *bulk*, calculados sem levar em conta interações spin-órbita. As localizações do TBV (chamadas na imagem de VBM) e FBC (chamados de CBM) são indicados pelos círculos sólidos e abertos, respectivamente. As linhas correspondem aos “operadores scissors”. (c), (d) São os mesmos gráficos, mas os termos da matriz relativa a interação spin-órbita são levados em consideração. São notáveis as mudanças nas correções GW calculadas para os estados que correspondem ao TBV e FBC. Fonte: (YAZYEV *et al.*, 2012).

dominante e caracteriza a inversão das bandas. Nesse modelo há, portanto, divergências com resultados GW e experimentos ópticos, de transporte e de fotoemissão de outros autores (natureza do *gap* e localização do TBV) (NECHAEV *et al.*, 2015; BAHRAMY *et al.*, 2012; ORLITA *et al.*, 2015; DUBROKA *et al.*, 2017; MIYATA *et al.*, 2017).

Sobre o Sb_2Te_3 , de maneira mais específica, outra publicação investigou de forma teórica, com cálculos GW , e experimental (medições EELS) propriedades como o *band gap* e a dispersão das bandas (NECHAEV *et al.*, 2015). Descobriram que independentemente dos parâmetros da estrutura cristalina usados ou da referência da estrutura de bandas de um cálculo DFT-padrão (LDA ou GGA), a correção proporcionada pela abordagem GW aumenta o *gap* fundamental (pode chegar em até 0,2 eV), deslocando o TBV para o ponto Γ , em boa concordância com os experimentos.

Aguilera *et al.* posteriormente publicaram novas conclusões para os isolantes topológicos da família Bi_2Se_3 , desta vez incluindo o sistema $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ (AGUILERA *et al.*, 2019). Nesse artigo novamente as diferenças entre cálculos DFT-padrão e GW são apresentados, mas também experimentais. As bandas de valência são parabólicas nos casos Bi_2Se_3 e Sb_2Te_3 , ambos com *gap* direto e TBV no ponto Γ , e tem forma “em M” (ou “*camelback*”) para o Bi_2Te_3 . Aqui novamente, aponta-se outra contradição em relação a trabalhos anteriores.

Outros autores também investigaram a origem da inversão de bandas no Bi_2Se_3 . Demonstraram que o acoplamento spin-órbita, muito embora tenha papel crítico na abertura do gap, não é o único, ou o maior responsável para a inversão das bandas nesse material, mas sim os termos relativísticos escalares e as distorções na rede (CHEGE *et al.*, 2020a). Os autores chegaram a um resultado de 0,28 eV para o band gap.

Assim, fica claro que mesmo com diferentes abordagens teóricas, mesmo as mais custosas computacionalmente e precisas, como o caso do GW , algumas questões ainda ficam abertas sobre esse tipo de abordagem teórica. Como a natureza do gap (direto/indireto), valor do gap invertido, localização real do TBV e FBC, como considerar o acoplamento spin-órbita de maneira a produzir resultados confiáveis, e até mesmo qual metodologia leva a descrição mais correta da região de bandas invertidas (AGUILERA *et al.*, 2013b).

Fizemos essa revisão com o intuito de deixar o leitor atualizado sobre os últimos resultados e os desafios na descrição de propriedades envolvendo esses materiais e as reais dificuldades na descrição de propriedades eletrônicas e topológicas desses famosos IT.

3.2 Propriedades Estruturais

Os sistemas Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 compartilham a mesma estrutura cristalina romboédrica, do grupo $D_{3d}^5(R\bar{3}m)$, possuindo 5 átomos na célula unitária. Como exemplo, esses sistemas comumente são demonstrados em cinco camadas com um arranjo do tipo $\text{Se}_1\text{-Bi}_1\text{-Se}_2\text{-Bi}_1'\text{-Se}_1'$. É a natureza da configuração desses sistemas, com a existência de simetria de inversão que permite empregar o método do cálculo do invariante topológico $\mathbb{Z}_2$, descrito no capítulo anterior, para esses sistemas, através da determinação da paridade das bandas.

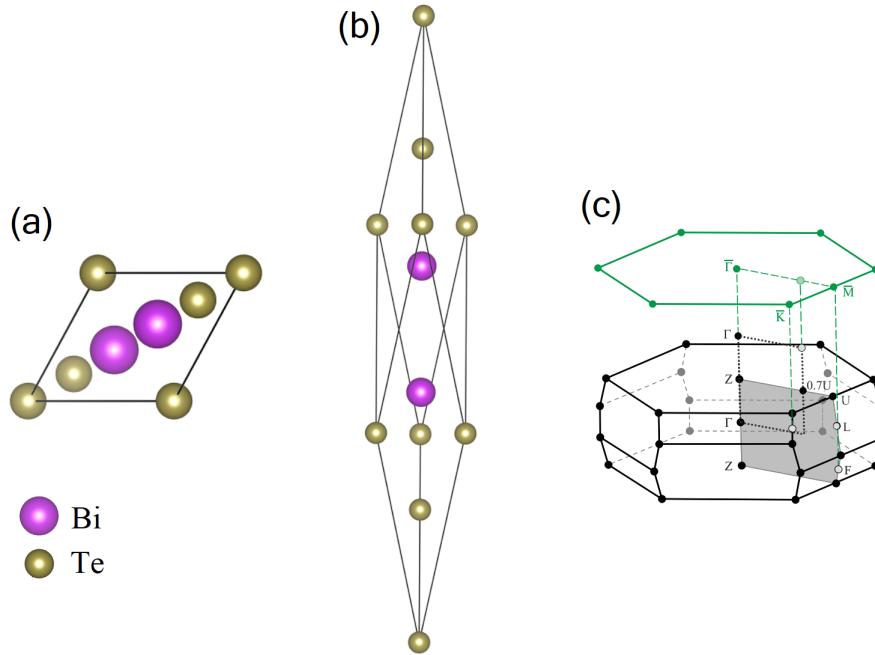
A otimização da estrutura cristalina foi realizada considerando os cálculos DFT-padrão. Para ser coerente em comparações com outros cálculos teóricos, principalmente aqueles baseados no GW , na otimização das estruturas partimos das constantes de rede de outras publicações (AGUILERA *et al.*, 2013a), que por sua vez, consideram os parâmetros de rede experimentais fundamentalmente (AGUILERA *et al.*, 2013b), e em que as interações de van der Waals (vdW) são explicitamente incluídas nos cálculos (CAO *et al.*, 2018). Assim, os parâmetros de rede foram obtidos a partir da minimização da energia total e todas as coordenadas atômicas na supercélula foram relaxadas até que as forças de Hellman-Feynman se tornem menores que $0,001 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$. A tabela 3.1 resume os parâmetros de rede obtidos para os materiais da família do seleneto de bismuto e utilizados em todos os cálculos. É possível notar que o DFT-padrão consegue alcançar ótimos resultados quando comparado com as constantes de rede a e c experimentais, obtendo praticamente o mesmo resultado para o caso do Bi_2Se_3 e Sb_2Te_3 .

TABELA 3.1 – Parâmetros de rede e volume em comparação entre aqueles obtidos pelo DFT-PBE e valores experimentais para o Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 .

Sistema	a (Å)		c (Å)		Volume (Å ³)	
	Experimental	DFT	Experimental	DFT	Experimental	DFT
Bi_2Se_3	4,138/4,143 ^[1]	4,143	28,64 ^[1]	28,636	141,56 ^[1]	141,88
Bi_2Te_3	4,383/4,386 ^[1]	4,449	30,497 ^[1]	31,150	169,11 ^[1]	178,03
Sb_2Te_3	4,25 ^[2] /4,264 ^[3]	4,264	30,4 ^[2-3]	30,458	158,51 ^[2]	158,86

Referências: [1](NAKAJIMA, 1963), [2](ZEMANN, 1965), [3](ANDERSON; KRAUSE, 1974)

A Fig. 3.3 contém uma célula unitária do sistema Bi_2Te_3 , mas que é equivalente para os sistemas Bi_2Se_3 , e Sb_2Te_3 , assim como o destaque para os pontos de alta simetria na zona de Brillouin. Para os outros dois sistemas, CuTlS_2 e CuTlSe_2 tem-se a Fig. 3.4, que também é equivalente, na geometria, para ambos.

FIGURA 3.3 – Estrutura cristalina utilizada para o Bi_2Te_3 com (a) vista superior da célula unitária e (b) vista lateral da estrutura romboédrica, e em (c) as correspondentes zonas de Brillouin em bulk (parte inferior) e em 2D (parte superior) e seus respectivos pontos de alta simetria.

Detalhes sobre outros parâmetros de rede e dados cristalográficos, como coordenadas atômicas dos átomos estão disponibilizados na Tabela 3.2 para todos os compostos da família do Bi_2Se_3 .

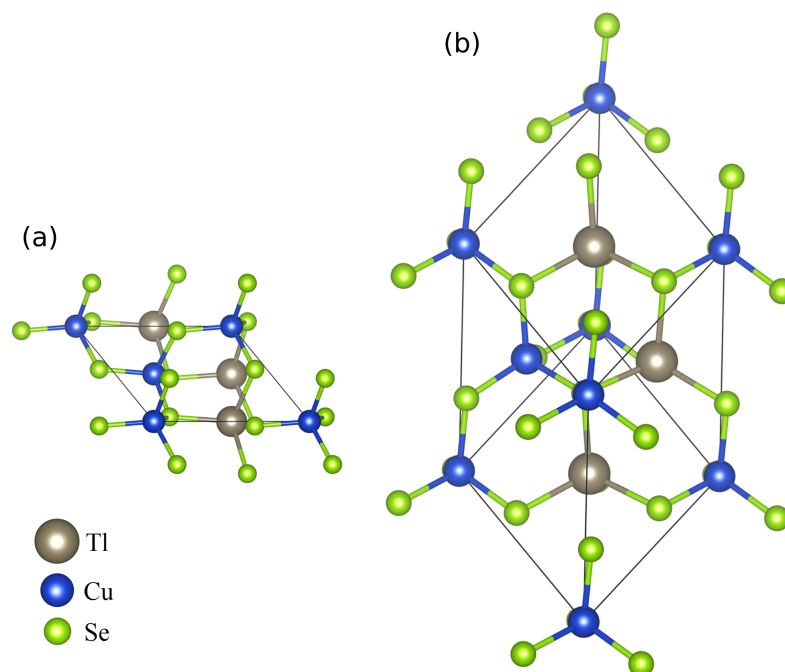
FIGURA 3.4 – Estrutura cristalina utilizada para o CuTlS_2 e CuTlSe_2 .

TABELA 3.2 – Vetores de rede e coordenadas atômicas dos três compostos.

Bi_2Se_3				
Vetores de rede	$\mathbf{a}_1$	2.071500	1.195981	9.545333
	$\mathbf{a}_2$	-2.071500	1.195981	9.545333
	$\mathbf{a}_3$	0.000000	-2.391962	9.545333
Posições atômicas	Bi	0.4008	0.4008	0.4008
	Bi	0.5992	0.5992	0.5992
	Se	0.0000	0.0000	0.0000
	Se	0.2117	0.2117	0.2117
	Se	0.7883	0.7883	0.7883
Bi_2Te_3				
Vetores de rede	$\mathbf{a}_1$	10.696681	0.000000	0.000000
	$\mathbf{a}_2$	9.771256	4.352189	0.000000
	$\mathbf{a}_3$	9.771256	2.077706	3.824224
Posições atômicas	Bi	0.6007	0.6007	0.6007
	Bi	0.3993	0.3993	0.3993
	Te	0.7882	0.7882	0.7882
	Te	0.0000	0.0000	0.0000
	Te	0.2118	0.2118	0.2118
Sb_2Te_3				
Vetores de rede	$\mathbf{a}_1$	2.132001	1.230911	10.152667
	$\mathbf{a}_2$	-2.132001	1.230911	10.152667
	$\mathbf{a}_3$	0.000000	-2.461822	10.152667
Posições atômicas	Sb	0.3988	0.3988	0.3988
	Sb	0.6012	0.6012	0.6012
	Te	0.7872	0.7872	0.7872
	Te	0.2128	0.2128	0.2128
	Te	0.0000	0.0000	0.0000

3.3 Propriedades Eletrônicas

O primeiro ponto a ser descrito é a importância de inclusão da interação spin-órbita em nossos cálculos. Não só a respeito da abertura do gap, mas como um dos elementos responsáveis pelo surgimento da inversão das bandas nos isolantes topológicos, como é apontado por diversos trabalhos. Para deixar isso claro a Fig. 3.5 compara nossos resultados, a partir de um cálculo DFT-GGA, incluindo (ou não) o acoplamento spin-órbita

(ASO) para o Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 e CuTlSe_2 .

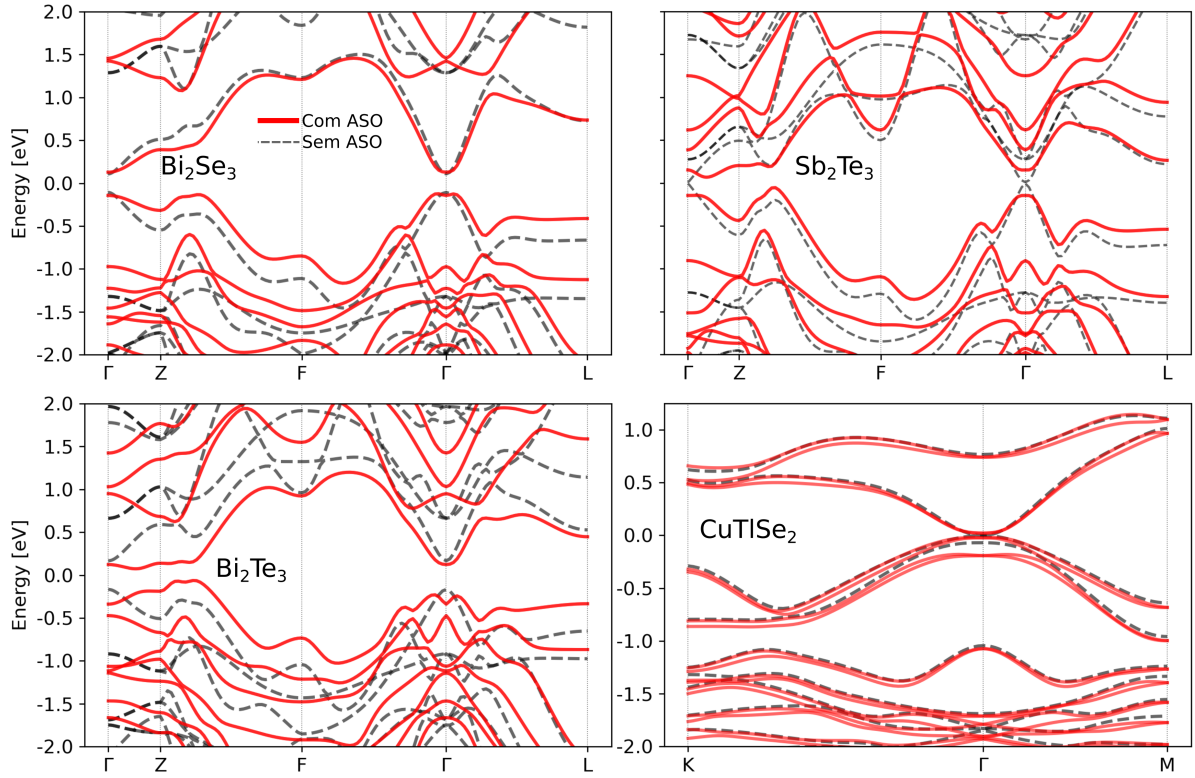


FIGURA 3.5 – A importância da inclusão da interação spin-órbita no resultado de estrutura eletrônica de bandas do Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 e CuTlSe_2 um resultado que é equivalente para materiais da mesma família. A linha vermelha inclui o acoplamento spin-órbita (ASO) e a linha preta sem acoplamento SO. $E = 0$ é igual a E_F .

As diferenças são bastante pronunciadas em todas as bandas ocupadas, mas também nas bandas desocupadas que aparecem nesses limites de energia para esses sistemas. Além disso, é notável um gap direto em Γ , com bandas em formato parabólico, quando a interação SO está fora dos cálculos para o Bi_2Se_3 . Ao incluir essa interação, a dispersão muda ao ponto que o TBV toma um formato “em M” e se aproxima do nível de Fermi, para o FBC a diferença é menor, apresentando concavidade menos acentuada. Para o Bi_2Te_3 as mudanças no formato são bem semelhantes, mas com mudanças maiores na região $\Gamma \leftarrow Z \rightarrow F$ e o formato M mais evidente no ponto Γ . Já para o Sb_2Te_3 a diferença é ainda mais substancial e crítica pois sem o ASO o gap é praticamente nulo ($\sim 0,01$ eV), e somente incluindo a interação tem-se a abertura do gap e o formato *flat* no TBV. O CuTlSe_2 não sofre alterações significativas de modo geral, apenas um aumento no gap invertido no ponto Γ . Assim, classificamos como fundamental levar em conta, em todos nossos cálculos, o acoplamento SO, exceto o processo de relaxação e otimização de estruturas.

Para resumir as mudanças na natureza e valor do gap fundamental a Tabela 3.3 contém os *band gaps* desses sistemas na abordagem DFT-PBE com e sem interação spin-órbita.

Para compatibilizar a comparação com o resultado de outros autores também indicamos essas diferenças somente levando em conta os pontos de alta simetria $F \leftarrow \Gamma \rightarrow L$ da zona de Brillouin, isso porque muitos trabalhos investigam somente o band gap e as correções da energia de quasipartícula levando em conta essa região.

TABELA 3.3 – Resultados do gap fundamental para os 5 sistemas estudados em comparação com a inclusão ou não do acoplamento spin-órbita (ASO), a partir de um cálculo DFT-padrão (PBE). Gaps diretos e indiretos apresentam subscrito d e i , respectivamente. Resultados para o caminho $F \leftarrow \Gamma \rightarrow L$ já incluem ASO, nessa região para o Bi_2Se_3 é que se identifica o gap mínimo com ASO. Para os sistemas CuTlX_2 : não se aplica (N/A) para a última coluna, pois calculamos em $K \leftarrow \Gamma \rightarrow M$.

Material	E_g (eV)		
	Sem ASO	Com ASO	$F \leftarrow \Gamma \rightarrow L$
Bi_2Se_3	0,215 _d	0,257 _i	-
Bi_2Te_3	0,334 _d	0,137 _i	0,356 _i
Sb_2Te_3	0,015 _d	0,122 _i	0,297 _d
CuTlS_2	0,856 _d	0,858 _d	N/A
CuTlSe_2	1,044 _d	1,095 _d	N/A

Após uma visão geral sobre gaps e dispersão de bandas com a interação SO, o próximo passo na análise desses sistemas é uma discussão qualitativa sobre o caráter orbital e atômico das bandas de valência e condução para esses sistemas. É dessa forma que será possível observar o fenômeno da inversão das bandas nesses materiais, tão característico para os isolantes topológicos. Os próximos resultados da estrutura eletrônica de bandas são construídos dando destaques a contribuição dos estados s , p e d na formação das bandas, proporcionados ainda por cálculos DFT-padrão.

A estrutura eletrônica de bandas do Bi_2Se_3 , a partir do cálculo PBE com interação SO (Fig. 3.6), leva a um gap indireto de 0,257 eV, com TBV localizado no ponto (0.026, 0.026, 0.000) e FBC no ponto Γ , no TBV o formato “em M” é característico e está de acordo com os trabalhos citados na tópico anterior.

Para o Bi_2Te_3 o DFT-padrão leva a um gap indireto na região próxima ao ponto Γ de 0,356 eV, entretanto esse não é o gap mínimo para o sistema. Como é possível ver na Fig. 3.7 o FBC está localizado entre os pontos $\Gamma \rightarrow Z$ (0.256, 0.256, 0.256), e o TBV está entre os pontos $Z \rightarrow F$ (0.500, 0.500, 0.385), o que leva, portanto, a um gap fundamental indireto de 0,137 eV.

No sistema Sb_2Te_3 os resultados PBE apontaram para um gap direto no ponto Γ de 0,297 eV, e a BV e BC no formato plano nessa região. O *gap* mínimo desse material, entretanto, é indireto de 0,122 eV, com FBC no ponto (0.179, 0.179, 0.179) entre $\Gamma \rightarrow Z$ e TBV no ponto (0.500, 0.500, 0.372) entre $Z \rightarrow F$, de forma semelhante ao sistema Bi_2Te_3 .

Para efetivamente fazer a correção do gap e estrutura de bandas dos nossos sistemas com o método DFT-1/2, é preciso avaliar os resultados a respeito do caráter orbital e

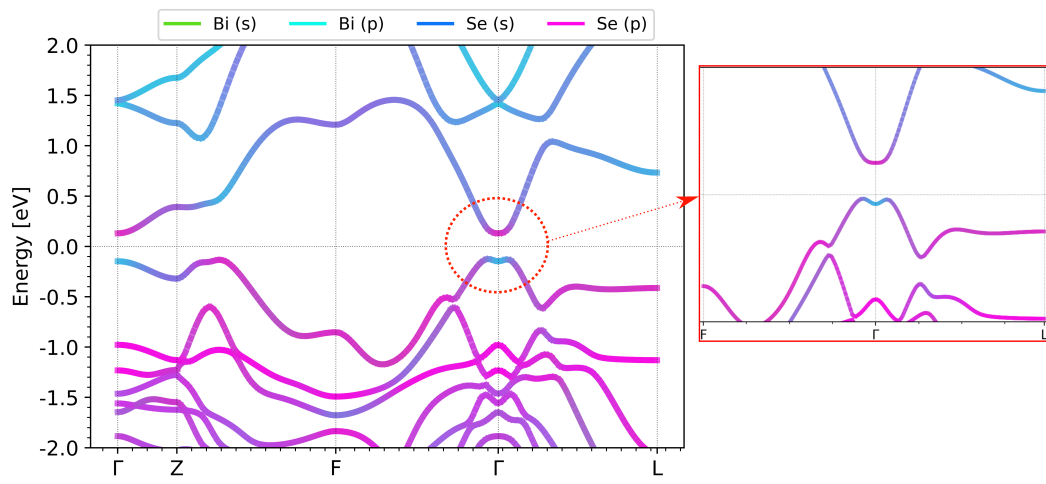


FIGURA 3.6 – Resultado da estrutura de bandas do Bi_2Se_3 *bulk*, a partir de cálculos DFT-PBE, incluindo acoplamento spin-órbita. A figura dá destaque a inversão do caráter orbital das bandas próximo aos pontos F-Γ-L.

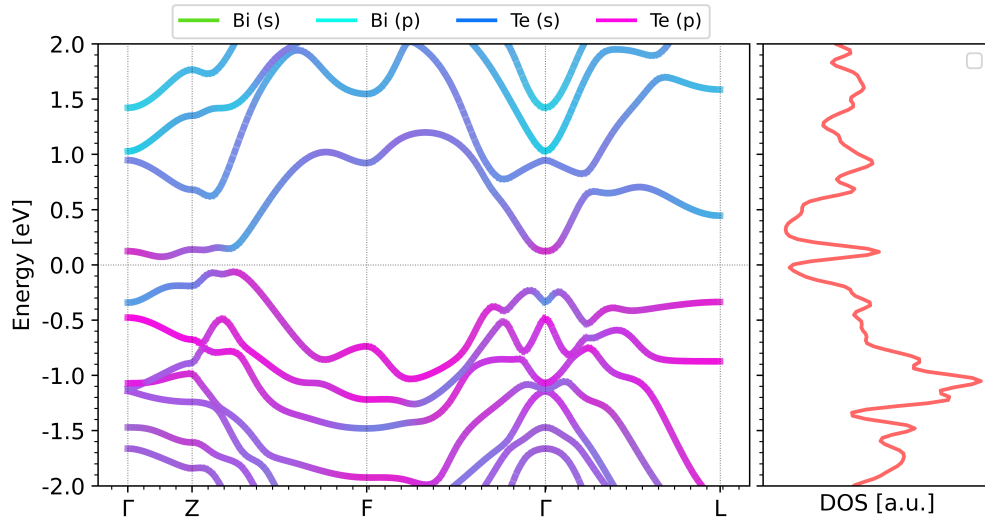


FIGURA 3.7 – Resultado da estrutura de bandas para o Bi_2Te_3 *bulk*, a partir de cálculos DFT-PBE, incluindo acoplamento spin-órbita e sua respectiva densidade de estados (DOS).

atômico na formação das bandas de forma mais quantitativa. No nosso caso, dada a natureza desses sistemas, essa análise é feita na última banda ocupada, e na primeira desocupada, no ponto Γ . A Fig. 3.9 organiza em porcentagens as contribuições dos estados s , p e d e por átomo, para cada sistema, na formação das bandas na região escolhida.

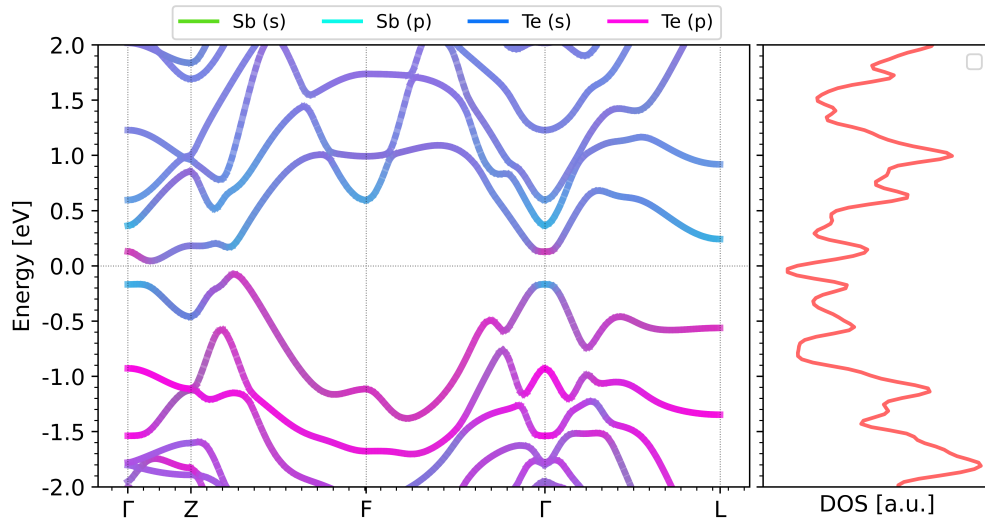


FIGURA 3.8 – Resultado da estrutura de bandas para o Sb_2Te_3 *bulk*, a partir de cálculos DFT-PBE, incluindo acoplamento spin-órbita e sua respectiva densidade de estados (DOS).

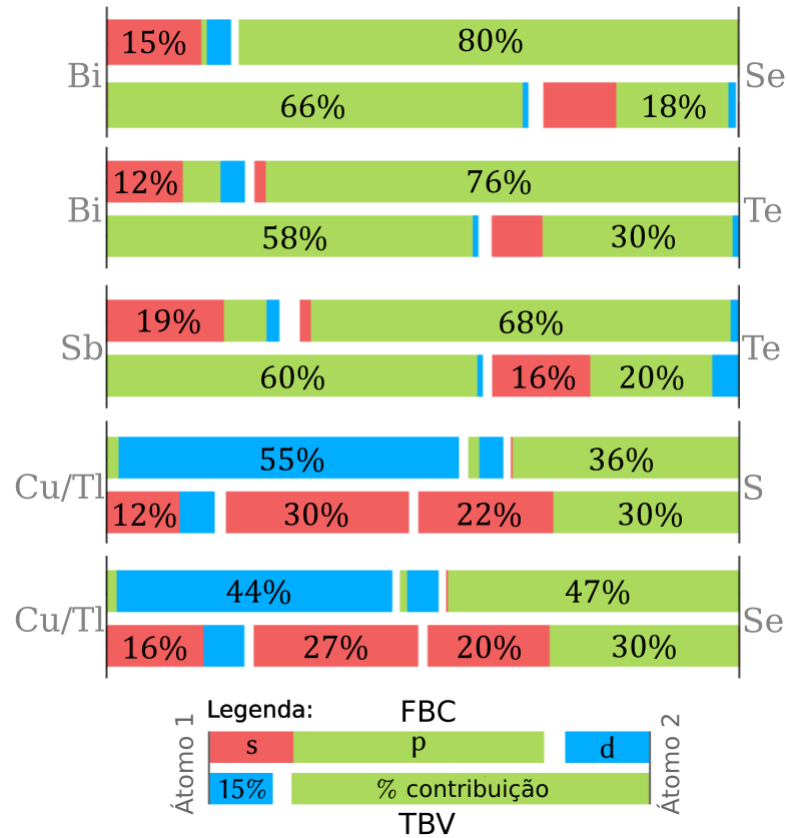


FIGURA 3.9 – Contribuições dos estados na formação da banda de valência e condução no ponto Γ para os cinco sistemas estudados. Usamos estes parâmetros para a ocupação fracionária.

Esses resultados já deixam evidenciados as características da inversão de bandas desses sistemas. Para o Bi_2Se_3 , a inversão ocorre essencialmente em razão do caráter orbital p -Se e p -Bi, no Bi_2Te_3 de forma semelhante estados p -Te e p -Bi. No Sb_2Te_3 sendo p -Te e p -Sb, nos três sistemas o estado d tem contribuições pouco relevantes, chegando a ser menor

que 4%. Nos sistemas CuTlS_2 e CuTlSe_2 a análise é um pouco mais complexa e a inversão é caracterizada essencialmente pela inversão dos estados s e d , como ficará mais evidente nos resultado de estrutura de bandas.

O procedimento padrão no DFT-1/2 exige a determinação do parâmetro CUT via maximização do gap fundamental em semicondutores. Entretanto, como estamos tratando de isolantes topológicos, de *gap* não trivial e bandas invertidas, o processo é o de minimização do valor absoluto do *gap*, uma vez que *gap* com caráter orbital invertido são representados por valores negativos. A Fig. 3.10 contém alguns resultados para a determinação do parâmetro CUT via método variacional.

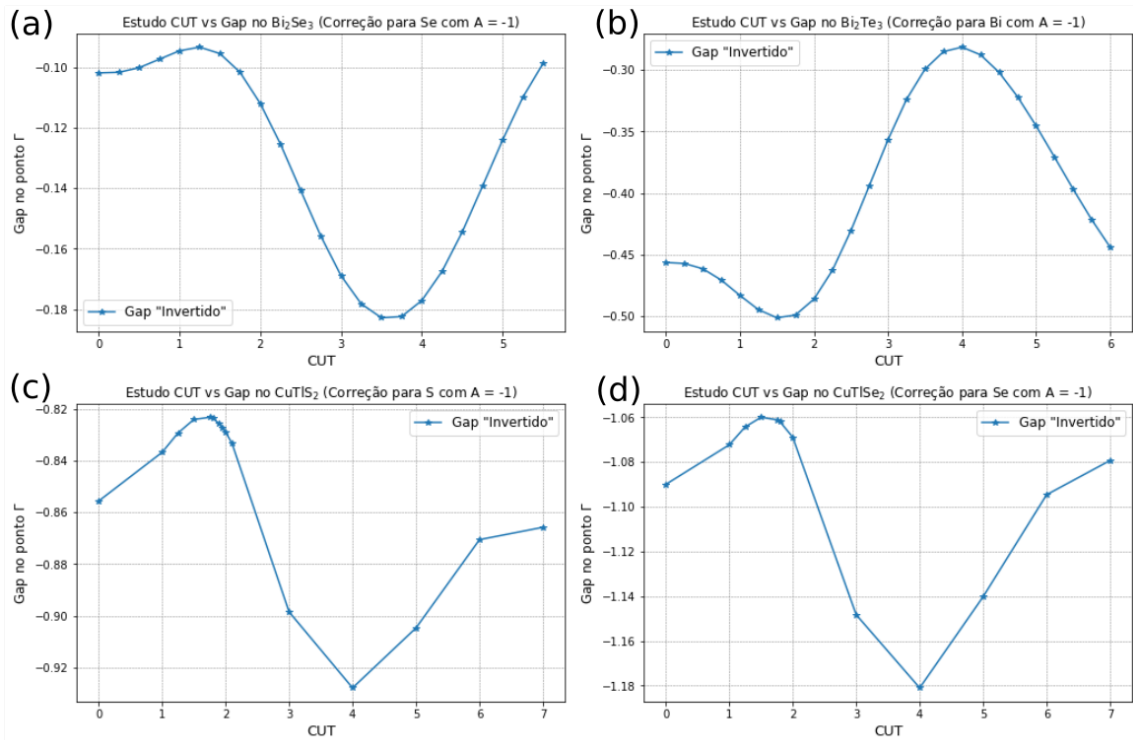


FIGURA 3.10 – Gráficos da variação do gap em função do parâmetro CUT escolhido para o (a) Bi_2Se_3 , (b) Bi_2Te_3 , (c) CuTlS_2 e (d) CuTlSe_2 para a correção do potencial de uma espécie atômica do sistema.

Observe que todas as correções são feitas com amplitude igual a -1 , como se fizéssemos a correção da condução em um isolante trivial. Dessa forma, obtemos a Tabela 3.4 de parâmetros CUT para cada espécie atômica nos diferentes sistemas.

TABELA 3.4 – Parâmetro CUT do DFT-1/2 para a valência (v), para os cinco materiais. Utilizamos a amplitude da correção considerando $A = -1$, pois estamos fazendo a correção de materiais que possuem inversão de caráter das bandas. Fazemos a correção da valência como se fosse a condução, e a condução como se fosse realizada para a valência. Por isso utilizamos a amplitude “invertida” ($A = -1$).

Material		CUT (v)	d
Bi_2Se_3	Bi	3.00	3.38
	Se	1.25	3.53
Bi_2Te_3	Bi	4.00	3.92
	Te	1.75	3.50
Sb_2Te_3	Sb	2.25	3.15
	Te	1.75	3.45
CuTlS_2	Cu	0.00	3.15
	Tl	3.00	3.45
	S	1.75	3.02
CuTlSe_2	Cu	0.00	3.15
	Tl	3.00	3.32
	Se	1.50	3.40

Na Fig. 3.11 é possível ver em mais detalhes e de forma mais ampla as mudanças gerais na estrutura de bandas dos materiais entre o cálculo DFT-padrão e o DFT-1/2, no caminho $\Gamma - Z - F - \Gamma - L$ em uma faixa de energia maior. Como exemplo destacamos o Bi_2Se_3 e Sb_2Te_3 . É notável que as maiores mudanças ocorrem na banda de valência e condução, mas a transformação é realmente significativa no formato das bandas na região de inversão (ao redor ou próximo ao ponto Γ) e seu nível de energia.

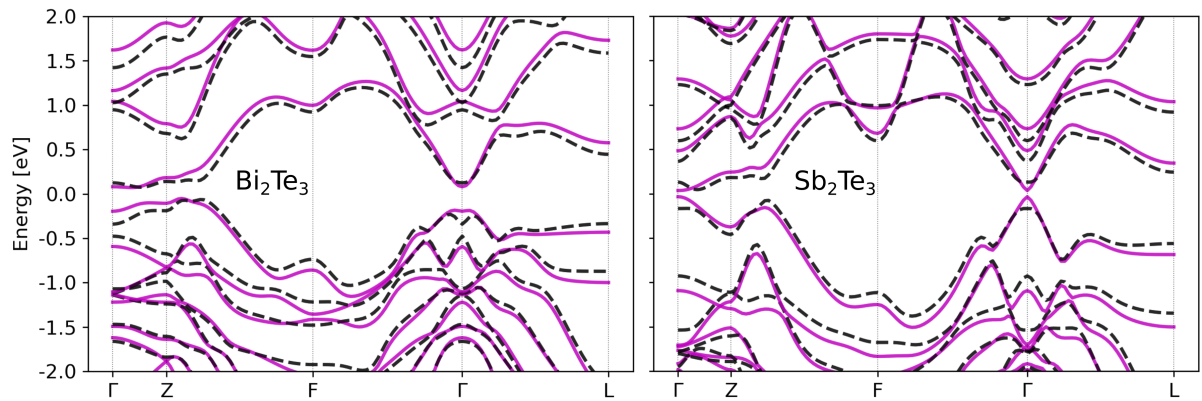


FIGURA 3.11 – Resultados das estruturas de bandas do Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 , em comparação a abordagem DFT-PBE (linha tracejada preta) e DFT-1/2 (linha vermelha) para dois dos sistemas estudados.

Para confirmar a natureza do gap fundamental (direta/indireta) na região de inversão de caráter e o formato final das bandas após a correção do DFT-1/2, tomamos o caminho $F - \Gamma - L$ para os três sistemas da família Bi_2Se_3 , e $K - \Gamma - M$ para CuTlS_2 e CuTlSe_2 , e

plotamos as bandas projetadas. Os resultados constam na Fig. 3.12. Assim, confirmamos o gap direto, com formato de bandas parabólicas para o Bi_2Se_3 e Sb_2Te_3 , indireto (por uma pequena margem) para o Bi_2Te_3 com um formato em M para o TBV. CuTlS_2 e CuTlSe_2 não passam por transformações significativas.

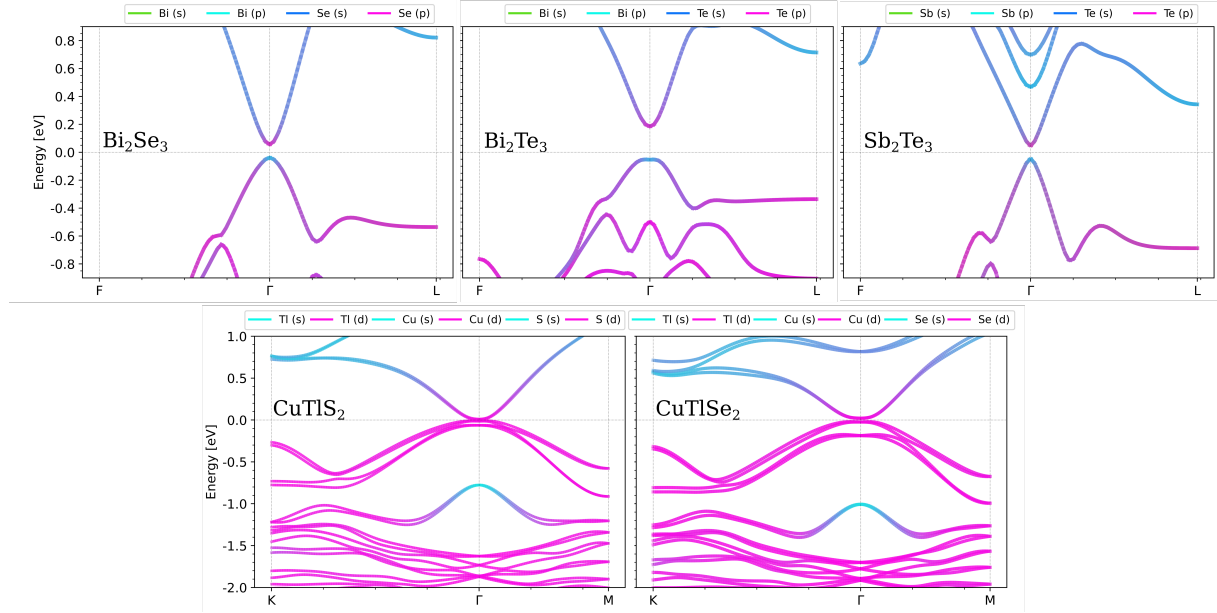


FIGURA 3.12 – Resultados de estrutura de bandas projetadas nos orbitais, as cores são proporcionais aos estados s e p , para todos os sistemas estudados.

A respeito dos band gaps fundamentais resolvemos realizar uma ampla comparação com trabalhos teóricos baseados em aproximações GW e HSE06 e também com diferentes resultados experimentais. Os resultados estão resumidos na Tabela 3.5 e indicam que a correção do DFT-1/2 segue o mesmo sentido das outras metodologias, apontando para uma redução no valor absoluto do gap. Comparando com gaps experimentais observamos que as diferenças são pequenas, em torno de no máximo 0,1 eV, e ainda menor se considerarmos o caso do Sb_2Te_3 , com 0,07 eV de diferença. Para os sistemas CuTlX_2 , a comparação foi apenas com resultados teóricos e também apontou para diferenças pequenas para o CuTlSe_2 .

TABELA 3.5 – Gaps de energia a partir de cálculos PBE, DFT-1/2, GW e HSE06 do Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , CuTlS_2 e CuTlSe_2 em comparação com os valores experimentais e outras metodologias (em eV). Todos os cálculos incluem o ASO. As linhas referentes ao GW incluem os diferentes esquemas de aplicação, e.g., G_0W_0 , $G^{SOC}W^{SOC}$, $G^{SOC}W$ e $\text{GW}+\text{SOC}$.

	Bi_2Se_3	Bi_2Te_3	Sb_2Te_3	CuTlS_2	CuTlSe_2
PBE	0.26	0.36	0.30	0.86	1.09
DFT-1/2	0.10	0.27	0.10	0.74	0.98
	0.19^a 0.30^e	0.17^e 0.165^b	0.17^i 0.20^h		
GW	0.21^f 0.34^a	0.156^c 0.157^d	$0.185 \sim 0.228^j$	0.41^k	0.85^k
	0.20^l	0.221^j 0.19^l			
HSE06	0.165^m	0.202^m	0.157^m	0.06^*	0.4^k
Experimental	$0.20 \sim 0.33$	$0.13 \sim 0.17$	$0.15 \sim 0.21$		

^a(NECHAEV *et al.*, 2013), ^b(KIOUPAKIS *et al.*, 2010), ^c(NECHAEV; CHULKOV, 2013),

^d(CHENG *et al.*, 2014), ^e(YAZYEV *et al.*, 2012), ^f(AGUILERA *et al.*, 2019),

^h(NECHAEV *et al.*, 2015), ⁱ(AGUILERA *et al.*, 2013a), ^j(LAWAL *et al.*, 2017),

^k(VIDAL *et al.*, 2011), ^l(AGUILERA *et al.*, 2013b), ^m(PARK; RYU, 2016).

*Não foi constatado um gap invertido (negativo), ou seja, uma previsão errada da classe topológica (Ref.^k).

3.4 Propriedades Topológicas

A inversão de caráter das bandas é um bom indicador de caráter topológico para os sistemas, e seria uma forma definitiva de determinar se um material é ou não um IT se os cálculos fossem exatos. Entretanto, já discutimos que aproximações para E_{XC} sempre são feitas. Assim, mais estudos relacionados a propriedades topológicas são necessários para chegarmos a resultados conclusivos. Nessa seção investigamos em detalhes as propriedades topológicas dos materiais.

Os resultados para o nível de inversão de bandas calculados para os principais sistemas constam na Fig. 3.13. O resultado para o Bi_2Te_3 pode sugerir um possível erro entre os pontos F e Γ no gráfico para o DFT-1/2, entretanto a curva que se diferencia neste intervalo é explicada pelo cruzamento das bandas nesse caminho. Isso pode ser confirmado ao olhar-se em detalhes a estrutura de bandas no último nível ocupado neste mesmo intervalo.

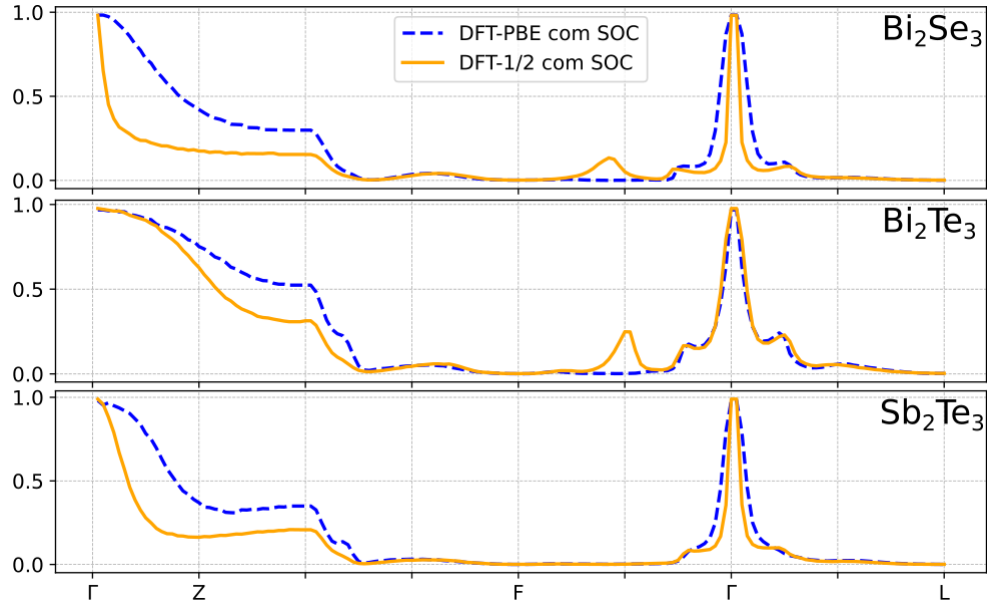


FIGURA 3.13 – O grau de inversão das bandas: um comparativo entre os cálculos DFT-padrão (linha tracejada azul) e os resultados provenientes do DFT-1/2 (linha amarela), ambos levam em conta o acoplamento spin-órbita (SOC), para os sistemas Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 . Os gráficos são resultantes da Eq. 2.123.

As tabelas abaixo contem os resultados do invariante $\mathbb{Z}_2$ a partir de diferentes funcionais de correlação e troca. Para esse cálculo foram utilizados os quatro pontos TRIM inequivalentes para esses sistemas: $\Gamma(0,0,0)$, $L(\pi,0,0)$, $F(\pi,\pi,0)$ e $Z(\pi,\pi,\pi)$, em coordenadas K reduzidas.

TABELA 3.6 – Invariante $\mathbb{Z}_2$ para alguns sistemas estudados, resultados a partir de um cálculo com correção do DFT-1/2.

Bi_2Te_3															$\mathbb{Z}_2$
Γ	+	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	
L	+	-	+	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-	-	(+)
F	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	-	(+)
Z	+	-	+	-	+	-	+	-	-	-	-	+	-	+	(+)
Bi_2Se_3															$\mathbb{Z}_2$
Γ	+	-	+	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+	
L	+	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+	-	-	-	(+)
F	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	-	(+)
Z	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-	+	+	(+)
Sb_2Te_3															$\mathbb{Z}_2$
Γ	+	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	
L	+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-	-	(+)
F	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	-	(+)
Z	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	(+)

Para comparar novamente os resultados do DFT-1/2 optamos por realizar cálculos relativos ao invariante $\mathbb{Z}_2$ a partir de diferentes métodos, como o HSE, que consta na Tabela 3.7. E também da mesma forma fez-se este cálculo a partir de resultados DFT padrão (PBE), com o objetivo de atestar possíveis diferenças no cálculo de invariantes, a Tabela 3.8 contém esses resultados de invariante para os três principais sistemas.

TABELA 3.7 – Resultados do invariante $\mathbb{Z}_2$ para alguns sistemas estudados, obtidos a partir de um cálculo com funcional híbrido HSE06.

Bi ₂ Se ₃															
														$\mathbb{Z}_2$	
Γ	+	-	+	-	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+	(-)
L	+	-	+	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-	-	(+)
F	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	-	(+)
Z	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	(+)

Bi ₂ Te ₃															
														$\mathbb{Z}_2$	
Γ	+	-	+	-	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+	(-)
L	+	-	+	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-	-	(+)
F	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	-	(+)
Z	+	-	+	-	+	-	+	-	-	-	-	+	-	+	(+)

Sb ₂ Te ₃															
														$\mathbb{Z}_2$	
Γ	+	-	+	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+	(-)
L	+	-	+	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-	-	(+)
F	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	-	(+)
Z	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	(+)

TABELA 3.8 – Resultados do invariante $\mathbb{Z}_2$ para alguns sistemas estudados, obtidos a partir de um cálculo DFT-padrão.

Bi ₂ Se ₃															
														Z ₂	
Γ	+	-	+	-	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+	(-)
L	+	-	+	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-	-	(+)
F	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	-	(+)
Z	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	(+)

Bi ₂ Te ₃															
														Z ₂	
Γ	+	-	+	-	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+	(-)
L	+	-	+	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-	-	(+)
F	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	-	(+)
Z	+	-	+	-	+	-	+	-	-	-	-	+	-	+	(+)

Sb ₂ Te ₃															
														Z ₂	
Γ	+	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	(-)
L	+	-	+	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-	-	(+)
F	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	-	(+)
Z	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	(+)

Com esses resultados fica claro que todos esses três métodos confirmam esses três materiais como isolantes topológicos, com $\mathbb{Z}_2 = 1$ no ponto Γ . Ratificam, portanto, o que as indicações que as estruturas de bandas com caráter orbital e atômico nos fornecem são coerentes com a classe topológica.

Como já discutido, a determinação do invariante topológico no formalismo dos centros de carga de Wannier (WCC) é uma metodologia eficiente para qualquer sistema, podendo ser, ou não, centrossimétricos. Assim, decidimos aplicar para o CuTlS_2 e CuTlSe_2 esta abordagem tanto para cálculos provenientes do DFT padrão, e também para cálculos baseados no DFT-1/2.

O invariante topológico do sistema é definido pelo número de cruzamentos a partir de uma linha de referência horizontal arbitrária conectando dois pontos TRIM com as curvas de evolução de fase dos centros de carga de Wannier (WCC). Um número ímpar de cruzamentos implica em um invariante topológico $\mathbb{Z}_2 = 1$. Os resultados do DFT-PBE e do DFT-1/2 estão resumidos na Fig. 3.14. É possível observar que tanto para o CuTlS_2 quanto para o CuTlSe_2 , considerando uma linha arbitrária de referência na região inferior dos gráficos, um número ímpar de cruzamentos (apenas um cruzamento), ou seja, invariante $\mathbb{Z}_2 = 1$. Assim, confirmando-os como isolantes topológicos. Os resultados são muito semelhantes com os fornecidos pelo cálculo DFT padrão.

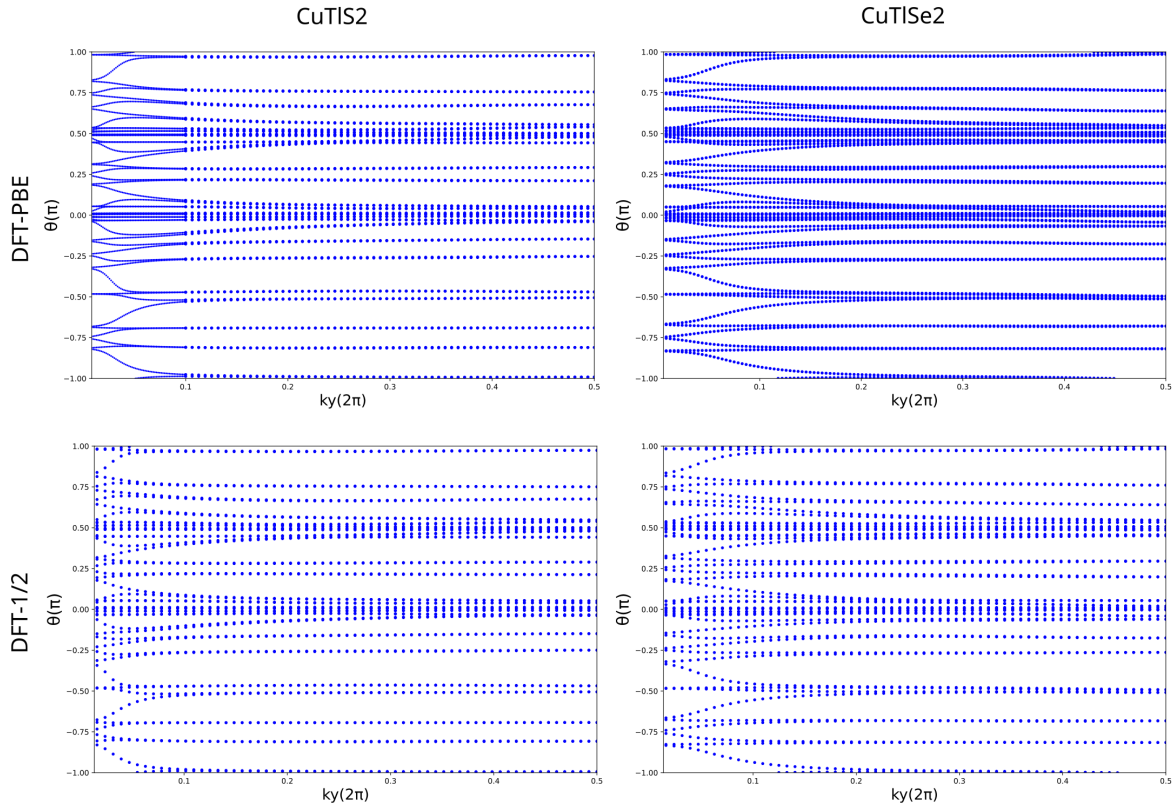


FIGURA 3.14 – WCC calculado para os sistemas CuTlS_2 e CuTlSe_2 , em comparação os cálculos realizados via DFT-PBE e DFT-1/2. Como a linha de referência que corta as curvas dos gráficos entre os WCC é ímpar, trata-se de um isolante topológico.

Com os resultados finais do invariante topológico $\mathbb{Z}_2$ para o DFT-1/2 nesses materiais, e também os resultados da literatura demonstrando que correção do gap é bastante importante para uma correta descrição dos ITs, conseguimos demonstrar que a aplicação do DFT-1/2 a esses sistemas é bastante satisfatória. Os resultados com essa metodologia são muito próximos do GW ou de funcionais híbridos para os 5 materiais considerados neste capítulo. Não somente obtemos as mesmas tendências e assinaturas no formato das bandas de valência e condução, mas o valores para o gap também estão dentro da faixa experimental. Assim, o resultado é extremamente satisfatório e abre um caminho para a simulação de materiais mais sofisticados com uma metodologia de baixo custo computacional.

4 Resultados da liga $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$

4.1 Introdução

Um dos grandes desafios para as aplicações de isolantes topológicos em maiores temperaturas é a necessidade de maiores band gaps (ZHANG *et al.*, 2011). Assim, mapear novos candidatos a IT tem sido uma atividade para a pesquisa teórica e experimental. Neste contexto, ligas que podem apresentar transição de fase topológica (BARMAN; ALAM, 2018), bem como maximização de propriedades eletrônicas e maior flexibilidade na escolha de materiais (TAGHIZADE *et al.*, 2014; NOURBAKHSI, 2013), têm recebido muita atenção nos últimos anos.

Desde a descoberta dos IT 3D, como as tetradimitas da família do telureto de bismuto (Bi_2Te_3) com band gap experimental relativamente alto, na ordem de 0,3 eV, o interesse por estes materiais sofreu um aumento significativo (HEREMANS *et al.*, 2017). Assim, outros compostos envolvendo estes elementos ou combinações deles em sistemas ternários, quaternários e ligas têm sido objeto de diferentes pesquisas (REN *et al.*, 2010; NIU *et al.*, 2012; PAN *et al.*, 2014; TANG *et al.*, 2014a).

Os primeiros estudos experimentais e teóricos sobre as propriedades topológicas das ligas já apontavam para materiais como o $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ e os elevavam à categoria de candidatos à realização de “materiais isolantes topológicos” (HSIEH *et al.*, 2008). Os dois primeiros cálculos teóricos envolvendo $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_3$ tiveram como objetivo fundamental o estudo da transição de fase topológica neste material (LIU; VANDERBILT, 2013; ABDALLA *et al.*, 2015). Ambos os autores relatam que há uma transição de fase, saindo de uma ordem trivial para topológica em $x \approx 0,4$, com o gap fechando nesta concentração (ABDALLA *et al.*, 2015). Embora a transição de fase faça sentido se considerarmos o composto Sb_2Se_3 como um isolante convencional (IC), resultados mais recentes sugerem o contrário (ARAMBERRI; NOZ, 2017; CAO *et al.*, 2018).

Por muito tempo, vários autores classificaram o Sb_2Se_3 puro como um IC (VADAPPOO *et al.*, 2011), destacando a possibilidade de transições de fase topológicas devido à pressão (LI *et al.*, 2014) e deformação (LIU *et al.*, 2011). Mesmo em revisões recentes, Sb_2Se_3 continuou a receber a classificação de isolante convencional, em contraste com outras tetradimites

semelhantes. Porém, devemos ressaltar que todos esses estudos consideraram sua fase cristalográfica mais estável, a chamada estrutura “estibinita”(HEREMANS *et al.*, 2017).

Recentemente, entretanto, foi demonstrado que o sistema Sb_2Se_3 é um IT forte quando consideramos a estrutura cristalina romboédrica e parâmetros de rede corretos (CAO *et al.*, 2018). É óbvio que, em certo sentido, parâmetros estruturais imprecisos são equivalentes à aplicação de uma deformação e, portanto, podem levar a julgamentos diferentes e incorretos da classe topológica do material sob abordagens teóricas. O que vai além até mesmo das incorrentas classificações de ordem topológica provenientes de erros intrínsecos da DFT (VIDAL *et al.*, 2011) já discutidos no texto.

Isto evidentemente não significa que haja um erro em trabalhos anteriores que consideraram o Sb_2Se_3 como um IC, mas apenas previsões para uma fase cristalina distinta deste material. Como agora, o Sb_2Se_3 é amplamente considerando um IT na fase cristalina romboédrica, podemos construir a liga $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_3$ usando como base a estrutura da família do seleneto de bismuto (Bi_2Se_3). Desta forma, a estrutura e o arranjo atômico permanecem os mesmos em toda a faixa da composição.

Nesse capítulo apresentamos resultados detalhados das propriedades estruturais, estrutura eletrônica e ordem topológica da liga $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_3$, em estrutura romboédrica, a partir de uma abordagem estatística com resultados do formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT), incluindo correções de quasipartículas aproximadas. Apresentamos também resultados para o invariante topológico $\mathbb{Z}_2$ para a liga.

4.2 Expansão da liga $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_3$ em clusters

Os clusters que representam $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_3$ são definidos a partir da expansão em supercélulas de $2 \times 2 \times 1$ da célula unitária do seleneto de bismuto, conforme mostrado na Fig. 4.1 e seus rótulos apropriados. Um total de 34 diferentes configurações possíveis para os clusters são levadas em consideração e estão listadas na tabela 4.1. Essas classes de cluster e sua degenerescência g_j são suficientes para abranger todas as combinações possíveis para as posições dos átomos Bi e Sb na supercélula.

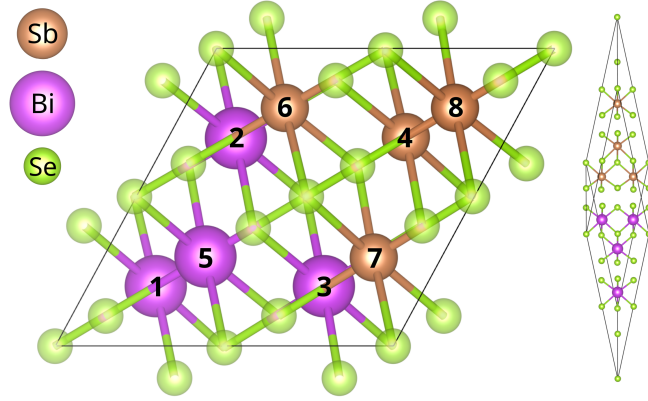


FIGURA 4.1 – Ilustração de um sistema periódico 3D para uma configuração atômica específica, classe $j = 11$. Nesta supercélula, os sítios atômicos são representados pelos rótulos 1,2,3,...,8. Consequentemente, adotamos “BBBSBSSS” para descrever esta configuração, considerando B para representar átomos de Bi e S para representar átomos de Sb.

Como cada configuração de cluster j pode ser considerada individualmente como um sistema infinito e periódico, suas propriedades físicas podem ser calculadas via DFT individualmente. Na tabela 4.1 resumimos informações básicas dos clusters individuais considerados na liga.

TABELA 4.1 – As 34 classes diferentes de clusters da supercélulas de vinte átomos para estudo da liga 3D. Tabela construída com base na coluna “Átomos de Sb”. Os rótulos para os locais ocupados pelos átomos de Sb no cluster podem ser encontrados na Fig. 4.1.

j	n_j	g_j	Átomos de Sb	j	n_j	g_j	Átomos de Sb
1	0	1	-	18	4	4	8,7,4,3
2	1	8	8	19	4	8	8,6,4,3
3	2	8	8,7	20	4	16	8,5,4,3
4	2	4	8,5	21	5	16	8,7,6,4,3
5	3	8	8,7,6	22	4	4	8,6,3,1
6	4	2	8,7,6,5	23	5	16	8,6,5,4,3
7	2	4	8,4	24	6	8	8,7,6,5,4,3
8	2	8	8,3	25	4	2	8,5,4,1
9	3	16	8,7,4	26	5	8	8,7,5,4,1
10	3	8	8,5,3	27	4	2	8,5,3,2
11	4	8	8,7,6,4	28	5	8	8,7,5,3,2
12	2	4	8,1	29	6	4	8,7,6,5,3,2
13	3	8	8,5,4	30	6	4	8,7,6,4,3,2
14	3	16	8,6,3	31	6	8	8,7,5,4,3,2
15	4	16	8,7,5,4	32	6	4	8,6,5,4,3,1
16	4	8	8,6,5,3	33	7	8	8,7,6,5,4,3,2
17	5	8	8,7,6,5,4	34	8	1	8,7,6,5,4,3,2,1

4.3 Propriedades Estruturais

Para todas as configurações de cluster, consideramos a estrutura cristalina da família Bi_2Se_3 , ou seja, compostos binários de tetradimitas, por exemplo, Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 . Que possui uma célula primitiva romboédrica, com célula unitária hexagonal, pertencente ao grupo espacial $D_{3d}^5(R\bar{3}m)$ (ZHANG *et al.*, 2009). Este sistema é organizado em camadas quádruplas (CQ), com dois sítios Se inequivalentes, na forma $\text{Se}_1\text{-Bi-Se}_2\text{-Bi-Se}_1$.

É preciso cautela ao analisar a síntese do sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$, especialmente em concentrações com predomínio do Sb. Isso porque não parece ser trivial a síntese da fase romboédrica do Sb_2Se_3 (AGUILERA *et al.*, 2019), o que parece tornar as ligas com altas concentrações de Sb, e portanto mais próximas do limite Sb_2Se_3 , algo mais complexo que o natural (SATAKE *et al.*, 2018). Apesar deste problema, uma investigação teórica detalhada através de cálculos DFT e dinâmica molecular do Sb_2Se_3 em estrutura romboédrica confirma que ele é energeticamente e cineticamente estável em temperaturas finitas (CAO *et al.*, 2018). Recentemente, um trabalho experimental teve sucesso no crescimento de Sb_2Se_3 romboédrico para um filme ultrafino. Embora não tenham identificado assinaturas da topologia não trivial de Sb_2Se_3 , os autores destacaram que a principal possibilidade de fazer Sb_2Se_3 um isolante topológico é escolher um substrato apropriado, capaz de superar o “problema da fase ortorrômbica” (MATETSKIY *et al.*, 2020).

Antes desses trabalhos também foram preparados filmes finos de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ mostrando a coexistência da fase romboédrica e ortorrômbica na liga em concentrações específicas, nas quais a fase romboédrica predomina de forma estável até $x = 0,5$ (LIU *et al.*, 2017). Por outro lado, outros trabalhos demonstraram o crescimento bem-sucedido da epitaxia por feixe molecular (MBE) de filmes finos romboédricos de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ com altas concentrações de Sb (com valores altos para x , indo até $x = 0,8$) (SATAKE *et al.*, 2018). Do ponto de vista experimental, a síntese de uma fase romboédrica $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ em toda a gama de composições pode ser induzida pela escolha do substrato apropriado, *strain* ou técnicas experimentais apropriadas (MATETSKIY *et al.*, 2020). No entanto, este problema ainda é uma questão em aberto.

Gostaríamos também de enfatizar que a metodologia adotada neste trabalho, o GQCA, requer o mesmo arranjo atômico para todas as configurações de cluster. Portanto, uma comparação entre romboédrico e ortorrômbico/estibnita (ou coexistência dessas fases) exige outra abordagem termodinâmica e vai além deste trabalho. No entanto, os resultados experimentais indicaram que esta síntese poderia ser, em princípio, alcançada nas condições adequadas e nas apresentadas. Assim, o formalismo apresentado é válido para qualquer liga de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ em sua fase romboédrica.

Para o Bi_2Se_3 puro ($j = 1$), identificamos $a = 4.143 \text{ \AA}$ e $c = 28.636 \text{ \AA}$, valores iguais ou muito próximos dos experimentais (NAKAJIMA, 1963; WYCKOFF, 1964), e resultados

teóricos (LIU *et al.*, 2013; FÖRSTER *et al.*, 2015). Para o outro composto puro, Sb_2Se_3 ($j = 34$), os parâmetros de rede também são razoáveis, obtemos $a = 3.936 \text{ \AA}$ e $c = 27.204 \text{ \AA}$, uma diferença inferior a 2% quando comparado com outro resultado teórico (LIU *et al.*, 2011). Os parâmetros de rede a e c estão amplamente de acordo com outras referências e resultados experimentais. O parâmetro de rede para os outros 32 arranjos atômicos com composições intermediárias fica entre os valores calculados para os componentes finais. As constantes de rede destas e de outras configurações estão listadas na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 – Parâmetros de rede de equilíbrio a e c para as configurações dos 34 clusters individuais que representam a liga.

j	$a \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$	j	$a \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$
1	4.143	28.636	18	3.975	27.880
2	4.117	28.445	19	4.040	27.879
3	4.069	28.262	20	4.007	27.901
4	4.091	28.278	21	3.979	27.698
5	4.065	28.081	22	4.039	27.920
6	4.039	27.920	23	4.016	27.720
7	4.091	28.250	24	3.949	27.538
8	4.103	28.263	25	4.039	27.920
9	4.037	28.065	26	4.048	27.741
10	4.040	28.099	27	4.039	27.920
11	4.040	27.882	28	3.977	27.741
12	4.091	28.278	29	3.988	27.562
13	4.076	27.919	30	3.999	27.369
14	4.069	28.080	31	3.947	27.541
15	4.005	27.902	32	3.988	27.562
16	4.045	27.920	33	3.962	27.359
17	4.014	27.720	34	3.936	27.204

A medida que a presença de átomos de Sb aumenta na classe de clusters individuais, observa-se uma redução nas constantes de rede dessa configuração. No entanto, os parâmetros a e c da célula hexagonal continuam a apresentar boa concordância com outros resultados teóricos ao comparar configurações com presença intermediária ou predominante de Sb no cluster com resultados de outros trabalhos sobre o Sb_2Se_3 puro (ZHANG *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2011; CAO *et al.*, 2018). Esses trabalhos citados mostram que dependendo do funcional XC escolhido e se as interações de van der Waals (vdW) estão incluídas ou não, os parâmetros da rede podem variar amplamente, para a em Sb_2Se_3 variando de 3,99 (LIU *et al.*, 2011) a 4,10 $\text{\AA}$ (CAO *et al.*, 2018), e $c = 27,56$ (LIU *et al.*, 2011) a 30,56 $\text{\AA}$ (CAO *et al.*, 2018) (veja no eixo da direita da Fig. 4.2), tornando-se assim semelhantes aos do Bi_2Se_3 .

Para um resultado detalhado das propriedades estruturais de todas as configurações, a Fig. 4.2 descreve todos os parâmetros individuais de cada classe de cluster calculada e suas linhas de tendência, em comparação com resultados de outros trabalhos e resultados experimentais.

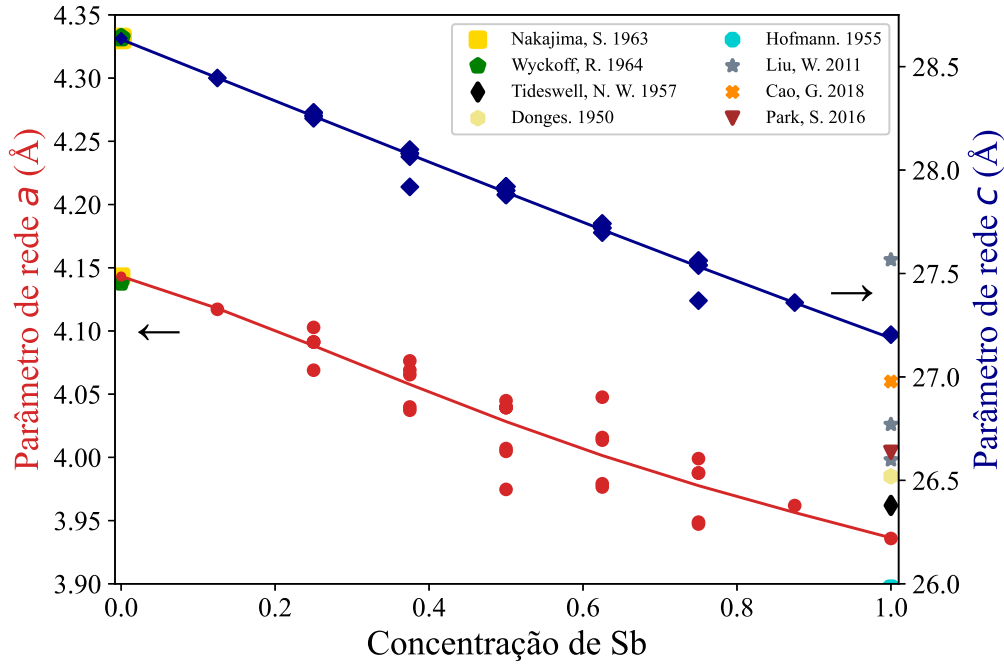


FIGURA 4.2 – Parâmetros de rede a e c da liga $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_3$ em função da concentração de Sb na liga, comparações com dados experimentais. Os símbolos individuais (círculo e diamante) representam dados de clusters individuais em sua composição.

4.4 Propriedades Termodinâmicas

As configurações atômicas de cluster específico mais favoráveis são determinadas pela termodinâmica da liga no GQCA. Assim, o gráfico da energia de excesso ($\Delta\epsilon_j$) das 34 classes de cluster em função da concentração de Sb é representado na figura 4.3. As energias de excesso mostram que todas as configurações que representam misturas possuem energias negativas e devem, portanto, ser estáveis contra a separação de fases em compostos puros. Como pode ser visto na figura 4.3, existem duas classes de configurações ($j = 18$ e $j = 27$) com valores mais negativos com composição igual a 50%. A mais negativa, $j = 27$, apresenta uma configuração muito simétrica, onde os elementos Bi e Sb estão empilhados em grupos de 3 átomos (ver Fig. 4.4) e nas camadas quintuplas estes elementos aparecem alternadamente na camada que só tem elementos do grupo 15 da tabela periódica (família V A).

Não identificamos classes de configurações para a liga que sejam energeticamente desfavoráveis, e nossos resultados indicam fácil miscibilidade, uma vez que as energias de

excessos calculadas são negativas para toda a faixa de composição.

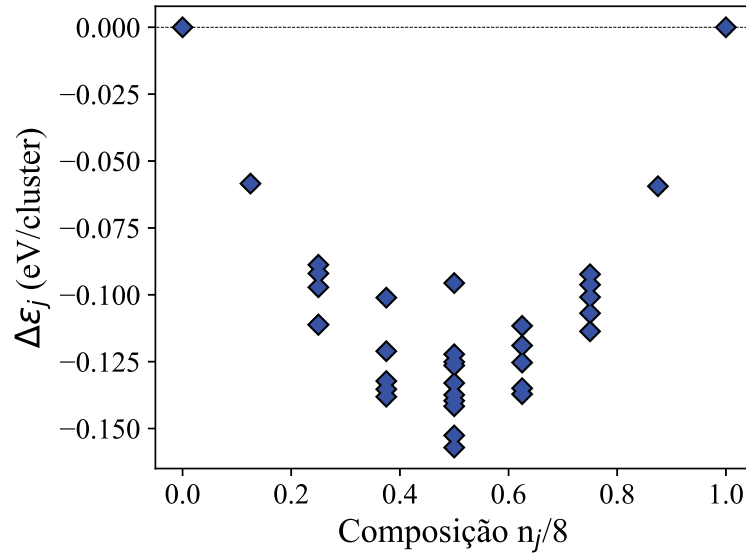


FIGURA 4.3 – A estabilidade termodinâmica do sistema pode ser avaliada através da energia de excesso da liga ($\Delta\varepsilon_j$), para cada configuração $(\text{Bi}_{8-n_j}\text{Sb}_{n_j})\text{Se}$.

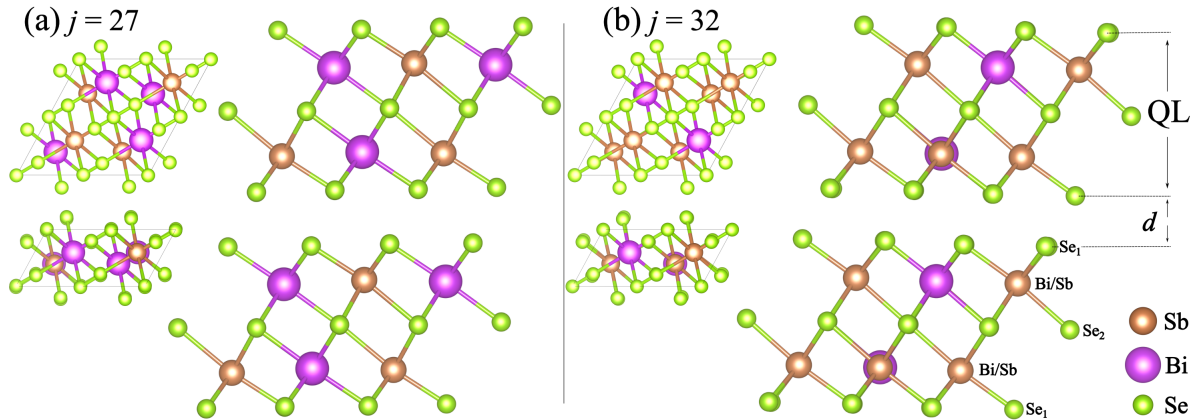


FIGURA 4.4 – Estruturas cristalinas otimizadas de clusters especiais na liga em diferentes visões da célula primitiva. Em (a) a classe $j = 27$ é considerada a mais estável termodinamicamente de acordo com os resultados GQCA. Em (b) a classe $j = 32$ é aquela que maximiza o band gap invertido do método DFT-1/2. Destacamos a formação das camadas quintuplas (CQ) e suas distâncias intercamadas d .

4.5 Propriedades Eletrônicas

No caso das propriedades eletrônicas da liga, os resultados do DFT padrão indicam que a maioria (mais de 95%) das configurações de cluster possuem um gap indireto, no qual a banda de valência desses sistemas assume um “formato em M ” no centro da zona de Brillouin. Observamos que o band gap médio dessas configurações é de 0,33 eV. Porém, como enfatizamos que a correção de gap é essencial para estes sistemas, quando

aplicamos o DFT-1/2 obtivemos diversas alterações na determinação da natureza do gap (indireta/direta), no formato das bandas de valência e de condução, e também o band gap.

Ao avaliar a estrutura de bandas eletrônicas da DFT padrão observamos que as bandas projetadas nos átomos para todos os sistemas mostram que os estados do Se sempre formam as últimas bandas ocupadas. Os estados p -Se dominam a banda de valência (exceto nas regiões de inversão) e as demais bandas ocupadas (em mais de 75% do caráter orbital calculado dos estados cristalinos), em qualquer composição da liga. O método DFT-1/2 considera a composição orbital do máximo da banda de valência (VBM) e do mínimo da banda de condução (CBM) para definir o grau de correção de cada orbital. Entretanto, para sistemas IT esta região possui um caráter orbital invertido. Nesta região, os estados p -Bi dominam com mais de 60% quando trata-se de uma composição majoritária de Bi no cluster, enquanto que em composições onde predomina o Sb, a presença de p -Sb é também observado com contribuição de 50% a 60% na formação de bandas. Como esperado, em composições intermediárias de Bi e Sb, as contribuições são divididas pelos orbitais p dos três elementos, além de s -Se.

Na tabela 4.3 listamos os parâmetros do DFT-1/2 (CUT) obtidos de todas as classes de cluster calculadas. Detalhamos que para todas as configurações foi adotada a transferibilidade deste parâmetro para as espécies atômicas, ou seja, nas configurações intermediárias ($j = 2$ a $j = 33$) tomamos sempre CUTs fixos. Além disso, as poucas diferenças no caráter orbital das bandas dessas configurações permitiram-nos construir potenciais de correção únicos para todos os clusters.

TABELA 4.3 – Parâmetro CUT do DFT-1/2 calculado nesse trabalho considerando uma correção completa para o nível de valência e condução associado ao gap invertido dos isoladores topológicos. Além dos sistemas puros Bi_2Se_3 e Sb_2Se_3 , as classes intermediárias $j = 2$ a $j = 33$ estão listadas e incluem o parâmetro CUT para as três espécies atômicas. A distância dos primeiros vizinhos da mesma espécie atômica também é listada (d)

Sistema	Configuração j		CUT	$d(\text{\AA})$
Bi_2Se_3	1	Bi	3,00	4,14
		Se	1,25	3,48
$(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_3$	2 a 33	Bi	3,00	-
		Sb	4,00	-
		Se	1,25	-
Sb_2Se_3	34	Sb	4,00	3,93
		Se	1,25	3,18

As estruturas de bandas calculadas via DFT-1/2 apresentaram diversas diferenças em comparação com a DFT padrão. Além da mudança no valor do band gap, foi observada uma mudança na natureza do gap, com transições de gap indireto para direto em 35% das classes de configuração. A transição direta para indireta também ocorre, mas somente em

uma única classe ($j = 12$). Em todas as configurações houve redução do gap fundamental com a inclusão da correção de quasipartícula, como esperado, já que para isoladores topológicos o caráter das bandas é invertido. Além disso, próximo ao ponto Γ , a região onde ocorre a inversão da banda, o formato do mínimo da banda de condução (CBM) e do máximo da banda de valência (VBM) sofre alterações mais significativas, em comparação com outras regiões da zona de Brillouin.

Na Figura 4.5 mostramos quatro configurações de cluster e suas respectivas bandas eletrônicas, destacando a comparação entre os resultados de DFT-1/2 e DFT. É notável como o “formato em M ” do VBM é varrido e a banda assume um formato parabólico, mesmo com um gap indireto como no caso da classe $j = 2$, conforme representado em Fig. 4.5 (a).

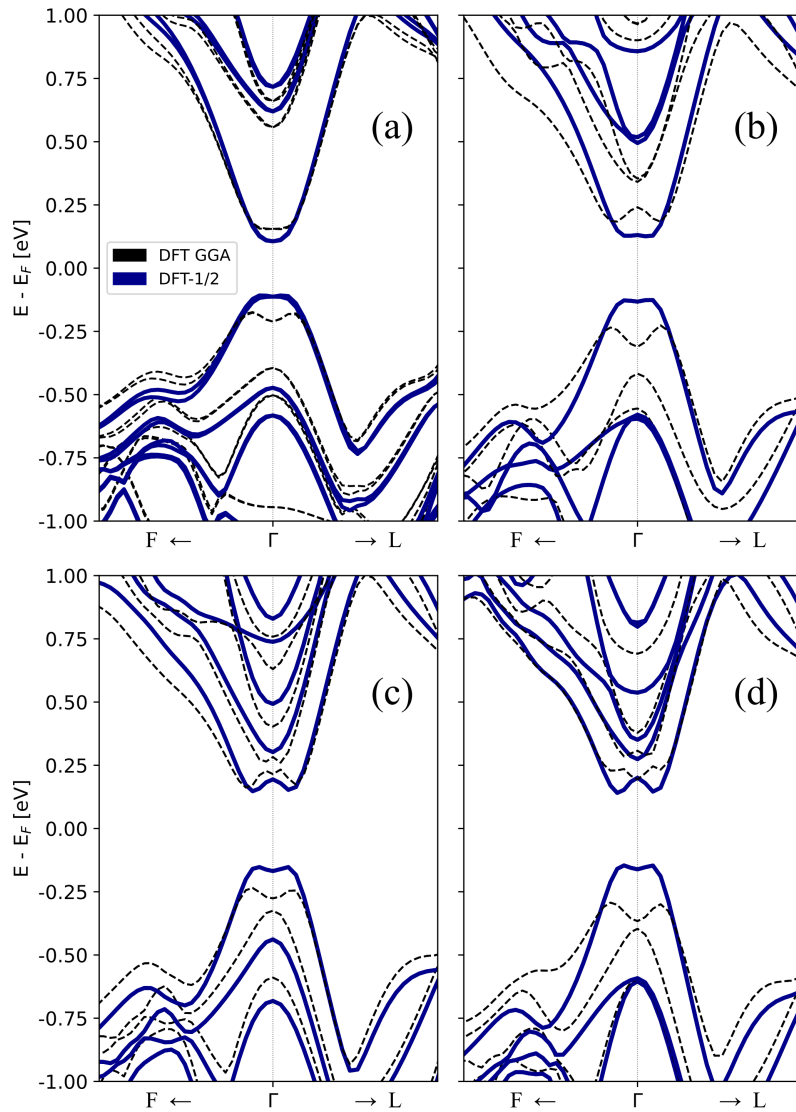


FIGURA 4.5 – Estrutura de banda eletrônica com SOC, uma comparação entre DFT (linha pontilhada preta) e DFT-1/2 (linha azul sólida), para diferentes classes de clusters, em (a) classe $j = 2$, (b) $j = 22$, (c) $j = 30$ e (d) $j = 32$.

Este comportamento também acontece em todas as outras 30 configurações, na qual se observa uma redução média de 0,07 eV no gap fundamental e mudanças significativas no formato das bandas ao redor do ponto Γ .

Também analisamos as bandas projetadas nos orbitais para as 34 configurações diferentes. Destacamos na Fig. 4.6 duas configurações, $j = 25$ e $j = 34$ com claras mudanças no formato e caráter do VBM e do CBM. Nos resultados da DFT já é possível notar a inversão do caráter das bandas em torno do ponto Γ , com o orbital p -Se dando lugar ao orbital p -Sb. Porém, esta propriedade intrínseca dos IT torna-se ainda mais pronunciada após a correção fornecida pelo DFT-1/2. Enquanto na configuração de classe $j = 34$ a inversão na banda de condução ocorre em um nível com mais energia que o CBM (ainda no ponto Γ), no DFT-1/2 a inversão é mais clara e presente no CBM em torno de Γ .

Para a classe $j = 25$, a inversão também fica mais evidente a partir de um comportamento mais simples das bandas em pontos- k ao redor do VBM e CBM, onde há um desprendimento da banda ocupada inferior ao VBM e também de bandas desocupadas mais energéticas.

Podemos ver, comparando as Figs. 4.6 (a, c, e) com Figs. 4.6 (b, d, f) o descolamento das bandas que formam tanto o VBM quanto o CBM, após a inclusão da correção do DFT-1/2. Na Figura 4.6 (c) tanto o VBM quanto o CBM são formados pelo cruzamento de duas bandas, mas tornam-se uma banda única após a inclusão da correção DFT-1/2, como podemos ver na Fig. 4.6 (e). Isso acontece devido ao caráter invertido das bandas em torno de Γ . Enquanto as partes das bandas do tipo p -Se descem na escala de energia, as do tipo p -Sb são empurradas na direção oposta. Este comportamento é uma característica intrínseca do método DFT-1/2 que foi concebido para reduzir a energia de autointeração que consequentemente puxa para baixo na escala de energia os estados pertencentes ao VBM e empurra para cima os estados pertencentes ao CBM.

Um dos resultados desejáveis para isolantes topológicos 3D é que eles tenham grandes band gaps. Para permitir aplicações tecnológicas em temperaturas mais altas. A figura 4.7 representa a curva desta propriedade fornecida pelo GQCA. Comparamos os resultados do gap da DFT e aqueles fornecidos pela correção DFT-1/2. As curvas são descritas em função da concentração de antimônio à temperatura ambiente (300 K).

A figura 4.7 ilustra a média estatística, obtida através do GQCA, do gap de energia fundamental, E_g , e sua raiz do quadrado médio do desvio (RQMD), ΔE_g , calculados via DFT e DFT-1/2, comparado com dados experimentais para a liga $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$. As linhas representam os resultados teóricos e a área sombreada em vermelho claro e azul claro indicam os RQMD dos cálculos DFT-1/2 e DFT respectivamente. É possível notar pela Fig. 4.7 as concentrações de Sb para as quais os band gaps são máximos, enquanto o DFT prevê um gap máximo em torno de 57% de Sb, a correção DFT-1/2

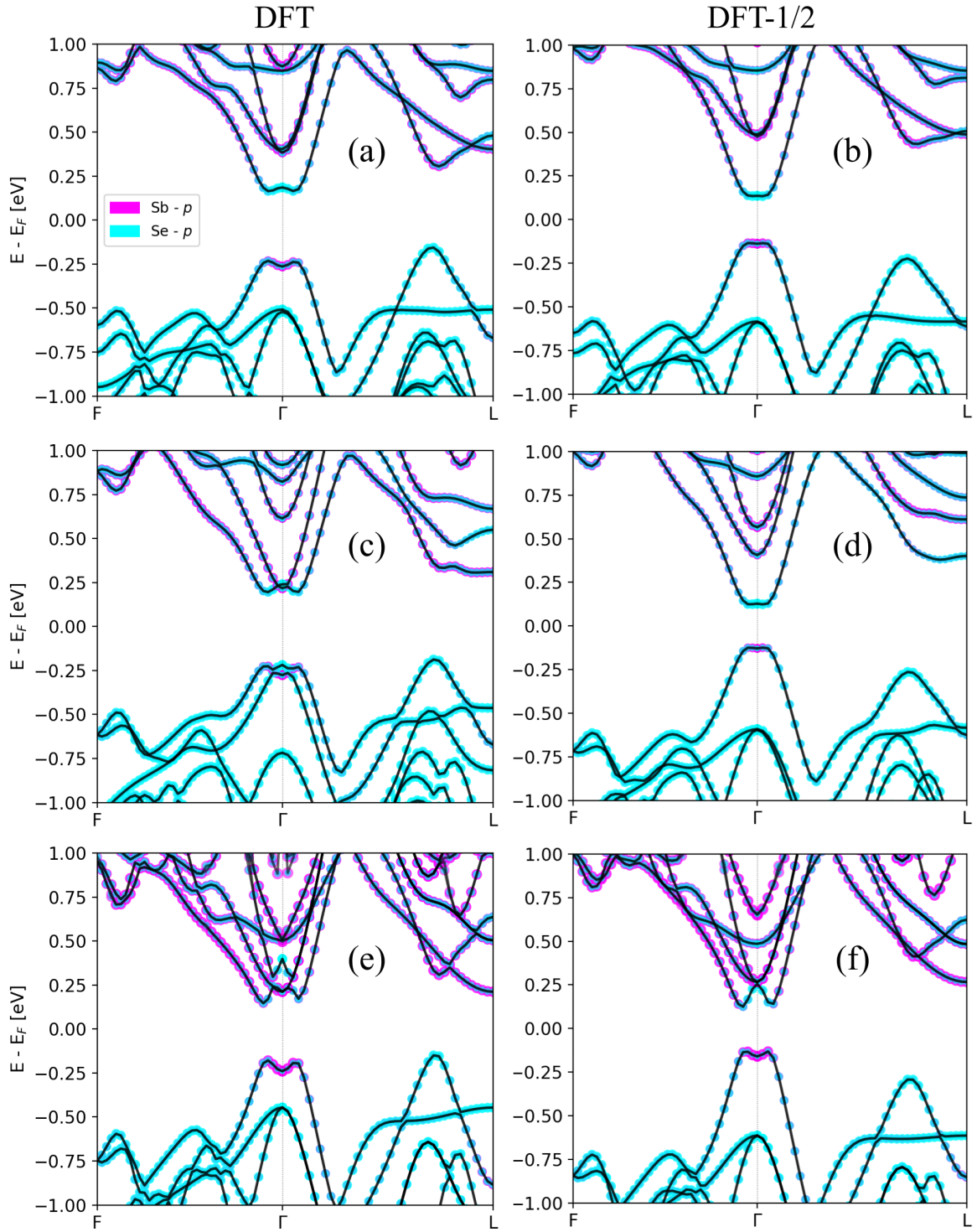


FIGURA 4.6 – Estrutura eletrônica de bandas com projeções orbitais, uma comparação entre DFT e DFT-1/2. As cores são proporcionais aos estados p do Sb (magenta) e Se (ciano). Para o sistema $j = 18$: (a) DFT GGA e (b) DFT-1/2, o sistema $j = 25$: (c) DFT GGA e (d) DFT-1/2 e para o sistema $j = 34$ (equivalente ao Sb_2Se_3 puro) os quadros (e) e (f).

define um gap máximo para uma concentração de 70% de Sb na liga. Também verificamos esse comportamento em uma ampla faixa de temperaturas mais elevadas. Porém, como existe um comportamento aleatório da liga, não há diferenças significativas considerando

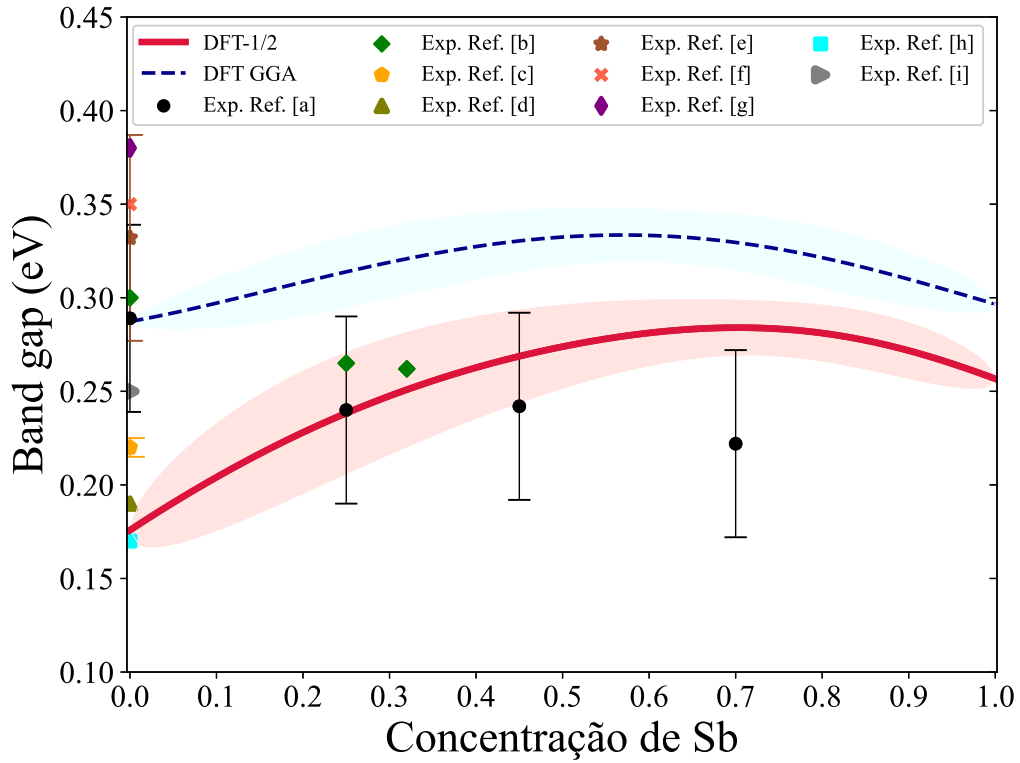


FIGURA 4.7 – Comparação entre os gaps de energia da liga nas duas abordagens, o DFT padrão (linha tracejada azul) e DFT-1/2 (linha sólida vermelha) e respectivos desvios quadráticos médios do GQCA (regiões sombreadas) à temperatura ambiente. Os pontos máximos são de 57% na concentração de antimônio para o DFT padrão e 70% no DFT-1/2. Os símbolos em outras cores e marcadores representam dados experimentais disponíveis para $x = 0,0, 0,25, 0,32, 0,45$ e $0,70$ [a] (SATAKE *et al.*, 2018), [b] (LIU *et al.*, 2017), [c] (MARTINEZ *et al.*, 2017), [d] (CHEN *et al.*, 2010), [e] (NECHAEV *et al.*, 2013), [f] (BLACK *et al.*, 1957), [g] (GREANYA *et al.*, 2002), [h] (GREENAWAY; HARBEKE, 1965), [i] (HYDE *et al.*, 1974).

temperaturas superiores a 100 K , de acordo com nosso modelo.

Observa-se uma boa correspondência dos resultados do DFT-1/2 com dados experimentais para concentrações intermediárias de Sb, indicando uma melhoria em relação aos resultados do DFT padrão. Resultados dos espectros ARPES do sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ com $x = 0,25, 0,45$, e $0,70$ mostram band gaps de $0,24\text{ eV}$, $0,24\text{ eV}$ e $0,22\text{ eV}$ respectivamente (considerando a incerteza experimental as barras de erro são de $0,1\text{ eV}$) (SATAKE *et al.*, 2018). Enquanto isso, nossos resultados DFT-1/2 com GQCA em temperatura ambiente mostram valores de $0,24\text{ eV}$, $0,26\text{ eV}$ e $0,28\text{ eV}$ para as respectivas concentrações. Outros resultados do ARPES indicam gaps entre $0,265\text{ eV}$ e $0,262\text{ eV}$ para $x = 0,25$ e $x = 0,32$ respectivamente (LIU *et al.*, 2017).

Embora a tendência de dois resultados experimentais (veja a Fig. 4.7, símbolos verdes e pretos) indicarem uma redução do gap de energia com o aumento da concentração de Sb (exceto para $x = 0,5$ na Ref. (LIU *et al.*, 2017)), é importante notar que esses resultados não incluem Sb_2Se_3 puro, pois a fase romboédrica não é preservada em concentrações com x superior a 70% nesses experimentos. Além disso, tratam-se de experimentos com filmes

finos onde outros efeitos físicos podem alterar os seus resultados. No entanto, considerando que as incertezas nas medições experimentais da assinatura ARPES podem ser da ordem de até 0,1 eV (ver Ref. (SATAKE *et al.*, 2018; NECHAEV *et al.*, 2013; MARTINEZ *et al.*, 2017)), um valor relativamente alto para IT, uma vez que seus gaps são geralmente baixos, e que os desvios nos cálculos *ab initio* também estão nesta mesma ordem de grandeza, é razoável considerar que os resultados da correção DFT-1/2 estão em boa concordância com os dados experimentais disponíveis. Para confirmar tal afirmação, basta olhar para o eixo de energia no lado esquerdo da Fig. 4.7, onde os pontos experimentais de diferentes artigos e métodos para o composto puro Bi_2Se_3 variam amplamente entre 0,17 eV e 0,38 eV. Esta análise demonstra que, apesar das grandes incertezas nas medições experimentais, os resultados da correção DFT-1/2 estão satisfatoriamente de acordo com os dados experimentais disponíveis, com todos os valores calculados dentro da faixa experimental. Portanto, é razoável considerar que as ligas com composições intermediárias também possuem valores precisos de band gap quando se leva em conta o DFT-1/2.

Destacamos as duas classes de configurações especiais, $j = 27$ e $j = 32$, para as quais o gap é máximo de acordo com a DFT-1/2, na Fig. 4.4, onde duas visualizações da célula primitiva dessas configurações são apresentadas.

Além disso, um registro detalhado de todos os gaps fundamentais calculadas para todas as 34 configurações de cluster do DFT-1/2 e DFT padrão é apresentado na tabela 4.5. Além disso, a tabela também contém as energias de excesso calculadas através da Eq. 2.92.

TABELA 4.4 – Parâmetro bowing b de acordo com a expressão $E_g(x) = E_g^1x + E_g^0(1-x) - bx(1-x)$, e os gap de energia máximo E_g entre as configurações de cluster para as duas abordagens utilizadas no trabalho.

	$(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_3$	
	DFT GGA	DFT-1/2
Parâmetro bowing b	-0.17 eV	-0.23 eV
Gap máximo E_g	0.383 eV	0.313 eV

Para investigar a importância de cálculos completamente relativísticos para a liga, comparamos os resultados calculados para todos os clusters individuais sem considerar o acoplamento spin-órbita (ASO) e, em seguida, a curva de gap para a liga à temperatura ambiente e temperaturas mais altas. A figura 4.8 mostra a importância do ASO para o sistema. Além de uma redução drástica do gap de energia do sistema, a curva de gap do DFT GGA sem ASO apresenta um comportamento inverso em relação às outras duas curvas. É claro que quando o ASO é desligado, há fortes mudanças nos valores do band gap. Para algumas concentrações, como 25% Sb na liga, o gap é próximo de 0 eV e, adicionalmente, o band gap torna-se direto para todas as classes de clusters. Além disso, é notável que há um comportamento oposto (praticamente invertido) na curva de gap sem

ASO tanto na comparação da DFT-1/2 quanto da DFT padrão, ambas com ASO. Algo que já era esperado, uma vez que a forte interação spin-órbita para elementos mais pesados, e em particular para estes materiais específicos (LIU; VANDERBILT, 2014; CHEGE *et al.*, 2020b), desempenha um papel fundamental na determinação de propriedades eletrônicas.

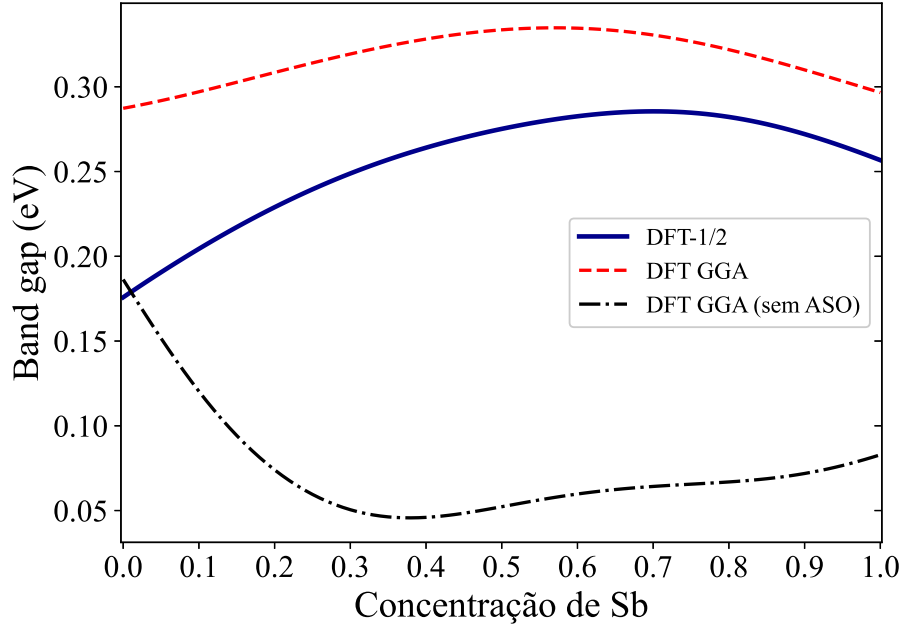


FIGURA 4.8 – Curvas de band gap em $T = 300\text{ K}$ da abordagem GQCA para a liga $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_3$. Uma comparação entre DFT, DFT-1/2 e DFT sem o termo de acoplamento spin-órbita (ASO).

TABELA 4.5 – Gap de energia a partir do DFT padrão ($E_{g,j}^{GGA}$), DFT-1/2 ($E_{g,j}^{DFT-1/2}$) (em eV), energia de excesso $\Delta\epsilon_j$ (eV), e degenerescência (g_j) das configurações dos clusters da liga $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_3$

$(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_3$									
Classe j	$\Delta\epsilon_j$	g_j	$E_{g,j}^{GGA}$	$E_{g,j}^{DFT-1/2}$	Classe j	$\Delta\epsilon_j$	g_j	$E_{g,j}^{GGA}$	$E_{g,j}^{DFT-1/2}$
1	0.0	1	0.2873	0.1758	18	-0.1525	4	0.3210	0.2690
2	-0.0584	8	0.2975	0.2138	19	-0.1374	8	0.3319	0.2880
3	-0.0887	8	0.3045	0.2305	20	-0.1416	16	0.3448	0.2849
4	-0.0920	4	0.3220	0.2251	21	-0.1349	16	0.3341	0.2830
5	-0.1010	8	0.3219	0.2394	22	-0.1222	4	0.3605	0.2523
6	-0.0956	2	0.3230	0.2450	23	-0.1189	16	0.3399	0.2957
7	-0.1111	4	0.3094	0.2372	24	-0.0962	8	0.3228	0.2805
8	-0.1112	8	0.3144	0.2512	25	-0.1330	2	0.3830	0.2486
9	-0.1353	16	0.3139	0.2553	26	-0.1253	8	0.3866	0.2526
10	-0.1381	8	0.3313	0.2569	27	-0.1571	2	0.3449	0.2740
11	-0.1396	8	0.3222	0.2583	28	-0.1371	8	0.3422	0.2883
12	-0.0971	4	0.2628	0.1439	29	-0.1008	4	0.3358	0.2843
13	-0.1322	8	0.3410	0.2880	30	-0.1136	4	0.3206	0.2998
14	-0.1210	16	0.3399	0.2861	31	-0.1068	8	0.3364	0.2979
15	-0.1264	16	0.3438	0.2811	32	-0.0923	4	0.3816	0.2868
16	-0.1251	8	0.3405	0.2845	33	-0.0594	8	0.3135	0.2781
17	-0.1116	8	0.3342	0.2756	34	0.0	1	0.2966	0.2567

4.6 Propriedades Topológicas

Determinar invariantes topológicos pode ser computacionalmente caro, dependendo da complexidade do material e da abordagem escolhida. Além disso, a inclusão obrigatória do ASO, o número de configurações de cluster da liga (34) e a quebra de simetria de inversão espacial que ocorre naturalmente em certos clusters individuais dificultam a determinação do invariante topológico $\mathbb{Z}_2$.

Determinamos o invariante $\mathbb{Z}_2$ através da metodologia das funções de Wannier (WF), em que a evolução dos centros de carga da WF através de uma direção na zona de Brillouin é levada em consideração na determinação do invariante topológico (YU *et al.*, 2011). As funções WF são primeiro construídas a partir da função de onda DFT de forma a representar corretamente o hamiltoniano do sistema.

Nesse trabalho, construímos funções de Wannier para obter resultados do invariante topológico $\mathbb{Z}_2$ de forma confiável. A figura 4.9 mostra uma comparação entre os resultados da estrutura de bandas dos cálculos DFT padrão e WFs para seis classes distintas, $j = 5$, $j = 10$, $j = 15$, $j = 20$, $j = 25$ e $j = 30$, na qual uma boa concordância é observada, confirmando que a representação do sistema no espaço das WF é satisfatório.

Nesta metodologia, a determinação do caráter trivial ou topológico do material é feita traçando-se uma linha de referência arbitrária paralela ao eixo horizontal e observando se o número de cruzamentos desta linha nos centros dos WFs é ímpar ou par. Um número ímpar de cruzamentos caracteriza os materiais isolantes topológicos. Desta forma, as classes $j = 3, 6, 11$ e 22 possuem uma ordem topológica não trivial, pois possuem um único cruzamento no plano $k_z = 0$ e um cruzamento igual a zero no plano $k_z = 1$. Destacamos quatro classes na figura, porém o resultado desse invariante topológico é o mesmo para todas as outras classes diferentes. Os resultados indicados pela dispersão do WCC são os mesmos, o que mostra a robustez da ordem topológica desta liga em qualquer concentração considerada, e nos diferentes arranjos atômicos dos clusters individuais.

Assim como fizemos no capítulo anterior, para avaliar melhor as diferenças entre os resultados do DFT e a correção do DFT-1/2 em relação ao caráter orbital na banda de valência, calculamos o nível de inversão de banda para as 34 configurações de cluster. Na Fig. 4.11 alguns resultados deste grau de inversão são mostrados para cinco classes específicas ($j = 5, 13, 22, 25$ e 26). Para a maioria das classes, os resultados são bastante semelhantes aos mostrados para as classes $j = 5$ e $j = 22$, onde há um pico e um estreitamento do nível de inversão em torno do ponto Γ quando o DFT-1/2 é aplicado. Um resultado que é semelhante para ambas as metodologias na maioria das vezes. Para as classes $j = 13$, $j = 25$ e $j = 26$ os cálculos da DFT resultam em dois picos formando uma espécie de “*formato em M*” em torno de Γ . Porém, após a inclusão da correção DFT-1/2, apenas um pico aparece. Essa mudança ocorre devido ao diferente grau de contribuição de

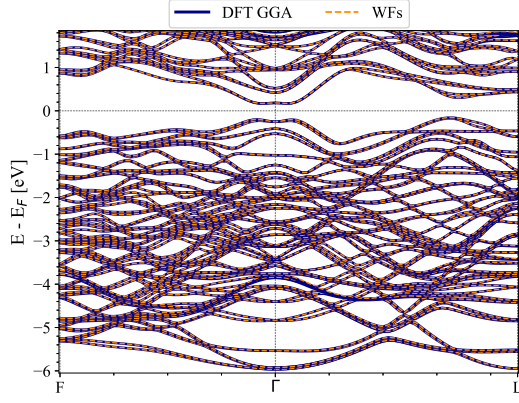
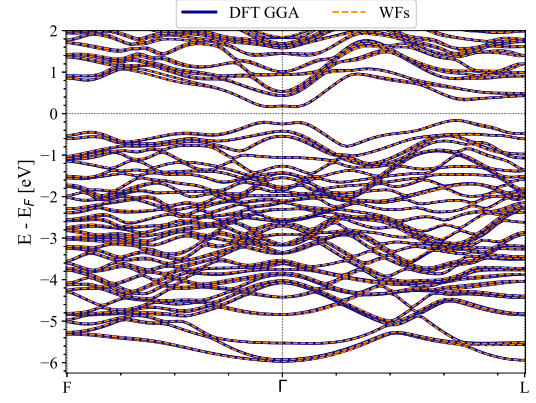
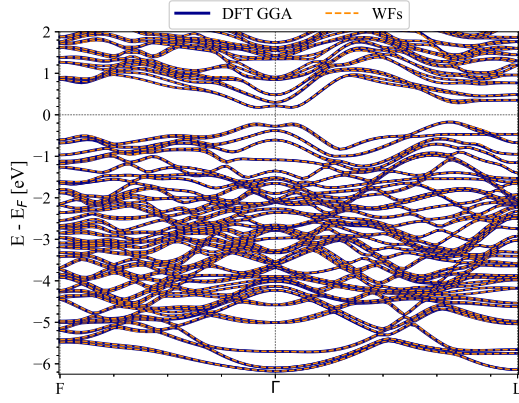
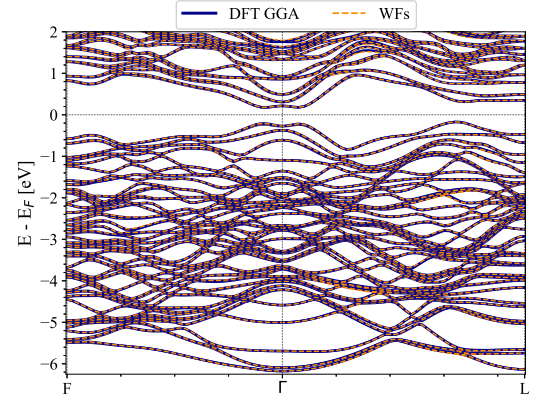
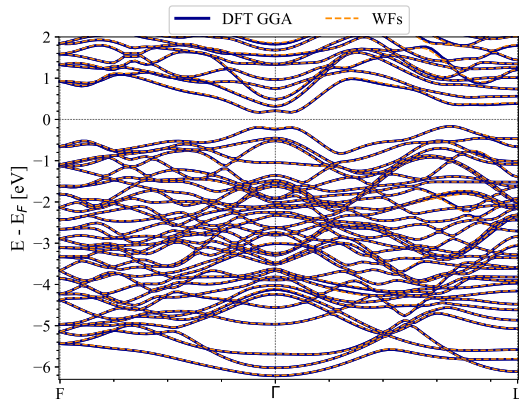
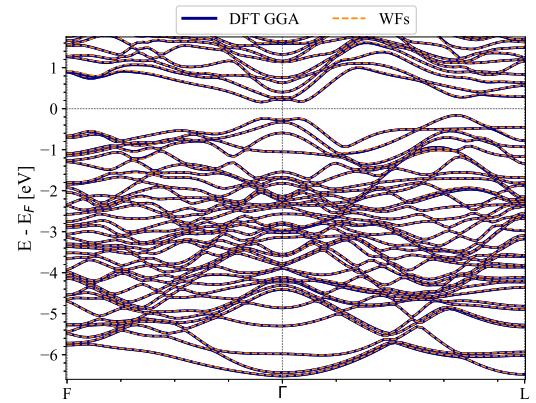
(a) Classe $j = 5$ (b) Classe $j = 10$ (c) Classe $j = 15$ (d) Classe $j = 20$ (e) Classe $j = 25$ (f) Classe $j = 30$

FIGURA 4.9 – Comparação entre estruturas de bandas de cálculos DFT (linha sólida azul) e funções Wannier (WFs) (linha tracejada laranja). Resultados para as classes $j = 5$, $j = 10$, $j = 15$, $j = 20$, $j = 25$ e $j = 30$.

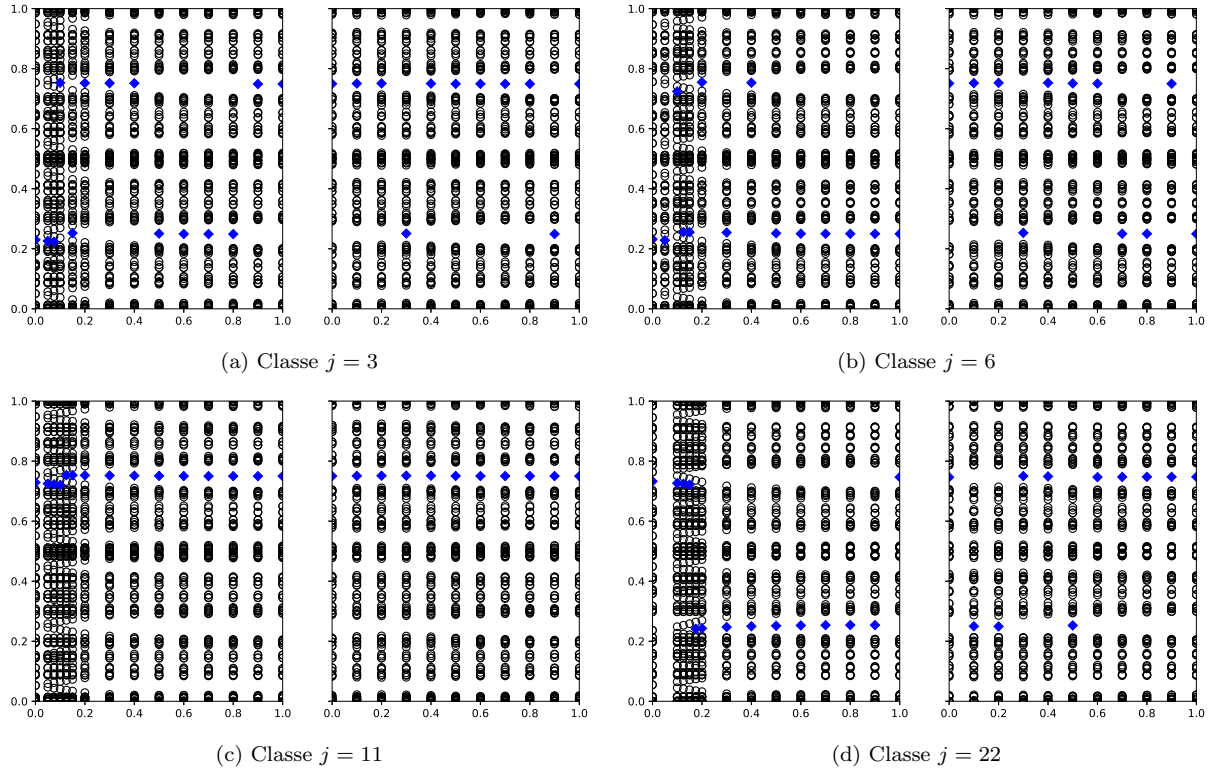


FIGURA 4.10 – Resultados da evolução dos centros de carga de Wannier (WCC) calculados para as classes $j = 3$, $j = 6$, $j = 11$ e $j = 22$. Na metodologia utilizando uma linha de referência baseada nos pontos azuis e contando o número de cruzamentos, o resultado do invariante topológico $\mathbb{Z}_2$ em $k_x = 0$ (quadros a esquerda de cada classe j) é igual a 1; e em $k_x = 0,5$ (quadros a direita) o $\mathbb{Z}_2$ é igual a 0. Esses resultados para $\mathbb{Z}_2$ são iguais para todas as outras classes consideradas, o que confirma todas as configurações da liga como isolantes topológicos.

cada orbital formando a banda em função da distância até o ponto Γ , ou seja, a região dos dois picos possui menor concentração do orbital tipo p -Sb do que o vale em Γ , resultando que o vale é empurrado para mais energia do que os picos. O comportamento inverso também ocorre no CBM.

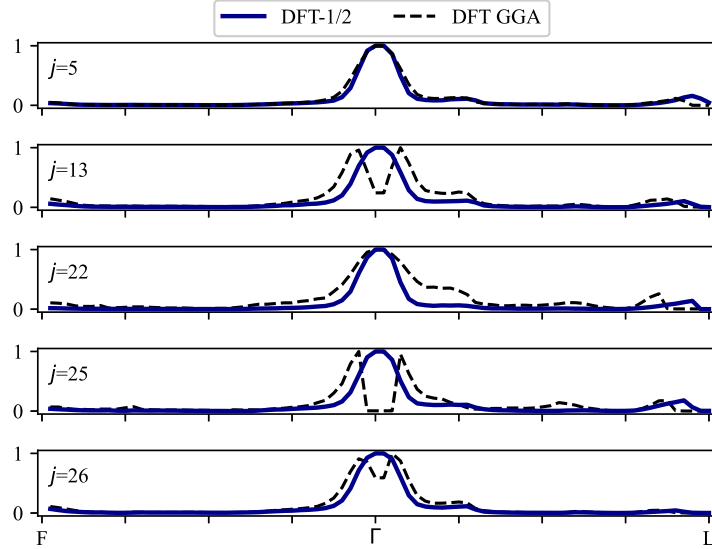


FIGURA 4.11 – Nível de inversão da banda $\eta_{inv}(\vec{k})$ calculado a partir da Eq. 2.123 para 5 configurações de cluster diferentes. Os resultados para as classes $j = 5, 13, 22, 25$ e 26 são retratados a partir das duas metodologias adotadas nesse trabalho, DFT-1/2 (linha azul sólida) e DFT (linha preta tracejada) no caminho $F \leftarrow \Gamma \rightarrow L$.

Como sabemos que os componentes finais puros da liga são IT, e após o cálculo da correção de quasipartícula com DFT-1/2, bem como o cálculo do invariante topológico $\mathbb{Z}_2$ mostram todos os 34 clusters considerados como IT, os resultados representam fortes evidências de que as propriedades topológicas desta liga são bastante robustas em termos de arranjo atômico e concentração química. Assim, essas considerações combinadas com os resultados termodinâmicos indicam claramente que uma transição de fase IT-IC não deve ocorrer na liga $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_3$.

Em resumo, combinamos os cálculos de primeiros princípios baseados no formalismo da DFT com o tratamento estatístico fornecido pelo GQCA para obter resultados confiáveis da liga $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_3$. Aplicamos o DFT-1/2 para obter estruturas de bandas eletrônicas precisas, uma vez que estamos lidando com isolantes topológicos com gaps de energia muito baixos. Nossos resultados indicam que a liga possui um gap máximo de 0,28 eV para uma concentração de Sb de 70%. Um valor 60% superior em comparação com os materiais puros. Em particular, quando se olha para clusters individuais, o gap máximo atinge 0,31 eV no DFT-1/2. Um resultado importante, uma vez que gaps maiores em materiais deste tipo são altamente desejáveis para aplicações tecnológicas. Mostramos ainda que a liga é energeticamente estável para uma ampla faixa de temperaturas. Além disso, o caráter topológico do sistema não é trivial para os clusters considerados em toda

a faixa de composição, indicando que a possibilidade de crescimento deste material não esbarra em condições experimentais estreitas em relação às concentrações específicas de cada material que compõe a liga.

Além disso, os resultados do invariante topológico $\mathbb{Z}_2$ para todas as classes de configurações da liga indicam que há uma robustez das propriedades e caráter topológico da liga, em que o número invariante corresponde àquele de um material não trivial em toda a faixa de composição.

5 Conclusão

Usando método de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade e do DFT-1/2 calculamos e estudamos as propriedades dos sistemas da família $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$ e $\text{CuTl}(\text{S,Se})_2$ e da liga $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$.

Os resultados do nosso trabalho indicaram um ótimo nível de eficiência do método DFT-1/2 aplicado aos isolantes topológicos 3D. Em todos os sistemas o sentido da correção, reduzindo o valor absoluto do gap, está de acordo com diferentes trabalhos, tanto os que fizeram uso de funcionais híbridos, como também os da aproximação GW , considerado o estado da arte na correção de quasipartícula. Para além disso, os valores obtidos para o gap de energia também são bastante satisfatórios, pois diferem dos experimentais em no máximo 0,1 eV. Valores que são muito próximos também em relação aos cálculos GW , para o Bi_2Se_3 e Bi_2Te_3 , enquanto que para o Sb_2Te_3 a diferença é ainda menor, de apenas 0,07 eV. Para o CuTlS_2 a diferença para o GW é mais significativa ($\sim 0,3$ eV), porém muito mais próximo que o resultado proporcionado pelo método do HSE06, que leva a um erro na classificação topológica do sistema. No material CuTlSe_2 a diferença para o resultado GW é também de apenas 0,1 eV.

Em relação a estrutura de bandas, para o Bi_2Se_3 e Bi_2Te_3 , com a correção do DFT-1/2, em ambas, o formato em M da banda de valência na região próxima ao ponto Γ deixa de existir, e passa a ter um formato parabólico e plano, respectivamente. No Sb_2Te_3 os formatos flat do TBV e FBC passam a ser parabólicos. Tanto no CuTlS_2 quanto no CuTlSe_2 não são identificadas diferenças grandes, apenas a aproximação das bandas.

No estudo de topologia e caráter orbital e atômico dos sistemas identificamos que apesar da correção do DFT-1/2 proporcionar grandes diferenças nos gaps de energia, na dispersão e formato das bandas, o nível de inversão de bandas, característica fundamental em IT, não se altera de forma significativa, especialmente no caminho $F \leftarrow \Gamma \rightarrow L$. O que indica de forma indireta que o método não altera características topológicas do sistema, mantendo, portanto, de forma sólida a inversão de bandas e a correta classificação topológica desses sistemas.

Nossos cálculos do invariante topológico $\mathbb{Z}_2$ ratificam essa última observação, isso porque o cálculo de paridade das bandas ocupadas revela que não existem mudanças signifi-

cativas, mesmo quando comparamos três metodologias distintas, o DFT-1/2, DFT-PBE e o HSE06. Em todas essas abordagens tem-se a predição de que os materiais estudados nesse trabalho, da família $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$, são isolantes topológicos, exatamente como indicado pelos resultados experimentais.

No capítulo 4, estendemos nosso estudo para a liga topológica $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ os nossos resultados de gap mostraram uma ótima concordância do método DFT-1/2 com os dados experimentais disponíveis, indicando uma clara melhoria em relação ao DFT padrão. Não somente obtivemos resultados em que concentrações intermediárias do cálculo teórico possuem o mesmo valor de gap, ou muito próximo, do experimental, mas todos os valores calculados estão satisfatoriamente dentro da faixa experimental. Um resultado que confirma a eficiência do DFT-1/2 em fornecer uma correção confiável e precisa para superar o problema da superestimação do gap em isolantes topológicos em ligas desse tipo. Nossos resultados indicam que o gap máximo é alcançado em uma concentração $x = 0,7$ de Sb na temperatura $T = 300$ K, um valor que chega a ser 60% maior que os materiais puros. Além disso, nossos resultados do invariante $\mathbb{Z}_2$ indicam que a liga mantém sua ordem topológica não-trivial para qualquer cluster individual, e portanto, há uma robustez das propriedades topológicas desse sistema frente aos diferentes arranjos atômicos e concentrações.

Nosso trabalho consegue alcançar o objetivo central de realizar cálculos DFT-1/2 confiáveis para esses isolantes topológicos. Ao se considerar que diferentes metodologias, como a aproximação GW ou de funcionais híbridos, tendem a elevar a dificuldade para estudar materiais complexos e ligas, já que os custos de processamento, de tempo e memória aumentam de forma considerável com essas abordagens, deve-se considerar que isso é agravado em IT. Isso ocorre porque em materiais desse tipo, cálculos subsequentes, fundamentais para a correta previsão do caráter topológico desses sistemas, podem ser, em geral, bastante custosos. Uma vez que metodologias para a determinação de invariante topológico podem exigir muitos outros cálculos, mesmo para sistemas com resultados já convergidos. Assim, novamente o DFT-1/2 desponta como uma ótima solução para todos esses tipos de materiais, já que esse método é de duas a três ordens de grandeza mais leve que o GW , por exemplo, e mesmo assim consegue fornecer resultados confiáveis e muito próximos de abordagens GW altamente custosas. Tornando o DFT-1/2, portanto, uma ferramenta bastante útil na previsão teórica de materiais futuros que podem ser candidatos a IT e que não foram verificados experimentalmente, assim como fornecer suporte para o estudo de ligas e materiais complexos.

Referências

ABDALLA, L. B. **Propriedades eletrônicas dos isolantes topológicos**. Thesis (Doutorado) — Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

ABDALLA, L. B.; JOSÉ, E. P.; SCHMIDT, T. M.; MIWA, R. H.; FAZZIO, A. Topological phase transitions of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ alloys by density functional theory. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 27, n. 25, p. 255501, jun 2015. Available at: <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/27/25/255501>.

ACOSTA, C. M.; LIMA, M. P.; SILVA, A. J. R. da; FAZZIO, A.; LEWENKOPF, C. H. Tight-binding model for the band dispersion in rhombohedral topological insulators over the whole Brillouin zone. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 98, p. 035106, Jul 2018. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.035106>.

ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 13, p. 6158–6170, 1999. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.478522>.

AGUADO-PUENTE, P.; FAHY, S.; GRÜNING, M. *gw* study of pressure-induced topological insulator transition in group-IV tellurides. **Phys. Rev. Res.**, American Physical Society, v. 2, p. 043105, Oct 2020. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.2.043105>.

AGUILERA, I.; FRIEDRICH, C.; BIHLMAYER, G.; BLÜGEL, S. *gw* study of topological insulators Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , and Sb_2Te_3 : Beyond the perturbative one-shot approach. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 88, p. 045206, Jul 2013. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.045206>.

AGUILERA, I.; FRIEDRICH, C.; BLÜGEL, S. Spin-orbit coupling in quasiparticle studies of topological insulators. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 88, p. 165136, Oct 2013. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.165136>.

AGUILERA, I.; FRIEDRICH, C.; BLÜGEL, S. Many-body corrected tight-binding Hamiltonians for an accurate quasiparticle description of topological insulators of the Bi_2Se_3 family. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 100, p. 155147, Oct 2019. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.155147>.

ANDERSON, T. L.; KRAUSE, H. B. Refinement of the Sb_2Te_3 and $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ structures and their relationship to nonstoichiometric $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ compounds. **Acta Crystallographica Section B**, v. 30, n. 5, p. 1307–1310, May 1974. Available at: <https://doi.org/10.1107/S0567740874004729>.

- ARAMBERRI, H.; NOZ, M. C. M. Strain effects in topological insulators: Topological order and the emergence of switchable topological interface states in $\text{sb}_2\text{te}_3/\text{bi}_2\text{te}_3$ heterojunctions. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 95, p. 205422, May 2017. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.205422>.
- ARYASETIWAN, F.; GUNNARSSON, O. The GW method. IOP Publishing, v. 61, n. 3, p. 237–312, mar 1998. Available at: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/61/3/002>.
- ARYASETIWAN, F.; GUNNARSSON, O. Thegwmethode. **Reports on Progress in Physics**, IOP Publishing, v. 61, n. 3, p. 237–312, mar. 1998. ISSN 1361-6633. Available at: <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/61/3/002>.
- ASHCROFT, N.; MERMIN, N. **Solid State Physics**. Holt, Rinehart and Winston, 1976. (HRW International Editions). ISBN 9780030839931. Available at: <https://books.google.com.br/books?id=1C9HAQAIAAJ>.
- AULBUR, W. G.; JÖNSSON, L.; WILKINS, J. W. Quasiparticle calculations in solids. In: EHRENREICH, H.; SPAEPEN, F. (Ed.). Academic Press, 2000, (Solid State Physics, v. 54). p. 1–218. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0081194708602489>.
- AUSTIN, I. G. The optical properties of bismuth telluride. IOP Publishing, v. 72, n. 4, p. 545–552, oct 1958. Available at: <https://doi.org/10.1088/0370-1328/72/4/309>.
- AVILA, J. C.; SCHULZ-BALDES, H.; VILLEGAS-BLAS, C. Topological invariants of edge states for periodic two-dimensional models. **Mathematical Physics, Analysis and Geometry**, v. 16, n. 2, p. 137–170, Jun 2013. ISSN 1572-9656. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11040-012-9123-9>.
- BAHRAMY, M. S.; KING, P. D. C.; TORRE, A. de la; CHANG, J.; SHI, M.; PATTHEY, L.; BALAKRISHNAN, G.; HOFMANN, P.; ARITA, R.; NAGAOSA, N.; BAUMBERGER, F. Emergent quantum confinement at topological insulator surfaces. **Nature Communications**, v. 3, n. 1, p. 1159, Oct 2012. ISSN 2041-1723. Available at: <https://doi.org/10.1038/ncomms2162>.
- BARMAN, C. K.; ALAM, A. Topological phase transition in the ternary half-heusler alloy zrirbi. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 97, p. 075302, Feb 2018. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.075302>.
- BARTH, U. von; HEDIN, L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. IOP Publishing, v. 5, n. 13, p. 1629–1642, jul 1972. Available at: <https://doi.org/10.1088/0022-3719/5/13/012>.
- BECKE, A. D. A new mixing of hartree–fock and local density-functional theories. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, 1993. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.464304>.
- BERNEVIG, B. A.; HUGHES, T. L.; ZHANG, S.-C. Quantum spin hall effect and topological phase transition in hgte quantum wells. **Science**, v. 314, n. 5806, p. 1757–1761, 2006.

- BERNEVIG, B. A.; ZHANG, S.-C. Quantum spin hall effect. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 96, p. 106802, Mar 2006. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.106802>.
- BIANCO, E.; BUTLER, S.; JIANG, S.; RESTREPO, O. D.; WINDL, W.; GOLDBERGER, J. E. Stability and exfoliation of germanane: A germanium graphane analogue. **ACS Nano**, v. 7, n. 5, p. 4414–4421, pMID: 23506286, 2013. Available at: <https://doi.org/10.1021/nn4009406>.
- BLACK, J.; CONWELL, E.; SEIGLE, L.; SPENCER, C. Electrical and optical properties of some m2vbn3vib semiconductors. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 2, n. 3, p. 240–251, 1957. ISSN 0022-3697. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369757900902>.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19273892002>.
- CAO, G.; LIU, H.; LIANG, J.; CHENG, L.; FAN, D.; ZHANG, Z. Rhombohedral Sb₂Se₃ as an intrinsic topological insulator due to strong van der waals interlayer coupling. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 97, p. 075147, Feb 2018. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.075147>.
- CHEGE, S.; NING'I, P.; SIFUNA, J.; AMOLO, G. O. Origin of band inversion in topological bi₂se₃. **AIP Advances**, v. 10, n. 9, p. 095018, 2020. Available at: <https://doi.org/10.1063/5.0022525>.
- CHEGE, S.; NING'I, P.; SIFUNA, J.; AMOLO, G. O. Origin of band inversion in topological Bi₂Se₃. **AIP Advances**, v. 10, n. 9, p. 095018, 09 2020. ISSN 2158-3226. Available at: <https://doi.org/10.1063/5.0022525>.
- CHEN, Y. L.; ANALYTIS, J. G.; CHU, J.-H.; LIU, Z. K.; MO, S.-K.; QI, X. L.; ZHANG, H. J.; LU, D. H.; DAI, X.; FANG, Z.; ZHANG, S. C.; FISHER, I. R.; HUSSAIN, Z.; SHEN, Z.-X. Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, bi₂te₃. **Science**, v. 325, n. 5937, p. 178–181, 2009.
- CHEN, Y. L.; CHU, J.-H.; ANALYTIS, J. G.; LIU, Z. K.; IGARASHI, K.; KUO, H.-H.; QI, X. L.; MO, S. K.; MOORE, R. G.; LU, D. H.; HASHIMOTO, M.; SASAGAWA, T.; ZHANG, S. C.; FISHER, I. R.; HUSSAIN, Z.; SHEN, Z. X. Massive dirac fermion on the surface of a magnetically doped topological insulator. **Science**, v. 329, n. 5992, p. 659–662, 2010. Available at: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1189924>.
- CHENG, L.; LIU, H. J.; ZHANG, J.; WEI, J.; LIANG, J. H.; SHI, J.; TANG, X. F. Effects of van der waals interactions and quasiparticle corrections on the electronic and transport properties of bi₂te₃. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 90, p. 085118, Aug 2014. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.085118>.
- CONDON, E. U. The theory of complex spectra. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 36, p. 1121–1133, Oct 1930. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.36.1121>.

- CROWLEY, J. M.; TAHIR-KHELI, J.; GODDARD, W. A. Resolution of the band gap prediction problem for materials design. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 7, n. 7, p. 1198–1203, pMID: 26944092, 2016. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b02870>.
- DENG, J.; XIA, B.; MA, X.; CHEN, H.; SHAN, H.; ZHAI, X.; LI, B.; ZHAO, A.; XU, Y.; DUAN, W.; ZHANG, S.-C.; WANG, B.; HOU, J. G. Epitaxial growth of ultraflat stanene with topological band inversion. **Nature Materials**, v. 17, n. 12, p. 1081–1086, Dec 2018. ISSN 1476-4660. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0203-5>.
- DRUMMOND, N. D.; ZÓLYOMI, V.; FAL'KO, V. I. Electrically tunable band gap in silicene. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 85, p. 075423, Feb 2012. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.075423>.
- DUBROKA, A.; CAHA, O.; cEK, M. Hron; s, P. Fri; ORLITA, M.; HOLÝ, V.; STEINER, H.; BAUER, G.; SPRINGHOLZ, G.; cEK, J. Humlí. Interband absorption edge in the topological insulators $\text{bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 96, p. 235202, Dec 2017. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.235202>.
- ENGEL, E.; DREIZLER, R. **Density Functional Theory: An Advanced Course**. [*S.l.: s.n.*], 2010. ISBN 978-3-642-14089-1.
- FEENSTRA, R. M.; SRIVASTAVA, N.; GAO, Q.; WIDOM, M.; DIACONESCU, B.; OHTA, T.; KELLOGG, G. L.; ROBINSON, J. T.; VLASSIOUK, I. V. Low-energy electron reflectivity from graphene. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 87, p. 041406, Jan 2013. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.041406>.
- FENG, W.; WEN, J.; ZHOU, J.; XIAO, D.; YAO, Y. First-principles calculation of z_2 topological invariants within the fp-lapw formalism. **Computer Physics Communications**, v. 183, n. 9, p. 1849–1859, 2012. ISSN 0010-4655. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465512001312>.
- FENG, W.; XIAO, D.; DING, J.; YAO, Y. Three-dimensional topological insulators in I–III– vi_2 and II–IV– v_2 chalcopyrite semiconductors. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 106, p. 016402, Jan 2011. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.016402>.
- FERREIRA, L. G.; MARQUES, M.; TELES, L. K. Slater half-occupation technique revisited: the lda-1/2 and gga-1/2 approaches for atomic ionization energies and band gaps in semiconductors. **AIP Advances**, v. 1, n. 3, p. 032119, 2011. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.3624562>.
- FÖRSTER, A.; BRUNEVAL, F. Why does the gw approximation give accurate quasiparticle energies? the cancellation of vertex corrections quantified. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, American Chemical Society, p. 12526–12534, Dec 2024. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.4c03126>.
- FÖRSTER, T.; KRÜGER, P.; ROHLFING, M. Ab initio studies of adatom- and vacancy-induced band bending in bi_2se_3 . **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 91, p. 035313, Jan 2015. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.035313>.

- FU, L.; KANE, C. L. Time reversal polarization and a Z_2 adiabatic spin pump. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 74, p. 195312, Nov 2006. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.195312>.
- FU, L.; KANE, C. L. Topological insulators with inversion symmetry. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 76, p. 045302, Jul 2007. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.045302>.
- FU, L.; KANE, C. L.; MELE, E. J. Topological insulators in three dimensions. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 98, p. 106803, Mar 2007. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.106803>.
- FUKUI, T.; FUJIWARA, T.; HATSUGAI, Y. Topological meaning of z_2 numbers in time reversal invariant systems. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 77, n. 12, p. 123705, 2008. Available at: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.77.123705>.
- FUKUI, T.; HATSUGAI, Y. Quantum spin hall effect in three dimensional materials: Lattice computation of z_2 topological invariants and its application to bi and sb. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 76, n. 5, p. 053702, 2007. Available at: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.76.053702>.
- GREANYA, V. A.; TONJES, W. C.; LIU, R.; OLSON, C. G.; CHUNG, D.-Y.; KANATZIDIS, M. G. Determination of the valence band dispersions for Bi_2Se_3 using angle resolved photoemission. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 11, p. 6658–6661, 12 2002. ISSN 0021-8979. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.1517748>.
- GREENAWAY, D.; HARBEKE, G. Band structure of bismuth telluride, bismuth selenide and their respective alloys. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 26, n. 10, p. 1585–1604, 1965. ISSN 0022-3697. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369765900922>.
- GUILHON, I.; MARQUES, M.; TELES, L. K.; BECHSTEDT, F. Optical absorbance and band-gap engineering of $(\text{BN})_{1-x}(\text{C}_2)_x$ two-dimensional alloys: Phase separation and composition fluctuation effects. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 95, p. 035407, Jan 2017. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.035407>.
- HALDANE, F. D. M. Model for a quantum hall effect without landau levels: Condensed-matter realization of the "parity anomaly". **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 61, p. 2015–2018, Oct 1988. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.61.2015>.
- HAMMER, B.; HANSEN, L. B.; NØRSKOV, J. K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdew-burke-ernzerhof functionals. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 59, p. 7413–7421, Mar 1999. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.7413>.
- HARTREE, D. R. The calculation of atomic structures. **Reports on Progress in Physics**, IOP Publishing, v. 11, n. 1, p. 113–143, jan 1947. Available at: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/11/1/305>.

- HEDIN, L. New method for calculating the one-particle green's function with application to the electron-gas problem. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 139, p. A796–A823, Aug 1965. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.139.A796>.
- HEREMANS, J. P.; CAVA, R. J.; SAMARTH, N. Tetradymites as thermoelectrics and topological insulators. **Nature Reviews Materials**, v. 2, n. 10, p. 17049, Sep 2017. ISSN 2058-8437. Available at: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.49>.
- HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.1564060>.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- HOR, Y. S.; RICHARDELLA, A.; ROUSHAN, P.; XIA, Y.; CHECKELSKY, J. G.; YAZDANI, A.; HASAN, M. Z.; ONG, N. P.; CAVA, R. J. *p*-type Bi_2Se_3 for topological insulator and low-temperature thermoelectric applications. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 79, p. 195208, May 2009. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.195208>.
- HSIEH, D.; QIAN, D.; WRAY, L.; XIA, Y.; HOR, Y. S.; CAVA, R. J.; HASAN, M. Z. A topological dirac insulator in a quantum spin hall phase. **Nature**, v. 452, n. 7190, p. 970–974, Apr 2008. ISSN 1476-4687. Available at: <https://doi.org/10.1038/nature06843>.
- HÜSER, F.; OLSEN, T.; THYGESEN, K. S. Quasiparticle gw calculations for solids, molecules, and two-dimensional materials. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 87, p. 235132, Jun 2013. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.235132>.
- HYDE, G.; BEALE, H.; SPAIN, I.; WOOLLAM, J. Electronic properties of Bi_2Se_3 crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 35, n. 12, p. 1719–1728, 1974. ISSN 0022-3697. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369774801861>.
- JANAK, J. F. Proof that $\frac{\partial \epsilon}{\partial n_i} = \epsilon$ in density-functional theory. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 18, p. 7165–7168, Dec 1978. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.18.7165>.
- JARAMILLO, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Local hybrid functionals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 3, p. 1068–1073, 2003. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.1528936>.
- JONES, R. O.; GUNNARSSON, O. The density functional formalism, its applications and prospects. **Rev. Mod. Phys.**, American Physical Society, v. 61, p. 689–746, Jul 1989. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.61.689>.
- KANE, C. Chapter 1 - topological band theory and the 2 invariant. In: FRANZ, M.; MOLENKAMP, L. (Ed.). **Topological Insulators**. Elsevier, 2013, (Contemporary Concepts of Condensed Matter Science, v. 6). p. 3–34. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444633149000019>.

- KANE, C. L.; MELE, E. J. Quantum spin hall effect in graphene. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 95, p. 226801, Nov 2005. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.226801>.
- KANE, C. L.; MELE, E. J. Z_2 topological order and the quantum spin hall effect. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 95, p. 146802, Sep 2005. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.146802>.
- KIM, D.; LIU, F. Topological alloy engineering and locally linearized gap dependence on concentration. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 106, p. 085105, Aug 2022. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.106.085105>.
- KIOUPAKIS, E.; TIAGO, M. L.; LOUIE, S. G. Quasiparticle electronic structure of bismuth telluride in the *gw* approximation. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 82, p. 245203, Dec 2010. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.245203>.
- KITTEL, C. **Quantum theory of solids**. New York: Wiley, 1963.
- KLITZING, K. v.; DORDA, G.; PEPPER, M. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 45, p. 494–497, Aug 1980. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.494>.
- KOWALCZYK, P.; HIPPERT, F.; BERNIER, N.; MOCUTA, C.; SABBIONE, C.; BATISTA-PESSOA, W.; NOÉ, P. Impact of stoichiometry on the structure of van der waals layered gete/sb2te3 superlattices used in interfacial phase-change memory (ipcm) devices. **Small**, v. 14, n. 24, p. 1704514, 2018. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/smll.201704514>.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 54, p. 11169–11186, Oct 1996. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 59, p. 1758–1775, Jan 1999. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
- KÖNIG, M.; BUHMANN, H.; MOLENKAMP, L. W.; HUGHES, T.; LIU, C.-X.; QI, X.-L.; ZHANG, S.-C. The quantum spin hall effect: Theory and experiment. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 77, n. 3, p. 031007, 2008. Available at: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.77.031007>.
- KÖNIG, M.; WIEDMANN, S.; BRÜNE, C.; ROTH, A.; BUHMANN, H.; MOLENKAMP, L. W.; QI, X.-L.; ZHANG, S.-C. Quantum spin hall insulator state in hgte quantum wells. **Science**, v. 318, n. 5851, p. 766–770, 2007.
- LARSON, P. Effects of uniaxial and hydrostatic pressure on the valence band maximum in sb₂te₃: An electronic structure study. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 74, p. 205113, Nov 2006. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.205113>.

- LAWAL, A.; SHAARI, A.; AHMED, R.; JARKONI, N. Sb₂Te₃ crystal a potential absorber material for broadband photodetector: A first-principles study. **Results in Physics**, v. 7, p. 2302–2310, 2017. ISSN 2211-3797. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211379717301912>.
- LEITE, J. R.; FERREIRA, L. G. Effects of the coulomb correlation on the calculated results for atoms with and without spin polarization. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 3, p. 1224–1230, Apr 1971. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.3.1224>.
- LI, H.; SUN, K. Pfaffian formalism for higher-order topological insulators. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 124, p. 036401, Jan 2020. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.124.036401>.
- LI, W.; WEI, X.-Y.; ZHU, J.-X.; TING, C. S.; CHEN, Y. Pressure-induced topological quantum phase transition in Sb₂Se₃. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 89, p. 035101, Jan 2014. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.035101>.
- LIN, S.-Y.; CHEN, M.; YANG, X.-B.; ZHAO, Y.-J.; WU, S.-C.; FELSER, C.; YAN, B. Theoretical search for half-Heusler topological insulators. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 91, p. 094107, Mar 2015. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.094107>.
- LIU, J.; VANDERBILT, D. Topological phase transitions in (Bi_{1-x}In_x)₂Se₃ and (Bi_{1-x}Sb_x)₂Se₃. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 88, p. 224202, Dec 2013. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.224202>.
- LIU, J.; VANDERBILT, D. Spin-orbit spillage as a measure of band inversion in insulators. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 90, p. 125133, Sep 2014. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.125133>.
- LIU, W.; PENG, X.; TANG, C.; SUN, L.; ZHANG, K.; ZHONG, J. Anisotropic interactions and strain-induced topological phase transition in Sb₂Se₃ and Bi₂Se₃. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 84, p. 245105, Dec 2011. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.245105>.
- LIU, W.; PENG, X.; WEI, X.; YANG, H.; STOCKS, G. M.; ZHONG, J. Surface and substrate induced effects on thin films of the topological insulators Bi₂Se₃ and Bi₂Te₃. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 87, p. 205315, May 2013. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.205315>.
- LIU, Y.; CHONG, C.; CHEN, W.; HUANG, J.-A.; CHENG, C.; TSUEI, K.; LI, Z.; QIU, H.; MARCHENKOV, V. V. Growth and characterization of MBE-grown (Bi_{1-x}Sb_x)₂Se₃ topological insulator. **Japanese Journal of Applied Physics**, The Japan Society of Applied Physics, v. 56, n. 7, p. 070311, Jun 2017. Available at: <https://dx.doi.org/10.7567/JJAP.56.070311>.
- LIU, Z. K.; YANG, L. X.; WU, S.-C.; SHEKHAR, C.; JIANG, J.; YANG, H. F.; ZHANG, Y.; MO, S.-K.; HUSSAIN, Z.; YAN, B.; FELSER, C.; CHEN, Y. L. Observation of unusual topological surface states in half-Heusler compounds InPtBi (In=Lu, Y). **Nature Communications**, v. 7, n. 1, p. 12924, Sep 2016. ISSN 2041-1723. Available at: <https://doi.org/10.1038/ncomms12924>.

- LUSAKOWSKI, A.; BOGUSŁAWSKI, P.; STORY, T. Alloy broadening of the transition to the nontrivial topological phase of $\text{pb}_{1-x}\text{sn}_x\text{Te}$. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 98, p. 125203, Sep 2018. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.125203>.
- LÖWDIN, P.-O. Correlation problem in many-electron quantum mechanics i. review of different approaches and discussion of some current ideas. *In*: _____. **Advances in Chemical Physics**. John Wiley Sons, Ltd, 1958. p. 207–322. ISBN 9780470143483. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470143483.ch7>.
- MARTIN, R. M. **Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2004.
- MARTINEZ, G.; PIOT, B. A.; HAKL, M.; POTEMSKI, M.; HOR, Y. S.; MATERNA, A.; STRZELECKA, S. G.; HRUBAN, A.; CAHA, O.; NOVÁK, J.; DUBROKA, A.; DRAŠAR, Č.; ORLITA, M. Determination of the energy band gap of bi_2se_3 . **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 6891, Jul 2017. ISSN 2045-2322. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07211-x>.
- MATETSKIY, A. V.; MARAROV, V. V.; KIBIREV, I. A.; ZOTOV, A. V.; SARANIN, A. A. Trivial band topology of ultra-thin rhombohedral sb_2se_3 grown on bi_2se_3 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 32, n. 16, p. 165001, jan 2020. Available at: <https://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/ab680c>.
- MATTHES, L.; KÜFNER, S.; FURTHMÜLLER, J.; BECHSTEDT, F. Quantization and topological states in the spin hall conductivity of low-dimensional systems: An ab initio study. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 93, p. 121106, Mar 2016. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.121106>.
- MATUSALEM, F.; MARQUES, M.; TELES, L. K.; MATTHES, L.; FURTHMÜLLER, J.; BECHSTEDT, F. Quantization of spin hall conductivity in two-dimensional topological insulators versus symmetry and spin-orbit interaction. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 100, p. 245430, Dec 2019. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.245430>.
- MISHRA, S. K.; SATPATHY, S.; JEPSEN, O. Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 9, n. 2, p. 461–470, jan 1997. Available at: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/2/014>.
- MISHRA, S. K.; SATPATHY, S.; JEPSEN, O. Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide. IOP Publishing, v. 9, n. 2, p. 461–470, jan 1997. Available at: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/2/014>.
- MIYATA, A.; YANG, Z.; SURRENTE, A.; DRACHENKO, O.; MAUDE, D. K.; PORTUGALL, O.; DUFFY, L. B.; HESJEDAL, T.; PLOCHOCKA, P.; NICHOLAS, R. J. Ultrahigh magnetic field spectroscopy reveals the band structure of the three-dimensional topological insulator bi_2se_3 . **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 96, p. 121111, Sep 2017. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.121111>.

MOORE, J. E.; BALENTS, L. Topological invariants of time-reversal-invariant band structures. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 75, p. 121306, Mar 2007. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.121306>.

NAKAJIMA, S. The crystal structure of Bi_2Te_3 . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 24, n. 3, p. 479–485, 1963. ISSN 0022-3697. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369763902075>.

NECHAEV, I. A.; AGUILERA, I.; RENZI, V. D.; BONA, A. di; RIZZINI, A. L.; MIO, A. M.; NICOTRA, G.; POLITANO, A.; SCALESE, S.; ALIEV, Z. S.; BABANLY, M. B.; FRIEDRICH, C.; BLÜGEL, S.; CHULKOV, E. V. Quasiparticle spectrum and plasmonic excitations in the topological insulator Bi_2Te_3 . **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 91, p. 245123, Jun 2015. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.245123>.

NECHAEV, I. A.; CHULKOV, E. V. Quasiparticle band gap in the topological insulator Bi_2Te_3 . **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 88, p. 165135, Oct 2013. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.165135>.

NECHAEV, I. A.; HATCH, R. C.; BIANCHI, M.; GUAN, D.; FRIEDRICH, C.; AGUILERA, I.; MI, J. L.; IVERSEN, B. B.; BLÜGEL, S.; HOFMANN, P.; CHULKOV, E. V. Evidence for a direct band gap in the topological insulator Bi_2Se_3 from theory and experiment. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 87, p. 121111, Mar 2013. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.121111>.

NIU, C.; DAI, Y.; ZHU, Y.; MA, Y.; YU, L.; HAN, S.; HUANG, B. Realization of tunable dirac cone and insulating bulk states in topological insulators $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. **Scientific Reports**, v. 2, n. 1, p. 976, Dec 2012. ISSN 2045-2322. Available at: <https://doi.org/10.1038/srep00976>.

NOURBAKHS, Z. Three dimensional topological insulators of LuPtBiSb_{1-x} alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 549, p. 51–56, 2013. ISSN 0925-8388. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838812015733>.

ORLITA, M.; PIOT, B. A.; MARTINEZ, G.; KUMAR, N. K. S.; FAUGERAS, C.; POTESKI, M.; MICHEL, C.; HANKIEWICZ, E. M.; BRAUNER, T.; SAR, i. c. v. Dra; SCHREYECK, S.; GRAUER, S.; BRUNNER, K.; GOULD, C.; BRÜNE, C.; MOLENKAMP, L. W. Magneto-optics of massive dirac fermions in bulk Bi_2Se_3 . **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 114, p. 186401, May 2015. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.114.186401>.

ORTMANN, F.; ROCHE, S.; VALENZUELA, S. **Topological Insulators: Fundamentals and Perspectives**. [S.l.: s.n.], 2015. 1-407 p. ISBN 9783527337026.

PAN, Y.; WU, D.; ANGEVAARE, J. R.; LUIGJES, H.; FRANTZESKAKIS, E.; JONG, N. de; HEUMEN, E. van; BAY, T. V.; ZWARTSENBURG, B.; HUANG, Y. K.; SNELDER, M.; BRINKMAN, A.; GOLDEN, M. S.; VISSER, A. de. Low carrier concentration crystals of the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_3$: a magnetotransport study. **New Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 16, n. 12, p. 123035, dec 2014. Available at: <https://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/16/12/123035>.

- PARK, S.; RYU, B. Hybrid-density functional theory study on the band structures of tetradymite-bi₂te₃, sb₂te₃, bi₂se₃, and sb₂se₃ thermoelectric materials. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 69, n. 11, p. 1683–1687, Dec 2016. ISSN 1976-8524. Available at: <https://doi.org/10.3938/jkps.69.1683>.
- PARR, R. G. **Density Functional Theory of Atoms and Molecules**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1980. 5–15 p. ISBN 978-94-009-9027-2.
- PELA, R. R.; MARQUES, M.; TELES, L. K. Comparing LDA-1/2, HSE03, HSE06 and G0w0 approaches for band gap calculations of alloys. IOP Publishing, v. 27, n. 50, p. 505502, nov 2015. Available at: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/50/505502>.
- PENG, H.; DANG, W.; CAO, J.; CHEN, Y.; WU, D.; ZHENG, W.; LI, H.; SHEN, Z.-X.; LIU, Z. Topological insulator nanostructures for near-infrared transparent flexible electrodes. **Nature Chemistry**, v. 4, n. 4, p. 281–286, Apr 2012. ISSN 1755-4349. Available at: <https://doi.org/10.1038/nchem.1277>.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 105, n. 22, p. 9982–9985, 1996. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.472933>.
- PETTES, M. T.; MAASSEN, J.; JO, I.; LUNDSTROM, M. S.; SHI, L. Effects of surface band bending and scattering on thermoelectric transport in suspended bismuth telluride nanoplates. **Nano Letters**, v. 13, n. 11, p. 5316–5322, pMID: 24164564, 2013. Available at: <https://doi.org/10.1021/nl402828s>.
- POST, K. W.; LEE, Y. S.; CHAPLER, B. C.; SCHAFGANS, A. A.; NOVAK, M.; TASKIN, A. A.; SEGAWA, K.; GOLDFLAM, M. D.; STINSON, H. T.; ANDO, Y.; BASOV, D. N. Infrared probe of the bulk insulating response in Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y topological insulator alloys. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 91, p. 165202, Apr 2015. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.165202>.
- QI, X.-L.; HUGHES, T. L.; ZHANG, S.-C. Topological field theory of time-reversal invariant insulators. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 78, p. 195424, Nov 2008. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.195424>.
- REINING, L. The gw approximation: content, successes and limitations. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 8, n. 3, p. e1344, 2018. Available at: <https://wires.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wcms.1344>.
- REINING, L. The gw approximation: content, successes and limitations. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 8, n. 3, p. e1344, 2018. Available at: <https://wires.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wcms.1344>.
- REN, Z.; TASKIN, A. A.; SASAKI, S.; SEGAWA, K.; ANDO, Y. Large bulk resistivity and surface quantum oscillations in the topological insulator bi₂te₂Se. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 82, p. 241306, Dec 2010. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.241306>.

- ROY, R. Z_2 classification of quantum spin hall systems: An approach using time-reversal invariance. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 79, p. 195321, May 2009. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.195321>.
- SATAKE, Y.; SHIOGAI, J.; TAKANE, D.; YAMADA, K.; FUJIWARA, K.; SOUMA, S.; SATO, T.; TAKAHASHI, T.; TSUKAZAKI, A. Fermi-level tuning of the dirac surface state in (bi_{1-x}sb_x)₂se₃ thin films. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 30, n. 8, p. 085501, feb 2018. Available at: <https://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/aaa724>.
- SHIROKURA, T.; FAN, T.; KHANG, N. H. D.; KONDO, T.; HAI, P. N. Efficient spin current source using a half-heusler alloy topological semimetal with back end of line compatibility. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 2426, Feb 2022. ISSN 2045-2322. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-06325-1>.
- SLATER, J. C. The theory of complex spectra. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 34, p. 1293–1322, Nov 1929. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.34.1293>.
- SOLUYANOV, A. A.; VANDERBILT, D. Computing topological invariants without inversion symmetry. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 83, p. 235401, Jun 2011. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.235401>.
- TAGHIZADE, N.; RASHEDI, G.; NOURBAKHS, Z.; FARAHI, M. Three dimensional topological insulators of cuxau_{1-x}nte₂ alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 593, p. 235–241, 2014. ISSN 0925-8388. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838814000954>.
- TANG, J.; CHANG, L.-T.; KOU, X.; MURATA, K.; CHOI, E. S.; LANG, M.; FAN, Y.; JIANG, Y.; MONTAZERI, M.; JIANG, W.; WANG, Y.; HE, L.; WANG, K. L. Electrical detection of spin-polarized surface states conduction in (bi_{0.53}sb_{0.47})₂te₃ topological insulator. **Nano Letters**, American Chemical Society, v. 14, n. 9, p. 5423–5429, Sep 2014. ISSN 1530-6984. Available at: <https://doi.org/10.1021/nl5026198>.
- TANG, P.; CHEN, P.; CAO, W.; HUANG, H.; CAHANGIROV, S.; XIAN, L.; XU, Y.; ZHANG, S.-C.; DUAN, W.; RUBIO, A. Stable two-dimensional dumbbell stanene: A quantum spin hall insulator. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 90, p. 121408, Sep 2014. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.121408>.
- TEO, J. C. Y.; FU, L.; KANE, C. L. Surface states and topological invariants in three-dimensional topological insulators: Application to bi_{1-x}sb_x. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 78, p. 045426, Jul 2008. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.045426>.
- THOMAS, G. A.; RAPKINE, D. H.; DOVER, R. B. V.; MATTHEISS, L. F.; SUNDER, W. A.; SCHNEEMEYER, L. F.; WASZCZAK, J. V. Large electronic-density increase on cooling a layered metal: Doped bi₂te₃. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 46, p. 1553–1556, Jul 1992. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.1553>.

THOULESS, D. J.; KOHMOTO, M.; NIGHTINGALE, M. P.; NIJS, M. den. Quantized hall conductance in a two-dimensional periodic potential. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 49, p. 405–408, Aug 1982. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.49.405>.

VADAPOO, R.; KRISHNAN, S.; YILMAZ, H.; MARIN, C. Electronic structure of antimony selenide (sb₂se₃) from gw calculations. **physica status solidi (b)**, v. 248, n. 3, p. 700–705, 2011. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.201046225>.

VANDERBILT, D. **Berry Phases in Electronic Structure Theory: Electric Polarization, Orbital Magnetization and Topological Insulators**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2018.

VIDAL, J.; ZHANG, X.; YU, L.; LUO, J.-W.; ZUNGER, A. False-positive and false-negative assignments of topological insulators in density functional theory and hybrids. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 84, p. 041109, Jul 2011. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.041109>.

VIEIRA, E. M. F.; PIRES, A. L.; SILVA, J. P. B.; MAGALHÃES, V. H.; GRILO, J.; BRITO, F. P.; SILVA, M. F.; PEREIRA, A. M.; GONCALVES, L. M. High-performance -thermoelectric device based on bi₂te₃/sb₂te₃ p–n junctions. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 42, p. 38946–38954, pMID: 31560510, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b13254>.

VOGT, P.; PADOVA, P. D.; QUARESIMA, C.; AVILA, J.; FRANTZESKAKIS, E.; ASENSIO, M. C.; RESTA, A.; EALET, B.; LAY, G. L. Silicene: Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 108, p. 155501, Apr 2012. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.155501>.

WANG, Z.; QI, X.-L.; ZHANG, S.-C. Equivalent topological invariants of topological insulators. **New Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 12, n. 6, p. 065007, jun 2010. Available at: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/6/065007>.

WIGNER, E. On the interaction of electrons in metals. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 46, p. 1002–1011, Dec 1934. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.46.1002>.

WYCKOFF, R. W. G. **Crystal Structures**. [S.l.]: Interscience Publ, 1964.

XIA, Y.; QIAN, D.; HSIEH, D.; WRAY, L.; PAL, A.; LIN, H.; BANSIL, A.; GRAUER, D.; HOR, Y. S.; CAVA, R. J.; HASAN, M. Z. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single dirac cone on the surface. **Nature Physics**, v. 5, n. 6, p. 398–402, Jun 2009. ISSN 1745-2481. Available at: <https://doi.org/10.1038/nphys1274>.

XU, Y.; YAN, B.; ZHANG, H.-J.; WANG, J.; XU, G.; TANG, P.; DUAN, W.; ZHANG, S.-C. Large-gap quantum spin hall insulators in tin films. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 111, p. 136804, Sep 2013. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.111.136804>.

YANG, K.; SETYAWAN, W.; WANG, S.; NARDELLI, M. B.; CURTAROLO, S. A search model for topological insulators with high-throughput robustness descriptors. **Nature Materials**, v. 11, n. 7, p. 614–619, Jul 2012. ISSN 1476-4660. Available at: <https://doi.org/10.1038/nmat3332>.

YAZYEV, O. V.; KIOUPAKIS, E.; MOORE, J. E.; LOUIE, S. G. Quasiparticle effects in the bulk and surface-state bands of Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 topological insulators. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 85, p. 161101, Apr 2012. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.161101>.

YU, R.; QI, X. L.; BERNEVIG, A.; FANG, Z.; DAI, X. Equivalent expression of F_2 topological invariant for band insulators using the non-abelian berry connection. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 84, p. 075119, Aug 2011. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.075119>.

ZEMANN, J. Crystal structures, 2nd edition. vol. 1 by r. w. g. wyckoff. **Acta Crystallographica**, v. 18, n. 1, p. 139–139, 1965. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1107/S0365110X65000361>.

ZHANG, C.-L.; LIANG, T.; OGAWA, N.; KANEKO, Y.; KRIENER, M.; NAKAJIMA, T.; TAGUCHI, Y.; TOKURA, Y. Highly tunable topological system based on pbte-snte binary alloy. **Phys. Rev. Mater.**, American Physical Society, v. 4, p. 091201, Sep 2020. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.4.091201>.

ZHANG, H.; LIU, C.-X.; QI, X.-L.; DAI, X.; FANG, Z.; ZHANG, S.-C. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single dirac cone on the surface. **Nature Physics**, v. 5, n. 6, p. 438–442, Jun 2009. ISSN 1745-2481. Available at: <https://doi.org/10.1038/nphys1270>.

ZHANG, H.; ZHANG, S.-C. Topological insulators from the perspective of first-principles calculations. **physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters**, v. 7, n. 1-2, p. 72–81, 2013. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssr.201206414>.

ZHANG, H.-J.; LIU, C.-X.; QI, X.-L.; DENG, X.-Y.; DAI, X.; ZHANG, S.-C.; FANG, Z. Electronic structures and surface states of the topological insulator $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 80, p. 085307, Aug 2009. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.085307>.

ZHANG, J.; CHANG, C.-Z.; ZHANG, Z.; WEN, J.; FENG, X.; LI, K.; LIU, M.; HE, K.; WANG, L.; CHEN, X.; XUE, Q.-K.; MA, X.; WANG, Y. Band structure engineering in $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ternary topological insulators. **Nature Communications**, v. 2, n. 1, p. 574, Dec 2011. ISSN 2041-1723. Available at: <https://doi.org/10.1038/ncomms1588>.

ZHANG, Q.; CHENG, Y.; SCHWINGENSCHLÖGL, U. Series of topological phase transitions in Te_2 under strain. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 88, p. 155317, Oct 2013. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.155317>.

Apêndice A - Análise do caráter orbital para a aplicação do método DFT-1/2 em Isolantes Topológicos

A.1 Sistema do tipo A_2B_3

O objetivo desse apêndice é fornecer uma descrição bastante detalhada de como proceder para realizar uma correta aplicação do método DFT-1/2 para qualquer isolante topológico. O exemplo apresentado considera um sistema de duas espécies atômicas “A” e “B”, mas os princípios são válidos para qualquer sistema.

A primeira tarefa a ser realizada, após o cálculo DFT padrão, é a de analisar a estrutura de bandas com caráter orbital e atômico. No sistema avaliado existe uma região de inversão de caráter próxima ao ponto Γ . Nesse caso ocorrendo entre o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência, formado por dois máximos. Pelas cores dos gráficos da Fig. A.1 é notável que os estados s -A e p -B contribuem de forma majoritária na formação da banda de valência, exceto para a região de inversão. Assim como s -B e p -A na banda de condução.

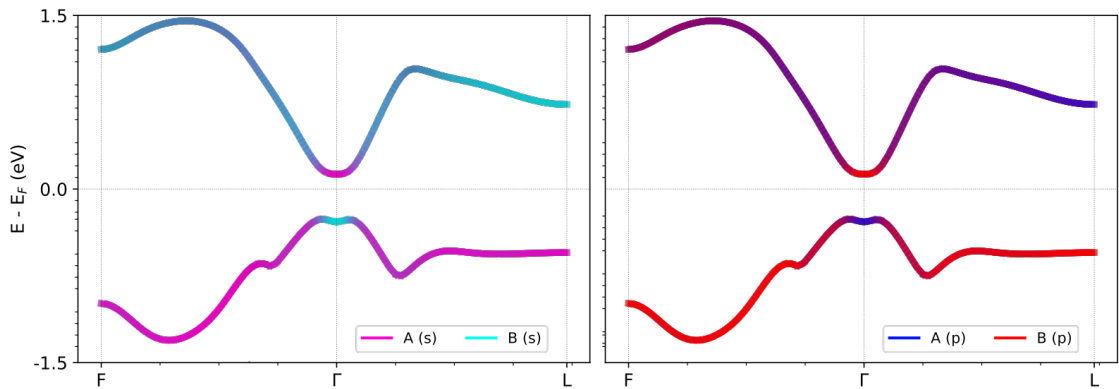


FIGURA A.1 – Estrutura de bandas do sistema A_2B_3 projetada nos orbitais s (esquerda) e p (direita) e seu caráter atômico, contendo apenas a banda de valência e de condução. É notável como o caráter do TBV (ao redor do ponto gama) é diferente do resto da banda de valência, o mesmo vale para o FBC. São esses os pontos que devem ser escolhidos na correção do método DFT-1/2.

Após essas observações da estrutura de bandas obtemos as premissas básicas para aplicação do método. O que precisamos na sequência é de uma análise quantitativa do caráter dessas bandas na região de inversão, em especial no ponto Γ , ou seja, uma descrição mais detalhada, baseada em porcentagens das contribuições das espécies atômicas e orbitais na formação dessas bandas.

Para ajudar nessa tarefa a Tabela A.1 separa, em porcentagens, as contribuições orbitais para cada espécie atômica. Na parte superior referindo-se ao FBC e na parte inferior ao TBV.

TABELA A.1 – O caráter orbital e atômico do sistema fictício A_2B_3 no TBV e FBC em um ponto $k(\Gamma)$, em %. Tabelas desse tipo podem ser geradas pelo programa *c-orbital.py*.

Elemento	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	
A	20	8	1	FBC
B	3	68	0	
	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	
A	0	60	0	TBV
B	16	20	4	

No exemplo da Tabela A.1 os resultados reforçam o que foi notado na estrutura de bandas da Fig. A.1. O estado *p*-B contribui majoritariamente na formação de toda a banda de valência, exceto nesse ponto k onde há a inversão, enquanto o estado *p*-A contribui de forma majoritária na formação de toda a banda de condução, exceto nesse ponto. A proporção que devemos aplicar, portanto, no termo $\text{char}_{x\varphi}[\phi_j(\vec{k})]$ da Eq. 2.75, para obter a correta ocupação, seria de 52% relativo ao estado *p* do elemento A. E de 13% relativo ao estado *s* do elemento B, em ambos casos considerando $A = -1$. Assim, é como se estivéssemos realizando um cálculo de diferenças de contribuições do tipo “(TBV)–(FBC)”. O caráter orbital *d* foi negligenciado, já que são valores muito baixos e não contribuem de maneira efetiva. Fica evidente que é necessário tanto a análise da estrutura de bandas completa do sistema como da visualização detalhada desse caráter orbital da banda de valência (condução) na região de inversão.

Com essas informações basta prosseguir para a correção fracionária, não normalizada, dos potenciais para cada espécie atômica do sistema. Para essa última tarefa recomenda-se o uso do programa *Minushalf* para gerar os arquivos de entrada corretos para o programa atômico, ou mesmo para a criação dos arquivos de entrada para o pacote VASP diretamente.

O próximo passo exige a minimização do valor absoluto do gap (trata-se de um gap na qual se considera o sinal negativo em razão da inversão de caráter) para encontrar o parâmetro CUT ótimo para cada espécie atômica do sistema. Todos esses cálculos devem levar em conta o acoplamento spin-órbita.

Apêndice B - Scripts e pacotes computacionais

B.1 C-orbital.py

O `c-orbital.py` é um *script* criado para facilitar a leitura do caráter orbital e atômico a partir das bandas projetadas do sistema analisando o arquivo de saída produzido pelo VASP denominado PROCAR. Foi desenvolvido para facilitar a aplicação do método do DFT-1/2.

Disponível em: https://github.com/tuliomota1/car_orbital.git

B.2 D-invers.py

O `d-invers.py` é um *script* desenvolvido para avaliar o nível de inversão do caráter das bandas.

Disponível em: <https://github.com/tuliomota1/bandinversao.git>

B.3 *Minushalf*

Minushalf é uma interface de linha de comando (CLI) desenvolvida pelo grupo de materiais semicondutores e nanotecnologia (GMSN) do ITA, que visa automatizar a aplicação do método DFT-1/2. Os comandos disponíveis nesta CLI automatizam tanto o processo inteiro quanto cada uma de suas etapas para que possam ser utilizados para diversas finalidades.

Disponível em: <https://minushalf.readthedocs.io/en/latest/index.html>

B.4 *WaveTrans*

Este programa lê o arquivo binário WAVECAR que é produzido pelo VASP, e ele gera em um arquivo de texto os valores G correspondentes (pontos de rede no espaço recíproco) e seus coeficientes de onda plana associados. A partir desses coeficientes, uma função de onda do espaço real (pseudo-função de onda) pode ser construída da maneira usual. O *WaveTrans* pode ser bastante útil para o cálculo de paridade.

Disponível em: <https://www.andrew.cmu.edu/user/feenstra/wavetrans/>

B.5 *Z2Pack*

Z2Pack é uma ferramenta para calcular invariantes topológicos $\mathbb{Z}_2$. O método é baseado no rastreamento da evolução de funções híbridas de Wannier, o que é equivalente ao cálculo do loop de Wilson.

Disponível em: <https://z2pack.greschd.ch/en/latest/>

Anexo A - Trabalhos publicados

A.1 Artigos completos publicados em periódicos

- Mota, T., Matusalem, F., Marques, M., Teles, L. K., Guilhon, I. DFT-1/2 method applied to 3D topological insulators. **J. Phys.: Condens. Matter** **34(46)**, 465501 (2022). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac8fd2>
- Tulio Mota, Lara K. Teles, Filipe Matusalem, and Ivan Guilhon. Thermodynamic and electronic properties of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ topological insulator alloy. **Physical Review B** **109**, 235150 (2024). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.109.235150>

Anexo B - Participação em congressos e conferências científicas

B.1 Participação em congressos

- Tulio Mota, Ivan Guilhon, Marcelo Marques, Lara K. Teles, Filipe Matusalem. DFT-1/2 method applied to 3D topological insulators: Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 . **Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física (SBF) 2021**. 21-25 de Junho de 2021, em São Paulo, SP, Brasil.
- Mota, T., Matusalem, F., Marques, M., Teles, L. K., Guilhon, I. Quasiparticle energy correction in 3D topological insulators: application of the DFT-1/2 method. **20th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics**. 12-16 de Setembro 2022, em São José dos Campos, SP, Brasil.
- Tulio Mota, Lara K. Teles, Filipe Matusalem, and Ivan Guilhon. $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_3$ alloys with nontrivial topological order from the GQCA statistical approach. **XVIII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica**. 08 a 11 de Outubro de 2023, em Campinas, SP, Brasil.
- Tulio Mota, Lara K. Teles, Filipe Matusalem, and Ivan Guilhon. $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_3$ alloys with nontrivial topological order from DFT-1/2 correction. **XVII Encontro de Física do ITA (XVII EFITA)**. 08 e 12 de Julho de 2024, em São José dos Campos, SP, Brasil.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO			
1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO TD	2. DATA 26 de dezembro de 2024	3. REGISTRO Nº DCTA/ITA/TD-068/2024	4. Nº DE PÁGINAS 137
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Aplicação do método DFT-1/2 em Isolantes Topológicos 3D.			
6. AUTOR(ES): Tulio Mota dos Santos			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: DFT-1/2; DFT; Isolantes Topológicos; Estrutura eletrônica; Invariante Topológico Z2; Correção do gap de energia; Est. de bandas			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Estrutura eletrônica; Isolantes; Espaços topológicos; Teoria de densidade funcional; Semicondutores; Imersões invariantes; Física.			
10. APRESENTAÇÃO: (X) Nacional () Internacional ITA, São José dos Campos. Curso de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física Atômica e Molecular. Orientador: Prof. Dr. Ivan Guilhon Mitoso Rocha. Defesa em 11/12/2024. Publicada em 2024.			
11. RESUMO: Nos últimos anos o surgimento de um novo tipo de material, quebrando o tradicional paradigma de classificação entre isolantes, semicondutores e metais, despertou forte interesse da comunidade científica e industrial. Os chamados isolantes topológicos (IT), caracterizados pela existência de um estado isolante no volume, ao mesmo tempo em que possui estados de superfície condutores se tornaram rapidamente um subcampo importante na pesquisa da Física da matéria condensada. Desde o surgimento desse termo, em 2005, esse conceito de topologia para classificar materiais facilmente se estendeu a outros sistemas como os semimetais topológicos, supercondutores topológicos, isolantes topológicos cristalinos e outras fases topológicas. Ampliando, assim, ainda mais a diversidade de materiais. O impacto desse desenvolvimento científico levou de forma célere a previsão teórica e a comprovação experimental de novos materiais, tanto de sistemas bidimensionais, como tridimensionais. Para esse último subgrupo, logo em 2009, previsões a partir de cálculos de primeiros princípios e técnicas experimentais confirmaram os materiais da família $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$ como isolantes topológicos. Para além disso, os resultados apontaram gaps de energia muito altos para esses sistemas, em torno de $0\{, \}3\text{ eV}$. Projetando, assim, esses materiais como promissores para aplicações em dispositivos eletrônicos mesmo em altas temperaturas. No contexto do estudo teórico desses ITs, o método mais comum para predições de propriedades eletrônicas está baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Entretanto, as predições desse método esbarram em uma problemática que surge das aproximações feitas dentro de seu formalismo. Previsões incorretas para algumas propriedades que dependem da acertada descrição dos estados excitados, podem levar a conclusões completamente erradas sobre a classe topológica desses sistemas, por exemplo. Nesse contexto, propomos nesse trabalho a aplicação do método DFT-1/2 em IT bem conhecidos. Buscando obter uma descrição precisa e confiável das propriedades eletrônicas desses materiais e quando possível estabelecer comparações com resultados experimentais disponíveis e resultantes de outras metodologias teóricas. A correção proporcionada pelo método DFT-1/2 além de proporcionar resultados coerentes com experimentais para muitos semicondutores, possui o mesmo custo computacional de um cálculo DFT padrão, tornando realizável o cálculo mesmo para sistemas bastante complexos. Dessa forma optou-se pela aplicação do método DFT-1/2 em materiais bem conhecidos da família do seleneto de bismuto e baseados no cobre para verificar a eficiência dessa correção em IT famosos. A aplicação do método em uma liga baseada em bismuto, antimônio e selênio também foi realizada para verificar o método de forma mais abrangente em um sistema mais complexo. O uso do método DFT-1/2 nos sistemas da família $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$ e $\text{CuTl}(\text{S,Se})_2$ proporcionou ótimos resultados para o gap de energia, com valores bem próximos dos resultados experimentais. Assim como a dispersão e formato das bandas na estrutura eletrônica de bandas desses sistemas quando comparados com cálculos GW e outras aproximações. A correção do DFT-1/2 na liga $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ também conduziu a resultados excelentes quando comparados com aqueles obtidos experimentalmente, onde a curva calculada para o gap de energia da liga com o DFT-1/2 está dentro da faixa experimental.			
12. GRAU DE SIGILO: (X) OSTENSIVO () RESERVADO () SECRETO			