

Emmanuel Victor Caires Lopes

**Propriedades Eletrônicas e Topológicas de Isolantes  
Topológicos com Defeitos Pontuais**

Uberlândia

2021

Emmanuel Victor Caires Lopes

# **Propriedades Eletrônicas e Topológicas de Isolantes Topológicos com Defeitos Pontuais**

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Tome Mauro Schmidt

Uberlândia

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

L864p  
2021      Lopes, Emmanuel Victor Caires, 1996-  
            Propriedades eletrônicas e topológicas de isolantes topológicos com  
            defeitos pontuais [recurso eletrônico] / Emmanuel Victor Caires Lopes.  
            - 2021.

            Orientador: Tome Mauro Schmidt.  
            Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia.  
            Programa de Pós-Graduação em Física.  
            Modo de acesso: Internet.  
            Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.5049>  
            Inclui bibliografia.  
            Inclui ilustrações.

            1. Física. I. Schmidt, Tome Mauro, 1965-, (Orient.). II. Universidade  
            Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III.  
            Título.

---

CDU: 53

André Carlos Francisco  
Bibliotecário - CRB-6/3408



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física  
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 213 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902  
 Telefone: (34) 3239-4309 - www.infis.ufu.br - cpgfisica@ufu.br



### ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado				
Data:	Vinte e três de julho de 2021	Hora de início:	14:02	Hora de encerramento:	15:37
Matrícula do Discente:	11922FIS002				
Nome do Discente:	Emmanuel Victor Caires Lopes				
Título do Trabalho:	Propriedades eletrônicas e topológicas de Isolantes Topológicos com defeitos pontuais				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Estrutura eletrônica e simulações computacionais				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	N.A				

Reuniu-se por meio de Vídeo conferencia a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Roberto Hiroki Miwa - INFIS/UFU; Fernando de Brito Mota - UFBA e Tomé Mauro Schmidt - INFIS/UFU orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr. Tomé Mauro Schmidt, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.

Documento assinado eletronicamente por **Fernando de Brito Mota, Usuário Externo**, em



26/07/2021, às 08:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tome Mauro Schmidt, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/07/2021, às 08:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Hiroki Miwa, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/07/2021, às 15:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2927440** e o código CRC **DB954B01**.

# Agradecimentos

À Deus

À minha família, por todo apoio e amor incondicional

Aos meus amigos, por todo aprendizado e motivação

Ao professor Tome Mauro Schmidt, pelos ensinamentos e paciência

Ao Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia

À FAPEMIG pelo apoio financeiro

Ao LNCC-SDumont pelo tempo computacional

# Resumo

Neste trabalho, estudamos os efeitos nas propriedades eletrônicas e topológicas causados por defeitos pontuais em um isolante topológico bidimensional (bismuteno). Esta pesquisa se baseia em cálculos de primeiros princípios utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) com a aproximação do gradiente generalizado (GGA), e a correção de Hubbard em uma das estruturas dopadas. No bismuteno, foi investigado os efeitos causados pela substituição de um átomo de bismuto por: um átomo de estanho (Sn), um átomo de telúrio (Te) e um átomo de vanádio, dopagens tipo p, tipo n e magnética respectivamente, com 5.5% de defeitos em cada sistema. Em todos os cenários, a simetria de inversão foi quebrada, de modo que para calcular os invariantes topológicos utilizou-se os centros de carga de Wannier (WCC). Em todos os sistemas foi verificado que as fases topológicas foram mantidas. Para identificar o comportamento dos estados de borda, construimos uma nanofita com a impureza localizada próximo a uma das bordas. Para os defeitos não-magnéticos (Sn e Te), os estados devido a impureza interagem com os estados metálicos deslocando os pontos de Dirac para valores diferentes de energia em comparação a borda não dopada. A magnetização do V, que é perpendicular ao plano da célula, leva a uma abertura de *gap* nos pontos de Dirac nas duas diferentes estudadas neste trabalho, o V próximo e distante a uma das bordas. Também foi analisado a textura de *spin* dos canais condutores e a componente  $\langle S_z \rangle$  se mostrou dominante em todos os casos, mas com algumas peculiaridades para o V próximo a uma das bordas.

**Palavras-Chave:** Isolantes Topológicos 2D, Defeitos Pontuais, Teoria do Funcional da Densidade, Estrutura Eletrônica.

# Abstract

In this work, we have studied the effects of point defects on the electronic and topological properties of a two-dimensional topological insulator (bismuthene). This research is based on first principles calculations using the Density Functional Theory (DFT) with a Generalized Gradient Approximation (GGA), and the Hubbard correction in one of the doped structure. In bismuthene, we investigated the effects caused by substitution of a single Bismuth atom by: a Tin atom (Sn), a Tellurium atom (Te) and a Vanadium (V) atom, p-type, n-type and magnetic doping respectively, 5.5% of defect for each system. In all scenarios the inversion symmetry was broken, so to calculate the topological invariant it was used Wannier Charge Centers (WCC). For all the systems we verified that topological phase is maintained. To identify the edge states behavior, we construct a nanoribbon with the impurity near to one of the edges. For non-magnetic (Sn and Te) defects, the states from impurities interacts with the metallic states and moves the Dirac point to different energy values in comparasion with the undoped edge. The magnetization of V, which is out-of-plane, leads a band-gap opening at the Dirac cones in two different configuration studied in this work, V near and far away to the edge. We also analyzed the spin texture of conduction channels and the  $\langle S_z \rangle$  component showed to be dominant in all cases, but with some peculiar characteristics when V is near to an edge.

**Keywords:** 2D Topological Insulators, Point Defects, Density Functional Theory, Electronic Structure.

# Lista de Figuras

1.1	Representação dos canais de <i>spins</i> da borda de um isolante topológico em contato com um isolante trivial, que também pode ser o vácuo. Imagem retirada de [1]. . . . .	15
1.2	Representação da cadeia de átomos de silício com a dopagem com um átomo de arsênio, configurando uma dopagem tipo n (à esquerda) e uma dopagem com um átomo de boro, configurando uma dopagem tipo p (à direita). Imagem retirada de [2]. . . . .	16
2.1	Constante de rede para três diferentes valores de $U$ para o óxido de níquel, $U = 0 eV$ (quadrados pretos), $U = 6.2 eV$ (círculos cinzas) e $U = 8.0 eV$ (triângulos pretos). Imagem retirada de [3]. . . . .	27
2.2	Ciclo auto-consistente. Imagem retirada de [4]. . . . .	29
3.1	(a) Superfície da esfera. (b) Superfície do Toro. . . . .	30
3.2	(a) Contém a representação da interface de um isolante topológico 2D com o vácuo (isolante trivial) e os canais <i>spin</i> -polarizados se propagando em direção contrária, (b) contém a representação da estrutura de bandas deste sistema. Em (c) é possível ver a representação do efeito em um isolante topológico 3D e em (d) tem-se a representação do cone de Dirac com a textura helicoidal de <i>spin</i> . Imagem retirada de [5]. . . . .	31
4.1	(a) Vista panorâmica da folha de bismuteno, o recorte indica a célula unitária. (b) Vista lateral da monocamada e em (c) o esquema representativo da 1ª ZB com os pontos de alta simetria, imagem retirada de [6]. . . . .	37
4.2	Estrutura de bandas para a monocamada de bismuto. As linhas pretas correspondem ao cálculo sem o SOC, e as linhas vermelhas ao cálculo com SOC. . . . .	38
4.3	Projeção dos orbitais na estrutura de bandas, à esquerda (a) sem o efeito <i>spin</i> -órbita e à direita (b) com o efeito <i>spin</i> -órbita. Os círculos azuis indicam o orbital $p_z$ e os vermelhos correspondem a soma de $p_x$ e $p_y$ , denotamos por $p_{xy}$ . . . . .	38

- 4.4 (a) Folha de Bi com o quadrado indicando um dos possíveis recortes *zigzag* na célula unitária. (b) Estrutura de bandas para a nanofita com o recorte *zigzag*. . . . . 39
- 4.5 (a) Estrutura de bandas. (b) Nanofita com as bordas no formato *zigzag*, os átomos em branco nas bordas esquerda e direita correspondem aos hidrogênios da saturação. . . . . 40
- 4.6 (a), (c) e (e) Correspondem aos valores médios  $\langle S_x \rangle, \langle S_y \rangle$  e  $\langle S_z \rangle$  respectivamente para os estados relativos a borda esquerda da figura 4.5. (b), (d) e (f) Correspondem aos mesmos valores, porém referentes a borda direita da figura 4.5. Os círculos roxos indicam *spin down* e os laranjas indicam *spin up*. . . . . 41
- 4.7 (a) Vista panorâmica da folha com o recorte da célula unitária, o átomo cinza corresponde ao estanho. (b) Estrutura de bandas. . . . . 42
- 4.8 (a) Estrutura de bandas. (b) Projeção dos orbitais atômicos  $p$  dos átomos de ambas as bordas (cor azul - borda esquerda, cor vermelha - borda direita). (c) Projeção dos orbitais  $p$  dos átomos da borda esquerda. (d) Projeção dos orbitais  $p$  dos átomos da borda direita. (e) Nanofita com o átomo de Sn localizado na borda direita. . . . . 43
- 4.9 (a), (c) e (e) Contribuições de  $\langle S_x \rangle, \langle S_y \rangle$  e  $\langle S_z \rangle$  para a borda esquerda da nanofita. (b), (d) e (f) Correspondem a  $\langle S_x \rangle, \langle S_y \rangle$  e  $\langle S_z \rangle$  para a borda direita da nanofita. A cor laranja indica *spin up* e a cor roxa *spin down*. . . . . 44
- 4.10 (a) Vista de cima da folha com o recorte da célula unitária. (b) Estrutura de bandas. . . . . 46
- 4.11 (a) Estrutura de bandas. (b) Projeção dos orbitais atômicos  $p$  dos átomos de ambas as bordas (cor azul - borda esquerda, cor vermelha - borda direita). (c) Projeção dos orbitais  $p$  dos átomos da borda esquerda. (d) Projeção dos orbitais  $p$  dos átomos da borda direita. (e) Nanofita com o átomo de Te localizado na borda direita. . . . . 47
- 4.12 (a), (c) e (e) Contribuições de  $\langle S_x \rangle, \langle S_y \rangle$  e  $\langle S_z \rangle$  para a borda esquerda da nanofita. (b), (d) e (f) Correspondem as contribuições  $\langle S_x \rangle, \langle S_y \rangle$  e  $\langle S_z \rangle$  para a borda direita da nanofita. A cor laranja significa *spin up* e a cor roxa, *spin down*. . . . . 48
- 4.13 (a) Folha de Bi com a dopagem do V (em vermelho). (b) e (c) Contém a vista diagonal e lateral do sistema, respectivamente. Nota-se, devido a relaxação atômica, uma diminuição do grau de *buckling* na ligação com o V. . . . . 50
- 4.14 Projeção dos orbitais atômicos na estrutura de bandas para diferentes valores do parâmetro efetivo, variando de 0.0 eV em (a), até 3.25 eV em (d). Os círculos vermelhos correspondem a contribuição dos orbitais  $p$  e os verdes correspondem a contribuição dos orbitais  $d$ . . . . . 51

- 4.15 (a) Estrutura de bandas sem o efeito *spin*-órbita, as setas indicam os pontos de degenerescência que são abertos com a adição do efeito. (b) Estrutura de bandas com o SOC, o índice  $\mathbb{Z}_2$  foi calculado para as bandas com a abertura de *gap* indicado em (a). . . . . 52
- 4.16 (a) Estrutura de bandas. (b) Projeção dos orbitais *p* dos átomos de Bi localizados: na borda esquerda (círculo azul) e na borda direita (círculo vermelho) da nanofita (c). . . . . 53
- 4.17 (a), (c) (e) Correspondem aos valores médio de  $S_x$ ,  $S_y$  e  $S_z$  da borda no lado esquerdo da nanofita representada na figura 4.16(c). Em (b), (d) e (f) temos os respectivos valores médios, porém para a borda no lado direito da nanofita. . . . . 54
- 4.18 (a) Projeção dos orbitais *p* dos átomos da borda esquerda (círculos em azul) e da borda direita (círculos em vermelho). (b) Projeção dos orbitais *d* (círculos verdes) dos átomos da borda direita. (c) Nanofita. . . . . 55
- 4.19 (a) - (f) Valores médios de  $S_x$ ,  $S_y$  e  $S_z$ . (a), (c) e (e) Correspondente ao lado esquerdo e (b), (d) e (f), ao lado direito. Os círculos roxos correspondem a *spin down* e os círculos laranjas *spin up*. . . . . 56

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	<b>17</b>
2.1	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	18
2.1.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	19
2.1.2	<i>Ansatz</i> de Kohn-Sham . . . . .	20
2.1.3	Equações de Kohn-Sham . . . . .	21
2.2	Aproximações e Funcionais . . . . .	24
2.2.1	Aproximação da Densidade Local . . . . .	25
2.2.2	Aproximação do Gradiente Generalizado . . . . .	25
2.2.3	DFT+U . . . . .	26
2.3	Inclusão do <i>spin</i> na DFT . . . . .	27
2.4	Resolvendo as equações de Kohn-Sham . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Isolantes Topológicos</b>	<b>30</b>
3.1	Fase de Berry . . . . .	32
3.2	Funções de Wannier . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>36</b>
4.1	Resultados Preliminares . . . . .	37
4.1.1	<i>Bulk</i> - Monocamada de Bi . . . . .	37
4.1.2	Estados de Borda . . . . .	39
4.2	Dopagem tipo p . . . . .	42
4.2.1	Estados de Borda . . . . .	43
4.3	Dopagem tipo n . . . . .	46
4.3.1	<i>Bulk</i> . . . . .	46
4.3.2	Estados de Borda . . . . .	47
4.4	Dopagem Magnética . . . . .	50
4.4.1	<i>Bulk</i> . . . . .	50
4.4.2	Estados de Borda - 1 . . . . .	53
4.4.3	Estados de Borda - 2 . . . . .	55

<i>SUMÁRIO</i>	13
4.5 Detalhes Computacionais . . . . .	57
<b>5 Conclusões</b>	<b>58</b>

# Capítulo 1

## Introdução

O século XX foi um período marcado por uma revolução na ciência, o surgimento de duas novas teorias (quântica e relatividade) mudaram certas concepções da física clássica e possibilitaram um grande avanço na tecnologia. Os avanços tecnológicos permitiram uma série de inovações e melhorias de técnicas experimentais, com isso, diversos novos fenômenos foram verificados. Desde a descoberta do efeito Hall em 1879, novas versões deste efeito puderam ser previstas e observadas. Uma espécie de complemento do efeito Hall é o efeito Hall quântico, verificado por Klaus von Klitzing [7] cerca de cem anos após a descoberta feita por Edwin Hall. Este experimento, que é realizado em campos magnéticos intensos e temperaturas baixas, evidencia que a resistência Hall concorda com o fenômeno clássico em uma certa faixa, variando linearmente com o campo magnético externo, porém a medida que este campo se intensifica, nota-se que a resistência Hall é quantizada. Este feito rendeu a Klaus von Klitzing o prêmio nobel de física em 1985. Nos anos seguintes, outras formas deste efeito foram verificadas, como o efeito Hall quântico fracionário e o efeito Hall quântico de *spin* [8, 9].

Com a descoberta do efeito Hall quântico surgiu o interesse de buscar novos estados da matéria, em 2005 Kane e Mele propuseram o efeito Hall quântico de *spin* [8]. Diferentemente do efeito Hall quântico comum, para este sistema o campo magnético externo não é necessário, pois o acoplamento *spin*-órbita, que é um fenômeno relativístico intrínseco ao material, desempenha este papel. Nos materiais em que são verificados o efeito Hall quântico de *spin*, seu interior possui o comportamento de um isolante comum e nas bordas verifica-se um comportamento metálico. No interior do material, a adição dos efeitos relativísticos nos cálculos leva a uma inversão de bandas entre o topo da banda de valência e fundo da banda de condução.

Os materiais em que ocorrem o efeito Hall quântico de *spin* são chamados de isolantes topológicos, o termo envolvendo a topologia indica que as funções de onda dos elétrons geram um espaço de Hilbert de topologia não trivial [10], de modo que não é possível conectar um isolante comum a um isolante topológico sem uma forte alteração no sistema. Por conta da ausência de um campo magnético externo, estes materiais são protegidos

pela simetria de reversão temporal, conseqüentemente os estados metálicos são topologicamente protegidos e possuem retroespalhamento nulo. Estes estados de borda possuem uma característica peculiar que é a presença de canais *spin*-polarizados, onde se propaga um canal de *spins up* em uma direção e na direção contrária um canal de *spins down*, como ilustra a Figura (1.1) a seguir.

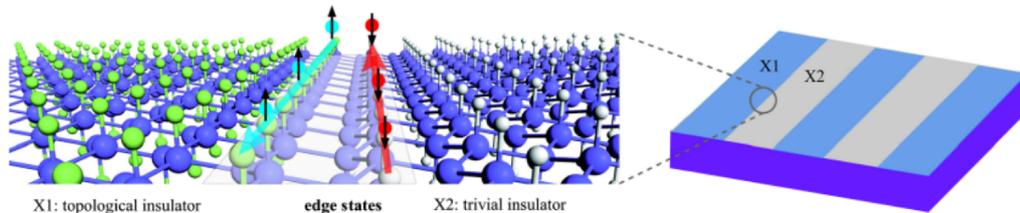


Figura 1.1: Representação dos canais de *spins* da borda de um isolante topológico em contato com um isolante trivial, que também pode ser o vácuo. Imagem retirada de [1].

Através de poços quânticos de CdTe/HgTe/CdTe, o telureto de mercúrio (HgTe) foi o primeiro isolante topológico a ser verificado experimentalmente, a previsão teórica se deu em 2006 e a verificação experimental em 2007 [11, 12]. Em 2008, por meio de experimentos com Espectroscopia de Fotoemissão Resolvida em Ângulo (ARPES<sup>1</sup>), verificou-se experimentalmente o primeiro isolante topológico tridimensional, o Bi<sub>0.9</sub>Sb<sub>0.1</sub> [13, 14]. Desde então, diversos outros materiais tanto bidimensionais (por exemplo: siliceno, bismuteno e staneno) [15, 16, 1] quanto tridimensionais (como o seleneto de bismuto e telureto de bismuto) [17, 18], foram sintetizados e verificados como isolantes topológicos.

Por conta das propriedades eletrônicas, semicondutores são vastamente utilizados no estudo dos isolantes topológicos. Estes materiais são característicos por possuírem uma região proibida menor que 2 eV entre o ponto mais alto da banda de valência e o ponto mais baixo da banda de condução (*gap* de energia) [19, 20]. Os semicondutores intrínsecos possuem a banda de valência totalmente preenchida e são isolantes na temperatura 0 K. Uma das grandes vantagens destes materiais é a sensibilidade a temperatura ambiente, devido ao pequeno *gap* de energia em alguns sistemas, os efeitos da temperatura podem levar a excitação eletrônica, resultando em uma transição dos elétrons para a camada de condução. Os buracos (lacunas) na camada de valência, que geralmente são causados por dopagens ou pela transição de elétrons para a camada de condução, também possuem uma grande importância e contribuem para a mobilidade dos elétrons no sistema. Estes buracos são fundamentais para alguns dispositivos, como os transistores [20].

Os semicondutores tem sido vastamente aplicados no cotidiano, por exemplo em dispositivos de computadores que são feitos a base de silício. A manipulação destes materiais com defeitos pontuais ou impurezas pode mudar consideravelmente as propriedades eletrônicas, trazendo possíveis melhorias ao sistema. As dopagens dos tipos p e n são ampla-

<sup>1</sup>Do inglês para *Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*.

mente exploradas na manipulação de materiais semicondutores. A do tipo p consiste na substituição de um átomo da estrutura por um átomo com um elétron a menos, deixando um “buraco” na camada de valência por conta de uma ligação não preenchida. A tipo n é feita através da substituição por um átomo com um elétron a mais. Um bom exemplo da alteração nas propriedades eletrônicas causadas por dopagens em semicondutores é através da dopagem na estrutura de silício com um átomo de boro, ao adicionar um átomo de boro na proporção de  $10^5$  átomos de silício, melhora-se em  $10^3$  vezes a condução elétrica do sistema [21]. A Figura 1.2 a seguir contém um exemplo de dopagem tipo n e tipo p.

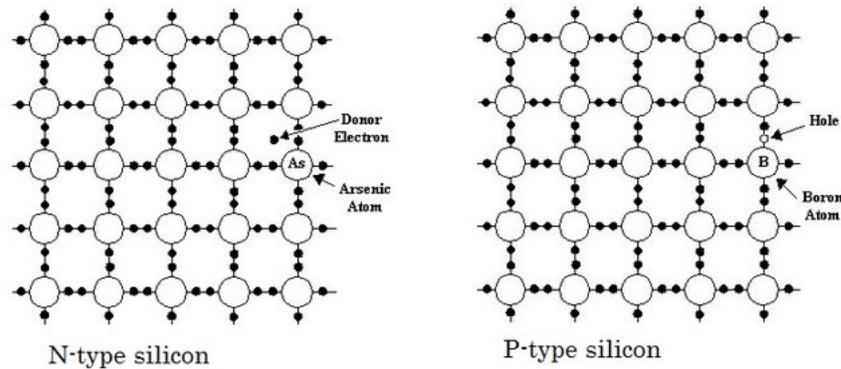


Figura 1.2: Representação da cadeia de átomos de silício com a dopagem com um átomo de arsênio, configurando uma dopagem tipo n (à esquerda) e uma dopagem com um átomo de boro, configurando uma dopagem tipo p (à direita). Imagem retirada de [2].

Este trabalho tem como principal objetivo estudar os efeitos causados por defeitos pontuais em um isolante topológico bidimensional. Por meio de cálculos de primeiros princípios, baseando-se na teoria do funcional da densidade, foi estudado três defeitos pontuais na monocamada de bismuto. Os defeitos consistem na substituição de um átomo de bismuto por um átomo que gera: dopagem tipo p (estanho), dopagem tipo n (telúrio) e impureza magnética (vanádio). Para cada dopagem, analisou-se os efeitos causados nas propriedades do *bulk* e das bordas. Em todos os casos, o índice  $\mathbb{Z}_2 = 1$  se manteve.

O primeiro capítulo desta dissertação contém uma breve introdução aos principais temas que envolvem este trabalho. O segundo capítulo contém a metodologia em que esta pesquisa se baseia, a teoria do funcional da densidade e algumas aproximações para o termo de troca e correlação. O terceiro capítulo é voltado para o estudo dos isolantes topológicos, com uma breve introdução à topologia no âmbito da matemática e a conexão com a física, ainda neste capítulo aborda-se a teoria da fase de Berry e as funções de Wannier. Em seguida, no quarto capítulo, discute-se os resultados obtidos. Começando pelos resultados preliminares, investiga-se as propriedades eletrônicas e topológicas da monocamada de bismuto e compara-se com resultados da literatura, em sequência, estuda-se o sistema com as três dopagens pontuais, separando-os em *bulk* e estados de borda. Por fim, o quinto capítulo contém as conclusões e perspectivas futuras para este trabalho.

# Capítulo 2

## Metodologia

Nos últimos cem anos, os avanços da mecânica quântica consolidaram uma área importante da física atual que é a física da matéria condensada. Sempre foi de interesse da humanidade a invenção e o aprimoramento de sistemas que possam ser utilizados para melhorar o cotidiano, por exemplo, aparelhos celulares, computadores ou televisores. Com as equações de Dirac e de Schrödinger é possível estudar fenômenos quânticos que ocorrem nos materiais, mas, a depender do sistema físico, o processo de resolução das equações fundamentais da mecânica quântica pode ser inviável. Uma solução analítica é possível apenas para sistemas mais simples, de modo que em sistemas com mais de três corpos se torna necessário o uso de aproximações [22].

Um material é composto basicamente por núcleos (que são formados por prótons e nêutrons) e elétrons. Dependendo do sistema, a solução da equação de Schrödinger tem bons resultados e oferece uma boa descrição dos fenômenos em comparação com os resultados experimentais. Em alguns casos esta equação possui uma solução exata, por exemplo para o átomo de hidrogênio [23]. Para um material, a equação de Schrödinger é dada por:

$$H\Psi = E_{tot}\Psi, \quad (2.1)$$

a função de onda tem dependência com as coordenadas dos elétrons e dos núcleos  $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ . O Hamiltoniano em unidades de Hartree [24] é descrito da seguinte forma:

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

Os índices minúsculos correspondem aos elétrons e suas coordenadas, enquanto os maiúsculos correspondem aos núcleos e suas coordenadas. O primeiro e o segundo termo são as energias cinéticas dos elétrons ( $T_e$ ) e dos núcleos ( $T_N$ ), respectivamente. O terceiro termo corresponde a energia potencial de repulsão entre os elétrons ( $W_e$ ), em seguida tem-se a repulsão entre os núcleos ( $W_N$ ), e por fim, o quinto termo corresponde a energia poten-

cial coulombiana atrativa elétron-núcleo ( $V_n$ ), também chamada de potencial externo. O Hamiltoniano em termo dos operadores é descrito como:

$$H = T_e + T_N + W_e + W_N + V_n.$$

A solução da equação (2.1) é inviável devido as  $N$  coordenadas acopladas e a quantidade de átomos envolvidos em um sistema físico, por exemplo, um centímetro cúbico de NaCl contém aproximadamente  $10^{22}$  átomos [25], onde cada átomo de sódio possui 11 elétrons e cada átomo de cloro possui 17. Não é possível obter uma solução analítica da equação de Schrödinger para sistemas grandes, porém é possível obter resultados aproximados e estudar algumas propriedades destes materiais quando recorreremos a algumas aproximações, uma destas é a Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) [26].

A ABO, ou aproximação dos núcleos fixos, considera a massa do elétron (da ordem de  $10^{-31}$  kg) em relação a massa do núcleo (da ordem de  $10^{-27}$  kg), de forma que, devido a ordem de grandeza das massas, considera-se a massa do núcleo como infinita em relação a massa do elétron, conseqüentemente os núcleos são tidos como fixos. Com o Hamiltoniano puramente eletrônico, tem-se:

$$H = T_e + W_e + V_n.$$

A equação de Schrödinger assume então uma nova forma com a função de onda puramente eletrônica  $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ :

$$\left[ -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi. \quad (2.3)$$

Porém, mesmo com a aproximação, ainda trata-se de uma equação complexa para resolver, pois ainda temos um sistema de  $N$  elétrons. Para contornar este problema, o próximo passo é apresentar a Teoria do Funcional da Densidade, que simplifica o método de resolução de sistemas grandes tornando-os menos custosos computacionalmente.

## 2.1 Teoria do Funcional da Densidade

Embora alguns pesquisadores como Thomas e Fermi propuseram o estudo de sistemas via densidade eletrônica no lugar da função de onda, considera-se o artigo de Hohenberg e Kohn publicado em 1964 como a origem da Teoria do Funcional da Densidade (DFT<sup>1</sup>) [27]. Neste artigo, a grande contribuição para a DFT está nos teoremas de Hohenberg-Kohn, que consolidam o estudo da energia do estado fundamental de um sistema por meio da sua densidade eletrônica. Devido as grandes contribuições desta teoria e da implementação computacional, Walter Kohn e John Pople foram laureados com o prêmio

---

<sup>1</sup>Do inglês para *Density Functional Theory*.

nobel de química em 1998.

### 2.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Considerando um tratamento não-relativístico para um sistema de  $N$  elétrons interagentes no estado fundamental, o primeiro teorema aborda uma relação entre a densidade eletrônica e o potencial externo [28].

**Teorema 1:** *A menos de uma constante aditiva, o potencial externo  $V_n$  é determinado de maneira unívoca pela densidade eletrônica do estado fundamental.*

Para provar o primeiro teorema, considera-se que a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema com energias não degeneradas pode ser obtida através de dois potenciais externos diferentes  $V_n$  e  $V'_n$ , dando origem a duas funções de onda ( $\Psi$  e  $\Psi'$ ) para o mesmo sistema. O Hamiltoniano para  $V_n$  tem a seguinte forma:

$$H = T + W + V_n. \quad (2.4)$$

Onde  $W$  corresponde a energia potencial de repulsão entre os elétrons e  $T$  a energia cinética eletrônica. O Hamiltoniano  $H'$  difere somente no potencial externo que assume a forma de  $V'_n$ , a energia correspondente a  $H'$  é denotada por  $E'$ . Uma vez que ambos os potenciais são determinados pela mesma densidade eletrônica, temos as supostas energias do estado fundamental como:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle, \quad (2.5)$$

$$E' = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle. \quad (2.6)$$

Qualquer valor médio envolvendo outras funções de onda levarão a energias maiores do que a do estado fundamental:

$$E < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle, \quad (2.7)$$

$$E' < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle. \quad (2.8)$$

Por meio da equação (2.4), uma forma de escrever o Hamiltoniano é  $H = H' + V_n - V'_n$ . Ao substituir esta forma para  $H$  e  $H'$  nas equações (2.7) e (2.8), obtemos:

$$E < \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | V_n - V'_n | \Psi' \rangle, \quad (2.9)$$

$$E' < \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi' | V'_n - V_n | \Psi' \rangle. \quad (2.10)$$

Utilizando as equações (2.5) e (2.6), e visto que  $\langle \Psi | V_n | \Psi \rangle = \int n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ , logo:

$$E < E' + \int n(\mathbf{r}) [V_{ext}(\mathbf{r}) - V'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.11)$$

$$E' < E + \int n(\mathbf{r}) [V'_{ext}(\mathbf{r}) - V_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.12)$$

Ao somarmos as equações (2.11) e (2.12) encontramos  $0 < 0$  como resultado, tal prova (por *reductio ad absurdum*<sup>2</sup>) nos leva a concluir que não é possível outro potencial externo ser resultado de uma mesma densidade eletrônica no estado fundamental. Portanto, de maneira unívoca, a densidade eletrônica determina o potencial externo.

Uma vez que conhecemos a densidade eletrônica do estado fundamental, é possível determinar o número de elétrons do sistema via  $N = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ . Como foi visto no teorema 1, para o estado fundamental, o potencial externo é determinado através da densidade eletrônica, ao determinar este termo, tem-se todos os termos do Hamiltoniano conhecidos. A partir do Hamiltoniano conhecido, via equação de Schrödinger, é possível determinar a função de onda  $\Psi$  para o estado fundamental. Por fim, com a função de onda, é possível determinar a energia total. Este processo evidencia que a energia do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica, como mostra o esquema a seguir:

$$n(\mathbf{r}) \rightarrow V_n \rightarrow \Psi \rightarrow E.$$

Portanto

$$E = F[n(\mathbf{r})]. \quad (2.13)$$

**Teorema 2:** *A energia do estado fundamental é mínima para a exata densidade eletrônica do estado fundamental.*

Como foi visto, a energia é um funcional da densidade eletrônica. Uma vez que é conhecida a densidade eletrônica do estado fundamental, tem-se a função de onda  $\Psi$  associada a este estado. Qualquer outra densidade eletrônica que não seja  $n(\mathbf{r})$  levará a valores maiores de energia. Com a função de onda é possível conhecer a energia do estado fundamental, que por definição a energia do estado fundamental possui o menor valor no espectro das energias, portanto:

$$E[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle, \quad (2.14)$$

logo:

$$E[n(\mathbf{r})] < E[n'(\mathbf{r})]. \quad (2.15)$$

## 2.1.2 Ansatz de Kohn-Sham

Uma das grandes vantagens no estudo da DFT é a substituição de um sistema complexo com  $N$  elétrons interagentes por um sistema auxiliar constituído de  $N$  elétrons não interagentes sob a ação de um potencial efetivo [29, 30]. Esta substituição é feita com base no *ansatz*<sup>3</sup> de Kohn-Sham, onde assume-se um sistema auxiliar com a mesma densidade eletrônica do sistema original. O *ansatz* se baseia em duas premissas:

---

<sup>2</sup>Latim para redução ao absurdo.

<sup>3</sup>Tentativa ou palpite.

1 - A densidade eletrônica do estado fundamental do sistema original pode ser representada pela densidade eletrônica de um sistema auxiliar de partículas não interagentes sob a ação de um potencial efetivo.

2 - O Hamiltoniano auxiliar é escolhido de forma a conter a energia cinética e o potencial efetivo local, este Hamiltoniano pode ser escrito da seguinte maneira:

$$H_{KS} = \sum_i^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N V_{KS}(\mathbf{r}_i). \quad (2.16)$$

Com base nas premissas, é possível escrever a função de onda do estado fundamental deste sistema auxiliar não interagente através do determinante de Slater:

$$\Phi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.17)$$

de forma que, via método da separação de variáveis, obtém-se a seguinte equação de autovalores:

$$h_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i. \quad (2.18)$$

O Hamiltoniano auxiliar assume a forma do Hamiltoniano de partícula única sob a ação de um potencial efetivo. O operador de Kohn-Sham é definido como:

$$h_{KS} = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS}(\mathbf{r}). \quad (2.19)$$

Portanto, transfere-se um problema de  $N$  elétrons interagentes e acoplados, para um problema de  $N$  elétrons não interagentes sob a ação de um potencial efetivo, este sistema só depende das coordenadas espaciais independentes. É possível estudar o sistema através da célula unitária, pois, pelo teorema de Bloch, o sistema se repetirá no espaço, reduzindo ainda mais o problema.

### 2.1.3 Equações de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg-Kohn fornecem uma base sólida para o estudo dos materiais no estado fundamental, descrevendo a energia como um funcional da densidade eletrônica. Entretanto, os teoremas não fornecem informações acerca da construção de tal funcional. Considerando o *ansatz* de Kohn-Sham, para a densidade eletrônica exata, tem-se a energia mínima do sistema como:

$$E = \min_{n(\mathbf{r})} \{T[n] + W[n] + V_n[n]\} = \min_{n(\mathbf{r})} \left[ F[n] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right]. \quad (2.20)$$

Onde  $F[n]$  é denominado como o funcional universal, visto que todos os sistemas de  $N$  elétrons são compostos por energias cinética e potencial coulombiano, portanto este funcional é o mesmo.

A energia cinética, cuja dependência com a densidade é observada de modo implícito, é definida por:

$$T[n] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.21)$$

A interação coulombiana clássica é descrita por meio de energia de Hartree:

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.22)$$

A partir da expressão (2.20) podemos construir a expressão da energia em termos dos funcionais da seguinte maneira:

$$E[n] = T[n] + E_H[n] + V_n[n] + E_{xc}[n], \quad (2.23)$$

substituindo os termos (2.21) e (2.22) na expressão acima, a energia como um funcional da densidade assume a forma:

$$= -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[n]. \quad (2.24)$$

O primeiro termo corresponde a energia cinética eletrônica, em seguida temos a energia de Hartree, esta descreve a energia de repulsão coulombiana clássica. O terceiro termo é o potencial externo e por fim, o termo extra adicionado ao funcional corresponde a energia de troca e correlação<sup>4</sup>, cuja origem será melhor discutida na próxima seção.

Utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange:

$$L = E[n] - \sum_i \epsilon_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}), \quad (2.25)$$

substituindo a expressão (2.23) em (2.25), temos:

$$L = T[n] + E_H[n] + V_n[n] + E_{xc}[n] - \sum_i \epsilon_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}), \quad (2.26)$$

de modo que é necessário utilizar a condição de ortogonalidade:

$$\int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) = \delta_{ij}. \quad (2.27)$$

Buscaremos encontrar a densidade que minimiza o funcional por meio do princípio de

---

<sup>4</sup>Do inglês *exchange and correlation*.

variacional de Hohenberg-Kohn [24], descrito como:

$$\frac{\delta L}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.28)$$

ou seja:

$$\frac{\delta T[n]}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} + \frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} [E_H[n] + V_n[n] + E_{xc}[n]] = \frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} \sum_i \epsilon_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}). \quad (2.29)$$

Aplicando a derivada funcional<sup>5</sup> no primeiro termo da equação acima, que aplica-se também para o termo à direita da igualdade, é possível verificar:

$$\frac{\delta T[n]}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} \left[ -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] = -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.30)$$

Reescrevendo a equação (2.29) com os resultados das derivadas funcionais, obtém-se:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + \frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} [E_H[n] + V_n[n] + E_{xc}[n]] = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.31)$$

Escrevendo a derivada funcional correspondente ao segundo termo da equação acima em termos da regra da cadeia:

$$\frac{\delta f}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta f}{\delta n} \frac{\delta n}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta f}{\delta n} \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.32)$$

substituindo (2.32) em (2.31):

$$-\frac{\nabla^2}{2} \phi_i(\mathbf{r}) + \frac{\delta}{\delta n} [E_H[n] + V_n[n] + E_{xc}[n]] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.33)$$

As derivadas de  $E_H[n]$  e  $E_{xc}[n]$  em relação a densidade eletrônica correspondem aos respectivos potenciais, substituindo (2.33) a expressão final e visto que  $\frac{\delta V_n[n]}{\delta n} = V_{ext}(\mathbf{r})$ , temos:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.34)$$

sendo possível escrever a equação (2.34) na forma equação de Schrödinger para uma

<sup>5</sup>Considere um funcional que possui a seguinte forma:

$$F[\alpha] = \int f(\mathbf{r}, \alpha(\mathbf{r})) d\mathbf{r},$$

a derivada deste funcional com relação a variável  $\alpha$  é expressa como [31]:

$$\frac{\delta F[\alpha]}{\delta \alpha} = \frac{\delta f}{\delta \alpha}.$$

partícula sujeita a um potencial:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.35)$$

Onde:

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.36)$$

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}), \quad (2.37)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.38)$$

As equações (2.35) e (2.38) são conhecidas como as equações de Kohn-Sham [30]. De forma que a densidade eletrônica para o sistema não interagente é a mesma densidade eletrônica de um sistema interagente inicialmente considerado.

## 2.2 Aproximações e Funcionais

Como foi visto ao longo da seção anterior, todos os termos das equações de Kohn-Sham possuem uma forma analítica para o cálculo, com exceção do termo correspondente a energia de troca e correlação. Este termo é a junção de dois fenômenos distintos e não há uma forma exata, sem aproximações, para descrevê-lo. Ao longo desta seção, discutiremos basicamente duas aproximações que podem ser feitas para a energia de troca e correlação, discutiremos também a questão de sistemas com uma forte correlação eletrônica e como estudá-los baseando-se nas aproximações para a densidade eletrônica discutidas.

A energia de troca surge do princípio de exclusão de Pauli devido a antissimetria da função de onda dos elétrons (que são férmions). Dois elétrons com *spins* de mesma polaridade não podem ocupar o mesmo estado quântico, sendo possível somente dois elétrons com *spins* antiparalelos. A expressão analítica deste termo pode ser encontrada através da dedução das equações de Hartree-Fock [24].

Já a energia de correlação tem como base a interação coulombiana. A probabilidade de encontrar um elétron em uma determinada região decai na presença de outros elétrons em regiões próximas, em outras palavras, a densidade de probabilidade de um elétron sofre uma interação coulombiana com outras densidades de probabilidades [29, 28]. Como o movimento de um elétron afeta os outros, denomina-se correlação eletrônica. O termo de troca e correlação engloba todos os fenômenos desconhecidos no material, se este termo é conhecido com exatidão, é possível calcular através das equações de Kohn-Sham a densidade eletrônica exata do estado fundamental. Embora não seja possível obter uma forma analítica para a energia de troca e correlação, algumas aproximações são propostas e, a depender das características do material, apresentam bons resultados em comparação aos resultados experimentais.

### 2.2.1 Aproximação da Densidade Local

A Aproximação da Densidade Local ( $LDA^6$ ) foi a primeira aproximação para o termo da energia de troca e correlação, e foi proposta por Kohn e Sham [30]. Esta aproximação consiste em considerar a densidade eletrônica de um sistema não homogêneo como a de um sistema localmente homogêneo. Para esta aproximação, divide-se o material em  $N$  volumes iguais, considerando a densidade de cada volume como a densidade de um gás de elétrons homogêneo. A energia de troca e correlação é dada por:

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA} d\mathbf{r}, \quad (2.39)$$

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int n(\mathbf{r}) [\epsilon_x^{LDA} + \epsilon_c^{LDA}] d\mathbf{r}. \quad (2.40)$$

É possível separar a energia por partícula em energia de troca e energia de correlação, de modo que a energia de troca pode ser resolvida analiticamente, onde obtemos:

$$\epsilon_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left[ \frac{6}{\pi} n(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (2.41)$$

enquanto o termo de correlação é resolvido numericamente por métodos estocásticos como o método de Monte Carlo [32].

A aproximação da densidade local é uma aproximação razoavelmente simples e o ponto negativo é que, devido a simplicidade em sua formulação, só descreverá sistemas uniformes com uma boa precisão. Para melhores resultados em sistemas não uniformes, é necessário introduzir uma aproximação mais sofisticada que é baseada no gradiente da densidade eletrônica.

### 2.2.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

A não uniformidade da densidade eletrônica nos sistemas não homogêneos faz com que a LDA não apresente resultados satisfatórios. Para determinados sistemas é necessário utilizar a Aproximação do Gradiente Generalizado ( $GGA^7$ ), que leva em consideração o gradiente da densidade eletrônica, esta abordagem permite melhores resultados na energia total, por exemplo [33, 29]. De modo que a energia de troca e correlação é dada por:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int f^{GGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.42)$$

O termo  $f^{GGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$  corresponde a uma função da densidade eletrônica e seu gradiente. Um dos funcionais mais utilizados para a GGA foi o proposto por Perdew,

<sup>6</sup>Do inglês *Local Density Approximation*.

<sup>7</sup>Do inglês *Generalized Gradient Approximation*.

Burke e Ernzerhof (PBE), este funcional considera todos os parâmetros, com exceção dos oriundos da LDA, sendo constantes fundamentais [33].

O termo de correlação é descrito como:

$$E_c^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})[\epsilon_c^{LDA} + H(n(\mathbf{r}), t)]d\mathbf{r}, \quad (2.43)$$

onde tem-se o termo da energia de correlação sob a LDA, somado a um termo de correção  $H$  que tem dependência com a densidade eletrônica e com o parâmetro  $t$ , que por sua vez tem dependência com a densidade eletrônica e seu gradiente em módulo.

### 2.2.3 DFT+U

Nas subseções 2.2.1 e 2.2.2, estudamos duas aproximações que tornaram possível a obtenção de resultados para a energia de troca e correlação. Entretanto, para alguns sistemas, se utilizarmos somente a LDA ou a GGA, discrepâncias com os resultados experimentais são observadas [24]. Uma das características fundamentais dos sistemas fortemente correlacionados é a presença elétrons localizados nos orbitais  $d$  e  $f$  [34]. Ao analisar sistemas que apresentam uma forte correlação eletrônica com e sem as devidas correções, diferenças consideráveis nas propriedades dos materiais podem ser vistas.

Com o objetivo de melhorar os resultados teóricos para sistemas fortemente correlacionados, uma forma complementar foi proposta, chamada DFT+U [35]. Nesta nova abordagem, leva-se em consideração o modelo de Hubbard, possibilitando uma correção na energia do estado fundamental com os funcionais LDA, L(S)DA<sup>8</sup> ou GGA. É possível escrever a energia sob a nova aproximação como:

$$E_{LDA+U}[n(\mathbf{r})] = E_{LDA}[n(\mathbf{r})] + E_{Hub}[n_{m_1, m_2}^{l, \sigma}] - E_{dc}[n^{l, \sigma}]. \quad (2.44)$$

Estes termos adicionais tem dependência com número de ocupações com *spin*  $\sigma$  nos orbitais onde se encontram os elétrons com uma forte correlação ( $d$  e  $f$ ) em um átomo  $l$ . O primeiro termo corresponde ao funcional da densidade eletrônica sob a LDA, discutido na subseção 2.2.1, o segundo termo contém o Hamiltoniano de Hubbard para a correção da correlação eletrônica. Por conta de uma parcela dos efeitos de troca e correlação também estarem contidos no funcional da LDA, é preciso subtrair uma parte deste termo para evitar a contagem do mesmo efeito duas vezes. Esta subtração é feita pelo terceiro termo, denominado funcional de dupla contagem. Dudarev e colaboradores [3] propuseram o funcional sendo descrito de uma forma geral como:

$$E_{LDA+U}[n(\mathbf{r})] = E_{LDA}[n(\mathbf{r})] + \frac{(U - J)}{2} \sum_{m, \sigma} [n_{m, \sigma} - n_{m, \sigma}^2], \quad (2.45)$$

---

<sup>8</sup>Do inglês para *Local Spin Density Approximation*.

$U$  representa o termo coulombiano da forte correlação entre os elétrons, enquanto  $J$  representa o termo de troca. O número total de elétrons com *spin*  $\sigma$  nos orbitais localizados é dado por  $N_\sigma = \sum_m n_{m,\sigma}$  [36]. Para os elétrons nos orbitais  $d$ , os números quânticos magnéticos são  $m = -2, -1, 0, 1, 2$ . Uma das vantagens nos cálculos utilizando a metodologia de Dudarev, é que somente a diferença  $U_{eff} = U - J$  é considerada, tornando mais fácil o processo de otimização deste valor para um material [37].

A não utilização do DFT+U nos sistemas com uma forte correlação eletrônica leva a diferenças na estrutura dos materiais. Por exemplo, pouca precisão na descrição do parâmetro de rede em comparação ao valor experimental. Estas diferenças dão origem aos isolantes de Mott, materiais cuja teoria de bandas convencional prevê como condutores, porém ao considerar as correções verifica-se uma forma isolante, este fenômeno pode ser visto em materiais como o óxido de manganês (MnO) e o óxido de Ferro (FeO) [24]. A Figura 2.1 a seguir ilustra de maneira clara a diferença no parâmetro de rede analisando o óxido de níquel (NiO) com e sem a correção do DFT+U [3]. Os autores analisaram os efeitos da correção para os valores  $U = 0.0 \text{ eV}$ ,  $6.2 \text{ eV}$  e  $8.0 \text{ eV}$ .

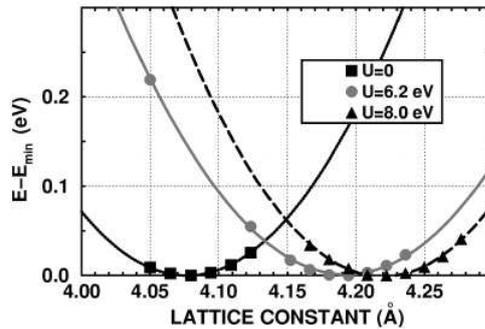


Figura 2.1: Constante de rede para três diferentes valores de  $U$  para o óxido de níquel,  $U = 0 \text{ eV}$  (quadrados pretos),  $U = 6.2 \text{ eV}$  (círculos cinzas) e  $U = 8.0 \text{ eV}$  (triângulos pretos). Imagem retirada de [3].

## 2.3 Inclusão do *spin* na DFT

Durante este capítulo de metodologia, pôde-se observar que todo o desenvolvimento foi baseado em uma teoria não-relativística e na ausência de *spin*. Entretanto, para uma descrição completa de determinados fenômenos que ocorrem nos materiais, como a magnetização e inversão de bandas de energia, é necessário a introdução do termo referente ao *spin* eletrônico [24]. A generalização da DFT para os casos envolvendo *spin* é chamada teoria do funcional *spin*-densidade<sup>9</sup> [29].

Para generalizar a DFT incluindo a relatividade especial, Rajagopal e Callaway mostraram a partir da equação de Dirac que a energia do estado fundamental é um funcional

<sup>9</sup>Spin Density Functional Theory.

da quadricorrente  $J_\mu(\mathbf{r})$ , que por sua vez, possui as informações da densidade eletrônica, densidade de *spin* e a densidade de corrente. A densidade de corrente na maior parte dos cálculos acaba sendo negligenciada, sendo tratada de maneira separada em cálculos de polarização elétrica e diamagnetismo [24].

É possível visualizar os teoremas de Hohenberg-Kohn para a DFT com ou sem termos de *spin* da seguinte maneira:

- Sem a inclusão de magnetismo:  $n(\mathbf{r}) \xrightarrow{F} E, E = F[n(\mathbf{r})]$
- Com a inclusão de magnetismo:  $n(\mathbf{r}), \mathbf{s}(\mathbf{r}) \xrightarrow{G} E, E = G[n(\mathbf{r}), \mathbf{s}(\mathbf{r})]$ .

Para casos envolvendo *spin*, a energia do estado fundamental é um funcional não só da densidade eletrônica, mas também da densidade de *spin*. A densidade eletrônica e a densidade de spin são representadas por:

$$n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}, \sigma = \uparrow) + n(\mathbf{r}, \sigma = \downarrow), \quad (2.46)$$

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}, \sigma = \uparrow) - n(\mathbf{r}, \sigma = \downarrow). \quad (2.47)$$

Onde os símbolos  $\uparrow$  e  $\downarrow$  correspondem aos *spins up* e *down*, respectivamente. A densidade eletrônica total é dada então por:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r}, \uparrow)|^2 + \sum_i |\phi_i(\mathbf{r}, \downarrow)|^2. \quad (2.48)$$

Sendo possível reescrever a equação (2.35) com a análise de *spin* da seguinte forma:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc,\sigma}(\mathbf{r}) \right] \phi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i,\sigma} \phi_{i,\sigma}(\mathbf{r}), \quad (2.49)$$

com o potencial de troca e correlação dependente do *spin*:

$$V_{xc,\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})}. \quad (2.50)$$

Para uma generalização da equação acima, escreve-se em termos do *spinor* que é dado por  $\Psi_i(\mathbf{r}) = \phi_i(\mathbf{r}, \uparrow)\chi_\uparrow + \phi_i(\mathbf{r}, \downarrow)\chi_\downarrow$ . Onde separa-se o termo de troca e correlação como uma soma do termo clássico com o campo magnético de troca e correlação [24].

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + \mu\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_{xc}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.51)$$

O termo  $\mathbf{B}_{xc}(\mathbf{r})$  é conhecido como o campo magnético de troca e correlação, este tende a alinhar os *spins* dos elétrons e levar a uma ordem magnética.

## 2.4 Resolvendo as equações de Kohn-Sham

Um primeiro contato com as equações de Kohn-Sham pode gerar uma certa dúvida no processo de calcular as autofunções. Uma vez que, para a resolução da equação (2.35) a fim de encontrar as autofunções, é necessário uma forma explícita do potencial total (2.36), mas todos os potenciais inclusos dependem da densidade eletrônica, que por sua vez depende das autofunções (2.38). Nota-se uma espécie de ciclo, e esta é a essência do método de resolução das equações de Kohn-Sham, o ciclo auto-consistente. O primeiro passo para o ciclo se dá com o palpite inicial da densidade eletrônica do sistema [38].

Com o palpite da densidade eletrônica feito, será calculado os potenciais: externo, de Hartree e de troca e correlação, em seguida, visto que foi calculado todos os termos do potencial total, calcula-se a equação (2.35). A equação (2.35) nos fornece as autofunções de Kohn-Sham, possibilitando o cálculo da densidade eletrônica. Se esta nova densidade obtida for igual a densidade eletrônica do palpite inicial, o critério de convergência está satisfeito, do contrário o ciclo é refeito até que se consiga uma nova densidade eletrônica igual a anterior (dentro dos critérios de convergência). Todo esse processo está descrito na Figura 2.2 a seguir:

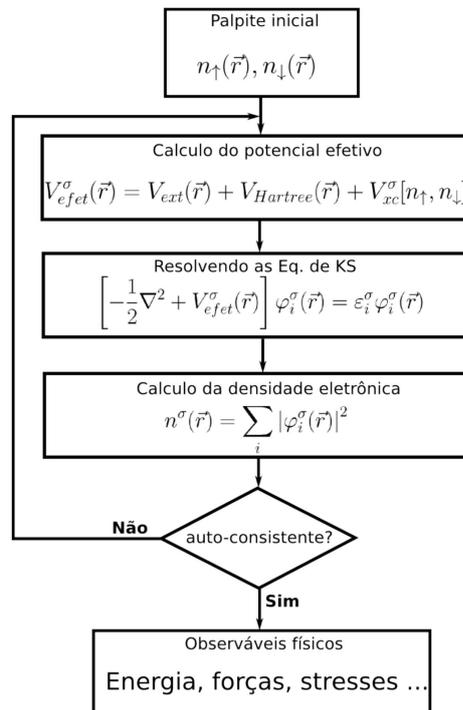


Figura 2.2: Ciclo auto-consistente. Imagem retirada de [4].

# Capítulo 3

## Isolantes Topológicos

A topologia é um ramo da matemática que pode ser entendido como uma extensão da geometria. Nesta área, investiga-se a mudança na forma de objetos através de deformações suaves, sem alterações bruscas. A mudança na geometria, devido a estas deformações, não altera a característica topológica do material. Dois objetos são ditos topologicamente distintos quando, por meio de deformações suaves, não é possível transformar um objeto em outro. Um exemplo claro desta distinção topológica ocorre entre a esfera e o toro, não sendo possível deformar a esfera até obter-se um toro sem que “fure” o sistema, ao causar um buraco violaria a condição de deformação suave. A classificação destes materiais é dada pelo invariante topológico genus, denotado por  $g$ , a esfera possui  $g = 0$  e o toro  $g = 1$ . Através das mudanças suaves, o toro pode assumir a figura geométrica de uma xícara, assim como a esfera pode assumir a forma de um paralelepípedo.

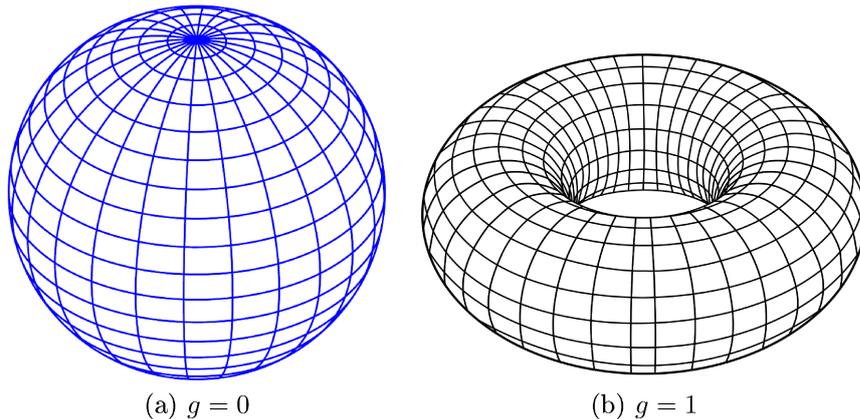


Figura 3.1: (a) Superfície da esfera. (b) Superfície do Toro.

A ideia de topologia é adotada nos isolantes topológicos para evidenciar a distinção entre os isolantes comuns (triviais) e os isolantes topológicos (não triviais). Não há uma forma de conectar um ao outro sem ocorrer uma forte mudança no sistema. Utilizando o conceito de estrutura de bandas, a única forma de conectar estes dois sistemas é por meio do fechamento do *gap* de energia em algum ponto, que ocorre por conta do acoplamento

*spin*-órbita (SOC<sup>1</sup>), levando a uma inversão de bandas no interior do material [5, 39]. Os materiais, assim como nas figuras geométricas, são classificados por um invariante topológico conhecido como índice  $\mathbb{Z}_2$ , quando este é igual a zero indica um isolante comum, e quando é igual a um indica um isolante topológico. As deformações suaves das figuras geométricas podem ser vistas no contexto dos materiais como a aplicação de um campo elétrico no cristal, tensão biaxial e inserção de defeitos na estrutura [5].

Os isolantes topológicos são materiais que apresentam o comportamento isolante em seu interior e condutor nas bordas (2D) ou superfície (3D). O forte SOC, que é um efeito relativístico e um dos responsáveis pela inversão de bandas no interior, permite a formação dos estados metálicos nas bordas. A diferença de um efeito Hall quântico de *spin* para o efeito Hall quântico comum é a ausência do campo magnético externo, esta ausência classifica os isolantes topológicos como materiais protegidos pela simetria de reversão temporal, como consequência, os estados metálicos são resistentes a perturbações não magnéticas. Nas bordas (ou superfície) é possível ver a propagação de dois canais *spin*-polarizados, um canal de *spins up* em uma direção, e na direção contrária, um canal de *spins down*. Estes canais tem uma textura de *spin* perpendicular ao plano como mostra a figura (3.2) a seguir. Em um caso tridimensional, nota-se a formação do cone de Dirac com uma textura helicoidal de *spin*.

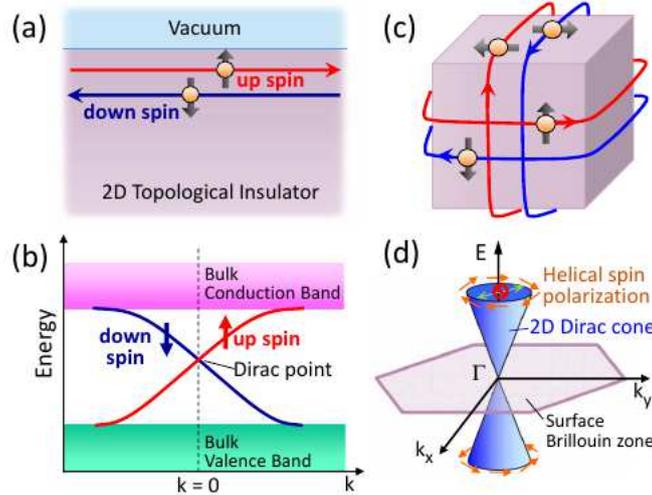


Figura 3.2: (a) Contém a representação da interface de um isolante topológico 2D com o vácuo (isolante trivial) e os canais *spin*-polarizados se propagando em direção contrária, (b) contém a representação da estrutura de bandas deste sistema. Em (c) é possível ver a representação do efeito em um isolante topológico 3D e em (d) tem-se a representação do cone de Dirac com a textura helicoidal de *spin*. Imagem retirada de [5].

A simetria de reversão temporal faz com que os estados topológicos sejam degenerados em energia para o mesmo valor do momento positivo e negativo, obedecendo a relação

<sup>1</sup>Do inglês *Spin-Orbit Coupling*.

$E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(-\mathbf{k}, \downarrow)$ . No contexto da geometria, a classificação do genus é dada através do teorema de Gauss-Bonnet, para os isolantes triviais e topológicos a classificação se dá pelo índice  $\mathbb{Z}_2$ , que pode ser obtido via fase de Berry. Esta fase tem relação com a informação obtida em movimento adiabático sob um ciclo fechado.

### 3.1 Fase de Berry

Por muito tempo acreditou-se que a fase geométrica, carregada no Hamiltoniano devido ao movimento adiabático, não continha informações acerca do sistema. Entretanto, o conceito da fase de Berry tem causado um grande impacto em diferentes áreas da física. M. Berry demonstrou que a evolução adiabática em um ciclo fechado pode gerar uma fase geométrica adquirida ao longo do caminho percorrido [40, 41]. Além da aplicação em isolantes topológicos, que é o tema central deste trabalho, a fase de Berry é medida em outras áreas como na ressonância nuclear de quadrupolos e rotação em luz polarizada [42, 43].

Considerando o Hamiltoniano de um sistema que possui dependência com um parâmetro  $\mathbf{R} = (R_1, R_2, \dots, R_N)$  que depende de um tempo  $t$ , denota-se  $H$  por  $H(\mathbf{R}(t))$  [44]. Com o  $n$ -ésimo autoestado descrito por  $|n(\mathbf{R}(t))\rangle$ , temos a seguinte equação de Schrödinger em um tempo  $t$ :

$$H(\mathbf{R}(t))|n(\mathbf{R}(t))\rangle = E_n(\mathbf{R}(t))|n(\mathbf{R}(t))\rangle, \quad (3.1)$$

no instante  $t = 0$ , denotamos  $\mathbf{R}(0) = \mathbf{R}_0$ . Escrevendo a equação de Schrödinger dependente do tempo para o tempo inicial:

$$H(\mathbf{R}(t))|n(\mathbf{R}_0)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |n(\mathbf{R}_0)\rangle. \quad (3.2)$$

Sob a evolução temporal e a evolução dinâmica do sistema, o autoestado do Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$|n(\mathbf{R}_0)\rangle = e^{i\varphi_n(t)} e^{i\gamma_n(t)} |n(\mathbf{R}(t))\rangle, \quad (3.3)$$

visto que  $\varphi_n(t)$  é a fase dinâmica, correspondente a soma de todos os estados estacionários, cuja expressão é dada por:

$$\varphi_n(t) = -\frac{1}{\hbar} \int E_n dt. \quad (3.4)$$

Substituindo (3.3) em (3.2) e considerando a equação de autovalores (3.1), reescrevemos (3.2) da seguinte forma:

$$E_n \left[ e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_n dt} e^{i\gamma_n(t)} \right] |n(\mathbf{R}(t))\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[ e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_n dt} e^{i\gamma_n(t)} \right] |n(\mathbf{R}(t))\rangle. \quad (3.5)$$

Resolvendo separadamente o termo que contém a derivada temporal na equação acima, obtemos:

$$i\hbar \left\{ \left[ -\frac{i}{\hbar} E_n + i \frac{\partial}{\partial t} \gamma_n(t) \right] e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_n dt} e^{i\gamma_n(t)} |n(\mathbf{R}(t))\rangle + e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_n dt} e^{i\gamma_n(t)} \frac{\partial}{\partial t} |n(\mathbf{R}(t))\rangle \right\}, \quad (3.6)$$

de modo que a expressão (3.5), após a simplificação dos termos correspondentes às fases, é reescrita como:

$$E_n |n(\mathbf{R}(t))\rangle = i\hbar \left[ -\frac{i}{\hbar} E_n + i \frac{d}{dt} \gamma_n(t) + \frac{d}{dt} \right] |n(\mathbf{R}(t))\rangle. \quad (3.7)$$

Aplicando  $\langle n(\mathbf{R}(t)) |$  em ambos os lados de (3.7), e visto que estes autoestados são ortonormais  $\langle n(\mathbf{R}(t)) | n(\mathbf{R}(t)) \rangle = 1$ , resulta-se em:

$$\frac{d}{dt} \gamma_n(t) = i \langle n(\mathbf{R}(t)) | \frac{d}{dt} |n(\mathbf{R}(t))\rangle, \quad (3.8)$$

é possível reescrever a derivada temporal como:  $\frac{d}{dt} |n(\mathbf{R}(t))\rangle = \nabla_{\mathbf{R}} |n(\mathbf{R}(t))\rangle \cdot \frac{d\mathbf{R}}{dt}$ . Substituindo-a na equação (3.8):

$$\frac{d}{dt} \gamma_n(t) = i \langle n(\mathbf{R}(t)) | \nabla_{\mathbf{R}} |n(\mathbf{R}(t))\rangle \cdot \frac{d\mathbf{R}}{dt}. \quad (3.9)$$

Podemos denominar a conexão de Berry como  $\mathbf{A}_n(\mathbf{R}(t)) = i \langle n(\mathbf{R}(t)) | \nabla_{\mathbf{R}} |n(\mathbf{R}(t))\rangle$ . Integrando em ambos os lados de 0 a  $T$ , tempo que o movimento adiabático que ocorre, temos:

$$\gamma_n(T) = \int_{\mathbf{R}(0)}^{\mathbf{R}(T)} \mathbf{A}_n(\mathbf{R}(t)) \cdot d\mathbf{R}. \quad (3.10)$$

Para um ciclo fechado (*loops*), em um tempo  $T$ , o sistema volta a posição de origem  $\mathbf{R}(T) = \mathbf{R}_0$ , temos então a fase de Berry descrita como:

$$\gamma_n(C) = \oint_C \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) \cdot d\mathbf{R}, \quad (3.11)$$

que pode ser reescrita via Teorema de Stokes, com a fase de Berry em termos da integral de superfície:

$$\gamma_n(C) = \int_S \boldsymbol{\Omega}_n(\mathbf{R}) \cdot d\mathbf{S}. \quad (3.12)$$

Onde denominamos a curvatura de Berry como  $\boldsymbol{\Omega}_n(\mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R})$ . Nota-se que esta fase só depende do caminho percorrido, desde que satisfaça as condições do movimento adiabático, outros parâmetros não entram na análise [23].

Uma das maneiras mais intuitivas para se calcular o índice  $\mathbb{Z}_2$  é pensar em integrar a conexão de Berry ao longo da zona de Brillouin, entretanto um cálculo mais rigoroso envolve fixar condições de calibre (*gauge*), o que é desafiador computacionalmente. O método da paridade dos estados eletrônicos ocupados é mais simples, porém aplica-se

somente para sistemas que tenham a simetria de inversão espacial [45]. Uma das alternativas para se obter o invariante topológico é através dos centros de carga de Wannier, que será introduzido na próxima seção.

## 3.2 Funções de Wannier

As funções de Wannier foram introduzidas por Gregory Wannier em 1937. Estas funções, que tem uma forte conexão com o modelo *tight-binding* [46], podem ser interpretadas como a transformada de Fourier das funções de Bloch. As funções de Wannier, são definidas por:

$$|w_{n\mathbf{R}}\rangle = \frac{V_{cell}}{(2\pi)^3} \int_{BZ} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k}. \quad (3.13)$$

O termo  $V_{cell}$  corresponde ao volume da célula unitária,  $BZ$  indica a zona de Brillouin como limite de integração e  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  são as funções de Bloch.

Ao aplicar a transformada de Fourier, obtem-se as funções de Bloch em termos das funções de Wannier:

$$|u_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |w_{n\mathbf{R}}\rangle. \quad (3.14)$$

E, evidentemente, aplicando a transformação inversa, obtem-se novamente as funções de Wannier em termos das funções de Bloch. Portanto:

$$|w_{n\mathbf{R}}\rangle = \frac{V_{cell}}{(2\pi)^3} \int_{BZ} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} \quad \xleftrightarrow{TF} \quad |u_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |w_{n\mathbf{R}}\rangle. \quad (3.15)$$

As funções de Bloch e de Wannier são oriundas de duas bases diferentes que descrevem o mesmo conjunto de estados associados a uma banda de energia [46]. Uma das grandes contribuições das funções de Wannier é a relação com a fase de Berry, que se dá por meio dos centros de carga de Wannier (WCC<sup>2</sup>). Define-se um centro de carga de Wannier como o valor médio do operador posição, ou seja:

$$\bar{\mathbf{r}}_n = \langle w_{n\mathbf{0}} | \mathbf{r} | w_{n\mathbf{0}} \rangle. \quad (3.16)$$

Por definição, é possível igualar os WCC com a transformada de Fourier dos coeficientes da conexão de Berry [46]:

$$\langle w_{n\mathbf{0}} | \mathbf{r} | w_{n\mathbf{R}} \rangle = \mathbf{A}_{n\mathbf{R}}. \quad (3.17)$$

A conexão de Berry tem uma forma análoga para a relação de mudança de espaços descrita

---

<sup>2</sup>Do inglês para *Wannier Charge Centers*.

em (3.15), seguindo o mesmo esquema:

$$\mathbf{A}_{n\mathbf{R}} = \frac{V_{cell}}{(2\pi)^3} \int_{BZ} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \mathbf{A}_n(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad \xleftrightarrow{TF} \quad \mathbf{A}_n(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \mathbf{A}_{n\mathbf{R}}. \quad (3.18)$$

Substituindo a equação (3.18) em (3.17), e considerando  $\mathbf{R} = 0$  como a origem, tem-se a relação entre o WCC e a conexão de Berry, dada por:

$$\bar{\mathbf{r}}_n = \frac{V_{cell}}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \mathbf{A}_n(\mathbf{k}) d\mathbf{k}, \quad (3.19)$$

$$\bar{\mathbf{r}}_n = \frac{V_{cell}}{(2\pi)^3} \int_{BZ} i \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle d\mathbf{k}. \quad (3.20)$$

Em uma dimensão, o centro de carga de Wannier assume a forma:

$$\bar{x}_n = \left( \frac{a}{2\pi} \right) \int_0^{2\pi} \langle u_{nk} | i \partial_k | u_{nk} \rangle dk, \quad (3.21)$$

ou simplismente:

$$\bar{x}_n = a \frac{\gamma_n}{2\pi}. \quad (3.22)$$

O resultado indica que a localização do centro de carga é proporcional a fase de Berry multiplicado por um fator. A fase de Berry envolvendo o ciclo de 0 a  $2\pi$  corresponde ao WCC de 0 a  $a$ . A soma de todas as WCC's na célula unitária é uma quantidade que não depende da escolha de calibre [47, 48]. Esta soma é dada por:

$$\sum_{\alpha} \bar{x}_{\alpha}^S = \frac{1}{2\pi} \int_{BZ} A^S, \quad (3.23)$$

onde  $S = I, II$ , pois corresponde ao sistema com simetria de reversão temporal. Assumindo uma suavidade em  $t$ , visto como um tempo adiabático pertencente a  $[0, \frac{T}{2}]$ , o índice  $\mathbb{Z}_2$  pode ser calculado da seguinte forma:

$$\mathbb{Z}_2 = \sum_{\alpha} \left[ \bar{x}_{\alpha}^I \left( \frac{T}{2} \right) - \bar{x}_{\alpha}^{II} \left( \frac{T}{2} \right) \right] - \sum_{\alpha} \left[ \bar{x}_{\alpha}^I (0) - \bar{x}_{\alpha}^{II} (0) \right]. \quad (3.24)$$

A implementação desta metodologia está presente no Z2pack [47, 49]. Esta ferramenta, que é uma biblioteca da linguagem python, possibilita a realização de cálculos voltados para propriedades topológicas dos materiais, como número de Chern ou quiralidade de Weyl, utilizamos o Z2pack neste trabalho para o cálculo dos invariantes  $\mathbb{Z}_2$ . Este pacote utiliza a interface de outros pacotes computacionais de estrutura eletrônica: *Vienna Ab Initio Simulation Package* (VASP), *Quantum Espresso* (QE) e ABINIT. Neste trabalho, para os cálculos de invariantes topológicos, utilizamos o Z2Pack com as interfaces com o QE e o VASP [50, 51, 52, 53]. Esta ferramenta é disponibilizada gratuitamente e pode ser obtida para versões da linguagem python acima da 3.4.

# Capítulo 4

## Resultados

A monocamada de bismuto (Bi) é um material semiconductor em que, devido ao seu forte acoplamento *spin*-órbita, ocorre uma inversão de bandas no centro da zona de Brillouin, acarretando uma fase topológica. Devido a este fenômeno, e a formação de estados metálicos topologicamente protegidos nas bordas, verifica-se que este sistema é um isolante topológico bidimensional, também conhecido como um Isolante Hall Quântico de *Spin* (QSHI<sup>1</sup>). Este trabalho tem como principal objetivo investigar as propriedades eletrônicas e topológicas da monocamada de bismuto com defeitos pontuais substitucionais. O nosso estudo consiste na inserção de três tipos de dopagens: uma tipo p, uma tipo n e por fim, a substituição por um átomo magnético.

Este capítulo contém uma seção para os resultados preliminares e uma para cada dopagem, cada seção divide-se em duas subseções: *bulk*<sup>2</sup> e estados de borda. No caso da dopagem com o átomo magnético, os estados de borda foram divididos em duas subseções, pois, diferentemente das outras impurezas, este átomo foi inserido em posições distintas na nanofita, a fim de estudar a influência do magnetismo nos estados de borda.

A seção de resultados preliminares contém um estudo detalhado acerca da monocamada de bismuto. Estudou-se desde a identificação do parâmetro de rede até a verificação dos estados metálicos, comparando com resultados presentes na literatura. Para a identificação dos estados de borda, construímos uma nanofita suficientemente grande e obtivemos resultados com e sem a saturação das bordas com o hidrogênio. Finalizando a parte de resultados preliminares, analisou-se também a textura de *spin* dos canais metálicos e a sua propagação.

---

<sup>1</sup>Do inglês *Quantum Spin Hall Insulator*.

<sup>2</sup>Do inglês para interior ou volume.

## 4.1 Resultados Preliminares

### 4.1.1 *Bulk* - Monocamada de Bi

O Bi é um elemento do grupo do nitrogênio, coluna 15 da tabela periódica, e, devido ao seu forte SOC, vem despertando o interesse da comunidade científica para aplicações em Isolantes Topológicos (IT). Combinado com átomos como o selênio e o antimônio, o bismuto pode se comportar também como um isolante topológico 3D<sup>3</sup>, com aplicações na spintrônica e em dispositivos termoelétricos [17, 18]. A monocamada de Bi é um sistema bidimensional com dois átomos por célula unitária e de estrutura hexagonal (Figura 4.1(a)), por conta de sua estrutura ser semelhante a do grafeno, porém com um *buckling*<sup>4</sup> na direção  $\hat{z}$ , é comum nos referirmos a este sistema como bismuteno. Este material não apresenta magnetismo e foi sintetizado em 2017 através do crescimento em substrato de Carbetto de Silício (SiC) [16].

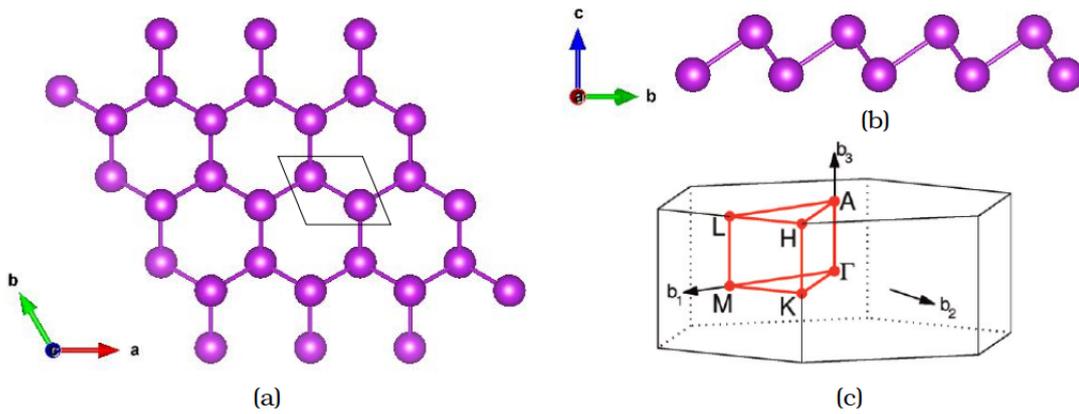


Figura 4.1: (a) Vista panorâmica da folha de bismuteno, o recorte indica a célula unitária. (b) Vista lateral da monocamada e em (c) o esquema representativo da 1<sup>a</sup> ZB com os pontos de alta simetria, imagem retirada de [6].

O primeiro passo para a realização deste trabalho, foi a verificação do valor referente a constante de rede da monocamada de Bi. Por meio da análise do valor de energia para diferentes parâmetros de rede, o valor que representa o mínimo de energia encontrado corresponde a  $a = 4.43 \text{ \AA}$ . O parâmetro  $c$  adotado foi  $c \sim 20 \text{ \AA}$ , a fim de evitar interações do tipo Van der Waals entre as camadas via periodicidade. A distância encontrada na ligação entre os átomos de Bi foi de  $3.12 \text{ \AA}$ .

A Figura 4.2 a seguir contém a estrutura de bandas para a monocamada de Bi ao longo dos pontos de alta simetria  $\Gamma - K - M - \Gamma$ . As linhas vermelhas e pretas correspondem as bandas com e sem SOC, respectivamente. O *gap* indireto global na presença do SOC é de aproximadamente  $0.51 \text{ eV}$ , enquanto o *gap* direto no centro da zona de Brillouin é por volta de  $0.60 \text{ eV}$ , concordando com outros cálculos [54].

<sup>3</sup>Por exemplo:  $Bi_2Se_3$  e  $Bi_2Sb_3$ .

<sup>4</sup>Do inglês para elevação.

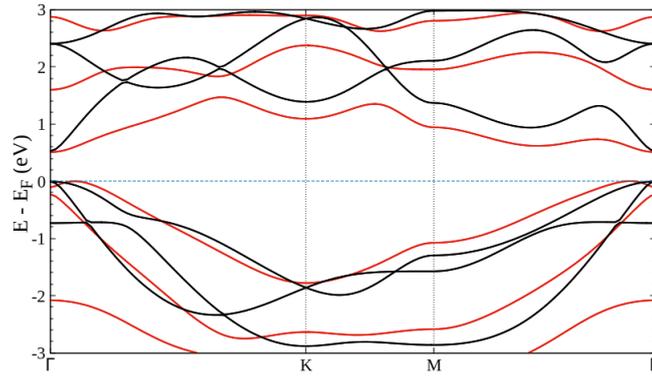


Figura 4.2: Estrutura de bandas para a monocamada de bismuto. As linhas pretas correspondem ao cálculo sem o SOC, e as linhas vermelhas ao cálculo com SOC.

Por meio da projeção dos orbitais atômicos na estrutura de bandas, com o percurso  $K - \Gamma - M$  (Figura 4.3(a)-(b)), é possível verificar a inversão de bandas no centro da ZB quando considera-se o SOC. Centrado em  $\Gamma$ , sem o SOC, o ponto mais alto da banda de valência é composto por estados cuja contribuição dominante é dada pela soma dos orbitais  $p_x + p_y$ , que denotamos por  $p_{xy}$ . Já no ponto mais baixo da banda de condução, ainda sem SOC, vemos que a contribuição é dada pelo orbital  $p_z$ . Com a adição do efeito *spin*-órbita, nota-se que no ponto  $\Gamma$  ocorreu uma inversão dos orbitais atômicos. Agora, no ponto mais baixo da banda de condução, a contribuição vem dos orbitais  $p_{xy}$ , de forma que no limite de  $\Gamma$ , no ponto mais alto da banda de valência, observa-se as características do fundo da banda de condução (sem SOC), cuja contribuição vem do orbital  $p_z$ .

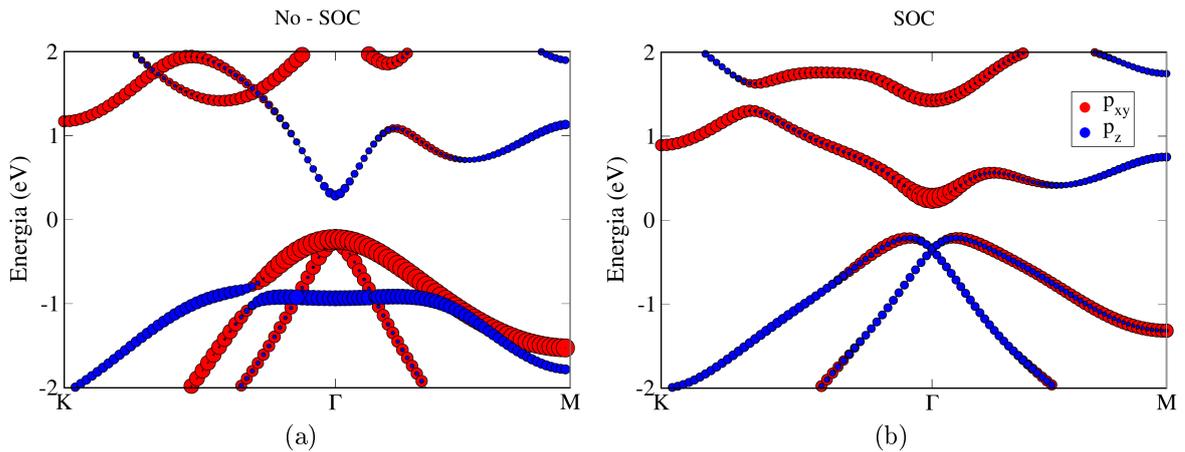


Figura 4.3: Projeção dos orbitais na estrutura de bandas, à esquerda (a) sem o efeito *spin*-órbita e à direita (b) com o efeito *spin*-órbita. Os círculos azuis indicam o orbital  $p_z$  e os vermelhos correspondem a soma de  $p_x$  e  $p_y$ , denotamos por  $p_{xy}$ .

Embora este sistema possua simetria de inversão espacial, possibilitando o cálculo do  $\mathbb{Z}_2$  via paridade dos autovalores dos estados eletrônicos ocupados [45], calculamos o índice via evolução dos centros de carga de Wannier, onde verificamos que  $\mathbb{Z}_2 = 1$ , confirmando

ser um isolante topológico 2D. Ao longo deste trabalho, em todos os cálculos levou-se em consideração o SOC, sem a adição deste efeito não é possível verificar um QSHI.

### 4.1.2 Estados de Borda

Em um isolante topológico 2D, o seu interior se comporta como um isolante comum e nas bordas é notado um comportamento metálico, onde os estados eletrônicos possuem uma dispersão linear entre as camadas de valência e de condução se comportando, em uma determinada faixa de energia no espaço dos momentos, como férmions de Dirac sem massa [10]. Os estados de borda são protegidos pela simetria de reversão temporal, formando então cones de Dirac protegidos. Impurezas não magnéticas não quebram a degenerescência dos pontos de cruzamento, por essa razão são popularmente conhecidos como estados “robustos” [55].

Para verificarmos a formação dos estados de borda topologicamente protegidos, construímos uma célula com trinta átomos de Bi, possuindo um vácuo de 25 Å na direção  $\hat{x}$  e 20 Å na direção  $\hat{z}$ , tal escolha visa a não interação entre as camadas via condições periódicas de contorno. Há duas formas geométricas possíveis para as bordas, a *armchair* e a *zigzag*, neste trabalho foi escolhido o recorte na forma *zigzag* como ilustrado na Figura 4.4(a).

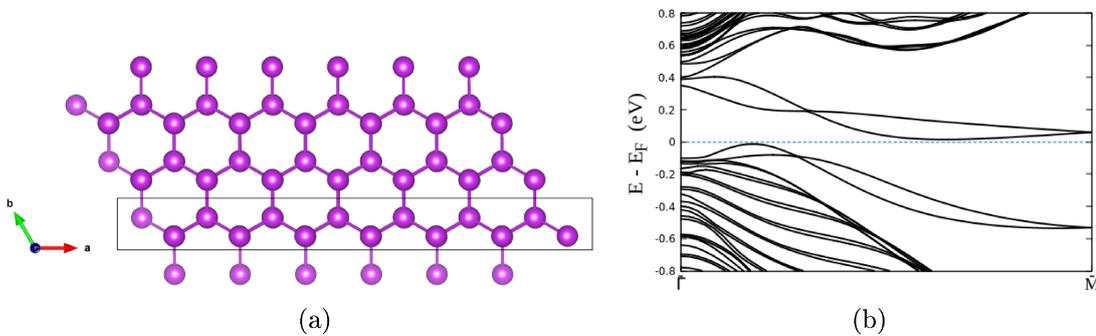


Figura 4.4: (a) Folha de Bi com o quadrado indicando um dos possíveis recortes *zigzag* na célula unitária. (b) Estrutura de bandas para a nanofita com o recorte *zigzag*.

Nota-se que não há um comportamento metálico na estrutura de bandas do sistema (Figura 4.4(b)), divergindo do modelo de Kane e Mele para o efeito Hall quântico de *spin* [8]. Esta divergência não significa que a monocamada de Bi não é um isolante topológico 2D, porém é preciso cautela ao analisar o sistema. Quando o vácuo é introduzido na célula unitária, alguns átomos das bordas não tem suas ligações completas, resultando em uma alteração nas propriedades eletrônicas [56, 57]. Para recuperar as *dangling bonds*<sup>5</sup>, saturamos as bordas com hidrogênio (H) [58] e fizemos um cálculo de relaxação atômica, a fim de verificar as posições ideais dos H's na estrutura (Figura 4.5(b)). A distância

<sup>5</sup>do inglês para ligações pendentes.

encontrada na ligação Bi–H é de 1.85 Å. Uma vez que as ligações pendentes foram reestabelecidas, é possível notar os estados metálicos na Figura 4.5(a) a seguir.

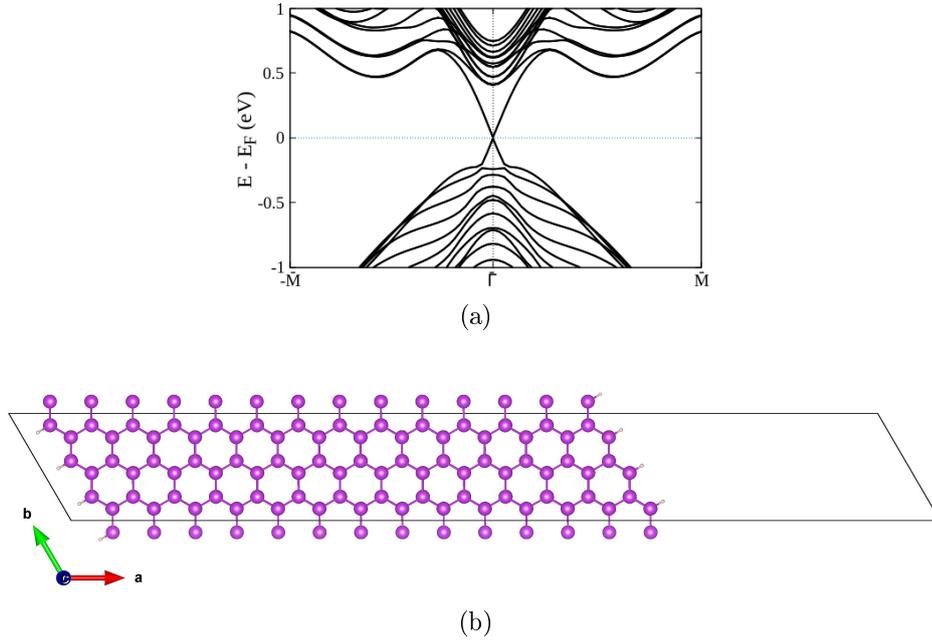


Figura 4.5: (a) Estrutura de bandas. (b) Nanofita com as bordas no formato *zigzag*, os átomos em branco nas bordas esquerda e direita correspondem aos hidrogênios da saturação.

É importante ressaltar que os estados metálicos das duas bordas são degenerados em toda a dispersão na estrutura de bandas (Figura 4.5(a)), ou seja, são dois cones de Dirac sobrepostos. Esta degenerescência está atrelada ao fato de ambas as bordas possuírem dispersões com os mesmos valores de energia, o que não ocorrerá para o sistema com as dopagens propostas neste trabalho. Uma vez que ocorre a degenerescência dos estados metálicos, é notável que no centro da ZB, no limite do nível de Fermi, tem-se um ponto com uma quádrupla degenerescência, com um par de energias degeneradas provenientes de cada borda da nanofita.

Os estados metálicos de cada borda tem propagações opostas formando um canal de elétrons com *spin up* para um sentido de propagação, e para o sentido contrário, um canal de elétrons com *spin down*. Estes *spins* tem componente perpendicular ao plano de propagação e apresentam movimento unidimensional, a degenerescência observada no centro da zona de Brillouin ocorre devido ao teorema de Kramers [55]. Somente via estrutura de bandas, não é possível esclarecer algo acerca dos canais de *spin* referentes a cada borda, para uma análise detalhada é necessário verificar então a textura de *spin*.

Através da Figura 4.6(a)-(f) a seguir, verificamos as contribuições de  $\langle S_x \rangle$ ,  $\langle S_y \rangle$  e  $\langle S_z \rangle$  para as bordas do lado esquerdo e do lado direita nanofita (Figura 4.5(b)). Nota-se que, como esperávamos, a componente dominante é a perpendicular ao plano, ou seja,  $\langle \mathbf{S} \rangle \sim \langle S_z \rangle \hat{z}$ . Se torna visível o cruzamento de canais com *spins* opostos em cada borda e

nota-se também que os canais tem dispersões invertidas em relação a outra borda. Com o auxílio da textura de *spin*, se torna evidente a quádrupla degenerescência em energia localizada no nível de Fermi, e a dupla degenerescência dos cones de Dirac na estrutura de bandas da Figura 4.5(a), o que não será observado com a adição dos defeitos a seguir.

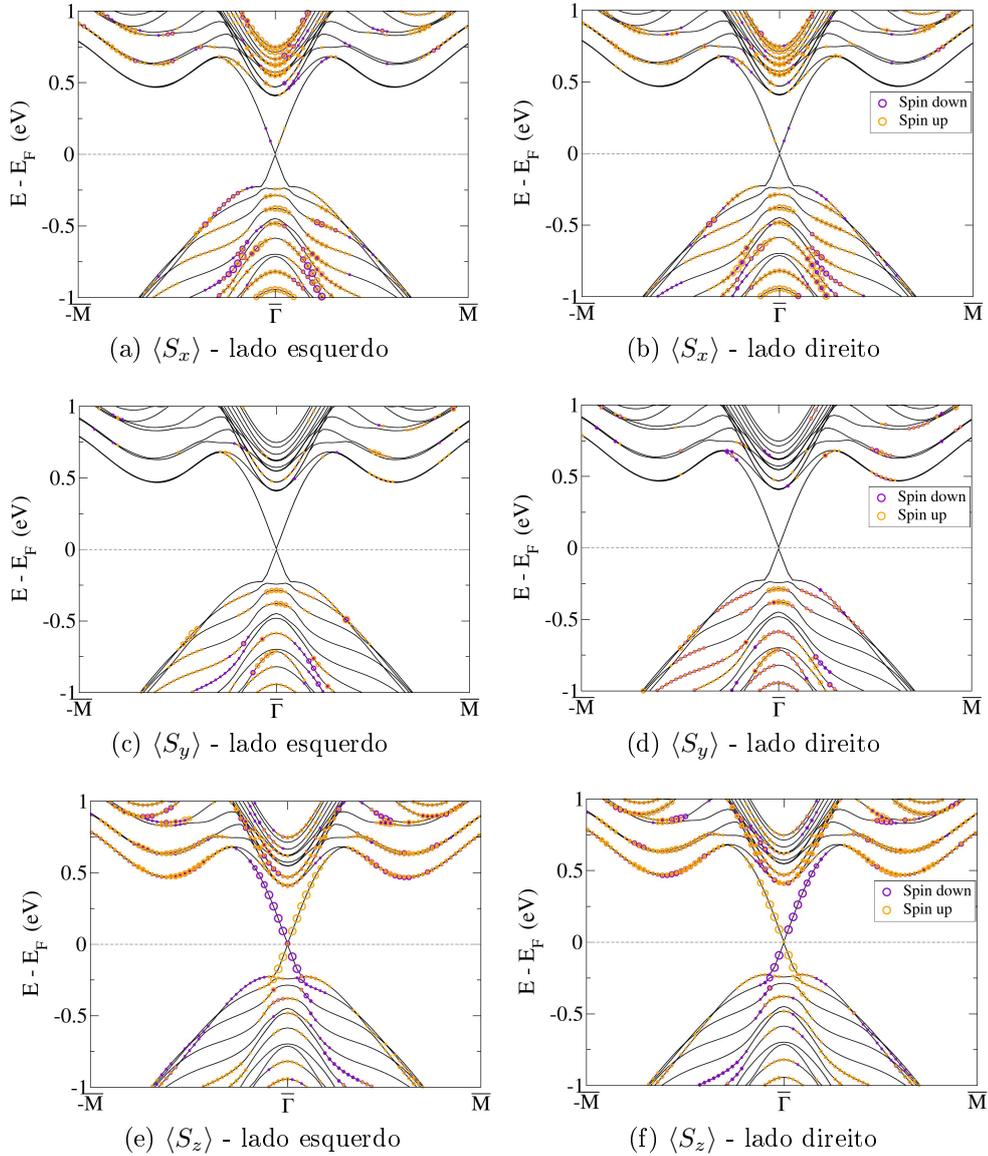


Figura 4.6: (a), (c) e (e) Correspondem aos valores médios  $\langle S_x \rangle$ ,  $\langle S_y \rangle$  e  $\langle S_z \rangle$  respectivamente para os estados relativos a borda esquerda da figura 4.5. (b), (d) e (f) Correspondem aos mesmos valores, porém referentes a borda direita da figura 4.5. Os círculos roxos indicam *spin down* e os laranjas indicam *spin up*.

## Defeitos Pontuais Substitucionais

Na seção anterior, fizemos uma análise das propriedades do bismuteno e comparamos com alguns resultados obtidos na literatura. Nas seguintes seções, apresentaremos um

estudo dos defeitos pontuais substitucionais na monocamada de Bi, objetivo principal deste trabalho. Para o cálculo das propriedades do *bulk*, escolhemos uma célula unitária aumentada 3x3x1 vezes, contendo 18 átomos de bismuto. Em cada seção, substituiremos respectivamente um átomo de Bi por um átomo que gera: uma dopagem do tipo p, uma dopagem do tipo n, e por fim, uma impureza magnética, gerando 5.5% de dopagem no *bulk* de cada sistema. Em todas as dopagens foi feito o cálculo de relaxação do volume da célula, porém para as impurezas não magnéticas não foram observadas alterações na geometria das estruturas. Para verificar a influência da impureza nos estados de borda, foi escolhida uma supercélula com 83 átomos de Bi, 6 de Hidrogênio e um átomo do respectivo defeito pontual substitucional. Esta supercélula possui um vácuo de 25 Å na direção  $\hat{x}$  e 20 Å na direção  $\hat{z}$  para evitar interações entre outros átomos subsequentes.

## 4.2 Dopagem tipo p

O primeiro defeito pontual a ser estudado neste trabalho, consiste na substituição de um átomo de bismuto por um de estanho (Sn). O Sn é um elemento do grupo do carbono, coluna 14 na tabela periódica, com distribuição eletrônica dada por  $[Kr]4d^{10}5s^25p^2$ , contendo quatro elétrons em sua camada de valência, um a menos que o Bi. Devido a falta de um elétron na ligação entre o Sn e os Bi's, cria-se um “buraco” na camada de valência e o nível de Fermi é deslocado para dentro desta camada. A ausência deste elétron no sistema é a origem da denominação dopagem tipo p. A Figura 4.7(a) a seguir contém o bismuteno com o Sn de impureza e (b) contém a respectiva estrutura de bandas.

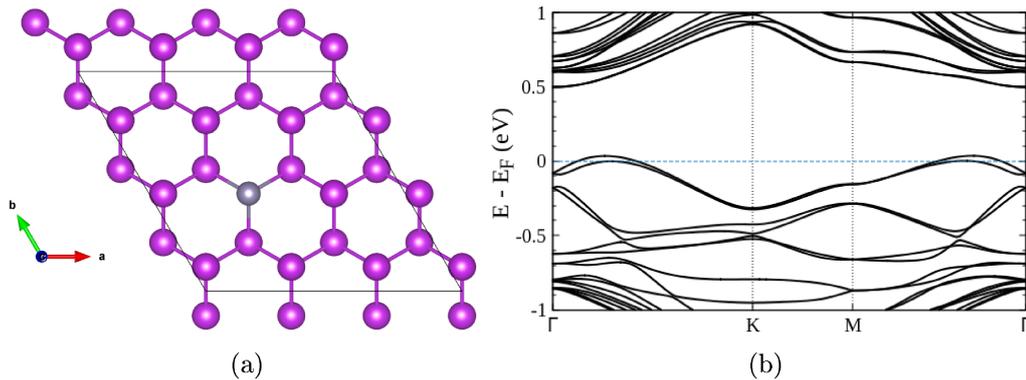


Figura 4.7: (a) Vista panorâmica da folha com o recorte da célula unitária, o átomo cinza corresponde ao estanho. (b) Estrutura de bandas.

Como esperávamos, o nível de Fermi agora é deslocado para dentro da camada de valência. O *gap* direto no ponto  $\Gamma$  tem aproximadamente 0.59 eV, enquanto na lacuna entre o ponto mais alto da banda de valência e o ponto mais baixo da banda de condução (*gap* indireto global) estimamos o valor de 0.47 eV, valores menores em comparação aos resultados obtidos para o sistema sem defeitos. Ao doparmos o bismuteno com o Sn, o

sistema perde a simetria de inversão espacial, foi verificado através da evolução dos WCC que o índice  $\mathbb{Z}_2 = 1$  é mantido.

Uma vez que verificamos um índice  $\mathbb{Z}_2$  diferente de zero no sistema, na próxima seção estudaremos o sistema com a impureza em uma das bordas da nanofita (Figura 4.8(e)) e compararemos com o sistema puro.

### 4.2.1 Estados de Borda

Para verificar a influência do Sn no QSHI, precisamos analisar os estados de borda do sistema. Somente pela estrutura de bandas contida na Figura 4.8(a), a análise não é esclarecedora, devido a impureza, surgem novos cruzamentos tipo Dirac que dificultam a compreensão sobre a origem dos estados. Uma das maneiras de obter uma análise mais criteriosa, é através da projeção dos orbitais atômicos de cada borda.

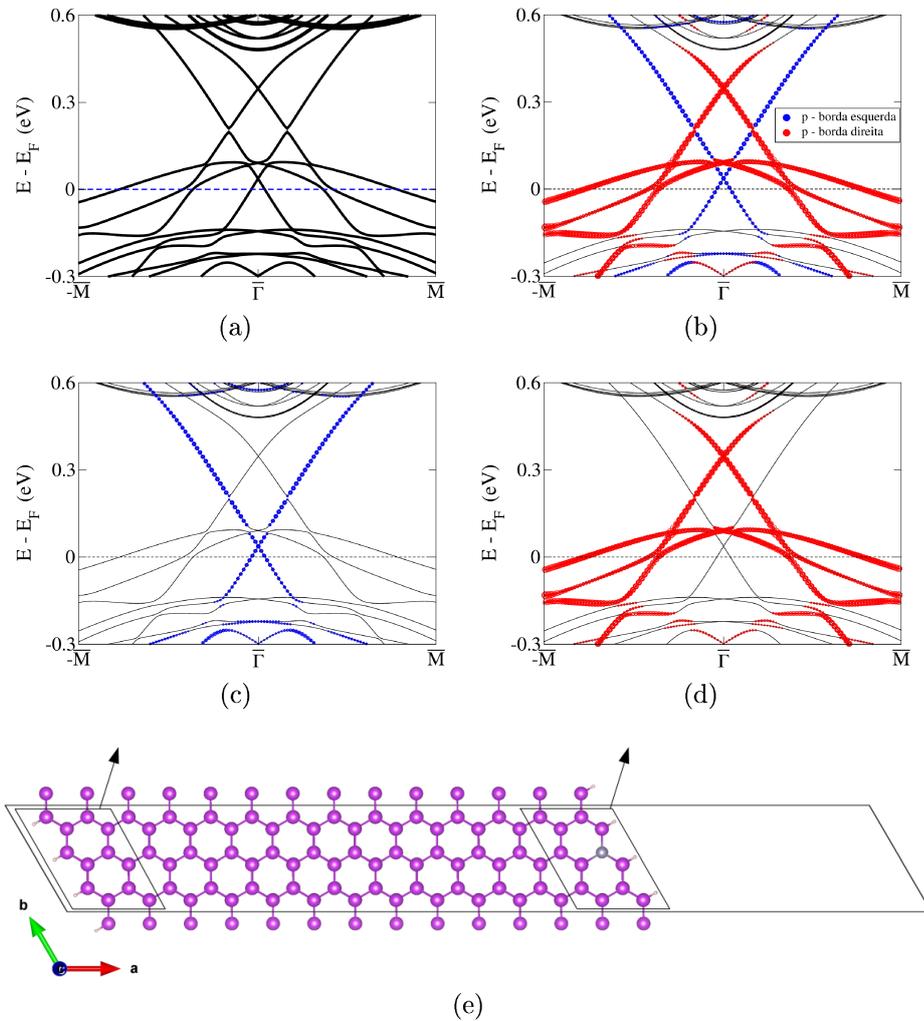


Figura 4.8: (a) Estrutura de bandas. (b) Projeção dos orbitais atômicos  $p$  dos átomos de ambas as bordas (cor azul - borda esquerda, cor vermelha - borda direita). (c) Projeção dos orbitais  $p$  dos átomos da borda esquerda. (d) Projeção dos orbitais  $p$  dos átomos da borda direita. (e) Nanofita com o átomo de Sn localizado na borda direita.

Através da Figura 4.8(b)-(d), temos uma melhor descrição do efeito da impureza nos estados de borda do sistema. Na Figura 4.8(e), temos uma vista panorâmica da nanofita, as setas indicam as projeções dos orbitais  $p$  para cada recorte de átomos, (c) corresponde a projeção para o recorte da esquerda e (d) o da direita. Ao analisarmos (d), é possível notar dois estados que cruzam o nível de Fermi e pouco acima são degenerados em  $\bar{\Gamma}$ , estes são estados da impureza e também aparecem nos cálculos de *bulk*. Estes estados interagem com os estados topológicos deslocando o ponto de Dirac para valores maiores de energia. Diante da projeção dos orbitais atômicos, é possível ver que os cones de Dirac não são duplamente degenerados em toda a dispersão, como ocorre para o sistema puro. Analisando a Figura 4.8(b), onde as projeções dos orbitais atômicos de ambas as bordas estão representadas no mesmo gráfico, é possível estimar que a proporção da lacuna entre os pontos de Dirac é de aproximadamente  $0.31 \text{ eV}$ .

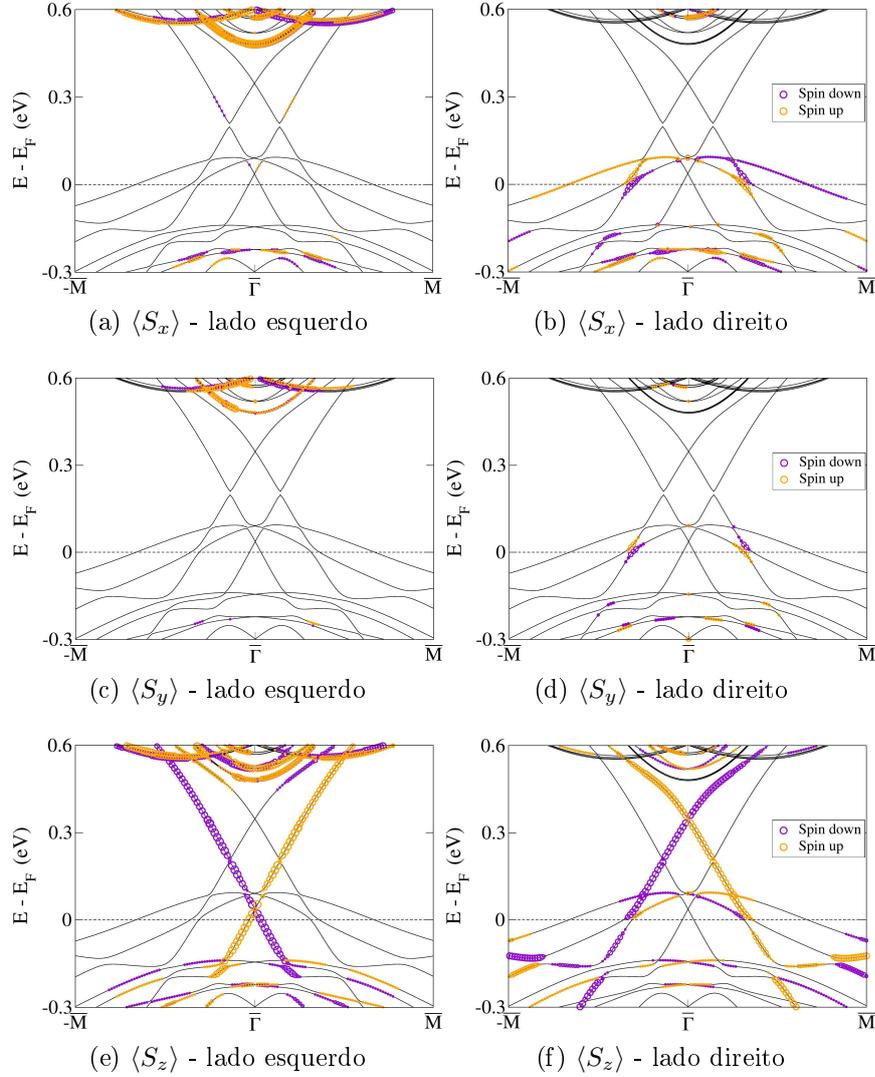


Figura 4.9: (a), (c) e (e) Contribuições de  $\langle S_x \rangle$ ,  $\langle S_y \rangle$  e  $\langle S_z \rangle$  para a borda esquerda da nanofita. (b), (d) e (f) Correspondem a  $\langle S_x \rangle$ ,  $\langle S_y \rangle$  e  $\langle S_z \rangle$  para a borda direita da nanofita. A cor laranja indica *spin up* e a cor roxa *spin down*.

Embora a projeção dos orbitais atômicos na estrutura de bandas possibilite uma boa descrição para a origem dos estados metálicos de cada borda, é preciso analisar a textura de *spin* a fim de melhor caracterizar o isolante topológico 2D. A polarização de *spin* é dada por:

$$\langle S_{i,\alpha} \rangle = \frac{\hbar}{2} \langle \phi_i(\mathbf{k}) | \sigma_\alpha | \phi_i(\mathbf{k}) \rangle \quad (\alpha = x, y, z),$$

de modo que  $\sigma_\alpha$  são as matrizes de Pauli e  $\phi_i(\mathbf{k})$  são as autofunções de Kohn-Sham, obtidas no ciclo autoconsistente [24]. Para o caso puro, verificamos que a componente dominante do valor médio de *spin* foi a componente na direção  $\hat{z}$ .

Através da textura de *spin* (Figura 4.9 (a)-(f)), reforça-se o deslocamento dos estados metálicos da borda com a impureza em relação à borda sem. A contribuição majoritária para os estados metálicos provém de  $\langle S_z \rangle$ , ou seja, perpendicular ao plano. Mesmo que seja possível ver uma pequena contribuição de  $\langle S_x \rangle$  na borda esquerda, em ambas as bordas  $\langle \mathbf{S} \rangle \sim \langle S_z \rangle \hat{z}$ . Podemos ver que as características do efeito Hall quântico de *spin* são mantidas, a dispersão dos estados metálicos possuem canais de *spins* contrários entre si e contrários em relação à outra borda da nanofita. No ponto  $\bar{\Gamma}$ , não há mais a quádrupla degenerescência que foi observada para o sistema puro, por conta da dopagem, separou-se em dois pares, um par referente a cada borda.

Ao analisar a Figura 4.9(a)-(d), por volta de 0.2 eV, podemos ver dois pequenos *gaps* ao longo da estrutura de bandas, em (e) e (f) não é possível ver pois as contribuições da textura de *spin* passam por estes pontos. A interação entre estados eletrônicos com mesma polaridade de *spin* de ambos os lados da nanofita é a origem da abertura do *gap*, que não foi observado para o sistema puro. Note que, para cada abertura, há um ponto onde os canais de *spin* de ambos os lados se encontram, logo, são degenerados em energia, porém estes *spins* tem a mesma polaridade, e embora se localizam em diferentes lados da nanofita, estes estados interagem entre si, levando a uma abertura de *gap*. Em uma nanofita com uma distância maior entre as bordas, este efeito tende a ser minimizado assim como ocorreu no caso puro, em sistema menor, o *gap* tende a ser maior devido a forte interação [59]. Para o sistema sem dopagens, analisou-se a nanofita com um comprimento menor (12 átomos), e devido a interação entre os estados de ambas as bordas, um *gap* no ponto de Dirac foi observado.

## 4.3 Dopagem tipo n

### 4.3.1 *Bulk*

Em sequência no estudo dos defeitos pontuais na monocamada de bismuto, o próximo dopante será o átomo de telúrio (Te), representado na Figura 4.10(a). Este elemento pertence ao grupo dos calcogênios, localizado na coluna 16 da tabela periódica, e a sua configuração eletrônica é  $[Kr]4d^{10}5s^25p^4$ . Uma das combinações entre telúrio e bismuto é o telureto de bismuto ( $Bi_2Te_3$ ), que é um isolante topológico tridimensional e possui vasta aplicabilidade na spintrônica e em dispositivos termoelétricos [18].

O Te possui em sua camada de valência um elétron a mais que o Bi, este elétron excedente não participará das ligações entre o telúrio e os bismutos, se deslocando para a banda de condução, evidenciando a nomenclatura dopagem tipo n. Com isso, o nível de Fermi é deslocado para a camada de condução do sistema. A Figura 4.10(b) a seguir mostra a estrutura de bandas do sistema.

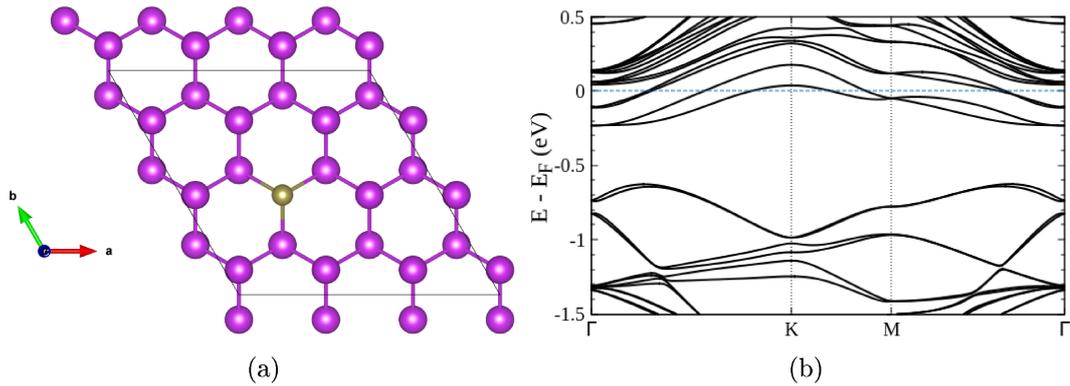


Figura 4.10: (a) Vista de cima da folha com o recorte da célula unitária. (b) Estrutura de bandas.

A partir das bandas de energia da Figura 4.10(b), é possível obter algumas propriedades eletrônicas e realizar um comparativo com o sistema estudado na seção anterior. O *gap* direto no centro da zona de Brillouin é de aproximadamente 0.50 eV enquanto o *gap* indireto global é de 0.39 eV. Em relação ao Sn, o *gap* de energia no ponto  $\Gamma$  diminuiu em 9 meV e indiretamente diminuiu cerca de 8 meV. Uma vez que, como este sistema também não possui a simetria de inversão espacial, o índice  $\mathbb{Z}_2$  foi determinado através da evolução dos WCC, e verificamos que não há alteração em relação ao sistema sem impurezas, de forma que  $\mathbb{Z}_2 = 1$ . A manipulação pontual do bismuteno com o Te, ou com o Se, pode oferecer aplicações na optoeletrônica [54].

A fim de melhor descrever o efeito Hall quântico de *spin*, o próximo passo no estudo do bismuteno com o Te como dopante é analisar o comportamento dos estados de borda quando estes estão na presença da dopagem em questão.

### 4.3.2 Estados de Borda

Para analisar o comportamento dos estados de borda no isolante topológico 2D com a impureza tipo n, introduzimos o átomo de Te na forma de defeito substitucional em uma das bordas da nanofita (Figura 4.11(e)). Entretanto, assim como ocorreu na seção anterior (dopagem tipo p), analisar a estrutura de bandas do sistema (Figura 4.11(a)) não evidencia a contribuição dos estados de cada borda. Diferentemente do bismuteno puro, novos cruzamentos com características de pontos de Dirac são vistos devido a impureza do Te, sendo necessário também analisar a projeção dos orbitais dos átomos de cada borda.

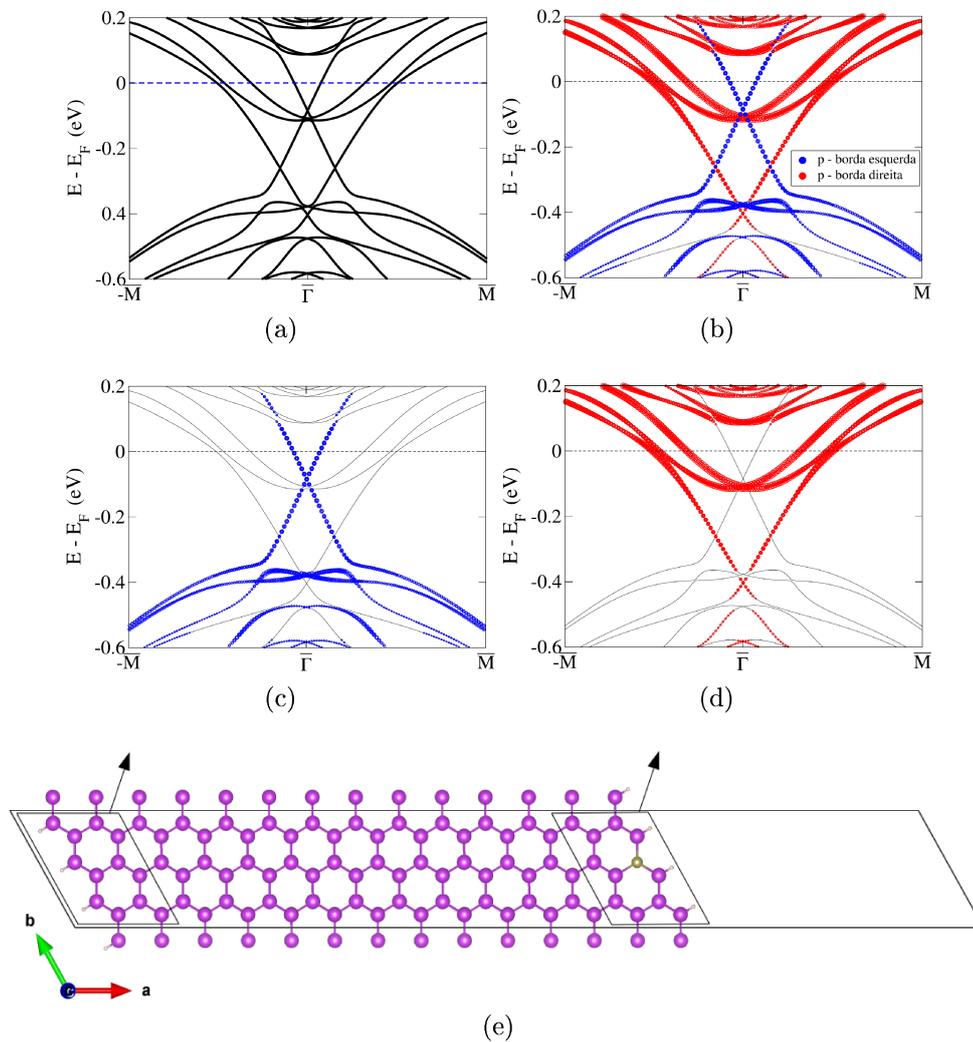


Figura 4.11: (a) Estrutura de bandas. (b) Projeção dos orbitais atômicos  $p$  dos átomos de ambas as bordas (cor azul - borda esquerda, cor vermelha - borda direita). (c) Projeção dos orbitais  $p$  dos átomos da borda esquerda. (d) Projeção dos orbitais  $p$  dos átomos da borda direita. (e) Nanofita com o átomo de Te localizado na borda direita.

A projeção dos orbitais  $p$  para os recortes de átomos da esquerda (representados em azul na Figura 4.11(b)-(c)) e da direita (em vermelho na Figura 4.11(b), (d)), nos possibilita ver que a degenerescência entre os cones de Dirac é quebrada, assim como para o

dopante Sn, não há mais sobreposição dos estados topologicamente protegidos das duas bordas. Os estados provenientes da dopagem com o Te, localizados na camada de condução, interagem e deslocam o ponto de Dirac da borda direita para valores menores de energia, enquanto o da borda esquerda permanece com pequena alteração, pois sofre pouca influência da impureza. É possível verificar também o valor da lacuna entre os dois pontos de Dirac para este sistema, esta lacuna é de aproximadamente  $0.32 \text{ eV}$ .

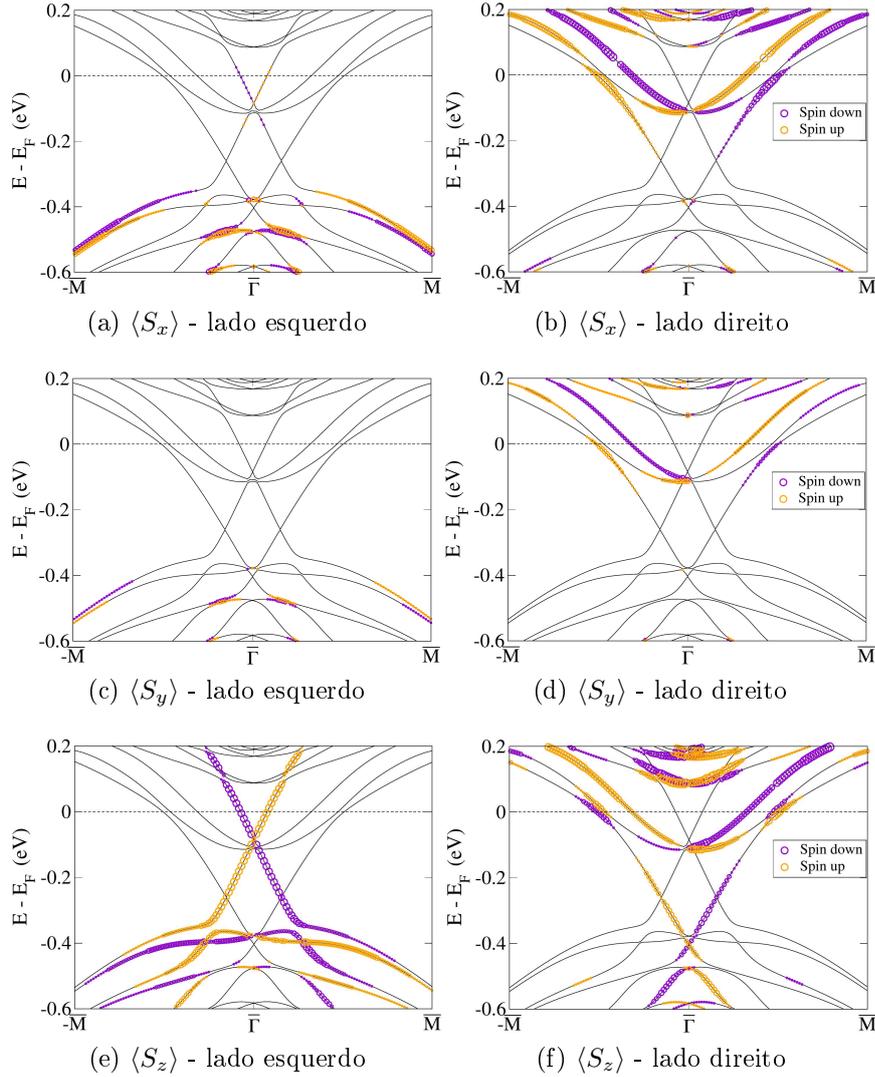


Figura 4.12: (a), (c) e (e) Contribuições de  $\langle S_x \rangle$ ,  $\langle S_y \rangle$  e  $\langle S_z \rangle$  para a borda esquerda da nanofita. (b), (d) e (f) Correspondem as contribuições  $\langle S_x \rangle$ ,  $\langle S_y \rangle$  e  $\langle S_z \rangle$  para a borda direita da nanofita. A cor laranja significa *spin up* e a cor roxa, *spin down*.

Para melhor caracterizar os efeitos da impureza nos estados de borda do sistema, é importante analisar a textura de *spin* dos canais metálicos, representada na Figura 4.12(a)-(f). Inicialmente fizemos a análise para  $\langle S_x \rangle$ ,  $\langle S_y \rangle$  e  $\langle S_z \rangle$  em ambos os lados a fim de verificar qual valor médio possui contribuição majoritária.

É possível ver que, embora seja visível uma pequena contribuição de  $\langle S_x \rangle$  em ambos os lados da nanofita (Figura 4.12(a)-(b)), os estados metálicos tem o caráter predomi-

nantemente  $\langle S_z \rangle$ . De modo que apresentam, em ambos os lados, uma textura de *spin* perpendicular ao plano,  $\langle \mathbf{S} \rangle \sim \langle S_z \rangle \hat{z}$ . É importante ressaltar que os canais de *spin* não tem o seu comportamento alterado, em ambos os pontos de Dirac é possível ver o cruzamento entre canais de *spins up* e *down*, com os canais metálicos de uma borda contrários em relação a outra borda.

Diferentemente do sistema com a impureza de Sn, neste sistema já não é mais possível visualizar pequenos *gaps* em locais onde há um cruzamento de *spins* de mesma polaridade entre as bordas. Se restringirmos a análise para locais mais próximos do ponto de cruzamento, será visível um pequeno *gap*, que tende a ser cada vez menor à medida que aumenta-se a nanofita. Isto ocorre devido a pouca interação entre os estados eletrônicos de mesma polaridade de *spin* em ambas as bordas, quanto maior a nanofita, menor esta interação. Com a dopagem com o Te, tais efeitos são menores em comparação ao Sn.

Ao longo destas duas seções (dopagem tipo p e dopagem tipo n), podemos ver que, embora algumas propriedades eletrônicas sejam alteradas (por exemplo, diferenças nos valores de energia para os pontos de Dirac), as propriedades topológicas são mantidas. Em todos os casos, como esperava-se, a contribuição majoritária na textura de *spin* provém de  $\langle S_z \rangle$  e não há abertura nos pontos de Dirac dos estados metálicos. Na próxima seção, este fato não pode ser previamente afirmado, pois a dopagem magnética pode afetar diretamente os estados topológicos protegidos pela simetria de reversão temporal.

## 4.4 Dopagem Magnética

Os isolantes topológicos 2D são característicos por possuírem estados de borda robustos, isto se deve ao fato que impurezas não magnéticas não afetam tais estados que são protegidos pela simetria de reversão temporal. Neste trabalho, a análise para as dopagens dos tipos p e n evidenciou que os estados de borda são deslocados para valores maiores ou menores de energia, porém o comportamento metálico e a textura de *spin* perpendicular ao plano são mantidos. Para a dopagem com impurezas magnéticas, é necessário uma atenção maior, pois há o surgimento de diferentes efeitos. A impureza magnética cria um momento magnético local que pode quebrar a simetria de reversão temporal, onde surge o comportamento de férmions massivos com retroespalhamento. Entretanto, alguns estudos baseados no Fe e Gd inseridos na superfície do  $Bi_2Se_3$  [60, 61] sugerem que, mesmo com o magnetismo oriundo de tais átomos, não há quebra da degenerescência do cone de Dirac. Outros estudos reforçam que a presença de um magnetismo perpendicular ao plano, independente da posição no sistema, causa uma abertura de *gap* nos estados metálicos [62].

### 4.4.1 Bulk

A última forma de dopagem a ser analisada neste trabalho, é a dopagem com uma impureza magnética. O vanádio é um elemento que compõe o grupo dos metais de transição, este está localizado na coluna 5 e, por causa da presença de elétrons desemparelhados no orbital  $d$  em sua camada de valência (cuja distribuição eletrônica é  $[Ar]3d^34s^2$ ), tem um momento magnético associado. Devido as proporções do raio atômico do Bi em relação ao raio atômico do V, verificou-se uma alteração na estrutura do sistema através do cálculo de relaxação atômica do V e seus primeiros vizinhos. A melhor geometria encontrada pode ser vista na Figura 4.13, com a distância de ligação Bi-V igual a 2.81 Å.

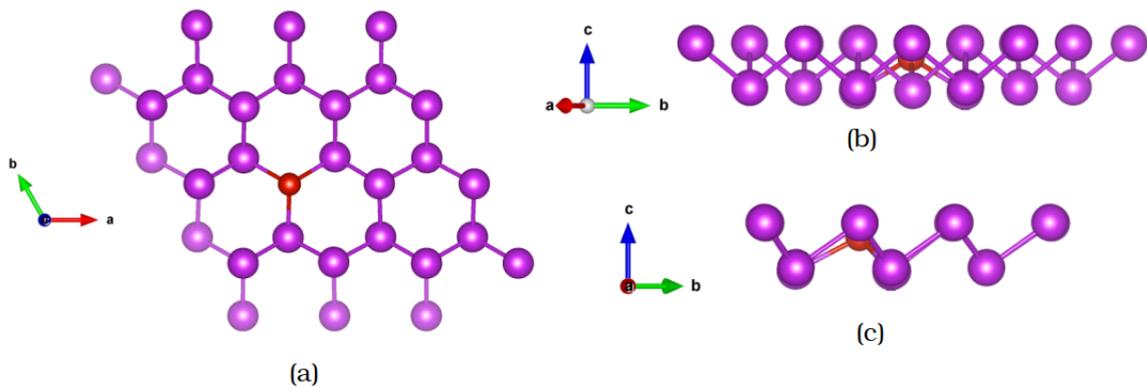


Figura 4.13: (a) Folha de Bi com a dopagem do V (em vermelho). (b) e (c) Contém a vista diagonal e lateral do sistema, respectivamente. Nota-se, devido a relaxação atômica, uma diminuição do grau de *buckling* na ligação com o V.

Como foi visto no capítulo de metodologia, para melhor descrever sistemas fortemente correlacionados, é necessária a utilização da correção na energia de troca e correlação denominada DFT+U, neste trabalho será utilizada a metodologia proposta por Dudarev [3]. A Figura 4.14 ilustra o comportamento da estrutura de bandas do sistema sob a ação de diferentes valores para o parâmetro efetivo, aqui representado por  $U_{eff}$ . Em alguns materiais envolvendo o vanádio, o parâmetro efetivo deste elemento varia entre 2.7 e 3.5 eV [63, 64, 65, 66]. Para este sistema, verificou-se que o melhor valor para o parâmetro efetivo é  $U_{eff} = 3.25$  eV, este cálculo foi realizado através da metodologia proposta por Cococcioni [67] implementada no VASP. Verificamos que o vanádio apresenta uma magnetização de  $3.36 \mu_B$  na direção  $\hat{z}$ , ou seja, perpendicular ao plano da célula.

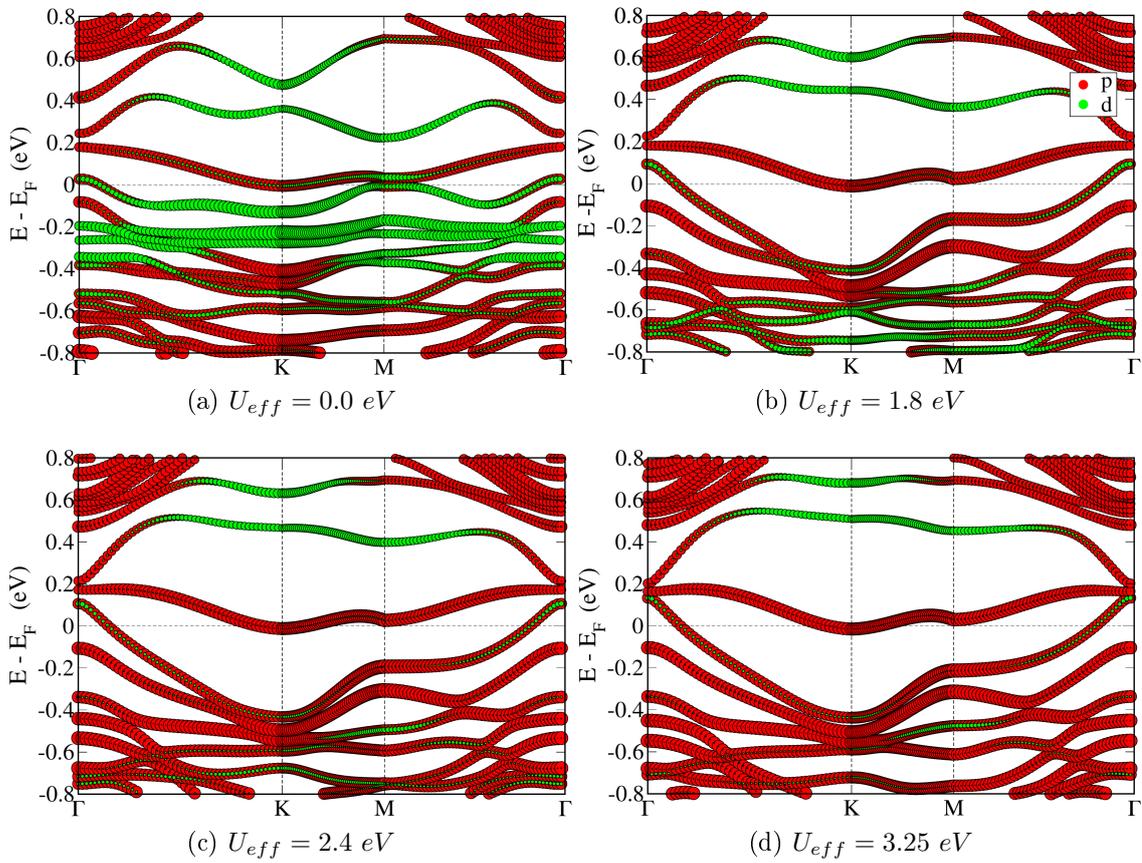


Figura 4.14: Projeção dos orbitais atômicos na estrutura de bandas para diferentes valores do parâmetro efetivo, variando de 0.0 eV em (a), até 3.25 eV em (d). Os círculos vermelhos correspondem a contribuição dos orbitais  $p$  e os verdes correspondem a contribuição dos orbitais  $d$ .

É importante ressaltar que, como a célula tem apenas uma impureza magnética, pelas condições periódicas de contorno todo o sistema é ferromagnético. Esta fase é a mais estável para este sistema quando os átomos de V estão distantes entre si [68], neste estudo em específico, a configuração mais estável é a antiferromagnética. Nas conclusões, discutiremos sobre o caso em que o sistema é antiferromagnético em todas as direções.

Após a dopagem com a impureza magnética, o sistema não é mais um semicondutor (caso pristino), e sim um semimetal. Esta fase semimetálica se torna evidente ao visualizar a estrutura de bandas da Figura 4.15(b), o nível de Fermi (representado pela linha azul) é cruzado por uma banda que é parcialmente *flat*<sup>6</sup> próximo a  $\Gamma$ , porém decai nas proximidades dos pontos K e M, após o decaimento é possível ver que o ponto mais baixo da banda de condução está indiretamente abaixo do ponto mais alto da banda de valência. Por conta da hibridização dos orbitais  $p$  dos bismutos com os orbitais  $d$  do vanádio, é possível ver o surgimento de bandas parcialmente *flat* ao longo da estrutura. Com as alterações causadas pela dopagem, é necessário analisar o sistema com e sem o efeito *spin*-órbita, com o objetivo de identificar possíveis fases topológicas.

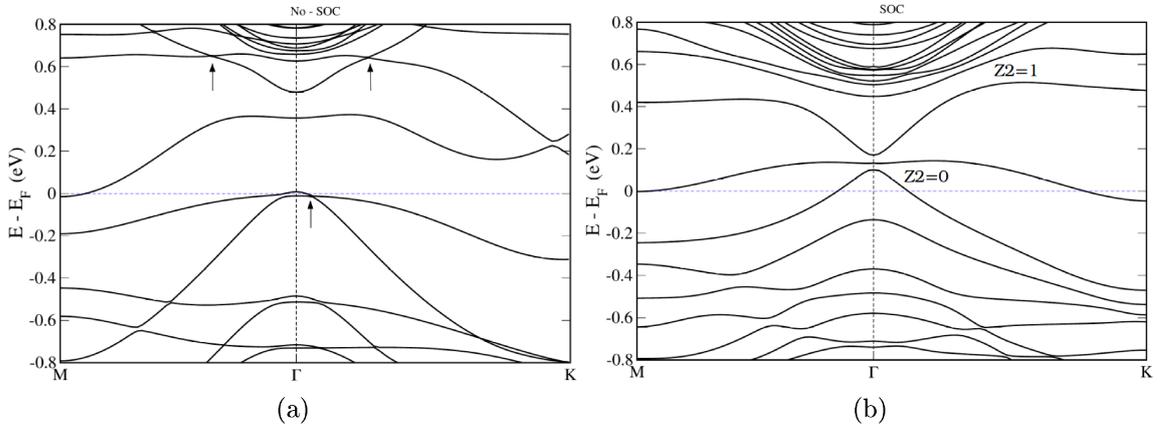


Figura 4.15: (a) Estrutura de bandas sem o efeito *spin*-órbita, as setas indicam os pontos de degenerescência que são abertos com a adição do efeito. (b) Estrutura de bandas com o SOC, o índice  $\mathbb{Z}_2$  foi calculado para as bandas com a abertura de *gap* indicado em (a).

A Figura 4.15 acima contém a estrutura de bandas com e sem o efeito *spin*-órbita para o  $U_{eff} = 3.25 eV$ . Uma das maneiras de identificar uma fase topológica no efeito Hall quântico de *spin*, é a abertura de um *gap* em pontos que, sem o SOC, eram degenerados [5]. Na estrutura de bandas sem SOC, é possível ver três pontos de interesse (indicados pelas setas na figura 4.15(a)) que, com a inclusão do efeito, não são mais degenerados. Ao calcular o invariante topológico até a banda nas proximidades do nível de Fermi, vemos que  $\mathbb{Z}_2 = 0$ , não ocorrendo a fase topológica. Os outros dois pontos estão localizados logo acima de  $0.6 eV$ , quando incluso o acoplamento, surge um *gap* no antigo ponto de Dirac, e a banda passa a localizar acima da banda *flat* em  $\Gamma$ . Para essa banda que se localiza na banda de condução do sistema, foi verificado que  $\mathbb{Z}_2 = 1$ , caracterizando a fase topológica.

Nos próximos tópicos, analisaremos a nanofita com o V em duas posições diferentes, no meio e próximo a uma borda, nestes dois casos utilizamos  $U_{eff} = 3.25 eV$ . O objetivo principal é verificar a influência direta do magnetismo nos estados topológicos. Compararemos os resultados com alguns estudos em diferentes sistemas.

<sup>6</sup>Do inglês para plano, e se refere a uma banda sem dispersão.

### 4.4.2 Estados de Borda - 1

Ao longo deste tópico, estudaremos as propriedades dos estados de borda com o V no centro da nanofita (Figura 4.16(c)). Utilizamos uma supercélula com as mesmas propriedades das outras impurezas, isto é, 83 átomos de Bi, 6 de H, 1 da impureza, o vácuo de aproximadamente 25 Å na direção  $\hat{x}$  e 20 Å em  $\hat{z}$ . Como foi citado anteriormente, o átomo de V oferece um magnetismo perpendicular ao plano da nanofita e, devido as condições periódicas de contorno, todo o sistema apresenta a fase ferromagnética.

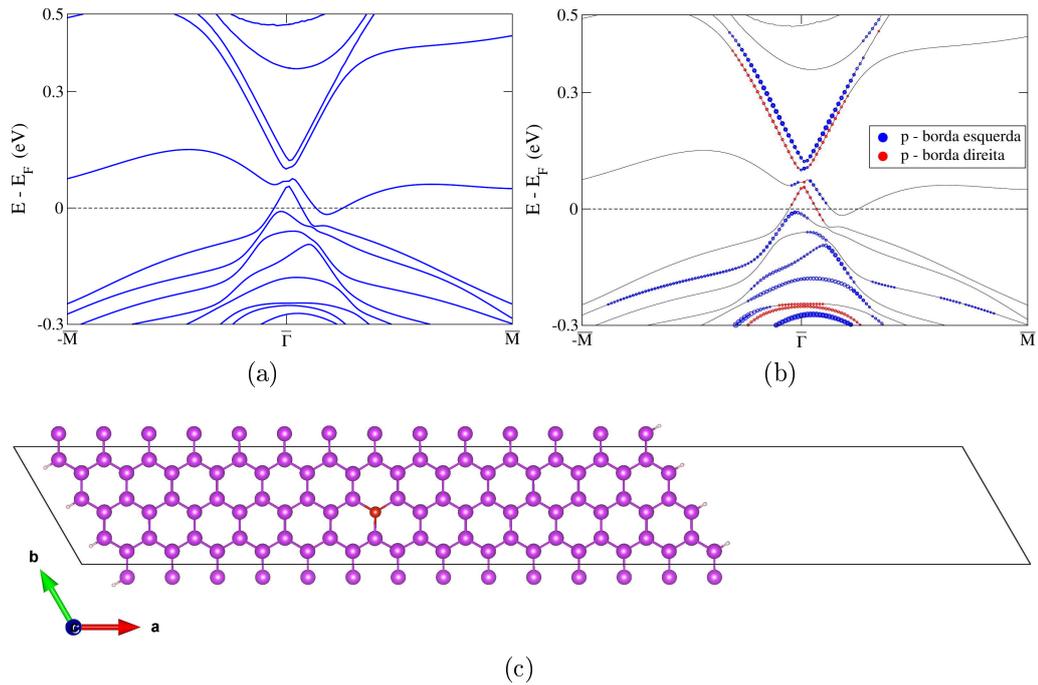


Figura 4.16: (a) Estrutura de bandas. (b) Projeção dos orbitais  $p$  dos átomos de Bi localizados: na borda esquerda (círculo azul) e na borda direita (círculo vermelho) da nanofita (c).

Através da estrutura de bandas (Figura 4.16(a)), é possível ver uma abertura de *gap* nos pontos de Dirac de ambas as bordas, pois, devido a quebra da simetria de reversão temporal causada pelo magnetismo do V, não há mais pontos de degenerescência via teorema de Kramers. Seguindo com a análise da projeção dos orbitais atômicos, assim como feito para as outras dopagens, a Figura 4.16(b) contém a projeção dos orbitais  $p$  dos átomos das bordas: esquerda (círculos na cor azul) e direita (círculos na cor vermelha).

Embora o dopante esteja localizado no centro da nanofita, o magnetismo do V causa perturbações nos estados de borda, surgindo lacunas entre os estados metálicos e assim permitindo processos de retroespalhamento. A abertura do *gap* de energia para os estados de borda do lado esquerdo da fita é de  $\sim 28$  meV, e para os estados referentes à borda do lado direito  $\sim 32$  meV. Esta influência do magnetismo perpendicular ao plano nos estados de borda, está coerente com trabalhos baseados no modelo do hamiltoniano efetivo

analisando outros sistemas [62].

Por meio da textura de *spin* dos canais metálicos (Figura 4.17(a)-(f)), é possível verificar que o valor médio de maior contribuição em ambas as bordas da nanofita é o da componente  $S_z$ , que é perpendicular ao plano. Embora ocorra o surgimento de um *gap* em  $\bar{\Gamma}$ , as características de dispersões lineares são mantidas, com canais de *spins* opostos em sentido de propagação em cada borda. Nota-se que as influências magnéticas não são capazes de distorcer o *spin* dos canais metálicos para este sistema, portanto  $\langle \mathbf{S} \rangle \sim \langle S_z \rangle \hat{z}$ .

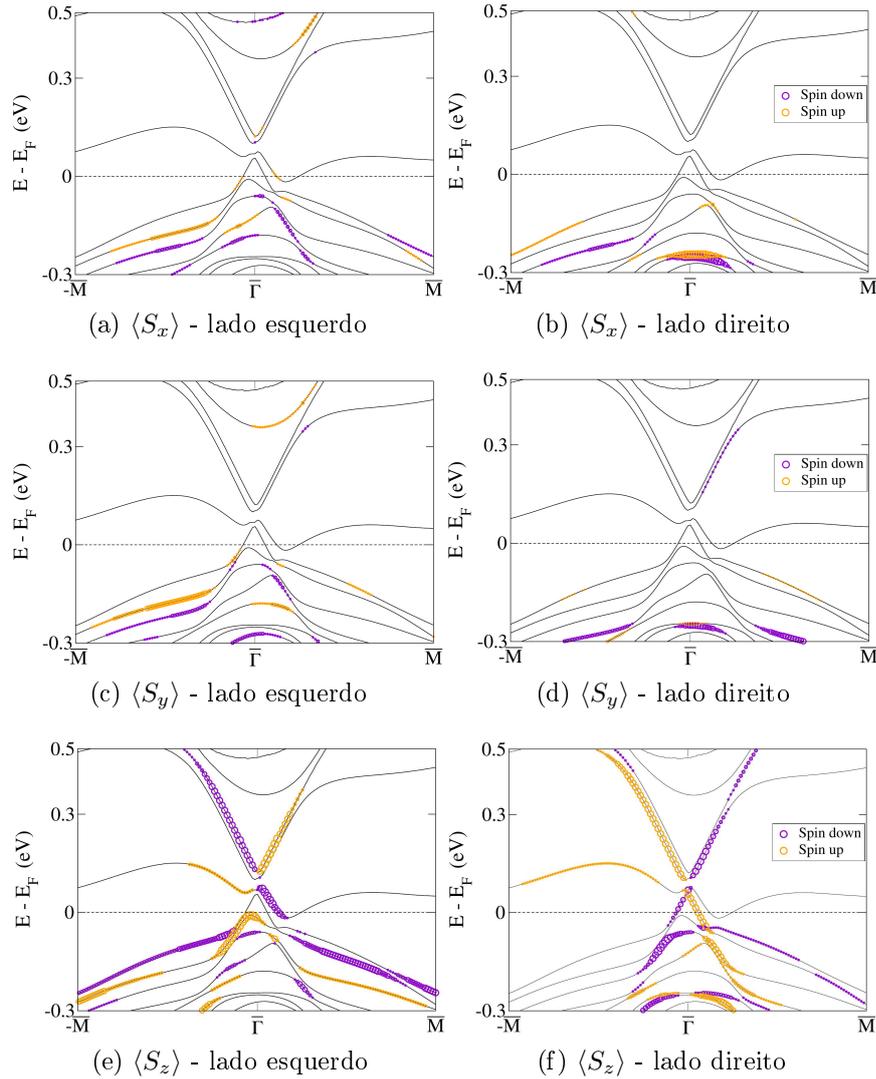


Figura 4.17: (a), (c) (e) Correspondem aos valores médio de  $S_x$ ,  $S_y$  e  $S_z$  da borda no lado esquerdo da nanofita representada na figura 4.16(c). Em (b), (d) e (f) temos os respectivos valores médios, porém para a borda no lado direito da nanofita.

Espera-se que em uma nanofita maior, onde a impureza continua localizada no centro, os pontos de Dirac voltem a ser degenerados, com os elétrons assumindo novamente uma característica de férmions relativísticos com retroespalhamento nulo. Isto ocorre por conta de que o magnetismo não afetará os estados metálicos que estão a uma distância onde

a perturbação magnética é mínima. Um fenômeno com uma certa semelhança ocorre no tópico a seguir, onde a impureza se localizará próximo a uma das bordas da nanofita, não surgindo efeito na outra borda.

### 4.4.3 Estados de Borda - 2

Nesta parte final do capítulo, verificamos a influência do  $V$  nos estados metálicos do bismuteno quando a impureza se localiza próximo a uma das bordas (Figura 4.18 (c)). Alguns trabalhos envolvendo defeitos magnéticos nas bordas (2D) ou superfícies (3D) de isolantes topológicos, apoiam que uma magnetização paralela ao plano não quebra a degenerescência do ponto de Dirac nos estados metálicos, somente os deslocam para outros valores de energia [69, 70]. Em outros trabalhos, independente da orientação da magnetização, o *gap* é aberto [71].

A projeção dos orbitais  $p$  das bordas de ambos os lados (Figura 4.18(a)) evidencia que a nanofita é grande o suficiente para que a dopagem magnética em uma borda não cause efeito nos estados da outra borda. Como pode-se ver, o cone de Dirac na borda esquerda é mantido e o pequeno *gap* localizado acima do nível de Fermi será explicado através da textura de *spin*. Devido a presença da impureza magnética, é possível notar que surgem hibridizações entre os orbitais atômicos  $p$  e  $d$ . Embora o  $V$  apresente magnetização na direção  $\hat{z}$ , fizemos o teste para uma magnetização paralela ao plano e aberturas nos mesmos pontos também foram verificadas.

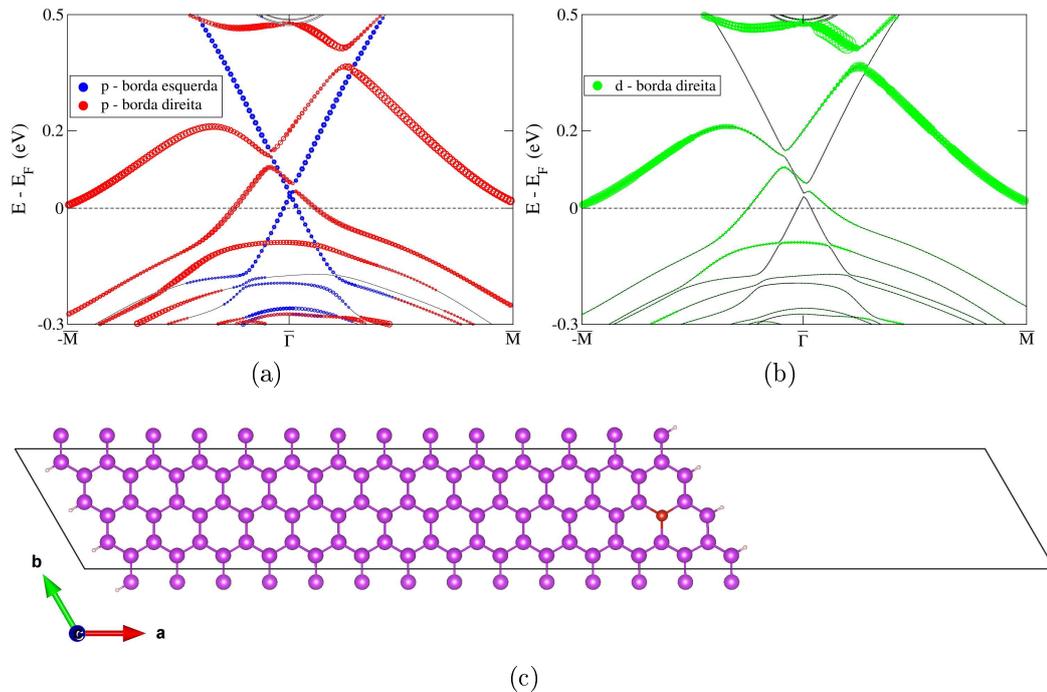


Figura 4.18: (a) Projeção dos orbitais  $p$  dos átomos da borda esquerda (círculos em azul) e da borda direita (círculos em vermelho). (b) Projeção dos orbitais  $d$  (círculos verdes) dos átomos da borda direita. (c) Nanofita.

A presença do átomo magnético próximo a borda direita (Figura 4.18 (c)) causa um comportamento peculiar no sistema. É possível ver que ocorre a abertura de um *gap* de aproximadamente  $48 \text{ meV}$  nos estados topológicos da borda direita, próximo a  $0.4 \text{ eV}$ . Além da abertura do ponto de Dirac, a influência magnética causa o deslocamento dos estados de borda para a direita de  $\bar{\Gamma}$ . Outros *gaps* de valores menores também são vistos, porém estas lacunas tem outra origem.

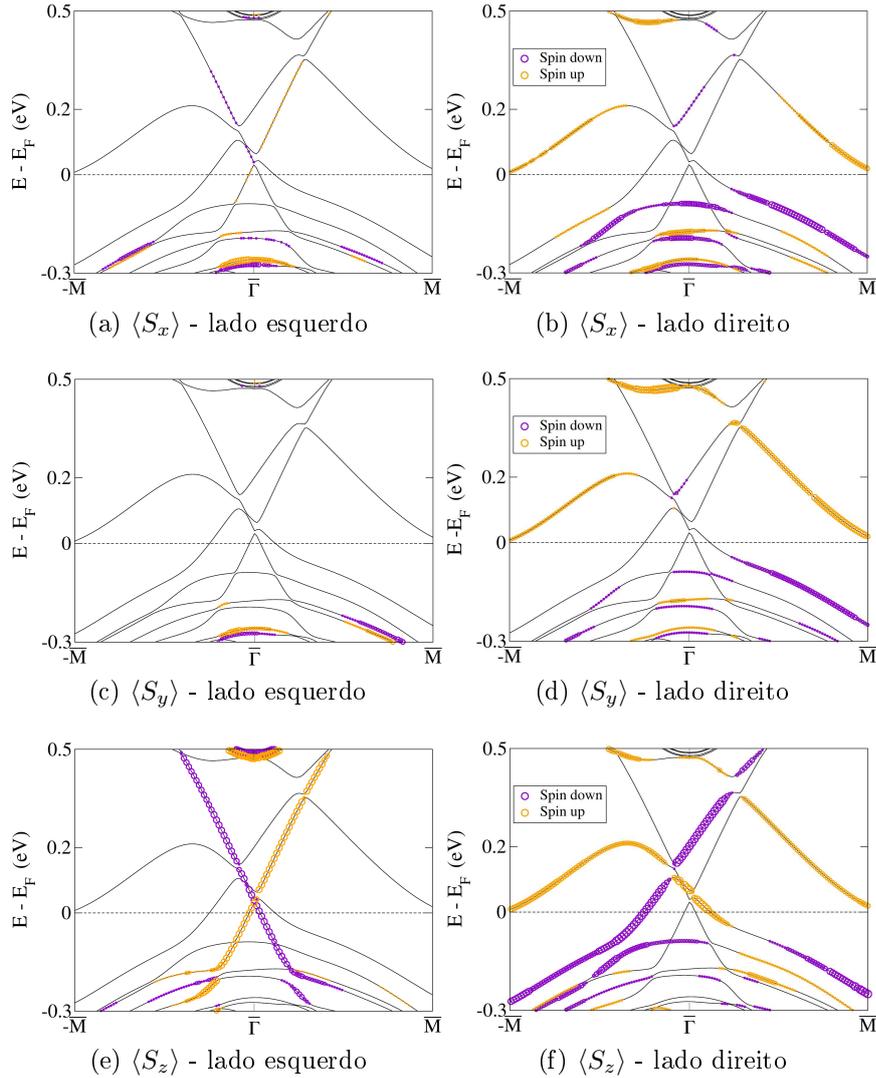


Figura 4.19: (a) - (f) Valores médios de  $S_x$ ,  $S_y$  e  $S_z$ . (a), (c) e (e) Correspondente ao lado esquerdo e (b), (d) e (f), ao lado direito. Os círculos roxos correspondem a *spin down* e os círculos laranjas *spin up*.

A textura de *spin* evidencia o formato tipo Dirac dos estados condutores referentes à borda esquerda da nanofita (Figura 4.19(e)), com o ponto de degenerescência próximo ao centro da ZB, os efeitos da dopagem magnética não afetam o comportamento destes canais. Como foi citado anteriormente, em alguns pontos é possível notar pequenas lacunas, a origem destes *gaps* é resultado interação entre *spins* de mesma polaridade entre os lados

da nanofita. É possível ver que ocorrem dois cruzamentos de *spins* de mesma polaridade entre as duas bordas da nanofita, um cruzamento de *spins up* logo acima de 0 eV e um de *spins down* um pouco mais acima, em 0.1 eV. Os *spins* vão interagir e abrir este pequeno *gap* visível tanto na projeção dos orbitais quanto na textura de *spin*. Estes efeitos de interação entre *spins* de uma borda com *spins* da outra são minimizados à medida que a largura da nanofita é aumentada [59].

É possível ver que os estados condutores provenientes da borda esquerda apresentam as mesmas características de canais de *spin* dos outros sistemas estudados, onde  $\langle S_z \rangle$  é o valor médio da componente dominante, portanto  $\langle \mathbf{S} \rangle \sim \langle S_z \rangle \hat{z}$ . Já para a borda direita, não verifica-se o mesmo comportamento, embora a componente  $S_z$  seja predominante, principalmente no canal de *down*, em algumas faixas do canal *up*, há uma grande contribuição de  $\langle S_y \rangle$  e  $\langle S_x \rangle$  que não podem ser negligenciadas, de forma que  $\langle \mathbf{S} \rangle_{up}$  não é mais perpendicular ao plano, e sim inclinado formando um ângulo com o plano.

Portanto, para este sistema, a perturbação magnética oriunda do V próximo a borda direita da nanofita causa alterações na componente de *spin* dos estados topológicos. A fase ferromagnética afeta diretamente o canal *up*, enquanto o *down* continua perpendicular ao plano.

## 4.5 Detalhes Computacionais

Nesta pesquisa, utilizamos os pacotes computacionais com a metodologia da DFT implementada: *Vienna Ab Initio Simulation Package* (VASP) e o *Quantum Espresso* (QE), ambos utilizam o formalismo da expansão dos orbitais em base de ondas planas [50, 51, 52, 53]. Para o termo de troca e correlação, utilizamos a GGA (subseção 2.2.2) com a descrição proposta por Perdew, Burke e Ernzenhof [33]. Nos cálculos do sistema puro e com as dopagens tipo n e tipo p no *bulk*, utilizou-se o mapeamento de pontos na zona de Brillouin por meio do método de Monkhorst-Pack [72], com o *grid* 10x10x1 para a célula unitária com dois átomos de Bi, e 6x6x1 para as células aumentadas que contém as dopagens no *bulk*. Estes cálculos, com exceção da impureza magnética, foram realizados no QE. Os cálculos da impureza magnética no *bulk* e de todas as nanofitas foram realizados no VASP.

Os pseudopotenciais do QE<sup>7</sup> foram escolhidos na classe *full relativistic*, estes levam em consideração todos os efeitos relativísticos, como o *spin*-órbita. Como foi citado no capítulo 3, os cálculos dos invariantes topológicos foram realizados através do Z2pack [47, 49]. Para o sistema puro e com as dopagens dos tipos p e n, utilizou-se a interface com o QE. No caso da impureza magnética, devido ao custo computacional, utilizou-se a interface com o VASP.

---

<sup>7</sup>Disponíveis no site: <https://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials>

# Capítulo 5

## Conclusões

Neste trabalho, através da DFT, estudou-se as propriedades eletrônicas e topológicas da monocamada de bismuto com três diferentes tipos de dopagens pontuais. Em todos os casos, foram analisadas as propriedades com a impureza localizada no *bulk* e em uma das bordas. Para o *bulk*, verificou-se em todas as dopagens uma diminuição nos valores dos *gaps* de energia em relação ao material puro, o índice  $\mathbb{Z}_2 = 1$  também foi mantido, indicando a fase Hall quântica de *spin*. Os estados metálicos também sofreram alterações por conta das dopagens em uma das bordas, tornando possível a comparação com os estados da borda sem a dopagem, para isto analisou-se a projeção dos orbitais atômicos na estrutura de bandas e a textura de *spin*. Embora certas alterações nos estados de borda foram notadas, verificou-se que, em quase todos os casos, a textura de *spin* com componente perpendicular ao plano foi mantida, com exceção do V próximo a uma das bordas.

Através da dopagem com o Sn (tipo p), foi possível verificar um decréscimo tanto no *gap* de energia no centro da ZB quanto no *gap* indireto global, com o deslocamento do nível de Fermi para dentro da camada de valência. Com o Sn na borda de uma nanofita suficientemente grande, estudou-se os efeitos da impureza nos estados metálicos e verificou-se que o ponto de Dirac foi deslocado para valores maiores de energia. Conclui-se que este efeito ocorre por conta da interação dos estados de borda com estados provenientes da impureza, que também são vistos nos cálculos de *bulk*. A textura de *spin* dos estados topológicos permaneceu inalterada, com componente  $\langle S_z \rangle$  dominante, ou seja, a textura de *spin* tem comportamento perpendicular ao plano.

Efeitos com características similares são notados para o Te como dopante (tipo n). O nível de Fermi deslocou-se para a camada de condução do sistema e os *gaps* de energia, direto em  $\Gamma$  e indireto global, se mostraram menores do que no caso da dopagem com o Sn. Devido aos estados próprios da impureza que se localizam na camada de condução, e similarmente ao dopante anterior também são vistos no *bulk*, o ponto de Dirac é deslocado para valores menores de energia, com a textura de *spin* dos canais metálicos permanecendo inalterada.

A dopagem com o V (impureza magnética) proporcionou fortes alterações nas propriedades do bismuteno. Por conta da diferença nos valores dos raios atômicos do Bi e do V, o cálculo de relaxação atômica mostrou uma diminuição no grau de *buckling* na ligação Bi-V. Foi verificado que, por conta da impureza, o sistema assumiu a forma semimetálica e a fase topológica se manteve, porém foi deslocada para a camada de condução. Para este sistema em particular, analisou-se os estados de borda com o V em duas posições distintas na nanofita, no centro e próximo a uma das bordas. Em ambos os casos verificou-se a abertura de um *gap* nos estados topológicos, espera-se que, com a mesma impureza no centro de uma nanofita maior, os estados topológicos voltem a ser degenerados devido a pouca influência das perturbações magnéticas. Este efeito pode ser visto no estudo do V próximo a uma das borda, o cone de Dirac da outra borda da nanofita não teve as suas características alteradas.

Por outro lado, para o V localizado próximo a uma das borda, diferentemente dos outros casos estudados neste trabalho, notou-se algumas alterações na textura de *spin* dos canal de *spins up* próximo a impureza. O vetor polarização de *spin* não é mais perpendicular ao plano, pois apresenta contribuições significativas de  $\langle S_x \rangle$  e  $\langle S_y \rangle$ . Este vetor formará um certo ângulo com o plano, enquanto o canal *down* permanece sem alterações.

Como perspectiva futura para este trabalho, estamos analisando o bismuteno com a impureza do V sob uma diferente forma. Neste trabalho, por conta da célula unitária ter apenas um átomo da impureza magnética, o sistema é ferromagnético devido as condições periódicas de contorno, esta fase é a mais estável quando os átomos de V estão em posições distantes no bismuteno [68]. Entretanto, quando estes átomos estão próximos, verificamos que a fase antiferromagnética se torna a mais estável. A abordagem com esta nova fase é o objetivo principal para a sequência deste trabalho. Para a realização deste estudo, utilizamos a mesma célula unitária da subseção 4.4.1, porém replicada uma vez em cada direção, a fim de se estabelecer a fase antiferromagnética em todas as direções. Alguns resultados preliminares foram obtidos e foi possível verificar algumas diferenças para o sistema estudado nesta dissertação, como por exemplo a volta do comportamento semicondutor.

# Referências Bibliográficas

- [1] Yong Xu, Binghai Yan, Hai-Jun Zhang, Jing Wang, Gang Xu, Peizhe Tang, Wenhui Duan, and Shou-Cheng Zhang. Large-gap quantum spin hall insulators in tin films. *Physical Review Letters*, 111(13):136804, sep 2013. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.111.136804>.
- [2] Nare Tsokela. Simulating the processes in the depletion region of a schottky diode, 2015. DOI: <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1563.0886>.
- [3] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An lsd+u study. *Phys. Rev. B*, 57:1505–1509, Jan 1998. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>.
- [4] Felipe David Crasto de Lima. *Simulação computacional de materiais bidimensionais: funcionalização de defeitos extensos no grafeno e retenção de contaminantes por argilominerais*. mathesis, Universidade Federal de Uberlândia, 2016. DOI: <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2016.405>.
- [5] A. Bansil, Hsin Lin, and Tanmoy Das. Colloquium: Topological band theory. *Rev. Mod. Phys.*, 88:021004, Jun 2016. DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.88.021004>.
- [6] Wahyu Setyawan and Stefano Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, 49(2):299–312, aug 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.05.010>.
- [7] K. v. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance. *Phys. Rev. Lett.*, 45:494–497, Aug 1980. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.494>.
- [8] C. L. Kane and E. J. Mele. Quantum spin hall effect in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 95:226801, Nov 2005. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.226801>.

- [9] D. C. Tsui, H. L. Stormer, and A. C. Gossard. Two-dimensional magnetotransport in the extreme quantum limit. *Phys. Rev. Lett.*, 48:1559–1562, May 1982. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.48.1559>.
- [10] Yoichi Ando. Topological insulator materials. *Journal of the Physical Society of Japan*, 82(10):102001, oct 2013. DOI: <https://doi.org/10.7566/jpsj.82.102001>.
- [11] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang. Quantum spin hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells. *Science*, 314(5806):1757–1761, dec 2006. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1133734>.
- [12] M. König, S. Wiedmann, C. Brune, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang. Quantum spin hall insulator state in HgTe quantum wells. *Science*, 318(5851):766–770, nov 2007. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1148047>.
- [13] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. A topological dirac insulator in a quantum spin hall phase. *Nature*, 452(7190):970–974, apr 2008. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature06843>.
- [14] Liang Fu, C. L. Kane, and E. J. Mele. Topological insulators in three dimensions. *Physical Review Letters*, 98(10):106803, mar 2007. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.98.106803>.
- [15] Patrick Vogt, Paola De Padova, Claudio Quaresima, Jose Avila, Emmanouil Frantzeskakis, Maria Carmen Asensio, Andrea Resta, Bénédicte Ealet, and Guy Le Lay. Silicene: Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. *Physical Review Letters*, 108(15):155501, apr 2012. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.108.155501>.
- [16] F. Reis, G. Li, L. Dudy, M. Bauernfeind, S. Glass, W. Hanke, R. Thomale, J. Schäfer, and R. Claessen. Bismuthene on a sic substrate: A candidate for a high-temperature quantum spin hall material. *Science*, 357(6348):287–290, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aai8142>.
- [17] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single dirac cone on the surface. *Nature Physics*, 5(6):398–402, may 2009. DOI: <https://doi.org/10.1038/nphys1274>.
- [18] Haijun Zhang, Chao-Xing Liu, Xiao-Liang Qi, Xi Dai, Zhong Fang, and Shou-Cheng Zhang. Topological insulators in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  with a single dirac cone on the surface. *Nature Physics*, 5(6):438–442, may 2009. DOI: <https://doi.org/10.1038/nphys1270>.

- [19] Neil Ashcroft. *Solid state physics*. Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.
- [20] Prasanta Misra. *Physics of condensed matter*. Academic Press, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2010-0-65289-8>.
- [21] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. WILEY, November 2004.
- [22] David S. Sholl and Janice A. Steckel. *Density Functional Theory*. John Wiley & Sons, Inc., mar ShollDFT. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470447710>.
- [23] David Griffiths. *Introduction to quantum mechanics*. Pearson Prentice Hall, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1017/9781316995433>.
- [24] Feliciano Giustino. *Materials Modelling Using Density Functional Theory: Properties and Predictions*. OXFORD UNIV PR, July 2014.
- [25] Felipe David Crasto de Lima. *Simulação computacional aplicada à física dos materiais: fases topológicas em sistemas 2D*. PhD thesis, Universidade Federal de Uberlândia, 2020. DOI: <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.446>.
- [26] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927. DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [27] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [28] Robert Parr. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press Clarendon Press, New York Oxford England, 1989.
- [29] Richard M. Martin. *Electronic Structure*. Cambridge University Press, apr 2004. DOI: <https://doi.org/10.1017/cbo9780511805769>.
- [30] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [31] John M. Wills, Mebarek Alouani, Per Andersson, Anna Delin, Olle Eriksson, and Oleksiy Grechnev. Density functional theory and the kohn–sham equation. In *Full-Potential Electronic Structure Method*, pages 7–19. Springer Berlin Heidelberg, 2010. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-642-15144-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-15144-6_2).
- [32] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7):566–569, aug 1980. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.45.566>.

- [33] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, oct 1996. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>.
- [34] Sarah A. Tolba, Kareem M. Gameel, Basant A. Ali, Hossam A. Almossalami, and Nageh K. Allam. The dft+u: Approaches, accuracy, and applications. In Gang Yang, editor, *Density Functional Calculations*, chapter 1. IntechOpen, Rijeka, 2018. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.72020>.
- [35] Vladimir I. Anisimov, Jan Zaanen, and Ole K. Andersen. Band theory and mott insulators: Hubbard u instead of stoner i. *Phys. Rev. B*, 44:943–954, Jul 1991. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.943>.
- [36] M. Shishkin and H. Sato. Dft+u in dudarevs formulation with corrected interactions between the electrons with opposite spins: The form of hamiltonian, calculation of forces, and bandgap adjustments. *The Journal of Chemical Physics*, 151(2):024102, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5090445>.
- [37] Christoph Loschen, Javier Carrasco, Konstantin M. Neyman, and Francesc Illas. First-principles LDA + U and GGA + U study of cerium oxides: Dependence on the effective u parameter. *Phys. Rev. B*, 75:035115, Jan 2007. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.035115>.
- [38] J.D.M. Vianna. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*. Livraria da Física, 2004.
- [39] M. Z. Hasan and C. L. Kane. Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, 82:3045–3067, Nov 2010. DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.3045>.
- [40] Michael V. Berry. Quantal phase factors accompanying adiabatic changes. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 392(1802):45–57, mar 1984. DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1984.0023>.
- [41] Steven M. Girvin and Kun Yang. *Modern Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, feb 2019. DOI: <https://doi.org/10.1017/9781316480649>.
- [42] Robert Tycko. Adiabatic rotational splittings and berry’s phase in nuclear quadrupole resonance. *Phys. Rev. Lett.*, 58:2281–2284, Jun 1987. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.2281>.
- [43] Akira Tomita and Raymond Y. Chiao. Observation of berry’s topological phase by use of an optical fiber. *Phys. Rev. Lett.*, 57:937–940, Aug 1986. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.937>.

- [44] J. J. Sakurai. *Modern quantum mechanics*. Addison-Wesley Pub. Co, Reading, Mass, 1994.
- [45] Maryam Taherinejad, Kevin F. Garrity, and David Vanderbilt. Wannier center sheets in topological insulators. *Physical Review B*, 89(11):115102, mar 2014. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.89.115102>.
- [46] David Vanderbilt. *Berry Phases in Electronic Structure Theory*. Cambridge University Press, oct 2018. DOI: <https://doi.org/10.1017/9781316662205>.
- [47] Alexey A. Soluyanov and David Vanderbilt. Computing topological invariants without inversion symmetry. *Physical Review B*, 83(23):235401, jun 2011. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.83.235401>.
- [48] Dario Bercioux, Jérôme Cayssol, Maia G. Vergniory, and M. Reyes Calvo, editors. *Topological Matter*. Springer International Publishing, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-76388-0>.
- [49] Dominik Gresch, Gabriel Autès, Oleg V. Yazyev, Matthias Troyer, David Vanderbilt, B. Andrei Bernevig, and Alexey A. Soluyanov. Z2pack: Numerical implementation of hybrid wannier centers for identifying topological materials. *Phys. Rev. B*, 95:075146, Feb 2017. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.075146>.
- [50] G Kresse and J Hafner. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(40):8245–8257, oct 1994. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/40/015>.
- [51] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54:11169–11186, Oct 1996. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [52] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauzero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502, sep 2009. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.

- [53] P Giannozzi, O Andreussi, T Brumme, O Bunau, M Buongiorno Nardelli, M Calandra, R Car, C Cavazzoni, D Ceresoli, M Cococcioni, N Colonna, I Carnimeo, A Dal Corso, S de Gironcoli, P Delugas, R A DiStasio, A Ferretti, A Floris, G Fratesi, G Fugallo, R Gebauer, U Gerstmann, F Giustino, T Gorni, J Jia, M Kawamura, H-Y Ko, A Kokalj, E Küçükbenli, M Lazzeri, M Marsili, N Marzari, F Mauri, N L Nguyen, H-V Nguyen, A Otero de-la Roza, L Paulatto, S Poncé, D Rocca, R Sabatini, B Santra, M Schlipf, A P Seitsonen, A Smogunov, I Timrov, T Thonhauser, P Umari, N Vast, X Wu, and S Baroni. Advanced capabilities for materials modelling with quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46):465901, oct 2017. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa8f79>.
- [54] Yelda Kadioglu, Sevket Berkay Kilic, Salih Demirci, O. Üzengi Aktürk, Ethem Aktürk, and Salim Ciraci. Modification of electronic structure, magnetic structure, and topological phase of bismuthene by point defects. *Phys. Rev. B*, 96:245424, Dec 2017. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.245424>.
- [55] Shuichi Murakami. Two-dimensional topological insulators and their edge states. *Journal of Physics: Conference Series*, 302:012019, jul 2011. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/302/1/012019>.
- [56] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, and S. Ciraci. Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Phys. Rev. Lett.*, 102:236804, Jun 2009. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.236804>.
- [57] Erika Nascimento Lima. *Estudo dos efeitos de confinamento quântico em semicondutores magnéticos e isolantes topológicos*. PhD thesis, Universidade Federal de Uberlândia. DOI: <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2014.149>.
- [58] Xiao Li, Haiwen Liu, Hua Jiang, Fa Wang, and Ji Feng. Edge engineering of a topological bi(111) bilayer. *Phys. Rev. B*, 90:165412, Oct 2014. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.165412>.
- [59] Ernesto O. Wrasse and Tome M. Schmidt. Prediction of two-dimensional topological crystalline insulator in PbSe monolayer. *Nano Letters*, 14(10):5717–5720, sep 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl502481f>.
- [60] T. Valla, Z.-H. Pan, D. Gardner, Y. S. Lee, and S. Chu. Photoemission spectroscopy of magnetic and nonmagnetic impurities on the surface of the  $\text{bi}_2\text{se}_3$  topological insulator. *Phys. Rev. Lett.*, 108:117601, Mar 2012. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.117601>.
- [61] M. R. Scholz, J. Sánchez-Barriga, D. Marchenko, A. Varykhalov, A. Volykhov, L. V. Yashina, and O. Rader. Tolerance of topological surface states towards

- magnetic moments: Fe on  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . *Phys. Rev. Lett.*, 108:256810, Jun 2012. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.256810>.
- [62] Qin Liu, Chao-Xing Liu, Cenke Xu, Xiao-Liang Qi, and Shou-Cheng Zhang. Magnetic impurities on the surface of a topological insulator. *Phys. Rev. Lett.*, 102:156603, Apr 2009. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.156603>.
- [63] Lei Wang, Thomas Maxisch, and Gerbrand Ceder. Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA + U framework. *Phys. Rev. B*, 73:195107, May 2006. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.195107>.
- [64] Anubhav Jain, Geoffroy Hautier, Shyue Ping Ong, Charles J. Moore, Christopher C. Fischer, Kristin A. Persson, and Gerbrand Ceder. Formation enthalpies by mixing gga and gga + u calculations. *Phys. Rev. B*, 84:045115, Jul 2011. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.045115>.
- [65] Berenike Stahl and Thomas Bredow. Critical assessment of the dft+u approach for the prediction of vanadium dioxide properties. *Journal of Computational Chemistry*, 41(3):258–265, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/jcc.26096>.
- [66] Jyoti Prakash, Umesh Prasad, Xuan Shi, Xihong Peng, Bruno Azeredo, and Arunachala M. Kannan. Photoelectrochemical water splitting using lithium doped bismuth vanadate photoanode with near-complete bulk charge separation. *Journal of Power Sources*, 448:227418, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227418>.
- [67] Matteo Cococcioni and Stefano de Gironcoli. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in lda+u method. *Physical Review B*, 71(3):035105, jan 2005. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.71.035105>.
- [68] Mengyu Qi, Shuhua Dai, and Ping Wu. Prediction of electronic and magnetic properties in 3d-transition-metal x-doped bismuthene. *Applied Surface Science*, 486:58–64, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.002>.
- [69] J. Henk, M. Flieger, I. V. Maznichenko, I. Mertig, A. Ernst, S. V. Eremeev, and E. V. Chulkov. Topological character and magnetism of the dirac state in mn-Doped $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . *Physical Review Letters*, 109(7):076801, aug 2012. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.109.076801>.
- [70] J. Honolka, A. A. Khajetoorians, V. Sessi, T. O. Wehling, S. Stepanow, J.-L. Mi, B. B. Iversen, T. Schlenk, J. Wiebe, N. B. Brookes, A. I. Lichtenstein, Ph. Hofmann, K. Kern, and R. Wiesendanger. In-plane magnetic anisotropy of fe atoms on $\text{Bi}_2\text{Se}_3(111)$ . *Physical Review Letters*, 108(25):256811, jun 2012. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.108.256811>.

- [71] Leonardo Batoni Abdalla. *Propriedades eletrônicas dos isolantes topológicos*. PhD thesis, USP, 2015. DOI: <https://doi.org/10.11606/t.43.2015.tde-17072015-140214>.
- [72] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, Jun 1976. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.