

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**Estudo Teórico de Transições de Fase Topológica  
na Franqueita: Uma heteroestrutura de van der  
Waals de Formação Natural**

**Nathanael Nardoto Batista**

**Orientador: Prof. Dr. Wendel Silva Paz**

Vitória

2021

Nathanael Nardoto Batista

Estudo Teórico de Transições de Fase Topológica na Franqueita:  
Uma heteroestrutura de van der Waals de Formação Natural

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física, na área de Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Wendel Silva Paz

Vitória

2021

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

---

N223e Nardoto Batista, Nathanael, 1993-  
Estudo teórico de transições de fase topológica na franqueita :  
Uma heteroestrutura de van der Waals de formação natural /  
Nathanael Nardoto Batista. - 2021.  
97 f. : il.

Orientador: Wendel Silva Paz.  
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Física do estado sólido. 2. Estrutura eletrônica. I. Paz, Wendel Silva. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 53

---



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

---

**" Estudo Teórico de Transições de Fase Topológica na Franqueita:  
Uma heteroestrutura de van der Waals de Formação Natural "**

**NATHANAEL NARDOTO BATISTA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, por videoconferência, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada por:

*Eduardo Lee*

Prof. Dr. Eduardo Jian Hua Lee  
(IFIMAC-Universidad Autónoma de Madrid)

Prof. Dr. Wendel Silva Paz  
(Orientador- PPGFis/UFES)

Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas  
PPGFis/UFES)

Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel  
(PPGFis/UFES)

Vitória-ES, 06 de setembro de 2021..



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**PROTOCOLO DE ASSINATURA**



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por  
WANDERLA LUIS SCOPEL - SIAPE 1537668  
Departamento de Física - DF/CCE  
Em 09/09/2021 às 15:49

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/264772?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**PROTOCOLO DE ASSINATURA**



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por  
JAIR CARLOS CHECON DE FREITAS - SIAPE 3173011  
Departamento de Física - DF/CCE  
Em 10/09/2021 às 14:56

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/265405?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**PROTOCOLO DE ASSINATURA**



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por  
WENDEL SILVA PAZ - SIAPE 1034700  
Departamento de Física - DF/CCE  
Em 10/09/2021 às 16:47

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/265572?tipoArquivo=O>

Estudo Teórico de Transições de Fase Topológica na Franqueita:  
Uma heteroestrutura de van der Waals de Formação Natural

Nathanael Nardoto Batista

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física, na área de Física do Estado Sólido.

Autor:

---

Nathanael Nardoto Batista

Orientador:

---

Prof. Dr. Wendel Silva Paz  
Universidade Federal do Espírito Santo

Examinador:

---

Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel  
Universidade Federal do Espírito Santo

Examinador:

---

Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas  
Universidade Federal do Espírito Santo

Examinador:

---

Prof. Dr. Eduardo Jian Hua Lee  
Universidad Autónoma de Madrid

Vitória, 06 de Setembro de 2021

Dedico esta dissertação à minha mãe,  
Rosângela, que tudo fez pela minha  
educação.

## AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente à minha mãe e minha irmã, fontes de inesgotável paciência, apoio e amor. Obrigado por estarem comigo sempre, nas dores e felicidades da vida. Em memória ao meu pai, obrigado.

Ao meu orientador, Professor Wendel, que com seu constante ânimo me guiou nessa importante caminhada. Obrigado por sua coragem, suas orientações, seus conselhos e por todo o conhecimento compartilhado nesses dois anos.

Ao Programa de Pós Graduação em Física (PPGFis) da UFES, que tornou essa pesquisa possível, em especial a José Carlos. Aos professores Humberto, Wanderlã, Fernando, Jair e ao sempre inspirador Brasil. Aos meus estimados colegas Josiane, Mariana, Iago, Eric, Luciano, Thiago e Marcela, com quem tive o prazer de dividir discussões, dúvidas e risadas.

À banca avaliadora desta dissertação, que, com suas importantes contribuições e vasto conhecimento, não só aprimorou este trabalho, mas também fez importantes considerações que levarei comigo nas próximas etapas de minha formação acadêmica.

À UFES, perpétua lembrança da importância da pesquisa, da vida acadêmica e do amplo acesso a uma Universidade pública, gratuita e de qualidade.

Ao IFES, minha casa desde o Ensino Médio, que me inseriu na pesquisa e que hoje me possibilita o aprofundamento nessa carreira.

Aos amigos que me acompanharam nessa trajetória: Jéssica, Marcelo, Maurício, Kaio e Miguel, com os quais tive o prazer de dividir o CEFETES e a vida.

À Maria Clara, pelo amor. À sua família pelo cuidado, torcida e risadas.

A Deus, por tudo.

## PUBLICAÇÕES NO PERÍODO (2019 - 2021)

- PAZ, W. S. et al. Franckeite as an Exfoliable Naturally Occurring Topological Insulator. **Nano Letters**, v. 21, n. 18, p. 7781–7788, 22 set. 2021.
- PROCOPIO, E. F. et al. Emergence of Topological Edge States in Oxidized  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Nanosheets: Implications for Field-Effect Transistors. **ACS Applied Nano Materials**, v. 4, n. 8, p. 8154–8161, 27 ago. 2021.
- PAZ, W. S. et al., Franckeite as an Exfoliable Naturally Occurring Topological Insulator. In: XVII ESCOLA BRASILEIRA DE ESTRUTURA ELETRÔNICA, 17, 2021, *online*, **Apresentação de Pôster**. (Aceito)

Science is a way of life.

Science is a perspective.

Science is the process that takes us from confusion to understanding in a manner that's precise, predictive and reliable - a transformation, for those lucky enough to experience it, that is empowering and emotional.

Brian Greene

## RESUMO

Neste trabalho nos propusemos a investigar as propriedades eletrônicas e topológicas da franqueita, um material não-estequiométrico formado pelo empilhamento de camadas alternadas. As camadas que compõem o mineral objeto deste estudo possuem diferentes composições, simetrias e periodicidades. Tais características levam a uma estrutura cristalina incomensurável, que é mantida parcialmente por interações de van der Waals e parcialmente por interações iônicas.

Nossa pesquisa se baseou na Teoria do Funcional da Densidade, a partir da qual foi possível prever uma transição de fase topológica originada por mudanças estequiométricas em uma das camadas que compõem a franqueita.

A fim de realizar o estudo supracitado a presente dissertação se dividiu em três partes principais. Inicialmente, buscamos explorar a fundamentação teórica por detrás da Teoria do Funcional da Densidade a fim de compreender com mais propriedade essa ferramenta teórica utilizada ao longo de nosso estudo da franqueita.

Em seguida, a fim de compreendermos a classificação topológica  $\mathbb{Z}_2$  atribuída aos materiais nos debruçamos sobre a teoria de Berry que nos ajudou compreender algumas propriedades comuns a todos os materiais topológicos.

Por fim, para investigarmos as fases topológicas da franqueita seguimos uma série de passos: 1) calculamos o invariante topológico  $\mathbb{Z}_2$  diretamente; 2) estudamos a formação da inversão de bandas em torno do ponto S, bem como sua composição orbital; 3) calculamos os estados de superfície; e 4) calculamos a estrutura de bandas para um sistema de poucas camadas. Seguindo essas etapas foi possível construir o Espaço de Fase Topológica para mudanças na composição química nas camadas individuais.

**Palavras-Chave:** DFT, franqueita, isolantes topológicos, heteroestruturas de formação natural, heteroestruturas de van der Waals.

## ABSTRACT

In this work, we intended to investigate the electronic and topological properties of the franckeite, a non-stoichiometric material formed by alternated stacking layers. The layers have different compositions, symmetries and periodicity. These characteristics lead to an incommensurate crystal structure held partially by van der Waals and partially by ionic interactions.

For our research we used the Density Functional Theory — DFT, with it was possible to predict a topological phase transition caused by the stoichiometric changes in one of the franckeite's layers.

To study this matter our work was divided in three main parts. We began by exploring the theoretical foundations of the DFT, in order to better comprehend the tools used in our study of franckeite.

The following step was to study the Berry's Theory, that helped us to better grasp at some properties present in all topological materials.

At last, in order to explore the franckeite's topological phases we concluded the following steps: 1) direct calculation of  $\mathbb{Z}_2$  topological invariant; 2) study the rising of band inversion around S point as well as the orbital composition of the referring bands; 3) compute the surface's states; and 4) calculate the band structure for a few layers system. With these stages it was possible to build a topological phase space for the chemical composition changes occurring in individual layers.

**Keywords:** DFT, franckeite, topological insulators, naturally occurring heterostructures, van der Waals heterostructures.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentação Teórica</b>	<b>4</b>
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	5
2.2	Método Variacional . . . . .	7
2.3	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	8
2.3.1	Teoremas de Kohenberg e Kohn . . . . .	8
2.3.2	Equações de Kohn-Sham . . . . .	9
2.3.3	Equações de Kohn-Sham para sistemas polarizados . . . . .	12
2.4	Aproximações Para o Termo de Troca e Correlação . . . . .	13
2.4.1	Aproximação da Densidade Local (LDA) . . . . .	13
2.4.2	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) . . . . .	14
2.5	Aproximações para a Interação Elétron-Núcleo e Pseudopotenciais . . . . .	15
2.6	Desdobramento de Bandas . . . . .	16
2.6.1	Representação em Supercélulas . . . . .	17
2.6.2	Dobras e Desdobramento da Estrutura de Bandas . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Topologia em materiais</b>	<b>21</b>
3.1	Conexão, Fase e Curvatura de Berry . . . . .	23
3.2	Classificação $\mathbb{Z}_2$ . . . . .	26
3.2.1	Modelo de Haldane . . . . .	26
3.2.2	Classificação $\mathbb{Z}_2$ . . . . .	30
3.2.3	Sistemas com Simetria de Inversão . . . . .	31
3.2.4	Sistemas sem Simetria de Inversão . . . . .	32
<b>4</b>	<b>Objetivos</b>	<b>34</b>

<b>5</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>35</b>
5.1	Estrutura da Franqueita . . . . .	36
5.1.1	Realizações Experimentais . . . . .	38
5.2	Propriedades Estruturais . . . . .	39
5.2.1	Estudo da Energia de Esfoliação . . . . .	42
5.2.2	Mais Detalhes da Estrutura da Franqueita . . . . .	45
5.3	Propriedades Eletrônicas . . . . .	47
5.3.1	Calculo da Estrutura de Bandas . . . . .	47
5.3.2	Origem da Inversão de Bandas . . . . .	50
5.4	O papel da dopagem de Sb na franqueita . . . . .	56
5.5	Invariante Topológico . . . . .	57
5.5.1	Invariante topológico para sistema com poucas camadas . . . . .	59
5.6	Espaço de Fase Topológica . . . . .	61
<b>6</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>63</b>
<b>A</b>	<b>Métodos Computacionais</b>	<b>65</b>
A.1	Quantum Espresso . . . . .	65
A.1.1	Parâmetros Utilizados . . . . .	66
A.2	Wannier90 e WannierTools . . . . .	67
A.2.1	Funções de Wannier . . . . .	67
<b>B</b>	<b>Parâmetros de Rede e Coordenadas Atômicas</b>	<b>69</b>

# Lista de Figuras

2.1	Ciclo autoconsistente de Kohn-Sham . . . . .	12
2.2	Representação de um Pseudopotencial . . . . .	16
2.3	Representação da técnica de desdobramento de bandas . . . . .	18
3.1	Xícara, <i>Donut</i> e Transformações Adiabáticas . . . . .	22
3.2	Rede Favo de Mel do Modelo de Haldane . . . . .	27
3.3	Estruturas de Bandas do Modelo de Haldane . . . . .	28
5.1	Estrutura cristalina da franqueita em uma célula unitária convencional	37
5.2	Caracterização da Estrutura da Franqueita . . . . .	40
5.3	Imagem de TEM de uma amostra rica em Sb . . . . .	42
5.4	Comparação entre Nosso modelo rico em estanho e imagens de TEM	43
5.5	Espectro Simulado de Raios x . . . . .	44
5.6	Dois possíveis empilhamentos das monocamadas . . . . .	44
5.7	Estrutura de Bandas da Franqueita . . . . .	48
5.8	Efeito do Acoplamento Spin-Orbita (SOC) . . . . .	49
5.9	Origem da Inversão de Bandas da Franqueira . . . . .	50
5.10	Estrutura de Bandas Projetada . . . . .	52
5.11	Efeito do <i>Strain</i> na Inversão de Bandas . . . . .	55
5.12	Exemplos de bandas desdobradas para a franqueita . . . . .	56
5.13	Densidade local de estados na superfície (001) . . . . .	59
5.14	Estrutura de bandas de uma franqueita com poucas camadas . . . . .	60
5.15	Diagrama de Fase em Função das Concentrações Relativas Sb/Sn . . . . .	61
5.16	Estrutura de bandas desdobrada da franqueita . . . . .	62

# Lista de Tabelas

5.1	Parâmetros de rede $a$ , $b$ , $c$ (Å), e ângulos $\alpha$ , $\beta$ and $\gamma$ (graus) para as duas estruturas de franqueita resultantes do processo de relaxação estrutural. . . . .	37
5.2	Distância média entre camadas ( $d$ ) e energia de superfície (em meV/Å <sup>2</sup> ) das duas possíveis monocamadas fundamentais . . . . .	45
5.3	Análise de população de carga de Mulliken para a estrutura monocamada de franqueita pertencente ao grupo de simetria espacial $P\bar{1}$ . . .	53
5.4	Análise de população de carga de Mulliken para a estrutura monocamada de franqueita pertencente ao grupo de simetria espacial $P1$ . . .	54
5.5	Produtos de paridade das bandas ocupadas nos <i>TRIMs</i> . . . . .	58
B.1	Parâmetros de rede e posições atômicas (100% de estanho) . . . . .	70
B.2	Parâmetros de rede e posições atômicas (100% de Antimônio) . . . . .	71

# Capítulo 1

## Introdução

Desde o isolamento do grafeno em 2004 [1], seguida pela revelação de suas incríveis propriedades superlativas [2], um enorme esforço científico levou ao estudo de uma variedade mais ampla de materiais que compartilham características comuns àquelas observadas no grafeno. Esses materiais formam camadas únicas com espessuras de um até alguns átomos e muitas vezes possuem uma fase de volume (*bulk*) composta por camadas empilhadas, semelhante ao grafite, de modo que as camadas individuais podem ser obtidas experimentalmente por diferentes métodos de esfoliação (micromecânica, fase líquida, etc) [3, 4]

Esta família, dos chamados materiais bidimensionais (2D), aumenta ano a ano e inclui exemplos como h-BN, siliceno, germaneno, fosforeno, antimoneno, bismuteno, calcogeneto de metais de transição (TMDC's), MXenes e franqueita, todos os quais já foram isolados e/ou sintetizados [5–21]. Estes materiais apresentam propriedades eletrônicas diversas, variando desde metais a semicondutores e isolantes, incluindo os isolantes triviais e não-triviais (topológicos). Outras fases interessantes, como fases magnéticas ordenadas e fases supercondutoras, também foram observadas. Além disso, há também a possibilidade de combinar diferentes materiais 2D em heteroestruturas empilhadas (verticais) conhecidas como heteroestruturas de van-der-Waals (vdW). As propriedades optoeletrônicas resultantes dessas estruturas dependem fortemente da composição de cada camada e podem ser efetivamente projetadas para aplicações específicas, como absorção de luz em comprimentos de onda personalizados [22, 23]. Portanto, o estudo desses materiais e de suas heteroestruturas constitui um campo de pesquisa muito ativo e diversificado que é atraente

tanto do ponto de vista fundamental quanto aplicado.

Como já antecipado por Kostya Novoselov, em seu discurso na cerimônia do prêmio Nobel, o estudo de heteroestruturas de van der Waals tornou-se um dos temas mais frequentes em pesquisas de materiais 2D. Essas heteroestruturas, geralmente, são sintetizadas a partir do empilhamento artificial de camadas individuais [8, 15, 24] e esse empilhamento manual vem apresentando desafios na sua síntese, como o controle da orientação das camadas sobrepostas e o acúmulo de contaminantes entre as camadas empilhadas. Essas impurezas, associadas ou não com o descasamento entre as camadas, podem mudar drasticamente as propriedades físicas e químicas dessas heteroestruturas. Em dois trabalhos recentes, publicados na Nature Communications em 2017, foi proposta uma nova rota de síntese de heteroestruturas 2D que é radicalmente diferente dos métodos utilizados até então. As heteroestruturas ultrafinas são sintetizadas por exfoliação mecânica e de fase líquida a partir de uma heteroestrutura natural, a franqueita [25, 26].

Franqueita é um complexo sulfeto à base de chumbo (Pb), estanho (Sn), antimônio (Sb) e ferro (Fe). A estrutura cristalina é constituída por camadas alternadas de lajes (“slabs”) pseudo-hexagonais (H) e pseudotetragonais (Q). As lajes do tipo Q (fase Q) são formadas por quatro camadas atômicas de espessura. A fase Q é composta por duas duplas-camadas fortemente ligadas, separadas por um espaço intermediário de hospedagem de pares de elétrons não ligados. A camada H é uma camada de tipo octaedro única. Embora suas camadas individuais apresentem um grande gap de energia, o gap para essas camadas empilhadas (que ocorrem naturalmente na franqueita) é da ordem de 0,6 - 0,7 eV [25, 26].

Neste trabalho, as propriedades estruturais, eletrônicas e topológicas da franqueita foram examinadas, através de um formalismo de primeiros princípios baseado na Teoria do Funcional da densidade (DFT), como implementado no pacote computacional Quantum-Espresso [27]. Para verificar explicitamente as características topológicas, construímos as funções de Green de superfície com base no método *ab initio* em termos das funções de Wannier maximamente localizadas (MLWFs). Após construções bem sucedidas dos MLWFs, o Hamiltoniano na base de Wannier foi usado para avaliar os estados de superfície das lajes (*slabs*) semi-infinitas [28] e o invariante topológico  $Z_2$ . Isso é feito usando o pacote WannierTools [29]. Em nos-

os cálculos, os invariantes topológicos  $Z_2$  foram caracterizados pelo método Wilson loop [30], que é equivalente ao mapeamento dos centros de carga de Wannier [31].

O presente estudo está dividido em 6 capítulos que representam três partes do trabalho. A primeira destas, representada pelos capítulos 2 e 3, trás uma breve discussão dos fundamentos que dão suporte a este trabalho. Enquanto o capítulo 2 discute os fundamentos relacionados diretamente aos cálculos de DFT, o capítulo 3 pretende introduzir os principais conceitos sobre materiais topológicos no que tange a sua classificação topológica. A segunda parte, composta pelos capítulos 4, 5 e 6 diz a respeito dos resultados produzidos sobre a franqueita, em especial, aqueles relativos às propriedades topológicas deste material ao longo de uma faixa de concentrações relativas em sua composição química. Por fim, os anexos viabilizam a reprodutibilidade desta pesquisa, pois contêm os principais parâmetros utilizados.

# Capítulo 2

## Fundamentação Teórica

Neste capítulo discutiremos os princípios teóricos, ferramentas e técnicas utilizadas ao longo deste trabalho. O ponto de partida será apresentar como é possível obter as funções de onda do estado fundamental para um sistema de muitos corpos através da DFT. Aqui, o nosso desejo é evidenciar as aproximações necessárias, bem como, estabelecer o escopo no qual os resultados obtidos são relevantes para o estudo da física de um sistema de estado sólido.

Feito isso, passaremos a descrever algumas particularidades de sistemas que apresentam uma classificação topológica não trivial. Com essa finalidade, faremos uma rápida revisão do modelo de Haldane, uma vez que ele é o modelo mais simples com número de Chern não nulo [32] e, portanto, um bom ponto de partida para compreensão da topologia não trivial em materiais. Em seguida, apresentaremos duas formas de calcular o invariante topológico  $\mathbb{Z}_2$  associado a esses sistemas. A classificação por meio desse invariante estende a discussão iniciada no modelo de Haldane quando levamos em consideração as contribuições dos spins.

Por último, discutiremos sobre a técnica de desdobramento de bandas. Essa técnica auxilia no estudo do efeito de dopagens e vacâncias em sistemas representados por supercélulas, pois possibilita uma comparação direta entre a estrutura de bandas do sistema modificado com aquela obtida por meio do sistema "puro".

## 2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A solução da equação de Schrödinger para sistemas com muitos corpos é de extrema complexidade e, de modo geral, impossível de ser computada com as ferramentas atualmente disponíveis, porém, é possível encontrar condições nas quais aproximações possam ser feitas com muita segurança. Em sistemas constituídos por átomos, a principal dessas aproximações é a aproximação de Born-Oppenheimer [33] que permite separar a hamiltoniana em duas partes independentes, como veremos a seguir.

Partimos da equação de Schrödinger independente do tempo [34, 35], aqui  $\mathcal{H}_T$  representa o Hamiltoniano total do sistema e  $|\Psi\rangle$  seus autoestados.

$$\mathcal{H}_T |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (2.1)$$

Uma das contribuições do trabalho de Born e Oppenheimer [33] foi demonstrar que as soluções da equação de Schrödinger para alguns sistemas podem ser separadas em duas partes: uma relacionada aos estados eletrônicos (dos elétrons); e outra relacionado aos estados dos núcleos. Objetivamente, a aproximação proposta estabelece que os núcleos podem ser considerados estáticos quando estamos buscando as soluções eletrônicas. Além disso, podemos considerar as configurações eletrônicas mudando instantaneamente quando estamos estudando a dinâmica dos núcleos. Tal separabilidade nas soluções deve-se, majoritariamente, à diferença de massa entre os núcleos e os elétrons. A referência [36] discute a importância das massas na aproximação de Born-Oppenheimer.

Para um sistema de muitos corpos devemos computar todas as contribuições que compõem seu hamiltoniano

$$\mathcal{H}_T = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}. \quad (2.2)$$

Os subíndices são relativos aos elétrons ( $e$ ), núcleos ( $n$ ), elétron-életron ( $ee$ ), núcleo-núcleo ( $nn$ ) e elétron-núcleo ( $en$ );  $T$  é a energia cinética e  $V$  a energia potencial. Podemos, sem perda de generalidade, agrupar os termos presentes no  $\mathcal{H}_T$  como:

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{H}_e + T_n, \quad (2.3)$$

aqui  $\mathcal{H}_e$  é chamado de hamiltoniano eletrônico, ele agrupa todas as contribuições para o  $\mathcal{H}_T$  com exceção do termo de energia cinética dos núcleos  $T_n$  que será mantido separado. A equação 2.4 evidencia os termos agrupados na quantidade  $\mathcal{H}_e$ . O termo  $V_{nn}$  atuará, dentro do contexto da aproximação de Born-Oppenheimer, como uma energia constante para os cálculos dos estados eletrônicos.

$$\mathcal{H}_e = T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}. \quad (2.4)$$

O passo seguinte é aplicar a equação 2.3 na equação 2.1

$$(\mathcal{H}_e + T_n) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (2.5)$$

Nesse momento voltamos a pensar nos resultados do trabalho de Born e Oppenheimer no que diz sobre a separabilidade dos estados nucleares e eletrônicos. Conforme introduzido anteriormente, devido à diferença de massa entre os elétrons e os núcleos, a dinâmica de cada um desses sistemas acontece em escalas de tempo muito diferentes, tal fato permite pensar na solução eletrônica como se os núcleos estivessem parados. Com isso podemos esperar que o autoestado total  $|\Psi\rangle$  apresente duas partes independentes, uma nuclear e outra eletrônica, diante disso, podemos — em princípio —, representar tal condição como o produto direto dos autoestados eletrônicos  $|\phi_e\rangle$  e nucleares  $|\chi_n\rangle$

$$|\Psi\rangle = |\chi_n\rangle |\phi_e\rangle. \quad (2.6)$$

Juntando as equações 2.5 e 2.6

$$(\mathcal{H}_e + T_n) |\chi_n\rangle |\phi_e\rangle = E |\chi_n\rangle |\phi_e\rangle; \quad (2.7)$$

$$|\chi_n\rangle \mathcal{H}_e |\phi_e\rangle + T_n |\chi_n\rangle |\phi_e\rangle = E |\chi_n\rangle |\phi_e\rangle, \quad (2.8)$$

projetamos a equação no espaço eletrônico tomando o produto interno por  $\langle\phi_e|$  à esquerda e usamos a condição de ortogonalidade das autofunções eletrônicas

$$\langle\phi_e| \mathcal{H}_e |\phi_e\rangle |\chi_n\rangle + T_n |\chi_n\rangle \langle\phi_e|\phi_e\rangle = E \langle\phi_e|\phi_e\rangle |\chi_n\rangle. \quad (2.9)$$

Assumimos, até aqui, que as partes eletrônicas e nucleares poderiam ser resolvidas separadamente e, nesse ponto, devemos observar que, para que isso seja verdade, primeiro devemos resolver a parte eletrônica pois essa só é afetada parametricamente pela posições nucleares. Tais coordenadas podem ser pensadas fixas quando calculamos as soluções eletrônicas, assim o operador  $T_n$  não irá atuar nas funções  $|\phi_e\rangle$ , isso é o mesmo que dizer que existem autovalores para o  $\mathcal{H}_e$  dados pela equação 2.10.

$$\langle \phi_e | \mathcal{H}_e | \phi_e \rangle = \varepsilon_i. \quad (2.10)$$

Diante do exposto até aqui, é seguro dizer que no contexto da aproximação de Born-Oppenheimer as soluções eletrônicas do sistema podem ser obtidas considerando os núcleos fixos, ou seja, nos cálculos de estrutura eletrônica apenas o  $\mathcal{H}_e$  deve ser considerado. Além disso, seus autovalores são dados pela equação 2.10. A seção seguinte abordará o método variacional, um importante método para a mecânica quântica.

## 2.2 Método Variacional

No tópico anterior fomos capazes de separar o Hamiltoniano em dois, um relativo aos estados eletrônicos e outro relativo à dinâmica dos núcleos. Agora precisamos de um método para encontrar os estados eletrônicos do sistema. Uma possibilidade é o método variacional.

O primeiro passo é reconhecer que o menor de todos os autovalores de energia de um dado hamiltoniano  $\mathcal{H}_e$  sempre será aquele calculado sobre o estado fundamental. Dito isso, qualquer outro estado genérico apresentará um autovalor de energia superior àquele supradito. Ou seja, para um estado normalizado geral  $|\phi_i\rangle$  temos:

$$\langle \phi_e | \mathcal{H}_e | \phi_e \rangle \geq \varepsilon_0. \quad (2.11)$$

A interpretação da equação 2.11 é que o autovalor de energia para um estado qualquer é um limite superior para a energia do estado fundamental. Nesse sentido, podemos pensar que exista um funcional  $E[\phi_e^i]$  que seja dependente da escolha de  $\phi_e^i$ , ou seja,

$$\varepsilon_i = E [\phi_e^i]. \quad (2.12)$$

Em outras palavras, se encontrarmos uma  $\phi_e^i$  que corresponda ao mínimo global de  $E [\phi_e^i]$ , teremos encontrado a função de onda do estado fundamental.

Perceba que a dificuldade da aplicação do método reside na dificuldade de construir boas funções tentativas. Uma proposta para resolver esse problema será brevemente discutido na seção seguinte, onde apresentaremos a DFT.

## 2.3 Teoria do Funcional da Densidade

Um importante passo para resolver o problema remanescente da seção anterior foi dado em 1964 por Hohenberg e Kohn [37], nesse trabalho foi mostrado que é possível reescrever o funcional  $E [\phi_e^i]$  em função da densidade eletrônica do sistema. Ou seja,

$$E [\phi_e^i] \longrightarrow E [\rho(\vec{r})]. \quad (2.13)$$

Esse resultado é particularmente importante pois troca-se um sistema de  $3N + N$  coordenadas (três coordenadas espaciais e uma de spin para cada uma das  $N$  partículas que compõem o sistema) por um sistema de três coordenadas espaciais, além do grau de liberdade de spin, entretanto, tal construção ainda preserva todas as informações do sistema. Isso é feito por meio de dois teoremas, conhecidos por teoremas de Hohenberg e Kohn que serão apresentados na seção seguinte.

### 2.3.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Para discutirmos o primeiro teorema, devemos voltar para a equação 2.4 e reinterpretar o termo  $V_{en}$  — responsável pela interação elétron-núcleo — como um potencial externo  $V_{ext}$ . Observe que é esse potencial que diferenciaria cada possível hamiltoniano de  $N$  elétrons para um sistema qualquer. Nesse contexto o primeiro teorema de Hohenberg e Kohn estabelece que tal potencial é univocamente determinado, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$ . Em outras palavras, se todas as  $\mathcal{H}_e$  possíveis são diferenciadas pelo termo  $V_{ext}$  e tal termo é univocamente definido pela densidade do estado fundamental, o

que está sendo dito é que os autovalores de energia do  $H_e$  podem ser escritos em função de  $\rho_0$ . Assim, podemos escrever a equação 2.12 como

$$\varepsilon_i = E[\rho(\vec{r})]. \quad (2.14)$$

A garantia que a equação acima é válida para qualquer densidade eletrônica fornecida vem do segundo teorema de Hohenberg e Kohn, ele garante que o funcional  $E[\phi_e^i]$  pode ser calculado para qualquer densidade eletrônica, entretanto, o mínimo global dessa quantidade só é alcançado quando a densidade eletrônica fornecida é a do estado fundamental do sistema em questão.

Um aspecto importante desses teoremas é que eles garantem que uma vez conhecida a densidade eletrônica que atinja o mínimo global de  $E[\phi_e^i]$ , essa densidade será exatamente a densidade do estado fundamental, e ela pode ser usada para determinar outros observáveis do sistema. Entretanto encontrar essas densidades eletrônicas não é uma tarefa prática, para isso, em 1965 [38] é proposta uma forma prática de se obter a densidade eletrônica do estado fundamental, através do que hoje conhecemos como equações de Kohn-Sham, elas serão apresentadas na seção subsequente.

### 2.3.2 Equações de Kohn-Sham

A ideia principal das equações de Kohn-Sham[38] é construir um sistema não interagente e corrigir os autovalores de energia por meio de um termo de troca e correlação eletrônica. Começamos escrevendo as contribuições do funcional  $E[\phi_e^i]$ , como

$$E[\rho(\vec{r})] \equiv E_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + G[\rho(\vec{r})], \quad (2.15)$$

onde  $E_{ext}[\rho(\vec{r})]$  é a contribuição do potencial externo, calculada como

$$E_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r. \quad (2.16)$$

$E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$  é o O Termo de Hartree, que é relativo à energia clássica de Coulomb, obtido como

$$E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r'. \quad (2.17)$$

Já o funcional  $G[\rho(\vec{r})]$  engloba a energia cinética de um sistema não interagente,  $T[\rho(\vec{r})]$ , e o termo de troca e correlação  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , que é desconhecido [38].  
Explicitamente temos

$$G[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (2.18)$$

onde  $T[\rho(\vec{r})]$  é

$$T[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \Psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) d^3r. \quad (2.19)$$

Podemos também definir a densidade eletrônica através das funções de onda como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}). \quad (2.20)$$

Uma vez que conhecemos  $G[\rho(\vec{r})]$  podemos definir o funcional de Kohn-Sham  $E_{KS}[\rho(\vec{r})]$ , como

$$E_{KS}[\rho(\vec{r})] \equiv E_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.21)$$

agora o procedimento é encontrar o  $\rho(\vec{r})$  que minimiza  $E_{KS}[\rho(\vec{r})]$ , ou seja, queremos que

$$\frac{\delta}{\delta \rho} E_{KS}[\rho(\vec{r})] = 0, \quad (2.22)$$

para isso, utilizamos a técnica dos multiplicadores de Lagrange, cujo vínculo será a quantidade de partículas no sistema

$$N = \int \rho(\vec{r}) d^3r; \quad (2.23)$$

$$= \int \sum_i \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) d^3r. \quad (2.24)$$

Sob essa construção, a lagrangiana se torna

$$\mathcal{L}[\rho(\vec{r})] = E_{KS} - \sum_i \epsilon_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) d^3r. \quad (2.25)$$

Tomamos agora a derivada funcional de  $\mathcal{L}$

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \rho} = \frac{\delta}{\delta \rho} \left[ E_{KS} - \sum_i \epsilon_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) d^3r \right]; \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\delta}{\delta \rho} E_{ext}[\rho(\vec{r})] + \frac{\delta}{\delta \rho} E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + \\ &\quad + \frac{\delta}{\delta \rho} T[\rho(\vec{r})] + \frac{\delta}{\delta \rho} E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \epsilon_i. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Derivando cada termo, e sabendo que  $\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \rho} = 0$

$$0 = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' - \frac{1}{2} \frac{\nabla^2 \Psi_i}{\Psi_i} + V_{xc} - \epsilon_i; \quad (2.28)$$

$$\epsilon_i \Psi_i = \left[ \frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \right] \Psi_i. \quad (2.29)$$

Essa equação é conhecida como equação de Kohn-Sham, que pode ser reconstruída para assumir a forma da equação de Schrödinger

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS} \right] \Psi_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} \Psi_i^{KS}. \quad (2.30)$$

Nesse ponto é possível esquematizar o procedimento autoconsistente para a solução da equação de Kohn-Sham. Entretanto, antes vamos indexar a densidade com um índice de iteração  $l$ , conforme notação da FIG. 2.1

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow \rho^l(\vec{r}). \quad (2.31)$$

Uma densidade eletrônica inicial é gerada e, a partir dela, calcula-se  $V_{KS}$  que em seguida é utilizado para obter os autoestados  $\Psi^{KS}$  através da solução da equação de autovalores 2.30. Em seguida calcula-se a densidade de estados utilizando como ingrediente as autofunções  $\Psi^{KS}$  por meio da equação 2.20. Por fim, compara-se a densidade obtida com a que inicia esse ciclo, então a diferença é comparada com uma tolerância definida  $\sigma$ . Se o resultado for menor ou igual a tolerância dizemos que a densidade fornecida é a densidade do estado fundamental desse sistema. Caso contrário, o ciclo é reiniciado com a densidade eletrônica ao final do ciclo anterior. Essas etapas seguem até que a condição de tolerância seja atingida e, portanto, a densidade eletrônica obtida seja a densidade do estado fundamental.

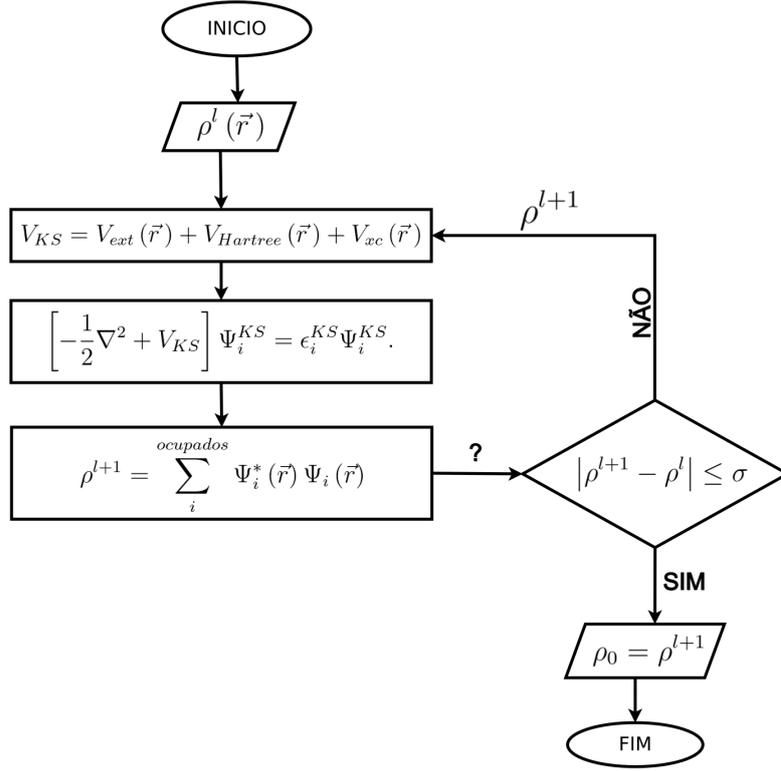


Figura 2.1: Diagrama do ciclo autoconsistente de solução da equação de Kohn-Sham

Dentro dessa descrição, a energia total do sistema pode ser calculada com base na densidade eletrônica obtida por meio da equação

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}(\vec{r}) - \int \frac{\delta}{\delta \rho} E_{xc} \rho(\vec{r}) d^3r. \quad (2.32)$$

Essa energia é exata, entretanto o termo de troca e correlação  $E_{xc}$  não é bem determinado e, para que todas as ideias desenvolvidas até aqui sejam passíveis de solução, deve-se utilizar aproximações para a descrição dessa quantidade.

### 2.3.3 Equações de Kohn-Sham para sistemas polarizados

Até esse momento discutimos sobre a DFT para sistemas com densidade de cargas não polarizada, nesse sentido, ela não é adequada para sistemas onde a polarização de spin desempenha um papel importante na descrição dos mesmos

[39]. Para lidar com esses sistemas foi desenvolvido a DFT de *spin* (SDFT — *Spin Density Functional Theory*). Nessa teoria as variáveis fundamentais passam a ser a densidade de carga *spin* polarizada e a magnetização do sistema, conforme equações a seguir:

$$\rho(\vec{r}) = \rho^\uparrow(\vec{r}) + \rho^\downarrow(\vec{r}); \quad (2.33)$$

$$m(\vec{r}) = \rho^\uparrow(\vec{r}) - \rho^\downarrow(\vec{r}). \quad (2.34)$$

Diante disso, teremos duas equações de Kohn-Sham, uma para cada componente de spin, podemos atribuir um índice  $\sigma = \{\uparrow, \downarrow\}$  que represente isso, consequentemente, as referidas equações de Kohn-Sham assumem a forma da equação 2.35

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}^\sigma(\vec{r}) \right) \psi_i^\sigma = \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma, \quad (2.35)$$

onde o potencial efetivo  $v_{KS}^\sigma(\vec{r})$  fica definido conforme a equação 2.36

$$v_{KS}^\sigma(\vec{r}) = v_{ext}^\sigma(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{\delta}{\delta\rho^\sigma(\vec{r})} \left( E_{ext}[\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})] \right). \quad (2.36)$$

Por fim, os teoremas e procedimentos discutidos anteriormente continuam válidos no contexto da SDFT [39].

## 2.4 Aproximações Para o Termo de Troca e Correlação

Podemos observar na equação 2.15 que precisamos estabelecer uma forma para o termo de troca e correlação e para algumas aproximações são necessárias. Nesse texto, vamos abordar duas possibilidades: a aproximação da densidade local (LDA) e a do gradiente generalizado (GGA).

### 2.4.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A primeira aproximação que apresentaremos é a LDA, a ideia central é aproximar um sistema não homogêneo como localmente homogêneo. Em outras palavras,

estamos tratando o sistema como um gás homogêneo de elétrons. A maior vantagem disso é que será possível obter o termo de troca exatamente, além de possibilitar simulações de Monte Carlo para o termo de correlação [40, 41].

Nessa aproximação o termo de troca e correlação é dado pela equação 2.37, observe que podemos separar linearmente os termos de troca e correlação conforme equação 2.38.

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom} [\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.37)$$

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \left( \epsilon_x^{hom} [\rho(\vec{r})] + \epsilon_c^{hom} [\rho(\vec{r})] \right) d^3\vec{r} \quad (2.38)$$

Por construção, a aproximação de densidade local de spin tende a apresentar melhores resultados em sistemas cuja densidade eletrônica varie muito lentamente, por exemplo em metais. Entretanto, ainda é possível obter resultados significativos em sistemas que não apresentem tal característica, o importante nessas situações é reconhecer que as densidades eletrônicas obtidas serão menos representativas na proximidade dos núcleos.

Para sistemas com polarização de spin devemos incluir as contribuições individuais das densidades de carga polarizadas, isso é feito modificando a equação 2.37, incluindo as dependências mencionadas, conforme a equação a seguir:

$$E_{xc}^{LSDA} = \int \left( \rho^\uparrow(\vec{r}) + \rho^\downarrow(\vec{r}) \right) \epsilon_{xc}^{hom} \left[ \rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r}) \right] d^3\vec{r}, \quad (2.39)$$

## 2.4.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A segunda aproximação relevante no âmbito da DFT é a GGA, nela leva-se em consideração a contribuição do gradiente da densidade eletrônica no cálculo da energia de troca e correlação, ao fazermos isso, o termo  $E_{xc}^{GGA}$  assume a forma [42]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x^{hom}(\rho(\vec{r})) F_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})), \quad (2.40)$$

observe a presença do termo  $F_{xc}$  como um fator de correção sob o termo de troca local.

Nessa seção apresentamos duas das principais aproximações utilizadas em cálculos de DFT, entretanto, não devemos encara-las como aproximações absolutamente melhores ou piores. Em simulações e cálculos de primeiros princípios é importante reconhecermos os limites de validade e tendências em cada escolha. Sobre as aproximações apresentadas vale destacar que cada uma deve ser testada com cautela para garantir a fidedignidade dos resultados.

Para isso é importante reconhecer que algumas grandezas serão subestimadas ou superestimadas na medida que escolhermos uma descrição para o termo de troca e correlação, nesse sentido, seria imprudente estabelecermos uma escolha ideal, uma vez que essa resposta depende intrinsecamente do sistema que estamos estudando e da propriedade que desejamos calcular.

## 2.5 Aproximações para a Interação Elétron-Núcleo e Pseudopotenciais

Nas seções anteriores discutimos aproximações relativas ao termo de troca e correlação, uma vez que eles não possuem uma forma explícita geral. Nesta seção discutiremos brevemente o conceito de pseudopotencial que surge como uma alternativa ao potencial coulombiano puro para a interação entre elétrons e núcleos.

É seguro dizer que grande parte dos fenômenos de interesse ocorrem majoritariamente por conta da interação entre os elétrons de valência dos elementos químicos constituintes de um sistema em estudo. Nesse sentido, podemos esperar dos elétrons das camadas internas menor participação direta nos processos físicos e químicos.

A ideia é substituir o potencial coulombiano  $V_{ext}$  por um potencial efetivo que não apresente singularidades nas proximidades dos núcleos [39]. Para isso, define-se um raio de corte  $r_c$ , a partir do qual o pseudopotencial deve confundir-se com o potencial real do sistema, enquanto abaixo desse valor o potencial é suavizado, conforme ilustrado na FIG. 2.2.

Na FIG. 2.2 também observamos, como esperado, que abaixo do raio de corte as autofunções oscilam fortemente. Essa forte oscilação materializa-se, em termos práticos, como elevado custo computacional, que pode ser evitado — sem grandes

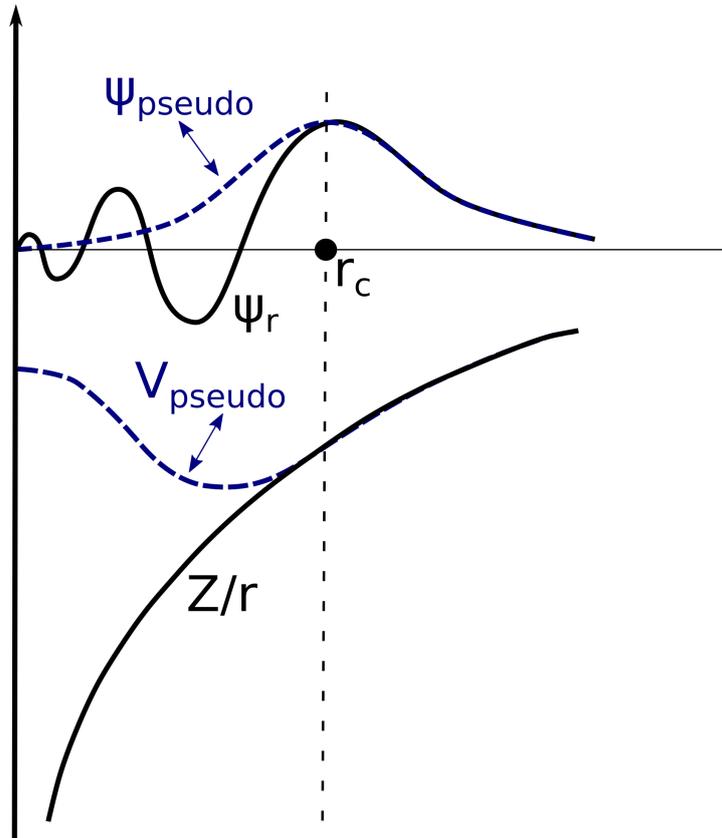


Figura 2.2: Representação de um Pseudopotencial

prejuízos com o uso de pseudopotenciais — para aqueles casos em que se busca uma descrição dos elétrons de valência do sistema.

## 2.6 Desdobramento de Bandas

Nesta seção usaremos algumas convenções para maior precisão na conexão entre os conceitos aqui discutidos. Apresentaremos o conceito de supercélulas cujos vetores serão representados por letras maiúsculas. Usaremos  $\vec{A}_i$  e  $\vec{B}_i$  para representar, respectivamente, os vetores elementares do espaço real e recíproco dessa construção. Semelhantemente, usaremos  $\vec{a}_i$  e  $\vec{b}_i$  para representar as mesmas entidades na descrição da célula unitária. Nesse sentido cada vetor do espaço recíproco pode ser escrito como:

$$\vec{g} = \sum_i p_i \vec{b}_i, \quad p_i \in \mathbb{Z}; \quad (2.41)$$

$$\vec{G} = \sum_i q_i \vec{B}_i, \quad q_i \in \mathbb{Z}. \quad (2.42)$$

Quando forem feitas referências aos vetores de onda, seguiremos a mesma ideia, onde  $\vec{k}$  são vetores relativos à representação da célula unitária enquanto os vetores  $\vec{K}$  representam quantidades relativas à descrição por supercélulas.

### 2.6.1 Representação em Supercélulas

Na física do estado sólido, um sistema cristalino perfeito pode ser representado por meio de células unitárias, que devem ser escolhidas de tal forma que todo o espaço possa ser preenchido, sem sobreposição, através de translações por qualquer subconjunto de vetores da sua respectiva rede de *Bravais* [43]. Uma rede de Bravais é um arranjo infinito de pontos discretos com arranjo e orientação que não se modificam frente a translações por vetores desta rede, de tal forma que cada ponto é indistinguível dos demais. [43]. Apesar dessa escolha não ser unívoca, busca-se, na medida do possível, a menor célula unitária permitida.

Entretanto, sistemas físicos reais podem apresentar defeitos e impurezas, que quebram sua simetria de translação de tal forma que as referidas células unitárias falham em representar fielmente o sistema. Porém, ainda é possível criar modelos representativos, observe a FIG. 2.3.

No âmbito de estudo de sistemas periódicos é possível representar um sistema imperfeito por meio de uma célula maior, que contenha suas falhas (defeitos, impurezas, átomos substitucionais, etc.), nessa representação aproximamos os defeitos, a princípio não homogêneos, à um modelo cuja a distribuição das falhas seja homogênea ao longo do volume. Essa escolha deve ser feita atendendo aos requisitos de periodicidade necessários para efetivação dos cálculos através das ferramentas utilizadas no presente trabalho. Na prática, seleciona-se uma nova região que corresponda a várias células unitárias e essa escolha, conhecida como supercélula, será a nova representação desse material.

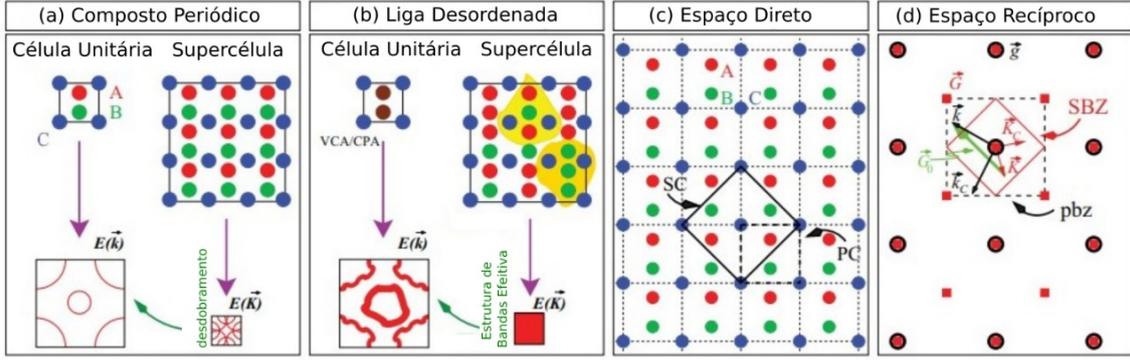


Figura 2.3: Representação da técnica de desdobramento de bandas. (a) Representação do desdobramento de bandas de um sistema fictício. (b) Representação do desdobramento de bandas de um sistema dopado. (c) Espaço real (direto) de um sistema periódico fictício (d) Representação dos espaços recíprocos gerados pelas duas representações: supercélulas (quadrados vermelho) e célula unitária (círculos pretos). Por fim, os quadrados evidenciam a primeira zona de Brillouin para as duas construções: supercélula (linhas vermelhas tracejadas) e célula unitária (linhas pretas contínuas). Figura extraída integralmente da referência [44] e traduzida.

Os novos vetores da supercélula possuem conexão com os da célula unitária conforme a equação abaixo, onde os  $A_i$  são os vetores da supercélula e os  $a_i$  são vetores da célula unitária [44].

$$\begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix}, \quad M_{ij} \in \mathbb{Z}. \quad (2.43)$$

Nessa representação, a supercélula será  $\det(M)$  vezes maior que a célula unitária e admite, a princípio, configurações de supercélulas diversas. Outro ponto importante de destacar é que o espaço recíproco da representação por supercélulas possuirá mais pontos que o espaço da célula primitiva e, além disso, todos os pontos do espaço recíproco resultante da representação em supercélulas também será um ponto da respectiva construção por células unitárias, isso é muito bem ilustrado na FIG. 2.3(d). De forma mais precisa, todo vetor de  $\vec{g}_n$  é também um vetor de  $\vec{G}_n$ , conforme equação 2.44.

$$\vec{g}_n \subset \vec{G}_n. \quad (2.44)$$

## 2.6.2 Dobras e Desdobramento da Estrutura de Bandas

Imagine um sistema periódico infinito, sob esse sistema sempre é possível adotar a referida representação por células unitárias. Semelhantemente, podemos adotar uma representação por meio de supercélulas, e — como dito anteriormente —, as duas representações podem ser conectadas por meio da equação 2.43, ambas representações, seriam, em princípio, possíveis escolhas para descrever o sistema, mas a segunda leva a uma estrutura de bandas dobrada, tal efeito nas bandas (e nos vetores de onda) ocorrem exclusivamente por conta da geometria e simetrias da supercélula e sua respectiva célula unitária por meio das suas correspondentes zonas de Brillouin [44]. Dessa forma, dizemos que um vetor de onda  $\vec{k}$  está dobrado sobre um vetor de onda  $\vec{K}$  se existir um vetor  $\vec{G}_0$  conforme a equação 2.45

$$\vec{K} = \vec{k} - \vec{G}_0. \quad (2.45)$$

Entretanto, vetores  $\vec{K}$  podem ser desdobrados em  $\vec{k}$  se

$$\vec{k}_i = \vec{K} + \vec{G}_i, \quad i = 1, \dots, N_k. \quad (2.46)$$

Ou seja, os vetores  $\vec{K}$  e  $\vec{G}_0$  na equação 2.45 são únicos para um dado  $\vec{k}$ . Desse modo, no processo de dobra mapeia-se cada vetor  $\vec{k}$  em um único vetor  $\vec{K}$ . Em contrapartida, o processo contrário terá um conjunto de vetores  $(\vec{k}_i, \vec{G}_i)$  para um mesmo  $\vec{K}$  e esse número de conjuntos será igual ao determinante da matriz que conecta as duas construções,  $N_k = \det(M)$  [44].

Quando estamos interessados na descrição dos estados eletrônicos, é preciso lembrar que podemos resolver a equação de Schrödinger para sistemas periódicos utilizando as representações de célula unitária e de supercélulas. Os resultados serão dados por dois conjuntos de soluções que descreveremos como  $|\vec{k} n\rangle$  e  $|\vec{K} m\rangle$  respectivamente — aqui os índices  $n$  e  $m$  são índices de banda —. A partir disso podemos construir a relação de dispersão (estrutura de bandas)  $E(\vec{k})$  e  $E(\vec{K})$ .

Ocorre que, conforme descrito em [45, 46] e comentado em [44], os estados provenientes da representação por meio de supercélulas podem ser reescritos como uma combinação linear dos estados descritos pela célula unitária, conforme equação 2.47

$$|\vec{K} m\rangle = \sum_i^{N_k} \sum_n F(\vec{k}_i, n; \vec{K}, m) |\vec{k}_i n\rangle. \quad (2.47)$$

Observando a forma da equação 2.47, podemos dizer que o procedimento de desdobramento tem por objetivo extrair dos cálculos de supercélulas uma correspondência com os autoestados obtidos por meio de cálculos realizados através da representação por células unitárias  $|\vec{k}n\rangle$ , bem como as contribuições dadas pelos termos  $F(\vec{k}_i, n; \vec{K}, m)$ . Além disso, podemos construir uma relação de dispersão efetiva em função dos vetores de onda da célula unitária, para essa construção a ideia é projetar cada estado  $|\vec{K} m\rangle$  em todos os autoestados  $|\vec{k}_i n\rangle$  para um dado  $\vec{k}_i$ , essa quantidade recebe o nome de peso espectral e é definida como [44]

$$P_{\vec{K}m}(\vec{k}_i) = \sum \left| \langle \vec{K} m | \vec{k}_i n \rangle \right|^2. \quad (2.48)$$

A equação 2.48 pode ser entendida como a probabilidade de encontrarmos um estado de célula unitária no estado de supercélula  $\vec{K}m$  ou também — de forma equivalente — o quanto dos estados descritos pelos  $\vec{k}_i$  está preservado no estado  $|\vec{K}m\rangle$  para uma dada energia.

Por fim, pode-se obter uma quantidade denominada função espectral ao variar continuamente a energia, como pode ser observado na equação 2.6.2

$$A(\vec{k}_i, E) = \sum_m P_{\vec{K}m}(\vec{k}_i \delta(E_m - E)). \quad (2.49)$$

Essa quantidade,  $A(\vec{k}_i, E)$ , pode ser plotada como um mapa que carregará uma imagem do que pode ser compreendido como uma estrutura de bandas efetiva para o sistema em estudo. No presente trabalho adotamos a implementação disponível no código *unfold.x* [44] que aproveita as funções de onda geradas pelo *QuantumEspresso* de forma eficaz. Mais detalhes da implementação e uso podem ser obtidos na referência [44], em especial à sua seção que mostra como encontrar, dentro das soluções de supercélulas, os autoestados equivalentes ao da descrição por meio de células unitárias para uma solução em ondas planas (caso do *QuantumEspresso*).

# Capítulo 3

## Topologia em materiais

Na década de 80, os físicos Klaus von Klitzing, Gerhard Dorda e Michael Pepper, a partir de medições da tensão Hall de um gás de elétrons bidimensional (2D) submetidos a um campo magnético forte e a baixas temperaturas, mostraram que a resistência Hall em concentrações de portadores de superfície experimentalmente bem definidas, tem valores fixos que dependem apenas da constante de estrutura fina e da velocidade da luz, e não depende da geometria do dispositivo, apresentando um comportamento exótico e uma ordem topológica diferente [47].

Em 2005, Kane e Mele sugeriram a existência do efeito Hall Quântico de Spin (QSH - *Quantum Spin Hall*) no grafeno [48]. A proposta foi matematicamente motivada pelo trabalho de Haldane (1988) no chamado efeito Hall quântico anômalo (QAH - *Quantum anomalous Hall*) em grafeno [49]. No entanto, devido à fraca interação spin-órbita intrínseca do carbono, da ordem de  $10^{-3}$  meV, não tem sido possível observar os estados QSH no sistema proposto por eles. Contrapondo ao que é observado no efeito Hall, no qual a simetria de reversão temporal (TR - *time reversal*) é quebrada em consequência do campo magnético aplicado, o efeito QSH não quebra a simetria de TR. O papel do campo magnético no efeito QSH é desempenhado pelo acoplamento spin-órbita da estrutura de bandas.

A descoberta das fases topológicas da matéria representou um grande avanço no conhecimento da natureza. Em 2006, Bernevig e colaboradores propuseram que a observação do efeito Spin Hall Quântico (QSH) pudesse ser realizada em poços quânticos semicondutores na heteroestrutura de telureto de mercúrio-telureto de cádmio (HgTe/CdTe) [50]. A proposta inicial de Bernevig, em encontrar o efeito

QSH na heteroestrutura HgTe/CdTe, se baseava no fato de que estes materiais apresentavam um forte acoplamento spin-órbita. Estes estados são topologicamente protegidos frente a perturbações que preservam a simetria de reversão temporal, bem como apresentam uma dispersão linear formando um Cone de Dirac. Estes sistemas são denominados de Isolantes Topológicos (IT) pelo fato de possuírem um *gap* de energia no seu estado bulk, ou seja, possuem as características de um isolante. Por outro lado, suportam estados de condução topologicamente protegidos nas bordas.

A grande mudança de paradigma advinda junto à ascensão dos isolantes topológicos diz sobre a forma de classificar as fases da matéria [32]. A ideia vigente até aquele momento era que as transições de fases da matéria eram regidas por quebras de simetria, bem como por parâmetros de ordem — por exemplo, uma transição de fase que ocorre em um ferromagneto abaixo da temperatura de Currie. Nos isolantes topológicos não é possível perceber simetrias distintas entre estados denominados não-triviais e triviais. Além disso, não há nenhum parâmetro de ordem que assuma um valor não nulo nesses estados topológicos[32].

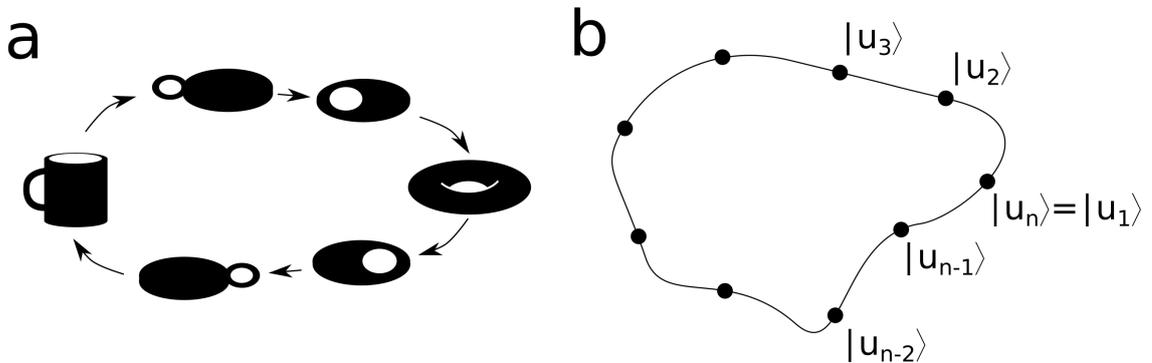


Figura 3.1: **Transformações Adiabáticas:** (a) Xícara e doughnut, duas superfícies com o mesmo número *genus*,  $g = 1$ . (b) Representação de um ciclo fechado de transformação adiabática para um estado  $|u\rangle$

Nos materiais denominados topológicos a classificação assemelha-se àquela utilizada para caracterizar topologicamente superfícies geométricas fechadas através do número *genus*( $g$ ), ou seja, quantificando o número de buracos presentes nas referidas superfícies. Nessa perspectiva, objetos como esferas e tigelas são classificados com  $g = 0$ ; Semelhantemente, objetos como *doughnut* e xícaras assumem  $g = 1$ .

A ideia dessa classificação é agrupar superfícies de tal forma que sempre podemos transformá-las — através de deformações contínuas — umas nas outras, desde que o valor do *genus* seja preservado.

Um exemplo de deformação não contínua seria a abertura ou fechamento de um buraco na superfície, tal ato mudaria sua classificação *genus* e portanto sua classe topológica nos termos desse trabalho. Assim quando observamos a FIG. 3.1(a) fica claro que estamos tratando de uma deformação contínua, haja vista a manutenção do *genus*.

A classificação topológica dos materiais segue a mesma ideia, entretanto, o objeto “deformável” é a hamiltoniana do sistema e as deformações contínuas são as evoluções adiabáticas que essa quantidade pode sofrer sem que o *band gap* se feche, conforme o paralelo exibido na FIG. 3.1.

Nesse sentido, a necessidade de classificar topologicamente estes materiais advém da incapacidade de transformar um sistema em outro com classificação distinta. A consequência direta disso é que nas interfaces entre materiais com classificação topológica distintas surgem, estados de condução (*band gap* fechado). Na seção 3.2.1 ficará evidente a necessidade dos estados de condução nas interfaces entre sistemas topologicamente distintos.

Em outras palavras, o que chamamos de sistema trivial são os sistemas cujas hamiltonianas podem ser deformadas adiabaticamente, sem fechamento do *band gap*, até o limite atômico, compreendido como um cristal formado por átomos distantes o suficiente para que seu conjunto de estados sejam as próprias soluções atômicas discretas (sem sobreposição entre estados de átomos vizinhos), caso isso não seja possível — ou seja, o *band gap* se fecha ao longo da referida transformação — o sistema será dito topológico.

### 3.1 Conexão, Fase e Curvatura de Berry

Um conceito importante que permeia as classificações topológicas dos sistemas é o conceito da fase de Berry, para ilustrá-lo vamos estudar a evolução de um estado quântico no contexto do teorema adiabático, onde há uma dependência paramétrica que varia no tempo, representado aqui por um conjunto de parâmetros

$\vec{R}(t)$  que mudam no tempo.

$$\left| \Psi_n[\vec{R}(t)] \right\rangle' = e^{i\phi_n(t)} \left| \Psi_n[\vec{R}(t)] \right\rangle, \quad (3.1)$$

podemos escrever a equação de Schrödinger para esse estado como

$$\mathcal{H}[\vec{R}(t)] \left\{ e^{i\phi_n(t)} \left| \Psi_n[\vec{R}(t)] \right\rangle \right\} = i\hbar \frac{d}{dt} \left\{ e^{i\phi_n(t)} \left| \Psi_n[\vec{R}(t)] \right\rangle \right\}, \quad (3.2)$$

uma vez que  $[\mathcal{H}, e^{i\phi_n(t)}] = 0$ , ficamos com

$$e^{i\phi_n(t)} \mathcal{H}[\vec{R}(t)] \left| \Psi_n[\vec{R}(t)] \right\rangle = i\hbar \left\{ \left[ \frac{d}{dt} e^{i\phi_n(t)} \right] \left| \Psi_n[\vec{R}(t)] \right\rangle + e^{i\phi_n(t)} \left[ \frac{d}{dt} \left| \Psi_n[\vec{R}(t)] \right\rangle \right] \right\}, \quad (3.3)$$

aplicamos a regra da cadeia nas derivadas, de modo que

$$\frac{d}{dt} e^{i\phi_n(t)} = ie^{i\phi} \frac{d}{dt} \phi_n(t); \quad (3.4)$$

$$\frac{d}{dt} \left| \Psi_n[\vec{R}(t)] \right\rangle = \nabla_R \left| \Psi_n[\vec{R}(t)] \right\rangle \frac{d}{dt} R(t), \quad (3.5)$$

substituindo e multiplicando à esquerda pelo conjugado hermitiano da equação 3.1.

$$\left\langle \Psi_n[\vec{R}(t)] \right| e^{-i\phi_n(t)}, \quad (3.6)$$

reorganizamos e por fim chegamos na equação

$$\frac{d}{dt} \phi_n(t) = \left\langle \Psi_n[\vec{R}(t)] \right| i \nabla_R \left| \Psi_n[\vec{R}(t)] \right\rangle \frac{d}{dt} \vec{R}(t) - \frac{E_n[R(t)]}{\hbar}. \quad (3.7)$$

Nesse ponto podemos reconhecer a quantidade  $\vec{A}_n = \left\langle \Psi_n[\vec{R}(t)] \right| i \nabla_R \left| \Psi_n[\vec{R}(t)] \right\rangle$  conhecida como conexão de Berry. Se integrarmos toda a equação 3.7 podemos obter a fase total  $\Delta\phi_n$  adquirida pelo estado  $n$  do sistema ao longo de uma evolução adiabática.

$$\int_0^t \frac{d}{dt} \phi_n(t) = \int_0^t \vec{A}_n \frac{d}{dt} \vec{R}(t') dt' - \frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n[\vec{R}(t')] dt'; \quad (3.8)$$

$$\Delta\phi_n = \int_{\vec{R}(0)}^{\vec{R}(t)} \vec{A}_n d\vec{R} - \frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n[\vec{R}(t')] dt'. \quad (3.9)$$

Na equação 3.9 computamos a fase total adquirida pelo autoestado  $n$ , observe que existem duas contribuições para ela, a primeira contribuição é conhecida por fase geométrica ou ainda fase de Berry enquanto a segunda é chamada de fase dinâmica.

A fase de Berry ganha um especial significado quando evoluímos o sistema sob uma transformação adiabática fechada ao longo de uma trajetória  $\gamma$ , ou seja,

$$\int_0^t \rightarrow \oint_{\gamma}, \quad (3.10)$$

e obtemos

$$\Delta\phi_n = \oint_{\gamma} \vec{A}_n(\vec{R})d\vec{R} - \frac{1}{\hbar} \oint_{\gamma} E_n[\vec{R}(t')]dt'; \quad (3.11)$$

$$\Phi_{\gamma} = \oint_{\gamma} \vec{A}_n(\vec{R})d\vec{R}. \quad (3.12)$$

Nessa construção a contribuição da fase dinâmica para a fase total é nula por definição, restando apenas a contribuição advinda da fase de Berry.

Podemos ainda aplicar o teorema de Stokes à equação 3.12, substituindo a integral de linha por uma de superfície, cujos limites de integração estão delimitados pela trajetória  $\gamma$ .

$$\oint_{\gamma} \vec{A}_n(\vec{R})d\vec{R} = \int \int_{BZ} \nabla_R \times \vec{A}_n(\vec{R})\hat{n}dS. \quad (3.13)$$

Aqui definimos uma quantidade conhecida como *curvatura de Berry*,  $\Omega_n = \nabla_R \times \vec{A}_n(\vec{R})$ , é possível observar que sob essa construção fica explícita a independência de calibre da quantidade  $\Omega_n$ .

O cálculo efetivo dessa fase se dá pelo teorema de Chern [51], que estabelece que o fluxo de Berry (Fase de Berry na notação com integral de superfície) assumirá valores múltiplos de  $2\pi$ , ou seja,

$$\int \int_{BZ} \Omega_n \cdot \hat{n}dS = 2\pi C_n, \quad (3.14)$$

onde  $C_n \in \mathbb{N}$  é conhecido como número de Chern [51]. Assim, os materiais isolantes que possuem número de Chern não nulo são conhecidos como isolantes de Chern, uma discussão sobre esses materiais pode ser encontrada na referência [32].

Ademais, importa ressaltar a relevância de duas quantidades aqui brevemente discutidas. A primeira delas é a quantidade  $\Omega_n$  conhecida por curvatura de Berry,

que é unicamente definida (independente de calibre) para uma dada banda  $n$ . Já a fase de Berry depende da escolha de caminho  $\gamma$  e a conexão de Berry depende da escolha de calibre. A liberdade na escolha do calibre está associada à construção das funções de Bloch, elas comportam transformações de calibre na forma da equação 3.15

$$|\tilde{u}_{nk}\rangle = e^{-i\beta(\vec{k})} |u_{nk}\rangle, \quad (3.15)$$

essa escolha de calibre materializa-se na forma da conexão de Berry descrita na equação 3.16

$$\vec{A}'_n(\vec{k}) = \vec{A}_n + \nabla_k \beta(k). \quad (3.16)$$

A segunda quantidade que desejo destacar é o número de Chern associado ao Teorema de Chern [51] que é construído sobre a liberdade de escolha no calibre para a conexão de Berry. Conforme discutido na referência [32], apenas quando é possível escolher um calibre suave e contínuo sobre toda a zona de Brillouin é que o sistema exibirá um número de Chern nulo, ou seja, os sistemas com número de Chern não-nulo são incapazes de comportar um calibre suave e contínuo estendido por toda a zona de Brillouin.

## 3.2 Classificação $\mathbb{Z}_2$

### 3.2.1 Modelo de Haldane

Esta seção apresentará sucintamente um importante modelo que apresenta um sistema que comporta um número de Chern não nulo para uma faixa de valores nos parâmetros *tight-binding*, esse modelo é, nas palavras de David Vanderbilt, uma espécie de modelo do átomo de hidrogênio para isolantes topológicos [32], devido a sua simplicidade<sup>1</sup>. O modelo de Haldane [49] descreve um sistema teórico que exhibe o efeito Hall quântico sem a presença de um campo magnético externo.

---

<sup>1</sup>Duncan Haldane recebeu, juntamente com David Thouless e John Michael Kosterlitz, o prêmio Nobel de 2016 pelas descobertas teóricas sobre as fases e transições de fase topológicas da matéria

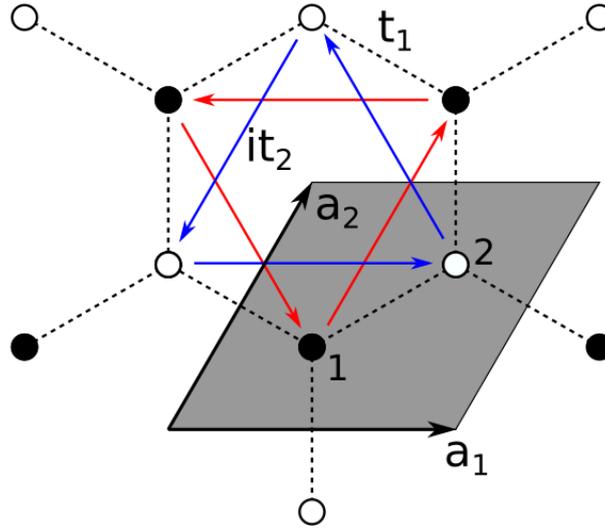


Figura 3.2: Rede favo de mel com átomos distintos ocupando os sítios nomeados como 1 e 2, também marcados com círculos cheios e vazios. Indicamos os termos de hopping  $t_1$  e  $t_2$  bem como a célula unitária em área hachurada. A figura foi reconstruída conforme disponível na referência [32]

O modelo é construído sob um sistema em uma rede “favo de mel” semelhante à do grafeno<sup>2</sup> conforme FIG. 3.2 onde sítios distintos estão marcados com círculos cheios e vazios, cada sítio possui orbitais do tipo  $s$

$$\mathcal{H} = \Delta \sum_i (-1)^{\tau_i} c_i^\dagger c_i + t_1 \sum_{\langle ij \rangle} (c_i^\dagger c_j + h.c.) + t_2 \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} (ic_i^\dagger c_j + h.c.). \quad (3.17)$$

A equação 3.17 representa a hamiltoniana desse sistema em notação de segunda quantização. Os índices  $i$  e  $j$  varrem os sítios, já o expoente  $\tau_i = \{1, 2\}$  simboliza o número do tipo de sítio — cheios ou vazios são respectivamente  $\tau = 1$  e  $\tau = 2$ . O primeiro termo dessa hamiltoniana é conhecido como termo onsite e os demais são termos de hopping o primeiro deles, associado ao parâmetro  $t_1$  é o termo de hopping tradicional entre primeiros vizinhos.

A contribuição de Haldane [49] é materializada na parcela referente ao parâmetro  $t_2$ , esse termo quebra explicitamente a simetria de reversão temporal. Observe que

---

<sup>2</sup>O grafeno só foi isolado em 2004, entretanto, já era um modelo teórico muito utilizado em diversos trabalhos

a parte  $it_2$  muda de sinal ao sofrer uma conjugação complexa típica da operação de reversão temporal na mecânica quântica.

Ainda sobre a Hamiltoniana do modelo de Haldane — expressa na equação 3.17 —, podemos dizer que o sistema será análogo ao grafeno se adotarmos  $\Delta = 0$  na referida Hamiltoniana. Por outro, lado se  $\Delta \neq 0$  o modelo será análogo à uma monocamada de Nitreto de boro. Ambas possibilidades representam sistemas intrinsecamente não magnéticos.

Por fim, os termos *h.c.* representam o hermitiano conjugado que simbolizam o salto (*'hopping'*) no sentido oposto [32].

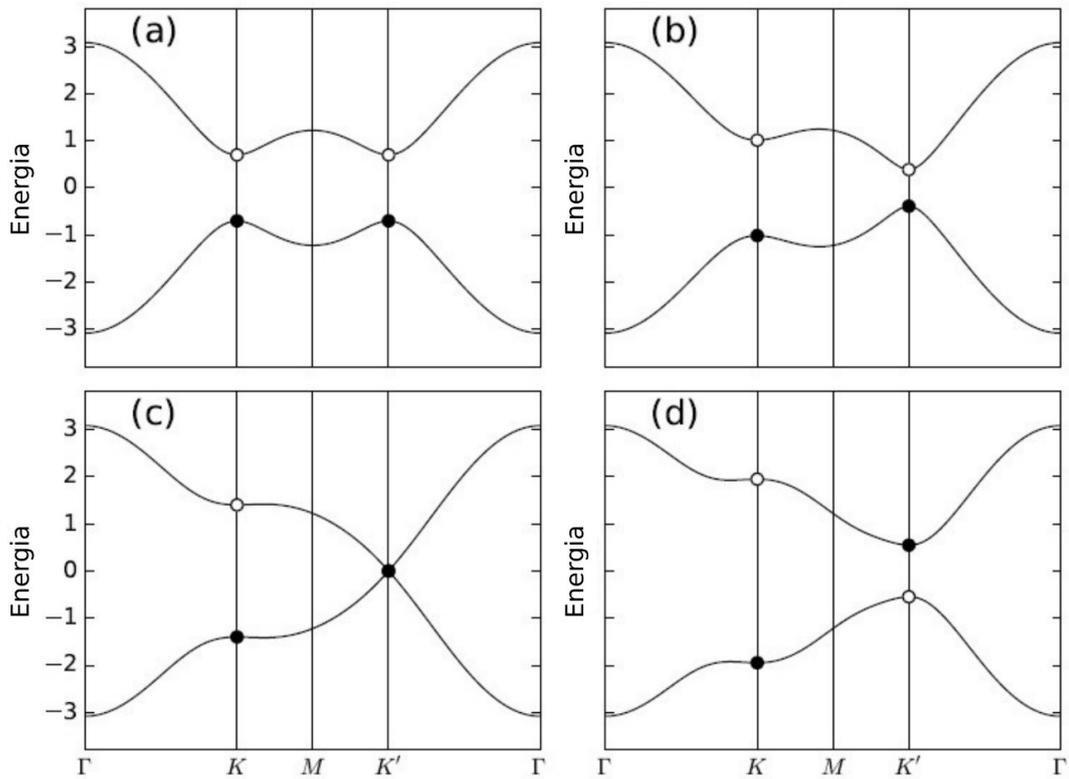


Figura 3.3: **Estruturas de Bandas do Modelo de Haldane** com  $\Delta = 0,7$ ,  $t_1 = -1,0$  e (a)  $t_2 = 0$ ; (b)  $t_2 = -0,06$ ; (c)  $t_2 = -0,1347$ ; (d)  $t_2 = -0,24$ . Os círculos vazios marcam estados puros do sítio 1 enquanto os cheios são estados puros do sítio 2. Na figura (d) podemos observar uma inversão de bandas no ponto  $K'$ . Essa figura foi extraída integralmente da referência [32]

Agora, vamos estudar a estrutura de bandas produzida por esse sistema fixando o  $t_1 = -1$  e varrendo alguns valores de  $t_2$ . Esses resultados estão compilados na FIG. 3.3 que foi extraída integralmente da referência [32]. Estamos interessados

no comportamento dos pontos  $K$  e  $K'$ . Para isso, fixamos o parâmetro  $t_1$ , tal escolha afeta diretamente a estrutura de bandas no ponto  $K$ , observe que nesse ponto a composição orbital não muda. Em contrapartida, ao variarmos o parâmetro  $t_2$  observamos deslocamentos nas bandas no ponto  $K'$ .

Nesse modelo, para  $t_2 = 0$  os pontos  $K$  e  $K'$  estão conectados pela simetria de reversão temporal, sabendo disso é possível obter analiticamente suas energias [32], conforme equação 3.18 a seguir.

$$E_k = \pm \begin{cases} \Delta - 3\sqrt{3}t_2 & \text{em } K \\ \Delta + 3\sqrt{3}t_2 & \text{em } K' \end{cases} \quad (3.18)$$

Para investigar o comportamento da estrutura de bandas do modelo de Haldane vamos analisar primeiramente o caso representado na FIG. 3.3(a), nela removemos toda a influência do termo acional sugerida por Haldane, fazemos isso ajustando o parâmetro  $t_2 = 0$ , portanto, podemos imaginar essa configuração como nosso ponto de partida para entendermos como o segundo termo de *hopping* afeta a estrutura de bandas do sistema. Nessa figura é importante destacar a composição orbital dessas bandas, os círculos vazios e cheios estão aqui colocados para representar a composição das banda nos pontos de interesse ( $K$  e  $K'$ ), na FIG. 3.3(a) podemos observar claramente que a banda inferior é uma banda completamente associada aos sítios 1 enquanto a banda superior é por completo uma banda do dos sítios 2.

Quando modificamos o valor de  $t_2$  o que observamos é uma aproximação das bandas no ponto  $K'$ , conforme podemos ver nas FIG. 3.3(b) e 3.3(c), nessa última os dois pontos se tocam e, visivelmente, o *band gap* é fechado. Todavia, o ponto máximo desta seção está representado na FIG. 3.3(d), onde a composição das bandas se inverteu no ponto  $K'$  para valores de  $t_2 < -0,1347$ , a partir desse valor encontraremos uma composição orbital semelhante à observada na FIG. 3.3(d). Observe que nessa configuração há um inversão na composição orbital das bandas, à esse fenômeno atribuímos o nome: Inversão de bandas.

Essa troca na composição orbital — inversão de bandas — é uma das marcas esperadas em materiais que apresentam classificação topológica não trivial<sup>3</sup>. Observe que é impossível transformar, adiabaticamente, um sistema com inversão de bandas até seu limite atômico sem o fechamento do *band gap*.

Uma forma de observar essa característica é imaginar um sistema com topologia não trivial em um estado análogo ao da FIG. 3.3(d), e nele, realizar transformações adiabáticas no intuito de levá-lo ao seu limite atômico. Para isso, necessariamente passaríamos por uma configuração na qual o *band gap* seria nulo, semelhante ao observado na FIG. 3.3(c).

### 3.2.2 Classificação $\mathbb{Z}_2$

Apesar de ilustrativo para a compreensão do conceito de inversão de bandas, o modelo de Haldane não introduz a dependência do grau de liberdade de *spin*. Se desejamos introduzir tal dependência em nossa classificação devemos atribuir aos sistemas uma 2-upla de números de Chern ( $C^\uparrow, C^\downarrow$ ), sendo um número Chern para cada contribuição de *spin* [32].

Diante disso, o número de Chern total de um dado sistema será dado pela soma deste número para cada componente de *spin*, conforme equação 3.19

$$C_{tot} = C^\uparrow + C^\downarrow. \quad (3.19)$$

Sob essa perspectiva, é possível encontrarmos sistemas com número de Chern total nulo, composto por dois subsistemas com número de Chern não nulo, desde que a 2-upla possua a forma  $(n, -n)$ , portanto, cria-se uma nova classificação, feita em relação à paridade do número  $n$ , denominada classificação  $\mathbb{Z}_2$  [32].

Sistemas denominados  $\mathbb{Z}_2$ -par são aqueles sistemas que podem ser conectados adiabaticamente a um sistema com 2-upla de números Chern  $(0, 0)$ , esses sistemas apresentam  $n$  par e são denominados sistemas triviais, ou ainda,  $\mathbb{Z}_2 = 0$ . Já os sistemas  $\mathbb{Z}_2$ -ímpar, apresentam  $n$  ímpar, não podem ser conectados aos sistemas triviais e são denominados sistemas não triviais, ou  $\mathbb{Z}_2 = 1$ .

---

<sup>3</sup>Observe os comentários no início deste capítulo sobre transformar adiabaticamente uma hamiltoniana ao seu limite atômico sem que o *band gap* se feche

### 3.2.3 Sistemas com Simetria de Inversão

Um das formas de calcular o invariante topológico  $\mathbb{Z}_2$  para sistemas com simetria de inversão espacial está disponível na referência [52], nesse trabalho descobriu-se uma forma rápida e simples obter o caráter topológico ou trivial de sistemas que apresentam simetria de inversão espacial.

O ponto de partida para a construção desse método é o conceito de polarização de reversão temporal, introduzido no artigo [53]. Ainda nesse trabalho, os autores obtêm uma forma geral de calcular o invariante topológico  $\mathbb{Z}_2$  por meio da equação 3.20

$$(-1)^{\mathbb{Z}_2} = \prod_{i=1}^4 \frac{Pf[\omega(\alpha_i)]}{\sqrt{\det[\omega(\alpha_i)]}}. \quad (3.20)$$

O principal ingrediente para esse cálculo é a matriz de reversão temporal  $\omega$  que está exibida na equação 3.21, onde o operador reversão temporal é dado na forma  $\Theta = e^{i\pi S_y/\hbar K}$ . Por construção e pelas restrições de calibre exigidas a matriz  $\Theta_{mn}$  é antissimétrica.

$$\omega_{mn}(k) = \langle u_{-k,m} | \Theta | u_{k,n} \rangle. \quad (3.21)$$

Os momentos  $\alpha_i$  são conhecidos como *Time-Reversal Invariant Momenta* (TRIM) que são pontos na Zona de Brillouin invariantes sob transformações de reversão temporal.

Apesar de computar o invariante  $\mathbb{Z}_2$ , esse método não é a melhor escolha nos sistemas que apresentam simetria de inversão, isso deve-se a simplificações desenvolvidas no trabalho [52] que levam em consideração a existência da simetria de inversão no sistema. Se essa simetria está presente o cálculo do invariante  $\mathbb{Z}_2$  resume-se ao estudo do produto das paridades das funções de onda nos pontos invariantes por reversão temporal (TRIM), esse resultado está compilado na equação 3.22 apresentada na referência [52].

$$(-1)^{\mathbb{Z}_2} = \prod_{i=1}^4 \prod_j^N \chi_{ij}. \quad (3.22)$$

Na equação 3.22 o índice  $i$  varre os pontos TRIM enquanto o  $j$  varre todas as bandas ocupadas no sistema nesses pontos. Aqui a quantidade  $\chi_{ij}$  pode assumir

dois valores  $\{-1, +1\}$ , dependendo da paridade da função de onda, sendo  $-1$  ímpar e  $+1$  par. Por fim, nessa construção, o produto final das paridades nos permitirá obter o valor do invariante topológico  $\mathbb{Z}_2$  no sistema em estudo.

### 3.2.4 Sistemas sem Simetria de Inversão

Na seção anterior apresentamos um método para calcular o invariante  $\mathbb{Z}_2$  em sistemas com simetria de inversão. Nesta seção apresentaremos um método para cálculo desse invariante que independe da existência dessa simetria. O método que será discutido é o apresentado na referência [54] que consiste em reescrever a polarização de reversão temporal descrita na referência [53] em função dos centro de carga de Wannier [32, 54].

Partimos de um sistema que apresente a simetria de reversão temporal, e que possa ser parametrizado por um parâmetro  $t$  cíclico. Dessa forma, por consequência da simetria de reversão temporal, o sistema será  $\mathcal{T}$ -invariante nos pontos  $t = 0$  e  $t = T/2$ . Além disso, seus autoestados poderão ser separados em pares — conhecidos como pares de Kramers — que serão degenerados para  $k = 0$  e  $k = \pi$ . [54]

Como trata-se de um sistema solido cristalino, podemos associar-lhe funções de Bloch que juntamente com a simetria de reversão temporal tornam o sistema duplamente cíclico, e seus autoestados podem ser parametrizados sob um toro [54].

Como mencionado, o sistema pode ser pensado em termos dos pares de Kramers, devido a isso, seus autoestados estão conectados conforme as equações 3.23 e 3.24

$$|u_{\alpha,-k}^I\rangle = -e^{i\chi_{\alpha,k}}\Theta |u_{\alpha,k}^{II}\rangle; \quad (3.23)$$

$$|u_{\alpha,-k}^{II}\rangle = e^{i\chi_{\alpha,-k}}\Theta |u_{\alpha,k}^I\rangle. \quad (3.24)$$

Nesse cenário, é de se esperar que a conexão de Berry total do sistema seja decomposta em duas partes ( $I, II$ ), ou seja,

$$\mathcal{A}(k) = \mathcal{A}^I(k) + \mathcal{A}^{II}(k). \quad (3.25)$$

Nesse ponto, define-se a polarização de carga total por meio da equação 3.26

$$P_\rho = \frac{1}{2\pi} \oint dk \mathcal{A} = P_\rho^I + P_\rho^{II}. \quad (3.26)$$

Um grande passo dado no trabalho [53] foi introduzir a quantidade polarização de reversão temporal, definida conforme a equação 3.27

$$P_\Theta = P_\rho^I - P_\rho^{II}. \quad (3.27)$$

Nessa construção, podemos obter o invariante topológico  $\mathbb{Z}_2$  partindo de uma quantidade  $\Omega$  obtida por meio da equação

$$\Omega = P_\Theta(T/2) - P_\Theta(0) \text{ mod } 2. \quad (3.28)$$

Aqui temos uma quantidade análoga àquela obtida nos cálculos relativos ao bombeamento de elétrons [54], entretanto, na construção apresentada a equação 3.28 assumirá somente dois valores (0, 1). Para sistemas não triviais, encontraremos  $\Omega = 1$  e dizemos que trata-se de um sistema com  $\mathbb{Z}_2$  ímpar, por outro lado, sistemas triviais apresentarão  $\Omega = 0$  e são ditos sistemas com  $\mathbb{Z}_2$  par. Desse modo, a quantidade  $\Omega$  se confunde com o invariante topológico  $\mathbb{Z}_2$  descrito anteriormente.

Por fim, reescrevemos a equação 3.28 em função dos centros de carga de Wannier, e obtemos a equação 3.29

$$\Omega = \sum_\alpha [\bar{x}_\alpha^I(T/2) - \bar{x}_\alpha^{II}(T/2)] - \sum_\alpha [\bar{x}_\alpha^I(0) - \bar{x}_\alpha^{II}(0)]. \quad (3.29)$$

A validade da equação 3.29 é mantida para todo calibre que seja suave e contínuo nos limites discutidos no começo dessa seção, nesse sentido, o artigo [54] estabelece que as funções de Wannier maximamente localizadas são construídas em um calibre que respeita tais condições, e portanto, são adequadas para a realização deste estudo.

# Capítulo 4

## Objetivos

### Objetivo Principal

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento de propriedades estruturais, eletrônicas e topológicas em estruturas de franqueita frente às mudanças estequiométricas, através de cálculos de primeiros princípios baseados na DFT.

### Objetivos Específicos

- Estudar as propriedades eletrônicas para duas composições extremas de franqueita;
- Investigar teoricamente a existência de fases topológicas na franqueita;
- Estudar a formação e composição da inversão de bandas em torno dos pontos de alta simetria  $S$  e  $R$ .
- Investigar a influência de dopagens substitucionais nas propriedades eletrônicas e topológicas;
- Obter um diagrama de fase para as transições de fase topológicas em função da composição das camadas constituintes da franqueita.

# Capítulo 5

## Resultados e Discussões

Antes de iniciar a apresentação dos resultados é importante destacar a natureza colaborativa desse trabalho. Nele buscamos estudar comparativamente propriedades eletrônicas em duas amostras de franqueita, ambas estudadas previamente nos trabalhos disponíveis nas referências [25, 26]. Desse modo, pode-se dizer que os resultados aqui apresentados possuem duas fontes de investigação: uma teórica, na qual contribuí ativamente e uma experimental na qual não tive participação.

As contribuições experimentais deste trabalho são de fundamental importância para uma descrição adequada do objeto de estudo e foram realizados em sua totalidade por pesquisadores colaboradores da *Universidad Complutense de Madrid* e da *Universidad de Manchester*. Assim, quaisquer menções a resultados experimentais são relatos de experimentos que constituíram parte essencial do desenvolvimento, mas que não colaborei em sua execução, dessa forma, me limito a apresentar os mesmos, como elementos necessários para a construção coerente de toda a discussão.

Adicionalmente, as contribuições teóricas permitem compreender os resultados à luz de modelos científicos e teorias previamente estabelecidos, dentre eles dedico aqui uma atenção especial aos cálculos GW [55], importantíssimos para uma melhor concordância entre experimentos e modelos, que foram empregados pelo professor Dr. Marcos G. Menezes da *Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ*. As demais seções foram realizadas diretamente pelo autor desse trabalho sob supervisão do seu orientador Wendel Silva Paz.

Por fim, qualquer referência aos assuntos relacionados acima, dos quais eu não fui o referido autor, é feita como elemento essencial para uma correta construção

do trabalho como um corpo único, fruto dessa força tarefa multidisciplinar.

## 5.1 Estrutura da Franqueita

A franqueita é um material de formação natural, não-estequiométrico e constituído pelo empilhamento alternado de dois tipos de camadas, conhecidas como Q e H. A primeira delas é uma rede pseudotetragonal baseada em sulfeto de chumbo (antimônio/estanho)  $Pb(Sb/Sn)S$ . Já a segunda camada é uma rede pseudo-hexagonal baseada em dissulfeto de estanho (antimônio)  $Sn(Sb)S_2$ . Essas duas camadas possuem diferentes simetrias e periodicidades, de tal forma que a estrutura resultante do empilhamento apresenta uma pequena incomensurabilidade<sup>1</sup>, além disso, elas são mantidas parcialmente por interações de van der Waals e parcialmente por interações iônicas [25, 26, 56–61]. Sua composição empírica aproximada é  $Pb_{4.9}Sn_{2.6}Fe_{1.0}Sb_{1.9}S_{12.1}$ [62]. Entretanto, como esperado, sua composição sofre variações a depender da origem geológica das amostras estudadas. Isso deve-se intrinsecamente ao fato da franqueita cristalizar-se em ambiente não controlado na natureza. Essa informação é corroborada pela literatura disponível sobre a franqueita [25, 26, 56–61].

Nesse trabalho, numa tentativa de nos aproximarmos dessa característica intrínseca, dividimos a descrição em duas etapas. A primeira delas foi realizar os diversos cálculos sob duas estruturas com composições extremas, aqui denominadas amostras ricas em antimônio ou em estanho. Ambas estruturas estão exibidas na FIG. 5.1, os respectivos parâmetros de rede estão disponíveis na tabela 5.1 e, por fim, as posições atômicas estão disponibilizadas no anexo B. Já a segunda etapa foi realizar dopagens sucessivas de Sb na estrutura baseada em estanho, FIG. 5.1(a). Este estudo resultou no diagrama de fase disponível na última seção deste capítulo.

Sobre as fases constituintes da franqueita é possível dizer que a camada Q é

---

<sup>1</sup>O termo incomensurabilidade é habitualmente empregado para descrever a incompatibilidade entre camadas em heteroestruturas de van der Waals. No contexto de heteroestruturas de formação natural precisamos aliar representatividade e viabilidade computacional. Apesar de células unitárias maiores representarem melhor o sistema real, elas elevam (e muito) o custo computacional. Diante disso, no escopo do presente trabalho, não foram levadas em consideração os efeitos da incomensurabilidade entre as camadas constituintes da franqueita.

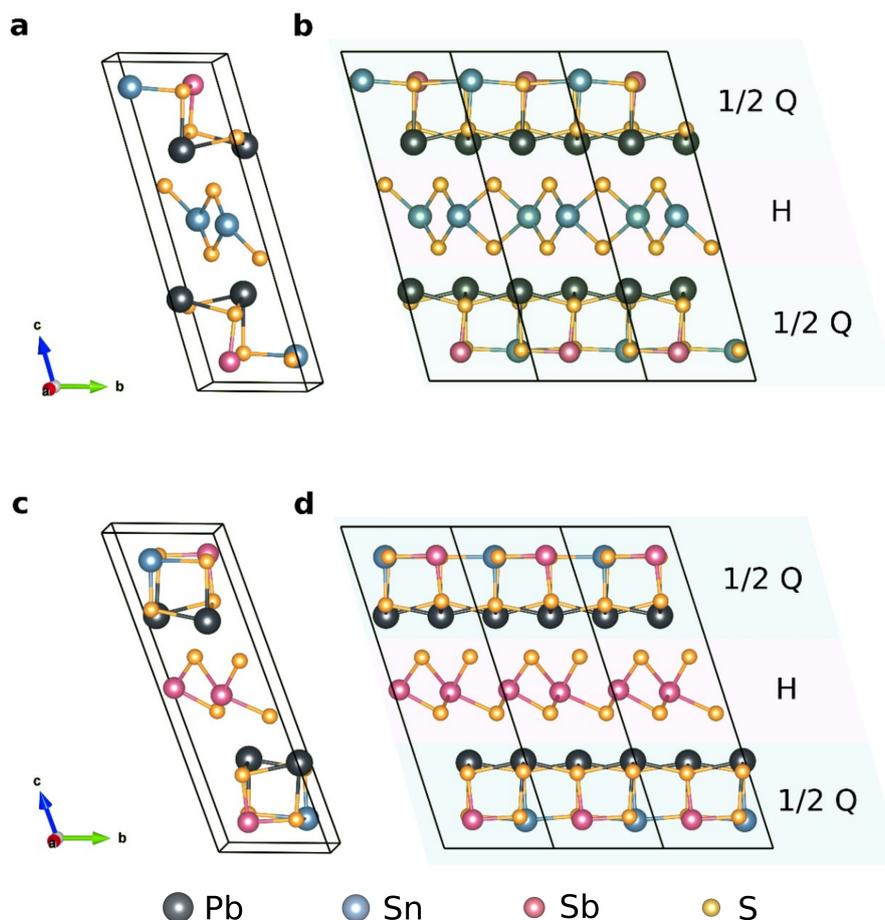


Figura 5.1: Estrutura cristalina da franqueita em uma célula unitária convencional. Vista lateral da estrutura de cristais da franqueita com três células unitárias sequenciais para os casos ricos em Sn [(a) e (b)] e ricos em Sb [(c) e (d)]

Tabela 5.1: Parâmetros de rede  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Å), e ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  (graus) para as duas estruturas de franqueita resultantes do processo de relaxação estrutural.

	$a$	$b$	$c$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Rico em Sn	5,70591	5,70538	18,16042	105,2174°	81,5705°	93,2320°
Rico em Sb	5,78892	5,78235	18,88931	106,0718°	71,7640°	87,7504°

composta por quatro subcamadas atômicas formadas por compostos de sulfeto com formula  $MX$ , onde  $M = \{Pb^+, Sn^{2+}, Sb^{3+}\}$  e  $X = S^{2-}$ . Nos dois planos atômicos internos os átomos de  $Pb$  são parcialmente substituídos por átomos de  $Sb$  e  $Sn$ . Já os planos externos permanecem majoritariamente baseados em  $Pb$ . Por fim, a camada  $H$  é essencialmente uma composição binária simples formada por compostos octaédricos de dissulfeto com formula  $MX_2$ , onde  $M = \{Sn^{4+}, Sb^{3+}, Fe^{2+}$  e  $X =$

$S^{2-}$  }.

As supracitadas células unitárias permitiram iniciar a resposta para um importante questionamento que diz sobre a influência das camadas nas propriedades eletrônicas do material. Sobre isso, existe uma prévia na literatura [25], onde é estabelecido que mudanças na proporção entre  $Sn$  e  $Sb$  terão maior influência quando realizadas na camada  $H$ . Amostras ricas em  $Sb$  na fase  $H$  exibiram comportamento de uma super-rede semicondutora do tipo-II com dopagens do tipo p, cujos elétrons e buracos residem em camadas diferentes [63]. Já as amostras ricas em  $Sn$  aproximam-se de uma super-rede semicondutora do tipo-III. Porém, os autores dos trabalhos citados não encontram influências significativas ao realizar o mesmo estudo para mudanças de concentração na camada  $Q$ .

Os dois modelos comentados foram construídos a partir de um mesmo modelo comum, a partir do qual foi realizado um cuidadoso mapeamento de energia total, aliado a um rigoroso processo de relaxação estrutural das coordenadas atômicas e parâmetros de rede. Detalhes desse estudo serão discutidos na seção 5.2. A seguir discutiremos as evidências experimentais que motivaram nossas propostas de modelos para a estrutura da franqueita.

### 5.1.1 Realizações Experimentais

Como discutido no começo deste capítulo, este trabalho é, por natureza, cooperativo. Aqui apresentaremos algumas evidências experimentais que guiaram todo o planejamento do presente estudo. Esses resultados estão agrupados na FIG. 5.2, nela compilamos diversas informações que foram usadas ao longo desta pesquisa; na FIG. 5.2(b) há uma vista lateral da nossa proposta de estrutura rica em estanho, evidenciando tanto as diferentes camadas que constituem a franqueita, bem como a nossa proposta para a monocamada mais provável.

No intuito de investigar, em detalhes, como se comporta a concentração relativa entre  $Sb$  e  $Sn$  foram utilizadas as técnicas combinadas de microscopia de transmissão por varredura (*STEM*) de alta resolução e espectroscopia por perda de energia de elétrons (*EELS*). Essas medidas estão compiladas na FIG. 5.2(d). A FIG. 5.2(a) mostra uma imagem de *STEM* de resolução atômica com contraste  $Z$  para uma amostra de franqueita ao longo da direção  $[100]$ , observe que a alternância

entre camadas H e Q é claramente visível. Observe também a ondulação espontânea típica dessa estrutura<sup>2</sup>.

As medidas de *EELS* foram realizadas pela inspeção do feixe de elétrons ao longo da direção perpendicular às camadas alternadas Q e H, isso foi feito para as duas amostras objetos deste estudo [25, 26]. A FIG. 5.2 (c) exhibe os dados brutos da varredura em linha, incluindo as bordas *M* de Sn e Sb utilizadas pelas técnicas de quantificação, junto com a borda *L* de Fe presente nas camadas H. Para a análise das concentrações relativas Sb/Sn, uma abordagem para a quantificação de *EELS* foi usada, seguindo o modelo disponível em [64, 65].

Finalmente, a FIG. 5.2(d) mostra a quantificação da concentração relativa Sb/Sn ao longo da direção de varredura. Uma oscilação clara é observada, destacando a diferença na composição das camadas alternadas H e Q, bem como, as diferenças entre amostras de origens distintas. Para o cristal da referência [25], uma maior razão Sb/Sn é detectada nas camadas Q, com concentração de Sb próxima a 55%. Por outro lado, a concentração de Sb diminui para quase 40% nas camadas H.

É importante notar que, devido à descanalização do feixe de elétrons, os dados apresentados na FIG. 5.2(d) representam uma estimativa da concentração relativa Sb/Sn por plano atômico e o contraste composicional entre as camadas H e Q pode estar significativamente manchado. Este é um efeito bem conhecido em materiais cuja composição estrutural contenha elementos pesados, nos quais configurações estruturais com ordenação composicional completa geralmente não dão origem a alternância de 100% e 0% entre espécies ordenadas em imagens *EELS* [66]. Para esse fim, um contraste composicional mais alto entre as camadas H e Q pode ser encontrado para a amostra da referência [26], apontando para uma concentração de Sb muito menor em sua camada H.

## 5.2 Propriedades Estruturais

Antes de investigarmos as propriedades estruturais apresentadas nesta seção realizamos uma relaxação completa das posições atômicas e dos vetores de rede. A

---

<sup>2</sup>Recentemente tal ondulação mostrou produzir um perfil de deformação heterogêneo no plano junto com propriedades anisotrópicas elétricas, vibracionais e ópticas [60]

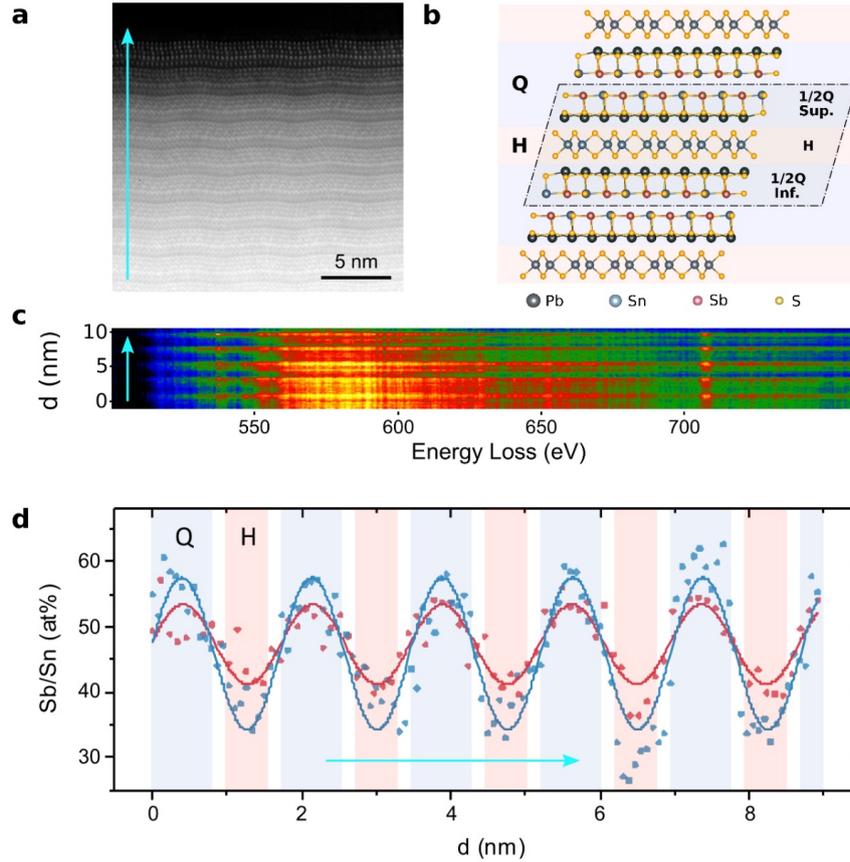


Figura 5.2: **Caracterização da estrutura cristalina da franqueita por *STEM*.** (a) Imagem de *STEM* por Contraste-Z com resolução atômica vista ao longo da direção [100]. (b) Vista lateral da estrutura cristalina. A caixa pontilhada mostra uma possível monocamada fundamental, 0,5Q-H-0,5Q (será discutida na seção 5.2). (c) dados de *EELS*, exibindo as bordas Sn M, Sb M e Fe L (com início próximo à 485, 528 e 709 eV, respectivamente) adquiridos durante o escaneamento do feixe na direção marcada com a seta azul na figura (a), com tempo de exposição de 1 s/pixel. (d) concentração relativa de  $Sb/Sn$  nas camadas *Q* e *H* obtidos por meio de *EELS* via escaneamento em linha para duas amostras de franqueita. Os pontos azuis correspondem à amostra da referência [26] enquanto os vermelhos do mineral da referência [25], as linhas sólidas estão presentes apenas para auxiliar a leitura dos dados. A seta azul indica a direção de varredura.

estrutura inicial foi extraída dos bancos de dados de estrutura cristalina de mine-

ralogia<sup>3</sup>, tal estrutura foi utilizada em outros trabalhos disponíveis nas referências [25, 26, 56–58].

Os resultados dessa etapa da pesquisa estão compilados ao longo deste trabalho. Na FIG. 5.1 mostramos uma vista lateral das duas estruturas com composições extremas nas respectivas fase H. Na tabela 5.1 exibimos os parâmetros de rede das estruturas relaxadas. E finalmente, as posições atômicas e os vetores de rede podem ser encontrados no anexo B.

Essas estruturas foram usadas ao longo de todo o trabalho, em cada seção será indicado qual estrutura foi utilizada, sempre seguindo a convenção estabelecida acima para estruturas ricas em antimônio ou estanho.

Notavelmente, após a relaxação estrutural, nossa estrutura apresentou uma significativa concordância com as imagens de *STEM* de alta resolução disponíveis nas referências: [26] de 2017 e na [61] de 2020, observe na FIG. 5.2(b) a dimerização entre dois átomos consecutivos de Sn na camada H, fato também observado nos trabalhos citados. Outro ponto observado é que tal dimerização não ocorre na franqueita baseada em *Sb* [25]. Na FIG. 5.3 disponibilizamos uma imagem de *STEM* de uma amostra de franqueita rica em antimônio sobreposta pela nossa proposta de estrutura rica em antimônio. Já na FIG. 5.4 exibimos a sobreposição da nossa proposta de estrutura rica em estanho sobre as imagens de *STEM* disponíveis na referências [61].

Além disso, na FIG. 5.5, mostramos uma simulação do padrão de difração de raios x realizada para a nossa proposta de célula unitária para a franqueita rica em estanho, para isso, utilizamos o módulo *Powder Diffraction Pattern* do *software* VESTA [68]. Nessa mesma figura, mostramos dois conjuntos de picos de difração — relativos à franqueita — publicados nas referências [25, 69]. Sobre o papel das dopagens de antimônio, discutiremos com mais detalhes na seção 5.4

As seções seguintes discutirão, em mais detalhes, algumas propriedades estruturais estudadas para a franqueita.

---

<sup>3</sup>A estrutura inicial pode ser obtida em formato CIF no link disponível na referência[67]. Essa estrutura compõe parte dos resultados do trabalho realizado na referência [56]

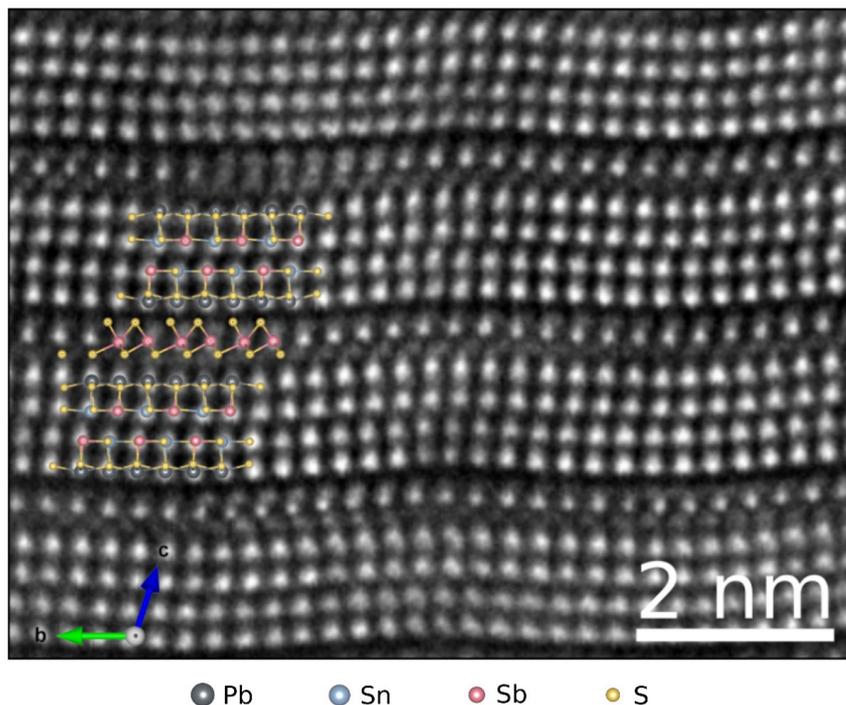


Figura 5.3: Imagem de TEM do plano (100), denominado perpendicular à direção de modulação, de uma amostra de franqueita rica em antimônio.

### 5.2.1 Estudo da Energia de Esfoliação

Dada a natureza alternada na estrutura em camadas da franqueita, nosso primeiro passo é investigar qual é a estrutura mais provável que resulta do processo de esfoliação. Para isso, consideramos duas unidades fundamentais de empilhamento, denominadas “monocamadas”, cada uma composta por três sub-camadas: A primeira proposta é um empilhamento 0,5Q-H-0,5Q, já a segunda é um empilhamento H-Q como proposto na referência [25], as duas propostas de empilhamento estão representadas na FIG. 5.6. No caso H-Q a célula unitária é composta de uma camada inteira de cada subcamada constituinte  $H$  e  $Q$  da franqueita. No caso 0,5Q-H-0,5Q, a célula unitária é formada por uma camada  $H$  interposta (“sandwichada”) no meio de duas camadas 0,5 $Q$ , que são formadas pelas metades de uma camada  $Q$ . Antecipadamente podemos dizer que a composição do tipo 0,5Q-H-0,5Q será, em termos energéticos, a monocamada fundamental mais provável.

Os valores das distâncias entre subcamadas e a energia de esfoliação foram calculados para os dois tipos de monocamadas e estão compilados na tabela 5.2,

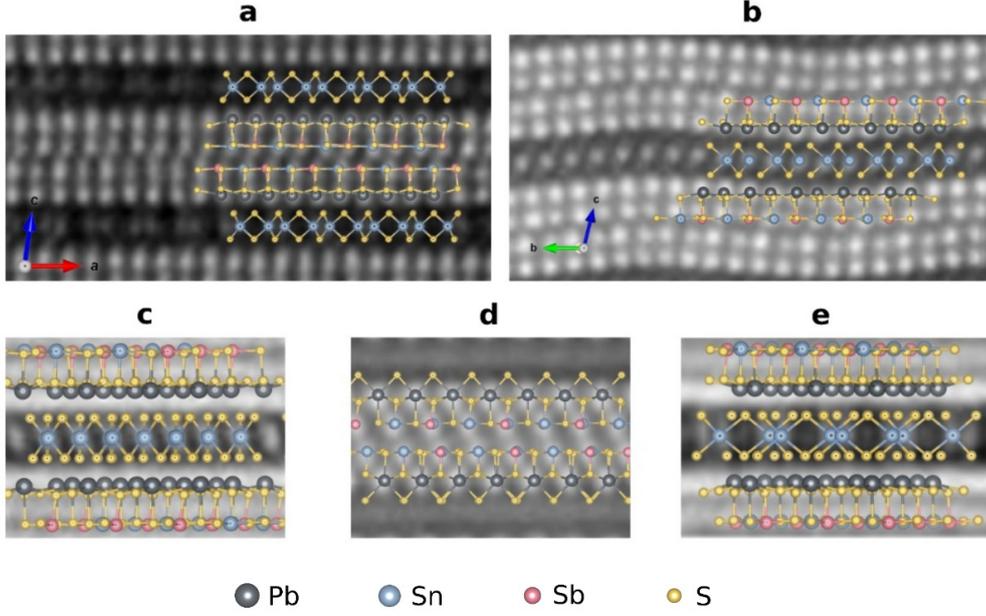


Figura 5.4: (a) Imagem de TEM para o plano (010), nominalmente, paralelo à direção de modulação em uma amostra rica em estanho. (b) Imagem de TEM para o plano (100). As figuras (c), (d), e (e) mostram respectivamente orientações rotacionadas por 30°, 45° e 60°, nessas imagens, o foco foi realizado somente para camadas individuais Q ou H. As imagens de TEM foram extraídas da referência[61] e sobrepostas pelo modelo de franqueita rica em estanho como parte das contribuições desta dissertação.

no caso da franqueita baseada em Sn. Comparamos os resultados obtidos utilizando dois tipos de funcionais comuns: LDA [40], GGA-PBE [42], e dois outros que incluem as interações de van der Waals: local vdW-D2 (do tipo *Grimme*) [70], e não local vdW-DF2 [71]. Cálculos semelhantes foram feitos para a franqueita baseada em Sb e eles levaram as mesmas conclusões. Observe que a distância H-Q é significativamente menor do que a 0,5Q-0,5Q em todos os funcionais, indicando uma tendência à clivagem entre as subcamadas Q. Isso é confirmado pelo cálculo da energia de esfoliação, conforme a equação 5.1 obtida nas referências [72, 73].

$$\gamma = \frac{1}{2A} \left( E_{slab}^{total} - E_{bulk}^{ref} \right), \quad (5.1)$$

onde  $E_{slab}^{total}$  e  $E_{bulk}^{ref}$  representam respectivamente a energia total por célula unitária da monocamada e a de referência do *bulk*. Na equação 5.1 o termo  $A$  representa a área superficial de uma monocamada, o fator 1/2 é usado pois  $E_{slab}^{total}$  contribui com

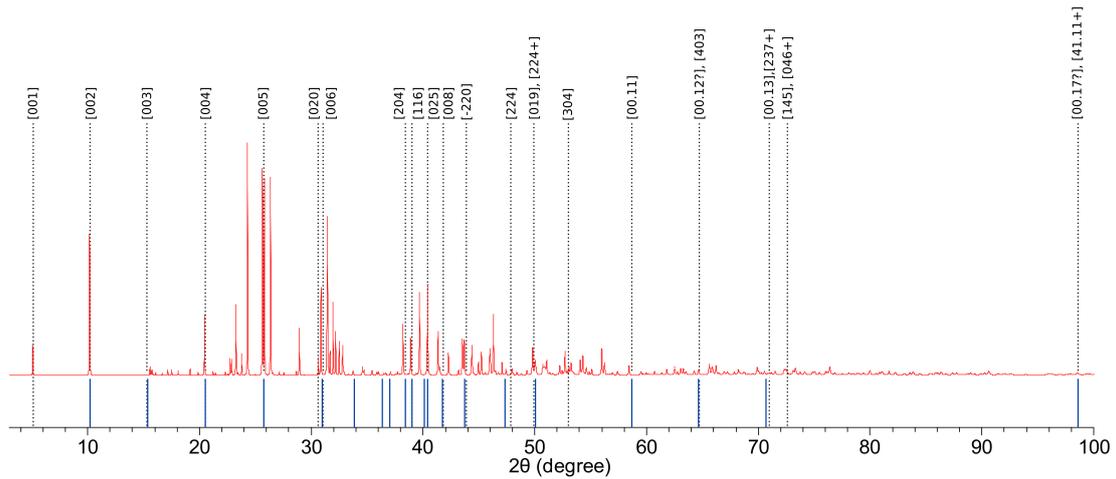


Figura 5.5: Padrão XRD Simulado para a franqueita baseada em estanho. A linha vermelha contínua é o padrão de raio-x simulado de nosso modelo. As linhas pretas tracejada e as azuis sólidas representam, respectivamente, os dados experimentais reportados pelos trabalhos disponíveis nas referências [69] e [25]. Os índices  $[hkl]$  estão no topo das linhas pretas, e foram obtidos da referência [69].

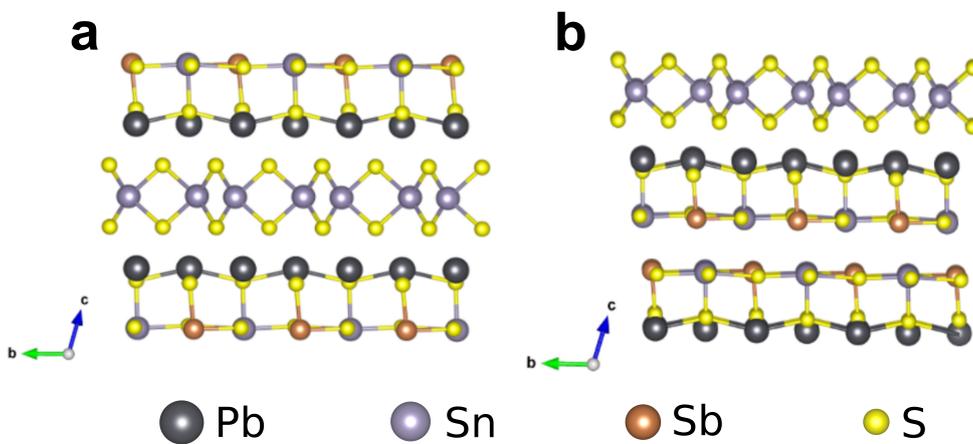


Figura 5.6: Dois possíveis empilhamentos das monocamadas. (a) empilhamento 0,5Q-H-0,5Q. (b) empilhamento H-Q duas superfícies.

Os valores calculados variam para diferentes funcionais, mas são consistentemente menores na monocamada 0,5Q-H-0,5Q e seguem a tendência esperada: LDA superestima devido ao cancelamento de erro nas contribuições de troca e correlação,

Tabela 5.2: Distância média entre camadas ( $d$ ) e energia de superfície (em  $\text{meV}/\text{\AA}^2$ ) das duas possíveis monocamadas fundamentais, resultados obtidos para cálculos com diferentes funcionais

			HQ	0,5Q-H-0,5Q
Funcional	$d$ (H-Q) ( $\text{\AA}$ )	$d$ (0,5Q-0,5Q) ( $\text{\AA}$ )	Energia de Esfoliação	Energia de Esfoliação
LDA	2,05	2,80	22,16	18,12
GGA	2,07	3,21	12,67	4,77
Grimme	2,12	3,10	22,32	20,17
vdW-DF2	2,10	3,13	21,85	17,28

enquanto GGA subestima e precisa ser corrigido pelas forças de van der Waals [39]. Na verdade, o que observamos nesses cálculos é que a contribuição de van der Waals exibe um papel menor na ligação entre as camadas H e Q, do que na ligação entre as monocamadas 0,5Q-H-0,5Q onde a contribuição de van der Waals é preponderante. A ligação entre as camadas H e Q apresenta caráter parcialmente iônico, como será discutido na seção 5.3.

As evidências apresentadas nesta seção indicam que a composição 0,5Q-H-0,5Q representa a monocamada de franqueita mais energeticamente favorável e, conseqüentemente, a estrutura mais provável do processo de esfoliação. Portanto, a partir de agora sempre que nos referirmos à monocamada da franqueita estamos nos referindo àquela cuja estrutura possua o empilhamento 0,5Q-H-0,5Q.

## 5.2.2 Mais Detalhes da Estrutura da Franqueita

Em nossos modelos não consideramos possíveis efeitos de incomensurabilidade entre as camadas Q e H, relatados na referência [26]. Entretanto, para isso, realizamos um extensivo estudo comparativo entre nossas propostas e as imagens de TEM disponíveis na literatura, majoritariamente sobre as disponíveis na referência [61].

Mostramos na FIG. 5.4 uma comparação entre a nossa estrutura rica em estanho com as cinco imagens de TEM disponibilizadas no trabalho de Zschiesche e colaboradores [61] para diferentes orientações. Essas comparações indicam uma excelente concordância para todas as orientações fornecidas. Além disso, também

exibimos na FIG. 5.3 uma comparação realizada com uma imagem *TEM* produzida a partir de uma amostra rica em antimônio e nosso modelo para essa composição. Essa imagem foi produzida por colaboradores deste trabalho e concorda com a recente publicação [61] para a imagem na mesma direção. Novamente, obtivemos uma ótima concordância com nosso modelo proposto.

As FIG. 5.3 e 5.4(b) foram obtidas na direção da ondulação da franqueita — plano (100), descrita na referência [56] como perpendicular à direção de ondulação. Nessa direção, a incomensurabilidade ocasiona uma ondulação espontânea, observe as FIG. 5.2(a), 5.4(b) e 5.3. Devido ao grande comprimento de onda dessa ondulação nosso modelo não é capaz de introduzir sua contribuição semelhantemente à todas as publicações que até a data da desse texto realizam cálculos de estrutura eletrônica. A referência [60] apresenta um relevante estudo sobre a influência de tal ondulação em algumas propriedades físicas de interesse.

As comparações realizadas com as imagens disponíveis na referência [61] nos permitiram compreender que os efeitos da incomensurabilidade na direção [100] também são pequenos, observe na 5.4(a) a sobreposição do nosso modelo com a imagem de *STEM* obtida da referência [61].

Adicionalmente ao nosso estudo comparativo discutido acima, realizamos uma análise do difratograma simulado do nosso modelo rico em estanho, disponível na FIG. 5.5. Nele comparamos nossos resultados (em vermelho) com os picos de difração reportados em dois trabalhos. Em azul indicamos os dados disponíveis na referência [25], já as linhas pretas tracejadas indicam os picos de difração relatados no artigo [69].

Apesar do nosso difratograma simulado (e não refinado) introduzir picos adicionais não observados experimentalmente, ele é capaz de capturar diversos detalhes estruturais relevantes [25, 69]. Essa discrepância pode ser explicada pelo fato, bem conhecido, que cálculos DFT usualmente superestimam ou subestimam as constantes de rede e as distâncias interatômicas. Se por um lado erros nos valores dos parâmetros de rede induziriam desvios nos picos, por outro, erros nas distâncias interatômicas — especialmente em uma estrutura complexa como à da franqueita — poderiam induzir o surgimento de novos planos cristalinos e, conseqüentemente, novos picos no difratograma simulado. Além disso, dados experimentais podem ser

afetados por diversos fatores que não são considerados nas simulações de cristais ideais, tais como: complexidade estrutural, efeitos de contorno de grãos, perdas de simetria (incomensurabilidades, modulação de camadas, etc), entre outros.

Diante da discussão apresentada, foi possível verificar que nossos modelos são confiáveis para avançarmos os estudos que serão mostrados nas seções seguintes.

## 5.3 Propriedades Eletrônicas

### 5.3.1 Calculo da Estrutura de Bandas

Calculamos a estrutura de bandas eletrônica usando dois níveis teóricos diferentes: DFT sem e com as correções de quasipartículas  $GW^4$  [55]. Os cálculos foram realizados tanto para o *bulk* quanto para a monocamada nas duas composições extremas (camadas H ricas em Sn e ricas em Sb). Conforme publicado na referência [25], a composição da camada Q possui pouca influência na determinação das propriedades eletrônicas da franqueita próximo ao nível de Fermi. Desse modo fixamos a composição dessa camada como  $Pb_{0,5}Sb_{0,25}Sn_{0,25}$ . Esse feito teve o objetivo de simular os limites extremos das duas amostras de franqueita estudadas; os resultados estão disponíveis na FIG. 5.7 onde exibimos quatro estruturas de bandas calculadas por meio da DFT, conjuntamente mostramos as correções GW.

Primeiro vamos analisar os casos ricos em Sb na camada H. A estrutura de bandas eletrônica do *bulk* apresenta um grande *band gap* indireto, com o topo da banda de valência (VBM) e o fundo da banda de condução (CBM) perto dos pontos S e Z, respectivamente [ver FIG. 5.7(b)]. O principal efeito das correções GW (traço vermelho) é, como esperado, afastar as bandas de valência e condução uma da outra, desse modo, com essa composição, a franqueita é um semicondutor comum com um grande *band gap*. O valor do *band gap* calculado com correções GW é de  $\approx 700$  meV e concorda bem com a estimativa experimental de  $\approx 0,7eV$  da referência [25]. Nosso estudo verificou também que a VBM é predominantemente formada por orbitais atômicos localizados na camada Q enquanto a CBM pelos situados na fase H. Ao estudarmos a respectiva monocamada vemos que seu *band gap* fecha completamente

---

<sup>4</sup>Os cálculos GW foram realizados pelo professor Dr. Marcos G. Menezes da *Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ*

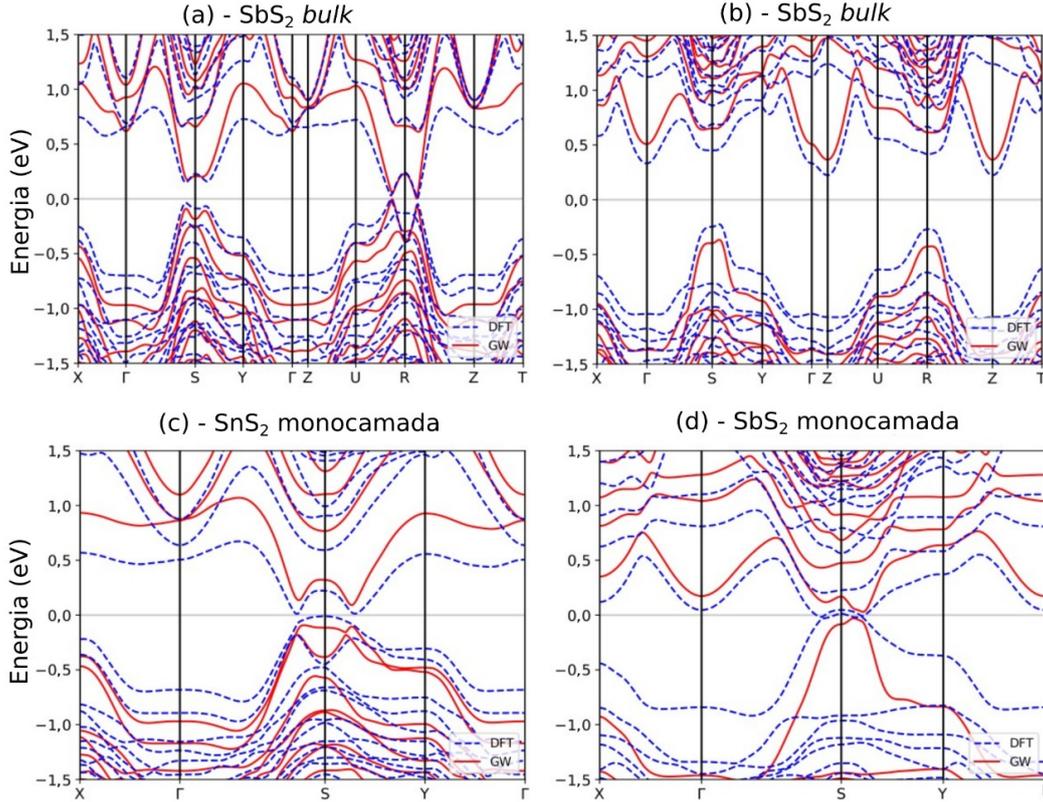


Figura 5.7: **Estrutura de bandas eletrônica da franqueita.** Estrutura de bandas DFT (traço azul tracejado) e GW (traço vermelho) para o *bulk* (a-b) e monocamada (c-d). As figuras da esquerda mostram as estruturas de banda com a composição química  $\text{SnS}_2$  para a camada H, já os da direita exibem para a composição química  $\text{SbS}_2$ . O nível de Fermi é definido como zero em todos os casos.

dentro do contexto da aproximação DFT (autovalores de Kohn-Sham). Quando são realizadas as correções GW o *band gap* abre ligeiramente, tornando-se quase direto e pequeno ao longo do caminho S-Y.

Já para os casos onde a camada H é rica em Sn, observamos que a estrutura de bandas do *bulk* apresenta uma inversão de banda aparente, bem como, cruzamentos evitados entre as bandas de condução e valência [ver Fig. 5.7 (a)]. Tal fato também pode ser observado para os cálculos da monocamada. Observe que na FIG. 5.7 (c), a estrutura de bandas da monocamada preserva a forma da respectiva estrutura de bandas de (*bulk*). Em ambos resultados há uma clara inversão de banda no ponto S. Observe que na estrutura de bandas da monocamada a segunda banda de valência se move, aproximando-se do nível de Fermi e quase fecha o *band gap* no caso DFT sem correções GW. Ao incluirmos os cálculos GW podemos observar novamente um

pequeno, mas considerável *band gap* de aproximadamente 200 meV.

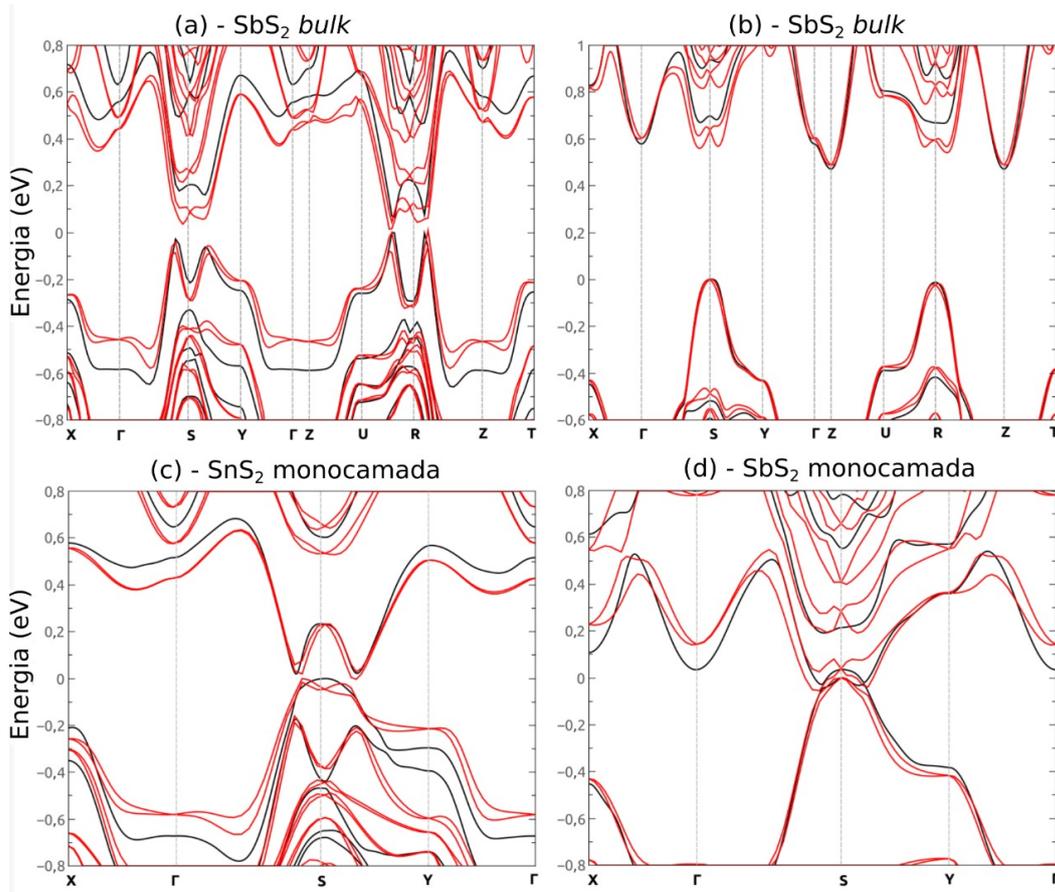


Figura 5.8: **Efeito do acoplamento spin-orbita na franqueita.** Em preto, indicamos as estruturas de bandas sem o acoplamento spin-orbita, semelhantemente ao apresentado na FIG. 5.7 na seção 5.6 (resultados). Já as linhas vermelhas indicam a estrutura de bandas com a contribuição do acoplamento spin-orbita.

Em todos os casos pode-se considerar os efeitos do acoplamento spin-órbita (SOC) pequenos. Para isso, calculamos, através de DFT, as estruturas de bandas com e sem a inclusão do termo de acoplamento spin-órbita. Os resultados estão disponíveis na FIG. 5.8. Podemos observar pequenas distorções nas bandas, com mudanças no valor da energia de até  $0,15\text{eV}$  em algumas regiões das bandas de valência e condução. Embora esses deslocamentos possam ser relevantes as para propriedades ópticas desses materiais, pode-se notar que eles não alteram as principais características da estrutura de bandas nas energias próximas ao nível de Fermi, especialmente a inversão de bandas nas estruturas baseadas em estanho.

### 5.3.2 Origem da Inversão de Bandas

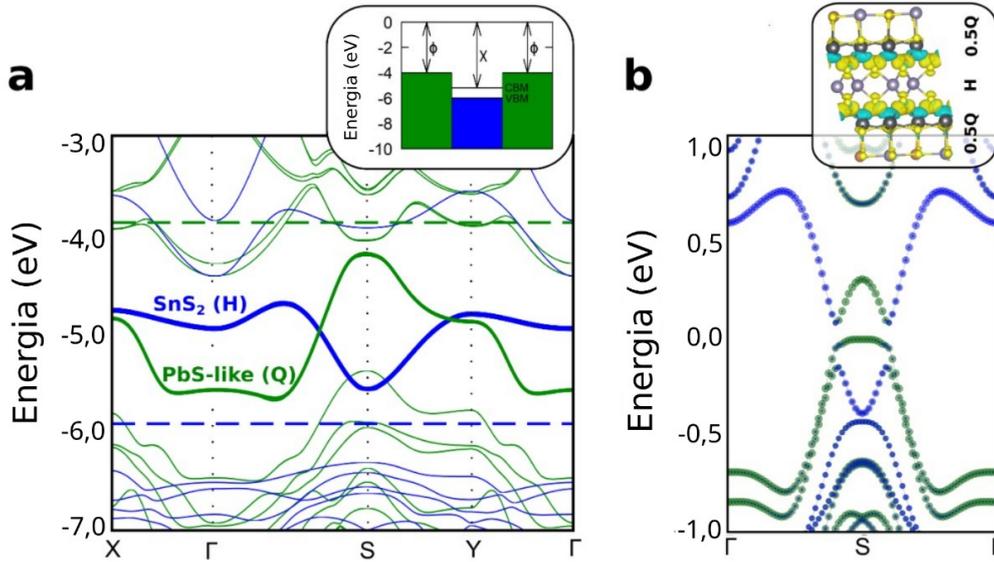


Figura 5.9: **Origem da inversão de banda na Franqueita.** **a**, estrutura de bandas DFT (sem correções GW) das duas camadas 0,5Q (verde) e a camada H (azul), calculadas separadamente. As linhas grossas são as bandas relevantes no processo de inversão. As linhas tracejadas indicam seus respectivos níveis de Fermi antes da formação da monocamada. *Inset*: alinhamento esquemático da banda. **b**, Detalhe das bandas perto do ponto S, formado após combinação das 3 subcamadas para formar a monocamada. Seu caráter de camada também é exibido como pontos verdes (Q) ou azuis (H). *Inset*: iso-superfície de carga transferida (carência de elétrons em azul e excesso de elétrons em amarelo), mostrando claramente que os elétrons são transferidos das camadas Q para a camada H.

As inversões de bandas presentes tanto no *bulk* quanto na monocamada podem ser compreendidas analisando a estrutura de bandas das camadas H e Q individualmente. A FIG. 5.9 (a) mostra a estrutura de bandas da subcamada H isolada (traços azuis) e das duas subcamadas 0,5Q (verdes), após a remoção da subcamada H intermediária. Ignorando o spin, os últimos são, logicamente, duplamente degenerados (uma pequena divisão é visível nas bandas superiores devido a uma pequena hibridização entre elas). Nessa mesma figura, as linhas tracejadas representam o nível de Fermi para cada sistema e, portanto, observa-se que as subcamadas 0,5Q são metálicas; sob a mesma análise, a subcamada H é semicondutora.

A partir do alinhamento das bandas, esquematicamente mostrado no *inset* da FIG. 5.9(a), pode-se esperar uma transferência de cargas das subcamadas 0,5Q para a subcamada H [como mostrado no *inset* da FIG. 5.9(b)], o que equivale a  $\approx 0,5$  elétrons/supercélula, isso acontece uma vez que a monocamada 0,5Q-H-0,5Q é montada. Esta carga ocupa parcialmente a banda de condução da camada H (traço azul espesso na FIG. 5.9 (a)), aumentando sua energia, enquanto as camadas 0,5Q (linhas verdes espessas duplamente degeneradas) têm sua energia reduzida em consequência da carência de elétrons. Como resultado da simetria do grupo espacial  $P1$ , a banda de condução invertida no ponto S — ver FIG. 5.9 (b) —, tem origem na banda da subcamada 0,5Q inferior, que fica acima do nível de fermi, enquanto a banda da subcamada 0,5Q superior permanece abaixo. Isso se reflete em uma pequena transferência de carga assimétrica que, junto com a hibridização, dá origem a um *band gap* de  $\approx 200$  meV no ponto S, olhar as tabelas 5.3, 5.4 e FIG. 5.10 que mostra a contribuição das subcamadas na estrutura de bandas. A origem da inversão de bandas é um pouco semelhante à das heterojunções InAs/GaSb [74], exceto que agora temos três camadas.

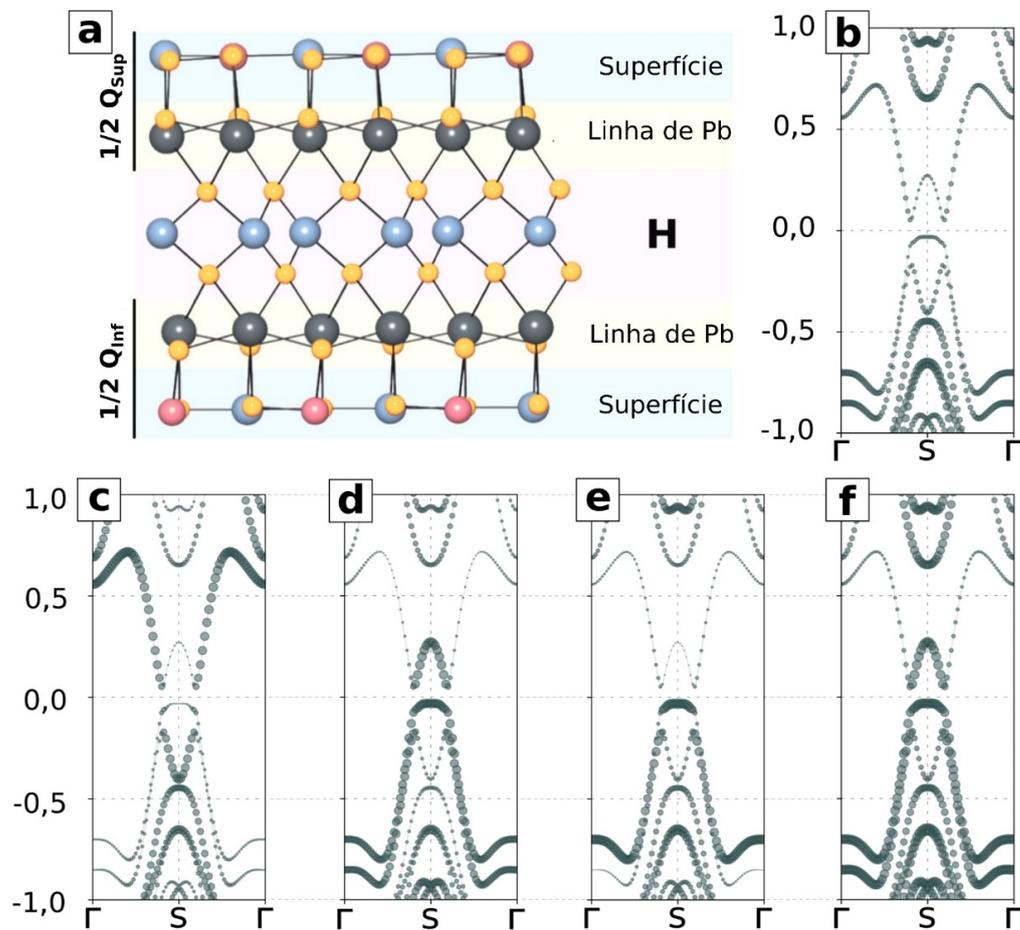


Figura 5.10: **Estrutura de Bandas Projetada.** a, Vista lateral de uma estrutura monocamada de franqueita. Os tamanhos dos círculos verdes-escuros indicam as contribuições b Linha do Chumbo, c, Fase H, d, Superfície, e,  $1/2Q_{Sup}$  e f,  $1/2Q_{Inf}$  na estrutura de bandas.

Tabela 5.3: Análise de população de carga de Mulliken para a estrutura monocamada de franqueita pertencente ao grupo de simetria espacial  $P\bar{1}$

Camada	Espécie	Carga por Átomo	Soma(Espécie)	Soma(Camada)	Total
$\frac{1}{2}Q_{Sup}$	<i>S</i>	6,4217	25,6414	70,2381	193,0702
		6,3880			
		6,4153			
		6,4164			
	<i>Pb</i>	13,4435	26,8768		
		13,4333			
	<i>Sn</i>	13,4575	13,4575		
<i>Sb</i>	4,2624	4,2624			
<i>H</i>	<i>S</i>	6,4410	25,7630		
		6,4405			
		6,4410			
		6,4405			
	<i>Sn</i>	13,4155	26,8310		
		13,4155			
$\frac{1}{2}Q_{Inf}$	<i>S</i>	6,4217	25,6414		
		6,4164			
		6,3880			
		6,4153			
	<i>Pb</i>	13,4435	26,8768		
		13,4333			
	<i>Sn</i>	13,4575	13,4575		
<i>Sb</i>	4,2624	4,2624			

Tabela 5.4: Análise de população de carga de Mulliken para a estrutura monocamada de franqueita pertencente ao grupo de simetria espacial  $P1$

Camada	Espécie	Carga por Átomo	Soma(Espécie)	Soma(Camada)	Total
$\frac{1}{2}Q_{Sup}$	$S$	6,4327	25,6834	70,3296	193,1290
		6,3909			
		6,4323			
		6,4275			
	$Pb$	13,4470	26,8847		
		13,4377			
	$Sn$	13,4942	13,4942		
$Sb$	4,2673	4,2673			
$H$	$S$	6,4455	25,7756		
		6,4430			
		6,4421			
		6,4450			
	$Sn$	13,4182	26,8361		
		13,4180			
$\frac{1}{2}Q_{Inf}$	$S$	6,4275	25,6255	70,1876	
		6,4028			
		6,3912			
		6,4040			
	$Pb$	13,4441	26,8742		
		13,4301			
	$Sn$	13,4297	13,4297		
$Sb$	4,2582	4,2582			

Como discutido acima, observe que, devido ao acoplamento relativamente fraco entre as camadas, nosso entendimento da origem da inversão de bandas é baseado nas estruturas de bandas das camadas Q e H obtidas separadamente. Apesar dessa argumentação não depender da incomensurabilidade entre as camadas nós não descartamos completamente tal efeito para avaliarmos a inversão de bandas. Isso deve-se à ausência de imagens de alta resolução em ambas as direções para os dois tipos de amostras discutidas ao longo deste trabalho, bem como possíveis efeitos relativos à variabilidade composicional, que poderiam influenciar na incomensurabilidade da estrutura.

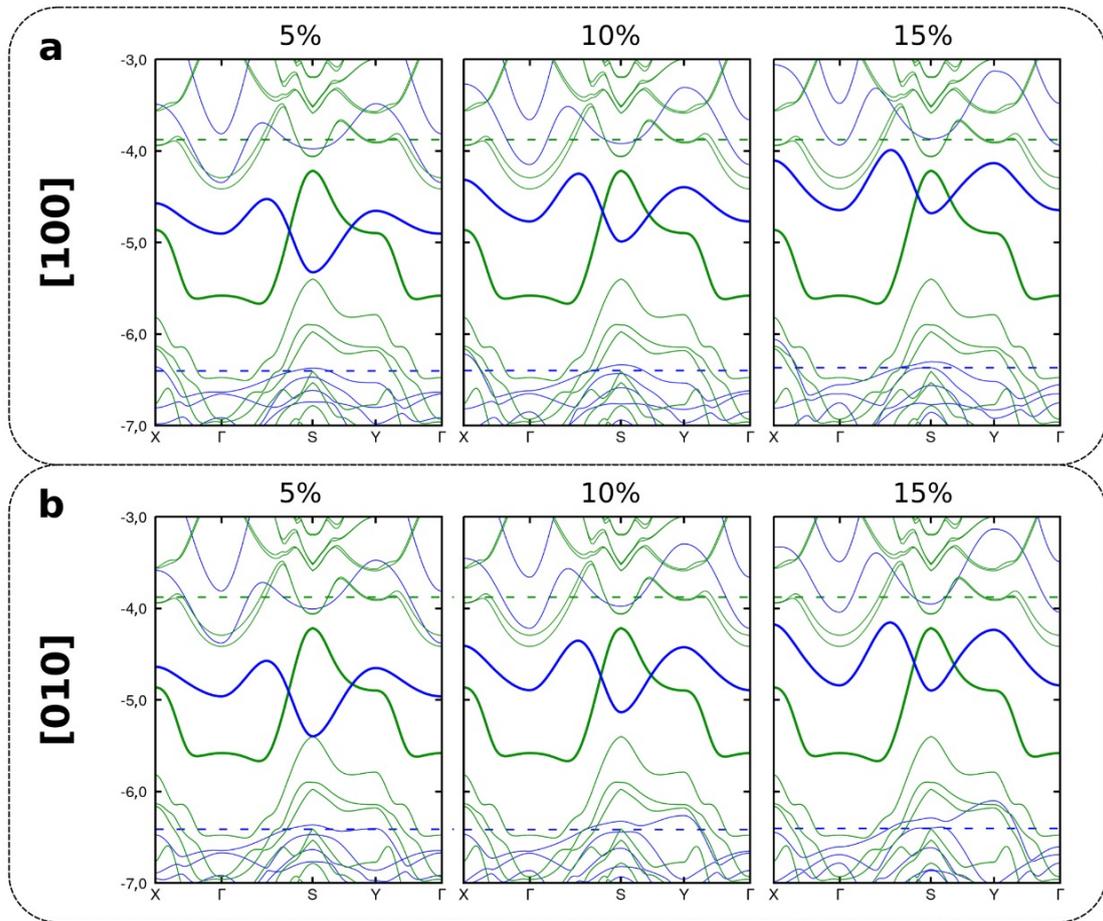


Figura 5.11: Estrutura de bandas de duas camadas 0,5Q, não comprimidas (verde), e de uma camada H sob compressão nas direções (a)[100] e (b)[010] (azul), calculadas separadamente. As bandas destacadas com linhas intensas são as bandas relevantes para a inversão. As linhas tracejadas indicam os respectivos níveis de Fermi antes da formação da monocamada.

Para esse estudo consideramos a possibilidade de que os parâmetros de rede da fase H fossem menores. Então, calculamos a estrutura de bandas da camada H em várias configurações em ambas as direções e compilamos o resultado na FIG. 5.11. Esse estudo mostrou que mesmo em configurações altamente comprimidas (compressões maiores que as exibidas nas imagens de *TEM*) a inversão de bandas permanece.

## 5.4 O papel da dopagem de Sb na franqueita

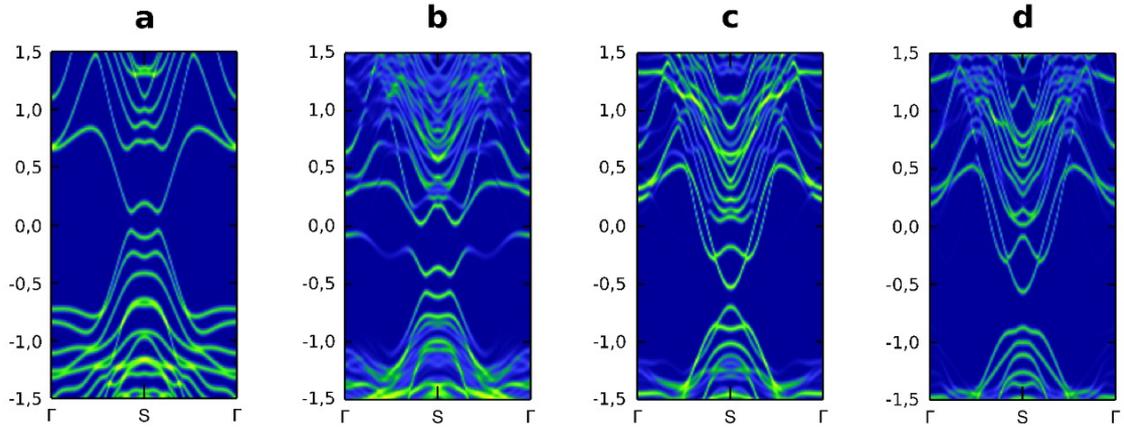


Figura 5.12: **Evolução da estrutura de bandas da franqueita ao aumentar a concentração relativa Sn/Sb.** Estrutura de bandas do *bulk* para uma supercélula  $2 \times 2 \times 1$ , desdobrada para a zona de Brillouin da célula unitária, próximo ao ponto S em função da composição química: **a**,  $\text{Pb}_{4.0}\text{Sn}_{4.0}\text{Sb}_{2.0}\text{S}_{12.0}$ , **b**,  $\text{Pb}_{4.0}\text{Sn}_{3.5}\text{Sb}_{2.5}\text{S}_{12.0}$ , **c**,  $\text{Pb}_{4.0}\text{Sn}_{3.0}\text{Sb}_{3.0}\text{S}_{12.0}$  e **d**,  $\text{Pb}_{4.0}\text{Sn}_{2.8}\text{Sb}_{3.2}\text{S}_{12.0}$ . A energia de Fermi foi redefinida para zero.

A fim de avaliar com mais detalhes o papel da concentração de Sb na estrutura de bandas da franqueita e, conseqüentemente, em suas propriedades topológicas, seguimos nossa investigação realizando substituições de Sn por Sb tanto na camada Q quanto na H. Para isso criamos uma supercélula de tamanho  $2 \times 2 \times 1$  onde realizamos as substituições. Efetivamente, alteramos a concentração relativa de Sb/Sn na camada Q de modo a varrer concentrações de 25 % a 75 %, enquanto na camada H essa faixa foi de 0 % a 75 %. A FIG. 5.12 mostra o efeito da dopagem de Sb na estrutura de bandas desdobradas do *bulk*. Como discutido na seção 2.6.2 e

na referência [44], a FIG. 5.12 mostra as projeções da função de onda total sobre os componentes de onda plana da célula unitária correspondente para alguns exemplos de dopagens, nesse sentido, podemos destacar dois efeitos provenientes das dopagens. O primeiro deles é o aumento da energia do nível de Fermi para todos os casos, já o segundo é o desaparecimento do perfil da inversão de bandas para concentrações elevadas de antimônio. Esse mesmo estudo foi repetido para uma ampla faixa de concentrações — mencionadas anteriormente —, no intuito de estudar a persistência do perfil de inversão de bandas frente às dopagens de antimônio em ambas camadas.

## 5.5 Invariante Topológico

Para confirmar a natureza topológica não trivial esperada de nossos sistemas com inversão de bandas, calculamos o invariante topológico  $\mathbb{Z}_2$ . Para este propósito, primeiro construímos supercélulas pertencentes ao grupo de simetria espacial  $P\bar{1}$ , fizemos isso com base em nossas estruturas *bulk* relaxadas para as duas composições extremas. É importante destacar que somente para esse cálculo utilizamos células unitárias pertencentes a esse grupo de simetria espacial. Uma vez que os sistemas possuam simetria de inversão, podemos calcular  $\mathbb{Z}_2$  a partir da paridade das bandas ocupadas nos momentos invariantes sob reversão temporal (*TRIM*) (ver tabela 5.5).

Para uma concentração relativa  $Sb/Sn = 0\%$  na camada H, ou seja, a franqueita baseada em Sn, o produto de paridade das bandas ocupadas é -1 para X, S e U, e +1 em outros *TRIMs*, resultando no produto completo -1. Por outro lado, para a estrutura com concentração relativa na camada H de  $Sb/Sn = 100\%$  — franqueita baseada em Sb —, o produto de paridade das bandas permanece o mesmo para X,  $\Gamma$  e R, mas ocorre uma inversão de valores para os outros *TRIMs* e o produto completo é +1. Portanto, a estrutura com uma composição  $SnS_2$  na camada H apresenta uma fase topologicamente não trivial com  $\mathbb{Z}_2 = 1$ , enquanto as camadas H baseadas em composições  $SbS_2$  são topologicamente triviais com  $\mathbb{Z}_2 = 0$ .

Além disso, também verificamos o invariante  $\mathbb{Z}_2$  usando a análise de Wilson-loop baseada na abordagem híbrida dos centros de carga de Wannier (WCCs), conforme implementado no WannierTools [29]. Para isso, utilizamos a célula unitária relaxada pertencente ao grupo de simetria espacial  $P1$  (a mesma célula unitária

Tabela 5.5: Produtos de paridade das bandas ocupadas nos *TRIMs* e o índice  $\mathbb{Z}_2$ , cálculos realizados para o *bulk* para os dois modelos extremos de franqueita

Sistema	TRIM	X	$\Gamma$	S	Y	Z	U	R	T	Produto	$\mathbb{Z}_2$ invariante $\nu$ : $(-1)^\nu$
100% Sn	Paridade	-	+	-	+	+	-	+	+	(-)	1
100% Sb	Paridade	-	+	+	-	-	+	+	-	(+)	0

utilizada ao longo de todo o trabalho). Esse estudo confirmou os resultados obtidos para as estruturas com simetria de inversão.

Para sistemas 3D,  $\mathbb{Z}_2$  é determinado por quatro índices: O índice topológico forte  $\nu_0$  e três índices topológicos fracos  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  e  $\nu_3$  [75]. A lista completa é então descrita como  $\mathbb{Z}_2=\nu_0; (\nu_1, \nu_2, \nu_3)$ . Para um isolante dito trivial, todos os quatro índices são zero, enquanto um isolante topológico forte é caracterizado por  $\nu_0=1$ . Se  $\nu_0=0$ , mas qualquer um de  $\nu_{1-3}$  é 1, o correspondente sistema é chamado de isolante topológico fraco. A franqueita baseada em Sn compartilha os mesmos índices topológicos que outros isolantes topológicos fortes com invariante 3D dado por  $(\nu_0; \nu_1, \nu_2, \nu_3) = (1; 110)$ .

Como uma verificação final, calculamos os estados da superfície. É conhecido que TIs 3D com fronteiras (*slabs*) devem apresentar um número ímpar de cones de Dirac (por superfície) com estados de superfície helicoidais atravessando o gap do *bulk*. Os estados de superfície na zona de Brillouin 2D projetada foram estudados com o pacote WannierTools [29], aqui o acoplamento spin-órbita foi levado em consideração. Na densidade local de estados na superfície (001) — mostrada na FIG. 5.13 —, vemos claramente os estados topológicos da superfície formando um único cone de Dirac degenerado no ponto S. Assim, os cálculos do estado de superfície concordam bem com o estudo da paridade do estados de *bulk* e a análise de Wilson-loop confirmando conclusivamente a natureza topológica não trivial deste material.

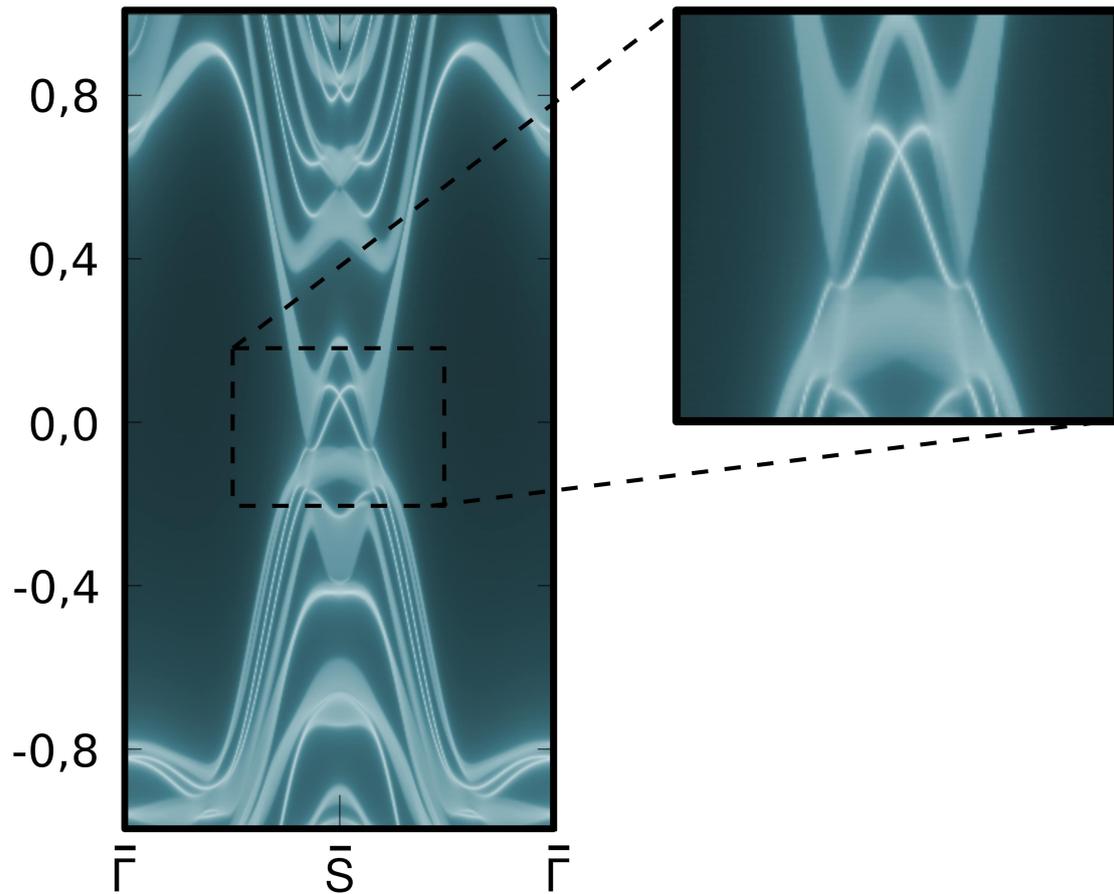


Figura 5.13: Densidade local de estados na superfície (001) para um sistema semi-infinito com concentração de 100 % de Sn, onde a escala de cores reflete o peso espectral. Aqui o acoplamento spin-órbita (SOC) está incluído nos cálculos com o funcional GGA. Embora o *band gap* seja muito pequeno, o cone de Dirac é visível acima do nível de Fermi (definido como zero).

### 5.5.1 Invariante topológico para sistema com poucas camadas

Para estruturas finitas com fronteiras (*slabs*), os TIs 3D devem apresentar um número ímpar de cones de Dirac (por superfície) com estados de superfície helicoidais atravessando o gap do *bulk*. Como uma verificação final, calculamos a estrutura eletrônica de uma bicamada de 3.3 nm de espessura, conforme mostrado

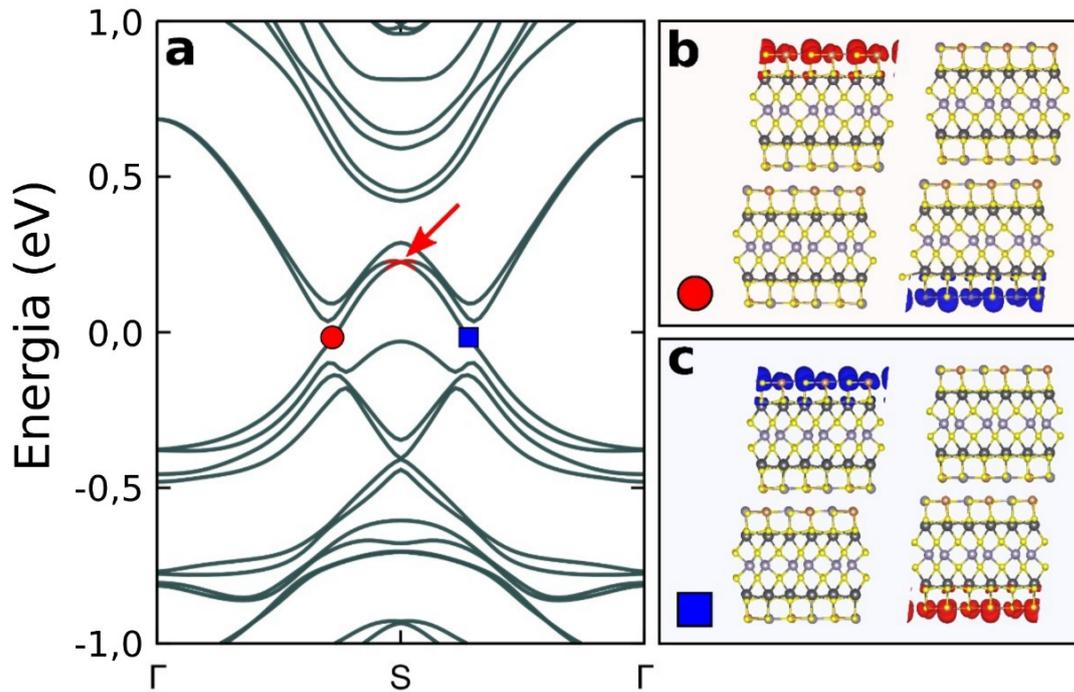


Figura 5.14: . **Estrutura de bandas de uma franqueita com poucas camadas.** **a**, Estrutura de bandas DFT da franqueita com duas camadas. **b**, **c** Visão lateral das distribuições de densidade de carga de spin no espaço real dos estados de superfície em diferentes pontos  $k$ , conforme marcado em (a) com o círculo vermelho e o quadrado azul. As cores vermelhas e azuis representam densidades de carga de spin opostas. A seta vermelha evidencia o ponto de Dirac formado pelos estados de superfície. A energia Fermi foi definida como zero.

na FIG. 5.14 (a). Podemos ver claramente o ponto de Dirac<sup>5</sup> acima do nível de Fermi no ponto S e uma banda de Dirac cruzando o *band gap* do *bulk*. A FIG. 5.14 (b) representa a distribuição da densidade de spin de dois estados com vetores  $k$  opostos no *gap*, manifestando sua natureza de superfície, bem como seus spins opostos no plano, que são representados por um círculo vermelho e um quadrado azul. Além disso, o *slab* tem duas superfícies, de forma que cada estado topológico de superfície (*TSS*) acima apresenta uma cópia degenerada na superfície oposta com spins opostos [ver Fig. 5.14 (c)]. Assim, o cálculo do *slab* concorda bem com a análise de paridade do *bulk* e confirma conclusivamente a natureza topologicamente

<sup>5</sup>Indicado com uma seta vermelha na FIG. 5.14

não trivial da franqueita baseada em Sn.

## 5.6 Espaço de Fase Topológica

Finalmente, a fim de conectar as duas realizações físicas discutidas neste trabalho [25, 26], construímos um diagrama de fase topológica no qual compilamos a classificação topológica para diferentes concentrações relativas de Sb/Sn nas camadas Q e H. Este resultado está concretizado na FIG. 5.15.

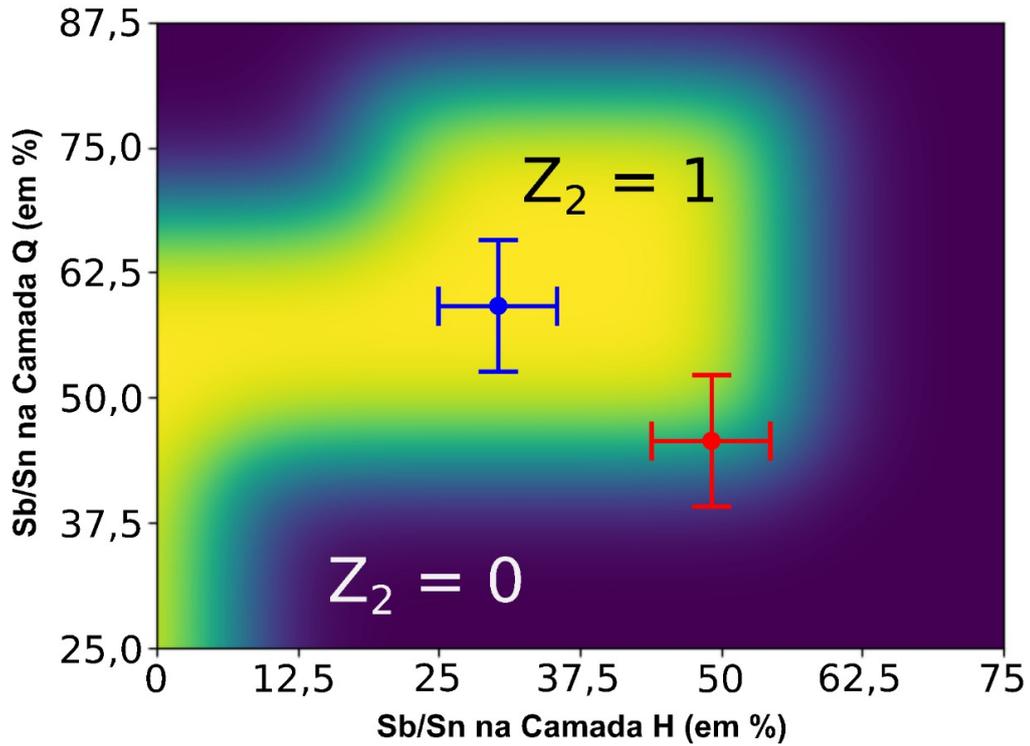


Figura 5.15: Diagrama de fase de *bulk* como uma função da razão de concentração de Sb/Sn em ambas as camadas Q e H. Uma composição aproximada das duas amostras de franqueita caracterizadas é mostrada pelos pontos coloridos (azul para a amostra da referência [26] e vermelho para a amostra da referência [25]).

Para a construção do diagrama exposto acima nos voltamos para o cálculo do desdobramento de bandas relativas ao *bulk*. Para isso construímos uma supercélula  $2 \times 2 \times 1$  na qual foram realizadas as substituições de antimônio, o que nos permitiu estudar a prevalência do perfil de inversão de bandas nas diferentes concentrações indicadas no diagrama e, assim, inferir o valor do invariante  $Z_2$ .

Devemos ressaltar que os círculos azuis e vermelhos marcam a composição aproximada das duas amostras físicas caracterizadas e previamente estudadas nas referências [25, 26]. Observe que aquela com uma concentração mais alta de Sn na camada H exibe um caráter topológico não trivial cuja estrutura de bandas efetiva está indicada na FIG. 5.16.

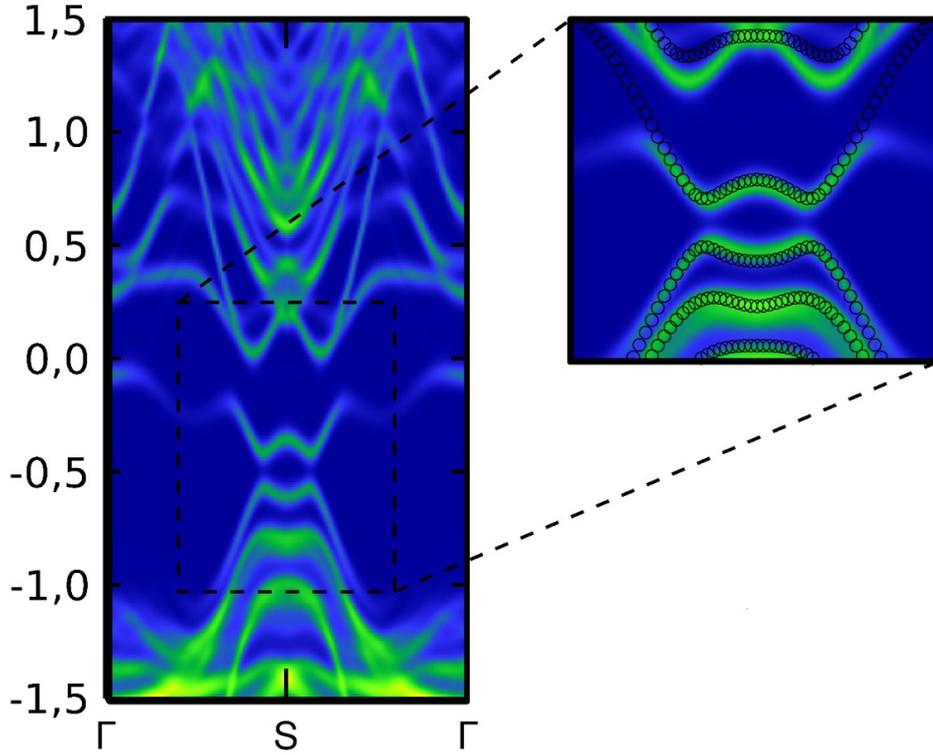


Figura 5.16: Estrutura de bandas desdobrada para a composição aproximada da referência [26], mostrando a inversão de banda abaixo do nível de Fermi (definido como zero).

Em conclusão, a FIG. 5.15 deve ser compreendida — no escopo do presente trabalho —, como um diagrama de fase topológica para a franqueita frente mudanças nas concentrações relativas Sb/Sn nas duas camadas constituintes desse mineral. Além disso, mostramos teoricamente que as amostras de franqueita com alta concentração de Sn na camada H exibem um forte caráter topológico tanto em suas formas 3D quanto em estruturas com poucas camadas, sendo esta mais promissora para usos experimentais devido aos *band gaps* maiores que 200 meV.

# Capítulo 6

## Conclusões e Perspectivas

Na presente dissertação investigamos a franqueita, uma heteroestrutura de van der Waals de formação natural. Para isso, utilizamos como ferramenta principal a Teoria do Funcional da Densidade. Com a utilização da referida ferramenta, bem como por meio do pós-processamento dos resultados obtidos, fomos capazes de lograr uma serie de resultados que auxiliarão na compressão da estrutura eletrônica desse mineral. A principal e mais intrigante propriedade encontrada ao longo dessa pesquisa foi a existência de fases topológicas na franqueita, sinalizando, portanto, que esta heteroestrutura possui classificação topológica não trivial.

As evidências que permitiram essa conclusão estão apresentados no capítulo 5.6 e formam um conjunto de informações que permitiram nossa afirmação de que a franqueita é um isolante topológico forte. Para tanto, além do cálculo direto do invariante topológico  $\mathbb{Z}_2$ , analisamos: 1) os estados de superfície; 2) a composição orbital da inversão de bandas em torno do ponto  $S$ ; 3) o alinhamento de bandas da heteroestrutura; e 4) a estrutura de bandas para um sistema com poucas camadas.

Por fim, para assegurar a robustez dos resultados mencionados acima, computamos a estrutura de bandas efetiva da franqueita para diversas concentrações de antimônio em cada uma das camadas. A compilação desses resultados nos permitiu construir um mapa de configurações, que — no âmbito deste trabalho — deve ser compreendido como um espaço de fase topológica, que possibilita a visualização das regiões de transição de fase.

Após os resultados discutidos na presente dissertação, fica claro que existe um vasto campo de questões a serem exploradas tanto na franqueita, como em outras

heteroestruturas de formação natural. Nesse sentido, listo algumas perspectivas de trabalhos futuros:

- Aprofundar nosso estudo da estrutura da franqueita;
- Buscar colaborações experimentais para a realização de medidas de Espectroscopia de Fotoemissão Resolvida em Ângulo (ARPES) para as amostras estudadas neste trabalho [25, 26];
- Investigar outras heteroestruturas que compartilham características comuns à da franqueita, como por exemplo, a cilindrita [58, 76, 77].

# Apêndice A

## Métodos Computacionais

Neste apêndice apresentaremos as implementações computacionais dos métodos utilizadas para a realização deste trabalho. Além disso, indicaremos os principais parâmetros utilizados para produção dos resultados apresentados ao longo desta dissertação.

O corpo teórico principal deste trabalho é a DFT. Nesse sentido, os resultados produzidos e apresentados perpassam pelo cálculo dos autoestados de Kohn-Sham, para tanto, utilizamos a implementação da DFT disponibilizada no código Quantum Espresso (QE) [27], ele descreve o estado fundamental do sistema por meio de uma expansão em ondas planas cujos parâmetros de truncamento podem ser ajustados. Os demais pacotes computacionais herdam os resultados produzidos pelo QE, são esses: Wannier90, WannierTools.

### A.1 Quantum Espresso

O QE é um conjunto integrado de *softwares* de código-aberto para cálculos de estrutura eletrônica e modelagem de nanomateriais. É majoritariamente escrito nas linguagens *C* e *FORTRAN*. Tal pacote é baseado na DFT, faz uso de pseudo-potenciais e constrói os estados do sistema por meio de uma expansão em ondas planas.

Nesse tipo de descrição, um importante parâmetro necessário é a energia de corte,  $E_{cut}$ , para o truncamento da série, esse valor corresponde a maior energia cinética definida pelo vetor  $\vec{G}_{cut}$  — conhecido como vetor de corte no espaço

recíproco — conforme equação A.1.

No QE esse parâmetro é controlado pelas variáveis  $ecutwfc$  e  $ecutrho$ . A primeira diretamente relacionada a energia de corte para a descrição das funções de onda. Já a segunda, é a energia de corte descrever a densidade de carga e o potencial.

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \vec{k} + \vec{G}_{cut} \right)^2 \quad (\text{A.1})$$

Outro parâmetro que precisa ser calibrado para uma boa descrição de uma sistema é a discretização da zona de Brillouin. Para isso, o QE faz uma amostragem de pontos  $\vec{k}$  por meio de uma rede de Monkhorst-Pack [78] cuja quantidade de pontos pode ser ajustada.

### A.1.1 Parâmetros Utilizados

No presente estudo realizamos cálculos com dois tipos de estruturas: As células unitárias ricas em estanho ou antimônio e as supercélulas utilizadas para o cálculo da estrutura de bandas efetiva.

Para os cálculos envolvendo as células unitárias mencionadas nós fixamos em 50 Ry a energia de corte para as funções de onda e em 320 Ry para a descrição da densidade de carga. Nesses cálculos a zona de Brillouin foi discretizada por uma rede de Monkhorst-Pack de  $6 \times 6 \times 3$  para os sistemas *bulk*; já para os sistemas com uma ou poucas camadas essa amostragem de pontos  $\vec{k}$  foi de  $10 \times 10 \times 1$  utilizando o mesmo método.

Para os cálculos com supercélulas utilizamos os mesmos parâmetros de corte acima mencionados, tanto para a descrição das funções de onda quanto para densidade de carga. Além disso, para a discretização da zona de Brillouin utilizamos um rede  $5 \times 5 \times 2$  para sistemas *bulk* e  $6 \times 6 \times 1$  para monocamadas, ambas produzidas pelo método Monkhorst-Pack.

Todos os cálculos realizados ao longo do trabalho utilizaram pseudopotenciais de norma conservada com o termo de troca e correlação aproximado pela aproximação do gradiente generalizado (GGA) no formalismo de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [42]. A única exceção está no estudo da energia de exfoliação onde comparamos os resultados produzidos por diversos funcionais.

## A.2 Wannier90 e WannierTools

O Wannier90 e o WannierTools são *softwares* de código aberto que foram utilizados para classificar topologicamente os sistemas discutidos ao longo do presente estudo. O primeiro deles, o Wannier90, é especializado em calcular as funções de Wannier maximamente localizadas (MLWF) partindo de um conjunto de estados de Bloch. As MLWF são usadas pelo próprio Wannier90 para computar os centros de carga de Wannier (WCC) que são utilizados pelo pacote WannierTools. Este último, é um programa especializado para o estudo de propriedades topológicas em materiais, tais como, o cálculo do invariante  $\mathbb{Z}_2$  e os estados de superfície apresentados no capítulo 5.6.

### A.2.1 Funções de Wannier

As funções de Wannier (WF) formam um conjunto completo de base para a descrição dos estados eletrônicos de um sistema físico de estado sólido [79]. Sua forma possui uma liberdade de calibre herdada das funções de Bloch usadas para sua construção. Devido a isso, é possível escolhermos um calibre que nos leva as MLWF que possuem ampla aplicação no estudo de materiais e suas propriedades físicas [79].

Como discutido, as WF podem ser construídas a partir dos estados de Bloch [79, 80] conforme a equação A.2

$$|w_{n\vec{R}}\rangle = V \int_{BZ} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} \sum_m^J U_{mn\vec{k}} |\psi_{m\vec{k}}\rangle. \quad (\text{A.2})$$

Essa definição é essencialmente uma transformada de Fourier de um conjunto de estados de Bloch isolados<sup>1</sup>. Apesar dessas funções  $|w_{n\vec{R}}\rangle$  não serem necessariamente localizadas, é possível escolhermos um calibre de tal forma que essas funções tornam-se maximamente localizadas em torno dos WCCs, em outras palavras, é possível encontrar uma matriz  $U_{mn\vec{k}}$  que minimiza a largura  $\Xi$  dessas funções calculada pela equação A.3

---

<sup>1</sup>Um conjunto de estados é dito isolado se existir um *gap* de energia entre estes e os conjuntos imediatamente abaixo e acima em termos energéticos.

$$\Xi = \sum_{n=1}^J \left[ \langle w_{n\vec{0}} | \vec{r} \cdot \vec{r} | w_{n\vec{0}} \rangle - \left| \langle w_{n\vec{0}} | \vec{r} | w_{n\vec{0}} \rangle \right|^2 \right] \quad (\text{A.3})$$

O código Wannier90 foi utilizado para encontrar essas MLWF e construir um modelo de ligações fortes que é usado como principal parâmetro para uso do WannierTools que efetivamente implementa diversos cálculos pertinentes ao estudo dos materiais topológicos. Neste trabalho, utilizamos o WannierTools para calcular diretamente o invariante  $\mathbb{Z}_2$  para o sistema sem simetria de inversão espacial e a densidade local de estados.

# Apêndice B

## Parâmetros de Rede e Coordenadas Atômicas

As duas tabelas exibidas nesse anexo contêm os parâmetros de rede e as coordenadas atômicas utilizadas em todos os cálculos deste trabalho. Elas representam os dois casos com composição extrema na fase H, a saber,  $Sb/Sn = 0\%$  e  $Sb/Sn = 100\%$ , no texto principal elas são referências, respectivamente, como franqueita baseada em estanho e franqueita baseada em antimônio.

Essas tabelas compõem os resultados obtidos do processo de relaxação estrutural completa, descritos no texto principal. Esse processo foi realizado no início de todo o trabalho. Lembrando que a célula unitária originária de ambas pode ser obtida na referência [67].

Tabela B.1: Parâmetros de rede e posições atômicas. Obtidos após relaxação completa da estrutura com concentração relativa  $Sb/Sn = 0\%$  na fase H (100% de Estanho). Os dados estão no formato utilizado pelo *QuantumEspresso*.

Grupo Espacial	$P1$		
CELL PARAMETERS (Å)			
	5,695739532	-0,116718126	0,319877193
	-0,176810684	5,679132707	-0,517289575
	1,602330148	-3,115847508	17,819231987
ATOMIC POSITIONS (Å)			
Sn	0,949702668	1,789816586	-0,124774771
S	2,679931276	2,976238409	1,551993310
Sn	4,540154590	3,748530747	-0,071050381
S	5,807161333	0,018600893	1,982839799
S	2,808906163	2,571935047	-1,749425232
S	-0,322843051	5,520542956	-2,173135886
Pb	4,023255077	6,576691675	-4,330060356
Sn	1,487641597	6,278218825	-7,609902497
S	1,224194593	6,582685944	-5,081994942
S	1,367381181	3,546539898	-7,252975676
Pb	1,269741008	3,822638228	-4,163889398
Sb	4,578326935	3,206377600	-7,242280203
S	4,154697129	3,666809540	-4,823056510
S	4,187279923	6,383793291	-7,449111523
Pb	1,473297516	-1,032431299	4,106647930
Pb	4,189801542	1,731659560	3,993446660
Sn	4,136379790	-0,648422528	7,482871038
Sb	1,338177882	2,270688795	6,994524409
S	4,284700686	-1,037062894	4,937788856
S	1,262748393	1,864134818	4,560974876
S	3,892519625	2,034348329	7,017167101
S	1,443291302	-0,914032706	7,309329669

Tabela B.2: Parâmetros de rede e posições atômicas. Obtidos após relaxação completa da estrutura com concentração relativa  $Sb/Sn = 100\%$  na fase H (100% de antimônio). Os dados estão no formato utilizado pelo *QuantumEspresso*.

Space group	$P1$		
CELL PARAMETERS (Å)			
	5,717328133	0,171315596	0,891261646
	0,151971517	5,748543801	-0,605578528
	3,235802833	-3,418542019	18,293419791
ATOMIC POSITIONS (Å)			
Sb	1,652025683	0,388472560	0,092991702
S	2,637156774	1,794039135	1,856070305
Sb	4,443018118	3,138264630	0,119703573
S	5,044194431	-1,344564524	2,618406259
S	1,384614625	2,411735469	-1,423668557
S	-1,612444682	5,258326821	-2,227961771
Pb	3,183446984	6,512660208	-4,182149026
Sn	0,841140233	6,206712857	-7,723931593
S	0,383706387	6,361342531	-5,178410812
S	0,876111428	3,232968704	-7,155214434
Pb	0,287552142	3,566392943	-4,405868964
Sb	3,428660861	3,509284306	-6,985115757
S	3,279340841	3,520190674	-4,494989390
S	3,510084200	6,003765856	-7,091658026
Pb	3,225566217	0,181716758	4,382969799
Pb	6,163175618	3,138418236	4,525252633
Sn	5,478671786	0,552563259	7,878753354
Sb	2,549422894	3,154298988	7,206199503
S	5,988791063	0,315216307	5,393513721
S	3,228809333	3,177674114	4,842678645
S	5,809303275	3,467652181	7,603483741
S	2,795088791	0,650477996	7,446211205

# Referências Bibliográficas

- [1] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, *Science*, v. 306, n. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [2] ALLEN, M. J., TUNG, V. C., KANER, R. B., “Honeycomb Carbon: A Review of Graphene”, *Chemical Reviews*, v. 110, n. 1, pp. 132–145, Jan. 2010.
- [3] HERNANDEZ, Y., NICOLOSI, V., LOTYA, M., *et al.*, “High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite”, *Nature Nanotechnology*, v. 3, n. 9, pp. 563–568, Sep. 2008.
- [4] LEE, H. C., LIU, W.-W., CHAI, S.-P., *et al.*, “Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene”, *RSC Advances*, v. 7, n. 26, pp. 15644–15693, 2017.
- [5] FERRARI, A. C., BONACCORSO, F., FAL’KO, V., *et al.*, “Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems”, *Nanoscale*, v. 7, pp. 4598–4810, 2015.
- [6] WATANABE, K., TANIGUCHI, T., KANDA, H., “Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal”, *Nature Materials*, v. 3, n. 6, pp. 404–409, Jun. 2004.
- [7] KUBOTA, Y., WATANABE, K., TSUDA, O., *et al.*, “Deep Ultraviolet Light-Emitting Hexagonal Boron Nitride Synthesized at Atmospheric Pressure”, *Science*, v. 317, n. 5840, pp. 932–934, Aug. 2007.
- [8] GEIM, A. K., GRIGORIEVA, I. V., “Van der Waals heterostructures”, *Nature*, v. 499, n. 7459, pp. 419–425, Jul. 2013.

- [9] FERRARI, A. C., BONACCORSO, F., FAL'KO, V., *et al.*, “Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems”, *Nanoscale*, v. 7, n. 11, pp. 4598–4810, 2015.
- [10] VOGT, P., DE PADOVA, P., QUARESIMA, C., *et al.*, “Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon”, *Physical Review Letters*, v. 108, n. 15, pp. 155501, Apr. 2012.
- [11] CHEN, L., LIU, C.-C., FENG, B., *et al.*, “Evidence for Dirac Fermions in a Honeycomb Lattice Based on Silicon”, *Physical Review Letters*, v. 109, n. 5, pp. 056804, Aug. 2012.
- [12] BIANCO, E., BUTLER, S., JIANG, S., *et al.*, “Stability and Exfoliation of Germanane: A Germanium Graphane Analogue”, *ACS Nano*, v. 7, n. 5, pp. 4414–4421, May 2013.
- [13] ZHU, F.-F., CHEN, W.-J., XU, Y., *et al.*, “Epitaxial growth of two-dimensional stanene”, *Nature Materials*, v. 14, n. 10, pp. 1020–1025, Oct. 2015.
- [14] MAK, K. F., LEE, C., HONE, J., *et al.*, “Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-Gap Semiconductor”, *Physical Review Letters*, v. 105, n. 13, pp. 136805, Sep. 2010.
- [15] GUPTA, A., SAKTHIVEL, T., SEAL, S., “Recent development in 2D materials beyond graphene”, *Progress in Materials Science*, v. 73, pp. 44–126, Aug. 2015.
- [16] LIU, H., NEAL, A. T., ZHU, Z., *et al.*, “Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility”, *ACS Nano*, v. 8, n. 4, pp. 4033–4041, Apr. 2014.
- [17] LU, W., NAN, H., HONG, J., *et al.*, “Plasma-assisted fabrication of monolayer phosphorene and its Raman characterization”, *Nano Research*, v. 7, n. 6, pp. 853–859, Jun. 2014.
- [18] LI, L., YU, Y., YE, G. J., *et al.*, “Black phosphorus field-effect transistors”, *Nature Nanotechnology*, v. 9, n. 5, pp. 372–377, May 2014.

- [19] LI, L., KIM, J., JIN, C., *et al.*, “Direct observation of the layer-dependent electronic structure in phosphorene”, *Nature Nanotechnology*, v. 12, n. 1, pp. 21–25, Jan. 2017.
- [20] BUTLER, S. Z., HOLLEN, S. M., CAO, L., *et al.*, “Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene”, *ACS Nano*, v. 7, n. 4, pp. 2898–2926, Apr. 2013.
- [21] PUMERA, M., SOFER, Z., “2D Monoelemental Arsenene, Antimonene, and Bismuthene: Beyond Black Phosphorus”, *Advanced Materials*, v. 29, n. 21, pp. 1605299, Jun. 2017.
- [22] ANSARI, N., GHORBANI, F., “Light absorption optimization in two-dimensional transition metal dichalcogenide van der Waals heterostructures”, *J. Opt. Soc. Am. B*, v. 35, n. 5, pp. 1179–1185, May 2018.
- [23] BAE, H., KIM, S. H., LEE, S., *et al.*, “Light Absorption and Emission Dominated by Trions in the Type-I van der Waals Heterostructures”, *ACS Photonics*, v. 8, n. 7, pp. 1972–1978, Jul. 2021.
- [24] LIU, Y., WEISS, N. O., DUAN, X., *et al.*, “Van der Waals heterostructures and devices”, *Nature Reviews Materials*, v. 1, n. 9, pp. 16042, Sep. 2016.
- [25] MOLINA-MENDOZA, A. J., GIOVANELLI, E., PAZ, W. S., *et al.*, “Franckeite as a naturally occurring van der Waals heterostructure”, *Nat. Commun.*, v. 8, pp. 14409, 2017.
- [26] VELICKÝ, M., TOTH, P. S., RAKOWSKI, A. M., *et al.*, “Exfoliation of natural van der Waals heterostructures to a single unit cell thickness”, *Nat. Commun.*, v. 8, pp. 14410, 2017.
- [27] GIANNOZZI, P., BARONI, S., BONINI, N., *et al.*, “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials”, *J Phys: Condens. Matter*, v. 21, pp. 395502, 2009.
- [28] SANCHO, M. P. L., SANCHO, J. M. L., RUBIO, J., “Quick iterative scheme for the calculation of transfer matrices: application to Mo (100)”, *Journal of Physics F: Metal Physics*, v. 14, n. 5, pp. 1205–1215, may 1984.

- [29] WU, Q., ZHANG, S., SONG, H.-F., *et al.*, “WannierTools: An open-source software package for novel topological materials”, *Computer Physics Communications*, v. 224, pp. 405–416, 2018.
- [30] YU, R., QI, X. L., BERNEVIG, A., *et al.*, “Equivalent expression of  $\mathbb{Z}_2$  topological invariant for band insulators using the non-Abelian Berry connection”, *Phys. Rev. B*, v. 84, pp. 075119, Aug 2011.
- [31] TAHERINEJAD, M., GARRITY, K. F., VANDERBILT, D., “Wannier center sheets in topological insulators”, *Phys. Rev. B*, v. 89, pp. 115102, Mar 2014.
- [32] VANDERBILT, D., *Berry Phases in Electronic Structure Theory: Electric Polarization, Orbital Magnetization and Topological Insulators*. Cambridge University Press, 2018.
- [33] BORN, M., OPPENHEIMER, R., “Zur Quantentheorie der Molekeln”, *Annalen der Physik*, v. 389, n. 20, pp. 457–484, 1927. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.19273892002>.
- [34] SAKURAI, J. J., NAPOLITANO, J., *Modern quantum mechanics*. Second edition ed. Cambridge, Cambridge University Press, 2017. OCLC: 1029603578.
- [35] COHEN-TANNOUDJI, C., DIU, B., LALOË, F., *Quantum mechanics*. New York, Wiley, 1977.
- [36] VARANDAS, A. J. C., DA PROVIDÊNCIA, J., DA PROVIDÊNCIA, J. P., “Binding of muonated hydrogen molecules and Born–Oppenheimer approximation revisited”, *Canadian Journal of Physics*, v. 98, n. 4, pp. 379–384, Apr. 2020.
- [37] HOHENBERG, P., KOHN, W., “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.*, v. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [38] KOHN, W., SHAM, L. J., “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Physical Review*, v. 140, n. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965. Publisher: American Physical Society.

- [39] VIANNA, J. D. M., *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*. São Paulo, Livraria da Física, 2004. OCLC: 57521639.
- [40] PERDEW, J. P., ZUNGER, A., “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”, *Physical Review B*, v. 23, n. 10, pp. 5048, 1981.
- [41] CEPERLEY, D. M., ALDER, B. J., “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”, *Phys. Rev. Lett.*, v. 45, pp. 566–569, Aug 1980.
- [42] PERDEW, J. P., BURKE, K., ERNZERHOF, M., “Generalized gradient approximation made simple”, *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, n. 18, pp. 3865, 1996.
- [43] ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D., *Física do estado sólido*. São Paulo, Cengage Learning, 2011. OCLC: 817233944.
- [44] POPESCU, V., ZUNGER, A., “Extracting E versus  $\vec{k}$  effective band structure from supercell calculations on alloys and impurities”, *Physical Review B*, v. 85, n. 8, pp. 085201, 2012.
- [45] BELLAICHE, L., WEI, S.-H., ZUNGER, A., “Composition dependence of interband transition intensities in GaPN, GaAsN, and GaPAs alloys”, *Phys. Rev. B*, v. 56, pp. 10233–10240, Oct 1997.
- [46] WANG, L.-W., BELLAICHE, L., WEI, S.-H., *et al.*, ““Majority Representation” of Alloy Electronic States”, *Phys. Rev. Lett.*, v. 80, pp. 4725–4728, May 1998.
- [47] KLITZING, K. V., DORDA, G., PEPPER, M., “New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance”, *Phys. Rev. Lett.*, v. 45, pp. 494–497, Aug 1980.
- [48] KANE, C. L., MELE, E. J., “Quantum Spin Hall Effect in Graphene”, *Phys. Rev. Lett.*, v. 95, pp. 226801, Nov 2005.
- [49] HALDANE, F. D. M., “Model for a Quantum Hall Effect without Landau Levels: Condensed-Matter Realization of the “Parity Anomaly””, *Phys. Rev. Lett.*, v. 61, pp. 2015–2018, Oct 1988.

- [50] BERNEVIG, B. A., HUGHES, T. L., ZHANG, S.-C., “Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells”, *Science*, v. 314, n. 5806, pp. 1757–1761, 2006.
- [51] FRANKEL, T., MAYER, M. E., “The Geometry of Physics: An Introduction”, *Physics Today*, v. 51, n. 12, pp. 56–57, Dec. 1998.
- [52] FU, L., KANE, C. L., “Topological insulators with inversion symmetry”, *Phys. Rev. B*, v. 76, pp. 045302, Jul 2007.
- [53] FU, L., KANE, C. L., “Time reversal polarization and a  $Z_2$  adiabatic spin pump”, *Phys. Rev. B*, v. 74, pp. 195312, Nov 2006.
- [54] SOLUYANOV, A. A., VANDERBILT, D., “Computing topological invariants without inversion symmetry”, *Phys. Rev. B*, v. 83, pp. 235401, Jun 2011.
- [55] HEDIN, L., “New Method for Calculating the One-Particle Green’s Function with Application to the Electron-Gas Problem”, *Phys. Rev.*, v. 139, pp. A796–A823, Aug 1965.
- [56] MAKOVICKY, E., PETRICEK, V., DUSEK, M., *et al.*, “The crystal structure of franckeite,  $\text{Pb}_{21.7}\text{Sn}_{9.3}\text{Fe}_{4.0}\text{Sb}_{8.1}\text{S}_{56.9}$ ”, *American Mineralogist*, v. 96, pp. 1686–1702, 2011.
- [57] HENRIKSEN, R. B., MAKOVICKY, E., STIPP, S., *et al.*, “Atomic-scale observations of franckeite surface morphology.”, *American Mineralogist*, v. 87, pp. 1273–1278, 2002.
- [58] PRIOR, G., “On teallite, a new sulphostannite of lead from Bolivia and its relation to franckeite and cylindrite”, *Mineralogical Magazine*, v. 14, pp. 21–27, 1904.
- [59] GANT, P., GHASEMI, F., MAESO, D., *et al.*, “Optical contrast and refractive index of natural van der Waals heterostructure nanosheets of franckeite”, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 8, pp. 2357–2362, 2017.
- [60] FRISENDA, R., SANCHEZ-SANTOLINO, G., PAPADOPOULOS, N., *et al.*, “Symmetry Breakdown in Franckeite: Spontaneous Strain, Rippling, and Interlayer Moiré”, *Nano letters*, v. 20, n. 2, pp. 1141–1147, February 2020.

- [61] ZSCHIESCHE, H., AYGAR, M., LANGELIER, B., *et al.*, “Atomic Scale Structure and Chemistry Study of Franckeite - A Natural van-der-Waals Heterostructure - Using Scanning Transmission Electron Microscopy and Atom Probe Tomography”, *Microscopy and Microanalysis*, v. 26, n. S2, pp. 1642–1643, 2020.
- [62] GUSMÃO, R., SOFER, Z., LUXA, J., *et al.*, “Layered franckeite and teallite intrinsic heterostructures: shear exfoliation and electrocatalysis”, *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, n. 34, pp. 16590–16599, 2018.
- [63] RAY, K., YORE, A. E., MOU, T., *et al.*, “Photoresponse of Natural van der Waals Heterostructures”, *ACS Nano*, v. 11, n. 6, pp. 6024–6030, 2017.
- [64] VERBEECK, J., Van Aert, S., “Model based quantification of EELS spectra”, *Ultramicroscopy*, v. 101, n. 2, pp. 207 – 224, 2004.
- [65] THOMAS, P., TWESTEN, R., “A Simple, Model Based Approach for Robust Quantification of EELS Spectra and Spectrum-Images”, *Microscopy and Microanalysis*, v. 18, n. S2, pp. 968–969, 2012.
- [66] ROLDAN, M. A., OXLEY, M. P., LI, Q., *et al.*, “Atomic Scale Studies of La/Sr Ordering in Colossal Magnetoresistant  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  Single Crystals”, *Microscopy and Microanalysis*, v. 20, n. 6, pp. 1791–1797, 2014.
- [67] “American Mineralogist Crystal Structure Database”, <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/minerals/Franckeite>, (Accessed: 2020-02-15).
- [68] MOMMA, K., IZUMI, F., “*VESTA3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *Journal of Applied Crystallography*, v. 44, n. 6, pp. 1272–1276, Dec 2011.
- [69] MOTTANA, A., FIORI, S., PARODI, G. C., “Improved X-Ray Powder Diffraction Data for Franckeite”, *Powder Diffraction*, v. 7, n. 2, pp. 112–114, 1992.
- [70] GRIMME, S., “Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction”, *Journal of Computational Chemistry*, v. 27, n. 15, pp. 1787–1799, 2006.

- [71] DION, M., RYDBERG, H., SCHRÖDER, E., *et al.*, “Van der Waals density functional for general geometries”, *Phys. Rev. Lett.*, v. 92, n. 24, pp. 246401, 2004.
- [72] SUN, Z., MALDONADO, A., PAZ, W. S., *et al.*, “Observation of a well-defined hybridization gap and in-gap states on the SmB<sub>6</sub> (001) surface”, *Phys. Rev. B*, v. 97, pp. 235107, Jun 2018.
- [73] GIBAJA, C., RODRÍGUEZ-SAN-MIGUEL, D., PAZ, W. S., *et al.*, “Exfoliation of Alpha-Germanium: A Covalent Diamond-Like Structure”, *Advanced Materials*, v. 33, n. 10, pp. 2006826, 2021.
- [74] DU, L., KNEZ, I., SULLIVAN, G., *et al.*, “Robust Helical Edge Transport in Gated InAs/GaSb Bilayers”, *Phys. Rev. Lett.*, v. 114, pp. 096802, Mar 2015.
- [75] FU, L., KANE, C. L., “Topological insulators with inversion symmetry”, *Physical Review B*, v. 76, n. 4, pp. 045302, 2007.
- [76] WILLIAMS, T. B., HYDE, B. G., “Electron microscopy of cylindrite and franckeite”, *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 15, n. 6, pp. 521–544, Aug. 1988.
- [77] SACHDEV, S. C., CHANG, L. L. Y., “Phase relations in the system tin-antimony-lead sulfides and the synthesis of cylindrite and franckeite”, *Economic Geology*, v. 70, n. 6, pp. 1111–1122, Oct. 1975.
- [78] MONKHORST, H. J., PACK, J. D., “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Phys. Rev. B*, v. 13, pp. 5188–5192, Jun 1976.
- [79] PIZZI, G., VITALE, V., ARITA, R., *et al.*, “Wannier90 as a community code: new features and applications”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 32, n. 16, pp. 165902, jan 2020.
- [80] WANNIER, G. H., “The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals”, *Phys. Rev.*, v. 52, pp. 191–197, Aug 1937.