

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO



FACULTAD DE INGENIERÍA  
LICENCIATURA EN INGENIERÍA FÍSICA

TESIS

**Aislantes topológicos: estudio de  
propiedades electrónicas y vibracionales  
de compuestos Semi-Heusler desde  
primeros principios**

*Presenta:*

Sergio Alejandro Salazar  
Altamirano

*Dirigido por:*

Dr. José Alonso López  
Miranda

20 de noviembre de 2020



# Universidad Autónoma de Querétaro

## Facultad de Ingeniería

### Licenciatura en Ingeniería Física

#### **Aislantes topológicos: estudio de propiedades electrónicas y vibracionales de compuestos Semi-Heusler desde primeros principios**

#### TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de  
Ingeniero Físico

Presenta:

**Sergio Alejandro Salazar Altamirano**

Dirigido por:

**Dr. José Alonso López Miranda**

#### SINODALES

Dr. José Alonso López Miranda

Presidente

Dr. Andrés Manuel Garay Tapia

Secretario

Dr. Rufino Nava Mendoza

Vocal

Dr. Oscar Iván Arillo Flores

Suplente

Firma

Firma

Firma

Firma

Campus Aeropuerto

Querétaro, QRO

México.

20 de noviembre de 2020

# Datos generales

**Título del proyecto:** Aislantes topológicos: estudio de propiedades electrónicas y vibracionales de compuestos Semi-Heusler desde primeros principios

**Director de tesis:** Dr. José Alonso López Miranda.

Facultad de Ingeniería, Campus Aeropuerto.

Profesor investigador de tiempo completo.

Clave de profesor: 12308. CVU: 216793. SNI: C

**Alumno:** Sergio Alejandro Salazar Altamirano

**Expediente:** 255200

## **Sinodales:**

Dr. Andrés Manuel Garay Tapia

Dr. Oscar Iván Arillo Flores

Dr. Rufino Nava Mendoza

## **Centro o lugar donde se realiza la Investigación:**

Universidad Autónoma de Querétaro.

Facultad de Ingeniería, Campus Aeropuerto.

**Tipo de Investigación:** Básica

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

*A mi familia, por todo su amor y apoyo.*

# Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Autónoma de Querétaro, esta institución me permitió crecer de forma académica y personal y lograr ser una mejor versión de mi mismo. Gracias por sus espacios, en los que aprendí y conviví demasiado y logré forjar muy buenas amistades. Principalmente le agradezco por mostrarme que el futuro de la sociedad y de este país recae sobre la educación, la ciencia, el desarrollo tecnológico y principalmente en el potencial de su misma gente.

Quiero agradecer también a la División de Investigación y Posgrado de la Facultad de Ingeniería por la beca otorgada como parte del programa de Fondo de Fortalecimiento de la Investigación UAQ.

De igual forma, agradezco a mis profesores que me formaron durante mi estancia en la universidad, gracias por tantos conocimientos, su apoyo y en varias ocasiones incluso su amistad.

Extiendo mi agradecimiento al Centro de Investigación en Materiales Avanzados Unidad Monterrey y al Dr. Andrés Manuel Garay Tapia por brindarme los recursos computacionales para llevar a cabo la investigación que se presenta en esta tesis, así como por el apoyo y asesoría para realizar la investigación.

A mis compañeros durante mi formación, en los cuales encontré una amistad derivada de objetivos e intereses similares, gracias por ayudarme a crecer y aprender juntos. Gracias Isaac, Carlos, Erik, Alan, Ramón, Paola, Axayácatl, Diana, Guadalupe, Ámbar.

Mi más profundo agradecimiento al Dr. José Alonso López Miranda, siendo mi profesor desde el inicio de mis estudios y prácticamente hasta el final de los mismos y también mi asesor durante el desarrollo de mi tesis. Gracias por sus conocimientos y enseñanzas, su

guía me ayudó a ser una persona más crítica y analítica, y a ver la ciencia y la física como un área apasionante.

Finalmente le doy las gracias a mi familia porque este logro también les pertenece a ellos. A mis padres y mis hermanos, gracias por su cariño, apoyo y su paciencia porque sé que en ocasiones tengo una actitud difícil. Gracias papá y mamá por su amor, me es difícil en muchas ocasiones expresar mis sentimientos hacia los demás pero tengan por seguro que los amo.

Dirección General de Bibliotecas de la UNO

# Índice

<b>Resumen</b>	<b>VIII</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Marco teórico</b>	<b>8</b>
2.1. Estado sólido: una revisión . . . . .	8
2.1.1. Bandas de energía . . . . .	11
2.1.2. Esquema de bandas en una dimensión . . . . .	14
2.1.3. Zona de Brillouin . . . . .	16
2.1.4. Teorema de Bloch . . . . .	17
2.2. Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	20
2.2.1. Aproximación de densidad local . . . . .	24
2.2.2. Aproximación de gradiente generalizado . . . . .	25
2.2.3. Funcionales meta-GGA . . . . .	25
2.3. Ecuación de Dirac . . . . .	26
2.3.1. Ecuación convencional . . . . .	26
2.3.2. Ecuación modificada . . . . .	28
2.4. Modelo de red ó modelo discreto para aislantes topológicos . . . . .	30
2.4.1. Modelo de enlace fuerte . . . . .	30
2.4.2. De un modelo continuo a un modelo de red . . . . .	31
2.5. Aislantes topológicos . . . . .	32
2.5.1. Fase de Berry . . . . .	32
2.5.2. Número de Chern . . . . .	35
2.5.3. Simetría de inversión de tiempo . . . . .	35
2.5.4. Invariante $Z_2$ . . . . .	38
2.5.5. Acoplamiento espín-órbita . . . . .	39
2.5.6. Inversión de bandas . . . . .	39
2.6. Compuestos ternarios Heusler . . . . .	41

2.6.1.	Compuestos Heusler completos . . . . .	42
2.6.2.	Compuestos semi-Heusler . . . . .	42
2.6.3.	Compuestos semi-Heusler como aislantes topológicos . . . . .	43
2.7.	Propiedades físicas de un aislante topológico . . . . .	44
2.7.1.	Ausencia de retrodispersión . . . . .	44
2.7.2.	Antilocalización débil . . . . .	45
2.7.3.	Oscilación Shubnikov-de Haas . . . . .	46
<b>3.</b>	<b>Problema, hipótesis, objetivos y justificación</b>	<b>47</b>
3.1.	Descripción del problema . . . . .	47
3.2.	Justificación . . . . .	47
3.3.	Hipótesis . . . . .	48
3.4.	Objetivos . . . . .	48
3.5.	Objetivos específicos . . . . .	48
<b>4.</b>	<b>Metodología</b>	<b>49</b>
4.1.	Cálculo autoconsistente . . . . .	49
4.2.	Energía de corte . . . . .	51
4.3.	Puntos K en la Zona de Brillouin . . . . .	52
4.4.	Estructura electrónica . . . . .	53
4.5.	Vibraciones de la red . . . . .	55
<b>5.</b>	<b>Discusión y resultados</b>	<b>56</b>
5.1.	Sin acoplamiento espín-orbita . . . . .	56
5.1.1.	Ajuste de parámetro de red . . . . .	57
5.1.2.	Dispersión de fonones . . . . .	60
5.1.3.	Estructura de bandas . . . . .	63
5.1.4.	Densidad de estados . . . . .	67
5.2.	Incluyendo acoplamiento espín-orbita . . . . .	69
5.2.1.	Estructura de bandas . . . . .	70

5.2.2. Densidad de estados . . . . .	77
<b>6. Conclusiones</b>	<b>79</b>
<b>A. Densidad de estados con MS0 y SCAN</b>	<b>81</b>
<b>Referencias</b>	<b>87</b>

Dirección General de Bibliotecas de la UAO

## Resumen

Los aislantes topológicos son un tipo de material con interesantes propiedades, debido a estados de superficie sin brecha de energía, como conducción únicamente en la superficie o borde y un comportamiento aislante en el volumen, por lo que estos aislantes son prometedores en diversas áreas tecnológicas, por ejemplo, en la espintrónica. El estudio de las propiedades de estos materiales se ha vuelto de mucho interés y en años recientes se encontró que diversas aleaciones Semi-Heusler pueden exhibir una topología no trivial, al igual que los aislantes topológicos.

En este trabajo estudiamos los compuestos Semi-Heusler:  $ScAuPb$ ,  $ScPtBi$ ,  $LuPtSb$ ,  $LaPtSb$  y  $LaPtBi$ ; y el aislante topológico ya bien conocido  $HgTe$ . Se emplea la Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory o DFT) para estudiar propiedades estructurales, la estructura de bandas, densidad de estados electrónicos y dispersión de fonones, enfocándonos en la estructura electrónica de los sistemas y posibles inversiones de bandas propias de los aislantes topológicos por medio de la fuerza de inversión de bandas, que es un valor importante para caracterizar estos aislantes, siendo positiva pero en algunos casos cercana a cero o negativa para un aislante común y por esto muy sensible al tipo de funcional empleado en su cálculo por medio de DFT.

**Palabras clave:** Aislante topológico, DFT, Semi-Heusler.

# 1. Introducción

El progreso en el área de la física de la materia condensada siempre sigue la pauta de los avances y descubrimientos de nuevos materiales así como de las teorías y conocimientos que han logrado explicar los fenómenos de los diversos materiales descubiertos. Una de las últimas y más grandes hazañas de la física de la materia condensada en el último siglo fue la clasificación de los estados cuánticos por medio del principio de ruptura de simetría espontánea usando el enfoque de Landau [Abrahams y cols., 1979], una alternativa a las teorías microscópicas para comprender las transiciones de fase basándose en la simetría y suavidad de las funciones. Es decir, un sólido cristalino rompe la simetría de traslación aunque las interacciones internas son invariantes traslacionalmente. Un imán rompe la simetría de rotación aunque las interacciones fundamentales de tipo electromagnéticas son isotrópicas. Un superconductor rompe la simetría de "gauge", la cual implica la invarianza de la ecuación de Schrödinger con campos electromagnéticos al realizar transformaciones a los campos, conduciendo a fenómenos muy interesantes como la cuantización del flujo magnético y efectos Josephson, que consisten en la aparición de una corriente debido a un efecto túnel a través de una barrera aislante entre dos metales superconductores [Qi y Zhang, 2011; Anderson y Rowell, 1963].

En 1980, se descubre un nuevo tipo de estados cuánticos de la materia que resultaba no encajar en este principio [Klitzing y cols., 1980]. Este nuevo conjunto de estados, encontrado en semiconductores 2D de movilidad alta bajo campos magnéticos intensos, estaba formado por estados Hall cuánticos en los que el material es aislante en el volumen o "bulk" y la carga se desplaza únicamente por la orilla del material semiconductor. Por otro lado, en 1982, un equipo de investigación reconoce que este fenómeno no es solo cuántico sino también topológico [Thouless y cols., 1982]. La topología es una rama de las matemáticas, que se enfoca en estudiar las propiedades de cuerpos geométricos que permanecen inalteradas bajo transformaciones continuas. Mostraron que en el sistema Hall cuántico, el espacio recíproco se encuentra en un espacio de Hilbert topológicamente no trivial y cuya topología se especi-

fica por una invariante topológica de valor entero llamada TKNN o primer número de Chern, este número es una propiedad intrínseca de la estructura de banda y tiene varios efectos en las propiedades de transporte del sistema. El estudio de estos nuevos estados condujo a un nuevo paradigma de clasificación, basado en la noción del orden topológico. Más adelante se acuña el término de aislante topológico para este tipo de sistemas con topología no trivial [Moore y Balents, 2007]. Dependiendo de cómo el espacio de Hilbert se vuelve topológicamente no trivial pueden haber diferentes aislantes topológicos. Hoy en día la investigación de aislantes topológicos está enfocada en su mayoría en sistemas invariantes bajo inversión de tiempo, ya que estos sistemas no requieren un campo magnético para producir estados de superficie, donde la topología no trivial está protegida por la simetría de inversión de tiempo [Hasan y Kane, 2010; Moore, 2010; Qi y Zhang, 2011].

Más tarde, en 2004, se descubrió una versión para el espín del efecto Hall, en el que aparece una corriente de espín transversal en respuesta a un campo eléctrico longitudinal [Kato y cols., 2004]. Se propone la idea de un aislante Hall de espín que es un aislante con brecha pero sin conductividad por cargas [Murakami y cols., 2004]. Más adelante se probó que estos aislantes Hall de espín no podían generar corrientes de espín en ausencia de electrones en el nivel de Fermi [Onoda y Nagaosa, 2005]. Lo anterior condujo a la propuesta de una versión cuantizada por Kane y Mele [Kane y Mele, 2005a,b] y posteriormente por Bernevig y Zhang [Bernevig y Zhang, 2006]. No era claro cómo se podían lograr estados de superficie cuantizados sin la necesidad de un campo magnético y el modelo que se propuso fue el del grafeno con acoplamiento espín orbital [Kane y Mele, 2005a]. En el grafeno, la estructura de bandas cerca del nivel de Fermi se compone de dos conos de dispersión lineal en la zona de Brillouin [Geim y Novoselov, 2007], debido a que la física de baja energía en estos conos se describe por medio de la ecuación de Dirac con la masa restante en cero [Castro Neto y cols., 2009]. Estos conos son conocidos como conos de Dirac y los electrones se comportan como fermiones de Dirac sin masa. Así mismo, Kane y Mele [Kane y Mele, 2005b] caracterizaron los aislantes con una nueva topología especificada por un índice  $Z_2$ , el cual indica el número de veces que el estado 1D de la orilla cruza el nivel de Fermi entre 0 y  $\frac{\pi}{a}$  ( $a$  es la constante de

red) y puede ser par o impar, siendo la topología no trivial asociada a un valor impar.

Desafortunadamente, el acoplamiento espín orbita en el grafeno es muy débil y es complicado observar experimentalmente el efecto Hall de espín cuántico predicho por el modelo de Kane y Mele. Sin embargo, pronto se propuso otro modelo 2D para producir una fase topológica  $Z_2$  basado en la estructura de bandas del telururo de mercurio ( $HgTe$ ) y con el cual se hizo la predicción que el pozo cuántico  $CdTe/HgTe/CdTe$  debería dar lugar al efecto Hall de espín cuántico [Bernevig y cols., 2006]. Esta predicción fue verificada en el 2007, cuando se observó que la conductividad se cuantizaba en la ausencia de un campo magnético cuando el potencial químico se encuentra dentro de la brecha de banda del módulo volumétrico, dando evidencia de los estados de superficie sin brecha de energía en el régimen aislante [König y cols., 2007].

Sin esperar por una verificación experimental de la topología  $Z_2$  en 2D, se realizaron varios trabajos para extender la clasificación topológica de los aislantes a sistemas 3D, en donde eran necesarias cuatro invariantes  $Z_2$  para caracterizar completamente la topología [Moore y Balents, 2007; Fu y cols., 2007; Roy, 2009]. El término aislante topológico fue acuñado por Moore y Balents en el artículo donde proponían la existencia de aislantes topológicos en sistemas 3D [Moore y Balents, 2007].

En resumen, los aislantes topológicos son un nuevo estado cuántico de la materia, que consiste en estados de superficie sin separación dentro de la brecha de energía del bulto. El aislante topológico es aislante en el bulto, mientras que conduce sobre la superficie como un metal. Existen versiones 2D, también llamados estados Hall de espín cuántico (este efecto es la aparición de una corriente de espín en respuesta a un campo eléctrico longitudinal), y 3D de estos aislantes. Tienen una brecha de energía completa en el bulto, pero tienen estados de borde o superficie sin brecha, figura 1.

Se puede identificar a un aislante topológico por las siguientes propiedades [Mu-

chler y cols., 2012]:

- Deformaciones debido a cambios en la estructura cristalina o a la presencia de un gran acoplamiento espín-orbita, que es un efecto relativista que permite inversiones de banda en el módulo volumétrico.
- Un número impar de inversiones de banda entre la banda de valencia y la de conducción.
- Cambio de signo de la simetría de los orbitales moleculares.

Una peculiaridad de los aislantes topológicos, es que pueden ser también buenos materiales termoeléctricos y viceversa, ya que los compuestos usualmente se favorecen de materiales con las mismas características, por ejemplo elementos pesados, como el mercurio o el cadmio, y una brecha de banda de energía pequeña [Muchler y cols., 2012]. Como

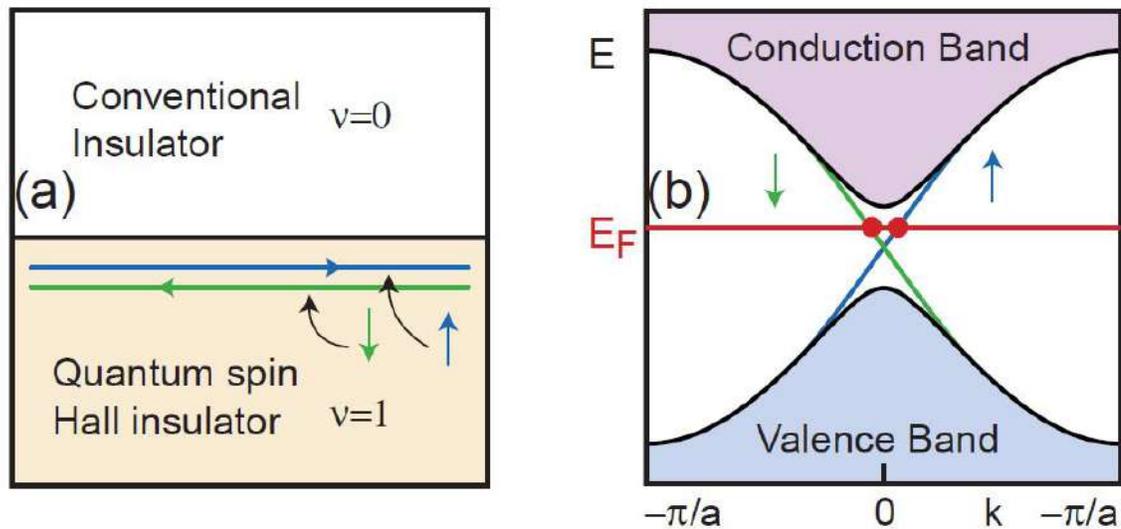


Figura 1: Estados de superficie de aislante de estado Hall de espín cuántico. (a) Interface entre aislante de estado Hall de espín cuántico y un aislante común.  $\nu$  es la invariante  $Z_2$ . (b) Dispersión de los estados de superficie en el espacio recíproco, en la cual los espines arriba y abajo se propagan en direcciones opuestas [Hasan y Kane, 2010].

se mencionó, puede haber aislantes en 2 y 3 dimensiones. Los aislantes topológicos en 2D tienen estados de borde metálicos a forma de tiras, en los cuales los electrones de contra propagación eléctrica, es decir los electrones que se mueven en la dirección opuesta, tienen espín opuesto como se muestra en la figura 1. Un aislante topológico en 3D tiene estados de superficie alrededor del volumen del material, formando un número impar de conos de Dirac, que son conos en la estructura de bandas que se tocan en sus puntas y son los que le confieren al material sus particulares propiedades. En el bulto, estos aislantes son semiconductores con una brecha de banda muy estrecha, pero es posible distinguirlos de un semiconductor regular como por ejemplo el silicio, el cual no posee estados de borde o superficie, ya que la topología de su estructura de banda es diferente, figura 2.

Para ejemplificar esto se puede pensar en la cinta de Möbius, que es diferente a una cinta de papel común en su topología, así pues los aislantes topológicos son distintos de los semiconductores y los aislantes regulares en la topología de su estructura de bandas. Algo muy importante en lo anterior es que se debe conservar la simetría de inversión de tiempo que significa que las bandas de energía del sistema vienen en pares, llamados pares de Kramers [Ando, 2013].

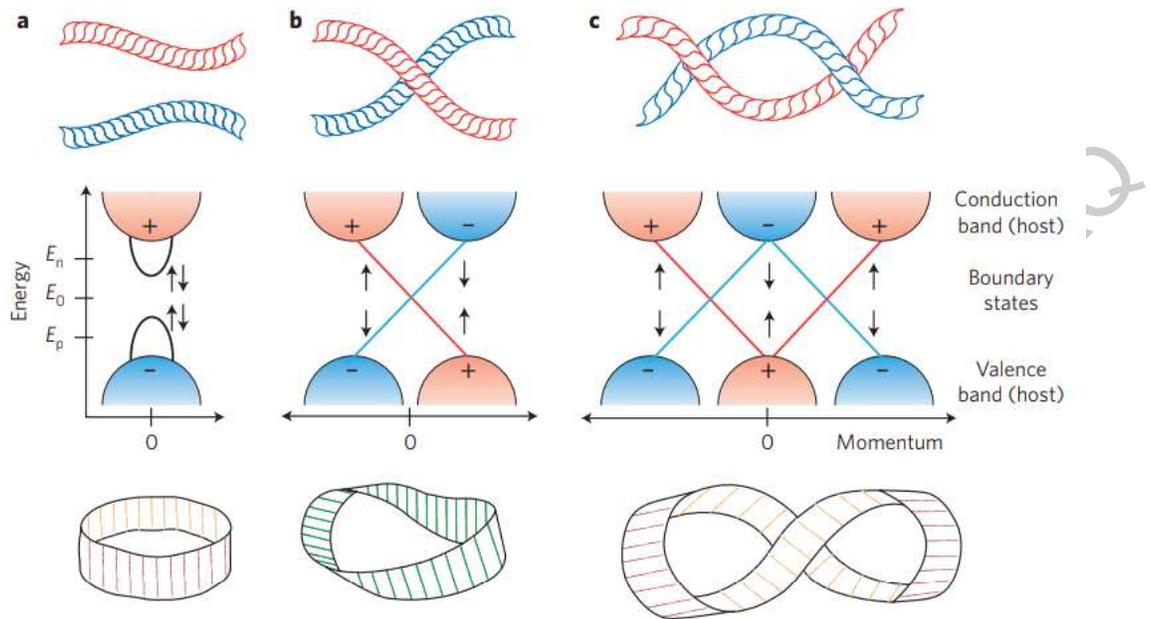


Figura 2: Analogía entre las bandas de conducción y valencia con cintas de papel. Los giros en las cintas representan los giros que sufre la estructura de bandas debido al acoplamiento espín-órbita y solo un número impar de giros permite una fase topológica no trivial. (a) No hay giro en la cinta y por ello se tiene un aislante común con sus bandas de valencia (antisimétrica) y conducción (simétrica) separadas por una brecha y lo mismo sucede para las bandas de los estados de superficie. (b) Hay un giro y por ello para valores positivos de momento la banda de conducción se vuelve antisimétrica y la de valencia simétrica. Las bandas de superficie se cruzan y forman un cono de Dirac o un par de Kramers, esto permite que los electrones pueden moverse por la superficie con muy poca resistencia. Se presenta un corriente polarizada dependiendo de la dirección. (c) Se tienen dos giros y por ello este sistema es parecido al primero, ahora se tienen dos conos de Dirac o dos pares de Kramers, lo cual conlleva a efectos de retrodispersión por lo que la corriente de superficie desaparece [Manoharan, 2010].

Motivada por su posible aplicación en espintrónica y computación cuántica [Moore, 2010], la investigación de aislantes topológicos de tres dimensiones ha recibido un gran interés tanto teórico como experimental. Por el lado de la teoría, los cálculos de primeros

principios y en especial la Teoría del Funcional de la Densidad han representado una poderosa herramienta para predecir nuevas familias de aislantes topológicos. Basándose en este enfoque, recientemente se predijo que los compuestos ternarios semi-Heusler pueden presentar una fase de aislante topológico [Lin y cols., 2010].

Hay muchas maneras de determinar la topología de la banda de un aislante. Intuitivamente, se puede contar el número de inversiones de banda dentro la zona de Brillouin y un número impar de inversiones o el signo de la diferencia de energía entre las bandas invertidas indicará que el material puede ser un aislante topológico de tres dimensiones.

Hasta ahora, muchos trabajos se han centrado en el uso de aproximaciones de densidad local (LDA) y de gradiente generalizado (GGA) para el potencial de correlación e intercambio usado en los cálculos de primeros principios [Perdew y Zunger, 1981; Perdew y Yue, 1986]. Sin embargo, ya es bien sabido que estas aproximaciones pueden sobrestimar o subestimar la brecha de banda, lo cual puede ser algo determinante al momento de estudiar materiales con brechas pequeñas. Entonces, estas aproximaciones pueden mostrar una inversión de bandas cuando en realidad se tiene un orden normal en las bandas. Recientemente, un nuevo potencial semilocal que combina el potencial de intercambio Becke-Johnson modificado (MBJ) y el potencial de correlación LDA, llamado MBJLDA [Tran y Blaha, 2009], fue propuesto para obtener brechas y ordenamiento de bandas más precisos. Este potencial junto con otros forman parte de los potenciales conocidos como meta-GGA, que incluyen información semi local más allá del gradiente de densidad de primer orden contenido en los funcionales GGA.

En este trabajo se muestra un estudio de la estructura electrónica y vibracional de una serie de compuestos semi-Heusler:  $ScAuPb$ ,  $ScPtBi$ ,  $LuPtSb$ ,  $LaPtSb$  y  $LaPtBi$  [Al-Sawai y cols., 2010]; cuya inversión de bandas presenta un valor cercano a cero y que debido a esto los cálculos de primeros principios pueden arrojar distintos resultados dependiendo del tipo de funcional que se emplea. Este estudio, al cual se agrega también el sistema ya

bien conocido  $HgTe$ , se realiza por medio del análisis de estructura de bandas para observar la inversión de bandas en caso de ocurrir, densidad de estados electrónicos para observar como se distribuyen los electrones por nivel energético, las contribuciones por elemento y examinar la brecha de energía si es que hay una; y por último la dispersión de fonones con la finalidad de comprobar la estabilidad estructural de cada compuesto ternario. Se emplean tres funcionales meta-GGA: MBJLDA, MSO y SCAN; con la finalidad de compararlos con la aproximación de gradiente generalizado GGA ya que en algunos trabajos se ha encontrado que los compuestos ternarios semi-Heusler sufren del ya conocido problema de subestimación de la brecha de banda para semiconductores en la Teoría del Funcional de la Densidad usando funcionales tipo LDA o GGA [Lin y cols., 2010; Chadov y cols., 2010], lo cual se vería reflejado en la inversión de bandas de los aislantes topológicos.

En los siguientes capítulos se detalla de mejor manera lo que se hasta ahora se ha tratado en esta introducción y se presentan los resultados y conclusiones del análisis de los materiales antes mencionados. En el capítulo 2 se hace una pequeña revisión de estado sólido y de la teoría detrás del DFT y se habla más detalladamente de la teoría necesaria para interpretar los aislantes topológicos y las inversiones de bandas electrónicas. En el capítulo 3 se plantea el problema, la justificación, la hipótesis y los objetivos para este trabajo. En el capítulo 4 se describe con más detalle la metodología que se siguió. En el capítulo 5 se presentan los resultados obtenidos. Por último el capítulo 6 cierra el trabajo presentado con una conclusión.

## **2. Marco teórico**

### **2.1. Estado sólido: una revisión**

Uno de los conceptos más cruciales para el entendimiento de los electrones en una estructura cristalina fue la consideración de la naturaleza de electrones no interactuantes e independientes en un potencial periódico. Esta idea fue desarrollada por Felix Bloch, el primer

estudiante de Heisenberg en Leipzig. Bloch formuló el concepto de bandas de electrones, basándose en lo que se conoce como el "Teorema de Bloch", el cual enuncia que la función de onda en un cristal perfecto es un eigenestado del momento cristalino [Bloch, 1928]. Esto resolvió uno de los problemas de la teoría de Pauli-Sommerfeld para la conductividad de metales: los electrones pueden moverse libremente a través de una red perfecta, siendo dispersados solo por imperfecciones y desplazamientos de los átomos debido a vibraciones térmicas.

Fue tiempo después que la teoría de bandas, como se le conoce ahora, tuvo resultados notables y por ello fue reconocida. Basado en la teoría de bandas y el principio de exclusión de Pauli, se determinó que los estados permitidos para cada espín pueden contener un electrón por celda unidad del cristal. Rudolf Peierls, perteneciente al grupo de Heisenberg, reconoció la importancia de las bandas llenas y los huecos (carencia de electrones) en la explicación del efecto Hall y otras propiedades de metales (R. E. Peierls, "Zur Theorie der galvanomagnetischen Effekte," Z Phys. 53:255, 1929.). Sin embargo, fue con el trabajo de A. H. Wilson que la teoría fue usada para la clasificación de todos los cristales en metales, semiconductores y aislantes (A. H. Wilson, "The theory of electronic semiconductors," Proc. Roy. Soc. London Ser A 133:458, 1931.).

La clasificación de los materiales está basada en el llenado de los enlaces, lo cual depende del número de electrones:

- Aislantes: tienen sus bandas llenas y poseen una gran brecha de energía para energías prohibidas que separa el estado base de los estados excitados de los electrones.
- Semiconductores: tienen una brecha de energía pequeña, por lo que las energías térmicas son suficientes para excitar a los electrones y permitir importantes fenómenos de conducción.
- Metales: tienen las bandas parcialmente llenas sin brechas de excitación, así que los electrones pueden pasar del estado base al excitado incluso a temperatura cero.

Los materiales sólidos los podemos clasificar en aislantes y conductores, esto depende de sus propiedades eléctricas. Esta división se puede explicar con la teoría de bandas. En un sólido los electrones solo pueden tener ciertas energías, estas dependen de la estructura del material y los átomos que lo conforman. El diagrama de las energías que pueden tener los electrones se conoce como la estructura de bandas del material. La energía que pueden tomar los electrones dependiendo de la posición en el espacio recíproco. Dos electrones pueden tener la misma energía mientras estos tengan espines diferentes. En el estado base de los sólidos, los electrones se encuentran acomodados de forma que ocupen los niveles de menor energía. Esto quiere decir que quedarán niveles de energía que los electrones pueden tener, pero no habrá electrones que los estén ocupando.

En los aislantes el último nivel de energía donde hay electrones y el primer nivel de energía desocupado, están separados por un gap, este es una región de energías que no pueden tener los electrones. En el caso de los conductores no existe ningún gap entre las bandas, esto permite que los electrones se pueden mover libremente en el material.

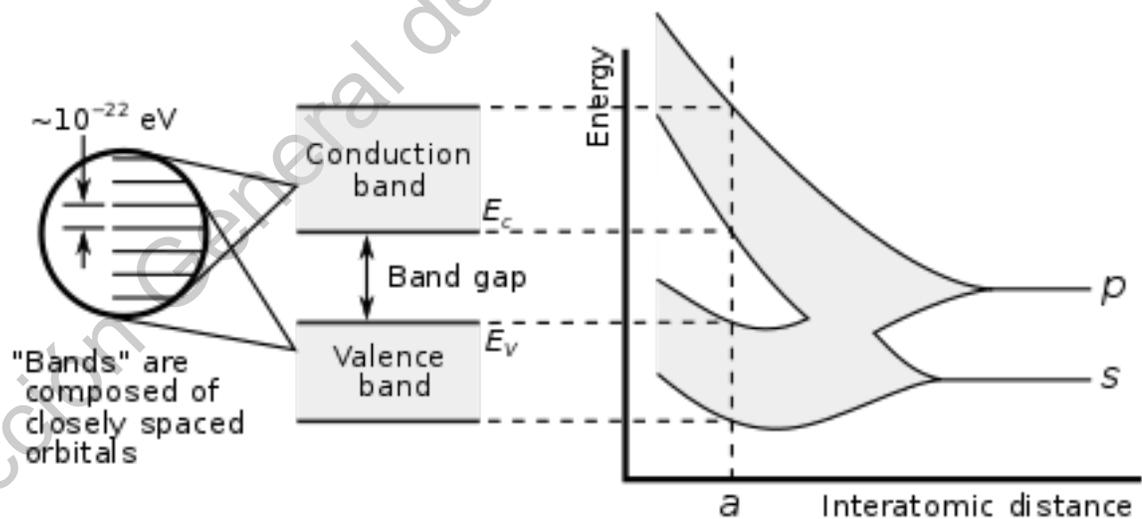


Figura 3: Comportamiento de las bandas electrónicas para un metal, aislante y semiconductor.

Los aislantes topológicos, los cuales existen en dos y tres dimensiones, representan una nueva fase electrónica derivada del carácter topológico de las funciones de onda del

volumen de cierto tipo de materiales y compuestos. A diferencia de la mayoría de los otros estados electrónicos de la materia, las fases aislantes topológicas fueron propuestas de forma teórica en un inicio y después observadas experimentalmente, aunque puede ser encontradas en semiconductores comunes y materiales termoeléctricos. Estas fases pueden emerger como resultado de interacciones espín-orbita y pueden describirse dentro del marco de la teoría de bandas de sólidos. Las fases se presentan en la estructura electrónica de los aislantes topológicos, los cuales son aislantes en el volumen pero conductores en sus fronteras. Los estados de frontera están protegidos por la simetría de inversión de tiempo (TRS) y los portadores de estos estados se organizan de tal manera que hay bloqueo de momento de espín, es decir, la dirección hacia la cual los portadores se mueven, determina la dirección del espín, resultando en corrientes espín intrínsecas.

### **2.1.1. Bandas de energía**

Consideremos a un sólido como una molécula conformada por dos átomos, por ejemplo de sodio (Na) y que por ello tienen solo un electrón de valencia. Conforme los átomos se acercan el uno al otro, aparecen orbitales moleculares de enlace y antienlace. Cada átomo de Na tiene un electrón  $3s$  y los dos electrones de la molécula se acomodan en el orbital de enlace teniendo espines opuestos según el principio de exclusión de Pauli. A una determinada separación el nivel de enlace alcanza la energía más baja y como solo el nivel u orbital de enlace se encuentra ocupado, el estado de antienlace es irrelevante y la energía ganada se maximiza para esta separación.

Si ahora se considera más de dos átomos esto conduce a la formación de dos niveles que están deslocalizados sobre toda la molécula. Por ejemplo si se tienen  $N$  átomos, los  $N$  niveles de energía atómicos se dividen en  $N$  niveles moleculares no degenerados (aunque también podrían ser degenerados) de los cuales la mitad son niveles ocupados por dos electrones, según el principio de exclusión de Pauli. Ahora para un número muy grande de átomos se presentan estados casi continuos entre los niveles más bajo y más alto de energía. Este cuasi-continuo o casi-continuo es llamada una banda de energía.

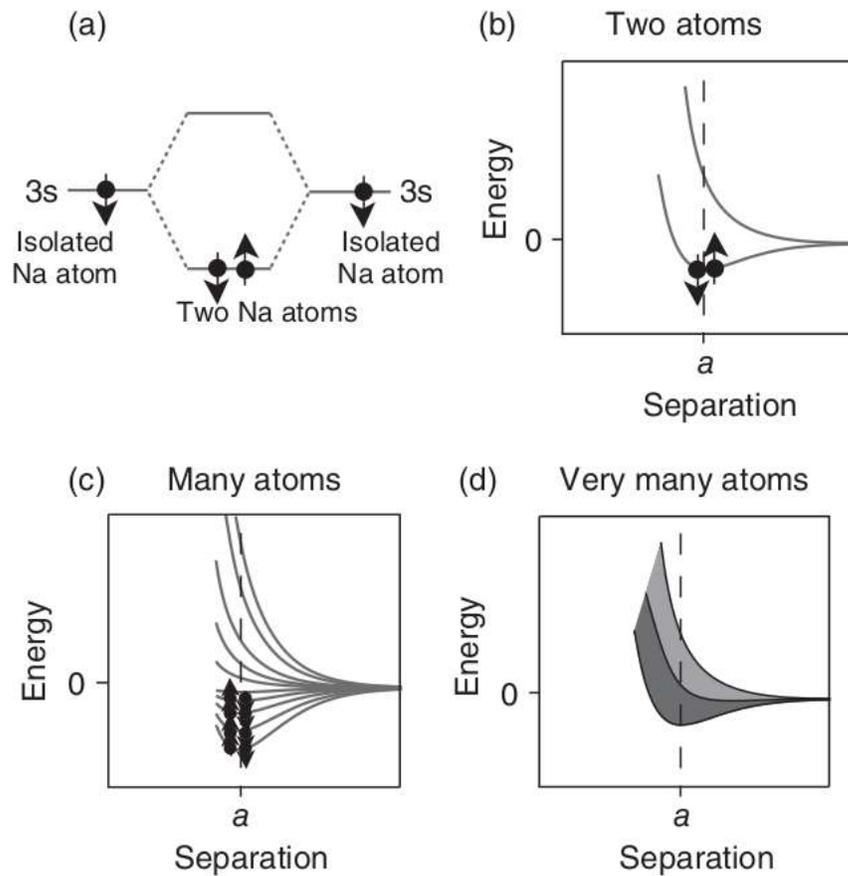


Figura 4: Formación de bandas de energía en sólidos

Con lo anterior se puede ver por qué el sodio presenta un comportamiento metálico. La banda de energía de los electrones de valencia se encuentra llena a la mitad. Cuando un campo eléctrico se aplica al Na, los electrones se mueven en la misma dirección del campo pero en sentido opuesto y esto incrementa ligeramente su energía cinética, por lo que se mueven a un estado con un poco más de energía y para los estados que ya se encontraban en los niveles ocupados más altos esto es muy sencillo ya que inmediatamente por encima de ellos hay muchos estados sin ocupar disponibles.

Ahora, cambiando los átomos de Na por átomos de silicio (Si) ocurre un comportamiento diferente en las bandas. Los electrones de valencia involucrados en el enlace son

dos electrones  $3s$  y dos electrones  $3p$ , según su configuración electrónica. Cuando los átomos se acercan, los orbitales se hibridan, es decir que los orbitales se superponen dando lugar a nuevos orbitales, y forman dos bandas de estados a una separación determinada, conteniendo cada una 4 estados por átomo de Si, en total 8 estados por átomo, debido a 2 estados  $s$  y 6 estados  $p$ . La banda inferior se conforma de orbitales  $sp^3$  y se encuentra ocupada completamente por los cuatro electrones de valencia de cada átomo de Si. Por otro lado, la banda superior se encuentra desocupada y entre las dos bandas hay una región sin estados llamada brecha de banda o band gap. Lo anterior explica el por qué el silicio se comporta como un aislante ya que cuando un voltaje se le aplica, los electrones que están en la banda llena  $sp^3$  no pueden incrementar su energía cinética en una pequeña cantidad porque no hay estados disponibles por encima de ellos como sucedía en el sodio.

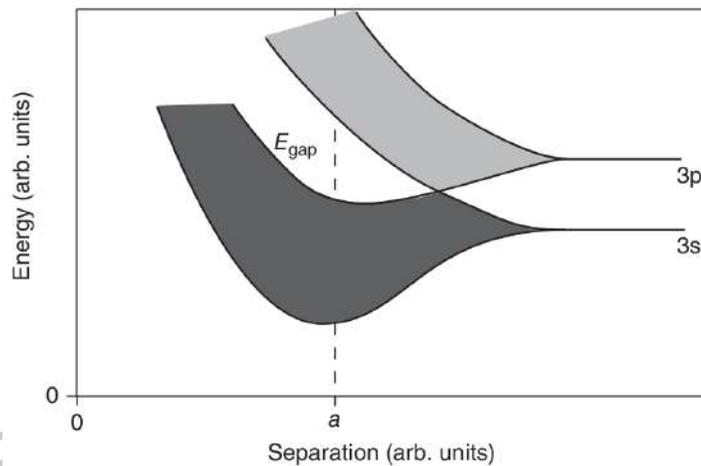


Figura 5: Formación de bandas en el silicio. La banda inferior está compuesta por los estados  $sp^3$  y se encuentra completamente llena.

Entonces, se puede agrupar a los materiales en dos clases: metales y no metales. A su vez los no metales pueden ser divididos en semiconductores, como el caso del silicio, y en aislantes.

### 2.1.2. Esquema de bandas en una dimensión

Las bandas electrónicas también se pueden ver como la relación de dispersión para la energía respecto al vector de onda. Para llegar a esa relación se puede partir de un caso muy simple: el gas de electrones libres; en el cual no consideramos un potencial. Si se resuelve la ecuación de Schrödinger para el electrón libre, para este caso en solo una dimensión se tendría

$$E(k_x) = \frac{\hbar^2}{2m_e} k_x^2 \quad (1)$$

donde

$$k_x = \frac{n_x \pi}{L} \quad (2)$$

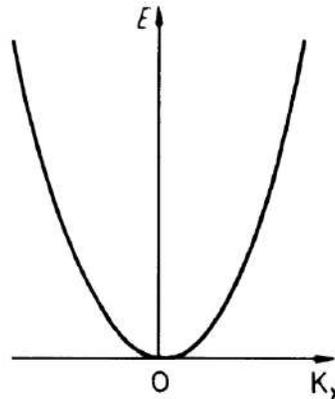


Figura 6: Relación de energía contra el vector de onda para un electrón libre en una dimensión.

Si ahora ya se toma en consideración que se trata de un gas, esto se puede pensar como un sistema periódico y por ello con un potencial también periódico, así como lo demostró Bloch para un cristal, con la diferencia de que en este caso no tenemos un potencial. Entonces, esto resulta en una relación que es periódica

$$E(k_x) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(k_x + n \frac{2\pi}{L}\right)^2 \quad (3)$$

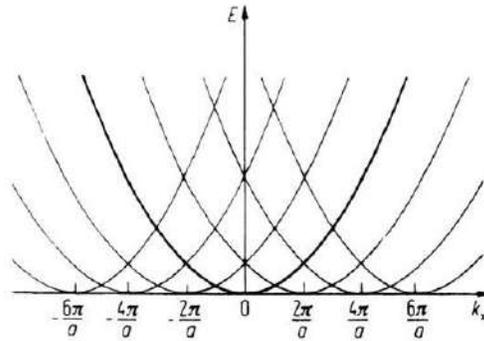


Figura 7: Relación de energía periódica para el gas de electrones libres.

Las figuras anteriores son para el caso sin potencial o de electrón libre, pero cuando agregamos uno o pasamos al modelo del electrón casi libre, la gráfica de la energía ya no es continua y presenta discontinuidades en

$$k_x = n \frac{\pi}{L} ; n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (4)$$

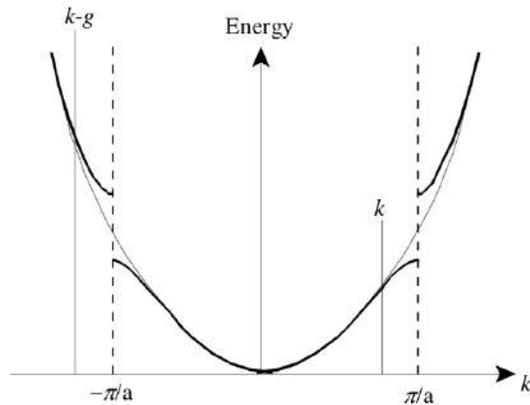


Figura 8: Relación de energía contra el vector de onda para un electrón casi libre.

Y para el caso de varios electrones tenemos de nuevo la periodicidad

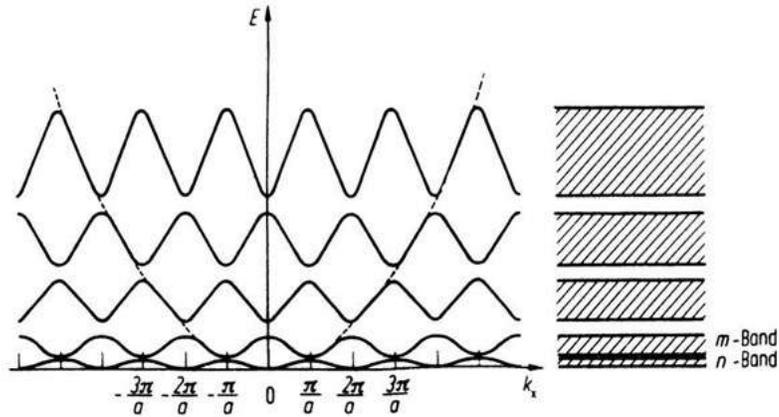


Figura 9: Relación de energía periódica para electrones casi libres.

### 2.1.3. Zona de Brillouin

Se denomina a la zona de la curva de energía que se encuentra entre los límites  $-\frac{\pi}{L}$  y  $\frac{\pi}{L}$  como primera zona de Brillouin, en este caso para un solo electrón. La zona entre  $\frac{\pi}{L}$  y  $\frac{2\pi}{L}$ , y también entre  $-\frac{\pi}{L}$  y  $-\frac{2\pi}{L}$  es la segunda zona de Brillouin, continuando de la misma forma con las demás zonas. Recordando que la curva posee periodicidad de  $\frac{2\pi}{L}$ , esto significa que las secciones de la curva que se encuentra en la segunda zona Brillouin puede ser desplazadas  $\frac{2\pi}{L}$ , a la izquierda o derecha según corresponda, hasta llegar a la primera zona de Brillouin, es decir que se puede proyectar la segunda zona de Brillouin en la primera y lo mismo aplica para la tercera zona, etc. Lo anterior resulta de mucha utilidad ya que no es necesario graficar la curva de energía en todas las zonas sino que podemos contenerla toda dentro de la primera zona de Brillouin.

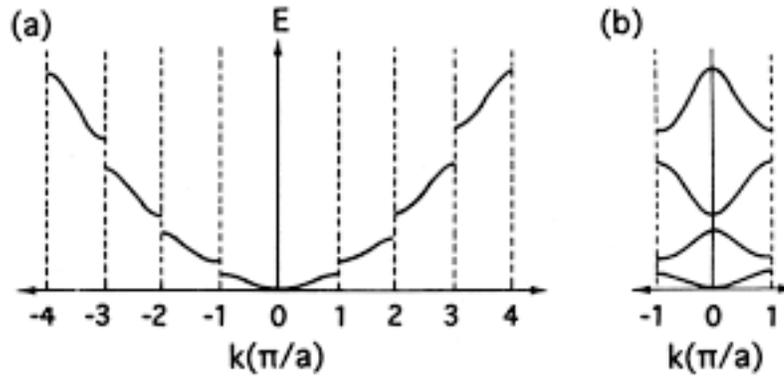


Figura 10: (a) Zonas de Brillouin denotadas por números. (b) Simplificación de la curva de energía a la primera zona de Brillouin.

#### 2.1.4. Teorema de Bloch

Felix Bloch provó el importante teorema de que las soluciones de la ecuación de Schrödinger para un potencial periódico debían ser de una cierta forma:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (5)$$

donde  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  tiene el periodo de la red cristalina con  $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T})$ . Aquí  $\vec{T}$  es un vector de traslación de la red. El resultado expresa el teorema de Bloch:

*Las eigenfunciones de la ecuación de onda para un potencial periódico son el producto de una onda plana  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  por una función  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  con la periodicidad de la red cristalina.*

Veamos ahora un análisis más detallado de la deducción de este teorema. Considerando un potencial periódico  $V(\vec{r}) \neq 0$  y que cumpla:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{r}_n) \quad (6)$$

$$\forall \vec{r}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (7)$$

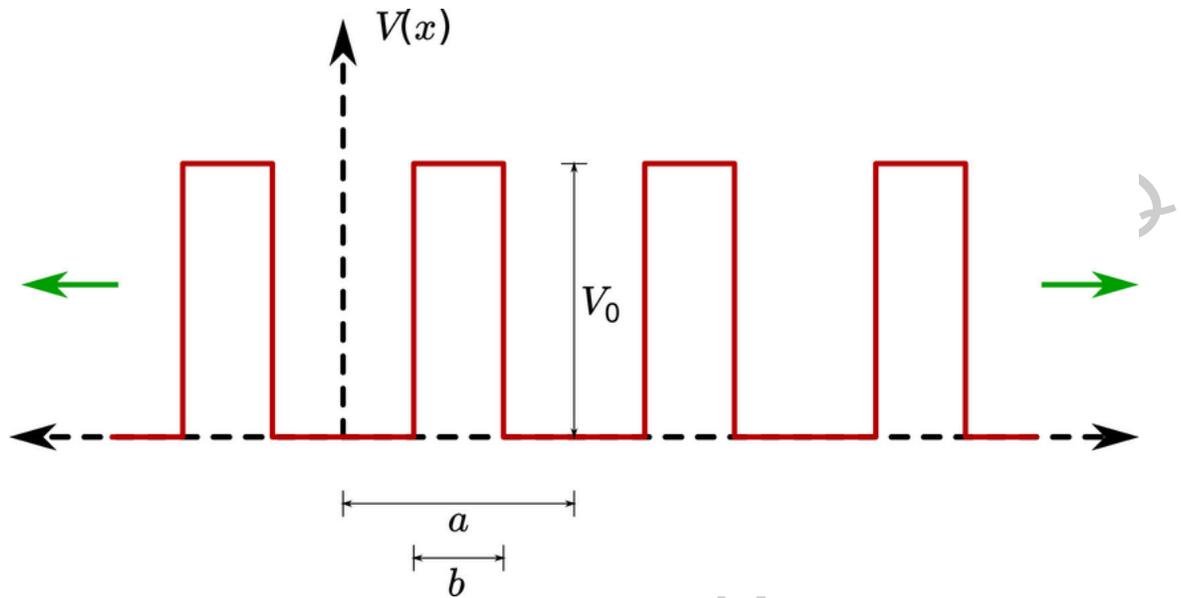


Figura 11: Potencial periódico

siendo  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ , los vectores de la red en el espacio real, con  $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$ . Por tanto se debe resolver la siguiente ecuación de Schrödinger,

$$H\psi(\vec{r}) = \epsilon\psi(\vec{r}) \quad (8)$$

$$\forall H = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (9)$$

Expandingo en el espacio de Fourier el potencial, debido a la preiodicidad de la red,

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (10)$$

$$\forall \vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3 \quad (11)$$

en donde  $\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3$ , representan vectores de la red recíproca, con  $h, k, l \in \mathbb{Z}$ .

Expandingo los orbitales en onda planas, para poder resolver la ecuación de Schrödinger,

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (12)$$

siendo  $\vec{k}$  un punto del espacio recíproco compatible con las condiciones de periodicidad de la red. Con tales expresiones para  $V(\vec{r})$  y  $\psi(\vec{r})$  expresamos la ecuación de Schrödinger en el espacio de Fourier,

$$\left[-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = \epsilon\psi(\vec{r}) \quad (13)$$

$$\left[-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2 + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}\right] \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \epsilon \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (14)$$

Simplificando y luego renombrando índices ( $k \rightarrow k'$  y después  $k' + G \rightarrow k$ )

$$\sum_{\vec{k}} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon\right) C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}} V_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} = 0 \quad (15)$$

$$\sum_{\vec{k}} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon\right) C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 0 \quad (16)$$

$$\sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[ \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon\right) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} V_{\vec{G}} \right] = 0 \quad (17)$$

$$\therefore \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon\right) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} V_{\vec{G}} = 0 \quad (18)$$

La ecuación secular obtenida acopla los coeficientes de expansión  $C_{\vec{k}}$  que difieran entre ellos por un solo vector recíproco:  $C_{\vec{k}}$  está acoplando a  $C_{\vec{k}-\vec{G}}$ ,  $C_{\vec{k}-\vec{G}'}$ ,  $C_{\vec{k}-\vec{G}''}$ , ...

Por tanto, del sistema de ecuaciones cada una dará una solución que se puede expresar como una superposición de ondas planas cuya  $\vec{k}$  difiere sólo por un vector  $\vec{G}$ ,

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \Rightarrow \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (19)$$

De la expresión deducida para los orbitales,

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}} = \left[ \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \right] e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (20)$$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \forall \quad u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (21)$$

es decir, el orbital representa una onda plana modulada por  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ , conocida como función u onda de Bloch. Analizando la función  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ ,

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (22)$$

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{r}_n) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot(\vec{r} + \vec{r}_n)} = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_n} \quad (23)$$

$$\text{pero } \vec{G} \cdot \vec{r}_n = 2\pi\alpha \quad \forall \quad \alpha \in \mathbb{Z} \quad (24)$$

$$\therefore u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{r}_n) \quad (25)$$

El resultado anterior es conocido como el Teorema de Bloch [Bloch, 1928].

## 2.2. Teoría del Funcional de la Densidad

Para describir a un sólido se debe recurrir a la mecánica cuántica y de forma más específica a la ecuación de Schrödinger, pero no para una sola partícula sino para muchas, es decir que la tarea de describir un sólido se convierte en un problema de muchos cuerpos

$$\hat{H}\psi(r_1, r_2, \dots, r_n, R_1, R_2, \dots, R_n) = E\psi(r_1, r_2, \dots, r_n, R_1, R_2, \dots, R_n) \quad (26)$$

Donde  $r_n$  y  $R_n$  son las coordenadas de los electrones y los núcleos respectivamente. La forma explícita de la ecuación, tomando en cuenta las energías cinéticas de los electrones con masa  $m$  y núcleos con masa  $M_i$ , la energía potencial entre los electrones, la energía potencial entre los núcleos  $V(R_1, R_2, \dots, R_n)$  y la energía potencial entre los electrones y los núcleos  $U(r_1, r_2, \dots, r_n, R_1, R_2, \dots, R_n)$ , se tiene

$$\left( \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla_i^2 + \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2M_i} \right) \nabla_i^2 + \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} + V + U \right) \psi = E\psi \quad (27)$$

La ecuación anterior se vuelve un problema muy grande incluso para una molécula simple, ya que se tendrían 3 variables involucradas, debido a las coordenadas espaciales, por cada electrón en el sistema. Sin embargo, se puede simplificar utilizando algunas aproximaciones: la aproximación de Born-Oppenheimer, la aproximación de valencia y la aproximación monoeléctronica o método de Hartree [Hartree, 1928]. El método de Hartree reduce el problema a uno de un solo electrón ya que considera un campo autocongruente  $\Omega_i$  para los electrones y de forma análoga la energía potencial entre electrones y núcleos se puede representar como la suma de la energía potencial de cada electrón en el campo de todos los núcleos

$$\left( \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i) \right) \right) \psi = E\psi \quad (28)$$

Esto permite escribir

$$\left( \sum_i \hat{H}_i \right) \psi_e = E\psi_e \quad (29)$$

Es decir, ahora se tiene un hamiltoniano y por lo tanto una ecuación por cada electrón debido a que la introducción del campo autocongruente permite considerar a los electrones como un sistema de partículas no interactuantes

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \psi_n(r_n) \quad (30)$$

En los años sesenta aparecieron una nueva serie de métodos que buscaban simplificar aún más la descripción de los sólidos, y que para ello recurrieron a emplear funcionales. Un funcional es tradicionalmente un mapa desde un espacio vectorial al campo subyacente al

espacio vectorial, que generalmente está formado por números reales o complejos. Es decir, un funcional toma una función como argumento y devuelve un escalar, por ejemplo

$$F[f] = \int dx f(x) \quad (31)$$

Las técnicas que emplearon funcionales fueron conocidas de forma grupal como Teoría del Funcional de la Densidad. En esta teoría se enuncia la posibilidad de determinar la función, energía y propiedades del estado base a partir de conocer la densidad electrónica

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (32)$$

Para obtener el valor de la densidad electrónica primero se debe resolver la ecuación de Schrödinger y luego obtener las funciones de onda. Es decir, empezamos por el hamiltoniano y terminamos en la densidad. Sin embargo, esto se puede hacer a la inversa y partir de la densidad electrónica para llegar al hamiltoniano y por ende a las eigenfunciones y eigenvalores. Lo anterior fue demostrado por Hohenberg y Kohn a través de dos teoremas [Hohenberg y Kohn, 1964].

- Para estados base no degenerados, dos hamiltonianos diferentes no pueden tener la misma densidad electrónica de estado base. Por lo tanto, es posible definir la energía del estado base, como un funcional de la densidad electrónica  $E \equiv E[n(\vec{r})]$ .
- $E[n]$  es mínima cuando  $n(\vec{r})$  es la densidad del estado base real, entre todas las densidades electrónicas posibles.

Con la ayuda de estos teoremas, se puede saber la energía del estado base al minimizar el funcional  $E[n]$  en lugar de tener que determinar todas las funciones de onda como en el método de Hartree. Desafortunadamente, los teoremas no dan ninguna pista de como la energía depende de la densidad, es decir qué forma debe tener el funcional  $E[n]$ . En la práctica el funcional es desconocido y por ello se deben construir funcionales que sean aproximados. Otra cosa a destacar de esta teoría es que se restringe la estado base de un sistema

cerrado de  $N$  electrones, por lo que no se puede aplicar a estados excitados ni para la comparación de sistemas en los que varía el número de electrones.

Uno de los primeros funcionales propuestos fue el de Hohenberg y Kohn para un gas de electrones interactuantes [Hohenberg y Kohn, 1964]. Sin embargo, presenta varios problemas y pocas veces acierta en describir correctamente los sistemas.

En los años cincuenta y sesenta, se empleaban ecuaciones de Schrödinger para un electrón con potenciales efectivos para analizar los sólidos y moléculas, estos métodos eran parecidos al de Hartree pero no poseían efectos de correlación e intercambio. El efecto de correlación toma en cuenta como es afectado el movimiento de los electrones por la presencia de los otros y el efecto de intercambio toma en cuenta el principio de exclusión de Pauli. En 1965, Kohn y Sham trabajaron en ecuaciones de una sola partícula dentro del marco de la Teoría del Funcional de la Densidad [Kohn y Sham, 1965]. Para ello, se propuso un sistema de electrones virtuales no interactuantes con la misma densidad y energía cinética que su contraparte interactuante. Para que los dos sistemas tuvieran las mismas soluciones era necesario que se cumpliera

$$V_s(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}; [n]) \quad (33)$$

donde  $V_s(\vec{r})$  es el potencial efectivo al que está sometido la partícula no interactuante y los términos del lado derecho de la ecuación son los potenciales a los que está sometido la parte interactuante y donde  $V_{xc}(\vec{r}; [n])$  es el potencial de correlación e intercambio.

$$V_s(\vec{r}) = \int d^3r n(\vec{r}) v_s(\vec{r}) \quad (34)$$

$$V_{ext}(\vec{r}) = \int d^3r n(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) \quad (35)$$

Entonces, el problema se reduce a un problema de  $N$  electrones no interactuantes en un potencial  $V_s(\vec{r})$ , es decir que hay que resolver  $N$  ecuaciones de Schrödinger

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_s(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (36)$$

Y la densidad electrónica se construye usando las funciones de onda, asumiendo un factor de ocupación  $f_j$ , tal que  $0 \leq f_j \leq 2$ , el cual sirve para considerar la doble ocupación de los orbitales según el principio de exclusión de Pauli

$$n_s(\vec{r}) = \sum_i^N f_i |\psi_i(r)|^2 \quad (37)$$

Debido a la forma en que se definió  $V_s(\vec{r})$ , el sistema no interactuante se encuentra en el estado base y por ello  $n_s(\vec{r}) = n(\vec{r})$ . Entonces, las ecuaciones de Kohn-Sham se enuncian de la forma

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}; [n]) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (38)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N f_i |\psi_i(r)|^2 \quad (39)$$

Estas ecuaciones pueden ser resueltas por medio de auto-consistencia, al igual que las ecuaciones de Hartree-Fock, ya que para comenzar el cálculo se propone una densidad de prueba inicial y luego se itera de forma autoconsistente. El único error en esta teoría se debe a las aproximaciones de la energía de correlación e intercambio.

### 2.2.1. Aproximación de densidad local

La aproximación de densidad local (LDA) constituye el método más simple para representar el funcional de correlación e intercambio. En esencia, LDA implícitamente asume que la energía de correlación e intercambio en cualquier punto en el espacio es una función de la densidad electrónica de una gas de electrones homogéneo de igual densidad. La primera

aproximación de densidad local para la energía de intercambio fue propuesta por Dirac [Dirac, 1930] y fue usado junto al modelo de Thomas-Fermi [Fermi, 1927; Thomas, 1927] en el llamado método de Thomas-Fermi-Dirac

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int n(r)\epsilon_{xc}[n(r)]dr \quad (40)$$

$$E_x^{LDA,Dirac}[n(r)] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int n^{\frac{4}{3}}(r)dr. \quad (41)$$

En LDA, la energía de correlación  $\epsilon_c$  por partícula es difícil de obtener de forma separada a la de intercambio. Esto se logra normalmente usando una fórmula de interpolación adecuada, partiendo de conjunto de valores calculados de un número de diferentes densidades en un gas de electrones homogéneo.

### 2.2.2. Aproximación de gradiente generalizado

Los sistemas típicos moleculares son generalmente diferentes de un gas de electrones homogéneo. Cualquier sistema real no está espaciado de forma homogénea, es decir que posee una densidad variable en el espacio  $n(r)$ . Los métodos de aproximación de gradiente generalizado (GGA) toman en cuenta este efecto, haciendo que las energías de correlación e intercambio dependan no solo de la densidad sino también del gradiente de la densidad  $\nabla n(r)$  [Perdew y Yue, 1986]

$$E_x^{GGA}[n(r)] = \int n^{\frac{4}{3}}(r)F[n(r), \nabla n(r)]dr. \quad (42)$$

### 2.2.3. Funcionales meta-GGA

Una nueva clase de funcionales, basados en los GGA, han sido desarrollados incluyendo información semi local más allá del gradiente de densidad de primer orden contenido en los funcionales GGA. Estos métodos se llaman meta-GGA (M-GGA) y dependen explícitamente de gradientes de densidad de alto orden, o típicamente de la densidad de energía cinética, la cual involucra derivadas de los orbitales de Kohn-Sham ocupados. Estos métodos

representa una mejora en la determinación de propiedades tales como energías de atomización [Sousa y cols., 2007].

### 2.3. Ecuación de Dirac

La ecuación de Dirac es una ecuación mecánica cuántica relativista para partículas de espín  $\frac{1}{2}$  elementales [Dirac, 1928, 1981]. Esta ecuación entra en el estudio de los aislantes topológicos de dos maneras. La primera, una gran cantidad de aislantes no triviales poseen un fuerte acoplamiento espín-orbita, consecuencia de la ecuación de Dirac en el límite no relativista, que acopla al espín, el momento y la interacción de Coulomb o campos eléctricos externos. Esto da un origen físico para formar un aislante topológico. La segunda manera es que el hamiltoniano efectivo para los aislantes topológicos de efecto Hall de espín cuántico y de tres dimensiones tiene una estructura matemática similar a la ecuación de Dirac. La ecuación de Dirac convencional es invariante de inversión de tiempo. Para sistemas con simetría de inversión de tiempo, el hamiltoniano efectivo para describir los electrones cerca del nivel de Fermi puede derivarse de la teoría de invariantes o la teoría  $k \cdot p$ . Como consecuencia de la expansión  $k \cdot p$  de la estructura de bandas, algunos modelos continuos efectivos tienen una estructura matemática similar a la ecuación de Dirac. Esta ecuación puede obtenerse del modelo efectivo cerca del punto crítico de la transición de fase cuántica topológica. En resumen, cada aislante topológico es modelado por una ecuación de Dirac.

#### 2.3.1. Ecuación convencional

Paul Dirac escribió una ecuación para una función de onda mecánica cuántica relativista, la cual describe una partícula de espín  $\frac{1}{2}$  elemental:

$$H = c\vec{p} \cdot \alpha + mc^2\beta \quad (43)$$

donde  $m$  es la masa en reposo de la partícula y  $c$  es la velocidad de la luz.  $\alpha_i$  y  $\beta$  son llamadas las matrices de Dirac, que satisfacen

$$\alpha_i^2 = \beta^2 = 1 \quad (44)$$

$$\alpha_i \alpha_j = -\alpha_j \alpha_i \quad (45)$$

$$\alpha_i \beta = -\beta \alpha_i \quad (46)$$

Resulta que las matrices de Pauli pueden satisfacer todas estas relaciones

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = 2\delta_{ij} \quad (47)$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (48)$$

La solución a la ecuación de Dirac es la relación de momento y energía relativista

$$E^2 = m^2 c^4 + p^2 c^2 \quad (49)$$

En tres dimensiones, se tienen dos soluciones para la energía positiva y dos soluciones para la energía negativa

$$E_{\pm} = \pm \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} \quad (50)$$

Esta ecuación implica la existencia de una antipartícula, es decir, una partícula con energía o masa negativa, ya que las dos soluciones de energía positiva corresponden a estados de electrón con espín arriba y abajo, mientras que las dos soluciones negativas corresponden a un positrón con espín arriba y abajo. El positrón es la antipartícula del electrón. El estado normal del vacío consiste de una densidad infinita de estados de energía negativos. El estado para un solo electrón significa que todos los estados de energía negativas se encuentran llenos y solo un estado de energía positiva está ocupado. Bajo la transformación de masa  $m \rightarrow -m$ , se encuentra que la ecuación permanece invariante si reemplazamos  $\beta \rightarrow -\beta$ , lo cual satisface todas las relaciones de anticonmutación mutuas para  $\alpha_i$  y  $\beta$ . Esto refleja la simetría entre las partículas de energía positiva y negativa en la ecuación de Dirac, es decir, no hay distinción topológica entre partículas con masa positiva y negativa.

### 2.3.2. Ecuación modificada

A partir de la ecuación de Dirac, se sabe que existe solución para los estados ligados en la interfase entre dos medios, uno con masa o brecha energética positiva y otro con masa o brecha energética negativa. Si se asume que el vacío es un aislante con una masa o energía positiva infinita y dentro se encuentra un sistema con una masa o energía negativa, deberían haber estados ligados a lo largo de la frontera abierta. Sin embargo, debido a la simetría de la ecuación de Dirac, no se puede hacer una distinción topológica entre los dos sistemas después de una transformación unitaria y no es suficiente el signo de la masa o la energía para definir cual es topológicamente no trivial y cual es topológicamente trivial. Para poder hacerlo se debería introducir un vacío adicional como punto de referencia, pero esto implica una consecuencia en la estructura de bandas en el aislante topológico. Entonces, resulta que la ecuación de Dirac por si misma no se ajusta completamente para poder describir la topología en temas cuánticos.

Se introduce un término cuadrático  $-B\vec{p}^2$  en el momento  $\vec{p}$  al término de la brecha de energía o masa en reposo

$$H = v\vec{p} \cdot \alpha + (mv^2 - B\vec{p}^2)\beta \quad (51)$$

donde  $v$  es la velocidad efectiva, que reemplaza la velocidad de la luz cuando la ecuación de Dirac se aplica a sólidos. El término cuadrático rompe la simetría entre la masa positiva y negativa y vuelve distinta a esta ecuación de la ecuación original en el aspecto topológico.

Para ilustrar lo anterior, se puede graficar la distribución de espines del estado base. En  $p = 0$  la orientación se determina por el signo de la masa ó  $mv^2\beta$ , pero al alejarse del origen es determinada por  $-B\vec{p}^2\beta$  ó el signo de  $B$ . Para  $mB < 0$ , el espín rota del eje  $z$  al  $x$  y luego vuelve al  $z$  cuando  $p$  incrementa, mientras que para  $mB > 0$  el espín rota del eje  $z$  al  $x$  y luego de nuevo al  $z$  pero en dirección contraria a la original. Este hecho, de que

los espines en  $p = 0$  y  $p = +\infty$  apunten en la misma o diferente dirección, permite una distinción topológica en la ecuación.

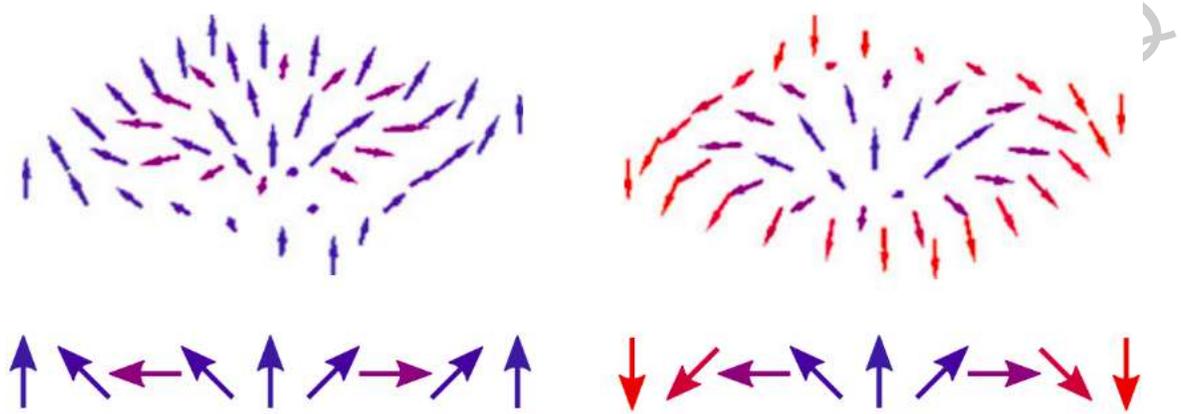


Figura 12: Orientación del espín en el espacio de momentos. A la izquierda ( $mB < 0$ ) se presenta una topología trivial y a la derecha ( $mB > 0$ ) hay una topología no trivial.

Si se resuelve la ecuación de Dirac modificada para estados ligados y en tres dimensiones, se puede obtener un modelo efectivo para los estados de superficie. La relación de dispersión que se obtiene es

$$\epsilon_{p,\pm} = \pm vp = \pm v\sqrt{p_y^2 + p_z^2} \quad (52)$$

De esta manera, se tiene un modelo para un cono de Dirac de los estados de superficie.

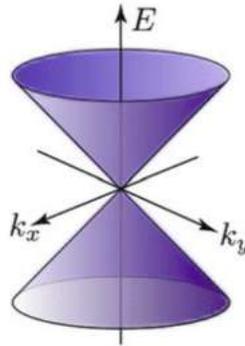


Figura 13: Cono de Dirac de los estados de superficie en el espacio de momentos

## 2.4. Modelo de red ó modelo discreto para aislantes topológicos

### 2.4.1. Modelo de enlace fuerte

El modelo de enlace fuerte es extensamente usado para describir la estructura de bandas de los electrones en los sólidos [Slater y Koster, 1954]. Mientras que la aproximación del electrón casi libre es un punto de partida bueno para describir metales, el modelo de enlace fuerte o combinación lineal de orbitales atómicos como también se le conoce, es bastante útil para cristales con enlaces covalentes o para los electrones más localizados en los metales, como los electrones  $d$  en los metales de transición. Si bien este modelo permite analizar algunas cosas que el modelo del electrón casi libre no puede, un refinamiento de ambos modelos los conduce a los mismos resultados.

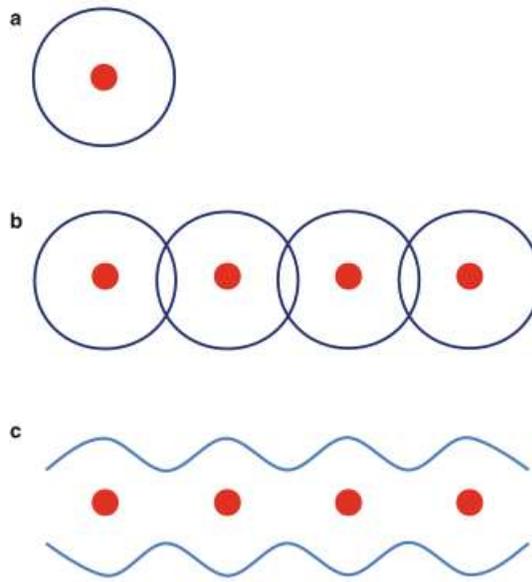


Figura 14: Esquema del modelo de enlace fuerte. (a) Un átomo con órbita discreta. (b) Varios átomos juntos en los que sus orbitales se traslapan. (c) Si el traslape de estos orbitales es pequeños, eso permite a los electrones pasar de un orbital a otro con una pequeña probabilidad.

#### 2.4.2. De un modelo continuo a un modelo de red

Usualmente un modelo continuo es útil para física de bajas energías en el límite de la longitud de onda larga. En la práctica, se tiende a preferir el uso de un modelo de red en lugar de un modelo continuo para explorar la topología de un sistema. Un modelo continuo se puede mapear en un modelo de red en la aproximación de enlace fuerte, en la cual la zona de Brillouin es finita. El reemplazo que se realiza es

$$k_i \rightarrow \frac{1}{a} \text{Sin}(k_i a) \quad (53)$$

$$k_i^2 \rightarrow \frac{4}{a^2} \text{Sin}^2\left(\frac{k_i a}{2}\right) = \frac{2}{a^2} (1 - \text{Cos}(k_i a)) \quad (54)$$

Lo anterior es posible en el límite de la longitud de onda larga ya que los términos son iguales cuando  $k_i a \rightarrow 0$  por medio de la aproximación de ángulos pequeños para el seno. Usualmente existe el problema de duplicación de fermiones en el modelo de red para

partículas de Dirac sin masa, lo cual se refleja en la aparición de conos de Dirac extras. Esto se puede corregir agregando un término grande  $B$ , de forma que  $Bk_i \rightarrow \frac{B}{a} \text{Sin}(k_i a)$ . Este término conduce a transiciones de fase topológicas para valores grandes o pequeños de  $B$ . Sin embargo, la topología de la estructura de banda no cambia si la brecha de energía no se cierra y vuelve a abrir mientras que los parámetros varían continuamente. Finalmente se obtiene el modelo de red para aislantes topológicos

$$H = \frac{\hbar v}{a} \sum_{i=x,y,z} \text{Sin}(k_i a) \alpha_i + (mv^2 - B \frac{4\hbar^2}{a^2} \sum_{i=x,y,z} \text{Sin}^2(\frac{k_i a}{2})) \beta \quad (55)$$

## 2.5. Aislantes topológicos

### 2.5.1. Fase de Berry

La fase de Berry es el concepto más importante en la teoría de bandas topológicas. Berry probó que si un estado cuántico evoluciona de forma cíclica surge una fase de origen geométrico que debería ser observable [Berry, 1984]. Su descubrimiento no se encontraba relacionado a los electrones de Bloch sino a la idea general que el transporte adiabático cuántico de partículas en campos que varían lentamente podrían en principio modificar la función de onda por otros términos que no sean la fase dinámica. Se consideró también que las fase de Berry y más generalmente el problema de transporte adiabático debería estar presente en sistemas periódicos de Bloch, donde los parámetros son variados en lazos cerrados (bandas o superficies de Fermi) al aplicar campos eléctricos.

Se considera un sistema físico con un hamiltoniano que varía en el tiempo por medio de parámetros que depende del tiempo (como campo magnético, campo eléctrico, flujos, presión, etc.). El interés se concentra en la evolución adiabática del sistema, es decir, como varía el sistema cuando los parámetros varían lentamente a lo largo de un camino  $C$  cualquiera, en el espacio de parámetros.

$$H(\vec{R}) |\vec{R}\rangle = E_n(\vec{R}) |\vec{R}\rangle \quad (56)$$

Esta ecuación no determina completamente las funciones base debido a la incertidumbre de la fase. Sin embargo, se requiere que la fase de las funciones sea suave y de un solo valor a lo largo del camino. Entonces, se quiere analizar la fase de una función de onda de un sistema en un estado inicial  $|n(\vec{R}(0))\rangle$  al moverse  $\vec{R}(t)$  a lo largo del camino  $C$ . Pero qué es la fase en sí, esta es el único grado de libertad que se tiene y durante la evolución adiabática del sistema esta fase  $\theta(t)$  corresponde al estado  $|\psi(t)\rangle = e^{-i\theta(t)} |n(\vec{R}(t))\rangle$ . También hay que destacar que la fase no puede ser cero, ya que al menos debe contener el factor dinámico relacionado a la energía del eigenestado. La evolución temporal del sistema se describe con la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$H(\vec{R}(t)) |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \quad (57)$$

Lo que se traduce en la ecuación diferencial

$$E_n(\vec{R}(t)) |n(\vec{R}(t))\rangle = \hbar \left( \frac{d}{dt} \theta(t) \right) |n(\vec{R}(t))\rangle + i\hbar \frac{d}{dt} |n(\vec{R}(t))\rangle \quad (58)$$

Tomando el producto escalar con  $\langle n(\vec{R}(t))|$  y asumiendo que el estado está normalizado,  $\langle n(\vec{R}(t))|n(\vec{R}(t))\rangle = 1$ , se tiene

$$E_n(\vec{R}(t)) - i\hbar \langle n(\vec{R}(t))| \frac{d}{dt} |n(\vec{R}(t))\rangle = \hbar \left( \frac{d}{dt} \theta(t) \right) \quad (59)$$

La solución para la fase es

$$\theta(t) = \frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n(\vec{R}(t')) dt' - i \int_0^t \langle n(\vec{R}(t'))| \frac{d}{dt'} |n(\vec{R}(t'))\rangle \quad (60)$$

La primera parte de la fase en la fase dinámica convencional asociada a la energía del estado. El negativo de la segunda parte es la fase de Berry o fase geométrica, tiene ese

nombre ya que esta depende de la geometría del espacio, en este caso del espacio de los estados ocupados. Entonces el estado se puede escribir como

$$|\psi(t)\rangle = e^{\frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n(\vec{R}(t')) dt'} e^{i\gamma_n} |n(\vec{R}(t))\rangle \quad (61)$$

La fase de Berry proviene del hecho de que los estados al tiempo  $t$  y  $t + dt$  son distintos, esta es

$$\gamma_n = i \int_0^t \langle n(\vec{R}(t')) | \frac{d}{dt'} |n(\vec{R}(t'))\rangle \quad (62)$$

Se puede remover el tiempo explícitamente de la ecuación

$$\gamma_n = i \int_0^{t_{\text{fin de la curva}}} \langle n(\vec{R}(t')) | \vec{\nabla}_{\vec{R}} |n(\vec{R}(t'))\rangle \frac{d\vec{R}}{dt'} dt' = i \int_C \langle n(\vec{R}(t')) | \vec{\nabla}_{\vec{R}} |n(\vec{R}(t'))\rangle d\vec{R} \quad (63)$$

Ahora se puede definir una función vectorial que se conoce como conexión de Berry o potencial vectorial de Berry

$$\vec{A}_n(\vec{R}) = i \langle n(\vec{R}(t')) | \vec{\nabla}_{\vec{R}} |n(\vec{R}(t'))\rangle \quad (64)$$

$$\gamma_n = \int_C d\vec{R} \cdot \vec{A}_n(\vec{R}) \quad (65)$$

Como  $\vec{A}_n(\vec{R})$  tiene dependencia de gauge, es necesario que la integral sea sobre un camino cerrado  $C$  para que la fase de Berry sea independiente bajo transformaciones de gauge

$$\gamma_n = \oint_C d\vec{R} \cdot \vec{A}_n(\vec{R}) \quad (66)$$

Aplicando el teorema de Stokes

$$\gamma_n = \int_S d\vec{S} \cdot \vec{\Omega}(\vec{R}) \quad (67)$$

Donde el término  $\Omega(\vec{R})$  es la curvatura de Berry

$$\vec{\Omega}^n(\vec{R}) = \vec{\nabla}_{\vec{R}} \times \vec{A}_n(\vec{R}) \quad (68)$$

### 2.5.2. Número de Chern

La integral de la curvatura de Berry sobre una variedad cerrada es un número entero y una invariante topológica llamada número de Chern. Se toma un espacio de parámetros continuo que tiene una topología toroidal. La motivación es que ciertos espacios de parámetros físicos poseen esa topología toroidal y su correspondiente número de Chern tiene un significado físico. Un ejemplo sería la zona de Brillouin de una red de dos dimensiones que representa un material cristalino sólido, la cual tiene una topología toroidal. El número de Chern se define como

$$C = -\frac{1}{2\pi} \int_{ZB} \vec{\Omega}^n(\vec{R}) dk_x dk_y \quad (69)$$

El número de Chern de una banda de un aislante es una invariante topológica en el siguiente sentido. Uno puede imaginar que el hamiltoniano que describe los electrones en una red se encuentra deformado adiabáticamente o continuamente y con brechas de energía que separan la  $n$ -ésima banda de las demás y las cuales se mantiene abiertas. En este caso, la curvatura de Berry varía continuamente y por lo tanto su integral en la zona de Brillouin, es decir el número de Chern, no puede variar ya que su valor está restringido a enteros. Si la deformación del hamiltoniano del cristal es tal que las brechas de bandas se cierran y vuelven a abrir, es decir que la deformación no es adiabática, entonces el número de Chern puede cambiar.

### 2.5.3. Simetría de inversión de tiempo

En el campo de los aislantes topológicos, se busca entender como la presencia o ausencia de ciertas simetrías, ya sea continuas o discretas, afecta la física en los materiales.

Por ejemplo, el número de Chern se define como la conductancia Hall de un sistema que exhibe una simetría continua asociada con la conservación de carga. La simetría discreta más importante para sistemas experimentalmente posibles es la inversión de tiempo. La inversión de tiempo es una transformación que invierte la flecha del tiempo

$$T : t \rightarrow -t \quad (70)$$

La simetría de inversión de tiempo es una propiedad fundamental, ya que los sistemas se comportan diferente dependiendo de si muestran o no esta simetría. Hasta 2005 o 2006, se creía que solo los sistemas sin inversión de tiempo presentaban fenómenos interesantes, por ejemplo el voltaje Hall. En un campo magnético, la trayectoria de las partículas se curva. Si se invirtiera la flecha del tiempo, las partículas no regresarían por el mismo camino debido al rompimiento de la simetría de inversión de tiempo al aplicarse el campo magnético. Gracias a los nuevos aportes a la teoría de bandas, ahora se sabe que los sistemas invariantes bajo inversiones de tiempo también pueden ser interesantes. Aunque esos sistemas no presentan efectos Hall, sí exhiben fenómenos topológicos interesantes como la clasificación topológica no trivial  $Z_2$  [Kane y Mele, 2005a,b]. Se introduce la inversión de tiempo como una simetría  $T$  del hamiltoniano  $H$  de un sistema

$$[H, T] = 0 \quad (71)$$

Lo anterior significa que  $|\psi\rangle$  es un eigenestado de  $H$ , entonces es  $T|\psi\rangle$ . En muchos casos  $T|\psi\rangle = |\psi\rangle$ , pero cosas curiosas pueden pasar si los estados son diferentes.

**Partículas sin espín** El operador de inversión de tiempo solo cambia la flecha de tiempo. Como tal, deja al operador  $\hat{x}$  intacto, en particular conmuta con cualquier simetría espacial. Sin embargo, cambia el signo del operador de momento  $\hat{p}$  porque es proporcional a la velocidad, una derivada en el tiempo de una cantidad invariante bajo inversión de tiempo, es decir la posición

$$T\hat{x}T^{-1} = \hat{x} \quad (72)$$

$$T\hat{p}T^{-1} = -\hat{p} \quad (73)$$

Interesa buscar una representación del operador de inversión de tiempo. Se puede aplicar el operador al conmutador de posición y momento

$$T[\hat{x}, \hat{p}]T^{-1} = T i \hbar T^{-1} = -[\hat{x}, \hat{p}] = -i \hbar \quad (74)$$

Esto conduce a

$$TiT^{-1} = -i \quad (75)$$

Esto deja claro que el operador debe ser proporcional al operador de conjugación compleja. Tales operadores son llamados antiunitarios y a diferencia de los operadores normales, no tienen eigenvalores. Entonces

$$T = UK \quad (76)$$

donde  $U$  es una matriz unitaria y  $K$  es el operador de conjugación compleja.

**Partículas con espín** Si se consideran partículas con un momento angular interno, o espín,  $\hat{S}$ . Esto requiere una acción extra del operador de inversión de tiempo, ya que el momento angular es en sí mismo un momento

$$T\hat{S}T^{-1} = -\hat{S} \quad (77)$$

Esto implica que el espín cambia su dirección bajo la inversión de tiempo. Se puede representar esta acción por medio de una rotación de valor  $\pi$  alrededor de algún eje arbitrario,

aunque por convención se toma el eje  $y$ . El operador debe implementar esta rotación y al mismo tiempo debe ser proporcional al operador de conjugación compleja, ya que su acción en el conmutador posición-momento permanece sin cambios independientemente si la partícula tiene o no espín. El operador es

$$T = e^{-i\pi S_y} K \quad (78)$$

**Teorema de Kramers** Para partículas con espín semientero hay un teorema de suma importancia cuando se trata de sistemas invariantes bajo inversiones de tiempo, se trata del teorema de Kramers [Kramers, 1930]. Para cada nivel de energía en un sistema con un número impar de partículas de espín semientero, hay al menos dos estados degenerados o un par de bandas de energía. Este par de bandas de energía es conocido como par de Kramers y se encuentran relacionadas por medio de la operación de inversión de tiempo acompañada de un factor de fase. Sus cruces son puntos protegidos por la simetría de inversión de tiempo. Si un par de Kramers se encuentra separado de otros pares por medio de brechas finitas, entonces una invariante topológica puede asociarse a este par.

#### 2.5.4. Invariante $Z_2$

En general, para un proceso cíclico de  $H(t + \Delta t) = H(t)$ , se sigue el hecho de que

$$H(t_{1*} = 0) = TH(0)T^{-1} \quad (79)$$

$$H(t_{1*} = \frac{\Delta t}{2}) = TH(\frac{\Delta t}{2})T^{-1} \quad (80)$$

El cambio de la polarización de inversión de tiempo es una invariante de gauge

$$\nu = [P_\theta(\frac{\Delta t}{2}) - P_\theta(0)] \text{mod} 2 \quad (81)$$

Al considerar el mapeo entre el momento invariante de inversión de tiempo  $\Gamma_i$  y el punto invariante de tiempo  $t_{i*}$ ; la invariante topológica puede escribirse como

$$(-1)^\nu = \prod_i \frac{\sqrt{\det(w(\Gamma_i))}}{Pf(w(\Gamma_i))} \quad (82)$$

$Pf$  es un polinomio compuesto con elementos de alguna matriz, conocido como Pfaffiano, que al elevarse al cuadrado es igual al determinante de dicha matriz. Tomando en cuenta lo anterior sabemos que  $\det(w(\Gamma_i)) = [Pf(w(\Gamma_i))]^2$ , entonces el lado derecho de la ecuación anterior es siempre  $+1$  o  $-1$ . Correspondientemente,  $\nu$  es un entero de módulo 2, es decir, 0 o 1. Entonces, la polarización de inversión de tiempo define dos distintos estados de polarización, topológicamente trivial ( $\nu = 0$ ) y no trivial  $\nu = 1$ . Fu y Kane propusieron que el valor de  $\nu$  está relacionado a la presencia o ausencia de estados degenerados de Kramers al final de un sistema finito [Fu y Kane, 2006].

### 2.5.5. Acoplamiento espín-órbita

Los efectos relativistas juegan un papel crucial en las propiedades electrónicas y magnéticas de sistemas con elementos pesados. Estos efectos pueden dividirse en efectos relativistas cinemáticos, efecto relativistas escalares relacionados con los términos masa-velocidad y de Darwin, y la interacción espín-órbita. Resulta que el mecanismo primario fundamental para que emerjan fases aislantes topológicas en ciertos materiales es el acoplamiento espín-órbita [Hasan y Kane, 2010; Qi y Zhang, 2011]. El acoplamiento espín-órbita asegura que exista una brecha de energía y que además sea finita en toda la zona de Brillouin.

### 2.5.6. Inversión de bandas

El indicador de la posibilidad de que la estructura de bandas de un aislante puede alojar una fase topológica no trivial es la inversión de los niveles de energía con respecto a su orden natural alrededor de la brecha de energía en los puntos de alta simetría en la zona de Brillouin. Hay que considerar algunos puntos importantes, en primer lugar la inversión de bandas o la apertura de la brecha de banda debe ser por el acoplamiento espín-órbita. El segundo punto es que "orden natural" se refiere al orden de los niveles atómicos apropiados. Hay orbitales  $s$  y  $p$  en muchos semiconductores donde la energía del nivel  $s$  se encuentra por

encima de la del nivel  $p$ , pero que debido a la interacción espín-órbita el nivel  $s$  experimenta un potencial relativista atractivo lo suficientemente fuerte para moverlo por debajo del nivel  $p$ . La inversión de bandas puede involucrar cualquier par de orbitales ( $s - p, p - p, p - f$ ). Finalmente, la inversión de bandas no puede por sí sola probar la existencia de una fase topológica no trivial ya que se necesita un análisis más profundo para determinar su naturaleza topológica.

El Teluro de mercurio o  $HgTe$  es un semiconductor y un semimetal topológicamente no trivial en el que la banda de conducción y de valencia se tocan en el punto  $\Gamma$ . Las bandas de energía en  $\Gamma$  y cerca del nivel de Fermi se dividen en las bandas  $\Gamma_6, \Gamma_7$  y  $\Gamma_8$ , las cuales poseen una degeneración doble, doble y cuádruple respectivamente. Los estados de las bandas  $\Gamma_7$  y  $\Gamma_8$  tienen una simetría tipo  $p$  mientras que los estados de la banda  $\Gamma_6$  tienen una simetría tipo  $s$ . El orden normal de estas bandas debería ser  $\Gamma_6-\Gamma_8-\Gamma_7$ , sin embargo la secuencia que se observa es  $\Gamma_8-\Gamma_6-\Gamma_7$ , es decir una inversión tipo  $s-p$ . Ya que todos los compuestos topológicamente no triviales son caracterizados por una inversión de bandas similar de los niveles  $\Gamma_8$  y  $\Gamma_6$ , se puede definir una cantidad conocida como fuerza de inversión de bandas o BIS (band inversion strength)

$$\Delta = E_{\Gamma_8} - E_{\Gamma_6} \quad (83)$$

Esta cantidad será positiva para casos topológicamente no triviales y negativa para sistemas topológicamente triviales.

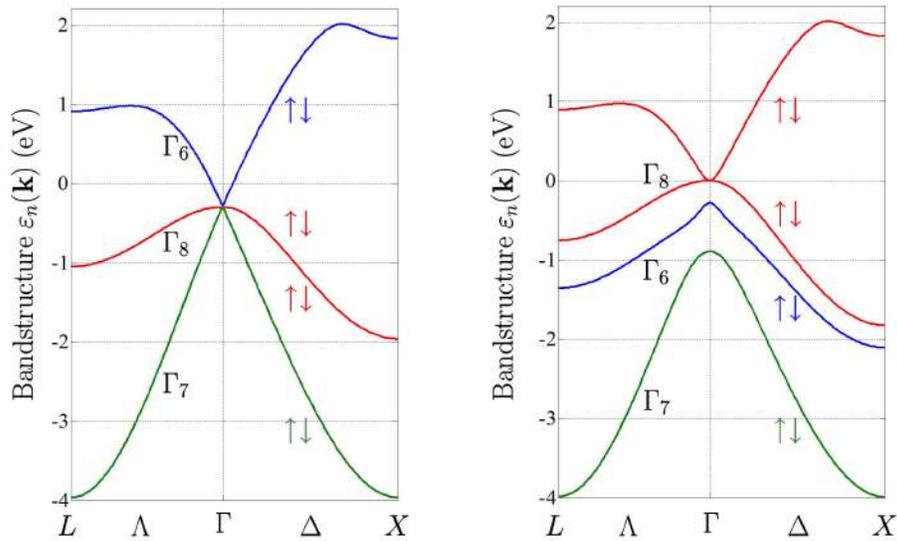


Figura 15: Ejemplo de inversión de bandas. Del lado izquierdo se tiene un sistema topológicamente trivial y del lado derecho un sistema topológicamente no trivial con las bandas invertidas.

## 2.6. Compuestos ternarios Heusler

La historia de una de las clases de materiales más emocionantes, nos referimos a los compuestos Heusler, se remonta al año de 1903 cuando Fritz Heusler descubrió que la aleación de composición  $Cu_2MnAl$  se comportaba como un ferromagneto, a pesar de que ninguno de los elementos que lo componen es magnético por si solo [Heusler, 1903]. Sorprendentemente, las propiedades de muchos compuesto Heusler puede predecirse por medio de simplemente contar el número de electrones de valencia [Felser y cols., 2007]. Por ejemplo, los compuestos Heusler no magnéticos con aproximadamente 27 electrones de valencia son superconductores. Algunos compuestos que se comportan como semiconductores tienen brechas de energía desde 0 hasta 4 eV, dependiendo de la composición química, por lo que han atraído la atención como posibles candidatos para celdas solares y aplicaciones termoeléctricas. Por otro lado, también se ha encontrado que algunos compuestos presentan multifuncionalidad, es decir la combinación de dos o más funcionalidades, como la superconductividad y estados de superficie topológicamente no triviales encontrados en los aislantes topológicos; o

diversos comportamientos magnéticos como el magneto-óptico, magnetocalórico, magneto-estructural o magneto-eléctrico (magnetoresistencia).

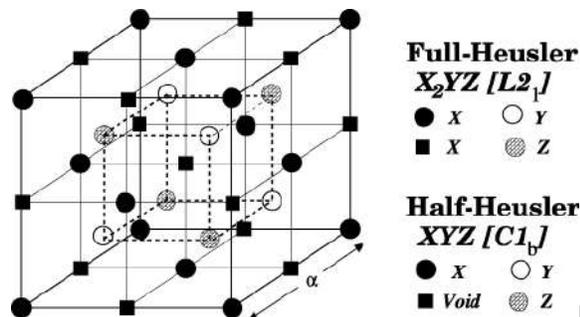


Figura 16: Estructura cristalina de los compuestos Heusler y la posición de cada elemento dentro cada estructura [Galanakis y cols., 2006].

### 2.6.1. Compuestos Heusler completos

En el pasado, los compuestos Heusler eran conocidos como aleaciones intermetálicas, aunque esta descripción es más apropiada debido a sus características orden atómico. Los compuestos Heusler ternarios completos tienen una estequiometría 2 : 1 : 1 la fórmula general  $X_2YZ$ , donde  $X$  y  $Y$  son metales de transición y  $Z$  es un elemento de grupo principal. Sin embargo, en algunos casos  $Y$  es reemplazado por una tierra rara o un metal alcalinotérreo. Casi siempre el metal que se presenta dos veces, es decir  $X$ , va al principio de la fórmula y  $Z$  al final. Hay algunas excepciones cuando uno de los elementos es muy electropositivo y por ello se coloca al inicio de la fórmula, según las reglas de nomenclatura. Estos compuestos cristalizan en el grupo espacial cúbico  $Fm\bar{3}m$  (grupo espacial número 225). Los átomos  $X$  ocupan la posición de Wyckoff  $8c (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ , los átomos  $Y$  y  $Z$  se encuentran en las posiciones  $4a (0, 0, 0)$  y  $4b (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  respectivamente. Esta estructura consiste de cuatro subredes FCC que se interpenetran.

### 2.6.2. Compuestos semi-Heusler

En general, los materiales semi-Heusler  $XYZ$  pueden entenderse como compuestos que consisten de una parte iónica y una covalente. Los átomos  $X$  y  $Y$  tienen un carácter

catiónico distinto mientras que el átomo  $Z$  puede ser visto como la contraparte aniónica. El tipo de átomo que corresponde a cada elemento de la fórmula es el mismo que para los compuestos completos con la única diferencia que ahora solo hay un átomo  $X$  y tienen una estequiometría  $1 : 1 : 1$ . La nomenclatura para estos compuestos semi-Heusler varía, algunos ordenan los elementos alfabéticamente, otros de forma aleatoria, pero la mayoría de las veces se ordenan por su electronegatividad, de menor a mayor. Estos compuestos cristalizan en una estructura cúbica no centrosimétrica  $F\bar{4}3m$  (grupo espacial número 216). Los átomos  $X$  ocupan la posición de Wyckoff  $84a$   $(0, 0, 0)$ , los átomos  $Y$  y  $Z$  se encuentran en las posiciones  $4b$   $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  y  $4c$   $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  respectivamente. Esta estructura consiste de tres subredes FCC que se interpenetran.

### 2.6.3. Compuestos semi-Heusler como aislantes topológicos

Las invariantes topológicas son manifestaciones de la curvatura o geometría general del sistema volumétrico y por ello dos sistemas diferentes con una propiedad volumétrica similar son topológicamente equivalentes [Hasan y Kane, 2010]. Ligeros cambios en el hamiltoniano, los cuales no inducen una inversión de bandas en cualquier lugar de la zona de Brillouin, no cambiarán el valor de la invariante  $Z_2$ . Ejemplos de estos cambios o deformaciones puede ser cambios en la estructura cristalina por medio de deformación, cambios en las cargas nucleares de los átomos mientras se mantenga la neutralidad de la carga o cambios en la intensidad del acoplamiento espín-órbita.

Los argumentos de continuidad adiabática son una poderosa herramienta para conectar diferentes familias topológicas y son usadas extensivamente para predecir nuevos materiales, especialmente sistemas sin simetría de inversión, partiendo de un aislante topológico conocido [Al-Sawai y cols., 2010]. Por ejemplo, es posible considerar al ya conocido aislante topológico  $HgTe$  como un compuesto semi-Heusler con vacancia en la posición del átomo  $X$ . Ahora, si se insertan átomos de  $Kr$  para llenar esos vacíos se obtiene el hipotético compuesto semi-Heusler  $KrHgTe$ , donde este átomo de gas inerte no modifica de forma drástica la energía del hamiltoniano. Este compuesto ternario artificial puede ser transformado en un

semi-Heusler como el  $YPtSb$  cambiando la carga nuclear  $Z$ . La transformación adiabática puede llevarse a cabo al definir la carga nuclear de cada átomo como  $Z_X = 36 + 2x + y$ ,  $Z_Y = 80 - 2x$  y  $Z_Z = 52 - y$ , de tal forma que el punto de partida con  $x = 0$  y  $y = 0$  corresponde a  $KrHgTe$  y el punto final con  $x = 1$  y  $y = 1$  corresponde a  $YPtSb$ . Esta elección de variables garantiza que la carga total sea neutra a través del proceso de transformación. Entonces, la estructura de bandas puede ser transformada de forma continua sin producir ninguna transición de fase entre los dos compuestos. Esto significa que  $HgTe$  y  $YPtSb$  son topológicamente equivalentes [Lin y cols., 2010].

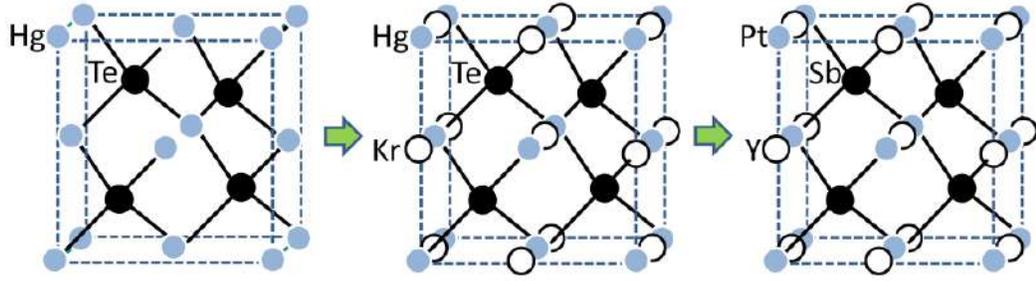


Figura 17: Ejemplo de la transformación adiabática para pasar del  $HgTe$  al compuesto semi-Heusler  $YPtSb$ , agregando átomos de  $Kr$  en la vacancias o posiciones del elemento  $X$  [Ban-sil y cols., 2016].

o

## 2.7. Propiedades físicas de un aislante topológico

### 2.7.1. Ausencia de retrodispersión

Un par de estados de Kramers  $|k, \uparrow\rangle$  y  $|-k, \downarrow\rangle$  están relacionados por la transformación de inversión de tiempo  $|-k, \downarrow\rangle = T|k, \uparrow\rangle$ . Ya que el operador  $T$  es antiunitario, se tiene que

$$\begin{aligned} \langle -k, \downarrow | U | k, \uparrow \rangle &= - \langle -k, \downarrow | T U T | k, \uparrow \rangle \\ &= - \langle k, \uparrow | U | -k, \downarrow \rangle^* = - \langle -k, \downarrow | U | k, \uparrow \rangle \end{aligned} \quad (84)$$

donde  $U$  es un operador invariante bajo inversión de tiempo. Entonces bajo un potencial de una impuridad no magnética  $V$ , se tiene que  $\langle -k, \downarrow | V | k, \uparrow \rangle = 0$ . Un hecho simple implicado por la naturaleza de estos estados de borde es que las impurezas no pueden dispersar una partícula que las ocupa.

### 2.7.2. Antilocalización débil

La antilocalización débil es una propiedad característica en experimentos de transporte que demuestra la presencia de fermiones de Dirac en aislantes topológicos. Aparece como la magnetoconductividad negativa de campo bajo, es decir el cambio de conductividad negativa en función del campo magnético aplicado [Checkelsky y cols., 2009]. Los experimentos de transporte realizados hasta ahora tienen una baja movilidad y caminos libres promedios cortos, entonces la difusión domina el transporte electrónico. Como muchos semiconductores, la longitud de coherencia de fase en un aislante topológico puede ir desde los varios cientos de nanómetros hasta un micrómetro a bajas temperaturas. Cuando una muestra tiene un tamaño comparable a la longitud de coherencia de fase, la interferencia cuántica se vuelve una corrección importante al transporte de difusión. En materiales sin acoplamiento espín-órbita, ocurre una interferencia cuántica constructiva que mejora la retrodispersión entre dos caminos de dispersión invertidos en el tiempo y disminuye la conductividad. La disminución de la conductividad conduce a la localización débil. Si se aplica un campo magnético se puede destruir la interferencia, disminuir la retrodispersión y con ello aumentar la conductividad. Por otro lado la dispersión debida al acoplamiento espín-órbita puede producir una interferencia destructiva y por ello se reduce la retrodispersión, la conductividad aumenta y se tiene una antilocalización débil.

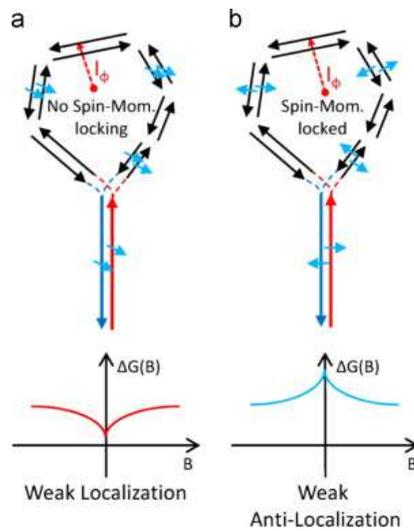


Figura 18: Interferencia cuántica de fase. (a) Interferencia constructiva en donde el electrón sufre una retrodispersión y con ello se tiene una localización débil. (b) Interferencia destructiva en donde el electrón estrictamente hablando si sufre una retrodispersión pero experimenta un cambio en su espín debido a la interacción espín-órbita y por ello es como si no sufriera una retrodispersión, aparece una antilocalización débil [Brahlek y cols., 2015].

### 2.7.3. Oscilación Shubnikov-de Haas

Las primeras mediciones de transporte en plano revelan la dominancia de la conductividad del módulo volumétrico en tres dimensiones [Taskin y Ando, 2009]. Una forma de determinar la dimensión de los portadores y distinguir los estados de superficie de dos dimensiones de los estados del módulo volumétrico de tres dimensiones es por medio de la oscilación Shubnikov-de Haas. En la presencia de una fuerte campo magnético perpendicular, un gas de electrones se divide en niveles de Landau discretos; la separación de estos niveles incrementa si el campo magnético también lo hace. Cuando el campo incrementa, los niveles de Landau pasan a través de la superficie de Fermi uno por uno. Cuando el nivel de Fermi está alineado con un nivel de Landau, la resistividad decrece y si no están alineados entonces incrementa. Como resultado se tiene una resistividad oscilante conocida como oscilación Shubnikov-de Haas. Debido a que esta oscilación solo responde a un campo perpendicular, no puede existir en un gas de electrones de dos dimensiones pero si en uno de tres, sin importar

la dirección en que se aplique el campo.

### **3. Problema, hipótesis, objetivos y justificación**

#### **3.1. Descripción del problema**

En estudios recientes se ha mostrado que algunas aleaciones Semi-Heusler pueden presentar una topología no trivial comparándose con algunos sistemas bien conocidos como el *HgTe* [Lin y cols., 2010]. Una de las maneras de estudiar y determinar las propiedades topológicas de estos sistemas es por medio de la Teoría del Funcional de la Densidad ó DFT por sus siglas en inglés [Kohn y Sham, 1965]. Sin embargo, la fase topológica puede verse afectada por el tipo de aproximación y/o funcional usado para las técnicas de DFT, siendo frecuentemente usados los funcionales tipo GGA y LDA, los cuales tienden a subestimar o sobrestimar valores. Debido a esto, algunos sistemas como *ScAuPb*, *ScPtBi*, *LuPtSb*, *LaPtSb* y *LaPtBi* [Al-Sawai y cols., 2010]; los cuales al tener valores de fuerza de inversión de banda cercanos al cero, son bastante susceptibles al tipo de funcional empleado y por ello pueden presentar cálculos erróneos de sus propiedades.

#### **3.2. Justificación**

Uno de los principales objetivos de la ciencia y la ingeniería es crear dispositivos cada vez más eficientes y de bajo costo, para que su producción sea más barata y estos sean más accesibles al público. Un sistema de aislante topológico tiene una movilidad electrónica de superficie bastante alta, que puede ser utilizada para diferentes fines. Los aislantes topológicos son materiales que pueden ofrecer soluciones a problemas de física de frontera y a problemas tecnológicos de actualidad como la producción de transistores sin disipación, así como ofrecer interesante información para desarrollar nuevas tecnologías, como la basada en espintrónica. Es relevante pues, constatar las propiedades de los compuestos Semi-Heusler para sistemas de aislantes topológicos y contribuir a la multifuncionalidad de estas aleaciones, así como es importante realizar una comparación con funcionales que pueden arrojar

resultados más confiables y precisos. De igual forma, este análisis se ve beneficiado por el uso de códigos y clusters computacionales que permiten un estudio más detallado y preciso de los materiales, reduciendo el consumo de recursos importantes y disminuyendo el tiempo que toma analizar cada sistema.

### 3.3. Hipótesis

Es posible encontrar una fase topológica en los sistemas Semi-Heusler: *ScAuPb*, *ScPtBi*, *LuPtSb*, *LaPtSb* y *LaPtBi*; por medio del análisis de sus propiedades electrónicas y vibracionales usando técnicas de primeros principios, haciendo una comparativa empleando funcionales tipo meta-GGA.

### 3.4. Objetivos

Realizar un estudio de caracterización de propiedades electrónicas y vibracionales para aleaciones Semi-Heusler usando la técnica de primeros principios de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) y cálculos auto-consistentes y no auto-consistentes con funcionales meta-GGA para determinar la fase topológica de estos sistemas.

### 3.5. Objetivos específicos

- Optimizar por medio de convergencia la energía de corte para determinar el número de ondas planas a usar en la base de la función de onda y puntos k de la zona de Brillouin para definir el tamaño de la malla en el espacio recíproco en donde se realizarán los cálculos posteriores.
- Optimizar el parámetro de red realizando un cálculo auto-consistente y haciendo un ajuste con una ecuación de estado que minimiza la energía respecto al volumen. Este parámetro se emplea para cálculos posteriores.

- Obtener la estructura de bandas con un cálculo no auto-consistente incluyendo el acoplamiento espín-orbita para analizar la existencia de fases topológicas.
- Determinar la densidad de estados electrónicos con un cálculo no auto-consistente para corroborar las propiedades electrónicas.
- Calcular la densidad de fonones y su relación de dispersión con un cálculo auto-consistente para estudiar la estabilidad del sistema.

## 4. Metodología

Para realizar los cálculos estructurales, electrónicos y vibracionales que se presentan en este trabajo se emplearon el paquete de simulación AB-initio de Vienna ó VASP [Kresse y Hafner, 1993, 1994; Kresse y Furthmüller, 1996; Kresse y Furthmüller, 1996], basado en la Teoría del Funcional de la Densidad y el paquete libre para cálculo de fonones a niveles harmónicos y cuasi-harmónicos Phonopy [Togo y Tanaka, 2015].

En este trabajo, se realizó una optimización para los puntos  $k$  (tamaño de la zona de Brillouin donde se realizarán los cálculos) y la energía de corte (energía límite que permite truncar la base de ondas planas), obteniendo una malla de  $6 \times 6 \times 6$  y una energía de 300 eV. Estos valores se emplearon para cada sistema y para todos los cálculos posteriores. Para determinar el parámetro de red, se emplea la ecuación de estado de Murnaghan, una ecuación de estado que determina el mínimo del parámetro de red en función de la energía del estado base [Murnaghan, 1944].

### 4.1. Cálculo autoconsistente

Las ecuaciones de Kohn-Sham son un conjunto de ecuaciones de Schrödinger para partículas independientes que deben ser resueltas bajo la condición de que el potencial efectivo  $V_s(\vec{r})$  y la densidad electrónica  $n(\vec{r})$  son consistentes. Debido a esto, se comienza con una

densidad de prueba  $n^{(1)}(\vec{r})$  y con lo cual se puede determinar el potencial efectivo del hamiltoniano, considerando que ya se tiene también la forma de la contribución de correlación e intercambio

$$v_s^{(1)}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{n^{(1)}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}^{(1)}(\vec{r}) \quad (85)$$

Con este potencial de prueba se pueden resolver las ecuaciones de Kohn-Sham y obtener las eigenfunciones y eigenvalores de energía, sin embargo, estos resultados serán poco confiables debido que partimos de una densidad de prueba burda. Gracias a las observaciones de Hohenberg y Kohn, se puede obtener a partir de esas eigenfunciones una nueva densidad electrónica incluso mejor que la anterior

$$n^{(2)}(\vec{r}) = \sum_j^N f_j |\psi_j(r)|^2 \quad (86)$$

De la misma forma, se puede construir un nuevo y mejorado potencial  $v_s^{(2)}(\vec{r})$ . Aquí nos podemos dar cuenta de que este proceso es iterativo de tal manera que

$$v^{(i)} \rightarrow n^{(i)} \rightarrow v^{(i+1)} \rightarrow n^{(i+1)} \rightarrow \dots \quad (87)$$

Este proceso finalizará cuando la diferencia entre los potenciales o la energía total del sistema sea menor al criterio que nosotros hallamos definido previamente. En el siguiente diagrama de flujo se muestra este proceso.

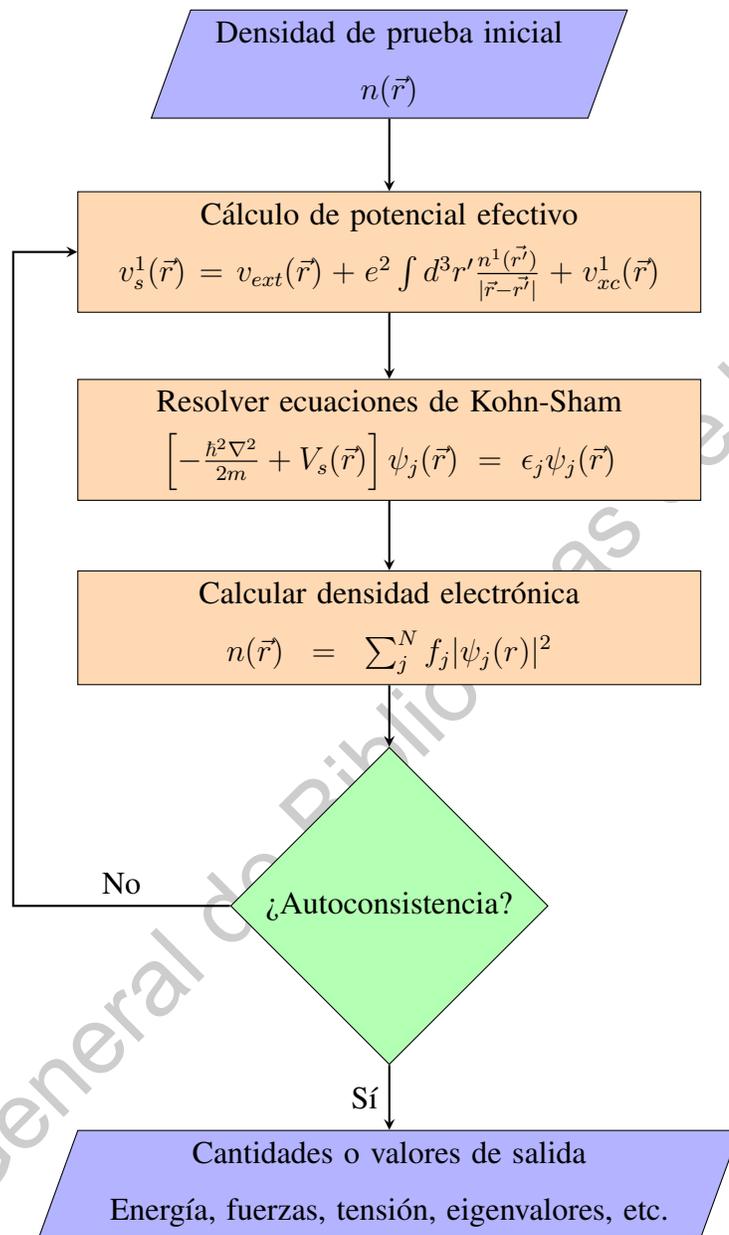


Figura 19: Diagrama de flujo que muestra el proceso del cálculo autoconsistente para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham.

## 4.2. Energía de corte

En el formalismo de Kohn-Sham, las funciones de onda empleadas en las ecuaciones son una suma de ondas planas y que además son periódicas, de acuerdo al teorema de

Bloch [Bloch, 1928].

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (88)$$

Donde  $\vec{G}$  son los vectores recíprocos de la red. Sin embargo, esto significa que se necesitan una cantidad infinita de funciones ya que existen una cantidad infinita de vectores  $\vec{G}$ . Sin embargo en el cálculo computacional debemos establecer una selección de ondas planas. Los coeficientes  $C_{\vec{G}}$  son más importantes para ondas planas con energías cinéticas bajas  $E = \frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2$ , que para energías cinéticas altas ya que los coeficientes se vuelven más pequeños [Sholl y Steckel, 2009]. Así se establece una energía de corte (cut-off energy) obteniendo una base de ondas planas finitas:

$$E = \frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2 \quad (89)$$

$$E_{cut} = \frac{1}{2}G_{cut}^2 \quad (90)$$

Esto quiere decir que en el espacio recíproco solo tomamos los vectores que quedan dentro de una esfera de radio  $\sqrt{2E}$ . La suma infinita se reduce a un número finito de términos

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{|\vec{k}+\vec{G}| \leq G_{cut}} C_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (91)$$

### 4.3. Puntos K en la Zona de Brillouin

Algunas propiedades importantes como la densidad electrónica, energía total, constante dieléctrica, susceptibilidad, etc., se determinan por medio de una integral del tipo

$$F = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\vec{k} f(\vec{k}) \quad (92)$$

Cuando se quiere calcular la densidad electrónica, es necesario un gran número de vectores  $\vec{k}$ , lo cual es un problema costoso de realizar. Este cálculo se puede aproximar de

manera suficientemente correcta realizándolo en unos pocos puntos especiales distribuidos en la Zona de Brillouin, que pueden calcularse utilizando la teoría de grupos, con lo que necesitamos otro parámetro de corte a seleccionar convenientemente denominado el número de k-points.

El metodo general propuesto por Monkhorst y Pack [Monkhorst y Pack, 1976], es hoy en día el más empleado debido a que permite crear un conjunto de puntos uniforme determinado por una fórmula bastante simple y que sirve para cualquier cristal

$$\vec{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_i^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \vec{G}_i \quad (93)$$

en este caso para tres dimensiones formando una malla y donde  $\vec{G}_i$  son los vectores primitivos de la red recíproca.

#### 4.4. Estructura electrónica

Los eigenestados de cualquier ecuación de Schrödinger independiente para una partícula en la cual los electrones se mueven en un potencial efectivo  $V_{eff}(\vec{r})$ , tal como las ecuaciones de Kohn-Sham, satisfacen la ecuación

$$\hat{H}_{eff}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (94)$$

En un sólido es conveniente requerir que los estados esten normalizados y obedezcan condiciones de frontera periódicas en un volumen grande  $\Omega$  que se extiende hasta el infinito. Por lo anterior, se puede expandir la eigenfunción usando una serie de Fourier

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} C_{i,\vec{q}} \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \equiv \sum_{\vec{q}} C_{i,\vec{q}} \times |\vec{q}\rangle \quad (95)$$

donde  $C_{i,\vec{q}}$  son los coeficientes de expansión de la función de onda en la base de ondas planas ortonormales  $|\vec{q}\rangle$  que satisfacen

$$\langle \vec{q}' | \vec{q} \rangle \equiv \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{r} e^{-i\vec{q}' \cdot \vec{r}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} = \delta_{\vec{q}, \vec{q}'} \quad (96)$$

Ahora, reemplazando las eigenfunciones por series de Fourier en la ecuación de Schrödinger y después multiplicando por  $\langle \vec{q}' |$  e integrando

$$\sum_{\vec{q}} \langle \vec{q}' | \hat{H}_{eff} | \vec{q} \rangle C_{i, \vec{q}} = \epsilon_i \sum_{\vec{q}} \langle \vec{q}' | \vec{q} \rangle C_{i, \vec{q}} = \epsilon_i C_{i, \vec{q}'} \quad (97)$$

El elemento matricial para el operador de energía cinética y los componentes de Fourier para el potencial efectivo son

$$\langle \vec{q}' | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \vec{q} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e} |q|^2 \delta_{\vec{q}, \vec{q}'} \rightarrow \frac{1}{2} |q|^2 \delta_{\vec{q}, \vec{q}'} \quad (98)$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = \sum_m V_{eff}(\vec{G}_m) e^{i\vec{G}_m \cdot \vec{r}} \quad (99)$$

donde  $\vec{G}_m$  son los vectores de la red recíproca, entonces en el caso continuo

$$V_{eff}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} V_{eff}(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (100)$$

considerando a  $\Omega_{cell}$  como el volumen de la celda primitiva. Entonces, los elementos matriciales del potencial son

$$\langle \vec{q}' | V_{eff} | \vec{q} \rangle = \sum_m V_{eff}(\vec{G}_m) \delta_{\vec{q}' - \vec{q}, \vec{G}_m} \quad (101)$$

Estos elementos son diferentes de cero solo si  $\vec{q}$  y  $\vec{q}'$  tienen una diferencia igual al vector recíproco de la red  $\vec{G}_m$ . Finalmente, si se define  $\vec{q} = \vec{k} + \vec{G}_m$  y  $\vec{q}' = \vec{k} + \vec{G}_{m'}$ , los cuales difieren por un vector de la red recíproca  $\vec{G}_{m''} = \vec{G}_m - \vec{G}_{m'}$ , entonces la ecuación de Schrödinger para cualquier  $\vec{k}$  puede ser escrita como la ecuación matricial

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(\vec{k}) C_{i,m'}(\vec{k}) = \epsilon_i(\vec{k}) C_{i,m}(\vec{k}) \quad (102)$$

donde

$$H_{m,m'}(\vec{k}) = \langle \vec{k} + \vec{G}_m | \hat{H}_{eff} | \vec{k} + \vec{G}_{m'} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{eff}(\vec{G}_m - \vec{G}_{m'}) \quad (103)$$

Las dos últimas ecuaciones son las ecuaciones de Schrödinger base para un cristal periódico, que conducen a las propiedades de las bandas electrónicas [Martin, 2004].

#### 4.5. Vibraciones de la red

Una de las fortalezas de los cálculos con DFT y ondas planas es que se aplican de forma natural a materiales extendidos espacialmente tales como sólidos volumétricos. Los estados vibracionales que caracterizan los materiales volumétricos son llamados fonones. Así como los modos normales de sistemas localizados, los fonones pueden ser considerados soluciones especiales a la descripción clásica de un conjunto de átomos vibrando que pueden ser usados en combinaciones lineales con otros fonones para describir las vibraciones resultantes de cualquier posible estado inicial de átomos. A diferencia de los modos normales en las moléculas, los fonones están espacialmente deslocalizados e involucran vibraciones simultáneas en una colección infinita de átomos con una periodicidad espacial bien definida. Mientras que los modos normales de las moléculas se definen por un conjunto discreto de vibraciones, los fonones de un material se definen por un espectro continuo de fonones con un rango continuo de frecuencias. Una cantidad central de interés cuando se describen los fonones es el número de fonones en una frecuencia vibracional específica, es decir, la densidad de estados vibracionales.

Usando cálculos DFT para predecir la densidad de estados vibracionales es conceptualmente similar al proceso de encontrar modos normales localizados. En estos cálculos,

pequeños desplazamientos de átomos en torno a sus posiciones de equilibrio son usados para definir aproximaciones de diferencias finitas a la matriz Hessiana para el sistema de interés.

## 5. Discusión y resultados

### 5.1. Sin acoplamiento espín-orbita

En esta sección se muestran todos los resultados obtenidos para los sistemas *HgTe*, *ScAuPb*, *ScPtBi*, *LuPtSb*, *LaPtSb* y *LaPtBi*, sin incluir las contribuciones del acoplamiento espín-orbita o SOC (spin-orbit coupling) dentro del formalismo de DFT.

Para realizar los cálculos computacionales para estudiar las propiedades estructurales, la estructura electrónica y las relaciones de dispersión de los modos de vibración se hace uso del paquete AB-initio de Vienna ó VASP [Kresse y Hafner, 1993, 1994; Kresse y Furthmüller, 1996; Kresse y Furthmüller, 1996], basado en la Teoría del Funcional de la Densidad y el paquete libre para cálculo de fonones a niveles armónicos y cuasi-armónicos Phonopy [Togo y Tanaka, 2015].

Previamente, se realizó una optimización para los puntos k (tamaño de la zona de Brillouin donde se realizarán los cálculos) y la energía de corte (energía límite que permite truncar la base de ondas planas), obteniendo una malla de  $6 \times 6 \times 6$  y una energía de 300 eV. Estos valores se emplearon para cada sistema y para todos los cálculos posteriores. Para determinar el parámetro de red, se emplea la ecuación de estado de Murnaghan, una ecuación de estado termodinámica que determina el mínimo valor del parámetro de red en función de la energía del estado base [Murnaghan, 1944].

### 5.1.1. Ajuste de parámetro de red

Los ajustes realizados para cada sistema, como se muestra en la figura 20, se llevaron a cabo empleando solo tres pseudopotenciales: PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [Perdew y cols., 1996], MS0 (made simple 0) [Sun y cols., 2012] y SCAN (funcional de densidad semilocal fuertemente restringida y adecuadamente normada) [Sun y cols., 2015]; dejando de fuera a MBJ (Becke-Johnson modificado) ya que este no posee una contribución de energía de correlación e intercambio y por ello no se pueden realizar cálculos autoconsistentes y en consecuencia no se puede optimizar la energía ni los parámetros de red de los sistemas [Tran y Blaha, 2009]. El pseudopotencial MBJ solo permite cálculos de estructura electrónica tomando los parámetros de red de cálculos autoconsistentes realizados con algún otro pseudopotencial, Tran y Blaha recomiendan emplear GGA o LDA.

Compuesto	Parámetro de red (Å)				Módulo de Bulk (GPa)			
	PBE	MS0	SCAN	Referencia	PBE	MS0	SCAN	Referencia
HgTe	6.65	6.49	6.49	6.46 <sup>a</sup>	34.20	44.07	41.28	42.30 <sup>c</sup>
LaPtBi	6.97	6.87	6.89	6.83 <sup>b</sup>	78.79	88.12	90.56	79.60 <sup>d</sup>
LaPtSb	6.86	6.77	6.77	6.88 <sup>*</sup>	85.62	95.87	95.65	-
LuPtSb	6.54	6.45	6.43	6.46 <sup>b</sup>	103.34	129.30	133.08	123.81 <sup>e</sup> ; 104.13 <sup>f</sup>
ScAuPb	6.61	6.52	6.50	6.64 <sup>*</sup>	78.14	94.87	95.66	78.64 <sup>g</sup>
ScPtBi	6.52	6.43	6.42	6.56 <sup>*</sup>	99.51	115.49	121.40	-

\* Estos sistemas no se encuentran en la naturaleza. El parámetro fue determinado con una estructura FCC y un cálculo con DFT-GGA [Al-Sawai y cols., 2010].

<sup>a</sup> Ref. [Kruse, 1981].

<sup>b</sup> Ref. [K. A. Gschneidner y Pecharsky, 2007].

<sup>c</sup> Ref. [Werner y cols., 1983].

<sup>d</sup> Ref. [Shrivastava y Sanyal, 2018].

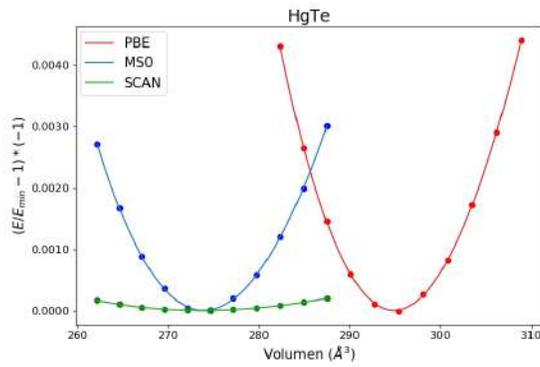
<sup>e</sup> Aproximación LDA [Narimani y Nourbakhsh, 2017].

<sup>f</sup> Aproximación GGA [Narimani y Nourbakhsh, 2017].

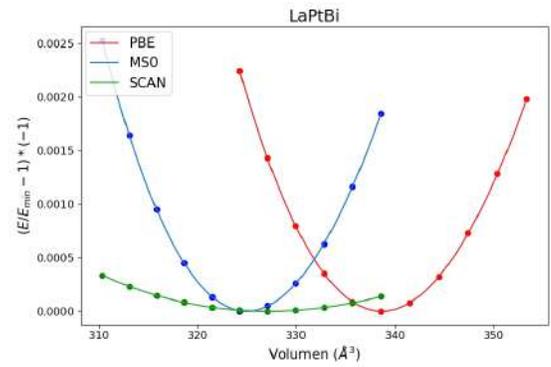
<sup>g</sup> Ref. [Enamullah y cols., 2020].

- No se encontró ninguna referencia.

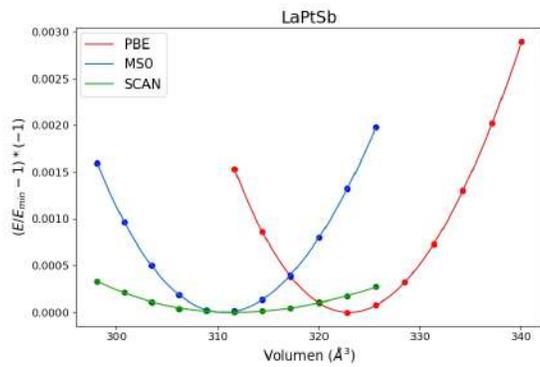
Cuadro 1: Parámetro de red óptimo y módulo de Bulk. Valores determinados por medio de un ajuste con mínimos cuadrados a la ecuación de estado de Murnaghan.



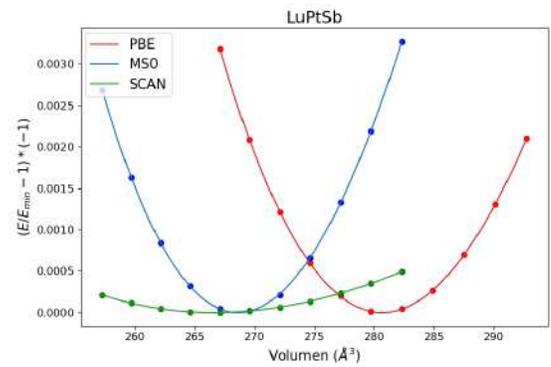
(a) HgTe



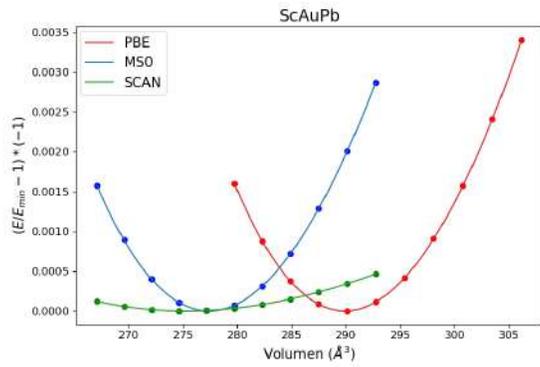
(b) LaPtBi



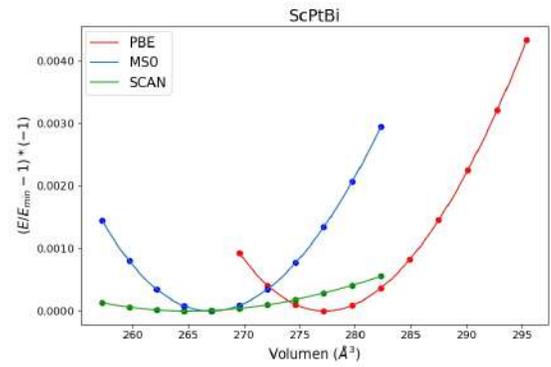
(c) LaPtSb



(d) LuPtSb



(e) ScAuPb



(f) ScPtBi

Figura 20: Ajustes de parámetro de red para los funcionales PBE, MS0 y SCAN, empleando la ecuación de estado de Murnaghan. Los valores de la energía fueron normalizados.

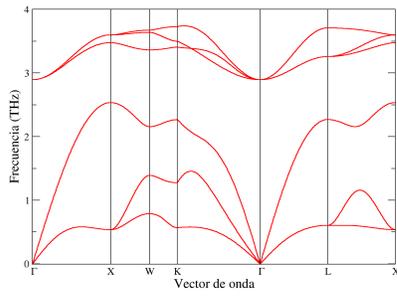
Los resultados del cuadro 1 muestran como en general los pseudopotenciales tipo

meta-GGA permiten un parámetro de red más aproximado a los reportados en la literatura mientras que PBE al pertenecer a la aproximación GGA tiende a sobre-estimar los valores, algo que ya se ha visto que ocurre para los aislantes topológicos [Lin y cols., 2010; Chadov y cols., 2010]. Se encuentran algunas excepciones para el *LaPtSb*, *ScAuPb* y *ScPtBi*; pero esto es debido a que estos sistemas no se encuentran de forma natural en una estructura FCC y por ello los valores de referencia son pertenecientes a cálculos con primeros principios para esa estructura y empleando funcionales tipo GGA. Los parámetros obtenidos fueron empleados para cálculos posteriores que se muestran más adelante.

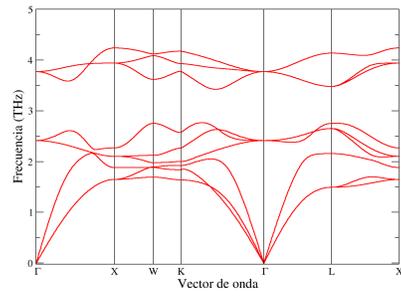
### 5.1.2. Dispersión de fonones

En seguida se presentan las relaciones de dispersión de los fonones, cuya aportación nos permite determinar la estabilidad mecánica de la estructura que poseen los sistemas, lo cual es importante considerando que algunos de los sistemas como *LaPtSb*, *ScAuPb* y *ScPtBi* no poseen estructuras cúbicas de forma natural o incluso no se han demostrado experimentalmente, además que permiten determinar algunas propiedades como la conductividad térmica y propiedades termoeléctricas. El tratamiento de sistemas no periódicos cuya simetría traslacional ha sido interrumpida por algún defecto en el cristal (átomo intersticial, vacancia, dislocación)[Leslie y Gillan, 1985], vacío (moléculas, cúmulos atómicos o clusters, sistemas láminares)[Rappe y cols., 1992], interfaces, materia suave, etc., puede ser reformulado usando el concepto de supercelda [Payne y cols., 1992; Allen y cols., 1989]. En principio, un sólido podría ser aproximado por medio de un cúmulo grande, ya que la mecánica cuántica de los átomos más cercanos al centro se aproxima a los del sólido o volumen. Sin embargo, el tamaño del cúmulo requerido para aproximar un sólido es grande debido a la dominancia de la superficie sobre los átomos del volumen en pequeños y medianos cúmulos. Por lo anterior, la mejor solución general es usar un número limitado de repeticiones de la celda primitiva combinada con condiciones de frontera periódicas, es decir una supercelda. Para estos cálculos se recurrió al método de supercelda empleado en Phonopy, utilizando superceldas de  $2 \times 2 \times 2$  para todos los sistemas analizados.

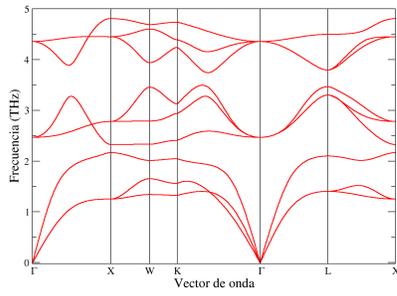
En la figura 21, donde solo se muestran resultados con el funcional PBE debido a que el resto tuvo problemas de convergencia o arrojó frecuencias negativas o modos imaginarios, es posible observar la estabilidad estructural que poseen estos sistemas semi-Heusler y el *HgTe*, ya que las ramas acústicas convergen a cero en el punto gamma y no se presentan frecuencias negativas. En la celda primitiva se observa que hay 9 ramas o modos de vibración en total, de las cuales 3 son ramas acústica y 6 (3 para el caso del *HgTe*) son ramas ópticas. Se presenta un doble degeneración en todos los sistemas para los modos acústico en la ruta  $\Gamma - L$ , esta degeneración aumenta para el resto de las rutas. Vemos que no hay cruces de ramas y se tiene una brecha en las ramas ópticas, lo que significa que solo se tienen efectos armónicos. Sin embargo en el *LaPtBi* y *LuPtSb* las ramas acústicas y ópticas se tocan, lo cual podría inducir dispersiones fonón-fonón y conduciría a bajas conductividades térmicas de red [Enamullah y cols., 2020]. Por lo anterior, podría esperarse que los sistemas *LaPtBi* y *LuPtSb* posean bajas conductividades térmicas, un hecho analizado por Guang-qian Ding [Ding y cols., 2016], comparados con el resto de sistemas semi-Heusler mientras que el *HgTe* tendría el valor más alto. Se ha observado en algunos trabajos como también se pueden presentar fases topológicas en las relaciones de dispersión para los fonones, sin embargo esto no se presenta ni se analiza en el trabajo que aquí se muestra.



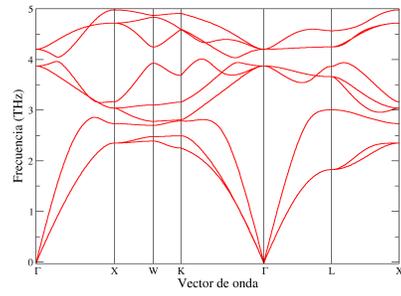
(a) HgTe



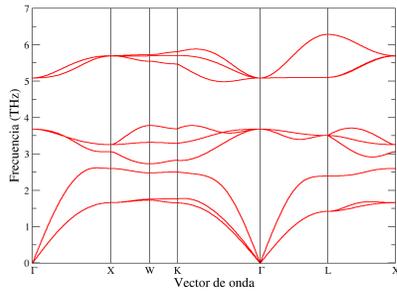
(b) LaPtBi



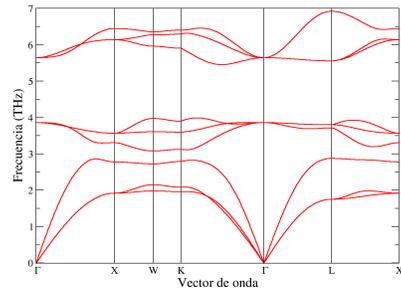
(c) LaPtSb



(d) LuPtSb



(e) ScAuPb



(f) ScPtBi

Figura 21: Dispersión de fonones con el funcional PBE. La ruta de puntos de alta simetría fue  $\Gamma - X - W - K - \Gamma - L - X$ . Se observan 3 ramas acústicas y  $3(N - 1)$  ramas ópticas, donde  $N$  es el número de átomos del sistema.

### 5.1.3. Estructura de bandas

En la figura 22, se muestran las relaciones de dispersión para la energía, enfocándonos en el punto de alta simetría Gamma, donde puede ocurrir la inversión de bandas para un aislante topológico. Para este cálculo se empleó el parámetro de red determinado en la sección anterior. Hay que hacer notar que para el funcional MBJ se tomó el parámetro perteneciente al cálculo con PBE, debido a la incapacidad de realizar cálculos autoconsistentes por parte de MBJ como se mencionó anteriormente.

Compuesto	Brecha de banda $E_g$ (eV)					Fuerza de inversión de banda $\Delta$ (eV)				
	PBE	MBJ	MS0	SCAN	Ref.	PBE	MBJ	MS0	SCAN	Ref.
HgTe	0	+	0	0	0 <sup>a</sup>	0.93	2.13	1.20	1.00	0.41 <sup>a</sup> , 1.04 <sup>f</sup> , 0.302 <sup>g</sup>
LaPtBi	0	-	0	0	0 <sup>a</sup>	0.89	-	0.09	0.90	0.65 <sup>a</sup> , 0.86 <sup>f</sup>
LaPtSb	0.04	-	0.69	0.04	0.23 <sup>b</sup>	-0.04	-	-0.69	-0.04	-0.03 <sup>a</sup> , 0.24 <sup>f</sup>
LuPtSb	0	1.41*	0.14*	0	+ <sup>c</sup>	0.33	-1.75	-0.34	0.12	-0.01 <sup>a</sup> , 0.23 <sup>f</sup>
ScAuPb	0.08*	0	+	0.25*	0.06* <sup>d</sup> , 0.23* <sup>e</sup>	-0.11	0.29	-0.69	-0.47	-0.15 <sup>a</sup> , 0.06 <sup>f</sup>
ScPtBi	0	+	0	0	0 <sup>a</sup>	0.64	1.09	0.34	0.57	0.70 <sup>a</sup> , 0.96 <sup>f</sup>

+ Semi-metal.

- Metal.

\* Brecha de banda indirecta.

<sup>a</sup> Empleando MBJLDA [Al-Sawai y cols., 2010].

<sup>b</sup> Ref. [Xue y cols., 2016].

<sup>c</sup> Ref. [Narimani y Nourbakhsh, 2017].

<sup>d</sup> Empleando funcional PBE [Enamullah y cols., 2020].

<sup>e</sup> Empleando funcional HSE06 [Enamullah y cols., 2020].

<sup>f</sup> Empleando GGA [Al-Sawai y cols., 2010].

<sup>g</sup> Ref. Experimental [Hansen y cols., 1982].

Cuadro 2: Brecha de banda y fuerza de inversión de banda sin acoplamiento espín-órbita.

Los sistemas con lantano muestran comportamientos metálicos para MBJ y algunos de los sistemas exhibieron comportamientos semi-metálicos. Los valores de brecha igual a cero, pertenecen a compuestos semiconductores sin brecha.

En el cuadro 2, se puede observar que PBE y SCAN son los funcionales que se

acercan más a los valores de  $\Delta$  (fuerza de inversión de bandas) reportados. El funcional MBJ parece alejarse de los valores de los otros funcionales ya sea sobreestimando o subestimando el valor de la fuerza de inversión de bandas, tiende a dar un carácter metálico a los compuestos y parece fallar para los casos donde se tienen átomos de *LaPt* así como se aprecia en la figura 22, lo cual podría deberse a interacciones de correlación fuertes entre los orbitales *5d* de los metales pesados de lantano y platino [Xue y cols., 2016]. Lo anterior significa que los orbitales están interactuando y no permiten una descripción adecuada de los estados individuales debido a que DFT trabaja en el supuesto de que se tienen electrones no interactuantes. Ahora hablando de forma más específica, para el *HgTe* todos los resultados muestran una fase topológica con una fuerza de inversión de bandas positiva, figura 22. Lo mismo ocurre para el *ScPtBi* y *LaPtBi* con valores positivos, con una excepción para el funcional MBJ. Para el *ScAuPb* ocurre el caso contrario y predominan valores negativos, por ello se considera un caso trivial de aislante, lo cual coincide con la literatura. En el *LuPtSb* es donde se tiene la mayor discrepancia de resultados ya que por un lado se tiene un carácter topológico para los funcionales PBE y SCAN, mientras que se tiene un carácter trivial para el MBJ y MS0, en este particular caso los resultados están alejados de lo que se ha reportado y el cual se aproxima a cero, esto podría deberse al número de electrones considerados en el pseudopotencial del lutecio. Finalmente, para el *LaPtSb* predomina el comportamiento trivial observado en la figura 22, el cual está en concordancia con resultados previos.

Retomando lo que se observó con el lantano y el lutecio. En estos casos los pseudopotenciales que se tenían disponibles para estos dos elementos consideran un total de 9 electrones de valencia, cuando en realidad deberían ser 3 para que los sistemas sean topológicamente equivalentes al *HgTe*, el cual posee un total de 18 electrones, y para que la carga nuclear se conserve. Anteriormente se mencionó que se pueden realizar ciertos cambios o deformaciones en un sistema, los cuales pueden ser cambios en la estructura cristalina por medio de deformación, cambios en las cargas nucleares de los átomos mientras se mantenga la neutralidad de la carga o cambios en la intensidad del acoplamiento espín-órbita [Lin y cols., 2010]. Esto significa que los resultados pueden haberse visto afectados por este hecho,

aunque no se observa alguna tendencia o comportamiento más que con el caso de MBJ para los sistemas con lantano. Este hecho es estudiado por Kiejna, quien construyó sus propios pseudopotenciales dentro del método de PAW (Projector Augmented Wave) para compararlos contra métodos Full-Potential, los cuales tienen costos computacionales más altos, y observó variaciones en los parámetros de red y energía de formación del  $RuO_2$  al considerar electrones de niveles  $5f$  y  $4p$  [Kiejna y cols., 2006].

También hay que remarcar que todos los resultados del cuadro 2 y de la figura 22 se ven afectados por la falta del acoplamiento espín-órbita, pero que se considera más adelante. Esto se refleja en el hecho de que no observamos división en las bandas de energía en  $\Gamma$  y cerca del nivel de Fermi, las cuales deberían dividirse en las bandas  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  y  $\Gamma_8$ , con una degeneración doble, doble y cuádruple respectivamente.

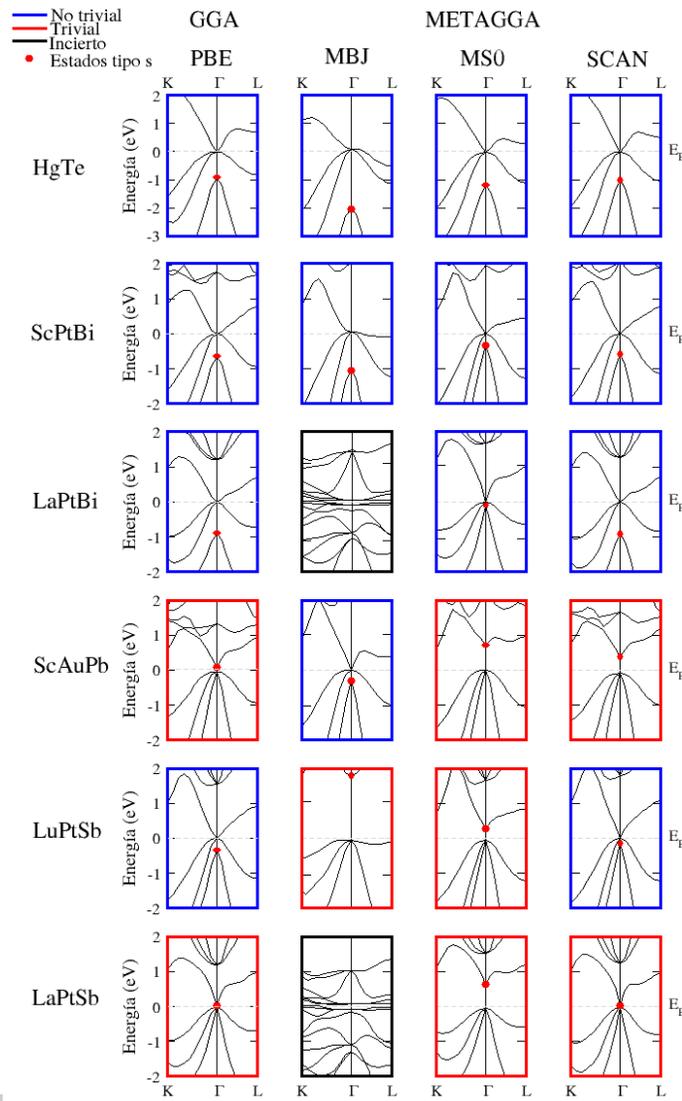


Figura 22: Estructura de bandas para cada uno de los materiales estudiados y empleando los diferentes funcionales y sin acoplamiento espín-órbita. El punto rojo representa estados tipo  $s$ , los cuales en el caso de los aislantes topológicos se encuentran en la banda  $\Gamma_6$ . Dependiendo de la ubicación de la banda  $\Gamma_6$ , se clasifican los materiales en: No trivial, Trivial e Incierto (para el caso del comportamiento metálico).

### 5.1.4. Densidad de estados

Ahora, con las densidades de estados presentadas en la figura 23, podemos observar como se distribuyen los estados electrónicos por cada nivel de energía, lo que nos permite distinguir si el material posee un carácter metálico, semiconductor o aislante, dependiendo de esa distribución y la existencia o ausencia de una brecha cerca del nivel de Fermi, también se puede observar como se dan las contribuciones por elementos o incluso por orbitales atómicos, aunque en este trabajo se analizan las contribuciones totales.

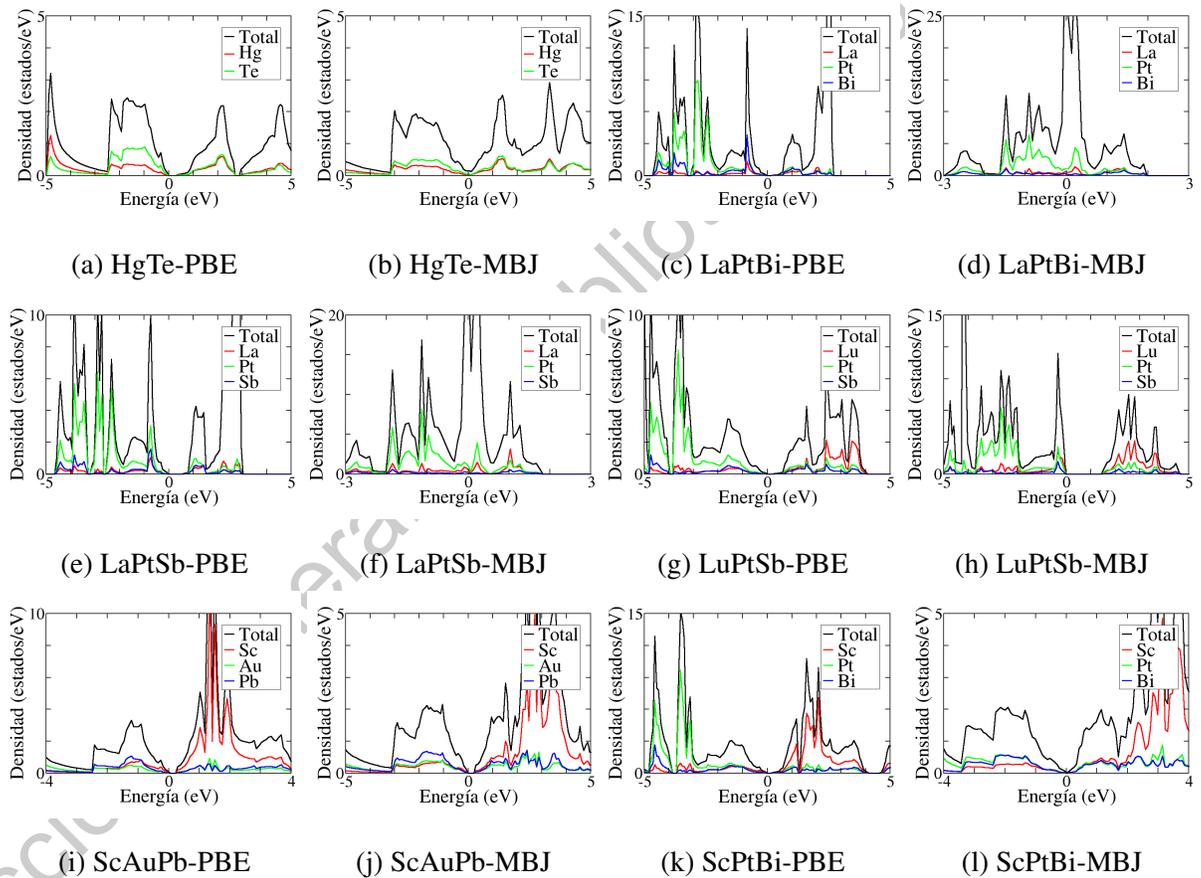


Figura 23: Densidad de estados electrónicos totales sin acoplamiento espín-órbita y por elemento empleando los funcionales PBE y MBJ. El nivel de Fermi se encuentra en el cero sobre el eje de la energía y en la parte superior derecha de cada gráfica se muestra la leyenda de las contribuciones por elemento.

En la figura 23 solo se muestran los resultados con PBE y MBJ, pero el resto de gráficas puede encontrarse en el apéndice A. En estos resultados vemos como para el  $HgTe$ ,  $LaPtBi$ ,  $LaPtSb$  y  $ScPtBi$ , se comprueba el cruce de bandas visto en la figura 22 de estructura de bandas empleando MBJ, ya que no se observa un brecha en el nivel de Fermi. Sin embargo, el cruce de bandas no es el mismo en los cuatro sistemas, ya que el  $HgTe$  y el  $ScPtBi$  muestran el cruce de un semi-metal mientras que los sistema  $LaPtX$  ( $X = Bi, Sb$ ) si tienen un cruce completo de bandas como en un metal. Con PBE, y también con MS0 y SCAN se tiene una brecha de energía de 0, la cual podíamos ver también en su estructura de bandas. Para estos casos se trata de un comportamiento semiconductor sin brecha, es decir las bandas de valencia y conducción se acercan tanto que se logran tocar y esto es debido a metales pesados como en este caso lo son el  $La$ ,  $Pt$ ,  $Bi$  y  $Sb$  [Shrivastava y Sanyal, 2018; Shekhar y cols., 2013].

Enfocándonos ahora en el  $LaPtSb$ , aquí se observa el mismo comportamiento metálico para MBJ al igual que ocurrió para el  $LaPtBi$ , pero con PBE si se tiene una brecha, la cual es directa.

Con el  $LuPtSb$  la brecha se presenta para MBJ y es indirecta, destacando que es el único caso que mostró una brecha mayor a  $1 eV$ , lo cual no concuerda con resultados reportados en donde se observa un comportamiento semi-metálico y los cuales podrían relacionarse con efectos de correlación entre el  $Lu$  y el  $Pt$  [Al-Sawai y cols., 2010; Narimani y Nourbakhsh, 2017]. Por último el  $ScAuPb$  muestra una brecha indirecta con PBE y una brecha de cero con MBJ, siendo el primer resultado el más aproximado a lo reportado en otros trabajos [Enamullah y cols., 2020].

Compuesto	Nivel de Fermi $E_F$ (eV)			
	PBE	MBJ	MS0	SCAN
HgTe	2.2150	-2.6875	1.9057	2.5178
LaPtBi	7.5852	-0.6491	6.0052	7.4509
LaPtSb	8.0736	0.0645	6.4553	7.9826
LuPtSb	6.8733	-0.1324	5.6800	6.7729
ScAuPb	5.9127	2.0807	5.4208	6.1244
ScPtBi	7.1420	3.2112	6.7502	7.3254

Cuadro 3: Nivel de Fermi determinado con los cálculos para la densidad de estados electrónicos sin acoplamiento espín-órbita. Este valor representa el último nivel energético completamente lleno con electrones y por lo tanto representa una división entre las bandas de conducción y valencia.

En el cuadro 3 se pueden analizar los valores de los niveles de Fermi. Este nivel de Fermi permite distinguir el último nivel de energía que pueden ocupar los electrones de un sistema que se encuentra a 0 Kelvin, los cuales obedecen el principio de exclusión de Pauli. Debido a esto, los electrones que se encuentran por debajo de este nivel son electrones de valencia y se mueven a través de la banda de valencia y los que están por arriba son electrones de conducción que se desplazan por la banda de conducción. Es por lo anterior que este nivel permite distinguir como es que interaccionan las bandas de valencia y conducción, y distinguir qué tipo de comportamiento está mostrando el sistema. Los resultados obtenidos de niveles de Fermi no son muy diferentes en los casos de PBE, MS0 y SCAN, solamente los valores con MBJ muestran valores alejados del resto, sin embargo no se encontraron valores reportados de este parámetro para poder realizar una comparación.

## 5.2. Incluyendo acoplamiento espín-órbita

El mecanismo primario bajo el cual emergen las fases aislantes topológicas en los materiales es el acoplamiento espín-órbita [Hasan y Kane, 2010; Qi y Zhang, 2011]. Las interacciones espín-órbita pueden ser incorporadas naturalmente dentro de las aproximaciones de pseudopotencial [Kleinman, 1980; Bachelet y Schlüter, 1982; Theurich y Hill, 2001;

Hemstreet y cols., 1993], debido a que la mayor contribución de estas interacciones a los electrones de valencia se origina en la región central cerca del núcleo [Martin, 2004]. Para incluir el acoplamiento espín-órbita en los cálculos de estructura electrónica, se tiene que agregar al hamiltoniano de las ecuaciones de Kohn-Sham un término adicional dado por Bachelet y Schlüter [Bachelet y Schlüter, 1982], y Hybert y Louie [Hybertsen y Louie, 1986]

$$\hat{H}^{SO} = \sum_{l,s} |ls\rangle V_l^{SO}(r) \vec{L} \cdot \vec{S} \langle ls| \quad (104)$$

$$V_l^{SO} = \frac{2}{2l+1} (V_{l+\frac{1}{2}} - V_{l-\frac{1}{2}}) \quad (105)$$

Donde  $l$  es el número cuántico azimutal de un orbital atómico que determina su momento angular orbital y describe la forma del orbital,  $s$  describe el momento angular intrínseco del electrón,  $|ls\rangle \langle ls|$  es el proyector del producto directo  $\vec{L} \otimes \vec{L}$  de funciones de un determinado momento angular multiplicado por el espacio de espín, y  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  son el operador de momento angular orbital y de espín respectivamente [Verstraete y cols., 2008]. Para metales de transición de la segunda fila ó periodo cinco y elementos pesado, aunque también para algunos elementos ligeros, el efecto espín-órbita es esencial para reproducir correctamente la estructura electrónica de algunos materiales. Como se mencionó, con esta contribución solo se realizan de nuevo los cálculos de estructura electrónica, ya que no se ven afectadas la estructura cristalina ni las posiciones atómicas, por lo tanto el acoplamiento espín-órbita no afecta el valor del parámetro de red ni la forma de las curvas de dispersión de los modos de vibración [Verstraete y cols., 2008].

### 5.2.1. Estructura de bandas

Agregar la contribución de SOC modificó varios de los valores para algunos sistemas, como puede verse en el cuadro 4. En general parecen haber incrementado los valores de  $\Delta$  y se modificaron o desaparecieron algunas brechas de energía. Para estos resultados ya se puede ver una tendencia debido a los electrones considerados en los pseudopotenciales de lantano y lutecio, ya que los  $\Delta$  siempre están por arriba de los valores de referencia para los

casos de PBE y SCAN.

Compuesto	Brecha de banda $E_g$ (eV)					Fuerza de inversión de banda $\Delta$ (eV)				
	PBE	MBJ	MS0	SCAN	Ref.	PBE	MBJ	MS0	SCAN	Ref.
HgTe	0	+	0	0	0 <sup>a</sup>	1.17	2.36	1.43	1.25	0.41 <sup>a</sup> , 1.04 <sup>f</sup> , 0.302 <sup>g</sup>
LaPtBi	+	-	0	+	0 <sup>a</sup>	1.11	-	0.27	1.14	0.65 <sup>a</sup> , 0.86 <sup>f</sup>
LaPtSb	0	-	0.51	0	0.23 <sup>b</sup>	0.12	-	-0.51	0.14	-0.03 <sup>a</sup> , 0.24 <sup>f</sup>
LuPtSb	0	1.29*	0.02*	0	+ <sup>c</sup>	0.50	-1.63	-0.17	0.31	-0.01 <sup>a</sup> , 0.23 <sup>f</sup>
ScAuPb	+	+	+	0.13*	0.06* <sup>d</sup> , 0.23* <sup>e</sup>	-0.03	0.51	-0.55	-0.37	-0.15 <sup>a</sup> , 0.06 <sup>f</sup>
ScPtBi	0	+	+	0	0 <sup>a</sup>	0.77	1.32	0.48	0.71	0.70 <sup>a</sup> , 0.96 <sup>f</sup>

+ Semi-metal.

- Metal.

\* Brecha de banda indirecta.

<sup>a</sup> Empleando MBJLDA [Al-Sawai y cols., 2010].

<sup>b</sup> Ref. [Xue y cols., 2016].

<sup>c</sup> Ref. [Narimani y Nourbakhsh, 2017].

<sup>d</sup> Empleando funcional PBE [Enamullah y cols., 2020].

<sup>e</sup> Empleando funcional HSE06 [Enamullah y cols., 2020].

<sup>f</sup> Empleando GGA [Al-Sawai y cols., 2010].

<sup>g</sup> Ref. Experimental [Hansen y cols., 1982].

Cuadro 4: Brecha de banda y fuerza de inversión de banda con SOC. Los sistemas con lantano muestran comportamientos metálicos para MBJ y algunos de los sistemas exhibieron comportamientos semi-metálicos. Los valores de brecha igual a cero, pertenecen a compuestos semiconductores sin brecha.

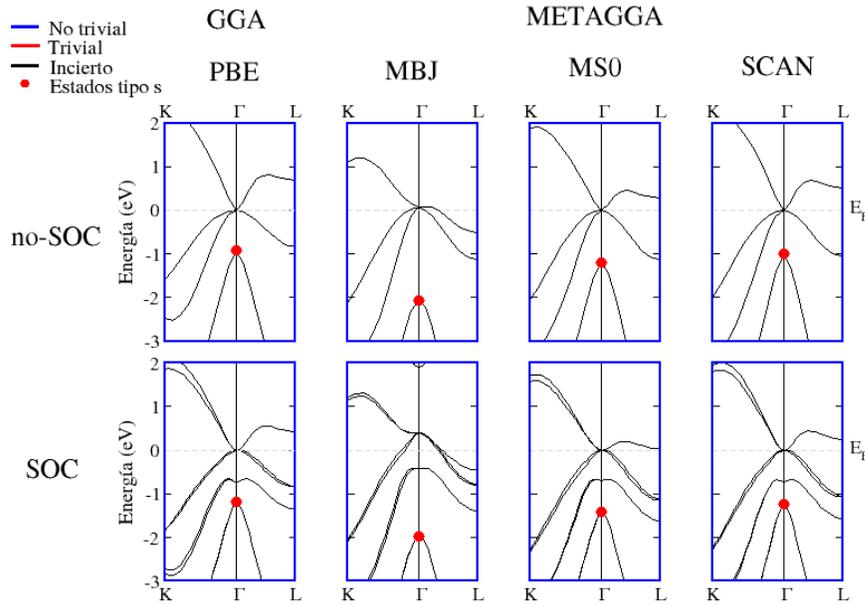


Figura 24: Estructura de bandas para HgTe con y sin acoplamiento espín-órbita. El punto rojo representa estados tipo  $s$ , los cuales en el caso de los aislantes topológicos se encuentran en la banda  $\Gamma_6$ . Dependiendo de la ubicación de la banda  $\Gamma_6$ , se clasifican los materiales en: No trivial, Trivial e Incierto (para el caso del comportamiento metálico).

El  $HgTe$  es de los primeros aislantes topológicos que se propusieron y demostraron experimentalmente. Aquí, en la figura 24, se muestra la estructura de bandas con y sin acoplamiento espín-órbita y para cada pseudopotencial. Sin el acoplamiento ya se presentaba una inversión de bandas ya que los estados tipo  $s$  se encuentran por debajo del nivel de Fermi en el punto  $\Gamma$ , sin embargo las bandas no muestran división ni degeneración, es decir niveles o bandas con el mismo valor de energía. Al agregar la contribución del acoplamiento, las bandas se dividen en tres cerca de  $\Gamma$ , teniendo las bandas  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  y  $\Gamma_8$ . Sin embargo, el orden de estas no es el correcto según la literatura, ya que este debería ser  $\Gamma_7 - \Gamma_6 - \Gamma_8$ , siendo  $\Gamma_6$  quien posee los electrones con estados tipo  $s$  y las otras dos bandas tienen estados tipo  $p$ , pero en los resultados obtenidos el ordenamiento que aparece es  $\Gamma_6 - \Gamma_7 - \Gamma_8$ . Es fácil ver que si el ordenamiento fuera el correcto, el valor de  $\Delta$ , definido como  $\Delta = E_{\Gamma_8} - E_{\Gamma_6}$ , coincidiría mejor con los valores que ya se han reportado.

El carácter semi-metálico se conserva para el pseudopotencial MBJ y en general el acoplamiento subió un poco el valor de las fuerzas de inversión de bandas, aproximadamente  $0.2 \text{ eV}$ , debido a la separación de las bandas.

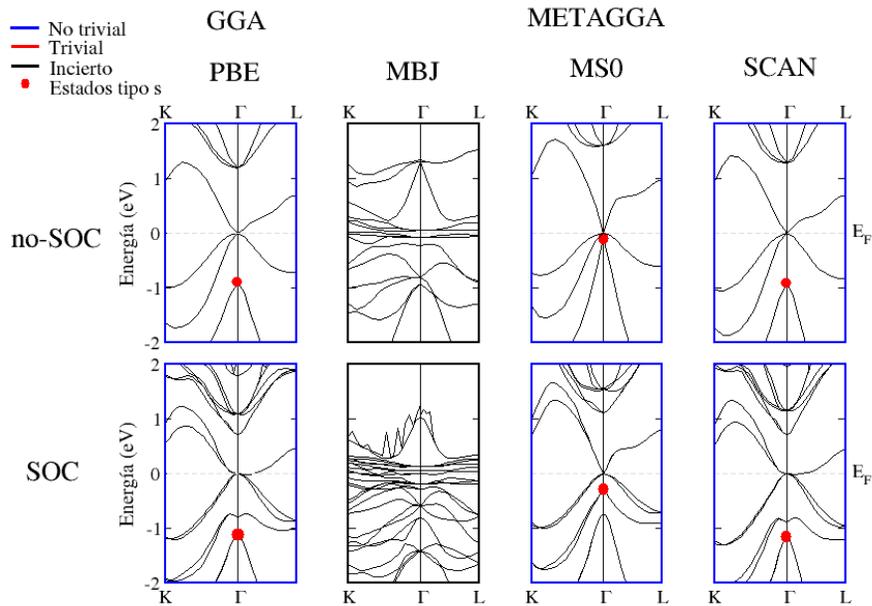


Figura 25: Estructura de bandas para  $\text{LaPtBi}$  con y sin acoplamiento espín-órbita. El punto rojo representa estados tipo  $s$ , los cuales en el caso de los aislantes topológicos se encuentran en la banda  $\Gamma_6$ . Dependiendo de la ubicación de la banda  $\Gamma_6$ , se clasifican los materiales en: No trivial, Trivial e Incierto (para el caso del comportamiento metálico).

Para el  $\text{LaPtBi}$ , en la figura 25, las fases topológicas se conservan pero, hay una separación de bandas y un ligero incremento de aproximadamente  $0.2 \text{ eV}$  en el valor de  $\Delta$ . El carácter metálico con MBJ sigue existiendo, aunque parece haber errores en las bandas con acoplamiento espín-órbita ya que se observan picos, que podríamos asociar a errores de cálculo, en las bandas de más alta energía. Aquí el único resultado que tiene un correcto ordenamiento de bandas es con MSO y agregando el acoplamiento, sin embargo el valor de  $\Delta$  es mayor que el que aquí se reporta, como se puede ver en el cuadro 4.

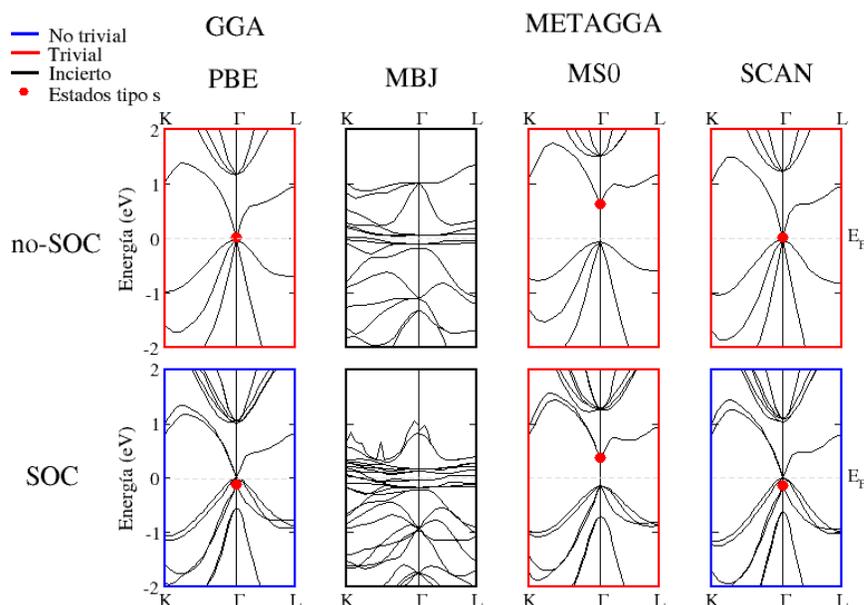


Figura 26: Estructura de bandas para LaPtSb con y sin acoplamiento espín-órbita. El punto rojo representa estados tipo  $s$ , los cuales en el caso de los aislantes topológicos se encuentran en la banda  $\Gamma_6$ . Dependiendo de la ubicación de la banda  $\Gamma_6$ , se clasifican los materiales en: No trivial, Trivial e Incierto (para el caso del comportamiento metálico).

En la figura 26 se muestra el sistema  $LaPtSb$ , para este ocurre lo mismo que con el anterior sistema  $LaPtBi$  con MBJ, el cual también tiene un átomo de  $La$  y uno de  $Pt$ . Se tienen las bandas de un metal aunque con la contribución del acoplamiento se tienen errores en las bandas más altas. Para PBE y SCAN hubo un cambio en la estructura electrónica, se mostró una inversión de bandas al agregar la contribución y con un correcto orden, además los valores de  $\Delta$  son parecidos a los reportados por Al-Sawai empleando funcional GGA y que reveló un comportamiento no trivial [Al-Sawai y cols., 2010]. El único pseudopotencial que no se vio afectado por el acoplamiento fue MS0 ya que la inversión de bandas no se presentó y este se acerca al valor encontrado por Al-Sawai usando el funcional MBJ [Al-Sawai y cols., 2010].

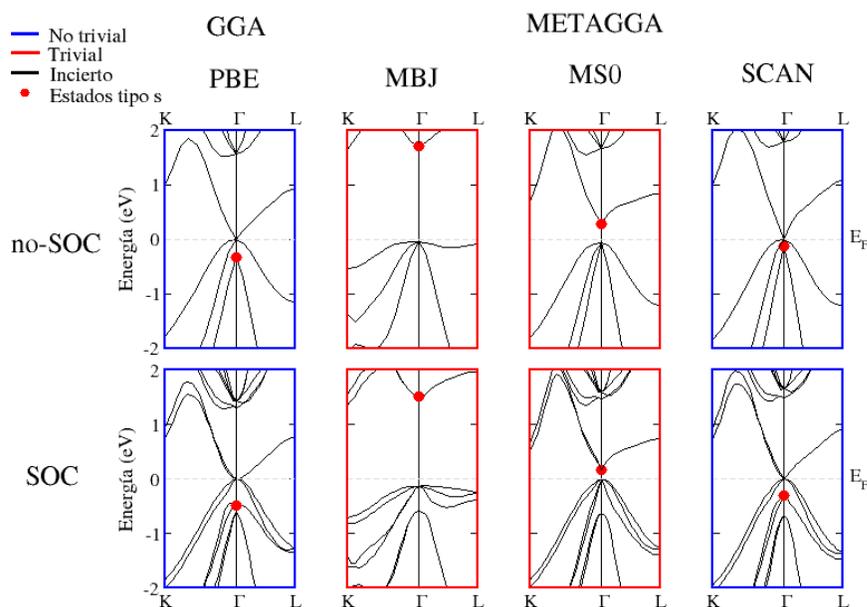


Figura 27: Estructura de bandas para LuPtSb con y sin acoplamiento espín-órbita. El punto rojo representa estados tipo  $s$ , los cuales en el caso de los aislantes topológicos se encuentran en la banda  $\Gamma_6$ . Dependiendo de la ubicación de la banda  $\Gamma_6$ , se clasifican los materiales en: No trivial, Trivial e Incierto (para el caso del comportamiento metálico).

Analizando ahora el *LuPtSb* en la figura 27, se observa que la inversión de bandas, o su ausencia, no se vio afectada por el acoplamiento, solamente se tiene una separación en la banda  $\Gamma$  para PBE y SCAN y un desdoblamiento fuera de  $\Gamma$  para MBJ y MS0. El resultado más parecido a la referencia es el de MS0 con acoplamiento, que muestra una fase trivial aunque con un valor muy cercano a cero.

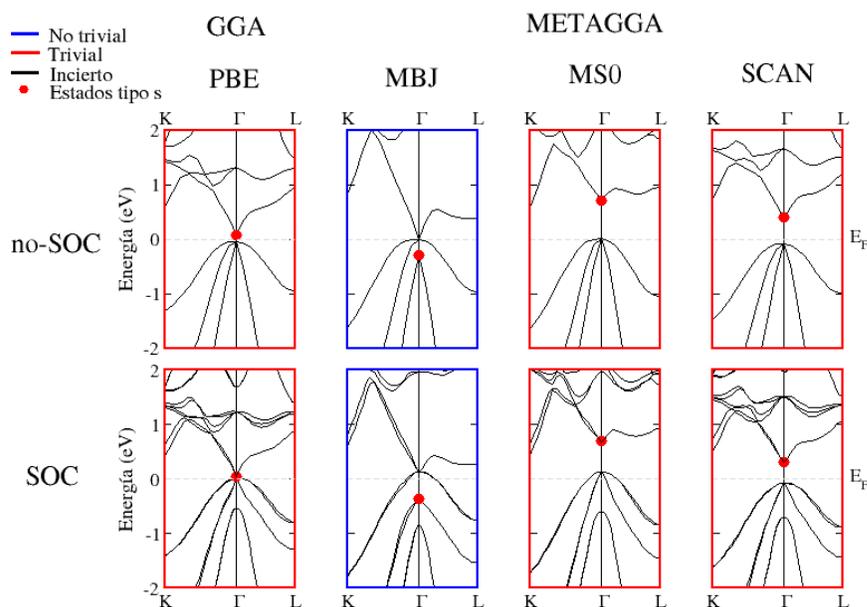


Figura 28: Estructura de bandas para  $ScAuPb$  con y sin acoplamiento espín-órbita. El punto rojo representa estados tipo  $s$ , los cuales en el caso de los aislantes topológicos se encuentran en la banda  $\Gamma_6$ . Dependiendo de la ubicación de la banda  $\Gamma_6$ , se clasifican los materiales en: No trivial, Trivial e Incierto (para el caso del comportamiento metálico).

Al igual que en el caso anterior, el orden de las bandas del  $ScAuPb$  no se vio afectado y solo ocurre una degeneración en las bandas de  $\Gamma$ , esto se observa en la figura 28. MS0 y SCAN muestran los valores más parecidos a lo encontrado en referencias.

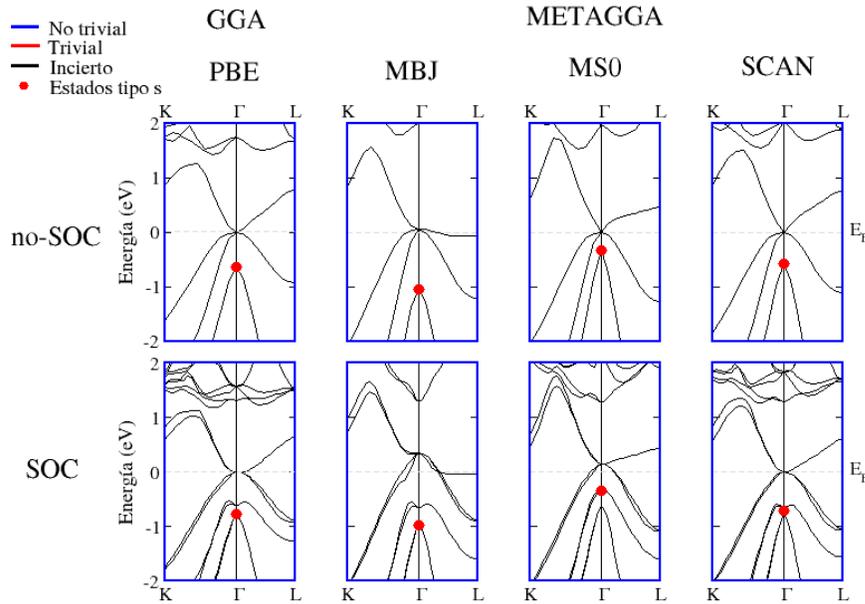


Figura 29: Estructura de bandas para ScPtBi con y sin acoplamiento espín-órbita. El punto rojo representa estados tipo  $s$ , los cuales en el caso de los aislantes topológicos se encuentran en la banda  $\Gamma_6$ . Dependiendo de la ubicación de la banda  $\Gamma_6$ , se clasifican los materiales en: No trivial, Trivial e Incierto (para el caso del comportamiento metálico).

Por último, en la estructura de bandas del *ScPtBi* en la figura 29 siempre se conserva la inversión de bandas, la cual coincide con resultados ya reportados. El acoplamiento separó las bandas en  $\Gamma$ , además de desdoblarlas, y el único pseudopotencial con el correcto orden es MS0. Sin embargo, los valores más parecidos a los reportados son los de PBE y SCAN, destacando que si tuvieran un correcto orden de bandas sus valores no variarían demasiado y se acercaría aún más a los valores de la literatura, como se ve en el cuadro 4.

### 5.2.2. Densidad de estados

En seguida se presentan los resultados de la distribución de estados electrónicos por nivel de energía agregando la contribución de espín-órbita, esto se ve en la figura 30. Estas gráficas nos ayudarán visualizar los comportamientos de las bandas de conducción y valencia con respecto a los resultados vistos anteriormente.

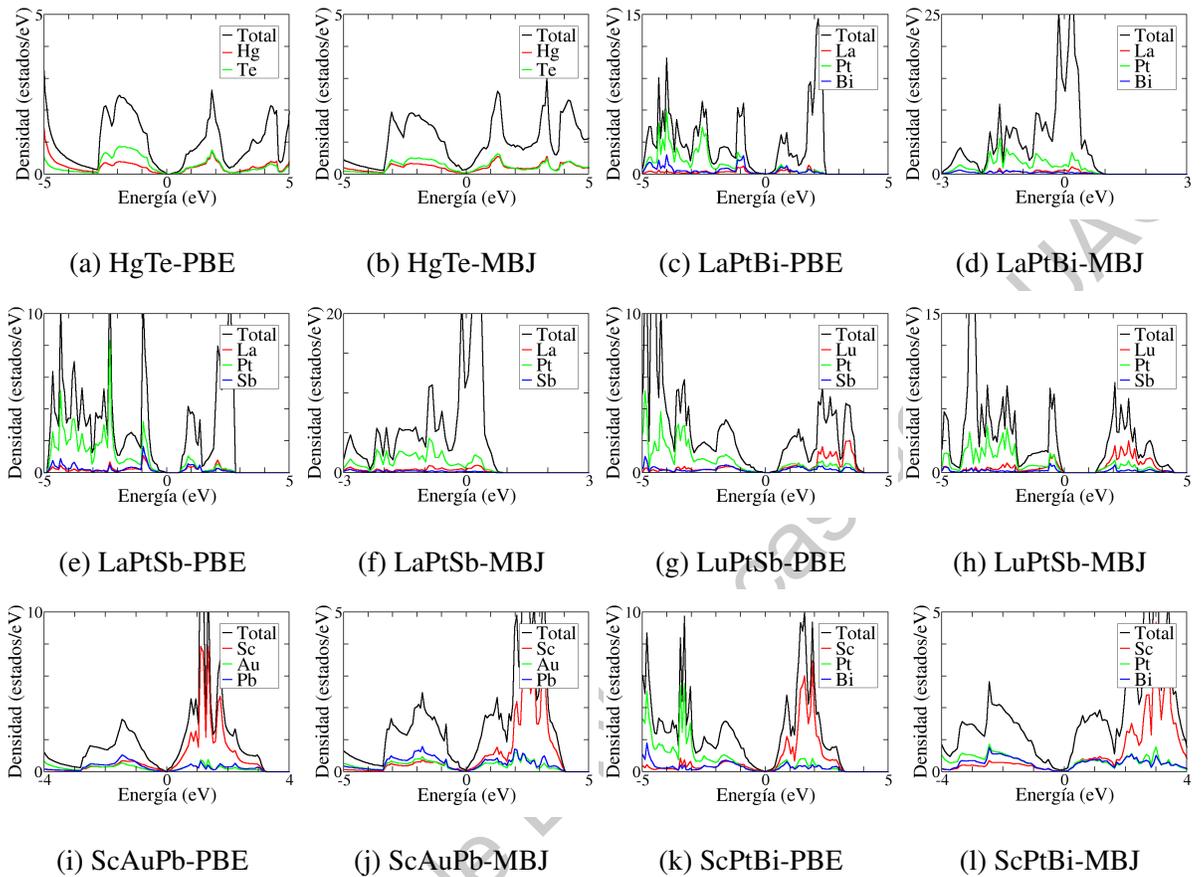


Figura 30: Densidad de estados electrónicos totales con acoplamiento espín-órbita y por elemento empleando los funcionales PBE y MBJ. El nivel de Fermi se encuentra en el cero sobre el eje de la energía y en la parte superior derecha de cada gráfica se muestra la leyenda de las contribuciones por elemento.

De nuevo, en esta figura 30, solo se muestran los resultados con PBE y MBJ, el resto de gráficas puede encontrarse en el apéndice A. Para el *HgTe* no hubo ningún cambio en las brechas al agregar el acoplamiento. En el *LaPtBi* cambió el resultado para PBE y SCAN, pasando de una brecha de cero a un cruce de bandas, como en un semi-metal aunque esto no concuerda con lo visto por Al-Sawai [Al-Sawai y cols., 2010]. Para *LaPtSb* desaparecieron las brechas en PBE y SCAN, y se redujo el valor de la brecha de energía de MS0 en aproximadamente  $0.2 \text{ eV}$ . Ahora con el *LuPtSb* se mantuvieron los comportamientos vistos sin el acoplamiento, solo se redujo el valor de las brechas aunque se mantuvieron de tipo indirecto.

También hubo un cambio para *ScAuPb*, donde desaparecieron las brechas en PBE y MBJ, y ahora hay un cruce de bandas característico de un semi-metal pero esto resulta no concordar con la referencia encontrada [Enamullah y cols., 2020]. Por otro lado con SCAN se mantuvo la brecha indirecta aunque con un valor ligeramente menor. Por último en *ScPtBi* los resultados se mantuvieron igual excepto para MS0, en el cual se cruzaron las bandas cerca del nivel de Fermi.

Compuesto	Nivel de Fermi $E_F$ (eV)			
	PBE	MBJ	MS0	SCAN
HgTe	2.4605	-2.7737	2.1290	2.7579
LaPtBi	7.8064	-0.6222	6.2033	7.7014
LaPtSb	8.2140	0.0803	6.7122	8.1425
LuPtSb	7.0315	0.0686	5.7984	6.9485
ScAuPb	5.9703	2.1857	5.4604	6.2367
ScPtBi	7.2844	3.1777	6.7821	7.4963

Cuadro 5: Nivel de Fermi determinado con los cálculos para la densidad de estados electrónicos con acoplamiento espín-órbita. Este valor representa el último nivel energético completamente lleno con electrones y por lo tanto representa una división entre las bandas de conducción y valencia.

Por otro lado, en general los niveles de Fermi en el cuadro 5 se vieron afectados por la contribución de acoplamiento elevando sus valores en no más de  $0.2 \text{ eV}$  aproximadamente.

## 6. Conclusiones

El estudio de los materiales o compuestos dentro del marco de la Teoría del Funcional de la Densidad, permite realizar una buena descripción de las propiedades estructurales, electrónicas y mecánicas (vibracionales o fonónicas). Los parámetros de red y módulos volumétricos se ven beneficiados por el empleo de funcionales tipo meta-GGA, corrigiendo el problema de sobrestimación presentado con el funcional PBE. Todos los sistemas presentaron estabilidad estructural por medio del análisis de sus modos vibracionales, los cuales no

mostraron frecuencias negativas, sin embargo los funcionales meta-GGA presentaron problemas de convergencia y errores de cálculo, algo que tal vez se podría corregir empleando superceldas de mayor tamaño o considerando efectos de correlación fuerte.

Por otro lado, los resultados a partir de los cálculos de estructura electrónica permiten concluir que las inversiones de bandas, que se sabe deben estar presentes en los aislantes topológicos, no dependen de la contribución del acoplamiento espín-órbita, debido a que incluso el *HgTe* siendo un material ya estudiado también experimentalmente muestra una inversión de bandas en  $\Gamma$  sin la necesidad del acoplamiento. El único material que presentó una inversión al incluir el acoplamiento fue el *LaPtSb* con los funcionales PBE y SCAN, destacando que los valores de fuerza de inversión de bandas fueron los más cercanos a cero de todos los sistemas estudiados. Sin embargo, algo que si se puede atribuir a este acoplamiento es la división y el desdoblamiento de las bandas en el punto  $\Gamma$ , ya que absolutamente todos los sistemas sufrieron una separación de sus bandas, resultando las bandas  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  y  $\Gamma_8$ , con una degeneración doble, doble y cuádruple respectivamente. Pero a pesar de lo anterior, el ordenamiento de las bandas no fue el correcto para la mayoría de los sistemas que mostraron una fase topológica no trivial. La mayoría de los resultados muestran un orden  $\Gamma_6 - \Gamma_7 - \Gamma_8$ , es decir que las bandas  $\Gamma_6$  y  $\Gamma_7$  están invertidas, lo cual no es correcto. Algunos autores han implementado el funcional MBJ como una medida para corregir este problema [Feng y cols., 2010; Narimani y Nourbakhsh, 2017], sin embargo los códigos que emplean están dentro del método Full-Potential y en nuestro caso se empleó un código con método Pseudopotencial. En otros trabajos, se ha propuesto emplear efectos de correlación por medio de implementar el término de Hubbard y así tener una mejor descripción de las interacciones de los orbitales *5d* de los elementos que componen el sistema, algo que parece más factible considerando los códigos que fueron empleados [Anversa y cols., 2014; Xue y cols., 2016]. Lo anterior podría ayudar también a una mejor descripción de los sistemas *LaPtBi*, *LaPtSb* y *LuPtSb*, los cuales mostraron problemas debido a las interacciones del lantano y lutecio con el platino.

## A. Densidad de estados con MS0 y SCAN

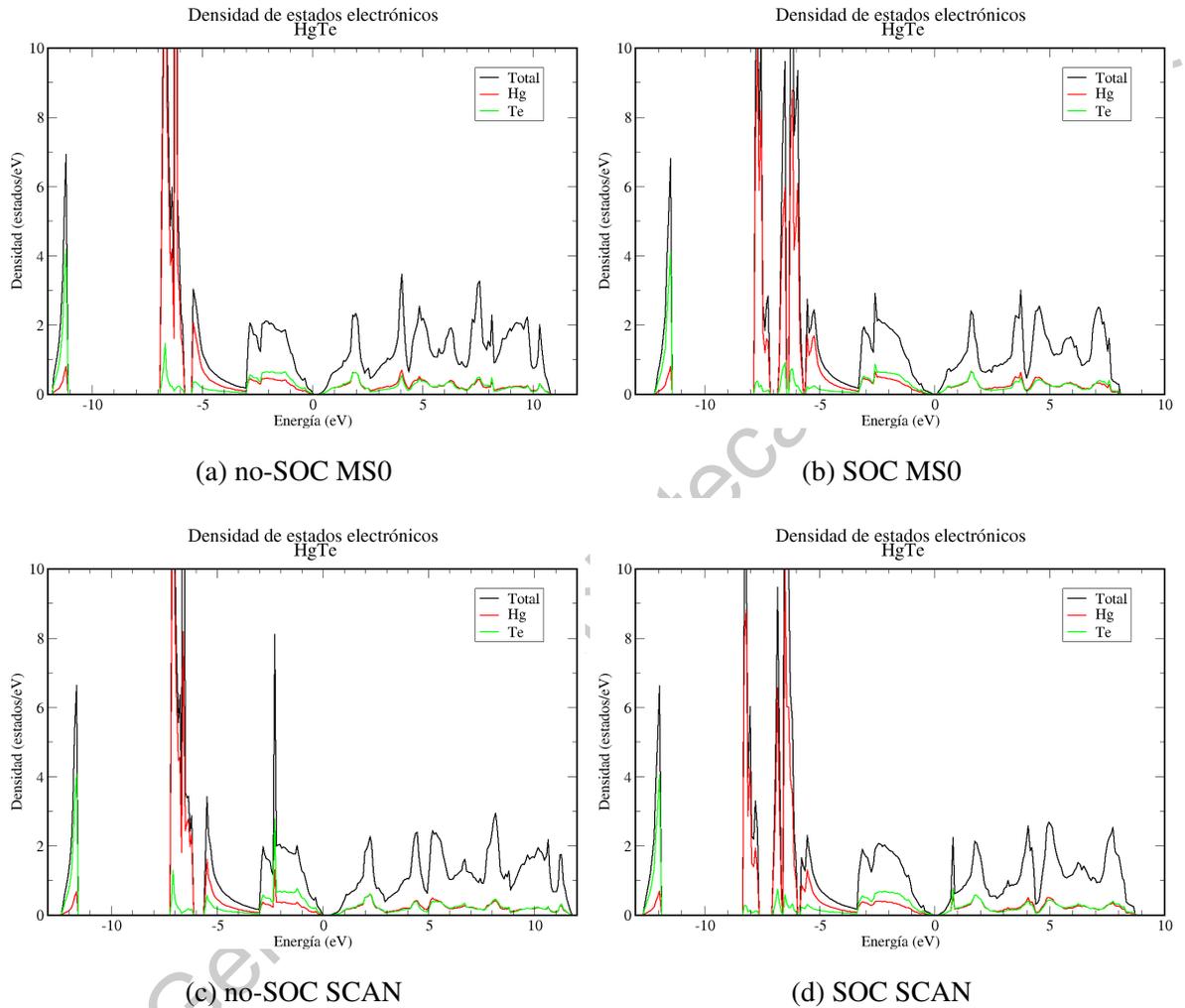
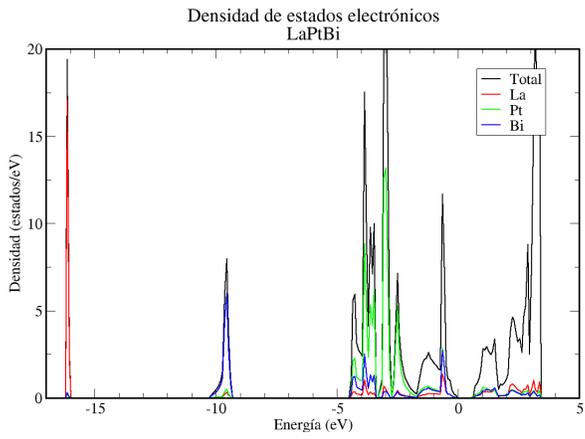
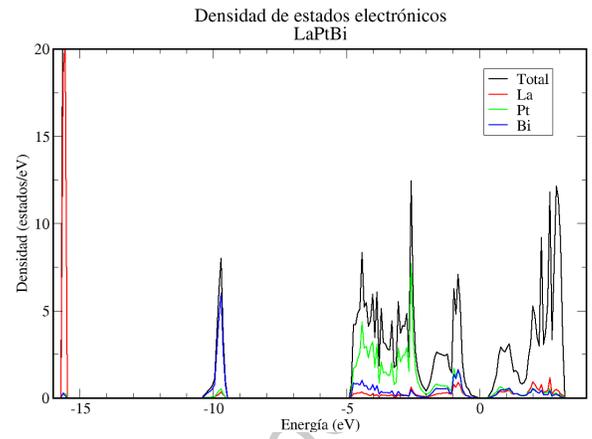


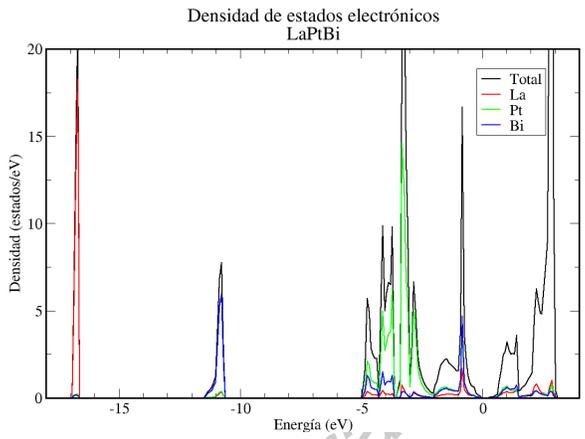
Figura 31: Densidad de estados electrónicos para el HgTe



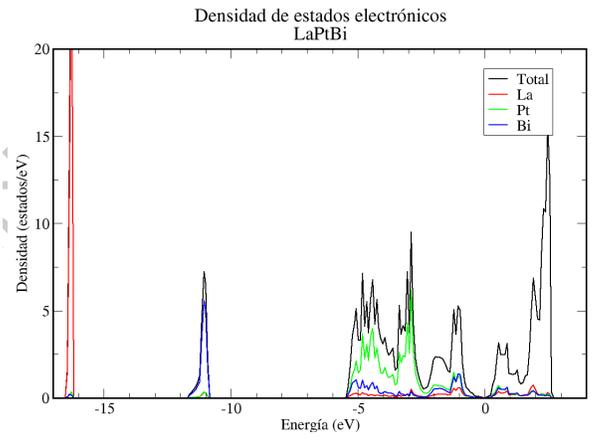
(a) no-SOC MSO



(b) SOC MSO



(c) no-SOC SCAN



(d) SOC SCAN

Figura 32: Densidad de estados electrónicos para el LaPtBi

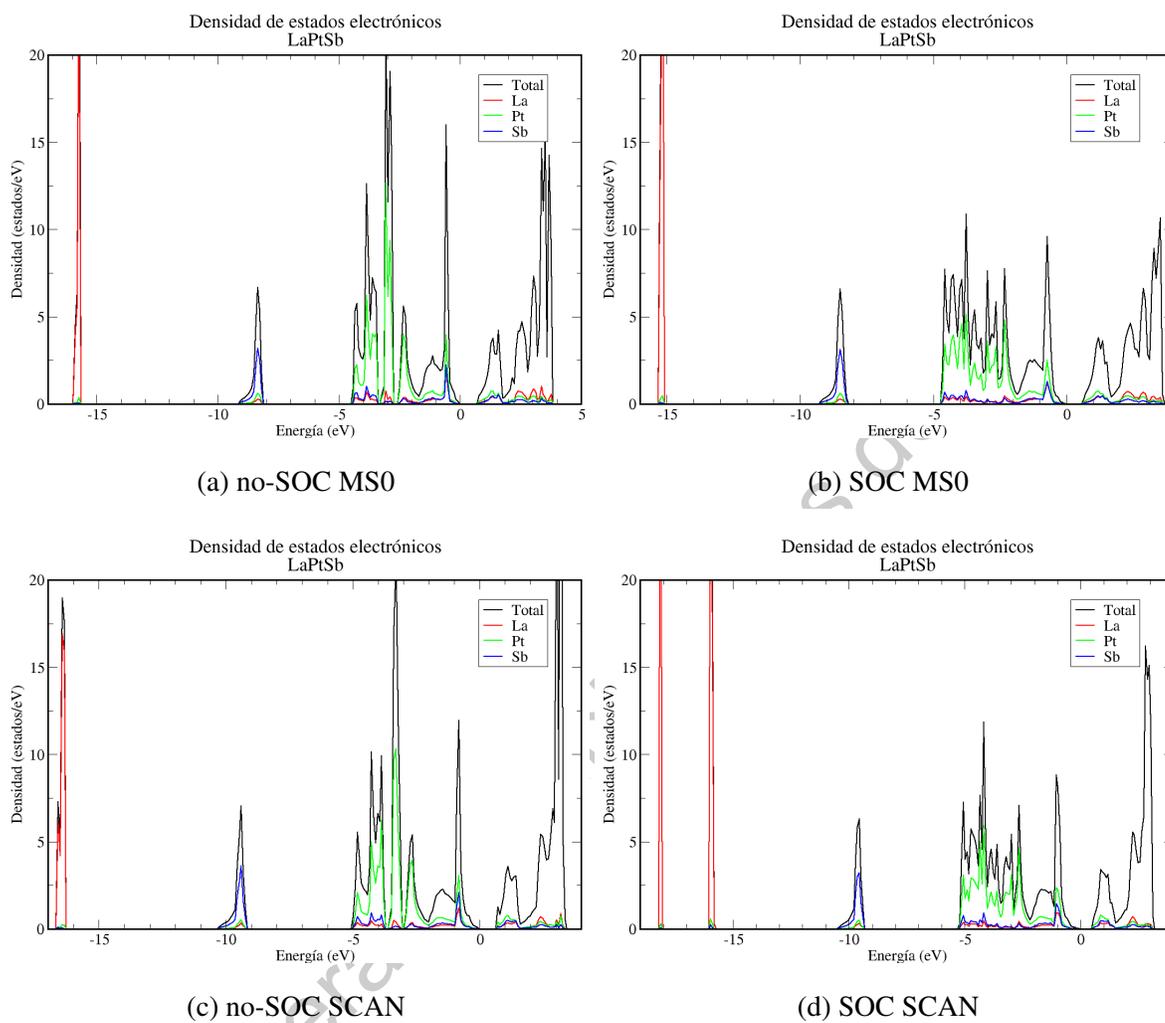


Figura 33: Densidad de estados electrónicos para el LaPtSb

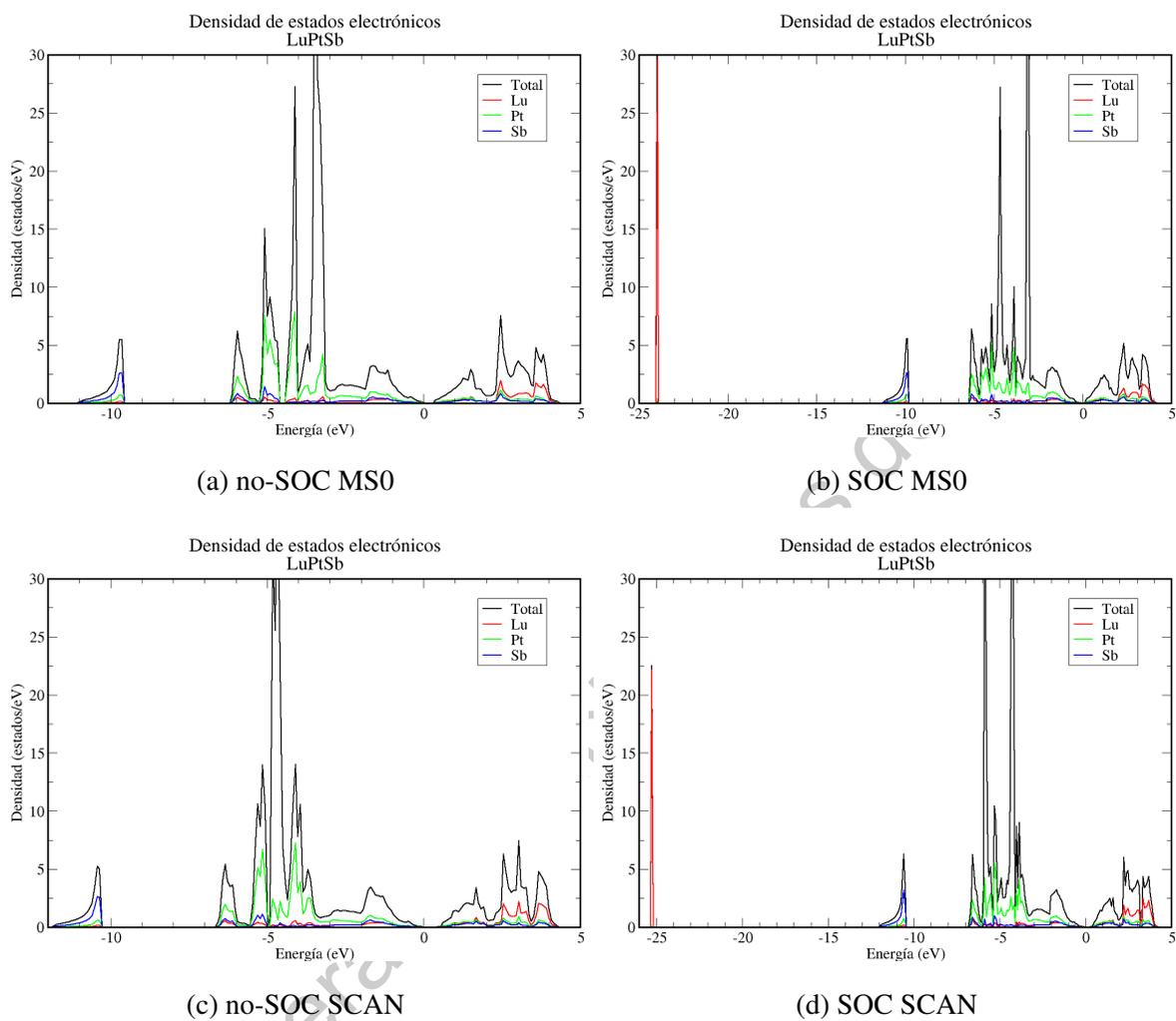


Figura 34: Densidad de estados electrónicos para el LuPtSb

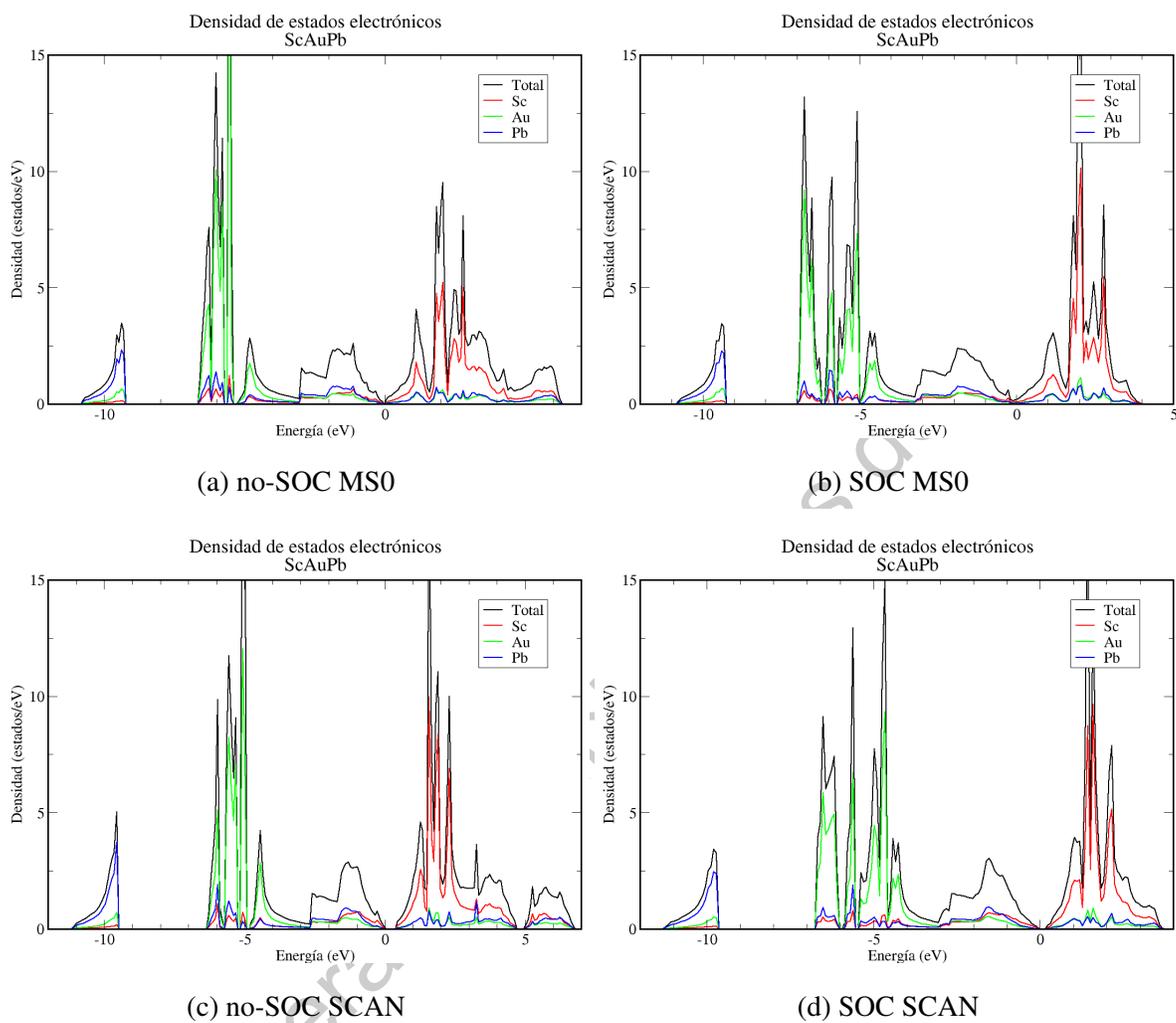


Figura 35: Densidad de estados electrónicos para el ScAuPb

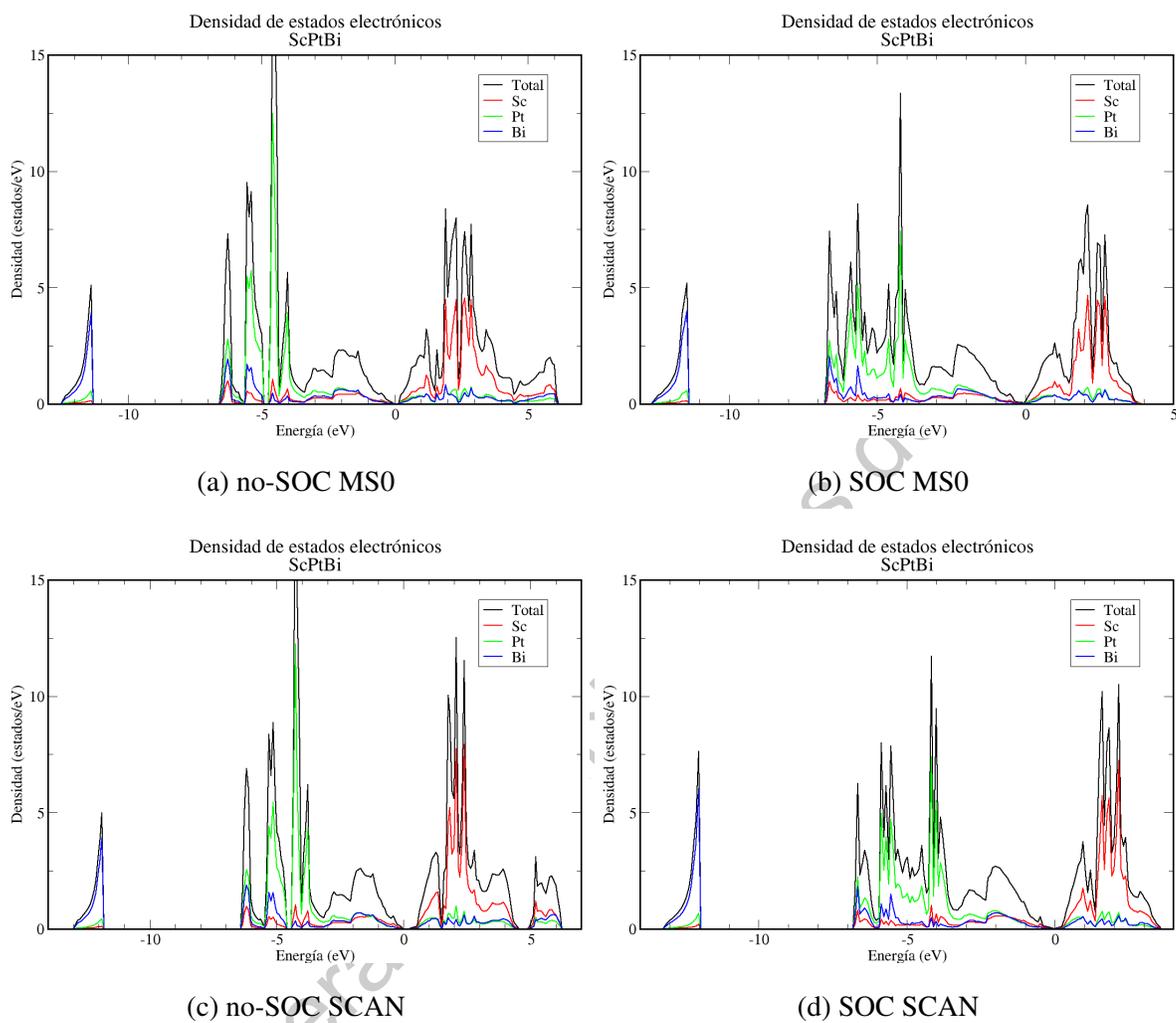


Figura 36: Densidad de estados electrónicos para el ScPtBi

## Referencias

- Abrahams, E., Anderson, P. W., Licciardello, D. C., y Ramakrishnan, T. V. (1979, Mar). Scaling theory of localization: Absence of quantum diffusion in two dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, 42, 673–676. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.42.673> doi: 10.1103/PhysRevLett.42.673
- Allen, M., Allen, M., Tildesley, D., ALLEN, T., y Tildesley, D. (1989). *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press.
- Al-Sawai, W., Lin, H., Markiewicz, R. S., Wray, L. A., Xia, Y., Xu, S.-Y., ... Bansil, A. (2010, Sep). Topological electronic structure in half-heusler topological insulators. *Phys. Rev. B*, 82, 125208. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.125208> doi: 10.1103/PhysRevB.82.125208
- Anderson, P. W., y Rowell, J. M. (1963, Mar). Probable observation of the josephson superconducting tunneling effect. *Phys. Rev. Lett.*, 10, 230–232. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.10.230> doi: 10.1103/PhysRevLett.10.230
- Ando, Y. (2013). Topological insulator materials. *Journal of the Physical Society of Japan*, 82(10), 102001.
- Anversa, J., Piquini, P., Fazzio, A., y Schmidt, T. M. (2014, Nov). First-principles study of hgte/cdte heterostructures under perturbations preserving time-reversal symmetry. *Phys. Rev. B*, 90, 195311. doi: 10.1103/PhysRevB.90.195311
- Bachelet, G. B., y Schlüter, M. (1982, Feb). Relativistic norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 25, 2103–2108. doi: 10.1103/PhysRevB.25.2103
- Bansil, A., Lin, H., y Das, T. (2016, Jun). Colloquium: Topological band theory. *Rev. Mod. Phys.*, 88, 021004. doi: 10.1103/RevModPhys.88.021004

- Bernevig, B. A., Hughes, T. L., y Zhang, S.-C. (2006). Quantum spin hall effect and topological phase transition in hgte quantum wells. *Science*, 314(5806), 1757–1761. Descargado de <https://science.sciencemag.org/content/314/5806/1757> doi: 10.1126/science.1133734
- Bernevig, B. A., y Zhang, S.-C. (2006, Mar). Quantum spin hall effect. *Phys. Rev. Lett.*, 96, 106802. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.106802> doi: 10.1103/PhysRevLett.96.106802
- Berry, M. V. (1984). Quantal phase factors accompanying adiabatic changes. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 392(1802), 45–57.
- Bloch, F. (1928). Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift für Physik*, 52, 555-600. doi: doi:10.1007/BF01339455
- Brahlek, M., Koirala, N., Bansal, N., y Oh, S. (2015, Jul). Transport properties of topological insulators: Band bending, bulk metal-to-insulator transition, and weak anti-localization. *Solid State Communications*, 215-216, 54–62. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2014.10.021> doi: 10.1016/j.ssc.2014.10.021
- Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., y Geim, A. K. (2009, Jan). The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81, 109–162. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109> doi: 10.1103/RevModPhys.81.109
- Chadov, S., Qi, X., Kübler, J., Fecher, G. H., Felser, C., y Zhang, S. C. (2010, May). Tunable multifunctional topological insulators in ternary heusler compounds. *Nature Materials*, 9(7), 541–545. doi: 10.1038/nmat2770
- Checkelsky, J. G., Hor, Y. S., Liu, M.-H., Qu, D.-X., Cava, R. J., y Ong, N. P. (2009, Dec). Quantum interference in macroscopic crystals of nonmetallic  $\text{bi}_2\text{se}_3$ . *Phys. Rev. Lett.*, 103,

246601. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.246601> doi: 10.1103/PhysRevLett.103.246601
- Ding, G., Gao, G. Y., Yu, L., Ni, Y., y Yao, K. (2016). Thermoelectric properties of half-Heusler topological insulators  $MnPtBi$  ( $M=Sc, Y, La$ ) induced by strain. *Journal of Applied Physics*, 119(2), 025105. doi: 10.1063/1.4939887
- Dirac, P. A. M. (1928, Feb). The Quantum Theory of the Electron. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 117(778), 610-624. doi: 10.1098/rspa.1928.0023
- Dirac, P. A. M. (1930). Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(3), 376-385. doi: 10.1017/S0305004100016108
- Dirac, P. A. M. (1981). *The principles of quantum mechanics* (Fourth revised ed., Vol. 27).
- Enamullah, Sharma, S. K., y Ansari, K. (2020). A computational study of phase stability, electronic structure, vibrational and semiconducting properties of Sc-based half-Heusler alloys. *Physica B: Condensed Matter*, 588, 412172. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412172>
- Felser, C., Fecher, G., y Balke, B. (2007, 02). Spintronics: A challenge for materials science and solid-state chemistry. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 46, 668-99. doi: 10.1002/anie.200601815
- Feng, W., Di, X., Zhang, Y., y Yao, Y. (2010, 10). Half-Heusler topological insulators: A first-principle study with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson density functional. *Physical Review B*, 82. doi: 10.1103/PhysRevB.82.235121
- Fermi, E. (1927). Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*(6), 602-607.
- Fu, L., y Kane, C. L. (2006, Nov). Time reversal polarization and a  $Z_2$  adiabatic spin pump. *Phys. Rev. B*, 74, 195312. doi: 10.1103/PhysRevB.74.195312

- Fu, L., Kane, C. L., y Mele, E. J. (2007, Mar). Topological insulators in three dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, 98, 106803. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.106803> doi: 10.1103/PhysRevLett.98.106803
- Galanakis, I., Mavropoulos, P., y Dederichs, P. H. (2006, feb). Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(5), 765–775. doi: 10.1088/0022-3727/39/5/s01
- Geim, A., y Novoselov, K. (2007, 7 de 3). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3), 183–191. doi: 10.1038/nmat1849
- Hansen, G. L., Schmit, J. L., y Casselman, T. N. (1982). Energy gap versus alloy composition and temperature in  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ . *Journal of Applied Physics*, 53(10), 7099–7101. doi: 10.1063/1.330018
- Hartree, D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1), 89–110. doi: 10.1017/S0305004100011919
- Hasan, M. Z., y Kane, C. L. (2010, Nov). Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, 82, 3045–3067. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.3045> doi: 10.1103/RevModPhys.82.3045
- Hemstreet, L. A., Fong, C. Y., y Nelson, J. S. (1993, Feb). First-principles calculations of spin-orbit splittings in solids using nonlocal separable pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 47, 4238–4243. doi: 10.1103/PhysRevB.47.4238
- Heusler, F. (1903). Über magnetische Manganlegierungen. , 12, 219.
- Hohenberg, P., y Kohn, W. (1964, Nov). Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136, B864–B871. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864> doi: 10.1103/PhysRev.136.B864

- Hybertsen, M. S., y Louie, S. G. (1986, Aug). Spin-orbit splitting in semiconductors and insulators from the ab initio pseudopotential. *Phys. Rev. B*, *34*, 2920–2922. doi: 10.1103/PhysRevB.34.2920
- K. A. Gschneidner, J. C. G. B., y Pecharsky, V. K. (2007). *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* (Vol. 36). Elsevier.
- Kane, C. L., y Mele, E. J. (2005a, Nov). Quantum spin hall effect in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, *95*, 226801. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.226801> doi: 10.1103/PhysRevLett.95.226801
- Kane, C. L., y Mele, E. J. (2005b, Sep).  $Z_2$  topological order and the quantum spin hall effect. *Phys. Rev. Lett.*, *95*, 146802. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.146802> doi: 10.1103/PhysRevLett.95.146802
- Kato, Y., Myers, R., Gossard, A., y D Awschalom, D. (2004, 12). Observation of the spin hall effect in semiconductors. *Science (New York, N.Y.)*, *306*, 1910-3. doi: 10.1126/science.1105514
- Kiejna, A., Kresse, G., Rogal, J., De Sarkar, A., Reuter, K., y Scheffler, M. (2006, Jan). Comparison of the full-potential and frozen-core approximation approaches to density-functional calculations of surfaces. *Phys. Rev. B*, *73*, 035404. doi: 10.1103/PhysRevB.73.035404
- Kleinman, L. (1980, Mar). Relativistic norm-conserving pseudopotential. *Phys. Rev. B*, *21*, 2630–2631. doi: 10.1103/PhysRevB.21.2630
- Klitzing, K. V., Dorda, G., y Pepper, M. (1980). New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance. *Phys. Rev. Lett.*, *45*(6), 494–497.
- Kohn, W., y Sham, L. J. (1965, Nov). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, *140*, A1133–A1138. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133> doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133

- Kramers, H. A. (1930). Théorie générale de la rotation paramagnétique dans les cristaux. *Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences (in French)*, 6–10(33), 959-972.
- Kresse, G., y Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54, 11169–11186.
- Kresse, G., y Furthmüller, J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6, 15-50.
- Kresse, G., y Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47, 558–561.
- Kresse, G., y Hafner, J. (1994). Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B*, 49, 14251–14269.
- Kruse, P. W. (1981). Chapter 1 the emergence of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  as a modern infrared sensitive material. En R. Willardson y A. C. Beer (Eds.), *Mercury cadmium telluride* (Vol. 18, p. 1 - 20). Elsevier. doi: [https://doi.org/10.1016/S0080-8784\(08\)62761-1](https://doi.org/10.1016/S0080-8784(08)62761-1)
- König, M., Wiedmann, S., Brüne, C., Roth, A., Buhmann, H., Molenkamp, L. W., ... Zhang, S.-C. (2007). Quantum spin hall insulator state in hgte quantum wells. *Science*, 318(5851), 766–770. Descargado de <https://science.sciencemag.org/content/318/5851/766> doi: 10.1126/science.1148047
- Leslie, M., y Gillan, N. J. (1985, feb). The energy and elastic dipole tensor of defects in ionic crystals calculated by the supercell method. *Journal of Physics C Solid State Physics*, 18(5), 973-982. doi: 10.1088/0022-3719/18/5/005
- Lin, H., Wray, L. A., Xia, Y., Xu, S., Jia, S., Cava, R. J., ... Hasan, M. Z. (2010). Half-Heusler ternary compounds as new multifunctional experimental platforms for topological quantum phenomena. *Nature materials*, 9(7), 546.

- Manoharan, H. C. (2010, julio). Topological insulators: A romance with many dimensions. *Nature Nanotechnology*, 5(7), 477-479. doi: 10.1038/nnano.2010.138
- Martin, R. M. (2004). *Electronic structure: Basic theory and practical methods*. Cambridge University Press. doi: 10.1017/CBO9780511805769
- Monkhorst, H. J., y Pack, J. D. (1976, Jun). Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13, 5188–5192. doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188
- Moore, J. E. (2010). The birth of topological insulators. *Nature*, 464, 194-198.
- Moore, J. E., y Balents, L. (2007, Mar). Topological invariants of time-reversal-invariant band structures. *Phys. Rev. B*, 75, 121306. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.121306> doi: 10.1103/PhysRevB.75.121306
- Muchler, L., Casper, F., Yan, B., Chadov, S., y Felser, C. (2012). Topological insulators and thermoelectric materials. *arXiv:1209.6097*.
- Murakami, S., Nagaosa, N., y Zhang, S.-C. (2004, Oct). Spin-hall insulator. *Phys. Rev. Lett.*, 93, 156804. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.156804> doi: 10.1103/PhysRevLett.93.156804
- Murnaghan, F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. , 30(9), 244–247. doi: 10.1073/pnas.30.9.244
- Narimani, M., y Nourbakhsh, Z. (2017). Topological phase, structural, electronic, thermodynamic and optical properties of XPtSb (X=Lu, Sc) compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 102, 121 - 129. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.11.014>
- Onoda, M., y Nagaosa, N. (2005, Sep). Spin current and accumulation generated by the spin hall insulator. *Phys. Rev. Lett.*, 95, 106601. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.106601> doi: 10.1103/PhysRevLett.95.106601

- Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., y Joannopoulos, J. D. (1992, Oct). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, *64*, 1045–1097. doi: 10.1103/RevModPhys.64.1045
- Perdew, J. P., Burke, K., y Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, *77*, 3865–3868.
- Perdew, J. P., y Yue, W. (1986). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, *33*, 8800–8802.
- Perdew, J. P., y Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, *23*, 5048–5079.
- Qi, X.-L., y Zhang, S.-C. (2011, Oct). Topological insulators and superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, *83*, 1057–1110. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.1057> doi: 10.1103/RevModPhys.83.1057
- Rappe, A. M., Joannopoulos, J. D., y Bash, P. A. (1992). A test of the utility of plane-waves for the study of molecules from first principles. *Journal of the American Chemical Society*, *114*(16), 6466–6469. doi: 10.1021/ja00042a026
- Roy, R. (2009, May). Topological phases and the quantum spin hall effect in three dimensions. *Phys. Rev. B*, *79*, 195322. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.195322> doi: 10.1103/PhysRevB.79.195322
- Shekhar, C., Nicklas, M., Nayak, A. K., Ouardi, S., Schnelle, W., Fecher, G. H., ... Kobayashi, K. (2013). Electronic structure and nonsaturating magnetoresistance of superconducting heusler topological insulators. *Journal of Applied Physics*, *113*(17), 17E142. doi: 10.1063/1.4799144
- Sholl, D., y Steckel, J. (2009). *Density functional theory: A practical introduction*. Wiley.

- Shrivastava, D., y Sanyal, S. (2018, 02). Electronic, phonon and superconducting properties of laptbi half-heusler compound. *Solid State Communications*, 273. doi: 10.1016/j.ssc.2018.01.018
- Slater, J. C., y Koster, G. F. (1954, Jun). Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem. *Physical Review*, 94(6), 1498-1524. doi: 10.1103/PhysRev.94.1498
- Sousa, S. F., Fernandes, P. A., y Ramos, M. J. (2007). General performance of density functionals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(42), 10439-10452. Descargado de <https://doi.org/10.1021/jp0734474> doi: 10.1021/jp0734474
- Sun, J., Ruzsinszky, A., y Perdew, J. P. (2015, Jul). Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional. *Phys. Rev. Lett.*, 115, 036402. doi: 10.1103/PhysRevLett.115.036402
- Sun, J., Xiao, B., y Ruzsinszky, A. (2012). Communication: Effect of the orbital-overlap dependence in the meta generalized gradient approximation. *The Journal of Chemical Physics*, 137(5), 051101. doi: 10.1063/1.4742312
- Taskin, A. A., y Ando, Y. (2009, Aug). Quantum oscillations in a topological insulator  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ . *Phys. Rev. B*, 80, 085303. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.085303> doi: 10.1103/PhysRevB.80.085303
- Theurich, G., y Hill, N. A. (2001, Jul). Self-consistent treatment of spin-orbit coupling in solids using relativistic fully separable ab initio pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 64, 073106. doi: 10.1103/PhysRevB.64.073106
- Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5), 542-548. doi: 10.1017/S0305004100011683
- Thouless, D. J., Kohmoto, M., Nightingale, M. P., y den Nijs, M. (1982). Quantized hall conductance in a two-dimensional periodic potential. *Phys. Rev. Lett.*, 49, 405-408.

- Togo, A., y Tanaka, I. (2015, Nov). First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.*, 108, 1–5.
- Tran, F., y Blaha, P. (2009, Jun). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Phys. Rev. Lett.*, 102, 226401. doi: 10.1103/PhysRevLett.102.226401
- Verstraete, M. J., Torrent, M., Jollet, F. m. c., Zérah, G., y Gonze, X. (2008, Jul). Density functional perturbation theory with spin-orbit coupling: Phonon band structure of lead. *Phys. Rev. B*, 78, 045119. doi: 10.1103/PhysRevB.78.045119
- Werner, A., Hochheimer, H. D., Strössner, K., y Jayaraman, A. (1983, Sep). High-pressure x-ray diffraction studies on hgte and hgs to 20 gpa. *Phys. Rev. B*, 28, 3330–3334. doi: 10.1103/PhysRevB.28.3330
- Xue, Q. Y., Liu, H. J., Fan, D. D., Cheng, L., Zhao, B. Y., y Shi, J. (2016). Laptopsb: a half-heusler compound with high thermoelectric performance. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 17912-17916. doi: 10.1039/C6CP03211G