

*As₂Te₃-ren isolatzaile topologikorako
presiopeko trantsizioaren ab-initio
azterketa*

Edurne Sagasta Urrutia

Aitor Bergara eta Aritz Leonardok zuzendutako gradu amaierako
lana

Leioa, 2014ko Ekainaren 24a

Gaien Aurkibidea

| | |
|--|-----------|
| Sarrera | 2 |
| 1 Isolatzaile topologikoak | 3 |
| 1.1 Hall isolatzaile kuantikoa eta honen topologia | 4 |
| 1.2 Kanpoko eremu magnetikorik ez duten isolatzaile topologikoak | 7 |
| 1.2.1 Denboraren inbertsio simetria | 9 |
| 1.3 Gaur egun ezagutzen diren 3D-tako isolatzaile topologikoak | 11 |
| 2 Egitura elektronikoaren kalkulua | 12 |
| 2.1 Dentsitate funtzionalaren teoria (DFT) | 14 |
| 2.1.1 Hohenberg-Kohn-en teoremak | 14 |
| 2.1.2 Kohn-Sham-en formulazioa | 15 |
| 2.1.3 Funtzional hurbilduak: LDA eta GGA | 17 |
| 2.2 Kohn-Shamen ekuazioen ebazpena | 19 |
| 2.2.1 Oinarria | 19 |
| 2.2.2 Pseudopotentzialak | 20 |
| 2.2.3 Ziklo autobateragarria | 22 |
| 3 As_2Te_3-ren egitura elektronikoaren kalkulua | 24 |
| 3.1 As_2Te_3 -ren oreka konfigurazioa presio ezberdinetan | 24 |
| 3.2 As_2Te_3 -ren egitura elektronikoa presio ezberdinetan | 28 |
| 3.2.1 Egitura monoklinikoaren banden egitura | 29 |
| 3.2.2 Egitura erronboedrikoaren banden egitura | 30 |
| 4 Ondorioak | 37 |
| Bibliografia | 39 |

Sarrera

Materia kondentsatuko fisikan erronka nagusietako bat naturako materialen izaera ezagutu eta ezaugarritzea da. Orain dela urte batzuk arte ezagutzen genituen material guztiak, eroale, erdieeroale edo isolatzaileak ziren, materialeko balentzia elektroien izaeraren arabera. Azken urteotan fisikako arlo honetan burututako lanek eman dute bere fruitua, materiaren egoera berri bat aurkitu baita naturan [1]: isolatzaile topologikoa.

Isolatzaile topologikoak material isolatzaileak dira baina ertza eroalea dute. Egoera eroale hauek dira material berri honen berezkitasuna. Egoerok sistemaren topologia dela eta existitzen dira eta sistemaren simetriaren bidez babestuta daudenez, deuseztaezinak dira. Hall isolatzaile kuantikoa izan zen isolatzaile topologikoen gaia teorikoki garatzen hasteko inspirazio iturria eta esperimentalki beranduago aurkitu ziren [2]. Lan ugari egiten ari da materiaren egoera berri honen teoria osatu eta era honetako material berriak aurkitzeko. Gaur egun isolatzaile topologiko ezagunenetarikoak kalogenuro familiakoak dira. Talde honetakoa da 2008.urtean estrainekoz aurkitu zen hiru dimentsiotako isolatzaile topologikoa: $Bi_{1-x}Sb_x$ [3]. Beranduago talde honetako Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 eta Sb_2Te_3 isolatzaile topologiko direla ere frogatu da [4]. Aipaturiko konposatu guzti hauek $R\bar{3}m$ talde espazialari dagokion egitura aurkezten dute baldintza normaletan. Sb_2Se_3 konposatuak bestalde, $R\bar{3}m$ egitura presiopean erakusten du eta presiopean soilik, isolatzaile topologikoa dela frogatu da [5].

Lan honetan gure alea gehitzeko, isolatzaile topologikoa izan daitekeen hautagai bat proposatu dugu: As_2Te_3 . Konposatu honek bi egitura hartzen ditu eta hoietako bat $R\bar{3}m$ egitura da, printzipioz presiopean dagoenean erakusten duena [6]. Gure helburua beraz, As_2Te_3 presiopean isolatzaile topologikoa izan daitekeen aztertzea izan da. Horretarako, material honen egitura elektronikoa ezaugarritu eta aztertu da presiopean teorikoki.

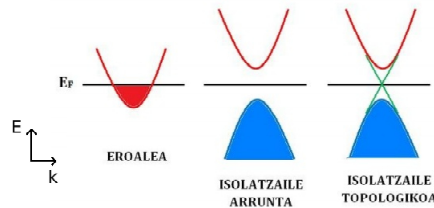
Gradu amaierako lan hau lau atal nagusitan banatzen da. Aurreneko bi ataletan, lan hau garatzeko beharrezkoak izan diren kontzeptu teorikoak jaso dira. Isolatzaile topologikoak landu dira lehendabizi, gaiaren oinarriko ikuspuntu bat planteatu delarik eta bigarren atalean, burutu diren ab-initio kalkulu teorikoen oinarria azaldu da. Hirugarren atalean, lorturiko kalkulu teorikoen emaitzak aurkeztu, aztertu eta interpretatu dira. Laugarren eta azken atalean, lan honetatik ateratako ondorioak bildu eta aurrerago eman ahal izango diren hurrengo pausuak proposatu dira.

Kapitulua 1

Isolatzaille topologikoak

Mekanika kuantikoa garatzen hasi zenetik erabili den solidoen banden teoria aurrerapausu handia izan da materia kondentsatuko fisikan. Material baten egitura elektronikoa deskribatu daiteke teoria hau aplikatuz, eta propietate makroskopikoen jatorria azaldu daiteke besteak beste. Materialen sailkapen orokorra egiteko ere banden teoria erabiltzen da. Eroankortasun elektrikoa irizpide izanik, material eroale, erdieroale eta isolatzaileak bereizten dira, banden egituran okupatuta dagoen energia altueneko eta hutsik dagoen energia baxueneko egoeren energia aldearen, gap-aren, arabera (ikus 1.1 irudia). Eroaleetan energia alde hau nulua da, isolatzaileetan aldiz, handia eta erdieroaleetan txikia, elektroi batek ingurugiro tenperaturan duen energiak konparatzen badugu.

Isolatzaille topologikoak materiaren egoera berri bat dira. Hauen ezaugarri nagusia bolu-menean isolatzaileak izanik, gainazala eroalea dutela da. 1.1 irudian ikusi dezakegunez, isolatzaile arrunt baten eta isolatzaile topologiko baten arteko aldea balentzia banda eta kondukzio banda lotzen dituen kono formako gainazal egoerak dira.



Irudia 1.1: Eroale, isolatzaile arrunt eta isolatzaile topologikoen banda egiturak. Fermi-ren mailatik behera dauden egoerak beterik daude. Isolatzaille topologikoek isolatzaile arruntaren banden egitura bera erakuste dute alde batetik (banda urdin eta gorria), materiala isolatzailea delako. Baina isolatzaile topologikoek ertzetako egoera eroaleak dituzte, berdez adierazi dira egoera hauei dagozkien bandak. Azken hauek Fermiren maila zeharkatzen dute, eroaleetan gertatzen den moduan.

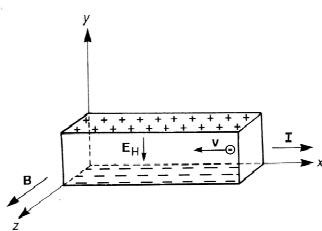
Ertzetako egoera eroale hauek trinkoak dira, hau da, ez dago hauek desagertarazteko

modurik, ez elektrikoki tratatuta, ez mekanikoki tratuta deformazioak eraginez,... deformazio hauek izugarri handiak ez badira eta materiala hausten ez dela suposatuz, noski. Beste isolatzaile batzuek ere badituzte ertzetako egoerak, baina ez dira trinkoak, deuseztatu daitezke. Ertzetako egoera hauen existentzia da isolatzaile topologikoen berezko kutsua.

1.1 Hall isolatzaile kuantikoa eta honen topologia

Isolatzaile topologikoen atea zabaldu zuena Hall isolatzaile kuantikoa izan zen, hau baita estrainez aurkitu zen isolatzaile topologikoa. Sistema honetan gertatzen den fenomeno Hall efektu kuantikoa da. Hau hobeto ulertzeko, lehendabizi Hall efektu klasikoak laburbilduko dugu.

1.2 irudian adierazten den moduan, I korrotea daroan material eroale edota erdieroale bati eremu magnetiko perpendikular, \mathbf{B} , bat aplikatzen zaionean gertatzen da fenomeno hau. Sistemak I korrontea du \mathbf{E} eremu elektrikoa aplikatzen diogulako. Higitzen ari diren elektroiek Lorentz-en indarra jasaten dute, $\mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$ eta ondorioz, orbita zirkularrak deskribatzen dituzte, orbita maiztasuna (ziklotroi maiztasuna) $w = \frac{eB}{m}$ izanik eta m elektroien baten masa. Beraz, elektroiak eremu magnetikorik ez balego burutuko luketen hididura zuzenetik desbideratzen dira, eta y norabideko ertzean metatu, esparru hau negatiboki kargatuz. Aurkako aldea beraz, positiboki kargatuta geratzen da eta horrela sortzen da Hall potentzial diferentzia, Hall eremua egotea ahalbideratzen duena, $V_H = E_H d$, d materialaren y norabideko luzera izanik. Elektroiak ertz horretan pilatuz joango dira, Hall eremuak sortarazitako indarra eta Lorentz-en y norabideko indarra parekatu arte. Eremu magnetikoa handituz goazen heinean materialeko Hall erresistentzia neurtzen bada, $R_H = V_H/I$, era linealean handitzen dela lortzen da. 1.3 irudian ρ_T -ri dagozkion lerro etenak zeharkako erresistibitate klasikoak erakusten dute R_H -ren proportzionala dena eta eremu magnetikoarekin menpekotasun lineala duela ikus dezakegu.



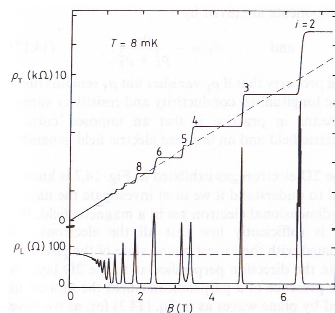
Irudia 1.2: Hall efektu klasikoaren eskema.

Hall isolatzaile kuantikoa, bi dimentsiotako elektroien gas bati tenperatura baxuetan anplitude handiko eremu magnetiko bat aplikatzean sortzen den sistema da. Hemen, energia konstantekoak diren Landau-ren mailak sortzen dira [7], $E_n = \hbar w(n + \frac{1}{2})$ non n -k Landau-ren maila edo ordena adierazten duen eta w Hall efektu klasikoan aipaturiko

ziklotroiaren maiztasuna den. Landauren maila bakoitzaren okupazioak¹ sistemaren propietateak finkatzen ditu. Beteta dagoen azken Landauren maila guztiz beteta bada, Fermiren energia beteta dagoen azken Landauren mailaren eta hutsik dagoen lehen Landauren mailaren artean egongo da, sistema isolatzailea izanik. Orduan, sistemak eroankortasunik ez izatea espero dugu.

Hala ere, kasu honetan sistema honen eroankortasun elektrikoa aztertzeko eremu elektriko bat aplikatzen bada, zeharkako eroankortasun kuantizatua, (1.1), neurtzen da eta zeharkako erresistibitatea, ρ_T , orduan kuantizatua da ere². Beraz, azken Landauren maila beteta dagoenean zeharkako erresistibitatean tarte lauak (ingelesez *plateau*) ageri dira eta bestalde, luzetarako erresistibitatea, ρ_L , eta ondorioz luzetarako eroankortasuna, σ_L , nuluak dira, 1.3 irudiak erakusten digun moduan. Hau da Hall efektu kuantikoko emaitza esanguratsuenak. Fermi maila gap-ean aurkitzen den arren eta beraz, sistema isolatzailea izan arren, eroankortasun transbertsala neurtzen da sisteman.

$$\sigma_T = \frac{\nu e^2}{h} \quad \nu \in \mathbb{N} \quad (1.1)$$

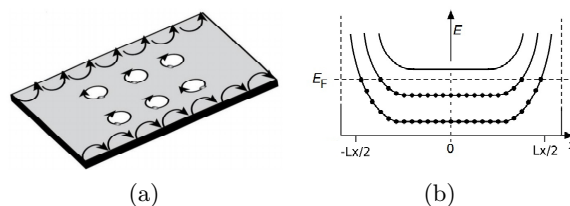


Irudia 1.3: Sistemaren zeharkako eta luzetarako erresistibitatea eremu magnetikoaren menpe. Lerro tenek emaitza klasikoa adierazten dute eta lerro jarraituek emaitza kuantikoa [7]. i gure ν da.

Eroankortasun kuantizatu honen jatorria 1.4 a) irudiko ertzetako elektroien higiduraz erlazionatu daiteke. Hall isolatzaile kuantikoaren eredu semiklasikoan elektroiek higidura zirkularra deskribatzen dute Hall efektu klasikoan gertatzen den moduan. Hala ere, ertzetan elektroiek ezin dute orbita osoa burutu eta orduan aurrera jarraitzea besterik ez dute. Sistema isolatzailea den 1.5 e) irudia) eta ertzetan eroalea den egitura dugunez esku artean, Hall isolatzaile kuantikoa isolatzaile topologikoa da. Orduan, Fermiren maila benetan ezin da gap-ean egon. Ertzetako egoerei dagozkien bandek Fermiren maila zeharkatu behar dute eroaleak direlako, eta hau ondo behatu daiteke Hall isolatzaile kuantikoko barneko eta ertzetako egoerak kotsideratzen dituen 1.4 b) irudian.

¹Landauren maila bakoitzak izan dezakeen egoera kopurua azalera unitateko $\frac{2eB}{h}$ da. Eremu magnetikoa aldatzen bada, Landauren mailek izan dezaketen egoera kopurua aldatzen da.

²Eremu magnetiko altuetan: $\rho_T \approx (\sigma_T)^{-1}$ eta $\rho_L = \sigma_L(\sigma_T)^{-2}$. L -k luzetarakoa dela adierazten du eta T -k transbertsal edo zeharkakoa.



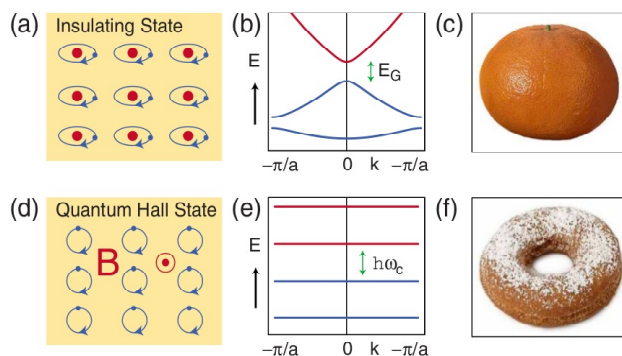
Irudia 1.4: (a) Hall isolatzaile kuantikoaren irudi semiklasikoa. Eredu magnetikoa xaflaren norabide normalean aplikatuta dago. (b) Hall isolatzaile kuantikoaren espazio errealeko banden egitura, bolumeneko egoerak eta ertzetako egoerak (Fermi maila ebakitzen duten puntuak) kontsideratuz [8]. Xaflaren x norabideko luzera Lx da.

Sistema honek ertzetan egoera eroaleak izatearen oinarriko arrazoia, sistema honen topologia da. Isolatzaile arrunt baten eta Hall isolatzaile kuantikoaren alde nagusia topologikoki ezberdinak direla da. Topologia matematikako atal bat da, sistema bati deformazio jarraituak eraginez aldatzen ez diren propietateak aztertzen dituen.

Topologiaren ideia intuitiboa erdiesteko honakoa planteatuko dugu. Esfera eta kubo bat deformazio bidez, bata bestean transformatu daitezke. Kikara eta donut bat ere bata bestean bilakatu daitezke deformazioen eraginez. Baina, esfera bat deformatu arren ezin izango dugu donut bat bihurtu, deformazioak ezin duelako zulo bat sortarazi. Zulo kopurua aldaezina da deformazioen aurrean. Orduan, topologiaren ikuspuntutik zulo gabeko eta zulo bakarreko sistemak ezberdinak dira, topologia ezberdinekoak dira. Topologia ezberdineko elementuak bereizteko aldaezin topologikoak erabiltzen dira. Kasu honetan, genus- a , g , zulo kopurua, aldaezina baita deformazioen aurrean aurrez esan bezala. Beraz, esfera eta kuboak talde topologiko berekoak dira, $g = 0$ aldaezin topologikoak ezaugarritzen duen taldekoak eta donut eta kikara bat $g = 1$ dagokion talde topologikoan sailkatzen dira. Laburbilduz, aldaezin topologikoaren balio berdineko gorputz edo sistemak topologia berdina dagokie eta deformazio bidez talde bereko beste sistemetan transformatu daitezke.

Isolatzaileen kasuan topologiaren eta aldaezin topologikoen ideia ez da hain intuitiboa baina aurreko planteamentuaren analogoa da (1.5 irudian laburbiltzen da analogia). Izan ere, banda isolatzaileko material guztiak ez dira topologia berdinekoak eta orduan, aldaezin topologikoen bidez sailkatzen dira. Isolatzaile arrunt bat eta isolatzaile topologiko bat material isolatzaileak dira baina hauen topologia ezberdina denez, aldaezin topologiko ezberdina daukate. Hall isolatzaile kuantikoa gainontzeko isolatzaile arruntetatik bereizten duen aldaezin topologikoa Chern zenbakia³ da. (1.1) ekuazioko eroankortasunarekin zuzenean dago lotuta, eroankortasuneko ν zenbaki osoa Chern zenbaki totala baita [10]. Chern zenbaki total hau ez-nulua da Hall isolatzaile kuantikoan eta aldaezin topologikoa denez, bere balioa ez da aldatuko sistema honek deformazio mekanikoak, elektrikoak,... pairatzen baditu ere, sistemaren hausten ez den bitartean behintzat. Or-

³Chern zenbakia kalkulatzeko sistemaren uhin funtzioak erabiltzen dira. Egindako analogian topologia geometriari aplikatzen da, baina banda isolatzaileko materialetan aldiz, uhin funtzioetan aplikatzen da.



Irudia 1.5: a) Material isolatzailea. Elektroiak atomoen inguruan, hauei loturik, aurkitzen dira. b) Material isolatzaileari dagokion banden egitura. d) Hall isolatzaile kuantikoko elektroiek burututako orbitak eremu magnetikoaren pean. e) Landau-ren mailak, Hall isolatzaile kuantikoaren bolumeneko banden egitura. c) $g = 0$ duen sistema, naranja bat. d) $g = 1$ duen sistema, donut bat. c) eta f) talde topologiko ezberdinean aurkitzen diren moduan, aldaezin topologiko ezberdinak dituztelarik, a)-b) isolatzailea eta d)-e) isolatzaile topologikoa talde topologiko ezberdinean aurkitzen dira, nahiz eta begibistaz, irudietako bandak behatuz, ezin dugun hau jakin. Baina aldaezin topologiko, Chern zenbaki, ezberdina dutenez, badakigu topologia ezberdinekoak direla. [9].

duan, sistemak ezin du talde topologikoz aldatu, isolatzaile topologiko (isolatzaile ez tribial) izaten jarraituko du, ertz egoerak mantenduko dituelarik eta honek topologiagatik ertz eroale hauek trinkoak direla ulertzen laguntzen du. Isolatzaile arrunten kasuan bestalde, Chern zenbakia nulua da eta ez dago eroankortasunik sisteman, isolatzaile tribiala da.

Isolatzaile arruntaren banden egitura (1.5 b) irudia) eta Hall isolatzaile kuantikoaren bolumeneko banden egitura (1.5 e) irudia) aztertzen badira, ezin dugu material mota ezberdinak direnik esan, biak gap-dunak baitira. Baina ertz egoerak aztertzen badira edo Chern zenbakia kalkulatu bada, bi sistemen artean aldea dagoela ohartzen gara. Izaera ezberdineko isolatzaileak dira topologikoki ezberdinak direlako. Hemendik dator isolatzaile topologiko izena, isolatzailea izan arren topologia ez tribiala duten materialak dira.

1.2 Kanpoko eremu magnetikorik ez duten isolatzaile topologikoak

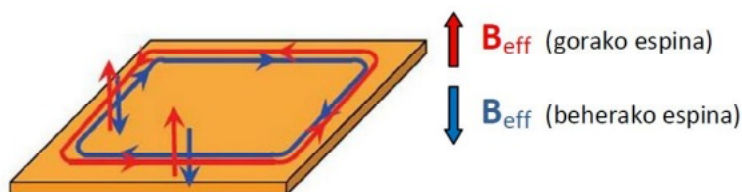
Isolatzaile topologikoen inguruan lanean hasteko bultzada Hall isolatzaile kuantikoak eman zuen. Eremu magnetikoaren beharrik gabe Hall isolatzaile kuantikoaren antzeko izaera, hots, barrualdean isolatzailea eta ertzean eroalea, duten materialik egon daitekeen planteatzea izan baitzen hurrena. Kristaletan eremu magnetikoaren efektua sortaraz dezakeen fenomeno bat espin orbita akoplamendua (ingelesez, *spin orbit coupling*, SOC) da; elektroien momentu angeluar orbitalaren eta espinaren arteko elkarrekintza. Era

honetan adierazi dezakegu [11]:

$$H_{SOC} = -\frac{1}{2m^2c^2}(\mathbf{p} \times \nabla V) \cdot \mathbf{S} = \lambda(\mathbf{p} \times \nabla V) \cdot \mathbf{S} \quad (1.2)$$

non V potentzial periodikoa den. Zeeman efektua $H_Z = g\mu\mathbf{B} \cdot \mathbf{S}$ hamiltondarrak deskribatzen duela jakinda, gurean kanpoko eremu magnetikoaren analogoa $\frac{\lambda}{g\mu}(\mathbf{p} \times \nabla V)$ da. Ikusten dugunez, espin orbita akoplamendua momentuaren menpekoa da eta gogor eragiten die pisutsuak diren atomoei (zenbaki atomiko handia dutenei), hauen elektroien abiadurak erlatibistak direlako. Era honetako atomoetan aurkitzen diren elektroiei eragiten dien indarra, eremu magnetiko batek eragingo liekenaren antzekoa da, eta indar honen norabidea aurkakoa da aurkako espinentzat. Orduan, gorako espina eta behe-rako espina duten elektroiek balio berdineko baina aurkakoak diren “eremu magnetiko efektiboak” nabaritzen dituzte. Beraz, gorako espina eta behe-rako espina Hall egoera kuantikoan daudela esan genezake, (1.6) irudiak erakusten duen moduan eta honi espin Hall egoera kuantiko deritzo. Hemen ez dago Hall eroankortasunik, gorako espinen eta behe-rako espinen aurkako higidura dela eta elkar deuseztatzen baitute, baina badagoena, espinen korronea da.

Beraz, badirudi sistema honen ertzetan ere trinkoak diren egoera eroaleak existitu behar direla eta beraz, egoera hauek balentzia eta eroankortasun bandak bateratuko dituztela, Hall isolatzaile kuantikoan gertatzen den moduan.



Irudia 1.6: Espin Hall Egoera Kuantikoan ertzetako egoerak. Gorriz espinaren goranzko osagaia eta dagokion eremu magnetiko efektiboa, urdinez aldiz espinaren beheranzko osagaiari dagokiona.

Mota honetakoak diren bi eta hiru dimentsioetako isolatzaile topologikoak aurkitu dira dagoeneko. Hauek bi berezotasun nagusi dituzte eta beraz, hauek bilatzeko errezeta antzeko bat eman dezakegu. Lehenengoa, Fermi mailatik gertueneko bi bandak inbertituta dituen material bat aurkitzea da. Orokorrean, ohiko erdieroaleetan eroankortasun banda s orbitalean aurkitutako elektroiek osatzen dute eta balentzia banda aldiz, p orbitaletako elektroiek [12], 1.7-ko ezkerreko irudia da honen adibide. Elementu pisutsuez osaturiko material batzuek jasaten duten espin orbita akoplamendu sendoa dela eta, aipaturiko bi banda hauek inbertituta dituzte, hau da, eroankortasun banda p orbitaletako elektroiek osatzen dute eta balentzia banda s orbitalekoek. Banden ordena inbertituta duten material hauek gap negatibodunak direla esaten da. $HgTe$ konposatua horrelakoa da esaterako eta bere banden egitura Fermi mailaren inguruan 1.7-ko eskuineko irudiaren antzekoa da.

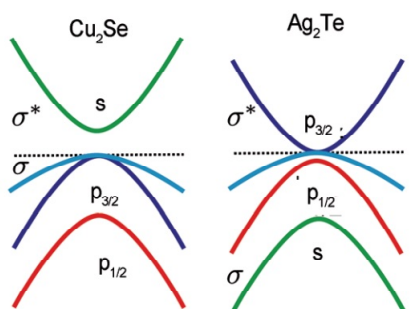
Bernevig, Hugues eta Zhang-ek $HgTe$ eta $CdTe$ xaflak, $CdTe|HgTe|CdTe$ sandwich eran kokatuta, sortutako putzu kuantikoak aztertu zituzten [13]. $CdTe$ -k jasaten duen espin orbita akoplamendua askoz ahulagoa da $HgTe$ -k jasaten duena baino. Beraz, $HgTe$ xaflaren zabalera esturako sistemaren banden ordena ohikoa da, baina zabalera handituz, sisteman espin orbita efektua areagotzea lortzen da eta bandetan inbertsioa ematen dela frogatu zuten, zabalera kritikoa ($d_c \approx 6.5$ nm [12]) baino zabalera handiagoetarako. Kalogenuro familiako isolatzaile topologikoetan ere, espin orbita efektuarekin Fermi mailaren hurbileneko bi banden ordena alderantzikatu egiten da, p_z orbitalei dagokien banden artean gertatzen da inbertsioa hain zuzen [4]. Aipatu beharra dago, konposatu batzuetan banden inbertsioa sistemari presioa aplikatzen zaionean gertatzen dela [5]. Kasu honetan espin orbita akoplamenduak papel garrantzitsua jokatzen du emaitzetan ikusiko dugun moduan, pausoz pauso landuko baita azken kasu hau.

Behin banden ordena inbertituta duten material bat bilatuta, bigarren urratsa material hau eta banden ohiko ordena duen material bat kontaktuan egotea da. Hau da, gap positibodun eta gap negatibodun bi material fisikoki kontaktuan izatea da. Topologiari dagokionez, gap positibo eta negatiboko materialek topologia eta ondorioz, aldaezin topologiko ezberdina dute. Aurreko atalean landurikoa bergogoratzuz, sistemari deformazio txikiak aplikatu arren ezin dugu sistemaren topologia, aldaezin topologikoa, eta beraz, gap-aren zeinua, aldatu, esfera batetik donut-era pasa ezin gaitezkeen moduan. Hala ere, gure sistemak bi aldaezin topologiko ezberdin ditu, demagun $x < 0$ -n banden ohiko ordena duen materiala dugula eta $x > 0$ -n banden ordena inbertituta duen materiala. Orduan, gap positiboko material batetik gap negatiboko material batera pasatzeko, hau da, aldaezin topologikoz aldatzeko, derrigorrez gap-a itxi behar dela frogatuta dago [10]. Orduan, topologia ezberdineko bi materialen arteko interfase edo ertzean gap nuluko egoerak existitu behar dira. Horrela, egoera eroaleak lortzen dira mugan. Beraz, banden ohiko ordena duen materialaren eta inbertitutako ordena duen beste material baten arteko ertza eroalea izan behar da. Banden ordena inbertituta duen material bat badugu hutsarekin kontaktuan, hutsak banden ohiko ordena agertzen du, materialaren gainazalean egoera eroaleak egon behar dira. Hauxe da kalogenuro familiako $Bi_{1-x}Sb_x$, Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , eta Sb_2Te_3 [4] konposatuetan gertatzen dena hain zuzen. Bandak inbertituta dituzten materialak isolatzaileak dira eta hutsarekin kontaktuan egotean, ertzetan egoera eroaleak dituzte eta ondorioz, isolatzaile topologikoak dira.

Era honetako isolatzaile topologiko eta Hall isolatzaile kuantikoaren artean eremu magnetiko eta eremu magnetiko efektiboaren analogia dagoen arren, badago bereizgarri esanguratsu bat: denboraren inbertsio simetria.

1.2.1 Denboraren inbertsio simetria

Denboraren inbertsioa $t \rightarrow -t$ transformazioa eragitea da. Kanpo eremu magnetikoa duten sistemek ez dute denbora inbertsio simetria. Izan ere, indar magnetikoa abiaduraren menpekoa da, abiadura denboraren menpekoa delarik, eta orduan, sistema ez da aldaezin



Irudia 1.7: Ezk. Banden ohiko ordena erakusten duen konposatua. Isolatzaile tribiala. Esk. Banden ordena inbertituta duen materiala. Isolatzaile ez tribiala: isolatzaile topologikoa. [14]

zina denboraren inbertsioa aplikatzen bada. Hau dela eta, Hall isolatzaile kuantikoa ez da simetria honen jabe. Ereku magnetikorik ez duten ohiko sistemek aldiz, denboraren inbertsio simetria dute. Aurrez ikusitako eremu magnetiko efektiboa nabaritzen duten sistemak esaterako, denboraren inbertsio simetriarekiko aldaezinak dira⁴.

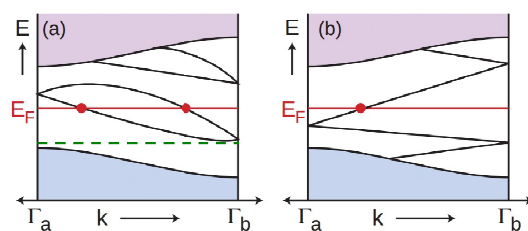
Orokorrean hitz eginda, sistema batek simetriak badauzka, energian endekapena izango du. Adibidez, kristal batean inbertsio simetria badugu, $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ eragitean sistema aldaezin geratzen da, eta elkarrekiko espazioan ere simetria hau egongo da: $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$. Orduan, $E(\mathbf{k} \uparrow) = E(-\mathbf{k} \uparrow)$ ⁵ izan behar da derrigorrez, \mathbf{k} puntu hoietako energiak ezberdinak balira, bi puntuak ezingo lirakekelako bestela simetrikoki baliokideak izan. Denboraren inbertsio simetriaren kasuan aldiz, $E(\mathbf{k} \uparrow) = E(-\mathbf{k} \downarrow)$ gertatzen da [10].

Denboraren inbertsio simetria duten sistemetan \mathbf{k} puntu bereziak daude: denboraren inbertsioarekiko aldaezinak diren momentuak (ingelesez, *Time Reversal Invariant Momenta*, (TRIM)). Hauek $\mathbf{k}_{TRIM} = -\mathbf{k}_{TRIM} + \mathbf{G}$ betetzen dute \mathbf{G} elkarrekiko sareko bektore bat izanik. Kristal batean oinarritzko \mathbf{k} puntuak Brillouinen eskualdekoak dira, hauei elkarrekiko sareko bektoreen bidez translazioak eraginez, kristaleko gainontzeko \mathbf{k} puntu guztiak eskuratu ahal daitezkelako. \mathbf{k}_{TRIM} eta $-\mathbf{k}_{TRIM}$ puntuak elkarrekiko sareko bektore baten translazioz erlazionatzen direnez, kristaleko puntu baliokideak dira eta Brillouinen eskualdeko \mathbf{k} puntu berdinez adierazten dira banden grafiketan. Puntu berezi hauetan endekapen bikoitza dago simetriaren eraginez, 1.8 irudian ikusi dezakegun moduan.

Irudi hontan ikusten dugunez, ertzetako banden arabera isolatzaile arrunta edo isolatzaile topologikoa izango dugu denboraren inbertsio simetria dugun sisteman. Topologia ezberdineko bi material hauek bereizten dituen aldaezin topologikoa Z_2 da denboraren inbertsio simetria dugun sistemetan. $Z_2 = \nu \bmod 2$ eran definitzen da [10] eta ν -k Fermi maila zenbat puntutan ebakitzen den adierazten du. Beraz, $Z_2 = 0$ da isolatzaile arruntetarako eta $Z_2 = 1$ isolatzaile topologikoetarako. Azken hauen ertz eroaleak denboraren inbertsio simetria babesturik daude 1.8 irudian ikusten dugun moduan.

⁴Espin orbita akoplamendua denboraren inbertsio simetriarekiko aldaezina da.

⁵ \uparrow eta \downarrow -ek espin gorako eta espin beheko egoerak adierazten dituzte hurrenez hurren.



Irudia 1.8: Esparru moreak eroankortasun banda adierazten du eta esparru urdinak balentzia banda. Γ_a eta Γ_b puntuak TRIM dira eta bi irudietan endekatutako puntuak dira espero den moduan. a) Fermiren maila bi aldiz ebakitzen dute bandek. Hala ere, sistemari deformazioak aplikatuz, Fermiren maila mugi daiteke (lerro eten berdeek adierazten duten tokira esaterako) eta isolatzailea den sistema lor dezakegu denboraren inbertsio simetria hautsi gabe. Isolatzaile arruntari dagokion banda egitura da. b) Fermiren maila lekualdatu arren ertzetako egoerak metalikoak izaten jarraitzen dute, denbora inbertsio simetriaz babesturik daude. Isolatzaile topologikoari dagokion banda egitura da. [9].

1.3 Gaur egun ezagutzen diren 3D-tako isolatzaile topologikoak

Gaur egun ezagunenetariko eta aztertuenetariko isolatzaile topologikoak 3D-ko kalogenuro familiakoak dira; $Bi_{1-x}Sb_x$, Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 eta Sb_2Te_3 [4] besteak beste. Taula periodikoa erreparatuz, atomo pisutsuez osaturiko konposatuak direla ohar gaitezke, eta beraz, SOC gogorrekoak. Simetria ronboedrikoa dute; $R\bar{3}m$, 166 talde espazialari dago-kiona.

Guk isolatzaile topologikoa izan daitekeen hautagai bat proposatu dugu: As_2Te_3 . Konposatu hau hautatzeko arrazoiak hauek dira: lehena, atomo nahiko pisutsuz osaturik dagoela eta orduan, espin orbita akoplamenduak bandetan duen eragina nabarmena izango dela espero dugu. Eta bigarrena, material honek erakusten dituen bi egituretatik bat 3D-ko isolatzaile topologiko ezagunen $R\bar{3}m$ egitura dela. Egitura hau hala ere, konposatua presiopean dagoenean ageri da printzipioz [6]. Beraz, burura datorkigun galdera honakoa da: presioa gai al da banden inbertsioa eragiteko?, eta orduan, posible al da isolatzaile topologikoa izatea presiopean?

Ab-initio kalkuluen bidez, As_2Te_3 konposatuaren bi egiturak ezaugarritu eta banda elektronikoak kalkulatu ditugu presio ezberdinetarako. Presioa banden inbertsioa eragiteko gai den aztertuko da, eta era berean, materiala isolatzailea den presiopean. Presiopeko bandek bi baldintza hauek betetzea ezinbestekoa izango da, konposatua isolatzaile topologikoa izan daitekeela baieztatzeko. Sb_2Se_3 konposatuaren bandekin erkatuko dira gure emaitzak, azken material hau baldintza normaletan isolatzaile tribiala izanik, presioa aplikatzean isolatzaile topologikoa [5] bihurtzen baita.

Beraz, jarraian egitura elektronikoaren kalkulua gauzatzeko beharrezko dugun ab-initio kalkuluen funtsa azalduko da.

Kapitulua 2

Egitura elektronikoaren kalkulua

Konposatu baten izaera eta propietateak ezaugarritzeko egitura elektronikoa orokorrean eta batez ere, Fermiren gainazala nolakoa den ezagutzea ezinbestekoa dugu. Atal honetan azalduko da teorikoki karakterizazio hau burutzeko erabiltzen den prozedura. Ab initio kalkuloak deritze lehen printzipioetan oinarrituak direlako. *A priori* konposatuaren osagai atomikoak soilik ezagututa, honen egitura atomiko eta elektronikoa kalkulatu daitezke fisikako oinarritzeko legeak erabiliz. Hala ere, konposatuaren egitura atomikoa ezaguna izatea posible denez, esperimentalki aztertu delako adibidez, hemendik abiatu gaitezke ere.

Abiapuntua abiapuntu, orokorrean, beti izango dugu esku artean K ioiez eta N elektroiz osaturiko solido bat, eta hauen artean Coulomb-en elkarrekintza izango dugu sistema ez erlatibista deskribatzen ari bagara. Beraz, honakoa dugu sistema deskribatzea ahalbideratuko digun hamiltondarra eta Schrödinger-en ekuazioa¹:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_{I=1}^K \nabla_I^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - e^2 \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^K \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (2.1)$$

$$+ \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J}^K \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\ = T_I + T_e + V_{I,e} + V_{e,e} + V_{I,I}. \quad (2.2)$$

$$H\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

T_I ioien energia zinetikoa, T_e elektroien energia zinetikoa eta $V_{I,e}$, $V_{e,e}$ eta $V_{I,I}$ ioi-elektroi, elektroi-elektroi eta ioi-ioi arteko elkarrekintzei dagozkien potentzialak dira hurrenez hurren. Schrödingerren ekuazio honetatik sistemaren $\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r})$ autoegoerak eta E energiak

¹Notazioa arintzeko unitate gaussdarra erabili da atal honetan. Hemen $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$ da.

lortuko bagenu, gure solido kristalinoa erabat ezagutuko genuke, hots, propietateak, egitura eta orokorrean, solidoaren izaera eskura izango genituzke. Ez gara ordea, akoplatua den gorputz anitzeko ($K, N \approx 10^{23}$) problema hau, besterik gabe, ez analitikoki, ez numerikoki ebazteko gai.

Beraz, arrazonagarriak diren hurbilketetara jotzen da zuzenean. Lehena, Born-Oppenheimeren hurbilketa dugu. Ioiien eta elektroien masa diferentzia dela eta, ioien energia zinetiko gaia elektroienaren alboan txikia dela kontsidera daiteke². Gainera, elektroien abiadura solido batean askoz handiagoa da ioiena baino³. Orduan, elektroientzat ioiak posizio finkoetan daudela kontsidera dezakegu, eta beraz, ioien posizioak zehatzak eta estati-koak izango dira solidoan eta R_I parametroaz identifikatuak. Ondorioz, $3N$ elektroien posizioak ditugu orain aldagaitzat eta uhin funtzioa banagarri bihurtzen zaigu:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_K) \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.4)$$

Bestalde, helburua solidoaren egitura elektronikoa ezaugarritzea dugu eta $V_{I,I}$ potentzialak, sareko bibrazioek, honetan suposatutako aldaketak arbuiagarriak direla kontsideratuko dugu⁴. Era honetan, Schrödingeren ekuazioko zati elektronikoa zentratu gaitzke. Uhin funtzio elektronikoa beteko duen Schrödingerren ekuazioa eta hamiltondar elektronikoa honakoak dira:

$$H_{elek} \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.5)$$

$$H_{elek} = T_e + V_{I,e} + V_{e,e} \quad (2.6)$$

$V_{I,e}$ elektroiek nabaritzen duten kanpo potentzial bat moduan uler edota identifika daiteke, R_I parametroen menpekoa dena, eta orduan uhin funtzio elektronikoa ere parametro honen menpekoa izango dira, nahiz eta ez dugun esplizituki adierazten.

$$V_{I,e} = \sum_i^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) \quad (2.7)$$

$$V_{ext}(\mathbf{r}_i) = -e^2 \sum_I^K \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (2.8)$$

$V_{e,e}$ gaia dela eta, (2.5)-ko hamiltondarrak akoplatutako sistema izaten jarraitzen du, hau da, elektro bati gainontzeko elektro guztiek eragiten diote. Hau gutxi balitz, aldagai

² $\frac{m}{M_I} \sim 10^{-4}$

³ $v_i \approx 10^8 \text{ cm/s}$ eta $v_I \approx 10^5 \text{ cm/s}$ kristal harmonikoen teoria klasikoaren arabera [15].

⁴ Elektroien ohiko kitzikapenak 1 eV ordenekoak dira eta sareko bibrazioen ohiko kitzikapenak 0.01 eV ordenekoak.

anitzeko problema izaten segitzen dugu, $3N$ ezezagun baitauzkagu. Era honetako gorputz anitzeko problema ebazteko ahalegin handiak egin dira urteetan zehar eta lorturiko metodo edo teoria erabilienetako bat dentsitate funtzionalaren teoria dugu.

2.1 Dentsitate funtzionalaren teoria (DFT)

Orain arte gure sistema zehaztu duten aldagaiak posizioak izan dira. Aurrez esan bezala, $3N$ aldagaiko, posizioako, sistema ebatzi behar da sistemaren oinarritzko egitura aurkitzeko. DFT-ak aldiz gorputz anitzeko sistemak ebazteko era berria eskaintzen du, sistemaren dentsitatea izanik formulazio berri honen giltza.

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \langle \varphi | \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \varphi \rangle \\ &= N \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \varphi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \end{aligned} \quad (2.9)$$

$3N$ aldagaietatik aldagai bakarreko problemara pasatzen gara, dentsitatea izanik gure inkognita bakarra, baina honek gure problemako behagarri guztiak dentsitatearen menpe idaztea edo behargarriei dagozkien autobalioak dentsitatearen bidez lortzen jakitea eskatzen digu. DFT-ren oinarria 1964. urtean Hohenberg eta Kohn-ek aurkeztutako bi azpiataletan banaturiko teorema honen bidez emanda dago [17]:

2.1.1 Hohenberg-Kohn-en teoremak

1. Teorema: $V_{ext}(\mathbf{r})$ kanpo potentzialean aurkitzen diren eta elkarrekintza jasaten duten partikulen $n_0(\mathbf{r})$ oinarritzko dentsitateak, erabat determinatzen du kanpo potentzial hau, konstante bat salbu.

1. Kolorarioa: Oinarritzko dentsitateak kanpo potentziala determinatzen duenez, hamiltondarra ere finkatzen du aldiberean, konstante bat kenduta hemen ere. Beraz, sistemaren uhin funtzioak, eta ondorioz propietateak, ebatzita daude zehazki oinarritzko egoeraren dentsitatea soilik ezaguta.

2. Teorema: Sistemaren energia totala $n(\mathbf{r})$ dentsitatearen funtzional unibertsal moduan defini daiteke $V_{ext}(\mathbf{r})$ bakoitzerako. Energia funtzionala minimizatzen duen dentsitatea, sistemaren oinarritzko egoeraren dentsitate zehatza da eta energia minimo hori, sistemaren oinarritzko energia zehatza.

$$E[n] = F[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

non $F[n] = T[n] + V_{e,e}[n]$ den.

2. Kolorarioa: $E[n]$ funtzionala nahikoa da oinarritzko energia eta dentsitate zehatzak determinatzeko.

Beraz ondorengoa idatzi dezakegu:

$$\begin{cases} E[n] > E_0, & n(\mathbf{r}) \neq n_0(\mathbf{r}) \\ E[n] = E_0, & n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) \end{cases}$$

Printzipio bariazionala aplikatuz, sistemaren energia minimizatzen duen dentsitatea, sistemaren oinarritzko dentsitatea, eskura dezakegu Eulerren ekuazio honekin Schrödingere-
ren ekuazioa ebazteko beharrik gabe:

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} [E[n] - \mu \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r})] = 0 \quad (2.11)$$

Bestalde, $F[n]$ funtzio unibertatsala da, hau da, elkarrekiten duten N elektroiz osaturiko sistema guztiek elektroien energia zinetiko eta elektroielektroi potentzialaren adierazpen berdina dute eta hortaz, $F[n]$ -ren adierazpen berdinaz deskriba daitezke. Dentsitatearen menpeko adierazpen hau ezaguna izango balitz, sistemaren oinarritzko denstitatea eskuratzeko gai izango ginake eta honekin batera gure solidoaren propietate fisikoak, dentsitatearen menpekoak baitira hauek.

2.1.2 Kohn-Sham-en formulazioa

$V_{ext}(\mathbf{r})$ gaia dentsitateaz lotzea erdietsi da aurreko atalean, bien artean erlazio unibokoa dagoela ikusi baitugu. Hamiltondar elektronikoa osatzen duten gainontzeko gaiak ere dentsitatearen funtzional gisa adieraztea lortuko bagenu, aldagai bakarraz deskribatuko genuke gure problema. $V_{e,e}$ gaiari dagokionez era honetan idatz dezakegu:

$$V_{e,e}[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1] d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.12)$$

Lehenengo gaia Hartree-ren gaia da eta elektroien arteko elkarrekintza elektrostatikoko klasikoa deskribatzen du. $\frac{1}{2}$ gaiak elkarrekintza bera birritan zenbatzea galarazten du. Hala ere, elektroien autointerakzioa kontsideratzen ari gara gai honetan. Bigarren gaiak elektroien arteko elkartruke eta korrelazioa kontsideratzen ditu, $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ terminoak r puntuaren inguruan egoteko probabilitate handia duen elektroie bat badago, beste elektroie bat r' inguruan egoteko probabilitatea adierazten du, gainontzeko elektroiek edonon egonik. Hartree-ren gaiaren ekarpena handiagoa da eta bigarren gaia hurbilketa lantzen

da; E_{xc} gaian sartuko dugu. Beraz, elektroiek elkarrekintza pairatzen duten sistemaren energia funtzionala, (2.10)-tik horrela geratzen zaigu:

$$E[n] = T[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}. \quad (2.13)$$

Hala ere, $T[n]$ -ren adierazpena ezezaguna da.

Kohn eta Sham-ek orduan elkarrekiten duten elektroiz osaturiko sistemaren dentsitate berdina duen baina elektroiei independenteek osatutako sistema batekin lan egitea proposatu zuten [18]. Fikziozko sistema hau deskribatzen duen Kohn-Shamen hamiltondarra honakoa dugu:

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{KS}(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N H_{KS}(\mathbf{r}_i) \quad (2.14)$$

Elektroiei bakarraren $\phi_i(\mathbf{r})$ orbitalak elektroiei bakarraren Schrödingerren ekuazioa ebatziz lortzen ditugu:

$$H_{KS}\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

(2.9) dentsitate elektronikoa elektroiei independenteen kasuan orbitalen moduluen karratuen baturaz osatzen da, (2.16) ekuazioak adierazten duen moduan. Definizioz, esan bezela, dentsitate hau elkarrekiten duten elektroiek osatutako sistemaren dentsitatearen berdina da.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.16)$$

Kohn-Shamen sistema elektroiei independenteek osatuta dagoenez uhin funtzio elektronikoa osoa orbitalen biderkaduraz osatuta egongo da. Gainera fermioiz osaturiko sistema dugunez, uhin funtzio osoa antisimetrikoa izan behar da Pauliren bazterketa printzipioa jarraituz. Orduan, Slater-en determinantearen bidez lortuko dugu uhin funtzio osoaren adierazpena.

$T_{KS}[n]$ elkarrekintzarik jasaten ez duten elektroien energia zinetikoaren dentsitatearen funtzionala izanik eta V_{KS} elektroiei independenteek jasandako kanpo potentzial efektibo moduan ulertuz, elektroiei independenteek osatutako sistemaren energia totalaren funtzionala era honetan idatz daiteke:

$$E_{KS}[n] = T_{KS}[n] + \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r})V_{KS}(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

Azken ekuazio hau (2.10)-etik dator ere, elektroien elkarrekintza gabeko sistema honetan $V_{e,e}[n]$ gaia nulua delako. $T_{KS}[n]$ funtzionalaren adierazpena ezaguna da: $T_{KS}[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle$. Elektroiek elkarrekintza jasaten duten sistemari dagokion (2.13) energia funtzionala era honetan idatz daiteke, $T[n] - T_{KS}[n]$ gaia E_{xc} -ren barruan sartuz.

$$E[n] = T_{KS}[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc} \quad (2.18)$$

(2.17) eta (2.18) ekuazioaren bi adierazpenei Euler-en ekuazioa aplikatuz honako adierazpenak lortzen ditugu hurrenez hurren:

$$\begin{aligned} \frac{\delta T_{KS}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{KS}(\mathbf{r}) &= \mu \\ \frac{\delta T_{KS}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} &= \mu \end{aligned} \quad (2.19)$$

V_{KS} identifikatzen dugu:

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.21)$$

Kohn-Shamen potentziala osatzeko $E_{xc}[n]$ gaiaren hurbilketa bat behar dugu. Hemen sartzen dira elektroien arteko korrelazio eta elkartruke energia, elkarrekintza jasaten duten eta ez duten elektroien energia zinetikoen arteko aldea eta Hartree-ren gaian kontsideratutako elektroien autoelkarrekintzaren zuzenketa. Hamiltondar elektronikoa osatzen duten gainontzeko gaiekin hurbilketarik ez dugula egin azpimarratu behar dugu, hots, jarraian datozenak dira N elektroien sistema ebazteko behar diren hurbilketa bakarrak.

2.1.3 Funtzional hurbilduak: LDA eta GGA

Tokian-tokiko dentsitatearen hurbilketa (ingelesez, *local density approximation*, LDA) 1965ean Kohn eta Sham-ek proposatu zuten $E_{xc}[n]$ -ren hurbilketa da [18]. Elektroien gas homogeneoaren elkartruke eta korrelazio energia dentsitatearen forma funtzionalak, $\varepsilon_x[n]$ eta $\varepsilon_c[n]$ hurrenez hurren, erabiliz ondoko ekuazioaren bidez kalkulatzen da $E_{xc}^{LDA}[n]$:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r})[\varepsilon_x[n(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[n(\mathbf{r})]] \quad (2.22)$$

non $n(\mathbf{r})$ gure sistema ez-homogeneoaren dentsitatea den. Beraz, gure sistemako puntu bakoitzaren elkartruke eta korrelazio energia dentsitatea elektroi gas homogeneoaren berdina da. $\varepsilon_x[n]$ -ren parametrizazioak honakoa da [19]:

$$\varepsilon_x[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3} \quad (2.23)$$

Korrelazio gaiaren hurbilketa zehatzenetarikoa Ceperley eta Alder-en (CA) Monte Carlo simulazioen bidezkoa da. Lan honetan erabili dena CA-ena da, Perdew eta Zunger-ek parametrizatutakoa [20].

$$\varepsilon_c[n] = \begin{cases} A \ln r_s + B + Cr_s \ln r_s + Dr_s, & r_s \leq 1 \\ \gamma / (1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s), & r_s > 1 \end{cases}$$

$n = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$ dugu, beraz, $\varepsilon_c[n]$ -ren bi adierazpenak dentsitate altuko eta baxuko limiteari dagozkie hurrenez hurren.

Horrela planteatuta, hurbilketa bortitza dela dirudien arren, emaitza onak lortzen dira sistema ugariren egitura atomikoak eta propietate elastiko eta bibrazionalak kalkulatzean. Hala ere, badaude huts eta limiteak hurbilketa honetan; lotura energiak larresten dira, dentsitatearen inhomogeneitateak ez dira kontuan hartzen, ez lokalak diren elkartruke eta korrelazio efektuak ez dira kontsideratzen eta Hartree-ren terminoko autointerakzioa ez da guztiz deuseztatzen, besteak beste.

LDA hurbilketa hobetu daiteke elektroi gas homogeneoaren dentsitatea soilik erabili beharrean, dentsitatearen garapen bat eginez, dentsitatearen gradientetik datozen zuzenketak txertatuz. Hontan oinarritzen da GGA hurbilketa (ingelesez, *generalized gradient approximation*). Funtzionalaren egitura ondokoa da:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d\mathbf{r} e_x(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) = E_x^{GGA}[n] + E_c^{GGA}[n] \quad (2.24)$$

GGA funtzionalen artean ezagunetariko bat eta guk erabiliko duguna Perdew, Burke eta Ernzerhof-ena (PBE) da [21]. Honetan elkartruke eta korrelazio gaien adierazpena ondokoa da:

$$E_x^{GGA}[n] = \int d\mathbf{r} e_x(n(\mathbf{r})) \left[1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \beta\pi^2 s^2/3\kappa} \right] \quad (2.25)$$

$$E_c^{GGA}[n, \xi] = \int d\mathbf{r} \left[e_c(n(\mathbf{r}), \xi) + n(\mathbf{r}) c_0 \phi^3 \ln \left(1 + \frac{(1 + at^2)\beta t^2/c_0}{1 + At^2 + A^2 t^2} \right) \right] \quad (2.26)$$

non s eta t dentsitatearen gradientearen proportzionalak diren. Orduan, $\nabla n(\mathbf{r}) = 0$ den kasuan LDA-ko emaitza berreskuratzen dugu.

Orokorrean bai LDA eta baita GGA hurbilketa onak dira elkartruke eta korrelazio gaiak gainontzeko energia funtzionalaren gaiekin konparatuz duten ekarpen txikiari esker. Korrelazio handiko sistemetan posible da emaitza hain onak ez ematea.

Behin gure problema guztiz planteaturik dugula, Kohn-Shamen ekuazioa ebazteko beharrezko ditugun tresnak aurkeztuko ditugu.

2.2 Kohn-Shamen ekuazioen ebazpena

2.2.1 Oinarria

Kohn-Shamen ekuazioen ebazpena burutzeko oinarri bat behar dugu. Printzipioz, elektroi bakarraren ϕ_i orbitalak, H_{KS} hamiltondarraren autoegoerak direnak, M dimentsio-ko oinarri orokor batean garatu daitezke:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^M c_{i\alpha} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

Gure solido kristalinoa periodikoa denez, sistema definitzea ahalbidetzen duen potentzialak ere periodizitate hau erakutsiko du: $V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{KS}(\mathbf{r} + \mathbf{P})$, $\mathbf{P} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ izanik, \mathbf{a}_i sare kristalinoko bektore primitiboak izanda eta $n_i \in \mathbb{N}$. Bloch-en teorema jarraituz [15], potentzial periodikoan aurkitzen den elektroi bakarreko hamiltondar baten autoegoerak era honetan idatz daitezke:

$$\phi_n^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_{\alpha=1}^M c_{n\alpha}^{(\mathbf{k})} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

non \mathbf{k} Brillouin eskualdeko uhin bektorea den eta $\varphi_{\alpha}^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r})$ den. $\sum_{\alpha=1}^M c_{n\alpha}^{(\mathbf{k})} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r})$ gaiak sareko periodizitate berdina du. Lehen i azpindizea zena orain n banda indizeaz eta \mathbf{k} elektroiaren uhin bektoreaz adierazten dugu. Kristal finituak deskribatzeko, Born von Karman-en mugalde baldintza periodikoak ezartzen dira; $\phi_i(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \phi_i(\mathbf{r})$. Hau dela eta, uhin bektorea, $\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 p_i / N_i \mathbf{b}_i$ erakoa izan behar da, $p_i \in \mathbb{Z}$, N_i i norabidean dauden gelaxka kopurua eta \mathbf{b}_i elkarrekiko espazioko bektore primitiboak izanik.

Kasu honetan ebatzi behar dugun autobalio eta autobektoreen ekuazioak, Kohn-Shamen

ekuazioak, ondoko forma hartzen du:

$$\sum_{\beta=1}^M (H_{\alpha\beta}^{(\mathbf{k})} - \varepsilon_n^{(\mathbf{k})} S_{\alpha\beta}^{(\mathbf{k})}) c_{n\beta}^{(\mathbf{k})} = 0 \quad (2.29)$$

$$H_{\alpha\beta}^{(\mathbf{k})} = \langle \varphi_{\alpha}^{(\mathbf{k})} | H_{KS} | \varphi_{\beta}^{(\mathbf{k})} \rangle \quad (2.30)$$

$$S_{\alpha\beta} = \langle \varphi_{\alpha}^{(\mathbf{k})} | \varphi_{\beta}^{(\mathbf{k})} \rangle \quad (2.31)$$

Lortuko ditugun autobalioak $\varepsilon_n^{(\mathbf{k})}$ izango dira eta hauek Brillouinen eskualdean irudikatuz, gure solido kristalinoaren egitura elektronikoa eskuratzen dugu. Brillouinen eskualdean irudikatzen dira banda elektronikoak, hemen baitaude kristaleko uhin bektore independente guztiak.

Kohn-Shamen ekuazioa ebazteko VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) [16] programa erabiliko dugu. Programa honek uhin lauen eta atomoetan zentratutako funtzio lokalizatuen konbinazio linealaz osaturiko oinarri bat erabiltzen du, PAW (Projected Augmented Waves) metodoa deritzona. Oinarri honen dimentsioa finitua izan behar da eta horretarako VASP-i $E_{cbaki} = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} + \mathbf{G}|}{2m}$ parametro ematen diogu. Erabiltzen duen oinarria \mathbf{G} elkarrekiko gelaxkako bektorearen bidez garatzen da, eta horietatik $E_{cbaki} < \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} + \mathbf{G}|}{2m}$ betetzen dutenak kontsideratzen dira. Orduan, \mathbf{k} bakoitzerako \mathbf{G} balio maximo bat dugu. Hemen eteten da garapena, oinarriaren dimentsio finitu bat lortzen dugularik. Horretaz gain, programa honek pseudopotenzial metodoa erabiltzen du.

2.2.2 Pseudopotenzialak

Solido baten propietateak aztertzen direnean, azken elektroien konfigurazioari erreparatzen zaio, hauek baitira zer esana dutenak solido baten izaera elektronikoan. Barne geruzetako elektroiek nukleoari oso loturik daude eta ez dute ia inongo partehartzerik fenomeno elektronikoetan. Orduan, balentzia elektroien izaera ezagutzea nahikoa dugu gure solidoaren portaera elektronikoa ezagutzeko. Pseudopotenzialei esker, Kohn-Shamen ekuazioa balentzia elektroientzat soilik ebatzi daiteke. Potentzial efektibo bat da azken finean pseudopotenziala, nukleoak eta nukleotik gertuen dauden elektroiek, *core* elektroiek, balentzia elektroiekin duten elkarrekintza deskribatzen duena. Kohn-Shamen ekuazioko V_{ext} da pseudopotenzialaren bidez VASP-i ematen dioguna, horrela balentzia elektroiek jasandako kanpo potentziala ezagutzen du programak eta balentzia elektroientzat ebazten du Kohn-Shamen ekuazioa. Pseudopotenzialaren erabilerak elektroien ugariko atomoekin arinago lan egitea ahalbideratzen digu.

Kontsidera dezagun atomo bakarra non $\tilde{\phi}_b$ eta $\tilde{\phi}_c$ balentzia eta *core* elektroien orbital atomikoak diren, Schrödingerren ekuazioaren soluzio direnak: $H\tilde{\phi}_n = E_n\tilde{\phi}_n$ ⁵. Balentzia elektroien orbital atomikoak pseudo-uhin funtzio leun baten $\tilde{\varphi}_b$ eta oszilakorra den

⁵ $\tilde{\phi}_b = \langle \mathbf{r} | \tilde{\phi}_b \rangle$, $n = b, c$. c -k *core* elektroiei egiten die erreferentzia eta b -k balentzia elektroiei.

funtzio baten bidez idatz daitezke $|\tilde{\phi}_b\rangle = |\tilde{\varphi}_b\rangle + \sum_c \alpha_{cv} |\tilde{\phi}_c\rangle$. $\tilde{\phi}_b$ eta $\tilde{\phi}_c$ ortogonalak izateko $\alpha_{cv} = -\langle \tilde{\phi}_c | \tilde{\varphi}_b \rangle$ betetzen da. $\tilde{\varphi}_b$ pseudo-uhin funtzioaren Schrödingerren ekuazioa honakoa da:

$$H |\tilde{\varphi}_b\rangle = E_b |\tilde{\varphi}_b\rangle + \sum_c (E_c - E_b) |\tilde{\phi}_c\rangle \langle \tilde{\phi}_c | \tilde{\varphi}_b \rangle \quad (2.32)$$

Hemendik ikus dezakegu $\tilde{\varphi}_b$ pseudo-uhin funtzioak Schrödingerren erako ekuazioa betetzen duela honako pseudo-hamiltondarraz:

$$H^{PS} = H - \sum_c (E_c - E) |\tilde{\phi}_c\rangle \langle \tilde{\phi}_c| \quad (2.33)$$

H^{PS} hamiltondar hau energia zinetiko eta $V^{PS} = V - \sum_c (E_c - E) |\tilde{\phi}_c\rangle \langle \tilde{\phi}_c|$ pseudopotenzialaz osaturik dago, non V benetako potentziala den. V^{PS} pseudopotenziala eraiki egiten da eta balentzia elektroiek nabaritzen duten potentzial efektibo hau zuzena izateko baldintza hauek bete behar direla kontsideratu behar da pseudopotenziala eraikitzen denean:

- Aukeratu diren balentzia elektroientzako, elektroien guztiak kontsideratzen dituzten kalkuluetatik lortutako balio propioak eta pseudo balio propioak bat etorri behar dira.
- r_c erradio batetik aurrera elektroien guztiak kontsideratzen dituzten uhin funtzioak eta pseudo uhin-funtzioak bat etorri behar dira.
- r_c erradiotik barrura pseudo-uhin funtzioak ezin du nodorik izan.
- Elektroien guztiak barne hartzen dituzten uhin-funtzioen eta pseudo uhin-funtzioen deribatu logaritmikoak bat etorri behar dira r_c -n.
- Elektroien guztiak kontsideratzen dituzten uhin-funtzioak eta pseudo uhin-funtzioen normak berdinak izan behar dira.

Baldintza hauek betetzen dituen pseudo-uhin funtzioa bilatzen da. Schrödingerren ekuazioan pseudo-uhin funtzioa sartu eta hemendik pseudopotenziala eskuratzen dugu. Pseudopotenziala definitzeko eskaturiko baldintza hauek direla eta honek ondo definitzen du balentzia elektroiek jasaten duten elkarrekintza.

Atomo pisutsuen kasuan, nukleotik gertuen aurkitzen diren elektroien energiak oso altuak dira eta ondorioz efektu erlatibistak kontsideratu behar dira. Beraz, core elektroien eta nukleoaren, eta balentzia elektroien arteko elkarrekintza pseudopotenzial erlatibisten bidez deskribatu behar da. Pseudopotenzialak bete behar dituen baldintzak

berdinak dira baina kasu honetan, elektroi guztiak kontsideratzen direneko soluzioak hamiltondar erlatibistaren (Dirac-en ekuazioaren) autofuntzio izango dira.

Modu honetan lortzen den pseudopotenzial erlatibista (2.34) ekuaziokoa da [19].

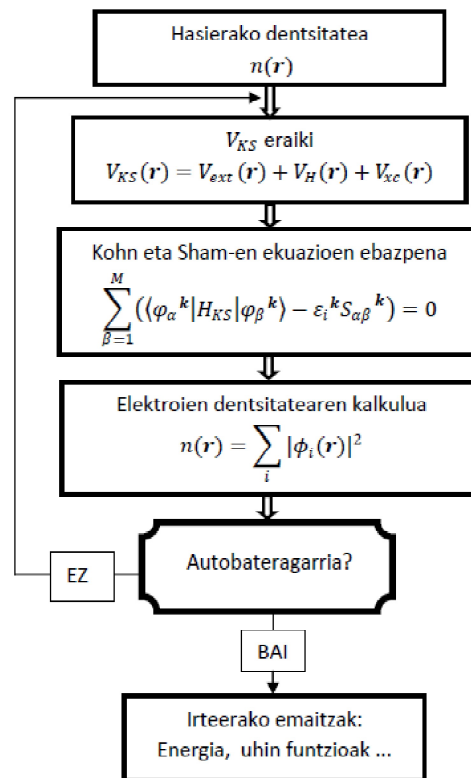
$$V^{PS}(\mathbf{r}) = \sum_l \left[v_{PS}^{(SR)l}(\mathbf{r}) + [v_{PS}^{(SO)l}(\mathbf{r})\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] P_l \right] \quad (2.34)$$

Ikusten dugunez, gai eskalar erlatibista⁶ eta espin orbita akoplamendua ageri dira. VASP-ek aukera ematen du kalkulu bakoitzean, espin orbita akoplamendua kontsideratzeko edo ez kontsideratzeko. Orduan, gure sisteman espin orbita akoplamenduaren eragina aztertu ahal izango dugu, SOC kontsideratzen den eta kontsideratzen ez den kalkuluak erkatuz.

2.2.3 Ziklo autobateragarria

Kohn-Shamen ekuazioa ebazteko 2.1 irudiko ziklo autobateragarria burutzen da. Kalkulua hasierako ustezko $n(\mathbf{r})$ batekin hasten da. Honekin Kohn-Shamen potentziala kalkulatu da: V_H eta V_{xc} (2.21) ekuazioekin eta V_{ext} pseudopotenzialaren bidez eza-gutzen du programak. Ondoren, Kohn-Shamen ekuazioa ebazten da, (2.29) ekuazioa diagonalizatuz. Diagonalizazioa Born Von Karman mugalde baldintza periodikoek baimendutako Brillouin eskualdeko \mathbf{k} guztientzat ez da burutzen, \mathbf{k} kopuru hau handiegia baita eta beraz, \mathbf{k} puntu gutxiagodun \mathbf{k} -sare bat ematen zaio VASP programari \mathbf{k} haue-tarako diagonalizatu dezan (2.29) ekuazioa. Horrela autobalio, energiak, eta autofuntzio, orbitalak, eskuratu ditugu. Azken hauekin dentsitatea kalkulatu da (2.16) ekuazioaz eta orain, gai gara gainontzeko propietate fisikoen balioak eskuratzeko. Energia, beraz, ezaguna dugularik, hasierako energiak konparatzen da eta ezarritako zehaztasunaren barruan badago bi hauen diferentzia, prozesua eten egiten da energia minimoa lortu du-gula onartuz. Konbergentzia oraindik gauzatu ez baldin bada, dentsitate berria hartu eta zaharraz nahastuz, berriz ere burutzen da zikloa konbergentzia bermatu arte.

⁶Eskalar erlatibista den gai hontan Darwinen gaia eta energia zinetikoaren zuzenketa gaia kontsideratzen dira.



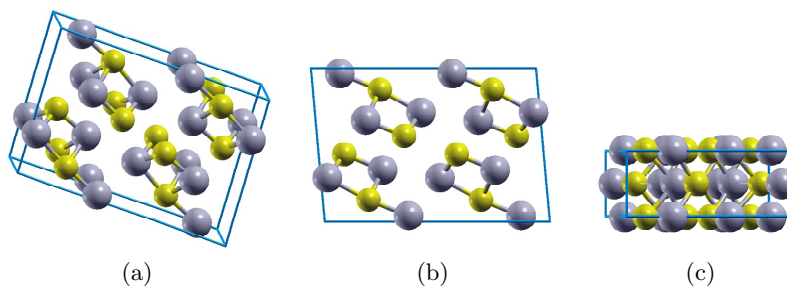
Irudia 2.1: Kohn-Shamen ekuazioak ebazteko burutzen den ziklo autobateragarria.

Kapitulua 3

As_2Te_3 -ren egitura elektronikoaren kalkulua

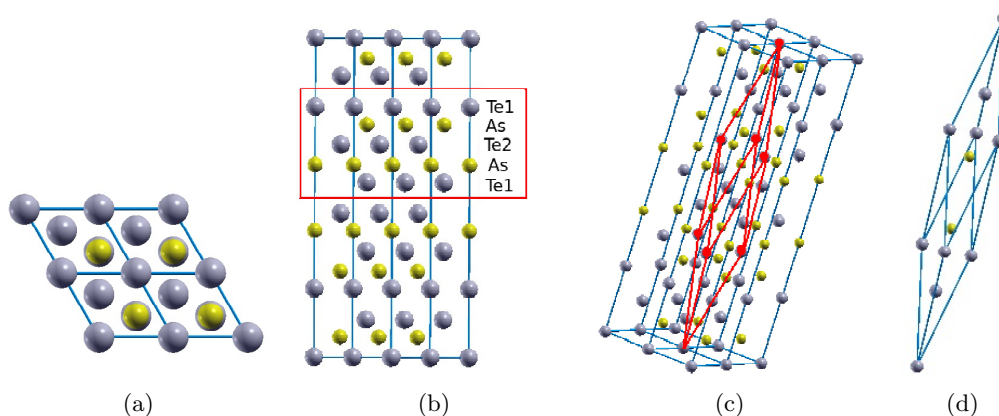
3.1 As_2Te_3 -ren oreka kofigurazioa presio ezberdinetan

As_2Te_3 konposatua bi egitura ezberdinetan aurki daiteke. $C2/m$ talde espazialari dagokion simetria monoklinikoko egituran eta $R\bar{3}m$ talde espazialari dagokion simetria erronboedrikoko egituran. Sistemak $C2/m$ egitura kanpo presiorik ez duenean agertzen du eta $R\bar{3}m$ egitura sistema presiopean aurkitzen denean. Hau dio behintzat konposatu honen egituraren berri ematen duen aurkitutako artikulu bakarrak [6]. Konposatu honekin esperimentalki lan egitea ez da erraza, aise amorfizatzen baita. Ziurrenik hau dela eta daude konposatu honen inguruko datu esperimental hain gutxi. Guk egitura bakoitzari dagozkien datu esperimentalak lortu ditugu¹. Bi egitura hauekin kalkulo berdinak burutuko dira.



Irudia 3.1: As_2Te_3 -ren egitura monoklinikoa, $C2/m$. As atomoak horiz eta Te atomoak morez. (a) Bolumeneko egitura. (b) y norabideko proiektzioa: 95.107 graduko angelua eta 180°-ko biraketa simetria ondo behatzen dira. (c) x norabideko proiektzioa: espilu simetria aprezia daiteke.

¹Kristal ez-organikoen egituren datu-basetik (*Inorganic Crystal Structure Database*, ICSD) hartu dira. Konfirmatu digutenez, bi egiturei dagozkien datuak ingurugiro presioko datu esperimentalak dira.



Irudia 3.2: As_2Te_3 konposatuaren egitura erronboedrikoa, $R\bar{3}m$. As atomoak horiz eta Te atomoak morez. (a) z norabideko proiektzioa, 4 gelaxka hexagonalen oinarriak ageri dira. (b) Albo bateko proiektzioa, gorri geruza boskoitza (ingelesez, *quintuple layer*). Te_2 teluro atomoa gelaxka erronboedrikoko erpinean dago, puntu hau da inbertsio simetriaren zentrua. Inbertsio simetriarekiko Te_1 teluro atomoak baliokideak dira. (c) Gelaxka erronboedriko primitiboa nola lortu gelaxka hexagonaletik. Urdinez lau gelaxka hexagonal ageri dira. (d) Gelaxka erronboedriko primitiboa. 2 As atomoz eta 3 Te atomoz osatuta dago ($2 \times Te_1 + Te_2$).

| Talde espaziala | Simetria | a | b | c | α | β | γ |
|----------------------|----------------|-------|--------|--------|----------|---------|----------|
| $C2/m$ (zk.12) | Monoklinikoa | 14.35 | 4.0199 | 9.8990 | 90 | 95.107 | 90 |
| $R\bar{3}m$ (zk.166) | Erronboedrikoa | 4.058 | 4.058 | 29.59 | 90 | 90 | 120 |

Taula 3.1: As_2Te_3 konposatuaren bi egituren datu esperimentalak 0 GPa-etan. Unitateak Å-etan.

As_2Te_3 konposatuaren egitura elektronikoa kalkulatzeko lehendabizi bere oreka konfigurazioa lortu behar dugu. Horretarako, erlaxazio kalkulu bat egin behar da. Kalkulu honetan, 2.1 irudiko ziklo autobateragarriaren bidez sistemaren oinarritzko egoerako dentsitatea kalkulatu da eta honekin gelaxkaren gaineko presioa eta ioiek jasandako indarrak eskuratzen dira. Presio eta indar hauek nuluak ez badira (nuluak guk eskaturiko zehaztasunaren barruan) gelaxkako ioiak posizioz aldatzen uzten dira eta berriz errepikatzen da zikloa hauen gaineko indarrak eta gelaxkaren gaineko presioa nulua deneko konfigurazioa lortu arte.

Erlaxazio prozesua ondo burutzeko konbergentzia parametroak finkatu behar ditugu; ebakidura energia eta Brillouinen eskualdea errepresentatzeko sarearen \mathbf{k} puntu kopurua. Honetarako, hainbat ebakidura energia balio ezberdin hartzen dira eta energiaren minimizazio kalkuluak egin. Ebakidura energia honen balio ezberdinetarako lorturiko energia minimoaren aldea meV-etakoa izan denean, azken ebakidura energia horren balioa ontzat hartu dugu eta balio honekin prozesu bera errepikatzen da, orain \mathbf{k} puntu kopurua aldatuz.

Egitura monoklinikoaren kasuan ebakidura energia 300 eV-koa da eta Brillouinen eskualdea adierazteko erabilitako \mathbf{k} puntuen sarea $5 \times 10 \times 5$ -ekoa. Erronboedrikoaren kasuan aldiz, ebakidura energia 320 eV-koa da eta sarea $12 \times 12 \times 2$ -koa. Sarea homogeneoa izatea nahi dugunez, egituren zuzeneko gelaxkaren dimentsioak erreparatuz proposatu dira elkarrekiko gelaxkaren dimentsioak.

Behin konbergentzia parametro egokiak finkatuta, erlaxazio prozesua burutu da. Lehenengo datu esperimentalak zuzenean sartu eta konposatua erlaxatzen utzi eta oreka konfigurazioa eskuratu dugu. Guk presio ezberdinekin lan egingo dugunez, presio ezberdinetarako lortu dugu konposatuaren oreka konfigurazioa. Horretarako, datu esperimentalei bolumena aldatu diegu (gelaxka parametroen balioa faktore batez biderkatuz) eta erlaxatzen utzi dugu egitura berria, prozesuan sistemari bolumena aldatzen utzi gabe. Horrela konposatua presio jakin baten pean dagoeneko oinarritzko egiturak lortu ditugu. Erlaxazio prozesua LDA eta GGA hurbilketak erabiliz egin da.

Datu esperimentalak eta GGA eta LDA hurbilketak erabiliz lorturiko oinarritzko egoeraren gelaxka parametroen arteko konparaketa 3.2 taulan egin da egitura monoklinikoaren kasuan eta 3.3 taulan egitura erronboedrikoarentzat:

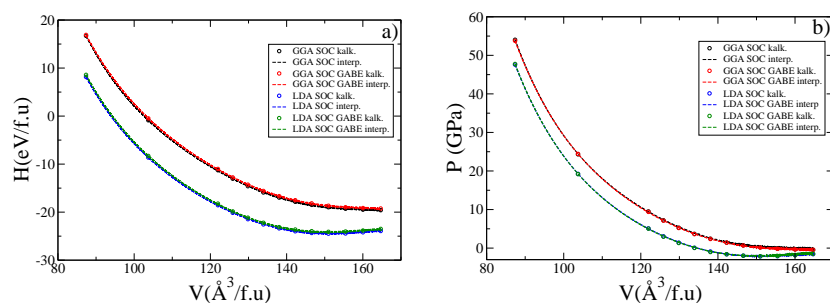
| Datuak/hurbilketa | a | Δa | b | Δb | c | Δc |
|-------------------|--------|------------|--------|------------|--------|------------|
| Esperimentala | 14.35 | | 4.0199 | | 9.8990 | |
| GGA | 14.799 | %3.12 | 4.074 | %1.34 | 10.067 | %1.69 |
| LDA | 13.925 | %2.96 | 4.010 | %0.246 | 9.653 | %2.49 |

Taula 3.2: As_2Te_3 konposatuaren egitura monoklinikoaren oinarritzko egoeraren datu esperimentalak eta LDA eta GGA bidez lorturikoak. Unitateak Å-etan. Δa , Δb eta Δc -k hurbilketek auresandako a, b eta c balioek datu esperimentalarekiko duten errore erlatiboa adierazten dute ehunekotan, hurrenez hurren.

| Datuak/hurbilketa | a | Δa | b | Δb | c | Δc |
|-------------------|-------|------------|-------|------------|--------|------------|
| Esperimentala | 4.058 | | 4.058 | | 29.59 | |
| GGA | 4.097 | %0.96 | 4.097 | %0.96 | 30.806 | %4.11 |
| LDA | 4.031 | %0.67 | 4.031 | %0.67 | 28.222 | %4.62 |

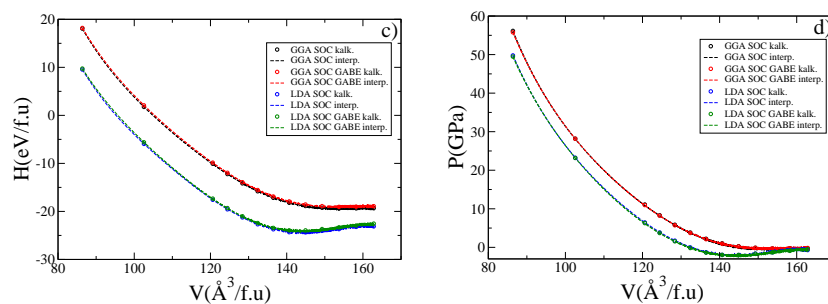
Taula 3.3: As_2Te_3 konposatuaren egitura erronboedrikoaren oinarritzko egoeraren datu esperimentalak eta LDA eta GGA bidez lorturikoak. Unitateak Å-etan. Δa , Δb eta Δc -k hurbilketek auresandako a, b eta c balioek datu esperimentalarekiko duten errore erlatiboa adierazten dute ehunekotan, hurrenez hurren.

LDA hurbilketa lortutako gelaxka parametroen balioak esperimentalekin erkatuz, txikiagoak dira eta ondorioz, konposatuaren bolumen txikiagoa eskuratzen da ere. GGA hurbilketa aldiz, kontrakoa gertatzen da. Gainera, egitura erronboedrikoaren kasuan, hurbilketek auresandako c parametroaren balioaren eta balio esperimentalaren arteko



Irudia 3.3: Erlaxazio kalkuloko emaitzak. Egitura monoklinikoan: a) formula unitateko entalpia formula unitateko bolumenaren menpe eta b) sistemaren presioa formula unitateko bolumenaren menpe.

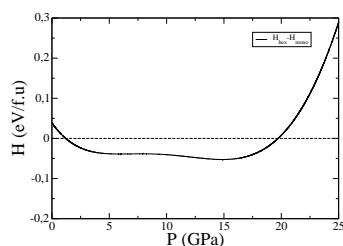
aldea azpimarratu behar da, a eta b parametroekin lortutako erroreak %0.9 ingurukoak izanik, c parametroaz aldiz, errore laukoitza lortzen baita. Egitura erronboedriko hau z norabidean geruza bostkoitzen bidez eraikitzen da, 3.2b) irudian ikusi daitekeen moduan. Bi geruza bostkoitzen arteko distantzia 2.84 \AA -etakoa da eta geruza bostkoitza osatzen duten geruzen arteko batezbesteko aldea 1.75 \AA -etakoa da. Distantzia hauek direla eta, jakina da geruza bostkoitz bat beste geruza bostkoitz batekin lotzen duena Van der Waals indarra dela [22]. DFT metodoak ez du indar hau implementatzen, beraz, hemendik dator c parametroan balio esperimentalaz konparatuz ematen den aldea. Monoklinikoaren kasuan ere, [100] norabidean Van der Waals indarraren eragina dago eta ikusten dugunez a parametroan errore erlatiboa handiagoa da egitura honetako gainontzeko parametroetan baino.



Irudia 3.4: Erlaxazio kalkuloko emaitzak. Egitura erronboedrikoan: c) formula unitateko entalpia formula unitateko bolumenaren menpe eta d) sistemaren presioa formula unitateko bolumenaren menpe.

Entalpia bolumenaren funtzioan deskribatzen duten 3.3 a) eta 3.4 c) grafikak² aztertzen badira, bai egitura erronboedriko eta baita monoklinikoaren kasuan, GGA eta LDA hurbilketek ematen duten entalpien arteko alde nabarmena behatzen da. Egitura bakoitzean hurbilketa bakoitzarekin auresandako oinarritzko egoeren lotura energian aldea badagoela ikusten dugu. Diferentzia hau azaldu daiteke bi hurbilketen bidez erdietsita-

²Grafiketako kalk. eta interp. laburdurek kalkulaturakoa eta interpolaturakoa hitzei egiten die erreferentzia.



Irudia 3.5: GGA hurbilketaz eta espin orbita akoplamendua kontsideratutako kalkuluan lortutako egitura erronboedrikoaren formula unitateko entalpia ken egitura monoklinikoaren formula unitateko entalpia, presioaren menpe.

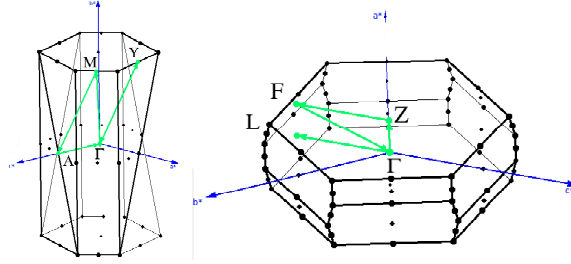
ko a gelaxka parametroa aztertuz egitura monoklinikoan eta c gelaxka parametroaren arteko aldeak aztertuz egitura erronboedrikoan. LDA-ren bidez kalkulaturiko gelaxka txikiagoa denez GGA-rekin lorturikoa baino, egoerak lotuagoak dira, hau da egonkorragoak, entalpia minimoagokoak. Bestalde, grafika hauek arreta handiagoz aztertzen badira, LDA-k erakusten duen minimoaren putzua GGA-rena baino sakonagoa dela beha daiteke. Beraz, LDA hurbilketaren bidez eskuratutako egitura egonkorragoa da, beste egitura batera joateko energia aldea handixeagoa baita. GGA-an aldiz, energia minimoa egitura zein den esatea ez da hain erraza, bolumen ezberdin gehiagok baitute oso antzekoa den oinarritzko energia.

As_2Te_3 konposatuaren benetako oinarritzko egitura zehatza ez da ez LDA, ez GGA-ak emandakoa, biak hurbilketak baitira. Orduan gure kalkuluak burutzeko, GGA aukeratu dugu, sofistikatuagoa denez, dentsitatearen zuzenketa bat sartuta duelako, printzipioz errealitatekin hurbilago dauden kalkuluak lortzeko helburuz. 3.5 irudian adierazi dira GGA hurbilketaz eta espin orbita akoplamenduz kalkulaturiko egitura erronboedriko eta egitura monoklinikoaren entalpien arteko aldea presio bakoitzerako. Ikusi dezakegunez, egitura monoklinikoa egonkorragoa da 0 GPa presiotik hurbil. Hala ere, bi egituren oinarritzko egoeren entalpien arteko aldea formula unitateko 0.03 eV-takoa da presio honetan, hau da, atomoko 6 meV-ko aldea dago soilik bi egituren oinarritzko entalpien artean. 3 GPa-etik 20 GPa-era gutxi gora behera egitura erronboedrikoa da egonkorragoa eta hemen ere bi egituren arteko oinarritzko egoeren entalpia aldea txikia da: 10 meV atomoko-a gehienez. Bi egituren arteko entalpia diferentziak horren txikiak izanik, egitura egonkortzerakoan tenperaturaren eragina oso handia izan daiteke. Azken presio hontatik aurrera, egitura monoklinikoa da egonkorragoa berriz ere. Presio altuagoetan, hala ere, posible da esperimentalki behatu ez den beste egitura bat ere egotea. Lortutako emaitza hauek ez datoz bat konposatu honi buruz aurkitutako [6] erreferentziarekin.

3.2 As_2Te_3 -ren egitura elektronikoa presio ezberdinetan

Behin presio bakoitzerako oreka konfigurazioak lortuta, egitura elektronikoa kalkulatzeari ekingo diogu. VASP programari oreka konfigurazioko egitura ematen zaio, honekin

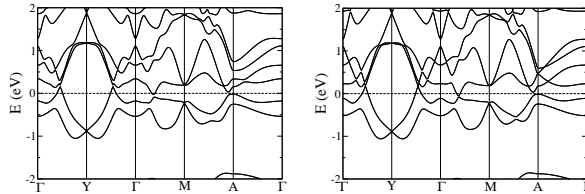
kalkulo autobateragarri bat, 2.1 irudiko zikloa, burutzen du sistemaren dentsitate eta kanpo potentziala eskuratzeko. Horrela, sistemaren informazio osoa dauka eta orduan gai da emango diogun \mathbf{k} -bideko energiak kalkulatzeko. 3.6 irudietan adierazi dira \mathbf{k} -bide hauek, sistemaren Brillouinen eskualdeko simetria altuko puntuak bateratzen dituztenak. Beraz, prozedura hau jarraitu dugu bai egitura erronboedriko eta baita egitura monoklinikoarekin, presio ezberdinetarako, GGA hurbilketa erabiliz eta espin orbita akoplamenduaz eta gabe.



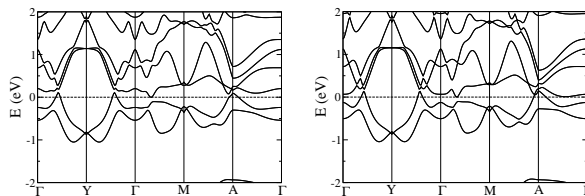
Irudia 3.6: Banden egitura irudikatzeko \mathbf{k} -bideak. Ezkerrekoa egitura monoklinikoarena eta eskuinekoa egitura erronboedrikoarena.

3.2.1 Egitura monoklinikoaren banden egitura

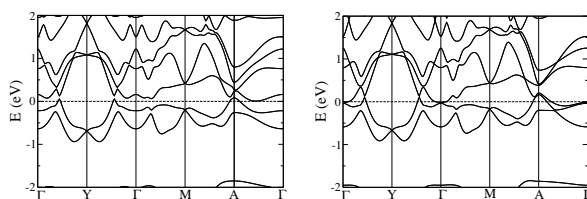
Jarraian datoz $P = 0$ GPa, $P = 1$ GPa, $P = 5$ GPa eta $P = 9$ GPa-etan konposatu monoklinikoaren banda elektronikoa. Fermiren maila lerro etenek adierazten dute.



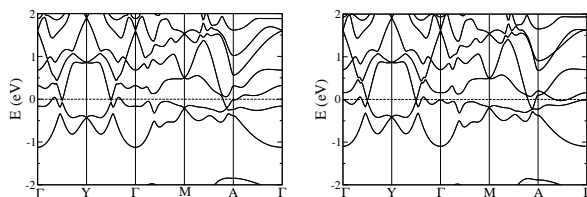
Irudia 3.7: $P = 0$ GPa. Ezkerrekoa SOC-ekin eta eskuinekoa SOC gabe.



Irudia 3.8: $P = 1$ GPa. Ezkerrekoa SOC-ekin eta eskuinekoa SOC gabe.



Irudia 3.9: $P = 5$ GPa. Ezkerrekoa SOC-ekin eta eskuinekoa SOC gabe.

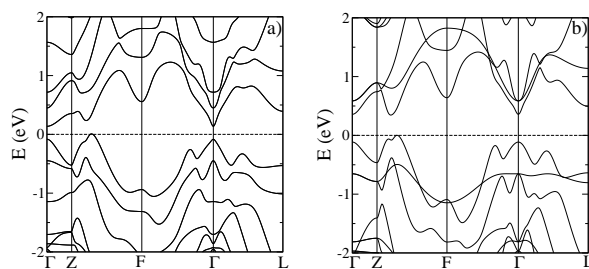
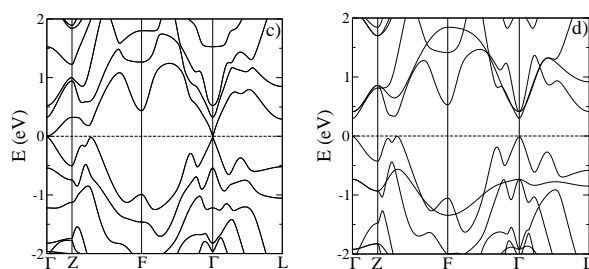


Irudia 3.10: $P = 9$ GPa. Ezkerrekoa SOC-ekin eta eskuinekoa SOC gabe.

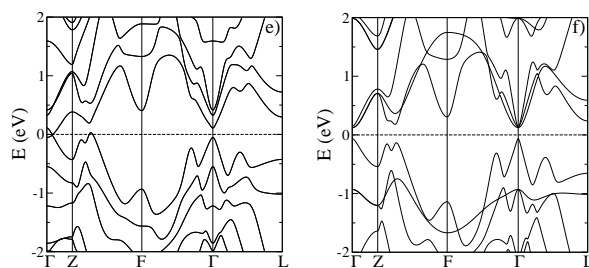
Banda hauei inondik inora ez zaie isolatzaile topologikoen banden kutsurik hartzen. Lehenik eta behin, banda hauek erakusten digutenez, konposatua eroalea da presio guztietarako. Beraz, ez dugu isolatzaileen banden egiturarik, isolatzaile topologikoetan gertatzen den moduan. Gainera, ez dago banden inbertsioa eman delaren arrastorik grafiketan. Izan ere, ez dira banden gurutzaketak ageri Fermi mailaren inguruan eta simetria altuko puntuen inguruko banden forma nekez aldatzen da. Presioa handitu ahala banden zabalera handiagotzen dela aprezia daiteke eta presio altuetan banda batek baino gehiagok Fermiren maila zeharo gurutzatzen dutela ikusten dugu, baina ez dago banden ordena aldatzeko joerarik. Banden presiopeko eboluzioa aztertuz beraz, presioaren eragina banden zabaltze honetan oinarritzen dela ikusten dugu, beste efektu nabarmenik ez baita apreziatzen grafiketan. Espin orbita akoplamenduari dagokionez, eragin dituen endekapen apurketak nabari dira grafika bikote bakoitzean baina ez du inbertsiorik eragiten. Guzti hau dela eta, banda hauen azterketak, As_2Te_3 konposatua egitura monoklinikoan izaera eroaleko egitura dela ziurtatzera garamatza, bai presiopean eta baita presio gabe.

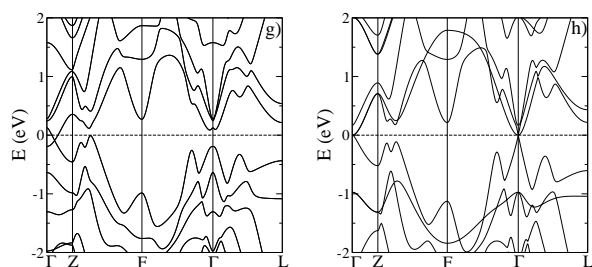
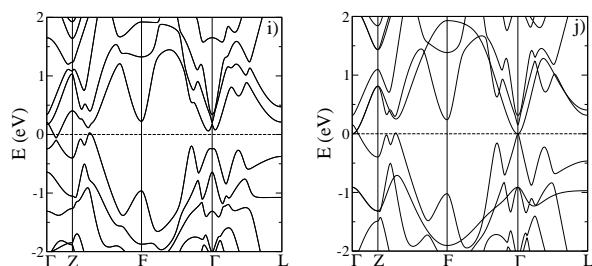
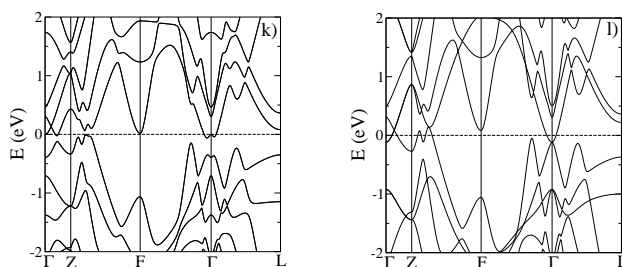
3.2.2 Egitura erronboedrikoaren banden egitura

Jarraian datoz $P = 0$ GPa, $P = 1$ GPa, $P = 2$ GPa, $P = 4$ GPa, $P = 6$ GPa eta $P = 11$ GPa-etan konposatu erronboedrikoaren banda elektronikoak. Fermiren maila energiaren jatorrian dago, lerro etenek adierazten dute hemen ere maila hau.

Irudia 3.11: $P = 0$ GPa (a) SOC-ekin (b) SOC gabe.Irudia 3.12: $P = 1$ GPa (c) SOC-ekin (d) SOC gabe.

0 GPa-etan egitura erronboedrikoa isolatzailea dela ikusten dugu. Beraz, badago aukera isolatzaile topologikoa izateko. 0 GPa-etik 1 GPa-era Fermi mailaren inguruko bandak hurbildu egiten direla apreziatu daiteke bai SOC-a duten eta ez duten a)-c) eta b)-d) grafiketan. Presioaz banden zabalerak handitu dira eta ondorioz, elkarrengandik hurbilago aurkitzen dira. Nahiko intuitiboa da hau, presioaz sistemaren bolumena txikiarazten ari garenez, orbitalak elkarrekiko hurbilago (gainezarriago) daude, sistemaren dentsitate elektronikoa handitzen da eta honekin batera elektroien energia zinetikoa.

Irudia 3.13: $P = 2$ GPa (e) SOC-ekin (f) SOC gabe.

Irudia 3.14: $P = 4$ GPa (g) SOC-ekin (h) SOC gabe.Irudia 3.15: $P = 6$ GPa (i) SOC-ekin (j) SOC gabe.Irudia 3.16: $P = 11$ GPa (k) SOC-ekin (l) SOC gabe.

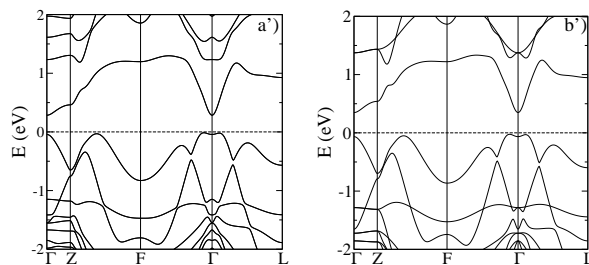
Orain espin orbita akoplamendua duten grafikak aztertuko dira. 1 GPa-etan, c) grafikan, Γ puntuan gap-a ixtear dagoela ikusi dezakegu eta presioa GPa bat handituz lortzen den banden egitura e) grafikak adierazten duena da. Hemen iada banden inbertsioa emanda dago, izan ere, Γ eta Z simetria handiko puntuen artean, banden gurutzaketa ematen dela ikus dezakegu. Banden inbertsioa eman delaren beste ebidentzia bat g) irudiko erdialdean aurkitzen den Γ puntuaren inguruan, Fermi mailatik hurbilen dauden banden formak dira. Forma hori nondik datorren erraz uler daiteke. Presioak lehendabizi Γ puntuko Fermi mailatik hurbilen dauden bi bandak gainezarri ditu, Γ inguruko bi k puntuetan endekapena eraginez. Espin orbita akoplamenduak orduan, endekapen hauek apurtzen ditu g) irudiko banden forma utziz Γ puntuaren inguruan. Beraz, presioa gaitan da banden inbertsioa eragiteko.

Banden inbertsioa gertatu arren, hau ez da nahikoa As_2Te_3 konposatua isolatzaile topologikoa izan daitekeela esateko. Izan ere, horretaz gain, konposatua isolatzailea izan behar da, teoriako atalean ikusi dugun moduan. Grafikek erakusten digutenez, Γ eta Z simetria handiko puntuen artean, esparru bat dago sistema eroalea izatea eragiten duena. Hau izango ez bagenu, sistema isolatzailea dela esan genezakeen eta ondorioz isolatzaile topologikoa izan zitekeela baieztatu ahal izango genuke, baina tarte honetan gertatzen denagatik, ezin dugu horrelako ondorioz atera. Egia esan, As_2Te_3 -an 11 GPa-etan, k) irudian, endekapen hau apurtuta dago, baina presio honetan lortzen den banden forma ez da isolatzaile topologiko ezagunek erakusten duten antzekoa. Gurean, Fermiren mailatik hurbil egoera ugari daude, eta nahiz eta Fermiren maila nekez zeharkatzen duten, k) grafika hau aztertuz ezin dugu esan konposatua isolatzailea dela 11 GPa-etan. Burututako kalkuluetan hala ere, gap-a ez da ondo kalkulatu, hau da, orokorrean benetakoa baino txikiagoa den gap-a ematen dute emaitzek. Orduan, 11 GPa-etako banda egiturari benetan gap handiago bat badagokio, posible da isolatzailea izatea gure konposatua eta ondorioz, isolatzaile topologikoa.

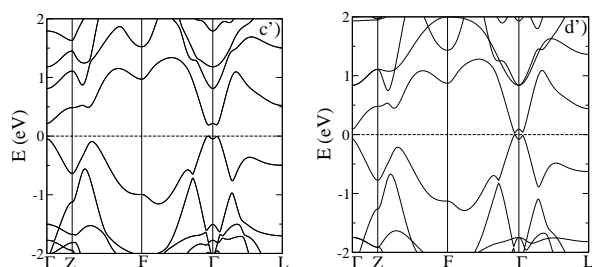
Espin orbita akoplamenturik ez duten grafiken eboluzioa oso bestelakoa da. Presio altuagoetan ematen da banden inbertsioa, 6 GPa inguruan, eta gap-a behin itxita, ez da berriz zabaltzen. Beraz sistema guztiz eroalea da kasu honetan. Ondorioz, sistema isolatzailea izateko SOC-a ezinbestekoa dela ikusten dugu, nahiz eta lorturiko Γ eta Z arteko endekapena dugun, sistema isolatzaile izatea ekiditzen duena.

As_2Te_3 eta Sb_2Se_3 -ren banda egituren konparazioa

Sb_2Se_3 konposatua isolatzaile topologikoa da presiopean [5], $R\bar{3}m$ talde espazialari dagokion egitura erakusten duen. 0 GPa-etan aldiz, isolatzaile tribiala da. Konposatu honen $R\bar{3}m$ egiturari buruzko daturik aurkitu ez dugunez, egitura bera duen Bi_2Se_3 -ren posizio atomikoetatik abiatuz [23], erlaxatu dugu egitura Sb eta Se -ri dagokien pseudopotenzialak erabiliz. Hauek dira lortutako bandak 3.6 a) irudiko \mathbf{k} -ibilbide bera erabilita. Lortutako emaitzak [5]-ren oso antzekoak dira.



Irudia 3.17: $P = 0$ GPa (a') SOC-ekin (b') SOC gabe.

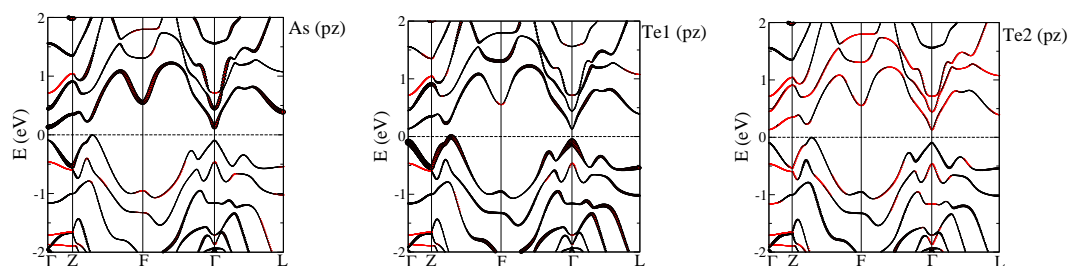


Irudia 3.18: $P = 2$ GPa (c') SOC-ekin (d') SOC gabe.

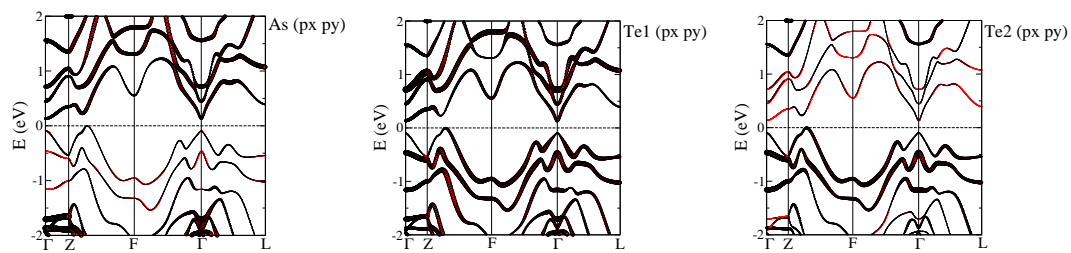
0 GPa-etan aurkitzen den Sb_2Se_3 konposatuan, a') eta b') grafiketan, espin orbita akoplamendua ez da banden inbertsioa eragiteko gai. Baina sistema 2 GPa-etako presioan aurkitzen bada, banden inbertsioa gertatzen dela erakusten digute grafikek, bandak gurutatu egiten direla ikus dezakegulako d') irudian. Irudi honetan Γ puntuaren inguruan egoera endekatuak daude. Espin orbita efektua aplikatzen denean, egoera endekatu hauek desagertzen dira, bandetan gap bat agertaraziz eta ondorioz, isolatzailea da sistema, c') irudiak erakusten duen moduan. Beraz, isolatzaile topologikoa izan daiteke, eta aldaezin topologikoa kalkulaturata frogatu da, hala dela.

Guk ere, aztertutako As_2Te_3 bandetan, horrelako emaitza bat espero genuen baina frogatu dugunez, badago aldea As_2Te_3 eta Sb_2Se_3 konposatuen presiopeko banden artean. Grafikaren erdialdean ageri den Γ puntuko inguruko banden forma nahiko antzekoa da bi konposatuetan. Hala ere, gure g) grafiketan, Γ eta Z puntuen artean aurkitzen den endekapena apurtzea espero genuen Sb_2Se_3 -ko c) bandetan SOC-ak sorturiko eragina ikusiz. Behatu den moduan, beranduago apurtu da endekapena, eta lortutako k) banden egitura c')-rekin erkatuz, nahiko bestelakoa dela ikusten dugu.

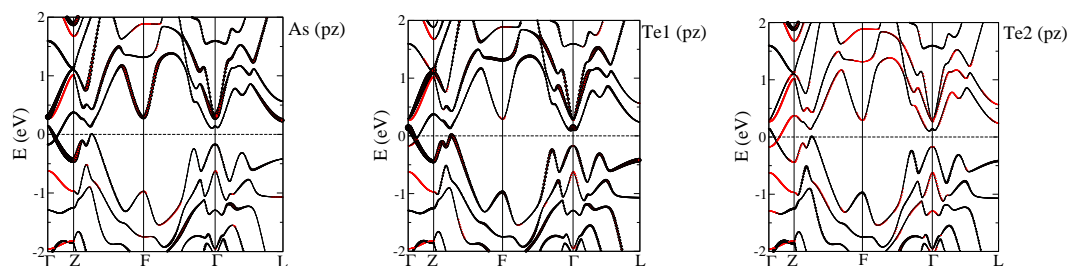
Informazio gehiago izan dezagun, banda bakoitza zein orbitali dagokion jakin nahi izan dugu. Horretarako, orbital atomikoetan egindako proiektzioak aztertu dira, As_2Te_3 eta baita Sb_2Se_3 konposatuetarako.



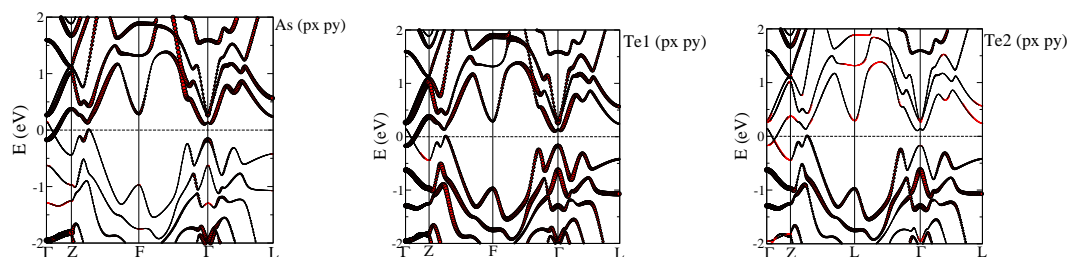
Irudia 3.19: $P = 0$ GPa-etan dagoen As_2Te_3 -ren atomo bakoitzeko p_z orbitalaren proiektzioak.



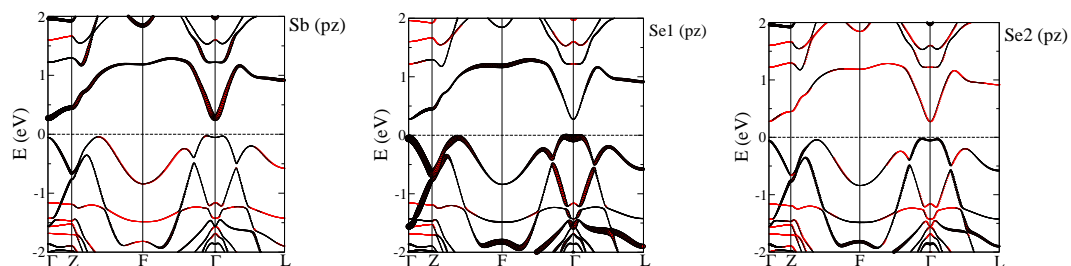
Irudia 3.20: $P = 0$ GPa-etan dagoen As_2Te_3 -ren atomo bakoitzeko p_x eta p_y orbitalen proiektzioak.



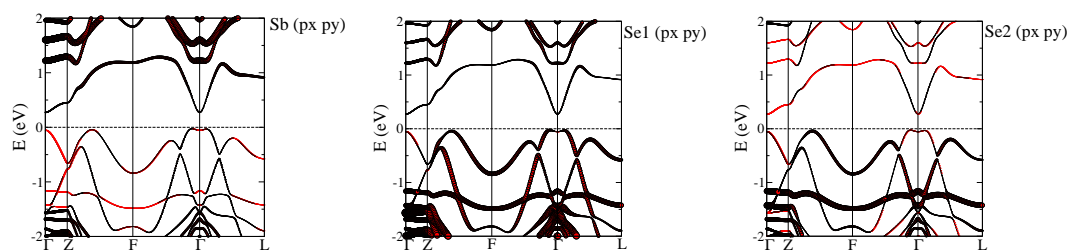
Irudia 3.21: $P = 4$ GPa-etan dagoen As_2Te_3 -ren atomo bakoitzeko p_z orbitalaren proiektzioak.



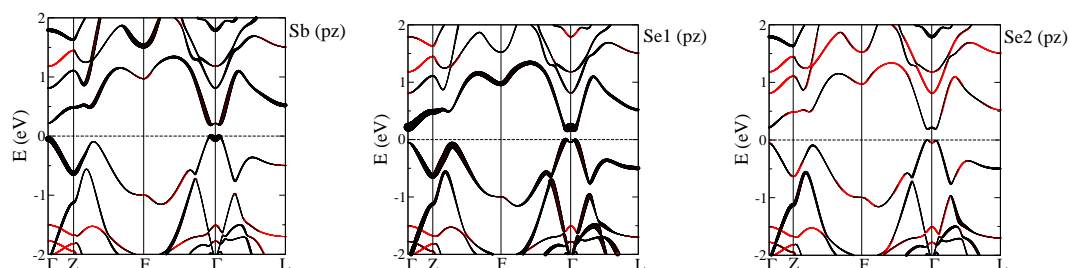
Irudia 3.22: $P = 4$ GPa-etan dagoen As_2Te_3 -ren atomo bakoitzeko p_x eta p_y orbitalen proiektzioak.



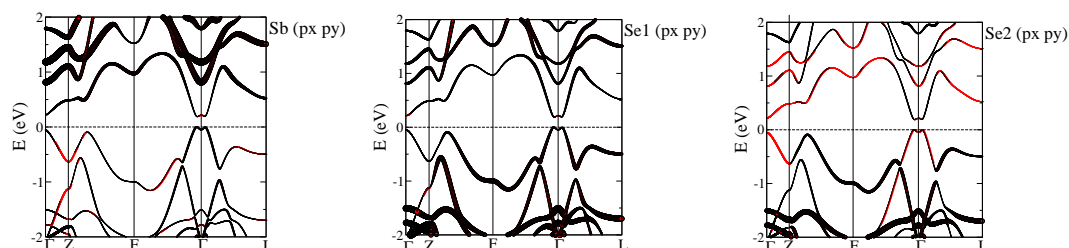
Irudia 3.23: $P = 0$ GPa-etan dagoen Sb_2Se_3 -ren atomo bakoitzeko p_z orbitalaren proiektzioak.



Irudia 3.24: $P = 0$ GPa-etan dagoen Sb_2Se_3 -ren atomo bakoitzeko p_x eta p_y orbitalen proiektzioak.



Irudia 3.25: $P = 2$ GPa-etan dagoen Sb_2Se_3 -ren atomo bakoitzeko p_z orbitalaren proiektzioak.



Irudia 3.26: $P = 2$ GPa-etan dagoen Sb_2Se_3 -ren atomo bakoitzeko p_x eta p_y orbitalen proiektzioak.

As_2Te_3 eta Sb_2Se_3 konposatuen proiektzioen artean aldea dagoela nabaria da. 3.20 eta 3.24 irudietako grafikak konparatzen badira, Sb_2Se_3 konposatuan Fermi mailaren hurbileko bandetan p_x eta p_y orbitalek ia ekarpenik ez dutela behatu daiteke, As_2Te_3 konposatuan aldiz, orbital hauen partehartzea handiagoa da. Gauza bera gertatzen dela ohartzen gara 3.22 eta 3.26-eko grafikak konparatzen baditugu. Sb_2Se_3 konposatuko Fermi mailaren hurbileneko bandetan p_z orbitalek dute ekarpen handiena 3.25 irudian ikus dezakegun moduan, baina As_2Te_3 -ko banda egituretan ez dago halakorik, orbital honen eragina askoz urriagoa baita 3.21 irudiak erakusten duen moduan. Beraz, bi konposatuek nahiz eta talde espazial berdina izan eta ondorioz, simetria berdinez deskribaturiko bi konposatu izan, atomo ezberdinez osatuta egotean, banden egitura bestelakoa izatea eragiten du. Hau guztia ikusita, egitura erronboedrikoaren banda elektronikoaren azterketaz, As_2Te_3 konposatua egitura erronboedrikoan isolatzaile topologikoa denik ezin dugula baieztatu ondorioztatzen dugu.

Kapitulua 4

Ondorioak

Gradu amaierako lan honetan As_2Te_3 presiopean isolatzaile topologikoa izan daitekeen aztertu da. Horretarako, konposatuaren banden egitura isolatzaile topologiko batek bere banden egitura erakusten dituen bi propietate aztertu dira: banden inbertsioa eta isolatzaile izatea. $C2/m$ talde espazialeko egiturari dagokionez, aztertutako presio guztietan eroalea dela frogatu da eta ondorioz, ez da isolatzaile topologikoa ezein presiotan. $R\bar{3}m$ egitura erronboedrikoan aldiz, presioa banden inbertsioa emateko gai dela ikusi dugu, banden gurutzaketa eta Γ puntu inguruko banden forma aztertuz. Behin banden inbertsioa emanda, gap-a irekitzen hasi den arren, simetria altuko Z eta Γ puntuen artean agertu den endekapena ez da apurtu. Une honetan endekapen hau apurtu izango balitz isolatzaile topologikorako hautagaia izango litzateke As_2Te_3 , material isolatzaileei dagokien gap-dun banden egitura izango genukeelako. Presioa 11 GPa-etakoa izan denean ordea, endekapena zeharo apurtu da. Hala ere, lorturiko banden egitura Fermiren maila ikutzen edota maila honetatik oso hurbil dauden egoerak daudela ikusi dugu, eta ondorioz, gap-ik ez zaigu agertu. Badakigu egindako kalkulu teoriko hauetan gap-a ez dela ondo kalkulatu. Orduan, gap hau bandek erakutsitakoa baino handiagoa izango balitz, aukera egongo litzateke As_2Te_3 isolatzaile topologikoa izateko. Beraz, aurrerago egiteko garatzen zaigun lan bat gap hau zuzen zenbatekoa den kalkulatzea da eta ondorioz, As_2Te_3 -ren egitura erronboedrikoa isolatzaile topologikoa izateko itxaropena badago oraindik.

Egitura erronboedrikoari dagokion banden egitura atomo bakoitzeko orbitalek duten ekarpena aztertzean informazio interesgarria jaso dugu. Jakina da kalogenuro familiako isolatzaile topologikoetan Fermiren mailaren inguruko bandak p_z orbitalei dagozkiela [4] eta p_z simetriako banda hauen artean ematen dela inbertsioa espin orbita akoplamentuaren ondorioz. As_2Te_3 konposatuan ordea, Fermiren mailaren inguruko bandek p_z orbitalaren ekarpenaz gain, p_x eta p_y orbitalen ekarpen nabarmena dutela ikusi dugu. Honen zergaitia eta jatorria aztertzea interesgarria izango litzateke, beraz, etorkizunean burutu dezakegun beste lan bat dugu hau.

Bibliografía

- [1] J. E. Moore. *The birth of topological insulators*. Nature **464**, 194-198 (2010).
- [2] C. Kane and J. Moore. *Topological insulators*. Physics World (February), 32-36 (2011).
- [3] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava and M. Z. Hasan. *A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase*. Nature **452**, 970-975 (2008).
- [4] H. Zhang, C. Liu, X. Qi, X. Dai, Z. Fang and S. Zhang. *Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface*. Nature Physics **6**, 438-442 (2009).
- [5] W. Li, X. Wei, J. Zhu, C.S. Ting and Y. Chen. *Pressure induced topological quantum phase transition in Sb_2Se_3* . Physical Review B **89**, 035101 (2014).
- [6] F. J. Manjón, R. Vilaplana, O. Gomis, E. Pérez-González, D. Santamaría-Pérez, V. Marín-Borrás, A. Segura, J. González, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, C. Drasar, V. Kucek and V. Muñoz-Sanjosé. *High pressure studies of topological insulators Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3* . Phys. Status Solidi B **250**, 669-676 (2013).
- [7] J. R. Hook and H. E. Hall, *Solid State Physics*, (John Wiley and Sons, 1991).
- [8] B. Jeckelmann and B. Jeanneret. *The quantum Hall effect as an electrical resistance standart*. Reports on Progress in Physics **64**, 1603-1655 (2001).
- [9] M.Z. Hasan and C.L. Kane. *Colloquium: Topological insulators*. Reviews of Modern Physics **82**, 3045-3067 (2010).
- [10] I. Garate. "Lectures on Topological Insulators and Superconductors". <http://www.physique.usherbrooke.ca/pages/en/node/8291/>.
- [11] H. Zhang and S. C. Zhang. *Topological insulators from the perspective of first-principles calculations*. Phys. Status Solidi **7**, 72-81 (2013).
- [12] X-L. Qi and S-C. Zhang. *The quantum spin Hall effect and topological insulators*. Physics Today (January), 33-38 (2010).

-
- [13] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, S.-C. Zhang. *Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells*. *Science* **314**, 1757-1761 (2006).
- [14] L MÜchler, H. Zhang, S. Chadov, B. Yan, F. Casper, J. Kübler, S-C. Zhang and C. Felser. *Topological Insulators from a Chemist's Perspective*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7221-7225 (2012).
- [15] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Thomson Learning Inc., 1976).
- [16] G. Kresse *et al.* <http://www.vasp.at/>.
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn. *Inhomogeneous electron gas*. *Phys. Rev. B* **136**, 864-867 (1964).
- [18] W. Kohn and L. Sham. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. *Phys. Rev. A* **14**, 1113-1138 (1965).
- [19] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules*. (Cambridge University Press, 2006).
- [20] J.P. Perdew and A. Zunger. *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. *Phys. Rev. B* **23**, 5048-5079 (1981).
- [21] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Generalized Gradient Approximation made simple*. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865-3868 (1996).
- [22] J. Zhang, Z. Peng, A. Soni, Y. Zhao, Y. Xiong, B. Peng, J. Wang, M. S. Dresselhaus and Q. Xiong. *Raman Spectroscopy of Few-Quintuple Layer Topological Insulator Bi₂Se₃ Nanoplatelets*. *Nano Letters* **11**, 2407-2414 (2011).
- [23] O. Madelung, U. Rössler and M. Schulz. *Antimony telluride (Sb₂Te₃) crystal structure, chemical bond, lattice parameters (including data for Bi₂Se₃, Bi₂Te₃)*. Springer Berlin Heidelberg, (1998).