

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

PEDRO PIRES FERREIRA

Investigação ab initio de fases supercondutoras e topológicas em
dicalcogenetos de metais de transição

Lorena

2020

PEDRO PIRES FERREIRA

Investigação ab initio de fases supercondutoras e topológicas em
dicalcogenetos de metais de transição

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de Magnetismo e Supercondutividade.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Tadeu Fernandes Eleno

Versão original

Lorena

2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Ferreira, Pedro Pires
Investigação ab initio de fases supercondutoras e
topológicas em dicalcogenetos de metais de transição /
Pedro Pires Ferreira; orientador Luiz Tadeu
Fernandes Eleno - Versão Original. - Lorena, 2020.
125 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Magnetismo e Supercondutividade) - Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2020

1. Supercondutividade. 2. Topologia. 3. Semimetal
de dirac. 4. Dicalcogenetos de metais de transição.
5. Teoria do funcional da densidade. I. Título. II.
Eleno, Luiz Tadeu Fernandes, orient.

À minha companheira, Livia Roveroni.

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, à minha família: meus pais, Marcos e Aurora; e minhas irmãs, Mariana, Renata e Fernanda. Sobretudo, este trabalho é dedicado em parte à minha mãe, que com amor, carinho e dedicação manteve-se ao meu lado, resiliente, durante o período mais difícil da minha vida, sempre a dizer, com o coração apertado, que tudo ficaria bem. A ela, e a todos que me acompanharam, meu singelo obrigado.

Ao meu orientador, professor e amigo, Luiz Tadeu Fernandes Eleno, a quem devo meu eterno agradecimento pelo apoio imensurável há mais de 4 anos — e alguns mais bons anos pela frente.

Aos meus amigos, professores e funcionários do DEMAR. Devo mencionar, de antemão, as sempre bem humoradas e produtivas conversas e discussões com os professores Antônio Jefferson Machado, Gilberto Coelho e Carlos Angelo Nunes. Durante esses quase dois anos, recebi ajuda de muitas pessoas, tanto no âmbito pessoal como científico. Além da grande amizade, devo agradecer ao Thiago Dorini pela ajuda nos cálculos e otimização das supercélulas; ao Lucas Correa, pelas inúmeras discussões sobre as medidas experimentais do sistema ZrTe₂; e ao Antônio Manesco pelas incontáveis reuniões e conversas sobre topologia, supercondutividade, códigos, o universo e tudo mais.

Aos meus sempre presentes colegas da graduação, que, apesar de hoje trilharem os mais diversos caminhos pela vida — de certeira e infindável felicidade e sucesso —, continuam cultivando diariamente a amizade selada pelas noites em claro, reuniões, cantorias, montanhas e mares. Em especial, ao Ruan Nogueira, Danielle Catarucci e Luiz Otávio: nos momentos mais difíceis estavam lá, a menos de uma ligação, a oferecer uma risada, uma viagem sem destino, um abrigo, uma visita ou um bom *blues*.

E, enfim, à Livia Roveroni. À minha companheira, amiga, amante, parceira de *Magic* e jogos de tabuleiro, de caminhadas, de praias, de casa, de idas e vindas a tantos lugares. À pessoa que sempre esteve a me oferecer calma, cuidado, amor e consolo. À pessoa que nunca hesitou diante dos piores momentos, e que comunga comigo, diariamente, a alegria e o gozo de viver. O meu eterno e sincero obrigado. A ela, dedico este trabalho.

E à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Proc. 18/10835-6, a qual, ao meio do desmantelamento da ciência e desvalorização do conhecimento e do saber, financiou assiduamente este trabalho.

*Com as mãos trêmulas te construímos,
átomo sobre átomo as tuas torres elevamos,
mas quem poderia te completar,
ó catedral.*

Rainer Maria Rilke
“Livro das horas”, 1905

*“I wish the ring had never come to me. I wish none of this had happened.”
“So do all who live to see such times, but that is not for them to decide.
All we have to decide is what to do with the time that is given to us.”*

J. R. R. Tolkien
“The Lord of the Ring”, 1954

RESUMO

FERREIRA, P. P. **Investigação ab initio de fases supercondutoras e topológicas em dicalcogenetos de metais de transição.** 2020. 125 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

A corrida para aprimorar e descobrir novos materiais supercondutores e topológicos — seja para mapear o campo magnético gerado pela atividade cerebral ou dar início à era da computação quântica, em aplicações de ponta — tem sido um dos maiores desafios científicos da nossa década. Sob esse cenário, a presente dissertação tem como objetivo investigar a estrutura eletrônica e as propriedades topológicas de dicalcogenetos de metais de transição de protótipo CdI₂ utilizando cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Nossos cálculos revelam que o NiTe₂ é um semimetal de Dirac do tipo-II, abrigando excitações eletrônicas sem massa com quebra da invariância de Lorentz: altamente dependentes da direção dentro da zona de Brillouin. A topologia não-trivial desse sistema pode ser atribuída à dispersão dos orbitais *p* dos átomos de telúrio sob os efeitos da interação spin-órbita e do campo cristalino trigonal. Demonstramos, ainda, que as quasipartículas pseudo-relativísticas, emergentes do sistema, podem ser controladas, com precisão, através de pequenas deformações em sua estrutura e da dopagem de metais alcalinos, abrindo caminho para novas fenomenologias, transições do estado quântico (como fases semimetálicas híbridas do tipo-I e tipo-II e transições de Lifshitz), e dispositivos eletrônicos baseados no grau de liberdade de spin. O ZrTe₂, de mesmo protótipo, também revela uma fase semimetálica topológica derivada do cruzamento entre bandas com diferentes representações irreduzíveis e a formação de um *gap* não-trivial — este último, conduzido por um mecanismo de inversão de paridades induzido pela quebra de degenerescência dos estados eletrônicos sob a ação do acoplamento spin-órbita. A dispersão eletrônica, concentração e localização dos *hole-pockets* e *electron-pockets* nos pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin do ZrTe₂ suportam uma competição entre fases CDW (por meio de uma condensação excitônica) e supercondutoras na superfície de Fermi. Adicionalmente, nossos cálculos indicam que intercalação de metais de transição entre as camadas de Te alteram significativamente a estrutura eletrônica e a hibridização dos estados de baixa energia, manipulando, assim, os diferentes estados eletrônicos emergentes do sistema ZrTe₂.

Palavras-chave: Supercondutividade. Topologia. Semimetal de Dirac. Dicalcogenetos de metais de transição. Teoria do Funcional da Densidade. Estrutura eletrônica.

ABSTRACT

FERREIRA, P. P. *Ab initio investigation of superconducting and topological phases in transition metal dichalcogenides*. 2020. 125 p. Dissertation (Master of Science). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

The race to improve and discover new superconducting and topological materials — either to map the magnetic field generated by brain activity or to start the era of quantum computing, in cutting-edge applications — has been one of the greatest scientific challenges of our decade. Within this scenario, the present dissertation aims to investigate the electronic-structure and topological properties of CdI₂-prototype transition metal dichalcogenides using first-principle calculations based on the Density Functional Theory (DFT). Our calculations reveal that NiTe₂ is a type-II Dirac semimetal, harboring massless electronic excitations with breaking Lorentz's invariance: highly direction-dependent within the Brillouin zone. The non-trivial band topology of this system can be attributed to the dispersion of the *p* orbitals of tellurium atoms under the effects of spin-orbital interaction and the trigonal crystalline field. We have also demonstrated that the pseudo-relativistic quasiparticles, emerging from the system, can be precisely controlled through small strain states applied at the structure and the doping of alkali metals, bridging the way for novel phenomenologies, quantum state transitions (such as hybrid type-I and type-II semimetallic phases and Lifshitz transitions), and electronic devices based on the spin degree of freedom. ZrTe₂, of the same prototype, also reveals a topological semimetallic phase derived from the crossings between bands with distinct irreducible representations and the formation of a non-trivial gap — the latter, driven by an parity inversion mechanism induced by breaking the degeneracy of electronic states under the action of spin-orbital coupling. The electronic dispersion, carrier density and energy location of the hole-pockets and electron-pockets at high-symmetry points in the first Brillouin zone of ZrTe₂ support a competition between CDW (driven by an excitonic condensation) and superconducting phases on the Fermi surface. In addition, our calculations indicate that intercalation of transition metals species between the Te layers significantly changes the electronic-structure and the hybridization of the low-energy states, thus manipulating the different electronic-states emerging from the ZrTe₂ system.

Keywords: Superconductivity. Topology. Dirac semimetal. Transition metal dichalcogenides. Density Functional Theory. Electronic structure.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Célula unitária do NiTe ₂ . Os sítios em vermelho representam os átomos de Ni, enquanto que os sítios azuis representam os átomos de Te.	59
Figura 2 – Estrutura eletrônica do NiTe ₂ . As cores indicam a contribuição dos orbitais Te-5p (azul) e Ni-3d (vermelho) na formação da função de onda dos estados eletrônicos.	60
Figura 3 – Densidade de estados projetada sob os orbitais Ni-3d e Te-5p do composto NiTe ₂	61
Figura 4 – (a)-(d) Ramos da superfície de Fermi do NiTe ₂ . O mapa de cores indica a velocidade de fermi.	62
Figura 5 – (a)-(d) Projeção dos estados eletrônicos sob a superfície de Fermi para o NiTe ₂ . A escala de cores indica a contribuição dos orbitais atômicos na formação da função de onda. Regiões azuis indicam um forte caráter Te-p e as regiões vermelhas indicam um forte caráter Ni-d.	63
Figura 6 – Representações irreduzíveis na vizinhança do nível de Fermi ao longo da direção Γ -A da zona de Brillouin para o NiTe ₂	64
Figura 7 – Dependência direcional da compressibilidade linear recíproca B_c (a)-(d) e módulo de Young (e)-(h) do NiTe ₂ com diferentes funcionais de correlação e troca.	69
Figura 8 – (a)-(f) Estrutura de bandas projetada do NiTe ₂ para alguns estados de deformação selecionados. Em vermelho temos a contribuição dos orbitais Ni-d e em azul a contribuição dos orbitais Te-p.	70
Figura 9 – (a)-(f) Superfície de Fermi projetada sob a velocidade de Fermi dos estados eletrônicos do NiTe ₂ para diferentes estados de deformação.	73
Figura 10 – Evolução da energia e da posição na zona de Brillouin do ponto de Dirac do tipo-II em função das diferentes deformações.	74
Figura 11 – Evolução da energia das representações irreduzíveis Γ_4^+ , $\Gamma_{5,6}^-$, $A_{5,6}^-$ e A_4^- para deformações (η, η, η) , $(\eta, \eta, 0)$ e $(0, 0, \eta)$	75
Figura 12 – Estrutura de bandas projetada do NiTe ₂ para uma deformação uniaxial ao longo da direção [100], evidenciando a quebra de degenerescência no cone de Dirac devido à quebra da simetria de rotação C_3 no eixo z.	77
Figura 13 – (a) Estrutura eletrônica e (b) densidade de estados projetada para o NiTe ₂ . As cores indicam a contribuição dos orbitais Te-5p (azul), Ni-3d (vermelho) e Li-s (verde) na formação da função de onda dos estados eletrônicos. Devido à baixíssima contribuição dos orbitais do Li na formação dos estados de baixa energia, a hibridização desses com os orbitais Te-p e Ni-d é desprezível.	79

Figura 14 – Representações irredutíveis dos estados de baixa energia ao longo do caminho Γ —A para o LiNiTe_2	80
Figura 15 – Evolução dos parâmetros de rede a e c em função da dopagem para o Li_xNiTe_2	81
Figura 16 – Estrutura de bandas para o sistema ZrTe_2 (a) sem e (b) com a inclusão do acoplamento spin-órbita. Os estados eletrônicos estão projetados de acordo com a contribuição dos orbitais $\text{Zr}-3d$ (vermelho) e $\text{Te}-5p$ (azul) na formação da função de onda eletrônica.	88
Figura 17 – Superfície de Fermi do ZrTe_2 projetada sob (a)-(c) a velocidade de Fermi e (d)-(f) o caráter orbital $\text{Zr}-3d$ (vermelho) e $\text{Te}-5p$ (azul).	89
Figura 18 – Estrutura de bandas para o sistema ZrTe_2 (a) sem e (b) com a inclusão do acoplamento spin-órbita utilizando uma base FP+LAPW. Os estados eletrônicos estão projetados de acordo com a contribuição dos orbitais $\text{Zr}-3d$ (vermelho) e $\text{Te}-5p$ (azul).	90
Figura 19 – Estrutura de bandas nas direções (a)-(b) Γ -A e (c)-(d) Γ -M do ZrTe_2	91
Figura 20 – Densidade de estados projetada sob os orbitais $\text{Zr}-3d$ e $\text{Te}-5p$ do composto ZrTe_2	94
Figura 21 – Estrutura de bandas para o sistema CuZrTe_2 (a) sem e (b) com a inclusão do acoplamento spin-órbita. Os estados eletrônicos estão projetados de acordo com a contribuição dos orbitais $\text{Zr}-3d$ (vermelho), $\text{Te}-5p$ (azul) e $\text{Cu}-3d$ (verde) na formação da função de onda eletrônica.	95
Figura 22 – Superfície de Fermi do CuZrTe_2 projetada sob (a) a velocidade de Fermi e o caráter dos estados eletrônicos de acordo com os orbitais (b) $\text{Zr}-3d$, (c) $\text{Te}-5p$ e (d) $\text{Cu}-3d$	96
Figura 23 – Análise das representações irredutíveis e paridade das funções de onda para o sistema CuZrTe_2 (a) sem e (b) com os efeitos da SOC ao longo do caminho Γ —A—L.	97
Figura 24 – Parâmetros de rede a e c em função da composição x para o Cu_xZrTe_2	99
Figura 25 – Densidade de estados projetada do Cu_xZrTe_2 em função da composição.	100
Figura 26 – Densidade de estados total e projetada no nível de Fermi do Cu_xZrTe_2 em função da composição.	101
Figura 27 – Cálculo não spin-polarizado da estrutura de bandas sem (esquerda) e com (direita) a inclusão do acoplamento spin-órbita para os compostos (a)-(b) NiZrTe_2 , (c)-(d) PtZrTe_2 e (e)-(f) CoZrTe_2	104
Figura 28 – Densidade de estados total e projetada para os compostos (a) Cu_xZrTe_2 em função da composição.	105

Lista de tabelas

Tabela 1 – Parâmetros de rede e posição atômica calculada para o NiTe ₂ utilizando diversos funcionais de correlação e troca.	59
Tabela 2 – Constantes elásticas de segunda ordem em GPa calculadas para a estrutura trigonal do NiTe ₂	67
Tabela 3 – Constantes de conformidade elástica em GPa ⁻¹ para o NiTe ₂ obtida a partir do tensor de rigidez elástica de segunda ordem.	67
Tabela 4 – Módulo Bulk (B), módulo de cisalhamento (G), módulo de Young (E) e coeficiente de Poisson (ν) para o NiTe ₂ de acordo com a aproximação de Voigt-Heuss-Hill. Todos os valores estão na unidade de GPa (exceto as quantidades adimensionais).	68
Tabela 5 – Parâmetros numéricos convergidos para o cálculo auto-consistente do sistema ZrTe ₂	85

Lista de abreviaturas e siglas

BCS	— <i>Bardeen-Cooper-Schriffer</i>
TMD	— <i>Transition metal dichacolgenides</i>
DFT	— <i>Density Functional Theory</i>
SOC	— <i>Spin-orbital coupling</i>
LDA	— <i>Local Density Approximation</i>
GGA	— <i>Generalized Density Approximation</i>
PBE	— <i>Perdew-Burke-Erzenhof</i>
PZ	— <i>Perdew-Zhang</i>
DOS	— <i>Density of states</i>

Lista de símbolos

T_c	Temperatura de transição supercondutora crítica
H_c	Campo magnético crítico
α_p	Camada de penetração
\hbar	Constante reduzida de Planck
ω	Frequência angular de vibração
σ_{xy}	Condutividade Hall
h	Constante de Planck
\mathcal{F}_m	Fluxo de Berry
n_m	Invariante de Chern
\mathbf{k}	Vetor de onda
e	Carga do elétron
ϵ_0	Permissividade do vácuo
\hat{H}	Operador Hamiltoniano
\mathbf{p}	Operador momento
δ_{ij}	Delta de Kronecker
$\hat{T}_{\mathbf{R}}$	Operador de translação
ρ	Densidade eletrônica]
\hat{H}_{KS}	Hamiltoniano de Kohn-Sham
\hat{V}_{xc}	Potencial de troca e correlação
$c_{\alpha\beta}$	Constante elástica de segunda ordem
η	Deformação
$s_{\alpha\beta}$	Constante de conformidade elástica de segunda ordem
B	Módulo Bulk
G	Módulo de cisalhamento
E	Módulo de Young
ν	Coeficiente de Poisson

Sumário

I	APRESENTAÇÃO DO TEMA E OBJETIVOS	23
1	INTRODUÇÃO	24
1.1	Supercondutividade em uma casca de noz	24
1.2	Fases topológicas da matéria condensada	28
1.3	Por que dícalcogenetos de metais de transição?	32
1.4	Os métodos teóricos de primeiros princípios nos problemas de muitos corpos	34
1.5	Objetivos	36
1.6	Estrutura do trabalho	37
II	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	38
2	O PROBLEMA DE MUITOS-CORPOS	39
2.1	Hamiltoniano para um sistema de muitos-corpos	39
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	40
2.3	Arranjos atômicos e potencias periódicos	41
2.4	Rede recíproca e zona de Brillouin	42
2.5	Teorema de Bloch	43
3	MÉTODOS QUANTO-MECÂNICOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS	45
3.1	Teoria do Funcional da Densidade	45
3.1.1	Os teoremas de Hohenberg-Kohn	45
3.1.2	Equação de Kohn-Sham	47
3.1.3	O funcional de correlação e troca	48
3.1.3.1	Aproximação local da densidade	49
3.1.3.2	Expansão generalizada em termos do gradiente	49
3.1.4	Funções de base para os orbitais de Kohn-Sham	50
3.1.4.1	Expansão em ondas planas	50
3.1.4.2	Método do pseudopotencial	51
III	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4	MANIPULAÇÃO DO ESTADO ELETRÔNICO E TOPOLOGICO DO SEMIMETAL DE DIRAC NITE ₂	55
4.1	Introdução	55

4.2	Métodos computacionais	56
4.3	Estrutura eletrônica do NiTe ₂	58
4.4	Propriedades elásticas	66
4.5	Efeitos da deformação e controle dinâmico dos estados eletrônicos	69
4.6	Strain-engineering via dopagem: Intercalação de metais alcalinos na região do <i>gap</i> de van der Waals	77
5	DA SUPERCONDUTIVIDADE NÃO-USUAL DO SISTEMA ZRTE₂ COM INTERCALANTES: ESTUDOS PRELIMINARES	83
5.1	Introdução	83
5.2	Métodos computacionais	84
5.3	Estado fundamental do ZrTe ₂	86
5.4	Cu _x ZrTe ₂ : efeitos da dopagem química	95
5.5	Estrutura eletrônica dos compostos NiZrTe ₂ , PtZrTe ₂ e CoZrTe ₂	102
IV	CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS	106
6	CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS	107
6.1	Resumo dos principais resultados	107
6.2	Sugestões para trabalhos futuros	109
	REFERÊNCIAS	111

Parte I

Apresentação do tema e objetivos

1 Introdução

1.1 Supercondutividade em uma casca de noz

"A medida de temperatura foi um sucesso. Mercúrio praticamente zero". Essa frase, de grafia penosa e, mesmo à época, quase ilegível, num pequeno caderno de anotações, que, para os leitores mais curiosos (e viajados) pode ser encontrado no museu Boerhaave em Leiden, Holanda (DELFT; KES, 2010), marcaria o início de uma nova e próspera área da física; e, como o tempo veio a nós revelar, de um valor tecnológico e científico imensurável. A supercondutividade, descoberta em 1911 por Heike Kamerlingh Onnes, é marcada pela resistividade nula abaixo de uma certa temperatura crítica (T_c), manifestando-se em alguns poucos elementos e compostos (DELFT; KES, 2010).

À época, os mecanismos físicos envolvidos na condutividade elétrica e térmica em boa parte dos materiais era um debate que permanecia em aberto. Apenas 4 anos após J. J. Thomson descobrir que corpúsculos carregados, referindo-se aos elétrons, podiam ser arrancados de materiais metálicos sob uma alta tensão elétrica, Paul Drude conseguiu explicar de forma surpreendentemente simples, através das premissas básicas da teoria cinética dos gases de Boltzmann — antes mesmo de qualquer tratamento quântico da matéria —, o movimento dessas partículas em metais (DRUDE, 1900). Em sua teoria, aperfeiçoada posteriormente por Lorentz (LORENTZ, 1905), Drude previu que a condutividade elétrica seria proporcional à densidade de portadores de carga. Com o surgimento da tecnologia de liquefação do gás hélio, desenvolvida por Kamerlingh Onnes em 1908, o modelo de Drude e Lorentz poderia ser, agora, confrontado experimentalmente e levado à situações extremas, como temperaturas próximas de 4 K (MATRICON; WAYSAND, 2003). E, como sabemos, assim foi feito. Logo fora constatado que a resistência em fios de platina e ouro permanecia constante abaixo de uma certa temperatura. Kamerlingh Onnes, então, adicionando sistematicamente pequenas quantidades de prata em suas amostras de ouro, mostrou que a resistência de fios metálicos seria dependente da pureza do material (DELFT; KES, 2010). A partir dessa observação, os metais, quando puros, poderiam chegar a resistências extremamente baixas. Dessa forma, inevitavelmente, chegou-se ao mercúrio (devido à sua alta pureza, obtida facilmente por meio de um processo de destilação) e à descoberta de um novo estado de condução elétrica sem perda aparente de energia — fato inúmeras vezes comprovado desde então.

Até meados dos anos 1930 diversos elementos, como o Al ($T_c = 1.20$ K), Pb ($T_c = 7.19$ K) e Nb ($T_c = 9.26$ K), a citar alguns, foram sendo descobertos como supercondutores em sua forma *bulk* (MATTHIAS; GEBALLE; COMPTON, 1963). Além da manifestação de uma condutividade perfeita, supercondutores também apresentam propriedades termoelétricas e magnéticas únicas

(TINKHAM, 2004; RAMMAKRISHNAN; RAO, 1999). Abaixo de um certo campo crítico H_c , como constatado por Meissner e Ochsenfeld (MEISSNER; OCHSENFELD, 1933), campos magnéticos, externos ou internos, não penetram no material (estado Meissner), sendo expelidos, em um decaimento exponencial ao longo de uma pequena camada de tamanho δ_p a partir da superfície, denominado comprimento de penetração. Além desse valor a fase supercondutora é destruída. Posteriormente, principalmente sob a figura de Alexei Abrikosov (ABRIKOSOV, 1957; ABRIKOSOV, 2004), descobriu-se que alguns supercondutores, principalmente compostos intermetálicos, possuam fases mistas, hoje conhecidas como supercondutividade do tipo-II, onde vórtices magnéticos quantizados poderiam coexistir com a fase supercondutora volumétrica desde que o campo magnético externo estivesse entre dois campos críticos H_{c1} e H_{c2} , sendo $H_{c1} < H_{c2}$; e, para campos menores que H_{c1} , prevaleceria o estado Meissner, característico da supercondutividade apresentada pelos elementos puros, do tipo-I. Indo para as propriedades termodinâmicas, ao contrário do que se espera de um condutor perfeito sob a ótica da aproximação do elétron independente, materiais na fase supercondutora geralmente são maus condutores térmicos, não exibindo, por exemplo, o efeito Peltier (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

Decorreram longos 50 anos para que aparecesse a primeira teoria satisfatória, do ponto de vista de primeiros princípios, acerca da supercondutividade. Os pilares dessa teoria começaram a ser construídos em 1950, quando Herbet Fröhlich constatou que, em geral, bons condutores não formam estados supercondutores (GOODSTEIN; GOODSTEIN, 2000). Dessa forma, o mecanismo por trás da supercondutividade deveria envolver uma forte interação entre os elétrons de condução e as vibrações quantizadas da rede, os fônon, culminando no hamiltaniano de Fröhlich (FRÖHLICH, 1950); o qual, algum tempo depois, seria traduzido experimentalmente pela descoberta do efeito isotópico no mercúrio (REYNOLDS *et al.*, 1950; SERIN; REYNOLDS; NESBITT, 1950; MAXWELL, 1950; REYNOLDS; SERIN; NESBITT, 1951). Com a descoberta de que a temperatura crítica seria inversamente proporcional à raiz quadrada da massa atômica, evidenciando, então, que a interação eletron-fônon desempenha um papel importante, como Fröhlich afirmara, John Baarden convenceu-se que uma fraca interação atrativa mediada pelos fônon em um gás degenerado de elétrons quase-livres seria o mecanismo crucial da supercondutividade (BARDEEN, 1950b; BARDEEN, 1950a). A partir desses primeiros trabalhos, e com o reforço de seus alunos Bob Schrieffer e, principalmente, Leon Cooper — demonstrando que fracas interações atrativas entre elétrons em um sólido poderiam provocar instabilidades na superfície de Fermi, promovendo a formação de pares ligados e ungindo, assim, os famosos pares de Cooper (COOPER, 1956) — chegou-se à teoria da supercondutividade, hoje conhecida como teoria BCS (BARDEEN; COOPER; SCHRIEFFER, 1957).

Após o advento da teoria BCS diversos trabalhos importantes foram sendo desenvolvidos, avançando significativamente a interpretação física. Podemos citar o trabalho de Gor'kov (GOR'KOV, 1959) sobre a equivalência da teoria BCS com a teoria fenomenológica de Ginzburg-Landau (GINZBURG, 2004); sua generalização para regimes além do acoplamento fraco (MIG-

DAL, 1958; NAMBU, 1960; ELIASHBERG, 1960; SCHRIEFFER; SCALAPINO; WILKINS, 1963); e o surgimento de modelos semi-empíricos, como é o caso da equação de McMillan (MCMILLAN, 1968) para a temperatura de transição e sua versão modificada (ALLEN; DYNES, 1975). A teoria BCS, junto com a roupagem dada por Midgal e Eliashberg, urdindo um formalismo próprio (MIGDAL, 1958; ELIASHBERG, 1960), foram bem sucedidas em explicar boa parte dos materiais supercondutores até meados dos anos 80, quando predominavam soluções sólidas de metais de transição, principalmente ligas à base de Nb e V (MATTHIAS; GEBALLE; COMPTON, 1963). Nesses materiais a condensação dos pares de Cooper dá-se através da mediação eletron-fônon por meio de um pareamento *s-wave*: os pares adquirem um estado com momento orbital nulo e configuração de spin singlet, garantindo o estado de maior simetria possível. Logo após Bardeen e seus alunos proporem os princípios regentes dos pares de Cooper, formas alternativas de pareamento começaram a ser propostas em modelos com impurezas magnéticas (ANDERSON, 1959; BERK; SCHRIEFFER, 1966), flutuações de spin ferromagnéticas (FAY; LAYZER, 1968), e por meio das primeiras descrições teóricas de fases superfluídas do ^3He (ANDERSON; MOREL, 1960; ANDERSON; MOREL, 1961; BALIAN; WERTHAMER, 1963), colocando em evidência estados com momento angular não-nulo e com configurações de spin do tipo triplo.

A descoberta da superfluidez do ^3He em 1972 (OSHEROFF; RICHARDSON; LEE, 1972; LEGGETT, 1972) foi a primeira confirmação experimental da existência de pareamentos não-convencionais de baixa simetria (*p-wave*) mediados por flutuações de spin ferromagnéticas (LEGGETT, 1975). Pares de Cooper com funções de onda de baixa simetria em sólidos — caminho almejado pelos físicos após a emergência da superfluidez — só foram observados em 1979 com a descoberta da supercondutividade no composto CeCu_2Si_2 (STEGLICH *et al.*, 1979), abrindo passagem aos *heavy fermions*, sistemas fortemente correlacionados contendo terras raras. Logo depois vieram o UBe_{13} (OTT *et al.*, 1983), U_2PtC_2 (MEISNER *et al.*, 1984), e UPt_3 (STEWART *et al.*, 1984; TAILLEFER; LONZARICH, 1988). No entanto, apesar dos esforços para transferir a teoria do ^3He aos recém descobertos *heavy fermions*, medições de espalhamento de nêutrons em UPt_3 revelaram flutuações de spin antiferromagnéticas (AEPPLI *et al.*, 1987), levando, então, como já previsto em alguns modelos teóricos, a um pareamento singlet do tipo *d-wave* (SCALAPINO; JR; HIRSCH, 1986; MIYAKE; SCHMITT-RINK; VARMA, 1986; SCALAPINO; JR; HIRSCH, 1987).

Se fizermos um retrospecto sobre a evolução da temperatura crítica em supercondutores encontraremos uma tortuosa jornada que esbarra, muitas vezes, na fronteira da física do estado sólido. Durante quase 60 anos, entre 1911 e 1975, a temperatura crítica máxima aumentara a uma tímida taxa de 0.3 K por ano (FLORES-LIVAS *et al.*, 2019). Após a descoberta da família de materiais cúbicos A15 (MULLER, 1980) com o V_3Sn em 1953 (HARDY; HULM, 1953), o Nb_3Ge (MATTHIAS *et al.*, 1965), com uma T_c de 23 K, reinou soberano até meados da década de 80 como o composto supercondutor de maior temperatura crítica existente. De fato,

Anderson e Cohen postularam que se os elétrons interagissem fortemente com os íons de um sólido, a ponto do acoplamento elétron-fônon, em supercondutores convencionais, ser suficiente para que se atingissem temperaturas superiores a 30 K, a rede cristalina entraria em colapso: a supercondutividade, após anos de entusiasmo e esforço, estava condenada a um limite imposto pela natureza (COHEN; ANDERSON, 1972). À época, Vitaly Ginzburg (GINZBURG, 1969) e Neil Ashcroft (ASHCROFT, 1968) já haviam ab-rogado essa previsão, sugerindo que se o hidrogênio assumisse um estado metálico, seus modos de vibração atingiriam valores tão altos que até mesmo um acoplamento elétron-fônon moderado seria capaz de promover temperaturas críticas muito superiores ao limite previsto por Anderson-Cohen (DOLGOV; KIRZHNITS; MAKSIMOV, 1981).

No entanto, já ao final dos anos 80, a descoberta da supercondutividade no sistema Ba-La-Cu-O por George Bednorz e Alex Müller (BEDNORZ; MÜLLER, 1986) promoveria mais uma reviravolta no campo da supercondutividade, introduzindo, dessa vez, materiais cerâmicos com um estado supercondutor não-convencional (ou seja, extrapolando o mecanismo BCS) com temperaturas críticas acima do nitrogênio líquido (77 K), revolucionando o cenário da supercondutividade de altas temperaturas (PHILLIPS, 2012). A descoberta de um supercondutor convencional com uma T_c próxima de 40 K em 2001 (NAGAMATSU *et al.*, 2001), advinda do MgB₂, representaria outro marco na corrida por novos materiais, colocando em evidência os efeitos multibandas em supercondutividade (ZEHETMAYER, 2013). Uma nova mudança de paradigma no estudo de materiais supercondutores aconteceria, mais uma vez, somente em 2008 com o surgimento dos supercondutores a base de ferro (KAMIHARA *et al.*, 2008; ROTTER; TEGEL; JOHRENDT, 2008; HSU *et al.*, 2008; TAKAHASHI *et al.*, 2008). Nesses compostos, de forma geral, a superfície de Fermi consiste em pacotes com portadores distintos (elétrons e buracos) separados por um vetor no espaço recíproco capaz de conectar os pontos de um pacote ao outro (SINGH; DU, 2008; SUBEDI *et al.*, 2008; SINGH; DU, 2008; BOERI; DOLGOV; GOLUBOV, 2008). Esse "aninhamento" dos diferentes pacotes, consequentemente, promove instabilidades na superfície de Fermi. Por esse motivo, dentre outros, acredita-se que o estado fundamental desses sistemas é constituído por ondas de densidade de spin (*spin density waves*). Paralelamente, a natureza da superfície de Fermi logo foi interpretada em termos de um pareamento multibanda do tipo s±, onde o parâmetro de ordem dos diferentes pacotes possuiriam sinais opostos (MAZIN *et al.*, 2008). Existem alguns indícios experimentais a favor dessa teoria (DING *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2010); no entanto, esse ainda é um debate que enseja novas abordagens e interpretações.

Com isso chegamos no mais recente capítulo da supercondutividade, com a realização experimental, após a previsão feita por Ginzburg e Ashcroft, e anteriormente por Wigner e Huntington ainda na década de 1930 (WIGNER; HUNTINGTON, 1935), dos hidretos metálicos H₃S (DROZDOV *et al.*, 2015) e LaH₁₀ (DROZDOV *et al.*, 2019; SOMAYAZULU *et al.*, 2019) com temperaturas de transição próximas à temperatura ambiente sob pressões da ordem de Mbar.

Ao contrário dos cupratos e supercondutores a base de ferro, onde uma complexa interação entre elétrons, a rede cristalina, e flutuações orbitais e de spin é estabelecida para mediação dos pares de Cooper, os hidretos metálicos, por sua vez, possuem um pareamento convencional, podendo ser descritos pelas teoria BCS e de Midgal-Eliashberg, e sua temperatura crítica estimada pela aplicação direta da fórmula de McMillan. É curioso notar, à revelia dos métodos tradicionais (e para a inquietude dos experimentalistas mais fervorosos), como a descoberta dos hidretos metálicos foi orquestrada integralmente por meio de cálculos de primeiros princípios de estrutura eletrônica, à luz da Teoria do Funcional da Densidade e algotimos evolutivos (FLORES-LIVAS *et al.*, 2019; OGANOV; GLASS, 2006; OGANOV; GLASS, 2008). Afim de fornecer uma estimativa e contextualização do impacto dos métodos computacionais *ab initio*, é interessante notar que, apesar de apenas dois hidretos metálicos já terem sido sintetizados experimentalmente e medidos, até a presente data, já conhecemos, em princípio, todas as fases binárias estáveis desses sistemas. Candidatos como AcH_{10} (SEMENOK *et al.*, 2018), FeH_5 e FeH_6 (KVASHNIN *et al.*, 2018), UH_{10} (WANG *et al.*, 2019), e sistemas Th-H (KVASHNIN *et al.*, 2018) são algumas poucas amostras do que podemos esperar para os próximos anos.

Portanto, em resumo, a teoria BCS firmou-se como uma das teorias quânticas mais bem sucedidas da matéria condensada. No entanto, por mais precisa e exata que sejam as previsões feitas pela teoria BCS e o formalismo de Midgal-Eliashberg para alguns materiais, os modelos teóricos, e mesmo os mais recentes, calcados nas flutuações de spin e outros mecanismos não-convencionais, estão longe de representarem uma teoria geral da supercondutividade. Há ainda, certamente, muito trabalho a ser feito.

1.2 Fases topológicas da matéria condensada

Os estados eletrônicos da matéria são comumente classificados sob a égide da teoria de bandas, a qual, com a ascensão da física do estado sólido, teve um estrondoso sucesso em descrever as propriedades de diversos materiais a partir da classificação dos estados eletrônicos em um cristal de acordo com seu momento na zona de Brillouin e suas interações (SINGLETON, 2001). De acordo com a teoria de bandas, os materiais metálicos são aqueles em que a banda de condução e de valência se sobrepõem na vizinhança do nível de Fermi, preenchendo, assim, parcialmente a banda de condução e explicando uma variedade enorme de fenômenos emergentes nos metais, seja eles elétricos, térmicos ou magnéticos. Por sua vez, nos materiais isolantes, as bandas de valência e condução são separadas por um *gap* de energia grande o suficiente para evitar que qualquer estado de condução seja promovido por um campo elétrico externo ou excitação térmica. Quando esse *gap* é reduzido para alguns poucos eV (≈ 1 eV), permitindo, agora, que excitações térmicas ou pequenos potenciais elétricos sejam capazes de excitar energeticamente um elétron da banda de valência para a banda de condução — estabelecendo, de forma controlada, portadores de carga — dá-se origem aos semicondutores (SIMON, 2013).

No entanto, essa interpretação física das diferentes fases quânticas da matéria foi confrontada em 1980 com a descoberta do efeito Hall quântico inteiro (KLITZING; DORDA; PEPPER, 1980). Quando um gás de elétrons bidimensional é confinado em um plano e um campo magnético externo perpendicular a esse plano é aplicado, os elétrons assumem órbitas ciclotrônicas quantizadas de acordo com os níveis discretos de energia de Landau, que possuem a forma $\epsilon_m = \hbar\omega_c(m + 1/2)$ (HASAN; KANE, 2010), onde \hbar é a constante de Planck reduzida, ω_c a frequência angular de vibração, e m um número inteiro. Se N níveis de Landau são preenchidos, teremos um *gap* entre o último nível preenchido e o primeiro nível vazio, assim como em um isolante. À medida em que mudamos a intensidade do campo aumentamos o grau de degenerescência desses níveis, promovendo, periodicamente, alguns deles para o nível de Fermi. Como consequência, obtemos oscilações na densidade de estados que, por sua vez, resultarão em oscilações em diversas outras propriedades eletrônicas do sistema, como resistência elétrica (oscilações de Shubnikov-de Hass) e magnetização (oscilações de Hass-van Alphen) (PARIARI, 2019). Além disso, quando aplicamos um campo elétrico nesse sistema, uma corrente Hall é estabelecida, sendo, portanto, engendrada uma condutividade Hall discreta:

$$\sigma_{xy} = ne^2/h, \quad (1.1)$$

onde n é um número inteiro, e é a carga do elétron, e h a constante de Planck; e com uma precisão de 1 parte por 10^9 (KLITZING, 2005). Essa manifestação extraordinária da matéria não poderia ser tratada em sua completude fazendo-se uso somente do arcabouço metodológico prévio, fornecido pela teoria de bandas, existente à época; e, de fato, esse fenômeno é uma consequência direta do caráter topológico da matéria.

A topologia é uma área abrangente da matemática dedicada à descrição e estudo de espaços multidimensionais abstratos (KELLEY, 2017). Para efeitos práticos, considere uma esfera e um toro. A propriedade na qual, segundo a classificação topológica, distingue esses dois objetos é o *genus*, g . O *genus* de um objeto arbitrário pode ser obtido através do teorema de Gauss-Bonnet:

$$\int K dS = 2\pi(2 - 2g), \quad (1.2)$$

onde $K = 1/r_1 r_2$ é a curvatura gaussiana do objeto, integrada sobre todo elemento de área dS da superfície; sendo r_1 e r_2 raios perpendulares a partir de um ponto da superfície do objeto (PARIARI, 2019). Se aplicarmos o teorema de Gauss-Bonnet para uma esfera obteremos como resposta $g = 0$. Aplicando para um toro, o resultado é $g = 1$. Estendendo o exercício para um toro duplo, triplo, ou de ordem quatro, descobriremos que o *genus* de um objeto está diretamente relacionado com a quantidade de buracos que ele contém em seu volume. O que a topologia nos ensina reside na observação, até então puramente abstrata, de que podemos aplicar pequenas deformações contínuas (por exemplo, em uma esfera) de modo que obtenhamos outra estrutura com formas e tamanhos bastante distintos (como um paralelepípedo) sem que alteremos sua assinatura topológica: ou seja, o seu *genus*. Uma esfera e um paralelepípedo, em princípio, são

topologicamente equivalentes, representando de forma unívoca o mesmo objeto sob à luz da topologia. Em contrapartida, objetos são ditos topologicamente distintos, como a esfera e um toro, quando não possuem o mesmo genus. Logo, não existem deformações contínuas capazes de transformar geometricamente um objeto no outro sem que haja uma quebra radical em sua topologia, abrindo ou fechando um buraco.

A conexão da topologia com a classificação dos estados eletrônicos da matéria deu-se quando Thouless e seus colegas perceberam que a robustez de σ_{xy} no estado Hall quântico inteiro é uma questão de topologia (THOULESS *et al.*, 1982). Se o fluxo de Berry \mathcal{F}_m (BERRY, 1984) for integrado sob toda a extensão da zona de Brillouin de um dado sistema, o resultado é análogo ao teorema de Gauss-Bonnet para o genus,

$$n_m = \frac{1}{2\pi} \int \mathcal{F}_m d^2\mathbf{k}, \quad (1.3)$$

onde n_m é uma invariante topológica, denominada invariante de Chern, que quando somada sobre todas as N bandas ocupadas, ou seja,

$$n = \sum_{m=1}^N n_m, \quad (1.4)$$

fornecerá o número de Chern. O número inteiro n que compõe a forma quantizada de σ_{xy} na Eq. 1.1 é idêntico ao número de Chern n derivado no trabalho de Thouless et. al (THOULESS *et al.*, 1982) e expresso na Eq. 1.4. Esse número quântico é dito uma invariante topológica pois define uma fase: essa propriedade, expressa através do valor inteiro de n , não pode ser alterada sem que ocorra uma mudança brusca no sistema; ou pela interpretação física, sem que o sistema passe por uma transição de fase quântica, mudando sua topologia. Por isso, perturbações contínuas no Hamiltoniano do estado Hall quântico inteiro, assim como pequenas deformações contínuas em uma esfera, no nosso exemplo anterior, não alteram o valor de n — a fase topológica é protegida! — e, consequentemente, σ_{xy} é preciso na ordem de 1 parte para 10^9 . Deve-se notar que o conceito de fases topológicas, em verdade, diz respeito a uma nova interpretação física da natureza. A partir da identificação e classificação dessas fases da matéria, toda uma nova gama de fenomenologias emergem naturalmente como consequência direta da ordem topológica do sistema.

Uma vez estabelecido esse novo ferramental teórico para distinguir diferentes fases quânticas da matéria, a partir da sua topologia, podemos chegar à conclusão, depois de algumas contas, que tanto o vácuo como um sistema isolante convencional possuem $n = 0$. Logo, um material isolante e o vácuo são topologicamente equivalentes — indo de encontro à interpretação de que o vácuo possui um *gap* de energia associado à formação de pares partícula-antipartícula, como ditado pela equação de Dirac (SAKURAI; NAPOLITANO, 2011). Portanto, em princípio, nada nos impede de, a partir da aplicação de pequenas perturbações no Hamiltoniano de um isolante convencional, levar um sistema para o outro (vácuo \rightarrow isolante) sem fechar o gap ao

longo desse processo; assim como uma esfera pode ser transformada em um bloco retangular sem que um buraco seja aberto em seu volume.

No entanto, o estado Hall quântico inteiro, como em um gás de elétrons bidimensional imerso em um campo magnético intenso, possui $n = 1$. Apesar do estado Hall quântico ser um estado isolante, sua topologia nos mostra que ele é topologicamente distinto de um isolante trivial. Como consequência, o hamiltoniano não pode ser deformado de um estado Hall quântico inteiro para um estado isolante trivial sem que o *gap* de energia existente entre a banda de valência e condução seja fechado, mudando, portanto, o valor de $n = 1$ para $n = 0$. Dessa forma, uma transição quântica de fase topológica deve acontecer na fronteira entre os dois sistemas, criando, então, estados de condução sem gap protegidos topologicamente. Por isso, como consequência direta, um gás de elétrons bidimensional nessas condições será isolante em seu volume e condutor nas bordas. Salientamos que esses estados de borda não-convencionais são, de fato, como discutido anteriormente, uma demanda da sua natureza topológica, não havendo precedentes para tal interpretação antes da noção de ordem topológica, difundida por Thouless, Kane, Male, Haldane, e muitos outros (THOUESS *et al.*, 1982; KLITZING; DORDA; PEPPER, 1980; WEN, 1995; TSUI; STORMER; GOSSARD, 1982; HALDANE, 1988; KANE; MELE, 2005b; KANE; MELE, 2005a).

Algum tempo depois estados de borda com uma topologia não-convencional, robustos a perturbações, foram previstos e realizados experimentalmente em sistemas bidimensionais (KANE; MELE, 2005b; KANE; MELE, 2005a; BERNEVIG; ZHANG, 2006; BERNEVIG; HUGHES; ZHANG, 2006; QI; WU; ZHANG, 2006; KÖNIG *et al.*, 2007, 2007; SCHNYDER *et al.*, 2008) e tridimensionais (FU; KANE; MELE, 2007; MOORE; BALENTS, 2007; ROY, 2009; HSIEH *et al.*, 2008; XIA *et al.*, 2009; HSIEH *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2009). Kane e Male foram os primeiros a demonstrar que o grafeno exibe um efeito Hall quântico de spin com um *gap* de energia decorrente das interações spin-órbita (KANE; MELE, 2005a), abrigando em sua superfície correntes de spin quirais (a corrente se propaga somente em um sentido), helicoidais (elétrons com spin *up* se movem em uma direção oposta aos elétrons com spin *down*) e sem dissipação. Em sua estrutura eletrônica, as bandas de condução e valência se conectam em dois pontos distintos na zona de Brillouin (\mathbf{k} e $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$), com uma dispersão de energia linear, dando origem a quasipartículas relativísticas como descrito na equação de Dirac (férmons de Dirac). Em seguida, foi previsto e confirmado experimentalmente o mesmo estado topológico em anéis quânticos de HgTe (BERNEVIG; HUGHES; ZHANG, 2006; KÖNIG *et al.*, 2007) e estados análogos em materiais *bulk* baseados em calcogenetos e antimonetos de metais pesados, como $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 (HSIEH *et al.*, 2008; XIA *et al.*, 2009; HSIEH *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2009), revelando uma física extremamente rica e inexplorada ao abrigar propriedades eletrônicas e de transporte únicas; e evidenciando sua utilidade em dispositivos eletrônicos, magnéticos e spintrônicos devido aos seus estados de superfície com texturas de spin topologicamente protegidas e correntes sem dissipação.

Indo além dos isolantes topológicos 3D e sistemas bidimensionais como o grafeno e anéis quânticos, hoje conhecemos estados metálicos tridimensionais com topologias não-triviais (YOUNG *et al.*, 2012). Nesses sistemas, conhecidos como semimetais de Dirac/Weyl, existem quasipartículas pseudo-relativísticas na vizinhança da superfície de Fermi, protegidas pela simetria do grupo espacial e relacionadas com uma invariante topológica, que se manifestam na estrutura eletrônica como bandas de condução e valência que se tocam em um único ponto discreto na zona de Brillouin, dispersando linearmente em todas as direções no espaço dos momentos (GIBSON *et al.*, 2015). Ao contrário do grafeno, no entanto, esses férmons são robustos contra efeitos provenientes do acoplamento spin-órbita. Essas características conferem a esses sistemas uma gama enorme de fenômenos interessantes, tanto do ponto de vista científico ou tecnológico: mobilidades eletrônicas extremamente altas, sinais magnetoresistivos não-convencionais, efeito Hall quântico de spin oscilante, diamagnetismo gigante, dentre outras assinaturas (ARMITAGE; MELE; VISHWANATH, 2018). Dependendo das simetrias disponíveis podemos acessar diferentes fases quânticas da matéria, como fases supercondutores topológicas (YAN *et al.*, 2017; SATO; ANDO, 2017), e promover a formação de quasipartículas que extrapolam o modelo padrão da física de altas energias (BRADLYN *et al.*, 2016).

1.3 Por que dicalcogenetos de metais de transição?

Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs, do inglês *transition metal dichalcogenides*) (MANZELI *et al.*, 2017) são uma classe de materiais de baixa dimensionalidade (quasi-2 dimensionais) de composição geral MX_2 (M = metal de transição, e X = S, Se, ou Te). Eles têm sido amplamente estudados há décadas por abrigarem uma variedade enorme de fenômenos físicos distintos e apresentarem características relevantes para diversas aplicações, compreendendo desde sistemas de baterias até dispositivos para nanofotônica e nanoeletrônica (WANG *et al.*, 2012a; CHHOWALLA *et al.*, 2013).

Estes materiais formam uma estrutura em camadas X-M-X, com os átomos de calcogênio em dois planos hexagonais separados por uma camada metálica. Camadas adjacentes são fracamente ligadas através de interações de van der Waals para formar o material em sua forma *bulk*, podendo adquirir uma grande variedade de protótipos de acordo com a ordem de empilhamento e coordenação dos sítios metálicos. Em geral os TMDs apresentam simetrias hexagonais ou romboédricas e os metais de transição assumem coordenações octaédricas ou trigonais prismáticas. Tal configuração permite reduzir a dimensionalidade do sistema por um processo de exfoliação mecânica até uma única camada (NOVOSELOV *et al.*, 2005), modificando consideravelmente suas propriedades (WANG *et al.*, 2012a). O estado eletrônico varia entre metálico e semicondutor, podendo exibir diversas fases exóticas em baixas temperaturas. Alguns poucos TMDs apresentam supercondutividade, a exemplo do NbS_2 , $NbSe_2$, $TaSe_2$ e VSe_2 ; que, por sua vez, geralmente competem com instabilidades CDW (*Charge Density Wave*)

no nível de Fermi (com exceção do NbS_2). No entanto, a supercondutividade em outros TMDs pode ser induzida através da dopagem química ou aplicação de pressão.

A fraca interação entre camadas adjacentes do *bulk* cria um ambiente excelente para a introdução de outros elementos nessa região (gap de van der Waals), processo conhecido como intercalação, permitindo modificar e manipular as propriedades eletrônicas a partir do tipo e concentração da espécie intercalante. Diversos estudos, muitos deles apoiados por cálculos ab-initio baseados na DFT, têm realizado esforços para elucidar como as propriedades dos TMDs-*bulk* variam com os diferentes intercalantes na região de van der Waals, frequentemente metais alcalinos e metais de transição 3d, e o consequente mecanismo responsável pelo surgimento das fases supercondutoras (GUZMAN; ONOFRIO; STRACHAN, 2017; CHANG *et al.*, 2016; KISWANDHI *et al.*, 2013; MOROSAN *et al.*, 2010; JISHI; ALYAHYAEI, 2008; MOROSAN *et al.*, 2006).

Recentemente, um trabalho experimental, em conjunto com cálculos de primeiros princípios, demonstrou que a intercalação de Cu em ZrTe_2 induz supercondutividade nesse sistema, com uma temperatura crítica em torno de 9.7 K (MACHADO *et al.*, 2017) — a maior temperatura crítica observada dentro dos dicalcogenetos de metais de transição supercondutores (YAN *et al.*, 2019). O primeiro tópico de interesse compreende os efeitos multibanda manifestados. A supercondutividade multibanda tornou-se um importante tópico dentro da Física do Estado Sólido na última década, principalmente depois da descoberta do MgB_2 em 2001 (NAGAMATSU *et al.*, 2001); e agora renovado pelos novos supercondutores baseados em ferro. O modelo multibanda consiste, sumariamente, de duas ou mais bandas independentes que cruzam o nível de Fermi e se diferem em suas propriedades (ZEHETMAYER, 2013). Cada banda irá se diferenciar pela simetria ou energia do parâmetro de ordem supercondutor, velocidade de Fermi, densidade de estados, etc, apesar do sistema possuir uma única temperatura crítica T_c e um único campo crítico superior B_{c_2} . Dessa forma, as assinaturas não usuais no campo crítico superior e inferior e uma dependência linear do coeficiente Hall com a temperatura, para o CuZrTe_2 , levaram os autores a argumentarem em favor de um comportamento multibanda.

Ademais, o CuZrTe_2 é um semimetal de Dirac (excluindo os efeitos do acoplamento spin-órbita) com uma baixa densidade de portadores de carga; e, surpreendentemente, a temperatura crítica supercondutora é insensível a aplicação de pressão, permanecendo inalterada até 1.3 GPa (pressão máxima a qual o material foi submetida neste estudo). Cálculos baseados na Teoria do Funcional de Densidade para o CuZrTe_2 revelaram que há uma quebra de degenerescência no cone de Dirac provocada pelos efeitos do acoplamento spin-órbita (SOC, *spin-orbital coupling*) da rede cristalina trigonal, dando origem a um pseudo-gap contínuo em torno do nível de Fermi. Em conjunto com os resultados experimentais, o cálculo de estrutura de bandas sugere que o sistema $\text{Cu}_x\text{ZrTe}_{2-y}$ possa apresentar uma topologia não-trivial. Logo em seguida foi observado uma fenomenologia muito semelhante para o composto Ti_xNiTe_2 (LIMA *et al.*, 2018).

É previsto que supercondutores com fases topológicas não-triviais, consistindo principal-

mente em sistemas com quebra de simetria de rotação-de-spin e reversão-temporal, apresentem estados de borda como descrito pela equação de Majorana (SENTHIL; FISHER, 2000; CHAMON *et al.*, 2010; BEENAKKER, 2014). Férmiões de Majorana foram postulados em 1937 como um representação alternativa da equação de Dirac em termos de uma função de onda real (WILCZEK, 2009). Essa representação, consequentemente, descreve uma partícula que é sua própria antipartícula, possuindo, dessa forma, uma estatística de troca não-Abeliana. Além do evidente interesse dentro do contexto da teoria quântica de campos e física de altas energias (III; ELLIOTT; ENGEL, 2008), essas quasipartículas anyônicas com uma álgebra não-Abeliana, emergentes em sistemas de estado sólido, possuem um enorme potencial para a realização efetiva de computadores quânticos topológicos (NAYAK *et al.*, 2008). Dessa forma, foi estabelecida uma corrida, teórica e experimental, ainda em constante evolução, para descoberta de novos materiais e sistemas supercondutores com fases topológicas não-triviais e simetrias de *gap* não-convencionais.

Tais resultados mostram que a intercalação de metais de transição com valência 3d, como Cu e Ti, em TMDs de composição ZrTe₂ e NiTe₂, mudam drasticamente suas propriedades eletrônicas. Assim, esse processo de intercalação é capaz de promover diferentes fases quânticas da matéria de extremo interesse científico e tecnológico. Por sorte, essa classe de materiais é quase totalmente inexplorada na literatura e promissora para descoberta de novos materiais supercondutores e topológicos com assinaturas não-convencionais, como efeitos multibanda e excitações eletrônicas sem massa que, muitas vezes, extrapolam o modelo padrão.

1.4 Os métodos teóricos de primeiros princípios nos problemas de muitos corpos

Os métodos de primeiros princípios, ou *ab initio*, são métodos de cálculo de estrutura eletrônica dentro do escopo da Teoria Quântica de Muitos Corpos que fornecem informações bastante precisas para o modelamento e investigação de materiais. Nesse contexto, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT — *Density Functional Theory*) é a metodologia mais abrangente para o tratamento *ab initio* de sólidos (SHOLL; STECKEL, 2011).

A DFT foi idealizada em 1964 com os dois teoremas de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) que, em suma, afirmam que o potencial externo, e consequentemente, a energia total, são funcionais exclusivamente da densidade eletrônica: o estado fundamental, portanto, pode ser obtido minimizando tal funcional. Em 1965, W. Kohn e K. Sham (KOHN; SHAM, 1965) propuseram um formalismo prático que tornou os teoremas de Hohenberg-Kohn aplicáveis ao cálculo da energia total de um sistema de muitos-corpos, transformando o problema de N elétrons em N problemas de apenas um corpo, o que torna possível a abordagem computacional.

Aplicando de maneira auto-consistente a equação de Kohn-Sham, podemos encontrar a densidade eletrônica do estado fundamental resolvendo as equações não-interagentes de uma única partícula do tipo Schrödinger. Em princípio, em decorrência da universalidade do método (que depende apenas dos elétrons, e não dos núcleos), uma vez conhecida uma expressão para o funcional de Hohenberg-Kohn — denominado funcional de correlação e troca —, podemos usá-la para tratar computacionalmente qualquer átomo, molécula, ou sólido. Através da densidade eletrônica do estado fundamental podemos determinar com exatidão a energia oriunda do potencial externo e, consequentemente, a energia total. No entanto, uma expressão exata para o funcional de correlação e troca não é conhecida e é preciso lançar mão de parametrizações deste funcional, levando a uma hierarquia de aproximações (LDA, GGA, etc.) (TRAN *et al.*, 2007). Dessa forma, a DFT tem sido usada para confrontar medidas experimentais, prever e entender o mecanismo por trás das propriedades observáveis dos mais diversos tipos de materiais e motivar os experimentalistas a novas descobertas (GIUSTINO, 2014).

O sucesso da DFT é facilmente demonstrado pelos incontáveis artigos publicados e crescente material relacionado com o desenvolvimento e consolidação da teoria. Para nível de exemplo, a cada 2 horas um novo artigo científico usando DFT foi publicado durante o ano de 2012 (GIUSTINO, 2014). Boa parte do sucesso é devido ao custo/benefício existente entre resultados confiáveis e precisos com o relativo baixo custo computacional desprendido para a realização dos cálculos, permitindo o estudo de sistemas com um grande número de átomos e moléculas (LEJAEGHERE *et al.*, 2014). Além disso, podemos citar fatores como a universalidade do método (podemos utilizar as mesmas técnicas para descrever diferentes classes de materiais e moléculas) e a criação de plataformas computacionais padronizadas para a utilização e desenvolvimento de métodos baseados na DFT — muito delas dentro do modelo *open-source*, criando comunidades extremamente ativas e colaborativas (GIUSTINO, 2014).

Cálculos de estrutura eletrônica dentro do escopo da Teoria do Funcional da Densidade têm sido amplamente utilizados para investigar os mecanismos existentes nos mais diversos tipos de compostos supercondutores. Podemos citar o recente estudo do composto Bi₂Pd (ZHENG; MARGINE, 2017), onde o cálculo de um único gap supercondutor foi fundamental para refutar a hipótese da presença de um comportamento multibanda; e a explicação da origem da supercondutividade no dicalcogeneto de metal de transição NbS₂ através do cálculo da estrutura eletrônica via DFT em conjunto com a solução numérica da equação anisotrópica de Midgal-Eliashberg (HEIL *et al.*, 2017) para o estado supercondutor. Apesar da metologia convencional — resolvendo as equações de Kohn-Sham de forma auto-consistente — fornecer informações precisas somente do estado normal de um sistema supercondutor à 0 K, a estrutura de bandas em conjunto com a densidade de estados, superfície de Fermi, densidade de carga, dentre outros parâmetros facilmente obtidos dentro do escopo da DFT, fornecem informações preciosas acerca do comportamento do sistema, que, através de uma análise cuidadosa, podem ser extrapoladas para explicar o conjunto dos dados experimentais e o mecanismo físico vigente em diversos

sistemas: até mesmo os mais complexos, como supercondutores à base em ferro. Com isso em mente, algumas questões levantadas sobre o sistema $ZrTe_2$ com intercalantes no gap de van der Waals podem ser elucidadas através de cálculos ab-initio baseados na DFT, como realizado recentemente em outros sistemas de TMDs (LIAN *et al.*, 2017; GUZMAN; ONOFRIO; STRACHAN, 2017; CHANG *et al.*, 2016; CHEN; CHANG; JENG, 2016; KAMITANI *et al.*, 2013; JISHI; ALYAHYAEI, 2008).

1.5 Objetivos

Tendo em vista os argumentos apresentados, a presente Dissertação propõe uma investigação sistemática das propriedades dos TMDs $ZrTe_2$ e $NiTe_2$. Será investigado como os diferentes intercalantes afetam a estrutura eletrônica desses materiais. Com isso, pretende-se elucidar, mesmo que de forma parcial, os mecanismos físicos que comandam as propriedades desses materiais e contribuir significativamente para o avanço na descoberta de novos materiais supercondutores com fases não-convencionais. Dessa forma, adicionalmente, pretende-se propor meios efetivos de manipular tais compostos, com o objetivo de aprimorar suas propriedades eletrônicas, supercondutoras e topológicas; e, possivelmente, propor a existência de novos materiais.

Em específico, objetiva-se através desta Dissertação:

- criar competência para trabalhar com métodos de ponta em cálculos de estrutura eletrônica de sistemas em matéria condensada, em especial supercondutores e topológicos;
- proporcionar uma revisão bibliográfica e fundamentação teórica abrangentes e bastante didáticas para futuros pesquisadores ingressantes na área de física dos materiais;
- estudar as propriedades eletrônicas, elásticas e topológicas dos sistemas $NiTe_2$ e $ZrTe_2$ em equilíbrio;
- investigar o efeito da deformação no semimetal de Dirac do tipo-II $NiTe_2$;
- propor formas de *strain-engineering* via dopagem química;
- elucidar, de forma inicial, os mecanismos físicos presentes no estado supercondutor do $ZrTe_2$ com diversos intercalantes;
- colaborar com grupos experimentais na investigação desses novos materiais, guiando futuras medidas e estudos.

1.6 Estrutura do trabalho

A presente Dissertação de Mestrado está dividida em 4 partes. A primeira parte consiste neste capítulo introdutório, no qual tentamos apresentar ao leitor o cenário atual e uma linha cronológica dos principais pontos em que esta Dissertação versa a se dedicar e contribuir cientificamente. Foi fornecido uma ampla revisão bibliográfica, cuidadosamente selecionada, sobre temas como supercondutividade, topologia em matéria condensada, dícalcogenetos de metais de transição e cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade.

A parte II compreende a fundamentação teórica deste trabalho. Aqui tentamos fornecer uma base teórica mínima, ancorada em livros texto já bastante difundidos, para o leitor que queira acompanhar em detalhes os principais resultados que serão apresentados. O capítulo 2 é uma sucinta introdução ao problema de muitos-corpos, introduzindo a equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema de várias partículas; e sua aplicação em arranjos atômicos sob a ação de potenciais periódicos, à luz da aproximação de Born-Oppenheimer e o teorema de Bloch. A Teoria do Funcional da Densidade e suas diversas aproximações e parametrizações são apresentadas no capítulo 3.

Os resultados encontram-se apresentados e discutidos na parte III. No capítulo 4 tratamos sobre as propriedades em equilíbrio e sob deformação do semimetal de Dirac do tipo-II NiTe₂, trazendo também os efeitos da intercalação de metais leves nas propriedades estruturais e eletrônicas do sistema. Avançamos para os cálculos de primeiros princípios realizados para o sistema ZrTe₂ no capítulo 5. Os efeitos da intercalação de elementos como Cu, Ni, Co e Pt na região do *gap* de van der Waals são obtidos, demonstrando o comportamento da estrutura eletrônica em função da espécie intercalante e composição.

Por fim, a parte IV traz as conclusões e considerações finais sobre o trabalho. Aproveitamos esta seção para trazer sugestões de melhorias dos métodos empregados, e temas, teóricos e experimentais, para futuros trabalhos envolvendo os sistemas aqui abordados.

Parte II

Fundamentação teórica

2 O problema de muitos-corpos

2.1 Hamiltoniano para um sistema de muitos-corpos

Seção baseada em Bechstedt (2015), Ashcroft e Mermin (2011) e Fazzio e Watari (2009).

Os sistemas de matéria condensada, como sólidos e moléculas, são formados basicamente por núcleos e elétrons. Os núcleos atômicos l possuem massa M_l , carga Z_l e são localizados pelo vetor posição \mathbf{R}_l . Os elétrons i possuem massa m , carga $-e$, vetor posição \mathbf{r}_i , e spins $\mathbf{s}_i = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$, com $\boldsymbol{\sigma}$ sendo as matrizes de Pauli,

$$\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{x}} \doteq \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{y}} \doteq \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{z}} \doteq \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (2.1)$$

onde o símbolo \doteq significa "é representado(a) por". Tomamos um cuidado especial em não utilizar o sinal de igualdade para enfatizar que a forma particular de uma representação de uma matriz depende da escolha particular dos vetores da base, pois um operador é diferente da representação deste operador (SAKURAI; NAPOLITANO, 2011).

Todo sistema definido desta forma representa um sistema quântico de matéria condensada de muitos-corpos. A dinâmica do nosso sistema de muitos-corpos é definida pelo seu Hamiltoniano, obtido pela expressão clássica da função hamiltoniana com a substituição das posições e momentos canônicos pelos seus respectivos operadores. Trivialmente, definimos 5 termos para o Hamiltoniano: as energias cinéticas para o núcleo e para os elétrons; as interações entre os núcleos; entre os elétrons e núcleos; e entre os elétrons. As energias cinéticas dos núcleos e elétrons podem ser facilmente descritas e as interações podem ser aproximadas pelo potencial Coulombiano:

$$v(\mathbf{x}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}|}, \quad (2.2)$$

onde $\epsilon_0 = 8.854188 \times 10^{-12}$ As/Vm (SI) é a permissividade do vácuo. Por simplicidade de notação, ao decorrer desta seção faremos uso das unidades atômicas para desenvolver as expressões.

Então, no limite não-relativístico o Hamiltoniano tem a forma

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{N_n} \frac{1}{M_l} \mathbf{P}_l^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m} \mathbf{p}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l,l'=1 \\ (l \neq l')}}^{N_n} Z_l Z_{l'} v(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}) \\ & - \sum_{l=1}^{N_n} \sum_{i=1}^N Z_l v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,i'=1 \\ (i \neq i')}}^N v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}), \end{aligned} \quad (2.3)$$

onde N_n é o número de núcleos, N o número de elétrons e \mathbf{p} é o operador momento:

$$\mathbf{p} = -i\nabla, \nabla = \frac{\partial}{\partial x}\mathbf{u}_x + \frac{\partial}{\partial y}\mathbf{u}_y + \frac{\partial}{\partial z}\mathbf{u}_z. \quad (2.4)$$

Os primeiros dois termos são a energia cinética dos núcleos e elétrons e os 3 últimos são a energia de interação núcleo-núcleo, núcleo-elétron e elétron-elétron, em ordem. Se todos os termos são conhecidos, podemos, em princípio, resolver a equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\hat{H}|\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle = E|\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle, \quad (2.5)$$

calculando todos os autovalores, E_λ , e seus respectivos autoestados, $|\psi_\lambda\rangle$. Com essas informações podemos determinar quase todas as propriedades de um dado sistema de muitos-corpos em equilíbrio. Digamos que queremos calcular uma propriedade qualquer L , então, podemos calcular para o estado λ o respectivo valor esperado

$$\bar{L}_\lambda = \langle \psi_\lambda(\mathbf{R}, \mathbf{r}) | \hat{L} | \psi_\lambda(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle, \quad (2.6)$$

onde \hat{L} é o operador associado ao observável L .

Entretanto, uma solução completa para o problema de muitos-corpos — analítica ou numérica — é impossível devido aos termos de interação entre as partículas. A interação impossibilita separarmos o Hamiltoniano em uma soma de Hamiltonianos de partículas independentes, pois o sistema está acoplado. É preciso resolver um sistema acoplado de equações diferenciais com um número de variáveis da ordem de 10^{23} . Mesmo considerando certas aproximações, reduzindo a dimensionalidade do problema, a solução de um sistema de equações diferenciais acopladas dessa ordem de grandeza não é viável do ponto de vista físico — e nem tangível do ponto de vista numérico.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Seção baseada em Fazzio e Watari (2009) e Giustino (2014).

Devido à impossibilidade de achar soluções para a equação de Schrödinger em sistemas reais de muitos-corpos, devemos lançar mão à aproximações para a solução da equação. A primeira aproximação, para sólidos e moléculas, vem do fato de que os prótons e nêutrons de um núcleo são cerca de 1836 vezes mais massivos que um elétron. Consequentemente, elétrons conseguem responder à vibrações atômicas quase que instantaneamente, pois como são leves em comparação com o átomo, a frequência do movimento do elétron é ordens de grandeza maior que a do átomo. Por outro lado, como os núcleos são pesados, eles não conseguem acompanhar o movimento dos elétrons e apenas sentem uma média temporal do potencial eletrônico. Com essa hipótese é construída a aproximação de Born-Oppenheimer. Em uma primeira aproximação, podemos negligenciar as energias cinéticas dos núcleos sem grandes perdas. Consequentemente,

o movimento dos elétrons e dos núcleos pode ser dissociado, e a negligência do termo de interação núcleo-elétron pode ser incluída posteriormente através da interação elétron-fônons.

Uma das consequências da aproximação de Born-Oppenheimer é que agora lidamos com núcleos fixos. Com isso, as energias eletrônicas e as funções de onda serão obtidas como funções das posições dos núcleos. O impacto residual da carga do núcleo sobre os elétrons pode ser entendido em termos de uma energia potencial externa que depende parametricamente das posições atômicas:

$$V_n(\mathbf{r}) = - \sum_{l=1}^{N_n} Z_l v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l). \quad (2.7)$$

É importante ressaltar que a condição de validade da separação dos movimentos nuclear e eletrônico é bem mais complexa que a simples razão entre as massas do núcleo e do elétron e foge do escopo deste trabalho. Para o leitor mais interessado, uma discussão completa sobre o assunto pode ser encontrada em Vianna (2004).

Sintetizando os resultados, agora o Hamiltoniano (Eq. 2.3) pode ser expresso simplesmente por 3 termos: a energia cinética do gás de elétrons, a energia potencial devido à interação elétron-elétron e o potencial externo atribuído aos núcleos. Decompondo o operador Hamiltoniano como a soma desses três termos, podemos escrevê-lo como

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_n. \quad (2.8)$$

Apesar de parecer uma aproximação grosseira, à primeira vista, ela é bem realista para sólidos e moléculas. Em líquidos, gases e plasmas os núcleos podem viajar a longas distâncias; contudo, em um cristal ou moléculas adsorvidas em superfícies sólidas o núcleo se mantém quase sempre em uma mesma posição, devido às ligações químicas. Por isso podemos obter informações tão precisas sobre as posições atômicas de um composto através da cristalografia de raio-X e resolver a estrutura cristalina de um dado sistema de estado sólido.

2.3 Arranjos atômicos e potências periódicas

Seção baseada em Ashcroft e Mermin (2011) e Fazzio e Watari (2009).

As posições atômicas em matéria condensada são geralmente arbitrárias. Sistemas como sólidos cristalinos apresentam uma certa regularidade e simetria em relação às distribuições atômicas considerando os núcleos fixos. Essa regularidade das posições atômicas, aproveitando a simetria, pode ser tratada matematicamente sobre a ótica da teoria de grupos.

A rede de Bravais é definida como um grupo espacial de simetria de translação, formado pelo conjunto $\{\mathbf{R}\}$, da forma

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i, \quad n_i \in \mathbb{Z}, \quad (2.9)$$

onde \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 são quaisquer três vetores da base que não estejam todos no mesmo plano, chamados de vetores primitivos, que geram a rede de Bravais. Quando dizemos que a rede de Bravais é um grupo de simetria em relação a operação de translação significa que podemos transladar a rede, obedecendo a Equação (2.9), e obter uma configuração geometricamente idêntica à inicial. Em 3 dimensões existem 14 redes de Bravais diferentes.

Até então, a rede de Bravais é simplesmente uma definição matemática sem ligação com o mundo físico. Essa ligação é feita quando utilizamos essa definição para representar um sólido cristalino. Uma rede cristalina é um sistema de infinitos pontos com a periodicidade de uma rede de Bravais onde cada ponto é composto de um conjunto de átomos que recebem o nome "base". A idealização de um conjunto infinito de pontos, tendo em vista que todo sistema real é finito, é coerente com o fato de, se considerarmos um sólido grande o bastante, a maioria dos pontos estarão longe o suficiente da superfície para sentir efeitos de borda.

A célula unitária primitiva comprehende um volume no espaço que, quando transladado por todos os vetores da rede de Bravais, preenche todo o espaço sem sobrepor-se a si ou deixar espaços vazios. Há várias formas de definir uma célula primitiva, entretanto, nem todas carregam consigo a simetria completa da rede de Bravais. A célula de Wigner-Seitz é uma célula primitiva que possui essa simetria completa. O centro da célula encontra-se num ponto \mathbf{R} de forma que sua superfície é formada pelos planos bissetores perpendiculares que dividem pela metade os segmentos de reta, juntando o centro \mathbf{R} com os pontos adjacentes da rede. A célula unitária convencional também é definida como uma região que preenche o espaço sem nenhuma sobreposição quando transladada, porém, ao contrário da célula primitiva, a célula convencional é transladada por um subconjunto dos vetores da rede de Bravais. Adicionalmente, o volume da célula primitiva pode ser facilmente calculado através do produto misto dos vetores primitivos:

$$\Omega_0 = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3). \quad (2.10)$$

Devido à simetria de translação, a energia potencial de uma rede cristalina tem a propriedade de ser periódica com a periodicidade imposta pela rede de Bravais,

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}). \quad (2.11)$$

Essa condição é encarada como uma condição de contorno em sistemas de muitos-corpos, e, por isso, o cristal pode ser tomado como "finito" por meio da célula unitária, sem perda de generalidade.

2.4 Rede recíproca e zona de Brillouin

Seção baseada em Ashcroft e Mermin (2011) e Fazzio e Watari (2009).

Até agora nos atentamos ao problema de redes cristalinas e suas simetrias no espaço físico real, comumente chamado de rede direta. Podemos descrever a simetria translacional no chamado espaço recíproco, que está associado ao espaço do vetor de onda.

A rede recíproca de uma rede de Bravais é o conjunto de todos os vetores de onda \mathbf{G} , definidos por

$$\mathbf{G} = \sum_{j=1}^3 m_j \mathbf{b}_j, \quad m_j \in \mathbb{Z}, \quad (2.12)$$

onde os vetores \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 satisfazem a relação

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (2.13)$$

que produzem ondas planas com uma periodicidade dada pela rede de Bravais. Os vetores primitivos da rede recíproca, que devem necessariamente satisfazer a Equação (2.13), podem ser definidos por

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad (2.14)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad (2.15)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}. \quad (2.16)$$

A célula de Wigner-Seitz da rede recíproca recebe o nome de primeira zona de Brillouin. A relevância dessa zona reside no fato de, por construção, carregar consigo a simetria completa do cristal. Em outras palavras, todos os pontos da rede recíproca da rede podem ser descritos a partir da primeira zona de Brillouin. Este procedimento de apenas escolher os vetores da primeira zona de Brillouin é chamado esquema de redução à primeira zona, e é amplamente adotado no estudo e descrição da estrutura de bandas de sistemas de estado sólido reais.

2.5 Teorema de Bloch

Seção baseada em Ashcroft e Mermin (2011) e Fazzio e Watari (2009).

Podemos associar a cada ponto da rede de Bravais \mathbf{R} um operador de translação,

$$\hat{T}_{\mathbf{R}} = e^{\mathbf{R}\nabla_{\mathbf{x}}}, \quad (2.17)$$

que atua em qualquer função $f(\mathbf{x})$ da seguinte forma:

$$\hat{T}_{\mathbf{R}} f(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x} + \mathbf{R}). \quad (2.18)$$

Estes operadores formam um grupo abeliano¹ com um sistema completo de autofunções $\varphi_{v\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ ², rotulados pelos autovalores \mathbf{k} do operador $-i\nabla_{\mathbf{x}}$. Isso é suficiente para assegurar o teorema de Bloch, enunciado como:

$$\hat{T}_{\mathbf{R}} \varphi_{v\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \varphi_{v\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \varphi_{v\mathbf{k}}(\mathbf{x} + \mathbf{R}). \quad (2.19)$$

¹ Um grupo abeliano é qualquer grupo que possui propriedade comutativa, isto é, $ab = ba$. É importante lembrar que a operação ab não necessariamente significa o produto de a com b .

² O índice v é simplesmente um rótulo adicional arbitrário. Por exemplo, podemos classificar deste modo a função pelo valor crescente de energia.

O operador de translação e o operador Hamiltoniano monoeletrônico formam um conjunto completo de operadores de comutação, portanto, os autoestados de energia podem ser autoestados simultâneos do operador de translação. Como consequência, através do teorema de Bloch, as funções de onda podem ser representadas por meio das funções de Bloch,

$$\Psi_{v\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\Omega} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (2.20)$$

sendo

$$\mathbf{k} = \sum_{j=1}^3 \frac{g_j}{N_j} \mathbf{b}_j, \quad g_j \in \mathbb{Z}. \quad (2.21)$$

Aqui $u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{x} + \mathbf{R})$ é o fator periódico de Bloch, Ω é o volume total do sistema, e os valores N_j são números inteiros, cada um associado às direções básicas da rede, onde

$$N = \prod_{j=1}^3 N_j, \quad (2.22)$$

é o número de células unitárias que existem no cristal.

3 Métodos quanto-mecânicos de primeiros princípios

3.1 Teoria do Funcional da Densidade

3.1.1 Os teoremas de Hohenberg-Kohn

Seção baseada em Cottenier (2002) e Vianna (2004).

Emprestaremos a formulação feita por Cottenier (2002) para enunciar os dois teoremas de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964):

Teorema: “*Existe uma correspondência unívoca entre a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ no estado fundamental e o potencial externo V_n . Uma consequência imediata é que o valor esperado do estado fundamental de um observável \hat{O} qualquer é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental:*

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho]. \quad (3.1)$$

Prova: Considere um sistema com N elétrons no estado fundamental $|\psi\rangle$, caracterizado pelo Hamiltoniano \hat{H} , composto pela energia cinética dos elétrons, a interação elétron-elétron, e um potencial externo $v(\mathbf{r})$, de tal modo que

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_n. \quad (3.2)$$

Suponha que existe um outro potencial externo $v'(\mathbf{r})$, relacionado com um Hamiltoniano \hat{H}' e um estado fundamental $|\psi'\rangle$. Por hipótese, consideraremos que os dois potenciais levam à mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

Pelo teorema variacional, podemos escrever que

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle, \quad (3.3)$$

pois o Hamiltoniano associado ao mínimo de energia do estado $|\psi'\rangle$ é \hat{H}' . Ainda, é equivalente escrever a quantidade $\langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle$ como o valor esperado da energia do estado fundamental $|\psi'\rangle$ mais um termo associado à diferença de energia causada pela diferença dos potenciais,

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V}_n - \hat{V}'_n | \psi' \rangle. \quad (3.4)$$

A densidade eletrônica pode ser escrita como

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle, \quad (3.5)$$

enquanto que o operador \hat{V}_n é definido como

$$\hat{V}_n = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i). \quad (3.6)$$

Portanto, o valor esperado do potencial $v(\mathbf{r})$ no estado $|\psi\rangle$ é tal que

$$\langle \psi | \hat{V}_n | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \cdots \int d^3 r_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) v(\mathbf{r}_i) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (3.7)$$

que, através da Equação (3.5), é equivalente a escrever

$$\langle \psi | \hat{V}_n | \psi \rangle = \int d^3 \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}). \quad (3.8)$$

Utilizando esse resultado na Equação (3.4) ficamos com

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \int d^3 \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]. \quad (3.9)$$

Se repetirmos toda essa análise, agora para o caso

$$\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle, \quad (3.10)$$

de maneira análoga teremos

$$\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \int d^3 \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})], \quad (3.11)$$

ou seja,

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle. \quad (3.12)$$

Demonstramos, portanto, por absurdo, que para assumirmos a mesma densidade eletrônica para potenciais externos diferentes, necessariamente temos que considerar $|\psi\rangle = |\psi'\rangle$. Em outras palavras, a densidade eletrônica deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado em questão. Logo, o valor esperado de um observável físico pode ser escrito como um funcional único da densidade:

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho].$$

Teorema: “Para o Hamiltoniano \hat{H} , a energia total do estado fundamental $H[\rho] \equiv E_{V_n}[\rho]$ é da forma

$$\begin{aligned} E_{V_n}[\rho] &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_n | \psi \rangle \\ &= F_{HK}[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (3.13)$$

onde o funcional da densidade de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ é universal para qualquer sistema de muitos-elétrons. $E_{V_n}[\rho]$ possui valor mínimo para o estado fundamental da densidade correspondente à V_n .”

Prova: Considere um estado arbitrário $|\psi\rangle$ onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica correspondente. O segundo teorema basicamente diz que a energia $E[\rho]$ é um funcional de $\rho(\mathbf{r})$, cujo valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica no estado fundamental Ψ_0 , $\rho_0(\mathbf{r})$. Escrevendo a Equação (3.13) em termos do estado fundamental,

$$E_{V_n}[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V}_n | \psi_0 \rangle, \quad (3.14)$$

e aplicando o teorema variacional, temos que

$$\begin{aligned} E[\Psi_0] &< E[\Psi] \\ \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{V} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V}_n | \psi_0 \rangle &< \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_n | \psi \rangle \\ F_{HK}[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V}_n | \psi_0 \rangle &< F_{HK}[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_n | \psi \rangle \\ E[\rho_0] &< E[\rho]. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Em suma, os teoremas de Hohenberg-Kohn afirmam que o potencial externo, e consequentemente, a energia total de um sistema, são funcionais da densidade eletrônica e que o estado fundamental pode ser obtido minimizando tal funcional. Conhecendo a densidade eletrônica do estado fundamental podemos determinar a energia atribuída ao potencial externo com exatidão; porém, uma expressão exata para o funcional de Hohenberg-Kohn não é conhecida. Em princípio, decorrente da universalidade desse funcional, uma vez conhecida uma expressão para $F_{HK}[\rho]$, podemos usá-la para qualquer átomo, molécula, ou sólido. Com este teorema, portanto, conseguimos transformar o problema de N elétrons num problema de apenas um corpo.

3.1.2 Equação de Kohn-Sham

Seção baseada em Cottenier (2002), Vianna (2004), Sholl e Steckel (2011) e Giustino (2014).

Em 1965, W. Kohn e K. Sham (KOHN; SHAM, 1965) propuseram um formalismo prático que tornou os teoremas de Hohenberg-Kohn aplicáveis ao cálculo da energia total de um sistema de muitos-corpos. A partir do segundo teorema de Hohenberg-Kohn nós definimos que a energia pode ser expressa através de um funcional da densidade, composto por um funcional universal de Hohenberg-Kohn e um potencial externo:

$$E_{V_n}[\rho] = F_{HK}[\rho] + V_n[\rho]. \quad (3.16)$$

A ideia de Kohn e Sham foi separar o termo dependente implicitamente da densidade eletrônica em termos de funcionais que conhecemos: a energia cinética e coulombiana (potencial de Hartree) de um sistema de elétrons não-interagentes com densidade $\rho(\mathbf{r})$; mais um funcional extra, chamado de funcional de troca e correlação (V_{xc} , do inglês *exchange and correlation*), que carrega consigo todos os efeitos quânticos do sistema e a diferença entre a energia cinética exata e a energia cinética de um gás de elétrons independentes:

$$F_{HK}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}. \quad (3.17)$$

Assim, escrevendo o funcional da energia (3.16) em termos do funcional definido acima (3.17), e abrindo alguns termos, ficamos com o seguinte funcional:

$$\begin{aligned} E[\rho] = - \sum_i \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \\ + \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) E_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \int d^3\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.18)$$

De acordo com o segundo teorema de Hohenberg-Kohn, a densidade eletrônica exata para o estado fundamental é aquela que minimiza o funcional da energia total, de acordo com o princípio variacional. Dessa forma, podemos escrever a equação de Kohn-Sham na forma de uma simples equação de autovalores e autovetores a partir do Hamiltoniano de Kohn-Sham:

$$\hat{H}_{KS}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i. \quad (3.19)$$

A função ϕ_i é definida como a função de onda de uma única partícula, a densidade eletrônica é dada pela Equação (3.5), e o hamiltoniano de Kohn-Sham \hat{H}_{KS} é escrito como

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_n + \hat{V}_{xc}, \quad (3.20)$$

onde o potencial de correlação e troca é dado pela derivada funcional

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (3.21)$$

Agora, utilizando a equação de Kohn-Sham, podemos achar a densidade eletrônica do estado fundamental resolvendo as equações não-interagentes de uma única partícula de Schrödinger. Entretanto, as funções de onda ϕ_i não são de fato as funções de onda dos elétrons. Os orbitais de Kohn-Sham apenas possuem significado físico quando tomados em conjunto para definir a densidade eletrônica do estado fundamental. Observe que o Hamiltoniano de Kohn-Sham depende da densidade eletrônica, que por sua vez depende dos orbitais monoeletrônicos, que para serem obtidos precisamos conhecer o Hamiltoniano de Kohn-Sham. Portanto, a solução da Equação (3.21) deve ser obtida através de um cálculo autoconsistente.

3.1.3 O funcional de correlação e troca

Seção baseada em Sholl e Steckel (2011) e Cottenier (2002).

Os teoremas de Hohenberg-Kohn, em conjunto com as equações de Kohn-Sham, nos proporcionaram uma maneira de achar o estado fundamental da densidade eletrônica e, consequentemente, o estado fundamental da energia — de forma exata. Porém, para solucionar as equações de Kohn-Sham precisamos definir um potencial de correlação e troca que não conhecemos. É nesse ponto da Teoria do Funcional da Densidade que as aproximações formam parte importante do problema. Iremos sintetizar apenas duas das diversas aproximações existentes: aproximação local da densidade (LDA - *Local Density Approximation*) e a expansão generalizada em termos do gradiente (GGA - *Generalized Gradient Approximation*).

3.1.3.1 Aproximação local da densidade

O gás homogêneo de elétrons é um gás ideal onde todas as cargas nucleares são distribuídas homogeneamente no espaço, resultando em um material completamente isotrópico. Consequentemente, a densidade eletrônica é uma constante dada por

$$\rho(\mathbf{r}) \equiv \frac{N}{V}, \quad (3.22)$$

onde N é o número de elétrons no material e V o volume. Notavelmente, para este sistema podemos obter um resultado numérico para a energia de correlação e troca.

Na aproximação local da densidade o funcional de correlação e troca é definido como

$$\hat{V}_{xc}^{LDA} = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})), \quad (3.23)$$

onde ϵ_{xc} é a energia de correlação e troca de um gás homogêneo de elétrons. Essa energia pode ser encontrada dividindo o material em volumes infinitesimais com densidade constante. Cada parte desse volume infinitesimal, ou ponto \mathbf{r} no material, contribui para a energia de correlação e troca como se fosse preenchido por um gás homogêneo de elétrons com densidade idêntica à do material neste ponto.

Independentemente da parametrização utilizada para o termo de energia de correlação e troca, na aproximação LDA, podemos formular o funcional em termos de uma energia de troca e uma energia de correlação

$$\hat{V}_{xc}^{LDA} = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c(\rho(\mathbf{r}))]. \quad (3.24)$$

O termo de troca no caso do gás homogêneo é obtido facilmente, porém, o termo de correlação é complexo e não pode ser determinado de forma exata (VIANNA, 2004).

É verdade que são as variações na densidade eletrônica que regem diversas propriedades dos materiais e as ligações químicas entre os seus elementos. Por outro lado, essa é a única situação em que podemos derivar o funcional de troca de maneira exata, e tem se mostrado eficiente para a descrição de diversos sólidos.

3.1.3.2 Expansão generalizada em termos do gradiente

Se a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ for fortemente não uniforme, a energia de correlação e troca decorrente da densidade do gás de elétrons uniforme não é uma boa aproximação. Infelizmente, na maioria esmagadora dos materiais, a densidade não é homogênea. Um refinamento da parametrização dos funcionais de correlação e troca na teoria DFT pode ser obtido construindo um funcional em termos do gradiente da densidade da carga total. Essa aproximação é conhecida como expansão generalizada em termos do gradiente, ou simplesmente aproximação do gradiente generalizado.

A aproximação de do gradiente generalizado carrega informações sobre a densidade eletrônica local e seu gradiente local. O funcional GGA pode ser descrito através da seguinte fórmula funcional:

$$V_{xc}^{GGA} = \int d^3r f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})). \quad (3.25)$$

Obviamente, há várias maneiras de construir esses funcionais devido às diferentes considerações em relação ao gradiente da densidade eletrônica nos materiais. Atualmente, as mais utilizadas são baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Erzenhof (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), Perdew-Wang (PERDEW; YUE, 1986), Perdew (PERDEW, 1986) e Becke (BECKE, 1988).

3.1.4 Funções de base para os orbitais de Kohn-Sham

Seção baseada em Vianna (2004) e Cottenier (2002).

As equações de Kohn-Sham fornecem um procedimento aplicável e autoconsistente para resolver N equações de Schrödinger de uma partícula para sistemas periódicos de N corpos. Agora, precisamos atentar ao problema de como resolver numericamente essas equações de modo eficiente e preciso. É conveniente parametrizar as funções de onda de uma única partícula (orbitais) que aparecem nas equações de Kohn-Sham através de um conjunto de base $\{\chi_i(\mathbf{r})\}$ de K funções, não necessariamente ortonormais, de tal modo que a solução parametrizada é uma combinação linear da base proposta

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^K c_{i\mathbf{k}} \chi_i(\mathbf{r}). \quad (3.26)$$

Idealmente, um conjunto infinito de funções de base é uma base completa e fornece o resultado exato. Contudo, nos códigos numéricos devemos adotar uma base finita. Existem diversas bases em que podemos expandir os orbitais. Os tipos mais comuns em sistemas periódicos são ondas planas, ondas planas aumentadas, ondas planas lineares aumentadas e orbitais lineares *muffin-tin*.

3.1.4.1 Expansão em ondas planas

Um conjunto de ondas planas como base tem a forma

$$\phi_{\mathbf{k}}(r) = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}, \quad (3.27)$$

onde \mathbf{G} é um vetor de translação da rede recíproca. Essa forma satisfaz o teorema de Bloch e implica na representação do orbital através de uma expansão em série de Fourier

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}}^K c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}. \quad (3.28)$$

Com o Hamiltoniano da forma $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, onde \hat{V} representa um potencial periódico com a periodicidade da rede de Bravais, a equação de Schrödinger é escrita da forma

$$[\hat{T} + \hat{V}] \left(\sum_{\mathbf{G}}^K c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \right) = \varepsilon_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}}^K c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}. \quad (3.29)$$

Multiplicando essa expressão por $e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}$ e integrando em todo o volume da célula unitária v_c , teremos

$$[(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}}] c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} - \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = 0, \quad (3.30)$$

onde

$$V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = \int_{v_c} \hat{V} e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} dv, \quad (3.31)$$

é a componente de Fourier do potencial cristalino. Através dessa expressão podemos determinar os autovalores de energia

$$\det \left\{ [(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}}] \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} \right\} = 0. \quad (3.32)$$

Uma boa aproximação do potencial $V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}$, que compreende um potencial externo, o termo de Hartree e o de troca e correlação, fornece bons resultados se tivermos um número muito grande de ondas planas na expansão da Equação (3.28). Usualmente, o número de ondas planas utilizadas na Equação (3.28) é limitado pelo valor máximo da energia cinética, definido como $|\mathbf{G}|^2$ e conhecido como energia de corte.

3.1.4.2 Método do pseudopotencial

A expansão dos orbitais em ondas planas faz uma boa descrição do sistema se for utilizado um grande número de modos de Fourier. O objetivo agora é reduzir o número necessário de ondas planas de forma a manter o método preciso e aplicável. Na expansão em ondas planas ortogonalizadas, propõe-se uma expansão ortogonalizando cada onda plana com uma combinação linear de estados de caroço de forma a reduzir o número de ondas planas. Porém, os termos de ortogonalização assumem formas complicadas que acabam despendendo um esforço computacional muito grande para realizar os cálculos necessários. O método do pseudopotencial surge como forma de obter os autovalores do método de ondas planas ortogonalizadas de uma forma muito mais simples.

Considere os estados de caroço $|\phi_c\rangle$, e o operador projeção

$$\hat{P} = \sum_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c|. \quad (3.33)$$

Uma onda plana ortogonalizada pode ser expressa como

$$|\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle = (1 - \hat{P}) |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle = |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle - \sum_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle, \quad (3.34)$$

onde $|\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle$ é uma onda plana com vetor de onda $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ ortogonal aos estados de caroço. Um estado eletrônico arbitrário pode ser escrito como combinação de ondas planas ortogonalizadas da seguinte forma

$$|\phi_{\mathbf{k}i}\rangle = (1 - \hat{P}) \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}\mathbf{G}} |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle. \quad (3.35)$$

Escrevendo a equação de Schrödinger independente do tempo para um estado eletrônico,

$$\hat{H} |\phi_{\mathbf{k}i}\rangle = \epsilon_{\mathbf{k}i} |\phi_{\mathbf{k}i}\rangle, \quad (3.36)$$

de acordo com a Equação (3.35) obtemos

$$(\hat{T} + \hat{V}) (1 - \hat{P}) \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}\mathbf{G}} |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle = \epsilon_{\mathbf{k}i} (1 - \hat{P}) \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}\mathbf{G}} |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle. \quad (3.37)$$

Escrevendo essa equação da seguinte forma,

$$\sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}\mathbf{G}} (\hat{T} + \hat{V}) (1 - \hat{P}) |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}\mathbf{G}} \epsilon_{\mathbf{k}i} (1 - \hat{P}) |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle, \quad (3.38)$$

e distribuindo os termos ficamos com

$$(\hat{T} + \hat{V}) |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle - \hat{P} (\hat{T} + \hat{V}) |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle = \epsilon_{\mathbf{k}i} |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle - \hat{P} \epsilon_{\mathbf{k}i} |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle. \quad (3.39)$$

Considerando a atuação do operador Hamiltoniano no segundo termo do lado esquerdo da expressão, e rearranjando os termos, obtemos

$$(\hat{T} + \hat{V}) |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle - \hat{P} \epsilon_c |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle + \hat{P} \epsilon_{\mathbf{k}i} |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle = \epsilon_{\mathbf{k}i} |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle. \quad (3.40)$$

Agora, abrindo o operador projeção de acordo com a Equação (3.33), e colocando as ondas planas em evidência,

$$\begin{aligned} (\hat{T} + \hat{V}) |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle + \sum_c \epsilon_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle + \sum_c \epsilon_{\mathbf{k}i} |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle &= \epsilon_{\mathbf{k}i} |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle \\ \left[\hat{T} + \hat{V} + \sum_c (\epsilon_{\mathbf{k}i} - \epsilon_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \right] |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle &= \epsilon_{\mathbf{k}i} |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle, \end{aligned} \quad (3.41)$$

concluímos que

$$(\hat{H} + \hat{V}_R) |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle = \epsilon_{\mathbf{k}i} |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle, \quad (3.42)$$

onde,

$$\hat{V}_R = \sum_c (\epsilon_{\mathbf{k}i} - \epsilon_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c|, \quad (3.43)$$

é um potencial repulsivo que carrega a soma sobre todos os estados de caroço. Portanto, a Equação (3.42), que está relacionada com as ondas planas que compõe a expansão do estado eletrônico em ondas planas ortogonalizadas, possui o mesmo autovalor que a Equação (3.36), que é a equação de Schrödinger do estado eletrônico em questão expandido em ondas planas

ortogonalizadas. Consequentemente, podemos escrever um estado eletrônico arbitrário $|\phi_{\mathbf{k}i}\rangle$ como sendo

$$|\phi_{\mathbf{k}i}\rangle = (1 - \hat{P}) |\phi_{\mathbf{k}i}^{PS}\rangle, \quad (3.44)$$

onde $|\phi_{\mathbf{k}i}^{PS}\rangle$ é a parte suave do estado $|\phi_{\mathbf{k}i}\rangle$. Com isso, a Equação (3.42) terá a forma

$$(\hat{H} + \hat{V}_{PS}) |\phi_{\mathbf{k}i}^{PS}\rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}i} |\phi_{\mathbf{k}i}^{PS}\rangle, \quad (3.45)$$

onde o estado $|\phi_{\mathbf{k}i}^{PS}\rangle$ é denominado pseudofunção e

$$\hat{V}_{PS} = \hat{V} + \hat{V}_R \quad (3.46)$$

é o pseudopotencial. Agora, escolhendo o pseudopotencial, podemos resolver a equação de Kohn-Sham em termos de uma função suave, e expandir os orbitais de Kohn-Sham utilizando uma quantidade menor de modos de Fourier.

Em outras palavras, os orbitais de Kohn-Sham podem ser separados em estados de caroço e estados de valência de acordo com a configuração eletrônica. Os estados de valência oscilam rápido nas regiões de caroço, e os estados de caroço podem ser substituídos por um potencial efetivo sem grandes perdas. Com a escolha do pseudopotencial, os estados de valência oscilam mais suavemente nas regiões próximas ao caroço, e consequentemente, podem ser descritos com uma base menor. Portanto, podemos entender o pseudopotencial como sendo um potencial efetivo sentido pelas camadas eletrônicas mais externas devido a blindagem feita pelos orbitais atômicos mais internos.

Parte III

Resultados e Discussão

4 Manipulação do estado eletrônico e topológico do semimetal de Dirac NiTe₂

4.1 Introdução

Semimetais topológicos de Dirac e Weyl (VAFEK; VISHWANATH, 2014; BURKOV, 2016; YAN; FELSER, 2017; ARMITAGE; MELE; VISHWANATH, 2018) compreendem novas fases quânticas da matéria, bastante distintas dos já conhecidos e amplamente estudados isolantes topológicos (HASAN; KANE, 2010). Nesses estados encontramos bandas de valência e condução que se cruzam em um único ponto discreto no espaço recíproco com uma relação de dispersão linear em todas as direções, dando origem a excitações eletrônicas sem massa com uma degenerescência quádrupla (férmiões de Dirac) ou dupla (férmiões de Weyl) de acordo com as simetrias do grupo espacial do sistema — dessa forma, por exemplo, quebrando a simetria de inversão ou reversão temporal de um semimetal de Dirac, os férmiões de Dirac darão origem a férmiões de Weyl com quiralidades opostas (WANG *et al.*, 2012b; ZYUZIN; WU; BURKOV, 2012; OKUGAWA; MURAKAMI, 2014).

O NiTe₂ pertence à vasta família de dicalcogenetos de metais de transição, cristalizando no protótipo 1T-CdI₂ (grupo espacial de simetria P₃m1) com um átomo de Ni e dois átomos de Te localizados em (0,0,0) e (1/3,2/3, $\pm z_{Te}$), respectivamente. Recentemente, medidas de oscilações quânticas e a observação de um comportamento linear da magnetoresistência em amostras monocrystalinhas de alta pureza de NiTe₂ apontaram para uma fase de Berry não-convencional e uma massa efetiva muito pequena, sugerindo, dessa forma, uma fase semimetálica não-trivial (XU *et al.*, 2018). Logo em seguida estados de superfície com texturas de spin quirais, topologicamente não-triviais, foram suportados por medidas de espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo e spin (GHOSH *et al.*, 2019). Em paralelo, formas de induzir uma fase supercondutora através da redução da dimensionalidade do sistema, pela aplicação de pressão e intercalação de metais de transição no gap de van der Waals foram propostas (ZHENG *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2019; LIMA *et al.*, 2018), evidenciando os efeitos de correlação eletrônica e quebra espontânea de simetria nesse sistema.

Diferentemente dos semimetais de Dirac mais comumente encontrados na natureza, onde as bandas dos estados de baixa energia (próximos do nível de Fermi) formam artefatos em forma de um cone na estrutura eletrônica, abrigando em seu volume, portanto, férmiões como descritos pela equação de Dirac, a relação de dispersão linear do NiTe₂ é altamente dependente da direção na zona de Brillouin devido a quebra da invariância de Lorentz, formando cones inclinados, chamados tipo-II (GHOSH *et al.*, 2019). Assim, o ponto de Dirac se formará do contato entre pacotes distintos (elétrons e buracos) na superfície de Fermi, abrindo caminho

para manifestações exóticas da matéria, como anomalias quirais (UDAGAWA; BERGHOLTZ, 2016; LV *et al.*, 2017), supercondutividade não-convencional (ALIDOUST; HALTERMAN; ZYUZIN, 2017; LI *et al.*, 2017) e oscilações quânticas (O'BRIEN; DIEZ; BEENAKKER, 2016). Ao contrário dos semimetais de Dirac PdTe₂ e PtTe₂ (HUANG; ZHOU; DUAN, 2016; ZHANG *et al.*, 2017; NOH *et al.*, 2017; YAN *et al.*, 2017; FEI *et al.*, 2017; ZHENG *et al.*, 2018), os cones de Dirac do NiTe₂ se localizam na vizinhança próxima do nível de Fermi, em torno de 15 meV, implicando diretamente em maiores contribuições das partículas pseudo-relativísticas nas propriedades termodinâmicas e de transporte do material. Esse efeito pode ser constatado experimentalmente, em princípio, no aumento do termo linear da magnetoresistência em baixas temperaturas (XU *et al.*, 2018). Essas características fazem do NiTe₂ um candidato excepcional para avaliarmos as diferentes manifestações topológicas da matéria, ainda inexploradas, e, possivelmente, para compor no futuro uma nova família de dispositivos eletrônicos.

Portanto, dada a relevância desse problema, esse capítulo tem como objetivo explorar sistematicamente o estado fundamental do NiTe₂ por meio de cálculos de estrutura eletrônica e análises fundamentadas na teoria de grupos para, com isso, propor formas efetivas de manipular o seu estado topológico. Uma descrição completa, e inédita, da estrutura eletrônica e elástica é fornecida. Em paralelo, calculamos o efeito da deformação sobre os estados emergentes do NiTe₂, revelando que pequenas deformações são capazes de controlar o cone de Dirac do tipo-II e criar novas fases topológicos no material, pavimentando sua importância dentro do contexto em torno do estudo dos semimetais topológicos e suas aplicações.

4.2 Métodos computacionais

Os cálculos de primeiros princípios foram realizados utilizando o código Quantum ESPRESSO (GIANNIZZI *et al.*, 2009; GIANNIZZI *et al.*, 2017), que, por sua vez, consiste em um conjunto de rotinas computacionais para realização de cálculos de estrutura eletrônica e modelamento de materiais baseado na Teoria do Funcional da Densidade dentro do esquema de Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965), ondas planas e pseudopotenciais (SINGH; NORDSTROM, 2006). Os cálculos foram realizados utilizando uma série de aproximações para o funcional de troca e correlação, em sua forma relativística, levando em conta os efeitos do acoplamento spin-órbita, e não-relativística, incluindo a parametrização LDA de Perdew-Zhang (PZ) (PERDEW; ZUNGER, 1981) e GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) e sua versão modificada, conhecida como PBEsol (PERDEW *et al.*, 2008). Funcionais não-locais (TRAN *et al.*,), carregando os potenciais interativos de van der Waals, também foram explorados, incluindo as parametrizações vdW-DF (DION *et al.*, 2004), optB86b-vdW (KLIMEŠ; BOWLER; MICHAELIDES, 2009) e optB88-vdW (KLIMEŠ; BOWLER; MICHAELIDES, 2011). Todos os cálculos foram realizados utilizando pseudopotenciais *ultrasoft* (CORSO, 2014).

Para garantir a convergência dos autovalores de energia na solução auto-consistente da equação de Kohn-Sham é preciso otimizar alguns parâmetros de cálculo, como energias de corte das funções de onda e da densidade de energia, parâmetros de rede, posições atômicas, e número de pontos na malha utilizada na discretização da zona de Brillouin (pontos-k). A energia total da célula unitária foi calculada para energias de corte da função de onda entre 120 Ry e 300 Ry em intervalos de 10 Ry, totalizando 18 cálculos por estrutura. O critério de convergência adotado foi escolher a energia de corte em que a energia total, em Ry, variasse apenas na quinta casa decimal nas iterações consecutivas. A energia total também foi calculada para regiões entre $8 \times 8 \times 8$ pontos-k e $28 \times 28 \times 28$ pontos-k em intervalos de $4 \times 4 \times 4$, utilizando a energia de corte convergida, totalizando 5 cálculos por estrutura. O critério de convergência adotado foi o mesmo critério para a escolha da energia de corte.

Em metais, como é o caso dos dicalcogenetos de metais de transição estudados neste trabalho, todos os estados eletrônicos estão ocupados, em princípio, até o potencial químico a 0 K (nível de Fermi). No entanto, devido à integração numérica realizada na zona de Brillouin, precisamos definir uma "função de espalhamento", que pode assumir diversas formas, de maneira que alguns poucos estados acima do nível de Fermi sejam ocupados. Para os cálculos, utilizamos uma função gaussiana e realizamos testes de convergência para o valor de espalhamento entre 0.002 Ry até 0.052 Ry em intervalos de 0.004 Ry, totalizando 13 cálculos. O critério de convergência foi o mesmo critério adotado para os outros testes. Todos os testes de convergência foram levados em conta para cada um dos funcionais de correlação e troca, utilizando os parâmetros de rede experimentais.

A segunda etapa para o cálculo de qualquer estrutura é a otimização, encontrando os parâmetros de rede e os graus de liberdade das posições atômicas otimizados que minimizam a energia total e as forças sem perder a simetria do grupo espacial. A energia total foi calculada para variações de -5 % e +5 % do parâmetro de rede a experimental, e -3 % e +3 % da relação experimental c/a em intervalos de 1%, realizando-se a relaxação da posição atômica em cada caso, totalizando 77 cálculos por estrutura. Com este procedimento obtem-se uma relação entre a energia total em função do volume. Essa curva foi ajustada segundo a equação de estado de Murnaghan (MURNAGHAN, 1944; TYUTEREV; VAST, 2006) para obtenção dos parâmetros de rede otimizados.

Com os valores dos parâmetros de rede e posições atômicas otimizados, assim como os parâmetros numéricos convergidos, um cálculo auto-consistente de campo, utilizando uma energia de corte para a função de onda de 260 Ry e uma amostra no espaço recíproco de $16 \times 16 \times 8$ pontos-k de acordo com o esquema de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976), seguido de um cálculo não auto-consistente com uma malha mais densa, de tamanho $32 \times 32 \times 16$, foram realizados para a obtenção da estrutura eletrônica e demais propriedades. Vale ressaltar que a análise da estrutura cristalina e superfície de Fermi foi feita com o auxílio de plataformas e códigos de pós-processamento, disponíveis e detalhadas nas referências Kokalj

(1999) e Kawamura (2019).

O tensor de rigidez elástica de segunda ordem foi obtido a partir de um conjunto de deformações impostas na estrutura em equilíbrio, como implementado no código *ElaStic* (GO-LESORKHTABAR *et al.*, 2013). Nesse esquema, as constantes elásticas $c_{\alpha\beta}$ são obtidas através da derivada parcial de segunda ordem da energia total em relação à deformação:

$$c_{\alpha\beta} = \frac{1}{V_0} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial \eta_\alpha \partial \eta_\beta} \right|_{\eta=0}, \quad (4.1)$$

onde U é a energia total da estrutura deformada (com os parâmetros estruturais otimizados), V_0 é o volume da estrutura em equilíbrio, livre de tensões, e η_α e η_β são as deformações, expressas na notação de Voigt, onde as componentes de Voigt vão de 1 a 6.

Em especial, para o cálculo das constantes elásticas do NiTe₂, utilizando diferentes funcionais de correlação e troca, foram utilizadas seis tipos de deformações diferentes para obter as seis constantes elásticas de segunda ordem independentes de uma simetria de rede trigonal. Para cada tipo de deformação foram calculadas 15 estruturas, com deformações variando entre $\eta_{max} = -0.05$ e $\eta_{max} = 0.05$, resultando, para cada funcional, um total de 90 estruturas. A partir do tensor de elasticidade é possível obter os módulos mecânicos macroscópicos, como módulo Bulk, de Young, módulo de cisalhamento e coeficiente de Poisson, além de derivar as propriedades elásticas em função da direção cristalográfica, obtendo, assim, informações importantes sobre a anisotropia elástica do material. Para mais detalhes nesse tópico, como uma breve introdução, de forma didática, das equações para o cálculo de tais propriedades, veja a referência Ferreira *et al.* (2018a), por exemplo.

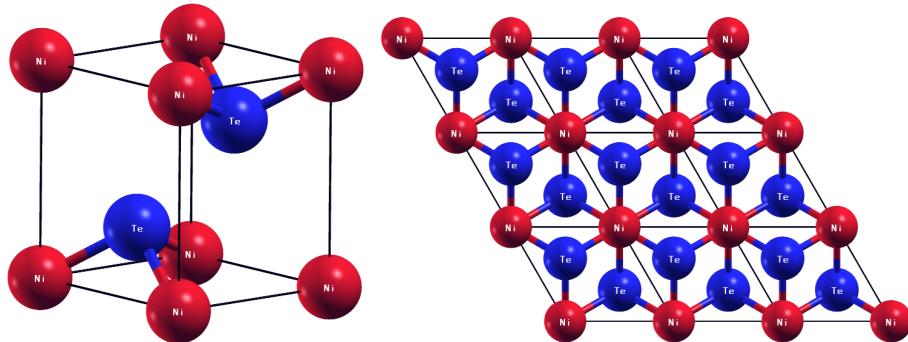
Os cálculos foram desenvolvidos com o auxílio dos recursos de HPC (*High Performance Computing*) disponibilizados pela Superintendência de Tecnologia da Informação da Universidade de São Paulo.

4.3 Estrutura eletrônica do NiTe₂

O NiTe₂ cristaliza em uma estrutura centrossimétrica trigonal de grupo espacial $P\bar{3}m1$ e grupo de ponto D_{3d}³, como ilustrado na Figura 1. Os parâmetros de rede otimizados, assim como a posição atômica relaxada para a condição de menor energia e força para os átomos de Te, são apresentados na Tabela 1.

O maior erro, relativo aos parâmetros de rede experimentais (MONTEIRO *et al.*, 2017), foi de aproximadamente 3 % para o parâmetro a e 2 % para o parâmetro c . Em especial, obtivemos os melhores resultados, em relação às propriedades estruturais, com o funcional optB86b-vdW, incluindo correções não-locais. O funcional PBE incluindo o acoplamento spin-órbita (SOC) também fornece bons resultados, mas superestima a distância entre as camadas (onde as

Figura 1 – Célula unitária do NiTe_2 . Os sítios em vermelho representam os átomos de Ni, enquanto que os sítios azuis representam os átomos de Te.



Fonte: Autor

interações de van der Waals são relevantes para o equilíbrio da célula devido às ligações entre as camadas Te-Te).

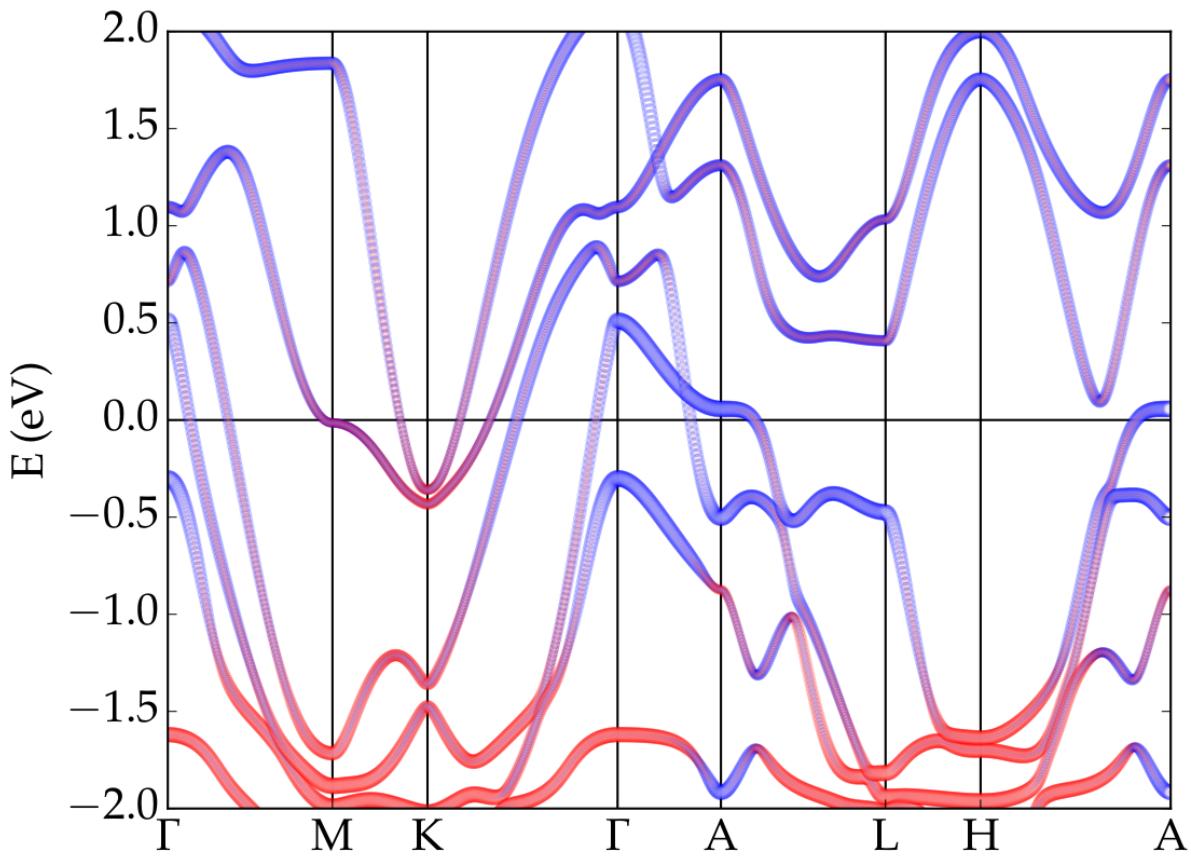
Tabela 1 – Parâmetros de rede e posição atômica calculada para o NiTe_2 utilizando diversos funcionais de correlação e troca.

	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	z_{Te}
PZ	3.814	5.105	64.31	0.2522
PZ+SOC	3.797	5.186	64.75	0.2511
PBE	3.894	5.372	70.54	0.2442
PBE+SOC	3.897	5.377	70.72	0.2452
vdW-DF	3.971	5.377	73.43	0.2369
optB88-vdW	3.902	5.331	70.29	0.2535
optB86b-vdW	3.863	5.277	68.20	0.2494
Expt. (MONTEIRO <i>et al.</i> , 2017)	3.858	5.264	67.85	-
Calc. (LEI <i>et al.</i> , 2017)	3.808	5.236	65.75	-

Fonte: Autor

Os parâmetros otimizados, detalhados na Tabela 1, evidenciam a robustez da metodologia adotada devido à sua proximidade com as medidas experimentais. Ademais, foi constatado que a descrição das propriedades eletrônicas, como estrutura de bandas, densidade de estados e superfície de Fermi independe da escolha do funcional. Porém, devido aos átomos de Te, que possuem uma massa atômica de 127.6 g/mol e 52 elétrons, os efeitos relativísticos tornam-se relevantes, implicando, então, na necessidade de incluirmos os efeitos spin-órbita para a descrição eletrônica. Por isso, foram tomados os funcionais PBE não-relativístico e relativístico para o cálculo detalhado da estrutura eletrônica, salvo quando mencionado explicitamente no texto.

Figura 2 – Estrutura eletrônica do NiTe₂. As cores indicam a contribuição dos orbitais Te-5p (azul) e Ni-3d (vermelho) na formação da função de onda dos estados eletrônicos.

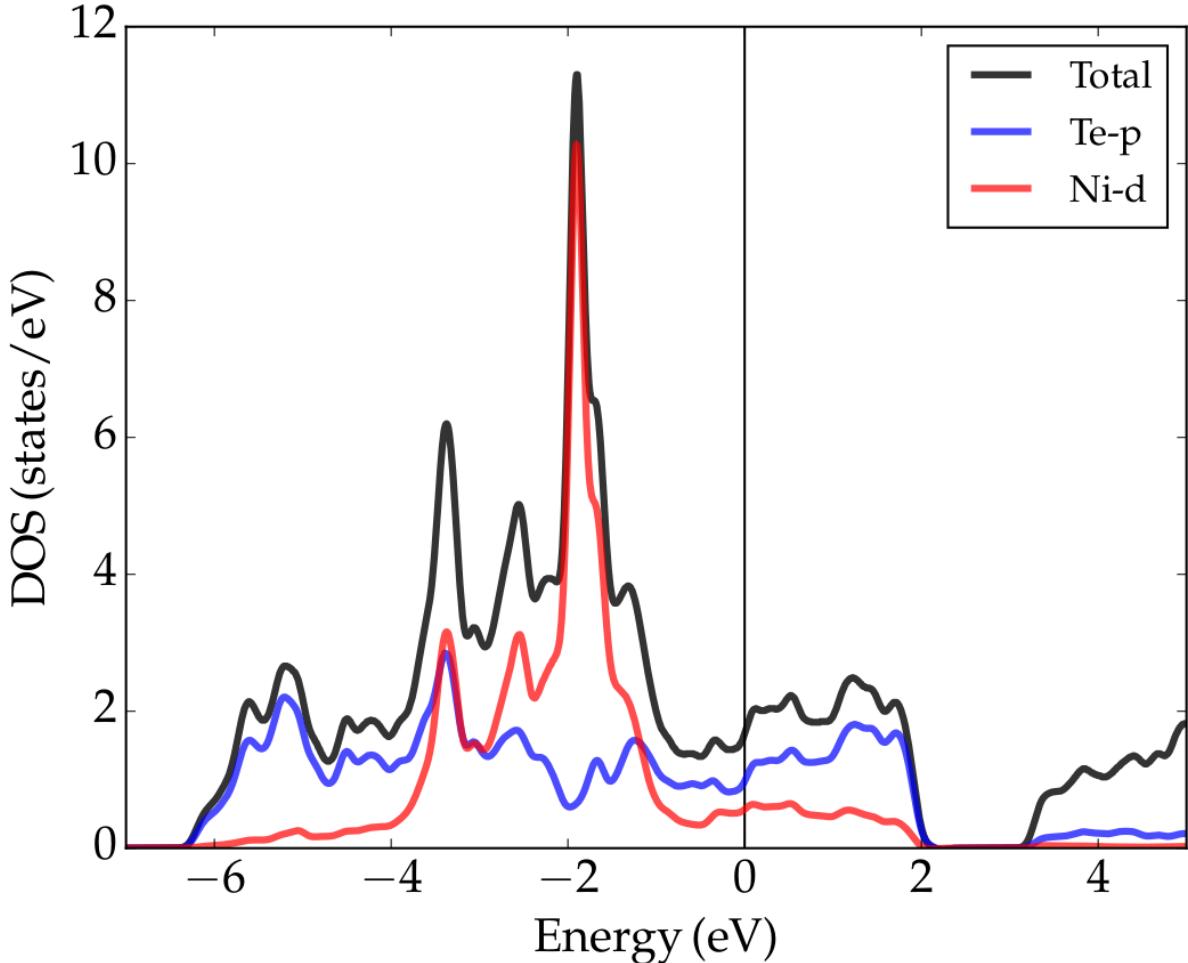


Fonte: Autor

A estrutura de bandas com projeções dos orbitais 5p do telúrio (azul) e 3d do níquel (vermelho) e inclusão dos efeitos do acoplamento spin-órbita ao longo do caminho Γ-M-K-Γ-A-L-H-A, passando pelos pontos de alta simetria da zona de Brillouin, é mostrada na Figura 2. As bandas entre -2 e +2 eV em torno do nível de Fermi (0 eV) possuem um caráter majoritário dos orbitais 3d do Ni e 5p do Te. A Figura 3 fornece a densidade de estados projetada (PDOS). O nível de Fermi possui uma densidade de estados total de 1.67 estados/eV, sendo, aproximadamente, 59 % dos estados provenientes dos orbitais Te-*p* e 34 % dos orbitais Ni-*d*.

Quatro bandas distintas cruzam o nível de Fermi, dando origem aos quatro ramos mostrados na Figura 4. O mapa de cores reflete a velocidade de Fermi dos estados eletrônicos. Apesar do composto ser quasi-2 dimensional, frente à sua estrutura em camadas fracamente acopladas, a superfície possui um forte caráter tridimensional, consistindo em (a) uma estrutura fechada com portadores do tipo buraco (*hole-pocket*), em torno do ponto Γ, no centro da zona de Brillouin, circundada por (b) um *hole-pocket* aberto, de fermiologia complexa, que se desenvolve ao longo da direção Γ-A (direção \mathbf{k}_z), onde A é o centro da face de um hexágono. Estruturas do tipo eletrônico (*electron-pockets*) (c)-(d) compõem a superfície em torno do ponto K (meio de

Figura 3 – Densidade de estados projetada sob os orbitais Ni-3d e Te-5p do composto NiTe₂.



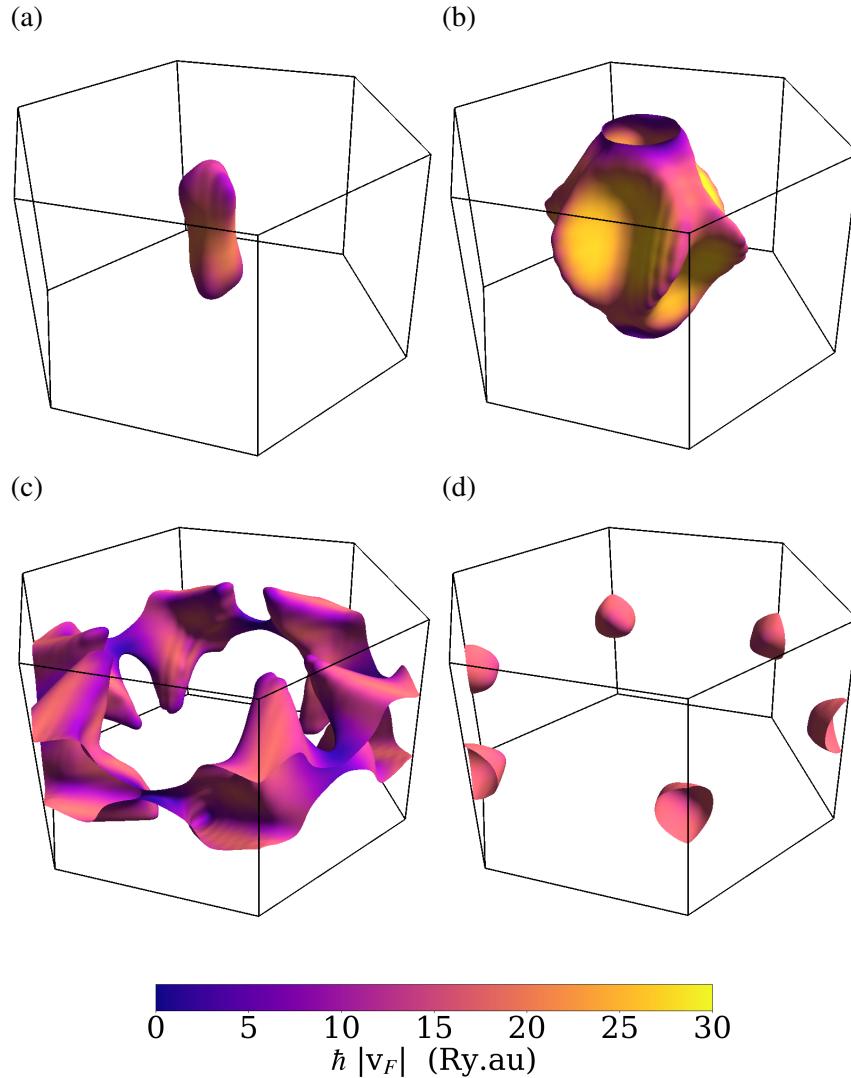
Fonte: Autor

uma aresta unindo duas faces retangulares) e M (centro de uma face retangular). A contribuição explícita dos orbitais Ni-*d* e Te-*p* na superfície de Fermi pode ser observada na Figura 5. Os *hole-pockets* são compostos principalmente pelos elétrons advindos dos orbitais Te-*p*, enquanto que os *electron-pockets* apresentam uma forte hibridização entre os orbitais *p* do Te e *d* do Ni.

Como descoberto recentemente por Xu *et al.* (2018), o NiTe₂ é um semimetal de Dirac: a banda de valência e a banda de condução se conectam em um único ponto discreto na zona de Brillouin com uma dispersão de energia linear em todas as direções, formando, então, os chamados cones de Dirac — dando origem, consequentemente, a excitações eletrônicas pseudo-relativísticas como descrito pela equação de Dirac.

No caso do NiTe₂, as bandas se tocam acima do nível de Fermi ao longo do caminho Γ -A, correspondente ao eixo *z* da célula unitária. No entanto, o NiTe₂ abriga em seu volume quasipartículas fermiônicas sem massa, provenientes do cone de Dirac, bastante distintas das quasipartículas comumente encontradas em semimetais de Dirac “convencionais”, como no

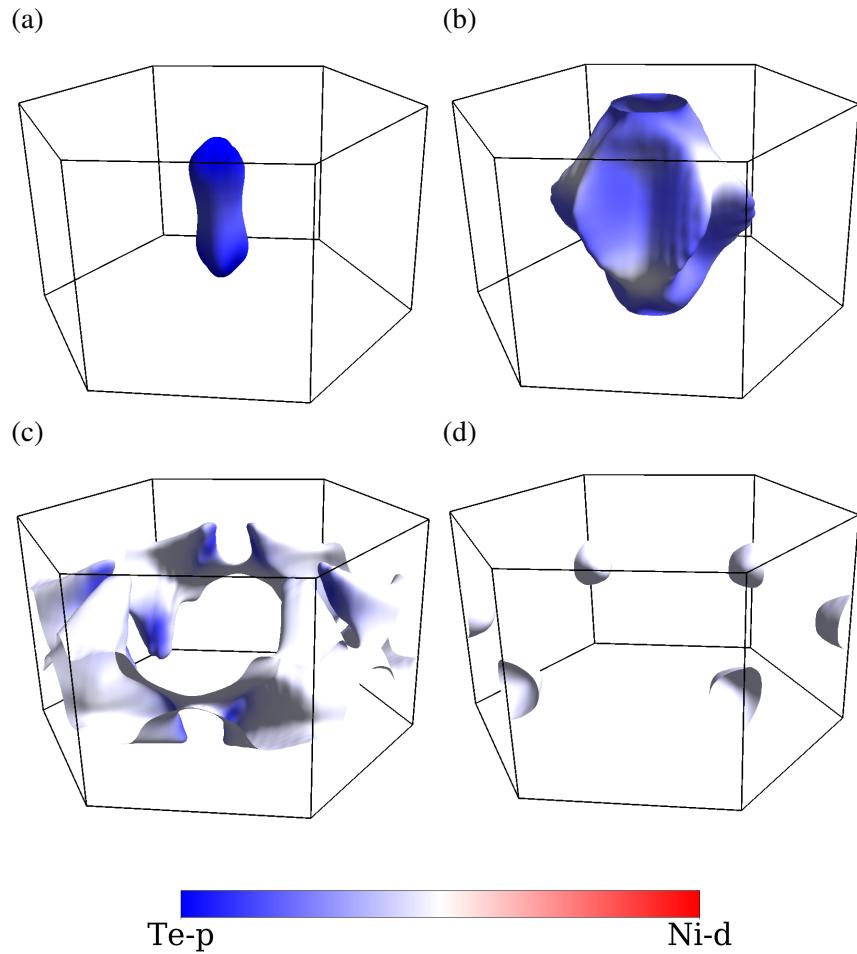
Figura 4 – (a)-(d) Ramos da superfície de Fermi do NiTe₂. O mapa de cores indica a velocidade de fermi.



Fonte: Autor

caso dos compostos Cd₃As₂ e Na₃Bi (WANG *et al.*, 2012b; LIU *et al.*, 2014b; LIU *et al.*, 2014a; YI *et al.*, 2014). Uma vez que os férmiões em sistemas de matéria condensada são regidos pelas operações de simetria do seu grupo espacial, as quasipartículas emergentes desses sistemas não são restrinvidas pela invariância de Lorentz, ao contrário das partículas de altas energias do modelo padrão da teoria quântica de campos. Isso nos abre um enorme leque de excitações eletrônicas possíveis, dando origem à relações de dispersão pseudo-relativísticas energia-momento que dependem explicitamente da direção no espaço recíproco. Por isso, o NiTe₂, assim como outros dicalcogenetos de metais de transição, como PtSe₂ (HUANG; ZHOU; DUAN, 2016; ZHANG *et al.*, 2017), PtTe₂ (YAN *et al.*, 2017) e PdTe₂ (NOH *et al.*, 2017), pertence a uma nova classe de semimetais de Dirac, denominada tipo-II (SOLUYANOV, 2017), caracterizada pela dependência explícita da inclinação do cone de Dirac ao longo da direção na zona de Brillouin.

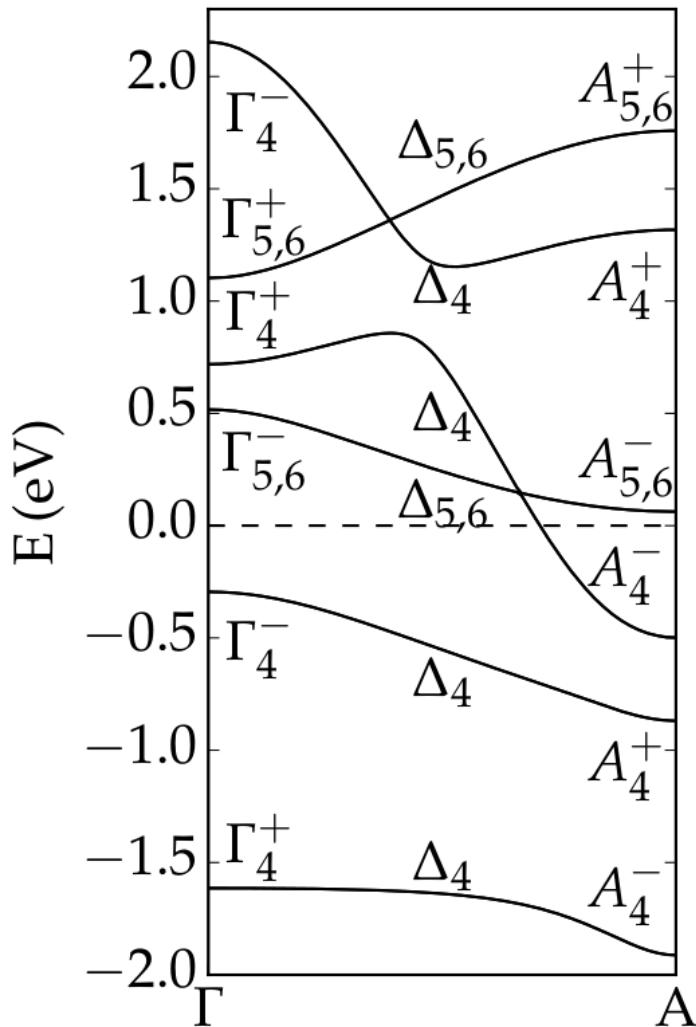
Figura 5 – (a)-(d) Projeção dos estados eletrônicos sob a superfície de Fermi para o NiTe₂. A escala de cores indica a contribuição dos orbitais atômicos na formação da função de onda. Regiões azuis indicam um forte caráter Te-p e as regiões vermelhas indicam um forte caráter Ni-d.



Fonte: Autor

A pergunta que surge naturalmente, dada a natureza topológica do sistema, é qual o mecanismo de formação do cones no NiTe₂. Cones de Dirac se formam a partir de pontos protegidos pela simetria da rede, que, por sua vez, definem a invariante topológica do sistema, culminando na formação de estados topológicos de superfície com polarização de spin. Estes estados de borda também podem ser mediados por uma mecanismo de inversão de bandas (há uma troca do caráter eletrônico em um ponto discreto na zona de Brillouin entre duas bandas que sofrem uma quebra de degenerescência, abrindo um *gap* entre os dois estados, ou uma mistura dos estados eletrônicos devido, principalmente, ao acoplamento spin-órbita). Essa inversão de bandas geralmente é originada pelo cruzamento entre estados eletrônicos derivados de diferentes orbitais, como ocorre entre as bandas p_z provenientes do Se e Bi no isolante topológico Bi₂Se₃ (ZHANG *et al.*, 2009). A formação do cone de Dirac presente no NiTe₂ e sua fase topológica, no entanto, como demonstraremos a seguir, pode ser explicada partindo de um modelo orbital único, recentemente proposto por Bahramy *et al.* (2018).

Figura 6 – Representações irreduutíveis na vizinhança do nível de Fermi ao longo da direção Γ -A da zona de Brillouin para o NiTe_2 .



Fonte: Autor

A Figura 6 apresenta a estrutura de bandas na direção Γ -A para o NiTe_2 mostrando as diferentes representações irreduutíveis, sob a égide da teoria de grupos, de cada banda de acordo com o ponto e caminho de alta simetria na rede trigonal. Nessa direção existe uma simetria de rotação C_3 (o sistema é invariante sob rotações por $2\pi/3$ em torno do eixo z), de acordo com a simetria de ponto C_{3v} (incluindo o grau de liberdade do spin), conferindo ao sistema duas representações irreduutíveis distintas, R_4 e $R_{5,6}$; sendo R_4 bidimensional e $R_{5,6}$ degenerada.

Para entender a natureza da dispersão das bandas, vamos partir do modelo mais simples possível, considerando um total de 3×2 orbitais p , provenientes do Te, uma vez que esses são os orbitais que contribuem majoritariamente na formação da função de onda dos estados eletrônicos nessa faixa de energia e temos 2 átomos de telúrio por célula unitária. Esses orbitais, pela simetria da rede, estão sob o efeito de um campo cristalino trigonal. O campo cristalino trigonal

exerce uma quebra de degenerescência nos orbitais p , antes triplamente degenerados (p_x , p_y e p_z), formando combinações ligantes e anti-ligantes de um nível de energia que identificaremos como E, duplamente degenerado, proveniente dos orbitais dentro do plano (p_x, p_y), e um nível de energia A_1 , derivado dos orbitais fora do plano (p_z). As combinações ligantes possuirão um nível de energia menor que as combinações anti-ligantes, de acordo com a teoria do orbital molecular.

Quando incluímos o acoplamento spin-órbita os níveis de energia sofrem um novo *splitting* devido à simetria do grupo espacial, que, agora, precisa levar em conta o spin dos elétrons. O nível de energia A_1 dará origem aos estados com uma representação irreduzível R_4 , enquanto que o nível de energia E sofrerá uma nova quebra de degenerescência, dando origem às representações irreduzíveis $R_{5,6}$ e R_4 . Dado que o sistema possui simetria de inversão, os estados podem adquirir uma paridade par (+), quando o sinal da função é invariante à ação de um operador de simetria de inversão espacial; ou ímpar, caso contrário — ou seja, quando o sinal da função é trocado. Dessa forma, os estados provenientes dos orbitais ligantes formarão estados com uma paridade par e os orbitais anti-ligantes formarão estados de simetria com paridade ímpar.

Podemos assumir que as bandas provenientes dos orbitais p_z possuirão uma dispersão muito maior quando comparada às bandas originárias dos orbitais dentro do plano (p_x e p_y) ao longo da direção \mathbf{k}_z . O resultado efetivo será múltiplos cruzamentos entre as bandas derivadas dos orbitais p_z do Te e as bandas derivadas dos orbitais $p_{x,y}$. Cada banda será duplamente degenerada pois o sistema possui simetria de reversão temporal e simetria de inversão (degenerescência de Kramer), fazendo com que o ponto de Dirac (onde as bandas se cruzam) possua uma ordem de degenerescência igual a 4. O cruzamento entre as bandas com representação irreduzível R_4 e $R_{5,6}$ será protegido e robusto contra os efeitos do acoplamento spin-órbita devido a presença de estados ortogonais entre si com simetrias distintas (GIBSON *et al.*, 2015), fornecendo, portanto, diferentes autovalores sob a aplicação de C_{3v} e permitindo um grau de degenerescência igual a quatro (CLARK *et al.*, 2019). Por outro lado, o cruzamento entre os estados com representação irreduzível R_4 são proibidos, já que eles possuem a mesma simetria, abrindo, consequentemente, um gap de energia neste ponto. Como esses estados possuem paridades opostas, decorrentes das combinações ligante e anti-ligante, a hibridização entre eles dará origem a um gap com inversão de bandas, levando o sistema a um ordenamento topológico similar à fase presente em isolantes não-triviais com um forte acoplamento spin-órbita. Como consequência, assumindo a validade deste modelo, é esperado que o NiTe₂ abrigue estados de superfície com texturas de spin bem definidas, protegidos topologicamente.

É notório como um modelo simples, em sua concepção, é capaz de descrever com detalhes a dispersão dos estados eletrônicos obtida através dos cálculos de primeiros princípios, conforme mostrado na Figura 6. As bandas R_4 (oriundas dos orbitais p_z) possuem uma dispersão muito maior que as bandas $R_{5,6}$ (orbitais $p_{x,y}$), dando origem, consequentemente, ao cone de Dirac do tipo-II em aproximadamente $E_D = 0.15\text{ eV}$ acima do nível de Fermi. De acordo com

a simetria cristalina, existe um outro ponto de Dirac do tipo-II localizado na posição oposta na zona de Brillouin. Nossos cálculos apontam que o par de pontos de Dirac, simetricamente correlacionados, estão localizados em $\mathbf{k}_D = (0, 0, \pm 0.665)$ em unidades de π/c .

A existência de cones de Dirac do tipo-II evidenciam a emergência de quasipartículas pseudo-relativísticas com quebra da invariância de Lorentz no sistema. Assim, anomalias nas propriedades de magneto-transporte para o NiTe₂ são esperadas, podendo representar um caminho promissor experimentalmente para a realização de quasipartículas que extrapolam o modelo padrão. Adicionalmente, devido ao acoplamento spin-órbita, há um gap de aproximadamente 0.4 eV entre a banda R₄, que se localiza logo abaixo da energia de Fermi, e a banda de mesma representação irredutível R₄, que compõe o cone. A inversão de bandas é evidenciada pela inversão de paridades $\Gamma_4^+ \rightarrow A_4^-$ e $\Gamma_4^- \rightarrow A_4^+$, abrindo caminho, como discutido, a estados de superfície com uma topologia não-trivial.

Ainda teremos a formação de um cone de Dirac do tipo-I em 1.36 eV acima do nível de Fermi. Como esse cone é formado pelo cruzamento entre bandas com diferentes representações irredutíveis (R₄ e R₅₆), ele também será protegido pela simetria C₃, sendo robusto a perturbações desde que essa simetria seja preservada. No entanto, como ele se localiza acerca de 1 eV acima do cone do tipo-II, essa estrutura desperta menos interesse do ponto de vista experimental devido à escala energética necessária para acessar o comportamento das quasipartículas associadas.

4.4 Propriedades elásticas

As seis constantes elásticas de segunda ordem que especificam o tensor de rigidez elástica para um cristal de simetria trigonal são apresentadas na Tabela 2. Para avaliar a influência das diferentes aproximações sobre as propriedades elásticas, os cálculos foram realizados tomando diferentes funcionais de correlação e troca, relativísticos e não-relativísticos. Por sua vez, as constantes de conformidade elástica $s_{\alpha\beta}$, obtidas diretamente através da inversão do tensor de rigidez elástica, podem ser encontradas na Tabela 3.

As constantes obtidas apresentam bons resultados quando comparamos com os dados experimentais disponíveis. Em especial, as menores diferenças entre o cálculo teórico e as medidas experimentais foram obtidas utilizando aproximações GGA e correções não-locais de van der Waals. Nas constantes em que a interação de van der Waals são relevantes, ou seja, onde possuímos componentes de cisalhamento, como em c_{14} e c_{44} , o funcional optB86b-vdW forneceu os melhores resultados, evidenciando a fraca interação existente entre as camadas adjacentes de telúrio. Nas regiões onde existem ligações interatômicas, como as ligações Ni-Te, em maior grau, e Ni-Ni, em menor grau, traduzidas pelas constantes c_{11} , c_{12} e c_{33} , os funcionais GGA conseguiram descrever melhor a forte interação existente entre os estados eletrônicos, resultando, consequentemente, na melhor descrição elástica.

Tabela 2 – Constantes elásticas de segunda ordem em GPa calculadas para a estrutura trigonal do NiTe₂.

	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{14}	c_{33}	c_{44}
PBE	110.8	38.20	22.90	-5.00	45.50	10.20
PBE+SOC	113.7	36.60	27.20	-6.50	45.70	11.20
PZ+SOC	145.5	54.00	43.30	-14.30	76.60	26.80
optB86b-vdW	127.4	47.10	26.80	-9.40	75.70	20.20
Expt. (SATO; ABE, 1979)	109.5	41.90	-	-10.70	52.60	20.40
Calc. (LEI <i>et al.</i> , 2017)	147.6	50.80	44.10	7.91	83.90	17.58

Fonte: Autor

Tabela 3 – Constantes de conformidade elástica em GPa⁻¹ para o NiTe₂ obtida a partir do tensor de rigidez elástica de segunda ordem.

	s_{11}	s_{12}	s_{13}	s_{14}	s_{33}	s_{44}
PBE	0.01136	-0.00342	-0.00400	0.00727	0.02603	0.10540
PBE+SOC	0.01144	-0.00296	-0.00504	0.00840	0.02786	0.09889
PZ+SOC	0.00990	-0.00325	-0.00376	0.00704	0.01730	0.04487
optB86b-vdW	0.01020	-0.00377	-0.00228	0.00646	0.01483	0.05538

Fonte: Autor

Para cristais trigonais, o critério de estabilidade elástico pode ser verificado através das condições estabelecidas por Mouhart e Coudert (MOUHAT; COUDERT, 2014), que consistem em:

$$c_{11} > |c_{12}|, c_{44} > 0 \quad (4.2)$$

$$c_{13}^2 < \frac{1}{2}c_{33}(c_{11} + c_{12}), \quad (4.3)$$

$$c_{14}^2 < \frac{1}{2}c_{44}(c_{11} - c_{12}) = c_{44}c_{66}. \quad (4.4)$$

Todas as condições são preenchidas pelas constantes elásticas listadas na Tabela 2. Portanto, o NiTe₂, em sua forma *bulk*, é mecanicamente estável.

As constantes elásticas $c_{\alpha\beta}$ são capazes de fornecer informações importantes sobre a resposta mecânica que o material irá apresentar, em sua forma monocristalina, dado um determinado estado de tensão aplicado. As constantes c_{11} e c_{33} , por exemplo, representam a resistência a uma deformação uniaxial ao longo das direções [100] e [001], respectivamente, enquanto que a constante c_{44} está relacionada com a resistência a uma deformação por cisalhamento nos planos ($hk0$).

Portanto, o NiTe₂, constituído basicamente por um conjunto de camadas que se repetem

periodicamente com uma fraca interação entre esses blocos fundamentais, possui uma baixa resistência a cisalhamentos nos planos paralelos às camadas de telúrio, com $c_{44} = 20.2$ GPa, de acordo com o funcional optB86-vdW. Já nas direções [100] e [001], encontramos ligações Ni-Te e Ni-Ni, oferecendo, portanto, uma maior resistência à mudanças estruturais ao longo dessas direções. Assim, a constante $c_{11} = 110.8$ GPa reflete a forte interação existente ao longo das camadas, em especial a de níquel, ao passo que o valor de 45.5 GPa para a constante c_{33} nos indica que ao aplicarmos uma tensão na direção [001], o espaço entre as camadas de telúrio sofrerá uma mudança significativa, uma vez que nessa região encontramos pouca resistência à deformação, mas, em contrapartida, as camadas de níquel e telúrio continuarão interagindo de forma à estabelecer ligações iônicas/covalentes, impedindo uma mudança tão significativa no distanciamento dessas camadas.

As propriedades mecânicas, de acordo com a aproximação de Voigt-Reuss-Hill (TMOSHENKO; GOODIER, 2011; FERREIRA *et al.*, 2018b), do composto NiTe_2 , são mostradas na Tabela 4. É interessante notar que a razão do módulo Bulk pelo módulo de cisalhamento (B/G) é maior do que 1.75, indicando que o material possui um regime elástico dúctil (PUGH, 1954). Adicionalmente, como discutido, o material apresentará uma maior resistência à aplicação de pressões externas, isostáticas, como indicado pelo módulo Bulk, do que a tensões de cisalhamento.

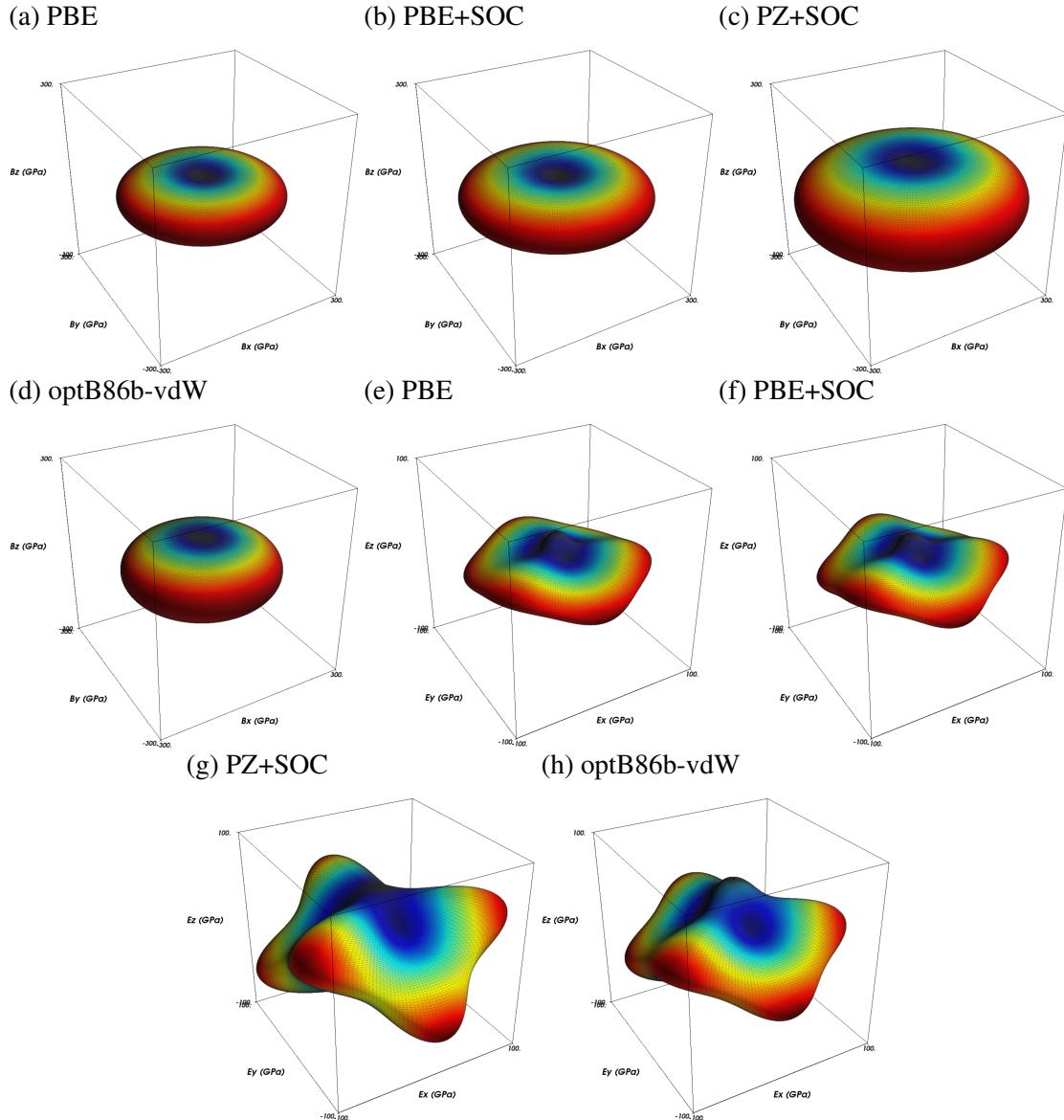
Tabela 4 – Módulo Bulk (B), módulo de cisalhamento (G), módulo de Young (E) e coeficiente de Poisson (ν) para o NiTe_2 de acordo com a aproximação de Voigt-Heuss-Hill. Todos os valores estão na unidade de GPa (exceto as quantidades adimensionais).

	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	B/G	E_V	E_R	E_H	ν_V	ν_R	ν_H
PBE	48.34	38.60	43.47	23.54	15.60	19.57	2.22	60.75	41.24	51.04	0.29	0.32	0.30
PBE+SOC	50.58	40.56	45.57	24.34	16.05	20.19	2.26	62.93	42.53	52.79	0.29	0.33	0.31
PZ+SOC	72.09	64.26	68.17	34.98	27.80	31.39	2.17	90.34	72.90	81.65	0.29	0.31	0.30
optB86b-vdW	59.12	53.84	56.48	31.44	25.41	28.43	1.99	80.11	65.88	73.03	0.27	0.30	0.28
Calc. (LEI <i>et al.</i> , 2017)	-	-	70.12	-	-	28.75	2.44	-	-	50.95	-	-	0.32

Fonte: Autor

A Figura 7 apresenta a dependência direcional da compressibilidade linear recíproca e do módulo de Young do NiTe_2 em função de diferentes aproximações para o funcional de correlação e troca. A dependência direcional da compressibilidade linear reforça as observações que já foram tecidas a respeito das ligações químicas no NiTe_2 . O módulo de Young em diferentes direções cristalográficas revela um comportamento altamente anisotrópico e extremamente sensível à escolha do funcional.

Figura 7 – Dependência direcional da compressibilidade linear recíproca B_c (a)-(d) e módulo de Young (e)-(h) do NiTe₂ com diferentes funcionais de correlação e troca.



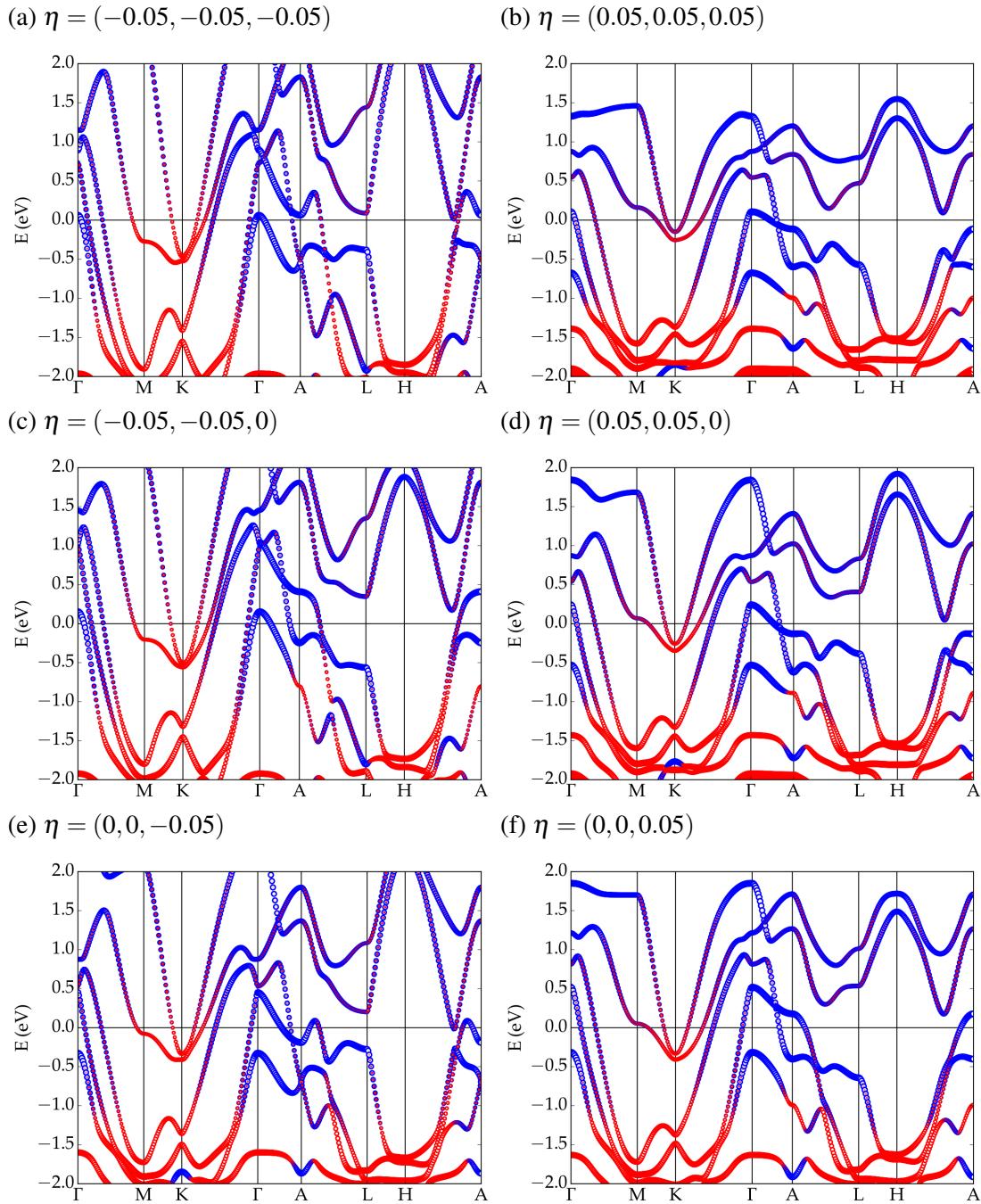
Fonte: Autor

4.5 Efeitos da deformação e controle dinâmico dos estados eletrônicos

Um tópico de extremo interesse na física da matéria condensada é entender e descobrir novas formas de manipular os diferentes estados quânticos da matéria. Dentro desse contexto, o controle das fases não-convencionais em isolantes topológicos através da aplicação de pressão e diferentes estados de deformação tornou-se uma rota efetiva e promissora, do ponto de vista científico e tecnológico, de acessar novas fenomenologias e comportamentos das excitações eletrônicas emergentes nesses sistemas (YOUNG *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2012; LUO; SULLIVAN; QUEK, 2012; FENG *et al.*, 2012; XIONG *et al.*, 2014; ZHANG;

CHENG; SCHWINGENSCHLÖGL, 2013; JIA, 2014; KHALID; SABINO; JANOTTI, 2018). Dessa forma, nesta seção temos como objetivo investigar como diferentes estados de tensão afetam as propriedades eletrônicas do NiTe_2 e, a partir desse estudo, propor formas factíveis experimentalmente de “engenheirar” os estados topológicos desse material.

Figura 8 – (a)-(f) Estrutura de bandas projetada do NiTe_2 para alguns estados de deformação selecionados. Em vermelho temos a contribuição dos orbitais Ni-d e em azul a contribuição dos orbitais Te-p.



Fonte: Autor

Para isso, foram aplicados cinco tipos (ou classes) de deformações diferentes: deformações uniaxiais ao longo das direções [001] (eixo z) e [100] (eixo x); uma deformação biaxial no

plano basal, perpendicular à direção z ; uma deformação isostática; e uma deformação uniaxial no eixo z . Foram realizadas no mínimo 6 deformações em cada classe, de -5% a +5%, e, para cada deformação foram obtidas, via o teorema de Hellmann-Feynman para minimização da força, as posições de relaxação do grau de liberdade da posição atômica dos átomos de telúrio. Dessa forma, garantimos o estado fundamental para cada estrutura. Assim, foram obtidas a estrutura de bandas, densidade de estados e superfície de Fermi. Os estados eletrônicos de baixa energia da superfície de Fermi foram projetados por orbital atômico e velocidade efetiva.

A Figura 8 mostra algumas estruturas de bandas, com projeções dos orbitais Ni-*d* (vermelho) e Te-*p* (azul), para uma deformação isostática, uma deformação biaxial no plano basal e uma deformação uniaxial ao longo do eixo z , levando em conta os efeitos do acoplamento spin-órbita. Em uma primeira análise podemos concluir, como esperado, que diferentes estados de deformação promovem diferentes mudanças na estrutura de bandas de acordo com a interação interatômica entre as camadas e a sobreposição das funções de onda orbitais oriundas dos estados Te-*p* e Ni-*d*.

O primeiro ponto que merece destaque é a dispersão dos estados eletrônicos (diminuindo ou aumentando a velocidade de Fermi), afetando a inclinação dos cones de Dirac. A inclinação do cone irá promover mudanças significativas nas propriedades de transporte dos férmons de Dirac. À medida em que aproximamos as múltiplas camadas que compõe a estrutura do NiTe₂, ou os átomos de dentro dessas camadas, aumentamos a hibridização das funções de onda eletrônicas. Dessa maneira, as quasipartículas associadas tornam-se cada vez mais deslocalizadas, culminando, então, em bandas de energia altamente dispersas ao longo da zona de Brillouin, como pode ser observado nas deformações $\eta = (-0.05, -0.05, -0.05)$, $\eta = (-0.05, -0.05, 0)$ e $\eta = (0, 0, -0.05)$. Essa maior hibridização pode ser constatada pela projeção dos orbitais Te-*p* e Ni-*d* na composição dos estados eletrônicos, onde um maior *overlap* entre esses dois orbitais pode ser visualizada através da representação gráfica das bandas. Do contrário, à medida em que afastamos os átomos em relação aos seus primeiros vizinhos, diminuindo a interação interatômica, damos origem a funções de onda extremamente localizadas, resultando, portanto, em bandas com baixa dispersão de energia, como mostrado nas estruturas com estados de deformação $\eta = (0.05, 0.05, 0.05)$, $\eta = (0.05, 0.05, 0)$ e $\eta = (0, 0, 0.05)$.

Como consequência direta da deformação, a posição do cone de Dirac em relação ao nível de Fermi é profundamente modificada. Esse controle do nível de energia onde o cruzamento entre as bandas de valência e condução ocorre pode provocar, como efeito prático, uma mudança efetiva na quiralidade e textura de spin dos estados topológicos de superfície, derivados do mecanismo de inversão de bandas (oriundo, por sua vez, da quebra de degenerescência dos estados com representação irreduzível R₄) e da invariante topológica associada ao ponto de degenerescência (protegido pela simetria da do grupo de ponto). É possível inferir, também, uma mudança na fermiologia do sistema. Algumas bandas não-relativísticas que cruzam o nível de Fermi são suprimidas quando a estrutura é tracionada e algumas bandas extras passam a

compor a superfície de Fermi quando a estrutura é comprimida, possivelmente atenuando as manifestações topológicas.

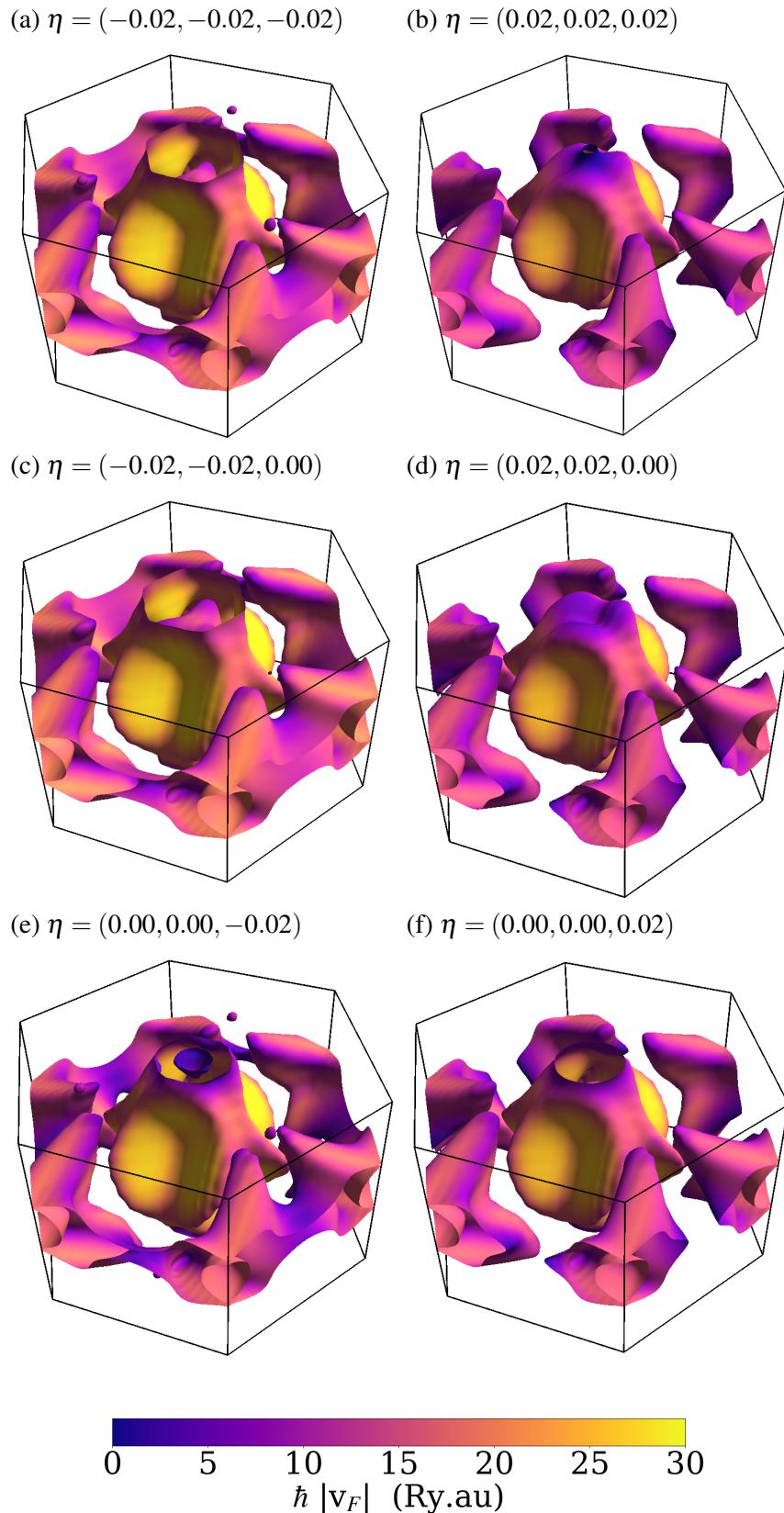
A Figura 9 apresenta a superfície de Fermi projetada sobre a velocidade de Fermi dos estados eletrônicos para diferentes estados de deformação. Por simplicidade, tomemos como exemplo o estado de deformação isostático, com $\eta = (-0.02, -0.02, -0.02)$ e $\eta = (0.02, 0.02, 0.02)$. Quando comprimimos a estrutura um ramo adicional passa a popular a superfície de Fermi ao longo da direção Γ -A. Esse ramo extra corresponde à banda com representação irredutível R_4 derivada dos orbitais p dentro do plano ($p_{x,y}$). Essa banda, antes com uma baixa dispersão ao longo da direção fora do plano, devido à sua natureza orbital, passa a se deformar como resposta ao aumento do *overlap* entre as diferentes funções de onda que compõem os estados de baixa energia, adquirindo um estado deslocalizado e aumentando, portanto, a energia dos estados eletrônicos em relação ao potencial químico da estrutura a 0 K, culminando no cruzamento desses estados com o nível de Fermi.

Por outro lado, apesar da superfície de Fermi ser composta por quatro ramos distintos para uma estrutura tracionada, a sua topologia muda drasticamente quando comparada com a estrutura livre de deformações. A partir do distanciamento das camadas adjacentes, suprimimos o cruzamento ao longo da direção A-L (caminho entre o centro de uma face hexagonal e o meio de uma aresta unindo uma face hexagonal e uma face retangular) e H-A (caminho entre um vértice e o centro da face hexagonal), dando origem a um cruzamento na direção Γ -A. Como resultado, vamos ter um *hole-pocket* e um *electron-pocket* desconexos circundando o ponto Γ e dois *electron-pockets* circundando o ponto K, com velocidades de Fermi bem inferiores às velocidades encontradas no sistema livre de deformação ou sob o efeito de uma pressão isostática: refletindo, portanto, a baixa dispersividade na relação energia-momento. O ponto de Dirac irá se formar do contato entre o *electron-pocket* e o *hole-pocket* que se situam na vizinhança de Γ à medida em que trazemos o potencial químico para $E = E_D$. Se abaixarmos ainda mais o potencial químico, os pacotes fermiônicos irão se desconectar novamente, fazendo com que os *electron-pockets* diminuam de tamanho gradualmente.

Sob essa óptica, podemos concluir que as superfícies isoenergéticas podem evoluir rapidamente e sofrer uma mudança brusca em sua topologia em função da deformação na rede, abrindo caminho para transições de Lifshitz (VOLOVIK, 2017; QI *et al.*, 2020).

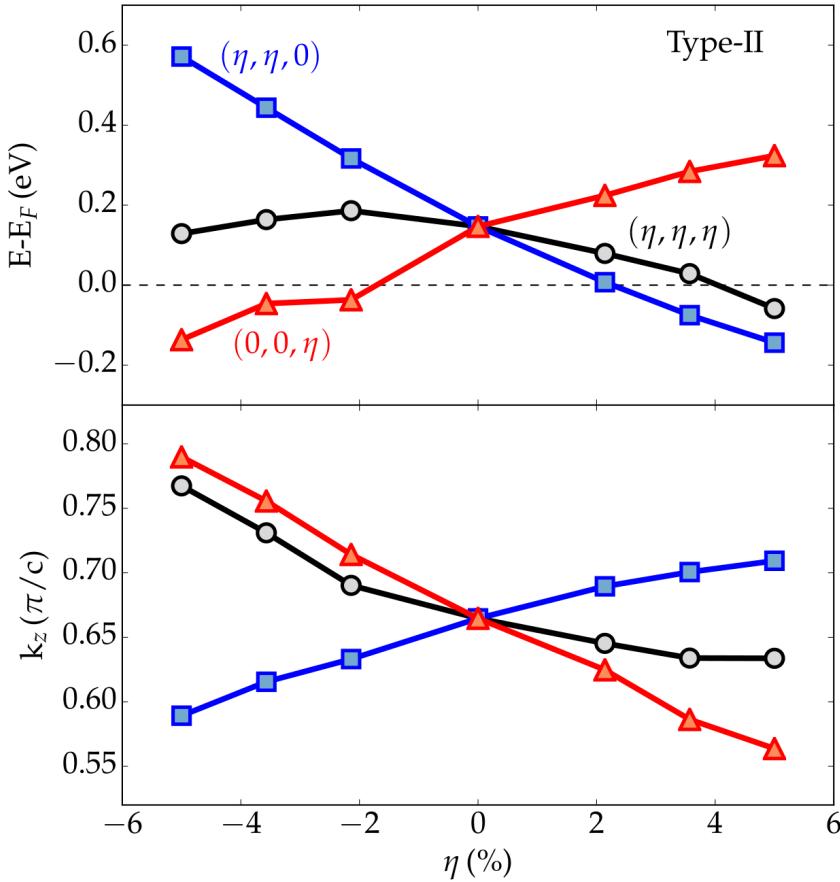
A Figura 10 (a) apresenta a evolução do nível de energia e da posição na zona de Brillouin em unidades de π/c do ponto de Dirac do tipo-II em função das deformações isostática, biaxial no plano x - y e uniaxial no eixo z . Para uma deformação $(\eta, \eta, 0)$, quando aplicamos um estado de tração sobre o material o cone de Dirac se movimenta em direção ao nível de Fermi e do ponto de alta simetria A, na fronteira da zona de Brillouin, cruzando o potencial químico em aproximadamente $\eta = 2\%$; já para um estado de compressão o cone se afasta do nível de Fermi, chegando próximo de 0.6 eV em -5% e se aproximando do centro da BZ. O efeito contrário é observado para a deformação $(0, 0, \eta)$. Nessa situação, o cone cruzará E_F em torno de -2%,

Figura 9 – (a)-(f) Superfície de Fermi projetada sob a velocidade de Fermi dos estados eletrônicos do NiTe₂ para diferentes estados de deformação.



Fonte: Autor

Figura 10 – Evolução da energia e da posição na zona de Brillouin do ponto de Dirac do tipo-II em função das diferentes deformações.



Fonte: Autor

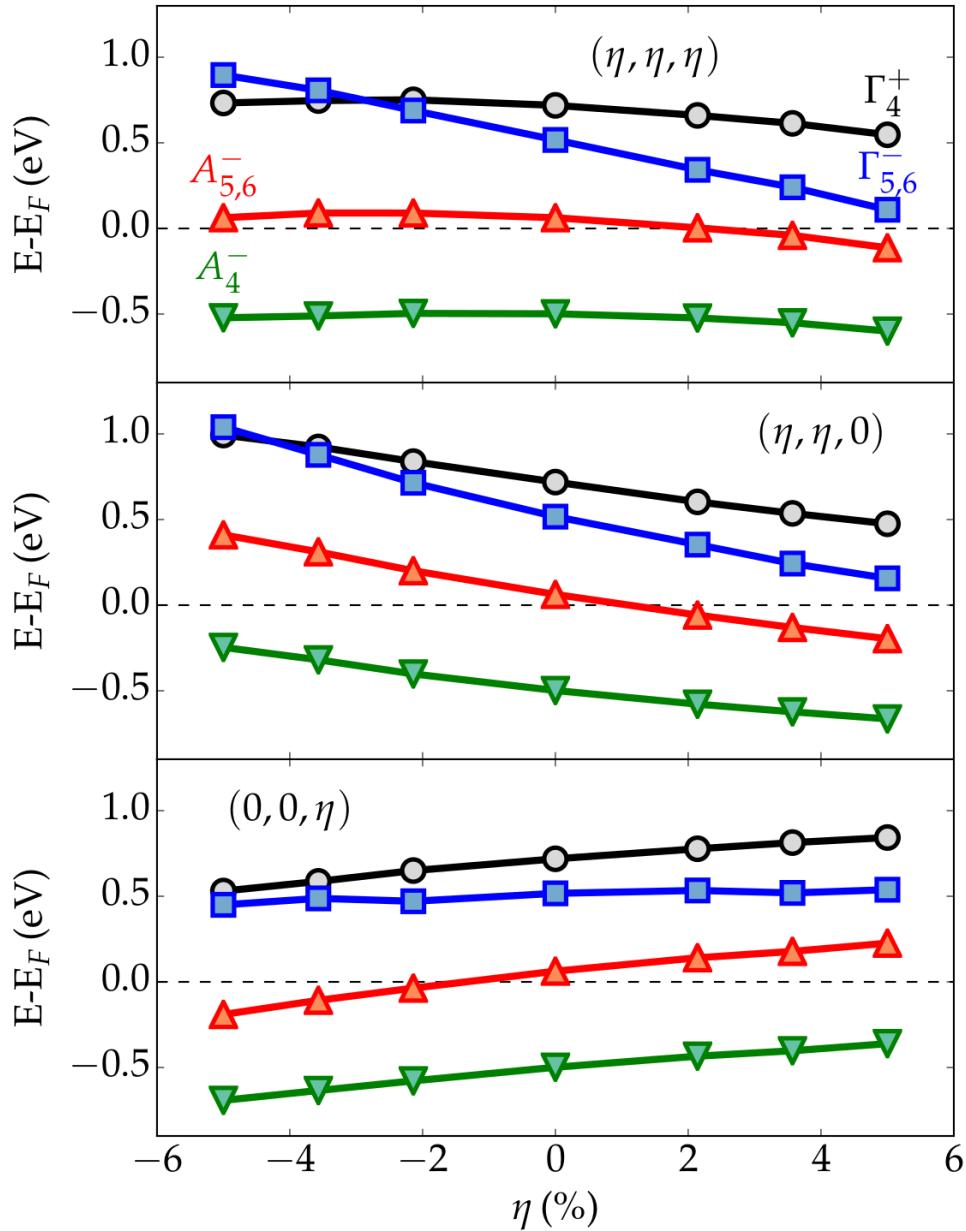
chegando próximo de 0.4 eV em +5 %. A influência de uma deformação isostática sobre o ponto de Dirac do tipo-II será uma combinação das deformações uniaxiais e biaxiais. O cruzamento no nível de Fermi acontece somente próximo de +4 %, e a curva, conforme mostrado, sugere que uma compressão maior que 6 % possa levar o cone para abaixo de 0 eV, aproximando-o, consequentemente, da fronteira na zona de Brillouin.

Além do controle direto da posição e energia dos cones de Dirac através de pequenas deformações na estrutura, podemos, pelo mesmo processo, acessar novos estados topológicos, conforme mostrado na Figura 11, na qual sumariza a evolução da energia das representações irreduzíveis das bandas que dão origem ao cone de Dirac do tipo-II na vizinhança do nível de Fermi. O estado Γ_4^+ possui uma dependência par com a pressão isostática, diminuindo sua energia em relação à E_F para deformações isostáticas maiores que -2 %, enquanto que o estado de simetria $\Gamma_{5,6}^-$ se move em direção oposta, possuindo uma dependência ímpar.

Como resultado do cruzamento entre as bandas com diferentes representações irreduzíveis, será criado um novo par de cones de Dirac sem inclinação, ou seja, do tipo-I, próximo do ponto Γ , em aproximadamente $\eta = -3\%$ e $E - E_F = 0.8\text{ eV}$. Esse mesmo efeito é encontrado para as

deformações uniaxiais e biaxiais. No caso de $(\eta, \eta, 0)$, o par de pontos de Dirac do tipo-I irá se formar em $\eta \approx -4.2\%$, e para uma deformação $(0, 0, \eta)$ o cruzamento entre as bandas ocorrerá próximo de $\eta = 6\%$.

Figura 11 – Evolução da energia das representações irreduzíveis Γ_4^+ , $\Gamma_{5,6}^-$, $A_{5,6}^-$ e A_4^- para deformações (η, η, η) , $(\eta, \eta, 0)$ e $(0, 0, \eta)$.



Fonte: Autor

Dessa forma, pela manipulação da rede, o NiTe₂ é capaz de abrigar na mesma banda de energia férmiões de Dirac tridimensionais com relações de dispersão energia-momento de naturezas bastante distintas, promovendo, consequentemente, diferentes propriedades magneto-resistivas e de transporte. Podemos escrever um Hamiltoniano genérico $H(\mathbf{k}) = T(\mathbf{k}) \pm U(\mathbf{k})$ para descrever os semimetais de Dirac, onde $T(\mathbf{k})$ é um termo cinético linear e $U(\mathbf{k})$ um termo

potencial qualquer (YAN *et al.*, 2017). Para semimetais de Dirac do tipo-I, a invariância de Lorentz é preservada, e, portanto, $T(\mathbf{k}) < U(\mathbf{k})$. Quando $T(\mathbf{k}) > U(\mathbf{k})$ ao longo de uma certa direção no espaço dos momentos, a invariância de Lorentz é violada e consequentemente férmons de Dirac do tipo-II emergem do sistema. Enquanto que semimetais de Dirac do tipo-I exibem uma magnetoresistência negativa em todas as direções (XIONG *et al.*, 2015; LIANG *et al.*, 2015), é esperado que as propriedades de transporte em semimetais de Dirac do tipo-II sejam extremamente anisotrópicas e a magnetoresistência negativa apenas nas direções onde $T(\mathbf{k}) < U(\mathbf{k})$ (SOLUYANOV *et al.*, 2015).

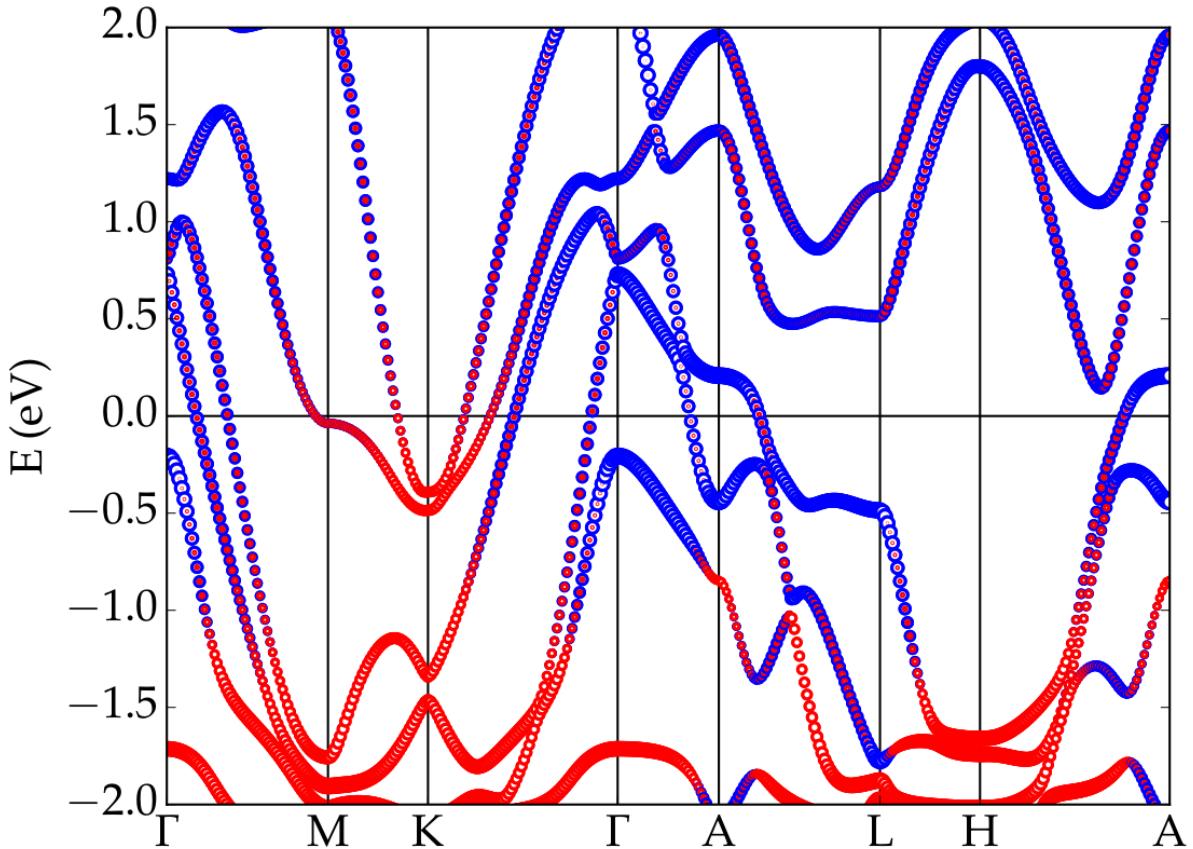
O PdTe₂ (XIAO *et al.*, 2017) e a família dos compostos CaAgBi (CHEN *et al.*, 2017) são um dos poucos materiais, se não os únicos até onde tem-se conhecimento, nos quais foi previsto, teoricamente, a coexistência de cones de Dirac do tipo-I e tipo-II. No entanto, o NiTe₂ desperta um interesse especial devido a posição dos cones em relação ao nível de Fermi — compreendendo estados de baixíssima energia — e devido a distância entre eles na zona de Brillouin; representando, consequentemente, uma plataforma ideal para o estudo da interação entre diferentes estados de superfície e quasipartículas com assinaturas pseudo-relativísticas de naturezas completamente diferentes.

Neste ponto, é necessário uma pequena digressão para avaliarmos mais detalhadamente os sinais esperados (e desejáveis) para o NiTe₂ nas condições discutidas até então. Existem diversas formas de testarmos experimentalmente as hipóteses formuladas e os efeitos práticos decorrentes da manipulação dos pontos de Dirac, fazendo-se uso da deformação, ao longo da zona de Brillouin. Para isso, vamos partir, por simplicidade, tanto teórica como experimental, das medidas clássicas de resistividade e magnetização. A magnetoresistência para metais convencionais cresce quadraticamente em baixos campos e tende a um valor de saturação em altos campos. No entanto, em materiais topológicos, onde existem portadores de carga convencionais e férmons de Dirac coexistindo e populando a superfície de Fermi, a curva da magnetoresistência em função do campo magnético aplicado revela um termo linear adicional (e predominante) ao termo quadrático (ABRIKOSOV, 2003) (fato esse, por sua vez, relacionado com o espectro discreto dos níveis de Landau dos férmons de Dirac sob a ação de um campo externo (ABRIKOSOV, 1998)). Assim, espera-se que, com a aproximação dos cones de Dirac no nível de Fermi, as contribuições dessas quasipartículas para o espalhamento magnetoresistivo seja acentuada, aumentando, portanto, a contribuição do termo linear da resposta do NiTe₂ a campos magnéticos intensos.

Ainda sobre a resistividade, em muitos semimetais topológicos é possível ser observado um crescimento pronunciado da curva de resistividade no regime de baixas temperaturas à medida em que aumentamos o campo. Com a maior contribuição dos portadores de carga pseudo-relativísticos, em detrimento da diminuição proporcional dos portadores derivados das bandas não-relativísticas, nas propriedades de transporte do NiTe₂, essa assinatura será evidenciada, resultando, invariavelmente, em um aumento significativo no valor da magnetoresistência.

É interessante notar, adicionalmente, conforme mostrado na Figura 12, que ao aplicarmos

Figura 12 – Estrutura de bandas projetada do NiTe₂ para uma deformação uniaxial ao longo da direção [100], evidenciando a quebra de degenerescência no cone de Dirac devido à quebra da simetria de rotação C_3 no eixo z.



Fonte: Autor

uma deformação uniaxial ao longo do eixo x, quebrando, portanto, a simetria de rotação C_3 , o cone de Dirac é desprotegido, abrindo um *gap* de energia entre as bandas de condução e valência — em conformidade com os mecanismos discutidos até aqui.

4.6 Strain-engineering via dopagem: Intercalação de metais alcalinos na região do *gap* de van der Waals

Até então, os cálculos, aqui apresentados, indicam que podemos controlar precisamente as excitações eletrônicas sem massa de baixa energia do NiTe₂, abrigadas no volume e superfície, possibilitando, consequentemente, o estudo de novos estados quânticos da matéria e a formulação de novos dispositivos topológicos para aplicações em eletrônica, spintrônica e optoeletrônica ultra-rápida (GHOSH *et al.*, 2019). É importante ressaltar que já existem propostas de dispositivos capazes de manipular a textura de spin dos estados de superfície de materiais topológicos através do modulamento de diferentes perfis de deformação utilizando uma base piezoeletrica

(ZHAO *et al.*, 2012; PARK *et al.*, 2020). Essa técnica tem atraído cada vez mais atenção da comunidade científica como, possivelmente, a próxima geração de dispositivos capazes de explorar o comportamento topológico da matéria em aplicações de ponta (JIA, 2014).

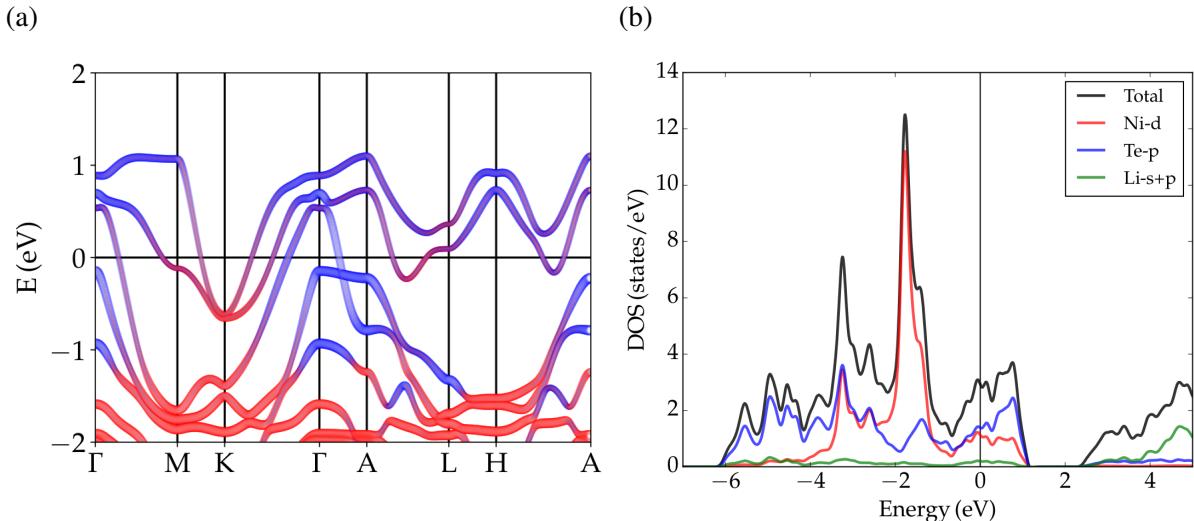
Por outro lado, a fraca ligação existente entre as camadas adjacentes de telúrio na célula unitária permite a intercalação de outras espécies químicas nessa região, denominada *gap* de van der Waals (como metais alcalinos e de transição), alterando, dessa forma, a estrutura eletrônica do material: representando, portanto, uma rota alternativa para a manipulação e investigação das diferentes quasipartículas emergentes do sistema. De fato, foi constatado experimentalmente que a intercalação de pequenas quantidades de Ti induz uma fase supercondutora com uma $T_c \approx 4$ K, robusta à pressões em pelo menos até 1.3 GPa, no sistema NiTe₂ (LIMA *et al.*, 2018). Adicionalmente, um estudo ab-initio dentro do formalismo de Midgal-Elishberg, ainda sem suporte experimental, previu um estado supercondutor bidimensional multibanda com uma $T_c \approx 11.3$ K em bicamadas de NiTe₂ intercaladas com Li (ZHENG *et al.*, 2020). Esses estudos, portanto, consolidam e fornecem indícios sobre o NiTe₂ ser uma rica plataforma para a investigação de efeitos de correlação e manipulação das diferentes manifestações eletrônicas da matéria.

Ancorada nessas evidências — teóricas e experimentais — como motivação, a presente seção tem como objetivo propor, mesmo que de maneira germinal, formas alternativas às complicadas e excludentes bases piezoelétricas e tentativas do controle direto dos estados de deformação, aos experimentalistas, para o *strain-engineering* do sistema NiTe₂. A ideia consiste em intercalar metais leves, como Li, Na e K, que possuem um único elétron *s* na camada de valência, para, dessa forma, deformar a estrutura cristalina sem que provoquemos efeitos significativos de hibridização nas funções de onda de baixa energia da estrutura eletrônica. Assim, é esperado obtermos estados de deformação semelhantes aos estados descritos na Seção 4.5, controlando-os através do nível de dopagem dos metais alcalinos da rede.

Como prova de conceito, foram realizados cálculos para o sistema Li_{*x*}NiTe₂. Em níveis de dopagem experimentais, comumente encontramos intercalações com $x < 0.3$ (MOROSAN *et al.*, 2006; WAGNER *et al.*, 2008; MOROSAN *et al.*, 2010; RYU, 2015; KAMITANI *et al.*, 2013; MACHADO *et al.*, 2017). Na situação hipotética, onde temos uma camada completa de Li na posição (0, 0, 0.5) (região do *gap* de van der Waals), obtendo, assim, a estequiometria LiNiTe₂, podemos aferir algumas propriedades importantes do sistema, mesmo em baixos níveis de dopagem.

A intercalação de uma camada completa, em princípio, provoca a máxima deformação do sistema (excluindo os efeitos do regime plástico) e, eventualmente, pode levar à formação de uma banda metálica localizada próxima do nível de Fermi devido à interação Li-Li, desfavorecendo a interação inter-camadas. Essa situação, caso ocorra, pode mascarar os efeitos de hibridização entre as camadas do dopante e as camadas de Te e Ni, levando à uma interpretação equivocada do sistema. Quando não há a formação de uma banda metálica, os efeitos de hibridização são

Figura 13 – (a) Estrutura eletrônica e (b) densidade de estados projetada para o NiTe₂. As cores indicam a contribuição dos orbitais Te-5p (azul), Ni-3d (vermelho) e Li-s (verde) na formação da função de onda dos estados eletrônicos. Devido à baixíssima contribuição dos orbitais do Li na formação dos estados de baixa energia, a hibridização desses com os orbitais Te-p e Ni-d é desprezível.



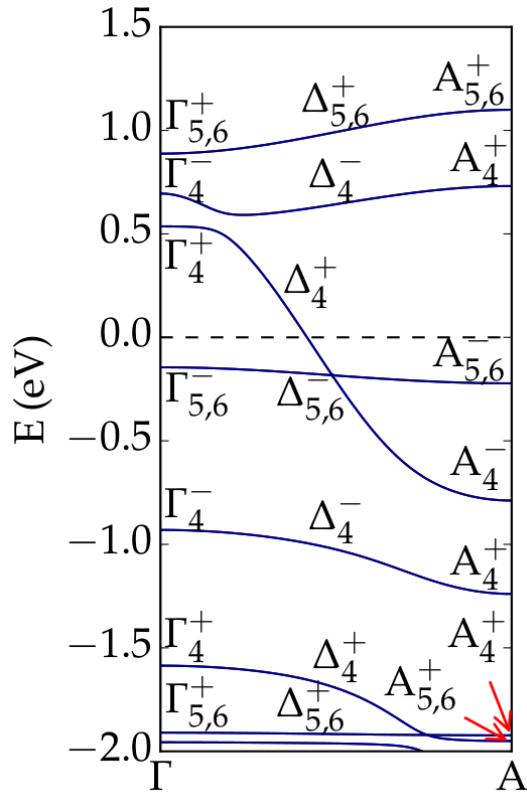
Fonte: Autor

evidenciados. Nesse cenário, a situação limite, com uma camada completa, representa uma plataforma fisicamente expressiva da interação existente entre as diferentes camadas. Logo, descrevendo a situação sem dopante e com uma camada completa, em cada caso, podemos aferir, de forma qualitativa, o comportamento em diferentes níveis de dopagem.

A Figura 13 demonstra a representatividade da situação limite para o caso do sistema Li_xNiTe₂. Na Figura 13 (a), a estrutura de bandas, incluindo os feitos da SOC, está projetada sob os orbitais Te-5p (azul), Ni-3d (vermelho) e Li-2s (verde); e em (b) temos a densidade de estados projetada. Até -6 eV não há a formação de nenhuma banda metálica proveniente do Li: caso contrário, veríamos picos estreitos na densidade de estados provenientes dos orbitais Li-2s ou Li-2p. Mesmo com uma camada completa o efeito majoritário dos estados com um caráter predominantemente derivado dos orbitais do Li é uma fraca hibridização com os estados Te-5p e Ni-3d no nível de Fermi — de forma desprezível (como pode ser constatado, também, pela projeção desses estados na estrutura de bandas) dada a majoritária contribuição dos átomos hospedeiros na formação do nível de Fermi. Portanto, podemos afirmar, como inicialmente hipotetizado, que o composto LiNiTe₂ representa de forma significativa os efeitos advindos da dopagem química do Li no sistema NiTe₂.

A camada de Li no sistema NiTe₂ provoca uma deformação de aproximadamente 11 % no parâmetro de rede *c* e 3 % no parâmetro de rede *a*. Como a natureza orbital Li-s + *p* pode ser desprezada na formação dos estados eletrônicos, a estrutura de bandas sofrerá os efeitos advindos da deformação na rede. Assim, é possível acessar diversos estados de deformação distintos,

Figura 14 – Representações irreduzíveis dos estados de baixa energia ao longo do caminho Γ —A para o LiNiTe_2 .



Fonte: Autor

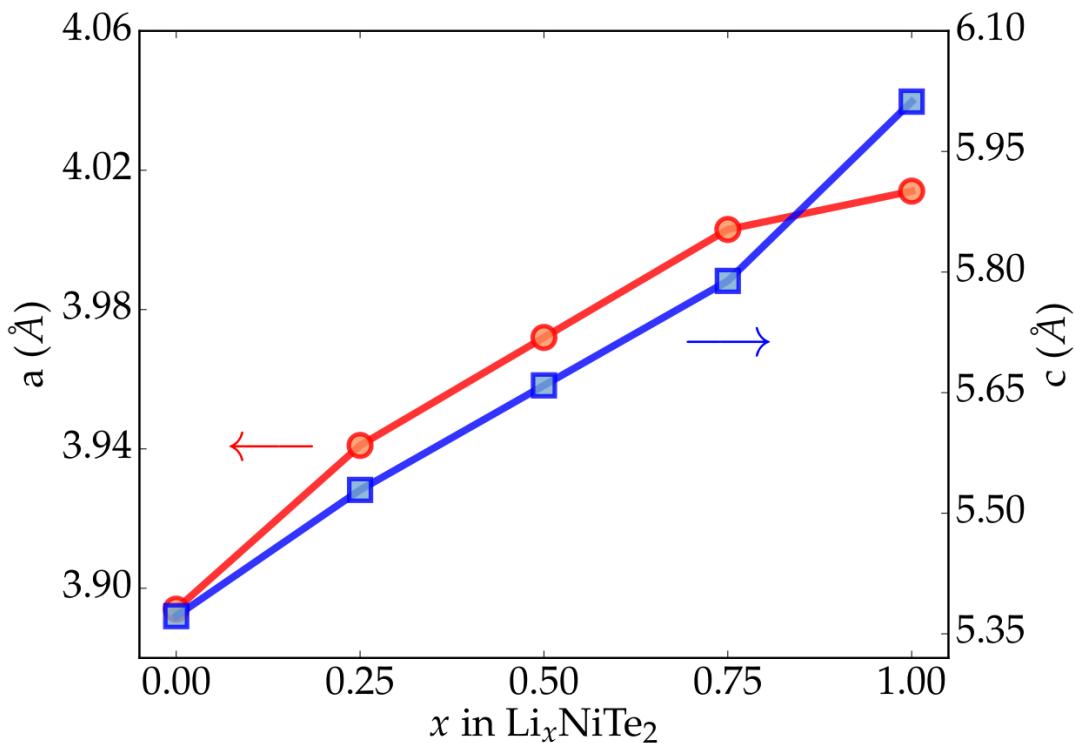
através da dopagem, sem modificar as principais características das estruturas deformadas do NiTe_2 , como discutido na Seção 4.5.

A Figura 14 apresenta as representações irreduzíveis dos estados eletrônicos nos pontos de alta simetria Γ e A para o LiNiTe_2 . É possível observar que as representações disponíveis para cada banda são conservadas, assim como o mecanismo de cruzamento dos orbitais p do Te. O cone de Dirac do tipo-II (protegido, da mesma forma, pela simetria de rotação C_3) passa a situar-se abaixo do nível de Fermi, formando-se, como no caso do NiTe_2 , devido ao cruzamento dos estados R_4 (derivados dos orbitais p_z) e $R_{5,6}$ (provenientes dos orbitais $p_{x,y}$). Logo abaixo, o gap com inversão de paridade entre as bandas com representações R_4 pode ser observado.

A expansão da rede, provocada pelo Li, promove estados com baixa dispersividade (*flat bands*), localizados — como previsto pelos cálculos de deformação. Esse novo caráter dos estados eletrônicos promove um cruzamento adicional, próximo de -2 eV, entre as bandas R_4 , com uma baixa dispersão, e $R_{5,6}$, com uma dispersão praticamente nula. Como, *a priori*, todas as simetrias do sistema são preservadas no processo de intercalação, no ponto em que as bandas se cruzam teremos um grau de degenerescência de ordem 4, caracterizando um cone de Dirac com um parâmetro de inclinação extremamente acentuado. Da mesma maneira, a banda com

simetria $R_{5,6}$ próxima do nível de Fermi assume um estado altamente localizado. Controlando o nível de dopagem — assim, provocando menores deformações na rede —, é possível trazer essa banda para o nível de Fermi, causando um aumento significativo da densidade de estados em E_F e nos efeitos de correlação eletrônica. De fato, *flat bands* no nível de Fermi são capazes de engendrar fases supercondutoras fortemente correlacionadas em altas temperaturas — um tópico que tem recebido recentemente grande destaque na física de materiais (KOPNIN; HEIKKILÄ; VOLOVIK, 2011; HEIKKILÄ; VOLOVIK, 2016; KAUPPILA; AIKEBAIER; HEIKKILÄ, 2016; ROY; JURIČIĆ, 2019; YANKOWITZ *et al.*, 2019).

Figura 15 – Evolução dos parâmetros de rede a e c em função da dopagem para o Li_xNiTe_2 .



Fonte: Autor

Para demonstrar que diferentes estados de deformação podem ser atingidos controlando o nível de dopagem dos metais alcalinos na rede do NiTe_2 , foram realizados uma série de cálculos usando supercélulas de dimensão $2 \times 2 \times 1$ para simular diferentes estequiometrias do sistema Li_xNiTe_2 . Como os intercalantes sempre entram na mesma posição de Wyckoff (1b) do grupo espacial $P\bar{3}m1$, preservando todas as simetrias do sistema, sem incluir os efeitos de desordem, as diferentes configurações para uma dada composição são equivalentes. Essa equivalência foi averiguada realizando alguns testes para diferentes estruturas com uma mesma composição, não revelando nenhuma mudança significativa nos resultados. Essa aproximação permite explorarmos as tendências das propriedades estruturais e eletrônicas em função da composição do intercalante de forma simplificada, sem um custo computacional limitante.

Assim, com base nessa aproximação, foram escolhidas aleatoriamente uma estrutura para cada estequiometria para calcular os parâmetros estruturais e a densidade de estados.

A Figura 15 apresenta a tendência da evolução dos parâmetros de rede a e c para diferentes composições do Li_xNiTe_2 . Podemos observar uma clara tendência em ambos os parâmetros, refletindo a expansão da célula em todos os eixos. A expansão dá-se de forma mais acentuada na direção c . Portanto, em composições de ordens factíveis, no sentido experimental, como em $x = 0.25$ de Li na rede, podemos atingir cerca de 3 % de deformação no eixo c e 1.2 % de deformação no eixo a . Os elementos Na e K, como possuem raios atômicos maiores, promoverão maiores deformações na rede em uma mesma composição. Assim, é possível acessar uma enorme gama de diferentes estados de deformação controlando o tipo e quantidade do dopante na rede hospedeira.

5 Da supercondutividade não-usual do sistema ZrTe₂ com intercalantes: estudos preliminares

5.1 Introdução

O ZrTe₂ é um dicalcogeneto de metal de transição de protótipo CdI₂ pouco explorado na literatura. Apesar do seu diagrama de fases ser bem conhecido desde 1996 (BOER; CORD-FUNKE, 1997) e os primeiros estudos teóricos datarem de 2004 (RESHAK; AULUCK, 2004), apenas nos últimos anos as propriedades eletrônicas do ZrTe₂ começaram a despertar um grande interesse, principalmente em consequência das diferentes manifestações que sua fase metálica pode assumir.

Os primeiros indícios da presença de fases topológicas nesse sistema remetem à observação de estados eletrônicos com dispersões lineares, como descritos pela equação de Dirac, próximas do nível de Fermi no ponto de alta simetria Γ , em monocamadas de ZrTe₂ depositadas em um substrato de InAs (111) (TSIPAS *et al.*, 2018). Em seguida, medidas de ARPES (*Angle Resolved Photoemission Spectroscopy*) em alta resolução descreveram a superfície de Fermi como sendo constituída por um *electron-pocket* localizado no ponto M e L e três bandas *hole-like* próximas do ponto Γ e A (KAR *et al.*, 2020), em divergência com estudos de primeiros princípios precedentes que sugeriam a presença de 3 bandas distintas no nível de Fermi (RESHAK; AULUCK, 2004). Nesse mesmo trabalho, a partir de cálculos DFT incluindo a presença do acoplamento spin-órbita, Kar *et al.* (2020) argumentaram a favor de uma inversão de bandas entre os estados Te-*p* e Zr-*d* no ponto Γ , apontando uma fase topológica não-trivial no sistema ZrTe₂. No entanto, algumas discrepâncias entre cálculo e experimento podem ser apontadas.

Em um estudo recente, Zhang *et al.* (2020) reportaram pela primeira vez uma transição supercondutora à 2 K em monocrystalis de alta qualidade de ZrTe₂. No entanto, a caracterização da fase supercondutora é feita de forma parcial, sem medidas de magnetização e calor específico. A primeira evidência da existência de supercondutividade no sistema ZrTe₂ foi observada através da intercalação de Cu no *gap* de van der Waals, induzindo uma $T_c = 9.7$ K (MACHADO *et al.*, 2017). Em seu trabalho, Machado *et al.* (2017) realizaram medidas de resistividade sob pressão, magnetização, transporte e coeficiente Hall no composto com composição Cu_{0.3}ZrTe_{1.2}. O conjunto de medidas apontam para um estado supercondutor multibanda com uma baixa densidade de carga, da ordem de 10¹⁹ cm⁻³. Os autores ainda argumentam no sentido de uma possível manifestação topológica, supostamente suportada por medidas de coeficiente Seebeck e efeito Hall. A densidade de carregadores de carga decresce linearmente com o

aumento da temperatura, de forma não convencional para um sistema metálico. Adicionalmente, a temperatura crítica mostrou-se robusta à aplicação de pressão, permanecendo inalterada em pelo menos até 1.3 GPa. De fato, cálculos DFT com uma camada completa de Cu revelaram a formação de um cone de Dirac no ponto de alta simetria L na zona de Brillouin sem a inclusão do acoplamento spin-órbita. Quando os efeitos da SOC são incluídos o cone sofre uma quebra de degenerescência, dando origem à um pseudo-*gap* contínuo ao longo de toda zona de Brillouin, separando as bandas de valência e condução, de maneira semelhante ao PbTaSe₂ (ALI *et al.*, 2014; CHANG *et al.*, 2016). Esse comportamento, portanto, suporta uma possível topologia não-trivial.

Além do sistema Cu_xZrTe₂, existem indícios experimentais de que um estado supercondutor em T_c = 5.4 K pode ser atingido através da intercalação de Cr em ZrTe₂, formando monocrystalis de composição Cr_{0.4}ZrTe₂ (ZHANG *et al.*, 2020). Medidas de ARPES revelaram uma drástica mudança na estrutura de bandas provocada pela adição de Cr na rede, sugerindo a inclusão de novos pacotes na superfície de Fermi e a formação de pôlarons (ZHANG *et al.*, 2020). Adicionalmente, resultados preliminares demonstram a possibilidade da existência de uma fase supercondutora com assinaturas que extrapolam o modelo BCS em cristais de Ni_xZrTe₂ (D'ANGELO *et al.*, 2014) e Ag_xZrTe₂ (SANTANA; RENOSTO; MACHADO, 2012).

Esses resultados demonstram que o processo de intercalação no sistema ZrTe₂ pode induzir uma série de fenômenos distintos, como supercondutividade, fases topológicas não-triviais e diferentes estados eletrônicos, como ondas de densidade de carga (CDW, do inglês *Charge Density Waves*). No entanto, os mecanismos físicos dos estados eletrônicos emergentes são poucos explorados, abrindo caminho para novas investigações teórico-computacionais.

Com base nas evidências experimentais, o presente capítulo tem como objetivo dar os primeiros passos em direção ao entendimento dos mecanismos físicos vigentes da supercondutividade presente no sistema ZrTe₂ com intercalantes do grupo dos metais de transição e o papel desses na estrutura eletrônica do material. Para isso, foram realizados cálculos de estrutura eletrônica dentro do escopo da DFT no esquema de Kohn-Sham para o ZrTe₂, Cu_xZrTe₂ (x = 0.25, 0.50, 0.75, 1.00) e MZrTe₂ (M=Ni, Pt, Co). Os resultados demonstram a influência de diferentes intercalantes no *gap* de van der Waals na estrutura eletrônica do ZrTe₂ e suportam a manifestação de diferentes fenomenologias no sistema, como fases supercondutoras, topológicas, CDW e ordenamentos magnéticos, dependendo da escolha e composição do intercalante. Ainda, algumas incoerências na literatura são discutidas, lançando luz sobre o estado eletrônico fundamental do sistema.

5.2 Métodos computacionais

Os cálculos de primeiros princípios de estrutura eletrônica foram realizados utilizando pseudopotenciais *ultrasoft* (CORSO, 2014), como implementado no código Quantum Espresso

(GIANNOZZI *et al.*, 2009; GIANNOZZI *et al.*, 2017). A Tabela 5 mostra os parâmetros convergidos para a energia de corte da função de onda (E_{cut}) e densidade de carga (E_ρ) e a malha de pontos-k para a integração numérica na zona de Brillouin. A metodologia de convergência e os critérios foram os mesmos utilizados para o cálculo do sistema NiTe₂, como descrito na Seção 4.2. Para o cálculo não auto-consistente, necessário para a determinação precisa da estrutura de bandas e superfície de Fermi, foi utilizado uma malha no espaço recíproco com o dobro do tamanho do parâmetro convergido.

Tabela 5 – Parâmetros numéricos convergidos para o cálculo auto-consistente do sistema ZrTe₂.

	V_{xc}	E_{cut} (Ry)	E_ρ (Ry)	pontos-k
ZrTe ₂	PBE	120	720	$16 \times 16 \times 8$
	PBE+SOC	260	1820	$16 \times 16 \times 8$
CuZrTe ₂	PBE	260	1560	$16 \times 16 \times 8$
	PBE+SOC	230	1380	$12 \times 12 \times 6$
Cu _x ZrTe ₂	PBE	180	1080	$6 \times 6 \times 12$
NiZrTe ₂	PBE	230	1380	$16 \times 16 \times 8$
	PBE+SOC	210	1260	$16 \times 16 \times 8$
PtZrTe ₂	PBE	260	1560	$16 \times 16 \times 8$
	PBE+SOC	260	1560	$16 \times 16 \times 8$
CoZrTe ₂	PBE	260	1560	$16 \times 16 \times 8$
	PBE+SOC	260	2600	$16 \times 16 \times 8$

Fonte: Autor

Todos os parâmetros de rede e os graus de liberdade das posições atômicas foram otimizados, variando o parâmetro de rede a entre pelo menos -5 % e +5 % dos valores experimentais, quando disponíveis, e a relação c/a entre pelo menos -3 % e +3 %. Posteriormente, a relação entre a energia total em função do volume foi ajustada segundo a equação de estado de Murnaghan (MURNAGHAN, 1944; TYUTEREV; VAST, 2006). Os parâmetros estruturais também foram otimizados utilizando um algoritmo dinâmico de relaxação iônica, onde o parâmetro de rede e as posições atômicas são relaxados mutuamente até o estado de equilíbrio (ARIAS; PAYNE; JOANNOPOULOS, 1992).

Como forma adicional de validar os resultados, foram realizados cálculos *all electron* baseados no método FP-LAPW+LO (*full-potential linear augmented plane waves + local orbitals*) (COTTENIER, 2002), como implementado no código wien2K (SCHWARZ; BLAHA; MADSEN, 2002), para os compostos ZrTe₂, CuZrTe₂ e NiZrTe₂, utilizando os parâmetros de rede experimentais. Neste método a célula unitária é dividida em duas regiões: uma região esférica centrada nos sítios atômicos de raio R_{MT} , onde os potenciais dos estados de caroço

são descritos como uma combinação linear de funções radiais e esféricos harmônicos; e uma região intersticial entre as esferas onde os potenciais dos elétrons livres são descritos através de uma base de ondas planas. O tamanho da base para a expansão das funções de onda foi escolhido adotando um valor de $R_{MT}K_{max} = 9.0$ (onde K_{max} é a energia de corte da função de onda), com o parâmetro $R_{MT} = 2.0$ fixado para todos os átomos. Foi utilizado uma malha com 4096 pontos-k, devidamente testada até que se fosse atingido uma precisão mínima de 10^{-5} Ry. Os funcionais PBE e LDA foram considerados, apresentando nenhuma mudança significativa na estrutura eletrônica com a escolha do funcional. Em todos os cálculos as posições atômicas foram relaxadas. O critério de convergência adotado para os cálculos de campo auto-consistente foi 10^{-5} Ry para a energia, 10^{-4} para a carga e 0.5 mRy/ua para a força.

As diferentes composições de Cu em ZrTe₂ foram obtidas adotando supercélulas de dimensão $2 \times 2 \times 1$ (OKHOTNIKOV; CHARPENTIER; CADARS, 2016). Como discutido na seção 4.6, os intercalantes entram na posição de Wyckoff 1b na rede trigonal de protótipo CdI₂, pertencentes ao grupo espacial $P\bar{3}m1$. Dessa forma, as diferentes configurações da supercélula para uma dada composição são equivalentes, conservado, para efeitos de aproximação, todas as simetria do sistema (desprezando, assim, os possíveis efeitos de desordem na rede). Essa é uma primeira aproximação para um sistema ordenado que, apesar da simplificação do problema, é capaz de fornecer *insights* importantes sobre a física do sistema. Assim, as propriedades estruturais e a densidade de estados foram obtidas para supercélulas de composição Cu_xZrTe₂ ($x = 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$). Os parâmetros estruturais foram otimizados relaxando os diferentes eixos da célula e as posições atômicas mutuamente por meio de um algoritmo de relaxação dinâmica (ARIAS; PAYNE; JOANNOPOULOS, 1992).

5.3 Estado fundamental do ZrTe₂

Assim como o NiTe₂, o ZrTe₂ cristaliza em uma estrutura trigonal de grupo espacial $P\bar{3}m1$ e grupo de ponto D_{3d}^3 . Em equilíbrio, os cálculos mostram que a condição de menor energia e força é alcançada com os parâmetros de rede $a = 3.977$ e $c = 7.070$. No estudo experimental mais recente, o ZrTe₂ possui $a = 3.945$ e $c = 6.624$. Isso representa um erro relativo absoluto de 0.8 % para o valor de a e 6.7 % para o parâmetro de rede c . Apesar de um valor relativamente baixo, os erros associados comumente encontrados em otimizações estruturais por cálculos ab initio em dicalcogenetas de metais de transição gira em torno de 3 % utilizando funcionais GGA (KUMAR; AHLUWALIA, 2012; RASMUSSEN; THYGESEN, 2015). Em ambas as metodologias adotadas para a otimização da célula unitária, variando os parâmetros estruturais para o ajuste da curva de acordo com a equação de estado de Murnaghan e através de um algoritmo dinâmico de relaxação, foram encontrados erros relativos da ordem de 6 a 7 % para o parâmetro de rede c . Ademais, não foram obtidos melhores resultados aumentando o critério de convergência para a energia e força ou os parâmetros de cálculo, como energia de

corte e pontos-k.

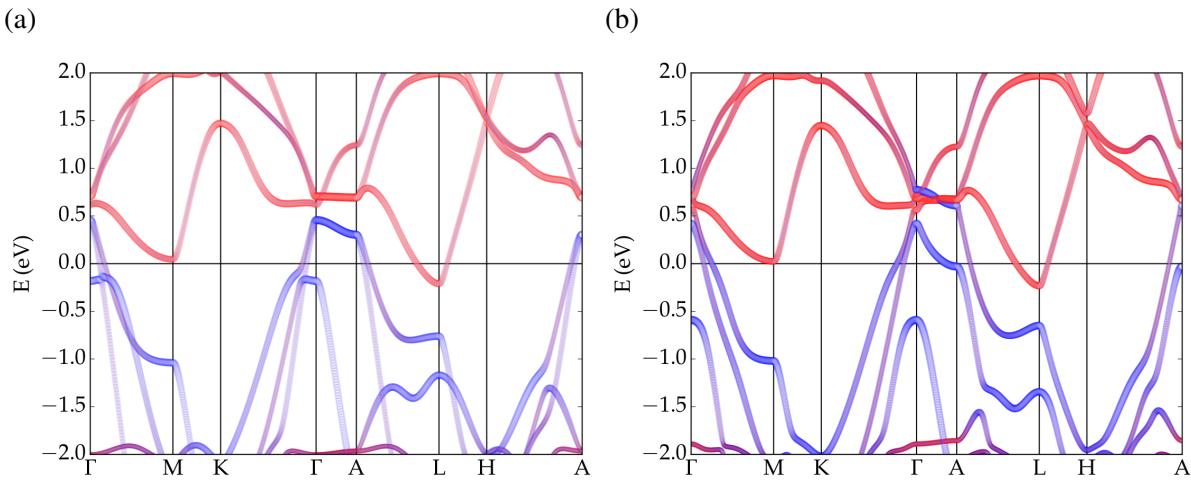
Essa pequena discrepância entre cálculos ab initio e as observações experimentais levantam questões sobre a melhor escolha do funcional de correlação e troca pro Hamiltoniano de muitos-corpos para a correta descrição das propriedades estruturais. Diferentes funcionais, incluindo funcionais híbridos e de van der Waals, e diferentes bases para a expansão dos orbitais de Kohn-Sham devem ser testados em trabalhos posteriores como forma de estabelecer o melhor critério de cálculo para esse sistema em específico. No entanto, não foram observadas mudanças significativas na descrição das propriedades eletrônicas para o ZrTe₂ dependendo da escolha dos parâmetros de rede otimizados ou experimentais. A estrutura de bandas, superfície de Fermi e densidade de estados permanecem essencialmente as mesmas incluindo a SOC: ocorrendo apenas um pequeno deslocamento da energia de Fermi, sem alterar a dispersão de energia das bandas eletrônicas. Adicionalmente, nenhuma mudança significativa foi constatada pela utilização da aproximação FP-LAPW para a expansão das funções de onda orbitais. Dessa forma, todos os resultados apresentados a seguir, fora quando explicitamente citado, representam os cálculos obtidos por meio dos parâmetros estruturais otimizados e pseudopotenciais *ultrasoft*, dentro da parametrização PBE.

As estruturas de bandas em torno do nível de Fermi, com a ausência e presença, respectivamente, dos efeitos do acoplamento spin-órbita, ao longo dos pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin do ZrTe₂, podem ser encontrados na Figura 16. Os estados eletrônicos encontram-se projetados de acordo com a contribuição dos orbitais Zr-3d (vermelho) e Te-5p (azul). O ZrTe₂ possui um estado semimetalico, marcado pela presença de 3 bandas distintas no nível de Fermi. Duas bandas *hole-like* (α_1 e α_2) cruzam o nível de Fermi em torno dos pontos Γ e A, e outra banda *electron-like* (β_1) pode ser encontrada em torno do ponto de alta simetria L. Podemos observar uma nítida predominância dos orbitais Zr-*d* nas bandas de condução e uma contribuição majoritária dos orbitais Te-*p* nas bandas de valência.

Em razão do forte acoplamento spin-órbita dos orbitais Te-*p*, a dispersão eletrônica é fortemente afetada pela SOC. É possível observar quebras de degenerescência ao longo de toda a extensão da primeira zona de Brillouin na vizinhança do nível de Fermi. Somente no caminho Γ -A os pontos de degenerescência, oriundos do cruzamento entre as bandas, duplamente degeneradas devido à simetria de inversão e reversão-temporal, permanecem protegidas por ação do grupo de ponto D_{3d} ao longo do eixo *z*, incluindo o grau de liberdade de spin. Assim, a simetria de rotação C₃ fornece as representações irreduzíveis necessárias para que ocorram os cruzamentos, de forma semelhante ao NiTe₂.

A Figura 17 apresenta os ramos da superfície de Fermi para o ZrTe₂ em equilíbrio. Os mapas de cor indicam o valor absoluto da velocidade de Fermi nas Figuras 17 (a)-(c), representada, por conveniência, como $\hbar|v_F|$; assim como a projeção dos orbitais Zr-3d (vermelho) e Te-5p (azul) sob as funções de onda eletrônicas. A superfície de Fermi é composta por múltiplos pacotes desconexos. Podemos observar dois *hole-pockets* quasi-cilíndricos (α_1 e α_2) que se

Figura 16 – Estrutura de bandas para o sistema ZrTe₂ (a) sem e (b) com a inclusão do acoplamento spin-órbita. Os estados eletrônicos estão projetados de acordo com a contribuição dos orbitais Zr-3d (vermelho) e Te-5p (azul) na formação da função de onda eletrônica.

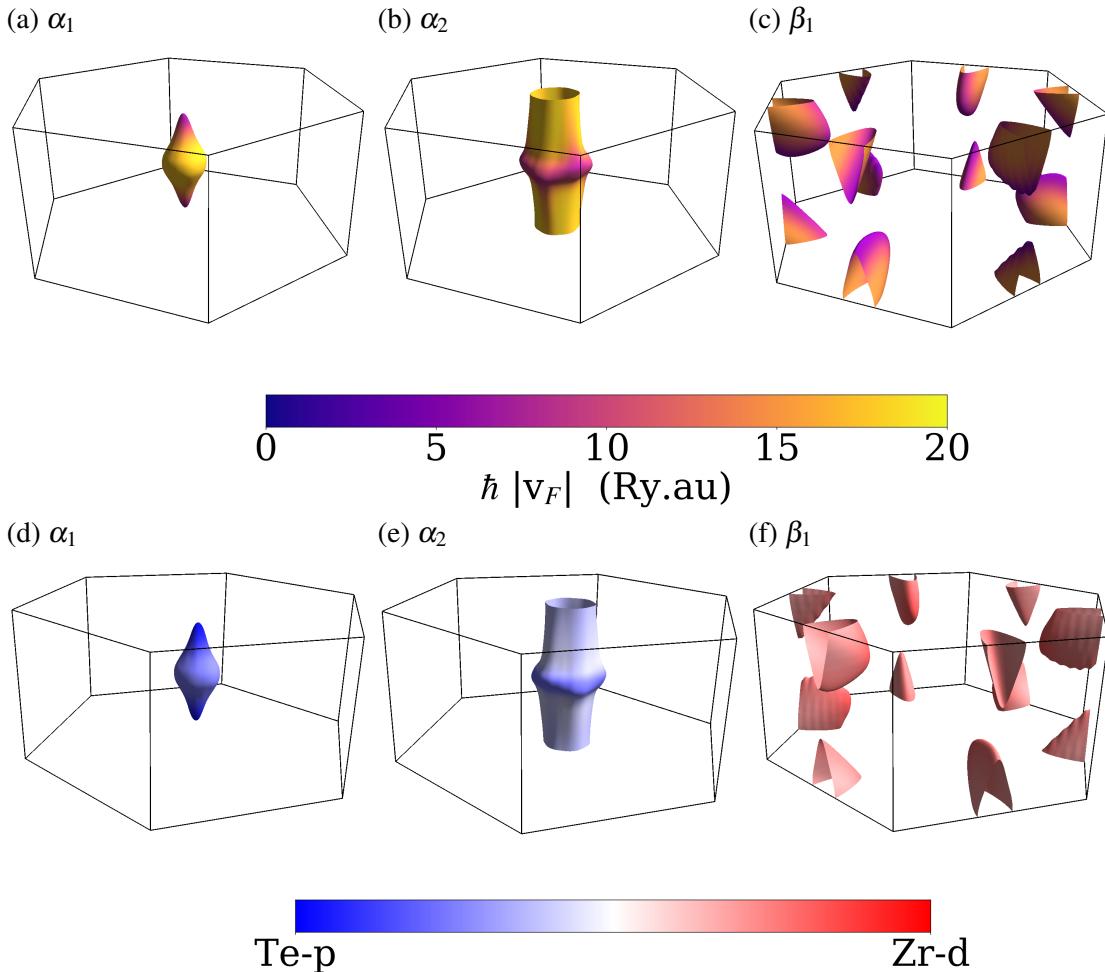


Fonte: Autor

desenvolvem ao longo do caminho Γ -A, com um caráter predominantemente advindo dos orbitais Te-5p. Os *electron-pockets* (β_1), provenientes dos orbitais Zr-3d, circundam o ponto de alta simetria L, contendo, portanto, uma simetria hexagonal. Os elétrons possuirão uma maior velocidade efetiva no ramo α_1 ao redor do centro da zona de Brillouin e ao longo do caminho Γ -A no ramo α_2 .

Realizando uma busca pela literatura, podemos encontrar diversas divergências sobre o estado fundamental eletrônico do ZrTe₂. A primeira investigação teórica ab initio foi realizada por Reshak e Auluck (2004). Em seu trabalho, Reshak e Auluck (2004) realizaram cálculos DFT *all electron* usando uma base FP-LAPW incluindo orbitais locais para os estados de semicaroço, baseados no potencial LDA para o funcional de correlação e troca e sem a inclusão do acoplamento spin-órbita. O cálculo mostra 3 bandas *hole-like* (α_1 , α_2 e α_3) cruzando o nível de Fermi em torno do ponto Γ , com uma forte hibridização no nível de Fermi entre os orbitais Zr-d e Te-p. No entanto, o caminho escolhido pelos autores ao longo da primeira zona de Brillouin, de forma arbitrária, não passa pelo ponto de alta simetria L, conduzindo-os, então, a uma interpretação equivocada do sistema: excluindo a existência de uma banda *electron-like* na direção A-L-H. A presença de uma banda extra α_3 encontrada em torno do ponto Γ , em comparação com os cálculos apresentados nesta dissertação, pode ser atribuída a utilização dos parâmetros de rede experimentais para o ZrTe₂ e, principalmente, a ausência dos efeitos do acoplamento spin-órbita. De fato, foram realizados cálculos FP-LAPW+LO com os parâmetros experimentais fixos, como mostrado na Figura 18. Na ausência dos efeitos spin-órbita, a banda α_3 emerge no nível de Fermi em torno de Γ , como reportado em Reshak e Auluck (2004). No entanto, com a inclusão da SOC a banda α_3 sofre um deslocamento de aproximadamente -0.3 eV, despopulando a superfície de Fermi. Com a inclusão dos efeitos spin-órbita, os cálculos FP+LAPW com os

Figura 17 – Superfície de Fermi do ZrTe₂ projetada sob (a)-(c) a velocidade de Fermi e (d)-(f) o caráter orbital Zr-3d (vermelho) e Te-5p (azul).

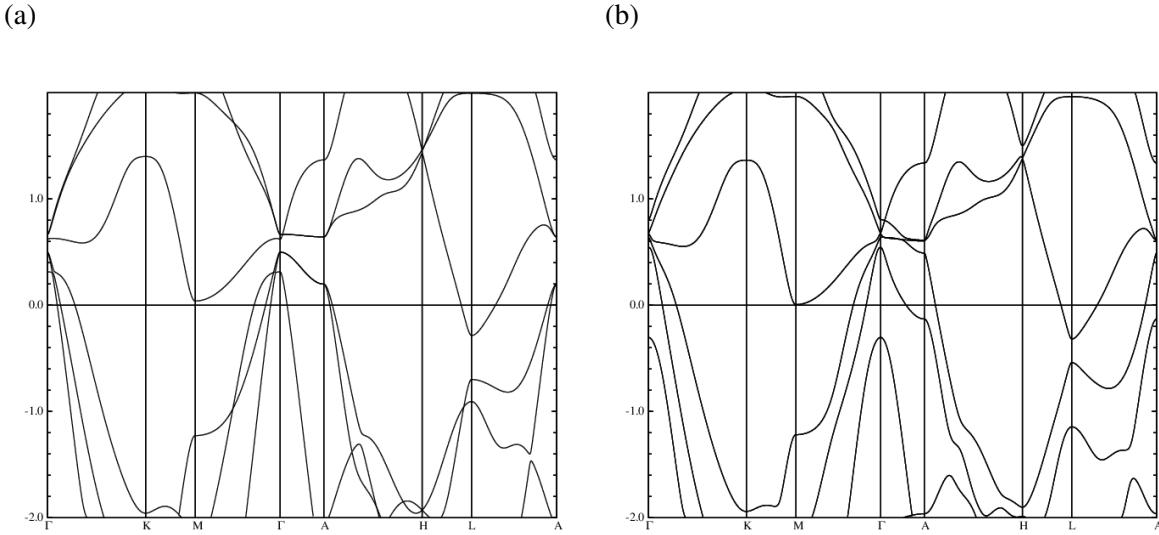


Fonte: Autor

parâmetros de rede experimentais e os cálculos utilizando pseudopotenciais, ondas planas e os parâmetros estruturais otimizados convergem entre si, descrevendo essencialmente a mesma estrutura eletrônica.

O estudo mais recente de primeiros princípios acerca do ZrTe₂ comprehende a investigação teórico-experimental realizada por Kar *et al.* (2020). Em seu estudo, Kar *et al.* (2020) realizaram medidas de ARPES e cálculos DFT baseados no método PAW, como implementado no pacote de simulações ab initio Vienna (VASP) (HAFNER, 2008). Os cálculos PAW, utilizando parâmetros de rede próximos aos experimentais, descrevem 3 bandas *hole-like* em torno de Γ na ausência da SOC. Incluindo os efeitos spin-órbita, o topo da banda α_3 move-se para níveis de energia abaixo de E_F , em concordância com as estruturas reportadas na Figura 18. Notoriamente, os cálculos mostrados na Figura 16 e 17 são capazes de reproduzir com bastante precisão as dispersões eletrônicas observadas pelas medidas de ARPES, mesmo de forma quantitativa. Os cálculos realizados por Kar *et al.* (2020) coincidem apenas qualitativamente na direção fora do plano

Figura 18 – Estrutura de bandas para o sistema ZrTe₂ (a) sem e (b) com a inclusão do acoplamento spin-órbita utilizando uma base FP+LAPW. Os estados eletrônicos estão projetados de acordo com a contribuição dos orbitais Zr-3d (vermelho) e Te-5p (azul).



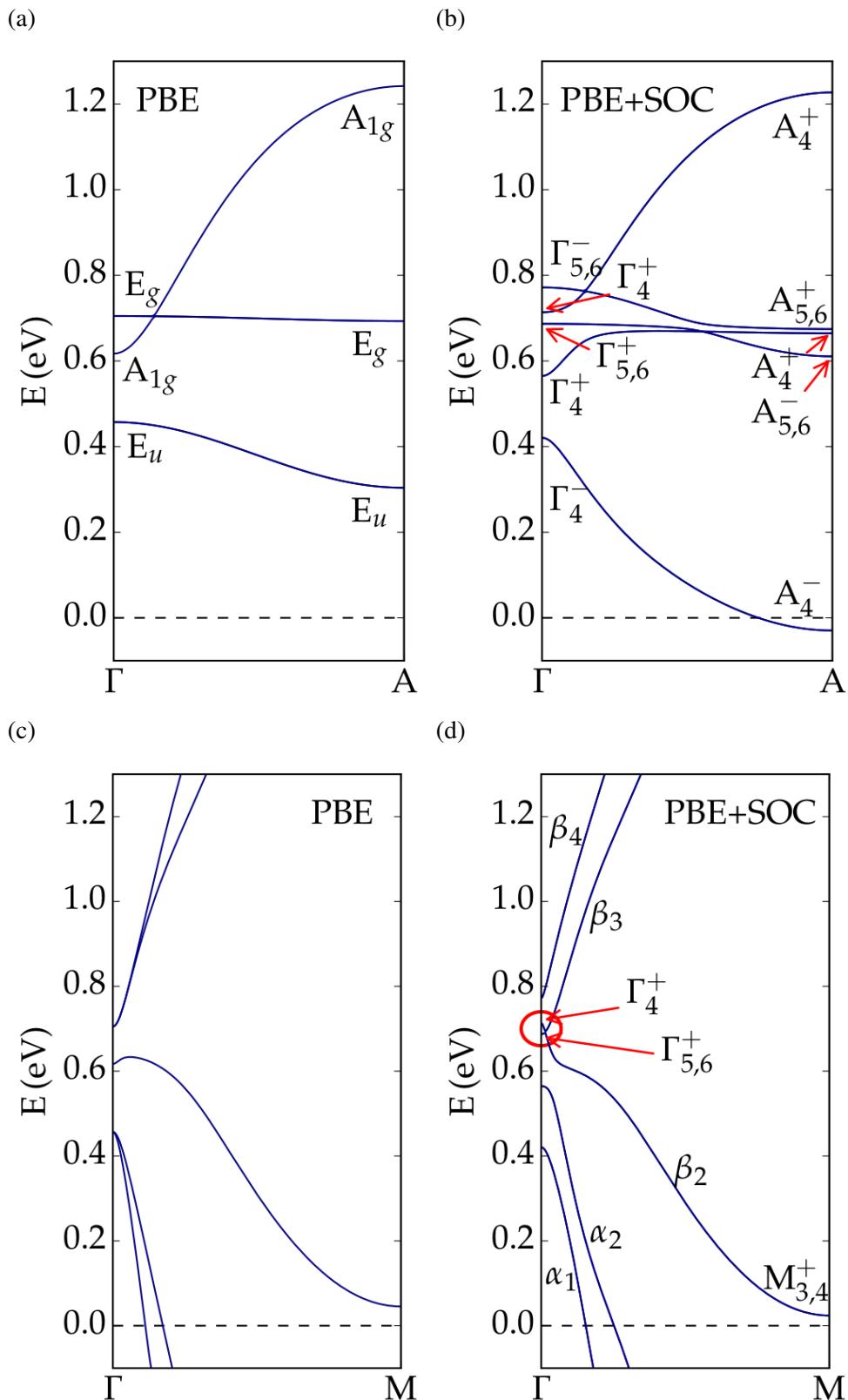
Fonte: Autor

(k_z) em comparação com os dados de dispersão eletrônica obtidos via ARPES, sendo necessário deslocar o nível de Fermi na ordem de 0.3 eV em direção à região de menor energia de ligação para coincidir os dados teóricos com os experimentais.

Adicionalmente, os cálculos DFT realizados por Kar *et al.* (2020) mostram uma suposta inversão de bandas entre os estados Zr- d_{z^2} e Te- p_y no centro da zona de Brillouin, de forma que os orbitais Te- p_y se movem para a banda de condução no ponto Γ , enquanto os estados com simetria d_{z^2} derivados do Zr movem-se para a banda de valência, gerando um *gap* de 10 meV entre os estados. Esse resultado suporta uma topologia não-trivial, classificando o ZrTe₂ como um possível semimetal topológico; abrigando em sua superfície, consequentemente, estados com polarização de spin.

Para investigar o mecanismo de inversão de bandas e possíveis efeitos topológicos no sistema, realizamos uma análise das representações irreduzíveis e do efeito do acoplamento spin-órbita ao longo das direções Γ -A e Γ -M do ZrTe₂. Os resultados podem ser conferidos na Figura 19. A Figura 19 (a) e (b) contém a dispersão eletrônica ao longo do caminho de alta simetria Γ -A sem e com os efeitos da SOC, respectivamente. Com a ausência do acoplamento spin-órbita, as bandas com representações E_u e E_g são degeneradas. Nota-se uma dispersão praticamente nula no estado E_g ao longo de toda a direção Γ -A, fora do plano. Podemos observar um cruzamento entre as bandas E_g e A_{1g} , ocorrendo em aproximadamente 0.7 eV acima do nível de Fermi. Incluindo os efeitos da SOC, há uma quebra de degenerescência nas bandas E_u e E_g , provocando uma mudança abrupta na estrutura eletrônica. A representação irreduzível E_u dará origem às bandas com os estados de simetria R_4^\pm , enquanto que a banda E_g irá resultar nos

Figura 19 – Estrutura de bandas nas direções (a)-(b) Γ -A e (c)-(d) Γ -M do $ZrTe_2$.



Fonte: Autor

estados eletrônicos de baixa dispersividade com representações $R_{5,6}^{\pm}$. Como resultado, teremos a formação de dois cones de Dirac entre 0.6 eV e 0.8 eV derivados dos cruzamentos entre as representações $R_{5,6}$ e R_4 , (protegidos pela simetria de rotação C_3), com parâmetros de inclinação extremamente acentuados. Em paralelo, há uma inversão de paridades $\Gamma_{56}^- \rightarrow A_{5,6}^+$ e $\Gamma_{56}^+ \rightarrow A_{5,6}^-$ com a quebra de degenerescência da banda E_g provocada pelas SOC, promovendo, em princípio, a abertura de um *gap* topologicamente não-trivial.

Na direção Γ -M temos duas bandas *hole-like* (α_1 e α_2) cruzando o nível de Fermi. Logo acima, em 0.6 eV no ponto Γ , podemos observar uma banda (β_2) que se dispersa ao longo do caminho entre Γ e M, com uma concavidade voltada para cima próximo do centro da zona de Brillouin e para baixo próxima de M. Ainda em Γ , próximo de 0.7 eV acima do nível de Fermi, temos duas bandas (β_3 e β_4) com concavidades para baixo, possuindo uma grande dispersão energia-momento. Ao ligarmos o acoplamento spin-órbita, aumentamos o *gap* entre as bandas $\alpha_1-\alpha_2$ e $\beta_3-\beta_4$, ocasionando uma mudança abrupta na concavidade das bandas β_2 e β_3 . Como resultado, próximo de Γ , em 0.7 eV, teremos a formação de uma dispersão energia-momento sugestiva de uma inversão de caráter eletrônico, como comumente encontrado em isolantes topológicos 3D. As bandas, neste ponto, são separadas por 10 meV, conforme descrito por Kar *et al.* (2020). No entanto, é difícil afirmar a presença de uma inversão orbital em razão da hibridização já existente entre os orbitais Te-*p* e Zr-*d* com a ausência da interação spin-órbita. Com a inclusão do acoplamento spin-órbita, perdemos a informação do número quântico m_l e as funções de onda só podem ser projetadas em função dos autoestados do momento angular total, de acordo com o número quântico l . Da mesma forma, uma inversão de paridade não é possível neste caso, uma vez que as bandas em questão não possuem paridades opostas no ponto de alta simetria Γ . Logo, em sentido contrário da afirmação realizada por Kar *et al.* (2020), podemos afirmar que é extremamente improvável que um possível ordenamento topológico no ZrTe₂ surja a partir do mecanismo de inversão de bandas ao longo do caminho Γ -M. O ordenamento topológico, caso confirmado, é derivado de uma inversão de paridades pela quebra de degenerescência provocada pelo acoplamento spin-órbita ao longo do caminho Γ -A e a formação de cones de Dirac do tipo-II, acima do nível de Fermi.

Devido as características discutidas, as possíveis assinaturas topológicas emergentes do ZrTe₂ (como texturas de spins e estados de superfície com dispersões lineares), serão discretas: os cones de Dirac ao longo do caminho Γ -A terão pouca influência sobre as propriedades eletrônicas e de transporte e os estados de superfície possuirão energias de ligação de difícil acesso experimental. Por outro lado, em função dessas mesmas características, o ZrTe₂ pode se beneficiar do processo de intercalação com elementos de metais alcalinos e *strain-engineering*, manipulando os estados eletrônicos de tal forma que se tornem acessíveis e observáveis experimentalmente.

Notavelmente, o ZrTe₂ possui uma estrutura eletrônica praticamente idêntica ao TiSe₂ (ZUNGER; FREEMAN, 1978; FANG; GROOT; HAAS, 1997; BIANCO; CALANDRA; MAURI, 2015). O TiSe₂ é composto por *hole-pockets* Se-4*p* em Γ e *electron-pockets* Ti-3*d* situados no

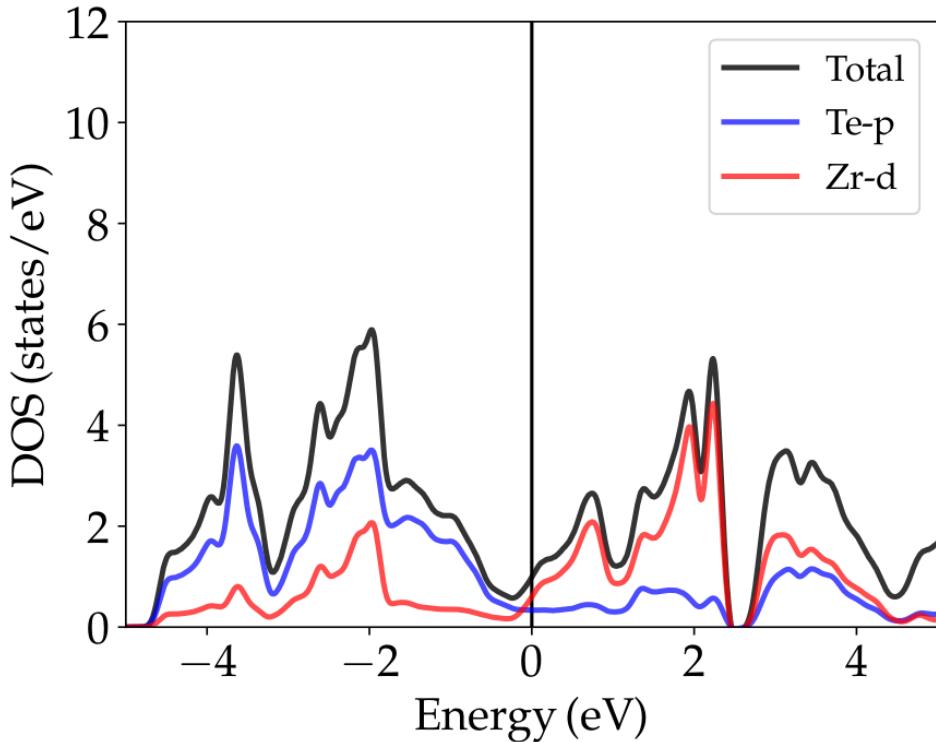
ponto de alta simetria L. Esse composto é amplamente estudado, sendo o sistema de estado sólido protótipo para o estudo da relação entre materiais de baixa dimensionalidade, transições de fase CDW (*charge density waves*) e supercondutividade (MOROSAN *et al.*, 2006; KUSMARTSEVA *et al.*, 2009; MOROSAN *et al.*, 2010; ROHWER *et al.*, 2011; MÖHR-VOROBEEVA *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2016; KITOU *et al.*, 2019). Em $T_c = 202$ K é possível observar uma anomalia na resistividade elétrica do TiSe₂, caracterizando a transição do estado fundamental do sistema para uma fase CDW (SALVO; MONCTON; WASZCZAK, 1976). No entanto, o mecanismo físico da formação de ondas de densidade de carga na rede permanece controverso. Diversos estudos, teóricos e experimentais, debatem entre uma condensação excitônica (interação elétron-buraco) (PILLO *et al.*, 2000; CERCELLIER *et al.*, 2007) e o efeito Jahn-Teller (interação elétron-fônon) (ROSSNAGEL; KIPP; SKIBOWSKI, 2002) como os mecanismos vigentes para a modulação periódica na rede.

Em virtude da semelhança apresentada entre a estrutura eletrônica do ZrTe₂ e TiSe₂, o sistema ZrTe₂ é passível de abrigar uma fase eletrônica CDW por meio de um transição excitônica. A estrutura eletrônica abriga a formação de buracos na banda de valência (ponto Γ), derivados dos orbitais Te-5p, e elétrons na banda de condução (ponto L), derivados dos orbitais Zr-3d. Dependendo da densidade de estados no nível de Fermi, a interação Coloumbiana elétron-buraco pode dar origem a estados ligados elétron-buraco. Essa quasipartícula bosônica emergente é conhecida como exciton. Se a energia de ligação do par elétron-buraco (exciton) for maior que a diferença de energia entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução, o sistema se torna instável energeticamente, sofrendo uma transição para um condensado excitônico com coerência de fase, com uma periodicidade definida pelo vetor de onda que conecta os estados de valência e condução (CERCELLIER *et al.*, 2007). Essa fase incomensurável em relação à periodicidade da rede provoca as distorções estruturais e o modulamento de carga característicos de uma fase CDW.

A presença de uma fase CDW no sistema ZrTe₂ nunca foi investigada sistematicamente. Existem poucas medidas de resistividade em monocristais de alta qualidade de composição ZrTe₂. A medida mais recente comprehende um intervalo de apenas 2 a 150 K (ZHANG *et al.*, 2020). Portanto, os cálculos, aqui apresentados, suportam a emergência de uma fase CDW no sistema ZrTe₂, ainda inexplorada. A condensação excitônica será favorecida para o caso em que a concentração de elétrons e buracos possua a mesma ordem de grandeza, com uma baixa densidade de estados no nível de Fermi. Portanto, caso não seja observada uma fase CDW em monocristais de ZrTe₂, essa fase pode ser obtida engenheirando a estrutura eletrônica do material através da dopagem química ou diferentes estados de tensão-deformação.

Como discutido previamente, há pouco Zhang *et al.* (2020) reportaram uma transição supercondutora em 2 K em monocristais de alta qualidade de ZrTe₂. Para discutir a possibilidade da formação de um estado supercondutor, a densidade de estados projetada para o sistema ZrTe₂ pode ser vista na Figura 20. A densidade de estados total no nível de Fermi é 0.985 estados/eV.

Figura 20 – Densidade de estados projetada sob os orbitais Zr-3d e Te-5p do composto ZrTe₂.



Fonte: Autor

Desses, 62 % são advindos dos orbitais Zr-3d e 34 % representam os estados Te-5p. O valor da DOS em E_F é compatível com uma temperatura crítica em torno de 2 K, considerando um acoplamento elétron-fônon moderado, típicos em dicalcogenetos de metais de transição e supercondutores intermetálicos elétron-fônon (HEIL *et al.*, 2017; FERREIRA *et al.*, 2018b). Apesar da existência de elétrons na superfície de Fermi provenientes de ramos desconexos, com caracteres eletrônicos bastante distintos, favorecerem simetrias multibanda com parâmetros de ordem convencionais e não-convencionais (BHATTACHARYYA *et al.*, 2020), a manifestação de efeitos multibanda é improvável devido a observação de uma temperatura crítica de transição baixa. Um pareamento multibanda nessas circunstâncias demandaria condições de espalhamento intrabandas excepcionais (SUBEDI *et al.*, 2008), o que não é provável devido a fermiologia bastante dissemelhante entre os *hole-pockets* e *electron-pockets*.

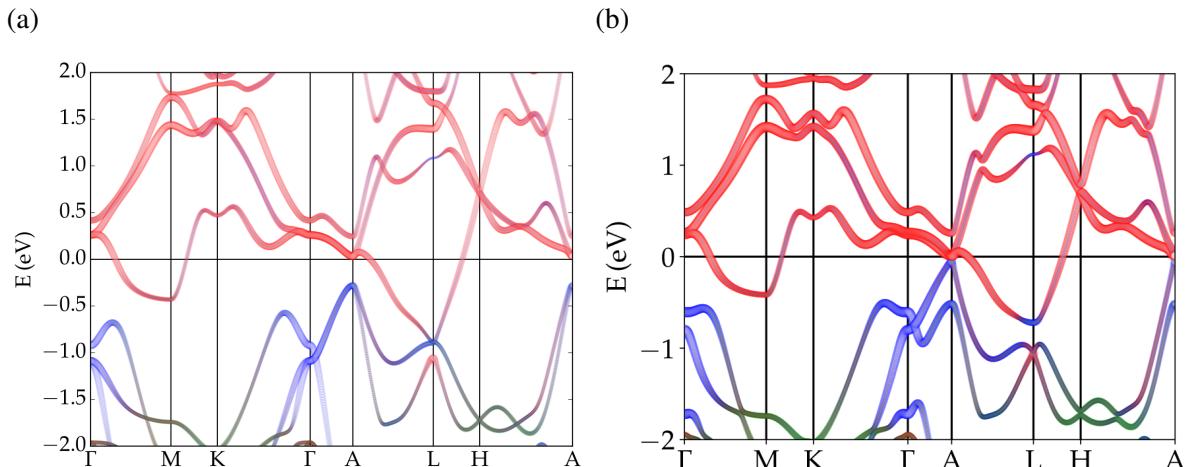
Adicionalmente, dado o caráter eletrônico característico dos *electron-pockets* e *hole-pockets* para o ZrTe₂, o sistema possui uma pequena diferença entre a concentração de elétrons e buracos na superfície de Fermi, predominando o caráter eletrônico dos estados Zr-d. No entanto, é possível igualar a concentração dos diferentes portadores de carga movendo a superfície de Fermi alguns poucos eV em direção aos estados de menor energia em relação ao nível de Fermi (aproximadamente -0.1 eV). Assim, como discutido, o sistema ZrTe₂ pode apresentar uma competição entre diferentes estados eletrônicos com coerência de fase, como supercondutividade

e ondas de densidade de carga. De acordo com a estrutura eletrônica, a diminuição da densidade de estados pode favorecer o prevalecimento da fase CDW em relação à fase supercondutora, dando origem a uma nova gama de fenomenologias.

5.4 Cu_xZrTe₂: efeitos da dopagem química

O efeito da intercalação de uma camada completa de Cu na região do *gap* de van der Waals na estrutura eletrônica do ZrTe₂ pode ser conferida na Figura 21, apresentando a dispersão dos estados eletrônicos com a ausência e presença do acoplamento spin-órbita. O CuZrTe₂ possui uma fase semimetalica, tendo uma única banda *electron-like* cruzando o nível de Fermi. A projeção da função de onda sob o momento angular orbital indica que os elétrons das bandas de condução, incluindo a banda que compõe a superfície de Fermi, possuem um caráter majoritariamente derivado dos orbitais Zr-*d*. Entre -2 eV e 0 eV podemos observar uma forte contribuição dos orbitais Te-*p* no caráter das bandas de valência, de maneira análoga ao sistema ZrTe₂ sem a presença de dopantes. Contudo, próximo de -2 eV, os orbitais Te-*p* sofrem uma forte hibridização com os orbitais *d* do Cu, onde começam a exercer um papel importante na dispersão dos estados eletrônicos.

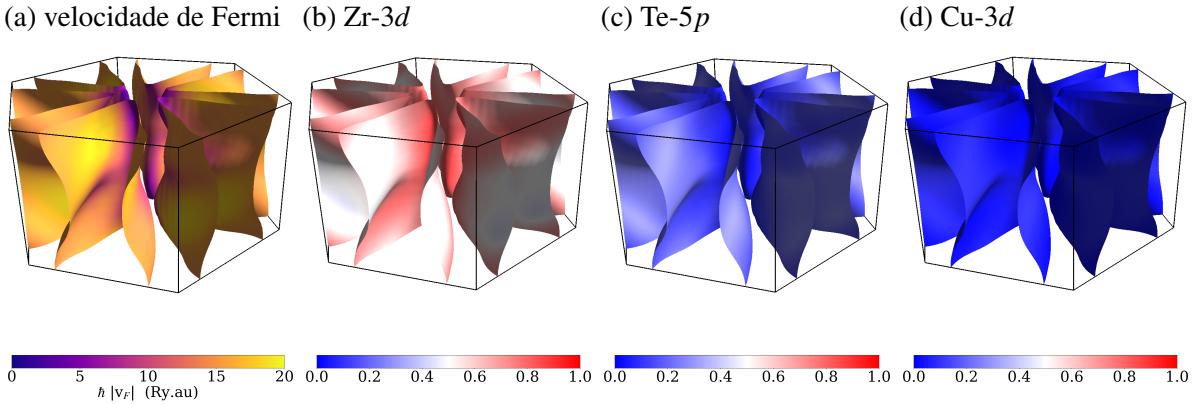
Figura 21 – Estrutura de bandas para o sistema CuZrTe₂ (a) sem e (b) com a inclusão do acoplamento spin-órbita. Os estados eletrônicos estão projetados de acordo com a contribuição dos orbitais Zr-3*d* (vermelho), Te-5*p* (azul) e Cu-3*d* (verde) na formação da função de onda eletrônica.



Fonte: Autor

A superfície de Fermi do CuZrTe₂, composta por um único ramo, é mostrada na Figura 22, projetada sob a velocidade de Fermi e o momento angular orbital do Zr-3*d*, Te-5*p* e Cu-3*d*. A superfície é composta por folhas disconexas do tipo *electron-pockets* com simetria hexagonal, centradas no ponto de alta simetria M e L na primeira zona de Brillouin. Os elétrons possuirão uma velocidade efetiva maior nas fronteira da zona de Brillouin. Apesar do Cu enfraquecer as interações de van der Waals entre as camadas de Te, com a adição de Cu a superfície de

Figura 22 – Superfície de Fermi do CuZrTe₂ projetada sob (a) a velocidade de Fermi e o caráter dos estados eletrônicos de acordo com os orbitais (b) Zr-3d, (c) Te-5p e (d) Cu-3d.



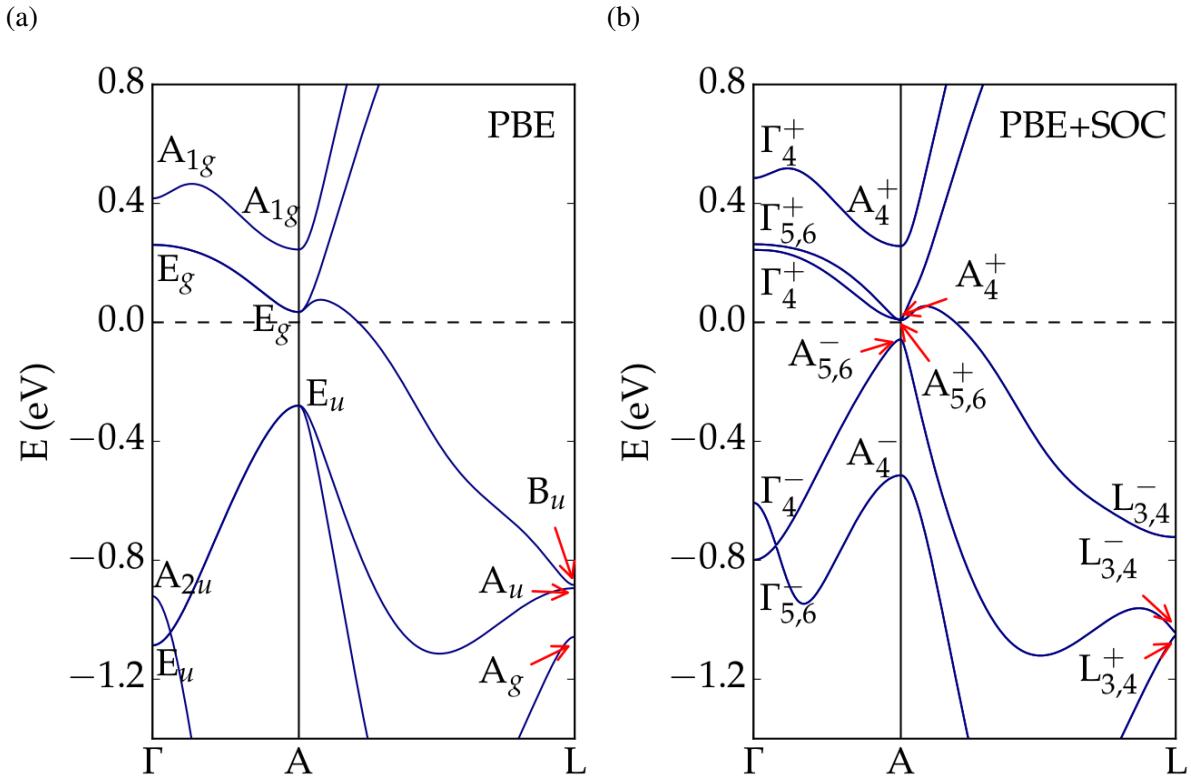
Fonte: Autor

Fermi assume um caráter quasi-bidimensional maior, com uma baixa dispersão eletrônica ao longo do eixo z . Como efeito da baixa dispersão na direção fora do plano, as folhas possuem uma área extensa, favorecendo efeitos de correlação eletrônica e um forte acoplamento spin-órbita (BHATTACHARYYA *et al.*, 2019). As Figuras 22 (b)-(d) demonstram que os estados Zr- d dominam a superfície de Fermi, apresentando uma leve hibridização com os orbitais Te- p em torno do ponto L. A contribuição dos orbitais provenientes do dopante é desprezível. A distribuição homogênea do caráter eletrônico favorece um pareamento supercondutor isotrópico, caso o sistema atinja o estado condensado (SUBEDI; ORTENZI; BOERI, 2013).

Como apresentado na Seção 5.1, Machado *et al.* (2017) realizaram cálculos de primeiros princípios baseados no método FP-LAPW+lo para o CuZrTe₂, tratando os efeitos de troca e correlação de acordo com a parametrização PBE. Os cálculos apontam para a formação de um cone de Dirac no ponto de alta simetria L. O acoplamento spin-órbita abre um *gap* no ponto de degenerescência, onde as bandas se cruzam, formando um pseudo-*gap* contínuo na zona de Brillouin, separando as bandas de valência e condução. Dessa forma, o *gap* seria topologicamente não-trivial, abrindo caminho para uma supercondutividade topológica.

Os nossos cálculos para o sistema CuZrTe₂ (Figura 21) mostram essencialmente a dispersão eletrônica descrita por Machado *et al.* (2017). Podemos observar relações de dispersão lineares características de cones de Dirac no ponto L e nas direções Γ -A e L-H-A, abaixo do nível de Fermi — dada a presença da simetria de inversão e reversão-temporal. Quando o acoplamento spin-órbita é incluído no sistema um *gap* é aberto nas estruturas do tipo cone de Dirac; exceto na direção Γ -A, na qual possui a proteção da simetria de rotação C₃. De fato, um pseudo-*gap* separando as bandas de condução e valência do estado semimetalico é estabelecido, de forma semelhante a outros sistemas que possuem a coexistência de fases supercondutoras e topologias não-triviais (ALI *et al.*, 2014; CHANG *et al.*, 2016). Adicionalmente, pela projeção do momento orbital sob os estados eletrônicos nas estruturas que apresentam uma relação de

Figura 23 – Análise das representações irreduutíveis e paridade das funções de onda para o sistema CuZrTe₂ (a) sem e (b) com os efeitos da SOC ao longo do caminho Γ –A–L.



Fonte: Autor

dispersão linear, podemos observar uma assinatura característica de uma inversão de bandas no ponto de alta simetria L, havendo uma aparente troca de caráter eletrônico entre os estados Te-*p* e Zr-*d*: reforçando a ideia de um *gap* topologicamente não-trivial.

Para analisar de forma mais robusta a estrutura de bandas e uma possível fase topológica no sistema, a Figura 23 apresenta uma análise das representações irreduutíveis e paridade das funções de onda sem e com a inclusão da interação spin-órbita ao longo do caminho Γ –A–L. Na ausência da SOC, temos a formação de um cone de Dirac ao longo do caminho Γ –A. Nota-se, também, que os estados E_u e E_g são degenerados no ponto de alta simetria. Contudo, no ponto L da zona de Brillouin não há, de fato, a formação de um cone com *gap* zero, e sim um *gap* de alguns poucos meV entre os estados com representações irreduutíveis B_u e A_u , nos quais apresentam relações de dispersão quasi-lineares.

Com o efeito do acoplamento spin-órbita as representações B_u , A_u e A_g dão origem aos estados com simetria $L_{3,4}^\pm$. A SOC aumenta o *gap* entre os estados B_u ($L_{3,4}^-$) e A_u ($L_{3,4}^-$), trazendo o estado A_u ($L_{3,4}^-$) próximo de A_g ($L_{3,4}^+$), formando um *gap* entre as bandas de alguns poucos meV. Nesse ponto, então, ocorre uma nítida inversão de paridade entre as funções de onda com representações irreduutíveis $L_{3,2}$, como pode ser conferido pelas trocas de paridade $A_4^+ \rightarrow L_{3,4}^-$ e $A_4^- \rightarrow L_{3,4}^+$. Essa troca de paridades é uma evidência do processo de inversão de bandas regido

pelos orbitais Te-*p* e Zr-*d*, como suportado pela projeção do momento angular total por átomo na estrutura de bandas (Figura 21 (b)). Adicionalmente, há um discreto cruzamento logo acima do nível de Fermi próximo do ponto de alta simetria A, ao longo da direção Γ -A, entre as bandas R_4^+ e $R_{5,6}^+$.

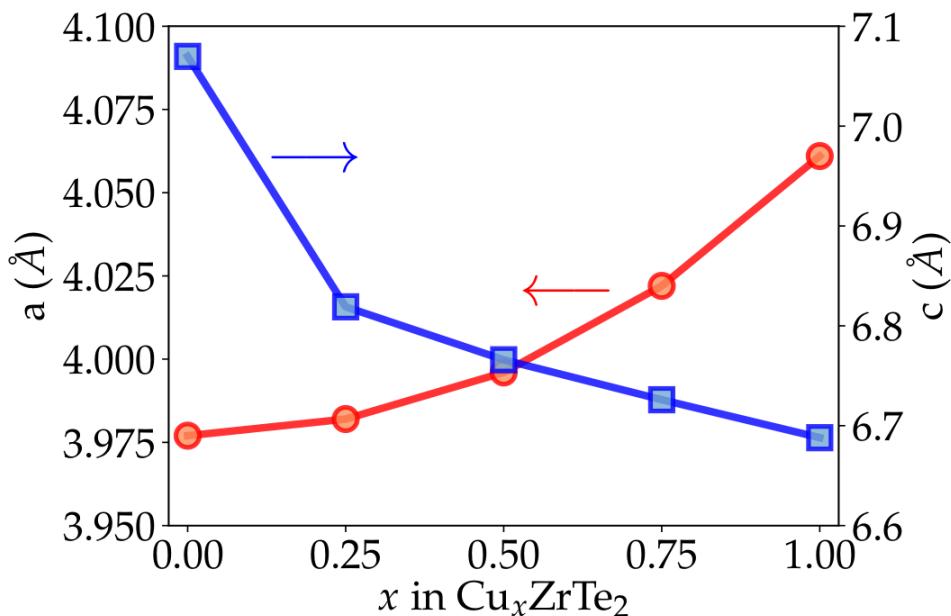
Portanto, nossos cálculos suportam uma topologia não-trivial no sistema CuZrTe₂. Nesse sistema há uma provável inversão de bandas no ponto de alta simetria L na primeira zona de Brillouin, em torno de -0.9 eV, e a formação de um cone de Dirac protegido pela simetria C₃ na direção Γ -A em torno de -0.75 eV, caracterizando o sistema como um semimetal topológico. Assim, é esperado a formação de estados de superfície sem *gap*, topologicamente protegidos. Logo, o sistema ZrTe₂, com ou sem dopante, pode apresentar diferentes fases eletrônicas com topologias não-triviais. A adição de Cu na rede tende a retirar as bandas *hole-like* derivadas dos orbitais *p* do Te que compõe a superfície de Fermi ao longo das direções Γ -M, Γ -A e H-A, mudando drasticamente a dispersão dos estados de valência. Em consequência do deslocamento das bandas Te-*p*, a distorção provocada pelo Cu irá forçar um cruzamento entre elas, dando origem ao cone de Dirac observado na estrutura do CuZrTe₂. A hibridização com os orbitais Cu-*d*, no entanto, irão ocorrer mais abaixo do nível de Fermi, em torno de -2 eV.

Com o objetivo de entender os efeitos do Cu na rede do ZrTe₂, e, adicionalmente, demonstrar a representatividade da situação limite (com uma camada completa na região do *gap* de van der Waals) na descrição física do sistema Cu_xZrTe₂, foi realizado o cálculo das propriedades estruturais e eletrônicas em função da composição.

A Figura 24 contém a variação dos parâmetros de rede *a* e *c* em função da composição. Podemos ver uma clara tendência da deformação estrutural em função da adição de Cu na rede. O parâmetro de rede *a* irá aumentar a medida em que aumentamos o conteúdo de Cu e, em sentido contrário, o parâmetro de rede *c* apresentará uma diminuição em função de *x*. Apesar de contra-intuitivo, essa diminuição no eixo *z* pode ser atribuída a uma forte hibridização dos estados derivados do Cu com os orbitais Te-*p*. Em equilíbrio, a distância ao longo do eixo *z* entre as camadas de Te na célula unitária do ZrTe₂ é 3.47, enquanto que o diâmetro atômico médio do átomo de Cu gira em torno de 2.76. O NiTe₂, por exemplo, possui uma distância no eixo *z* entre as camadas de Te de 2.74, sendo que o diâmetro atômico médio do Li é 2.90. Portanto, o Li tende a alongar o parâmetro de rede *c* do NiTe₂, como mostrado na Figura 15, em razão do diâmetro atômico ser maior que a distância entre as camadas de Te nesse eixo; por outro lado, os efeitos de hibridização do Cu no ZrTe₂ aproximam as camadas de Te, uma vez que o diâmetro do átomo de Cu é menor que o tamanho do *gap* de van der Waals. Essa tendência de encurtamento do eixo *z* provocada pela inserção do elemento Cu dentro da estrutura já foi constatado experimentalmente em sistemas de protótipo CdI₂, como IrTe₂ e PdTe₂ (KAMITANI *et al.*, 2013; RYU, 2015).

A mudança no parâmetro de rede *a* para *x* = 0.25 em relação à estrutura livre de intercalantes é de apenas 0.13 %. A mudança é mais significativa no eixo *z*, atingindo um percentual

Figura 24 – Parâmetros de rede a e c em função da composição x para o Cu_xZrTe_2 .

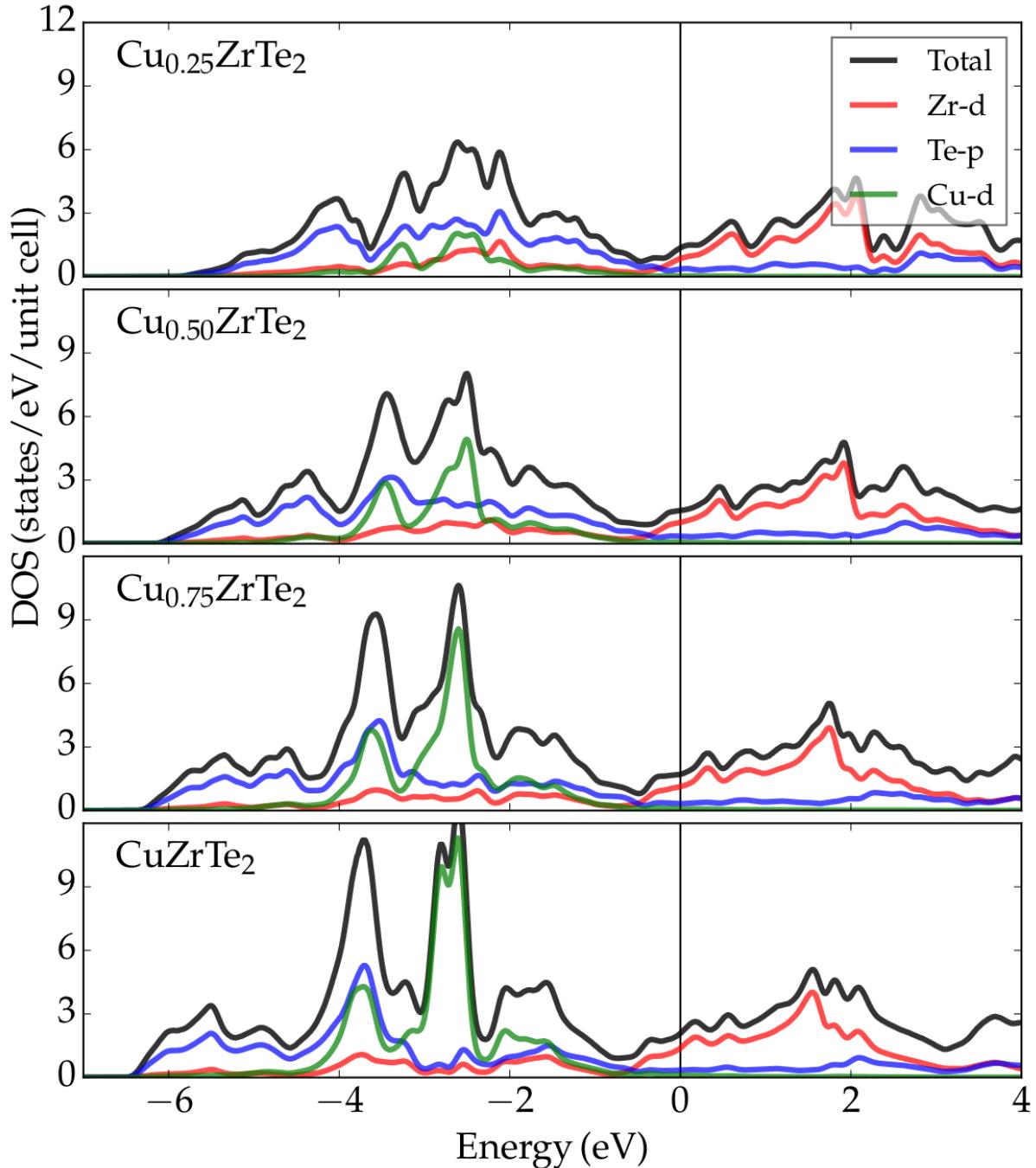


Fonte: Autor

de 3.5 % nessa composição. Portanto, a intercalação de Cu no sistema ZrTe_2 representa uma deformação uniaxial no eixo z , com uma forte correlação eletrônica entre os átomos de Cu e Te. Em Machado *et al.* (2017), medidas de difração de raio-X em amostras policristalinas de $\text{Cu}_{0.3}\text{ZrTe}_{1.2}$ determinaram os parâmetros estruturais como sendo $a = 3.959$ e $c = 6.659$. Para efeitos de comparação, os parâmetros otimizados, obtidos para supercélulas de composição $\text{Cu}_{0.25}\text{ZrTe}_2$, foram $a = 3.982$ e $c = 6.819$, representando uma diferença de 0.58 % e 2.4 % para os eixos dentro e fora do plano, respectivamente, em comparação com os valores experimentais.

A Figura 25 apresenta a densidade de estados projetada sob os orbitais Zr-3d, Te-5p e Cu-3d em função da composição de Cu na rede. Como discutido na Seção 4.6, um dos problemas que podem derivar da intercalação de uma camada completa do elemento dopante na região do *gap* de van der Waals é a formação de uma banda metálica próxima do nível de Fermi de tal forma que os efeitos de hibridização da espécie intercalante com os átomos hospedeiros sejam subestimados, mascarando as interações elétron-elétron vigentes. A intercalação de uma camada completa de Cu em ZrTe_2 de fato cria uma banda metálica em torno de -2.5 eV. Nessa região podemos ver um pico estreito na densidade de estados dos orbitais Cu-d, indicando a presença de bandas localizadas, de baixa dispersão; e um segundo pico, de menor intensidade, na região próxima de -4 eV. Há também uma certa hibridização significativa abaixo do nível de Fermi entre os estados Te-5p e Cu-3d, principalmente na janela de -1 eV a -2 eV (a hibridização também pode ser conferida de forma clara na Figura 21). Na região do nível de Fermi a contribuição dos estados Cu-3d é praticamente desprezível. No entanto, à medida em que diminuímos o conteúdo de Cu na rede, o pico na densidade de estados oriundo das bandas Cu-3d vai diminuindo progressivamente

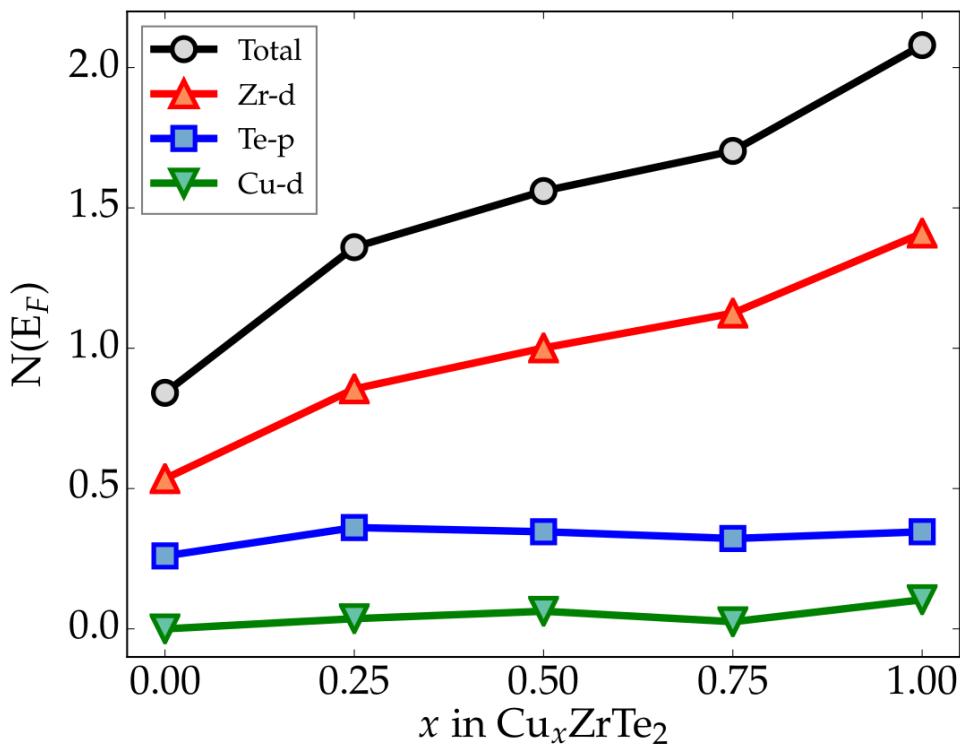
Figura 25 – Densidade de estados projetada do Cu_xZrTe_2 em função da composição.



Fonte: Autor

sem um aumento significativo, em paralelo, da contribuição desses estados na superfície de Fermi. Portanto, apesar da evidente formação de bandas metálicas localizadas em regiões de maior energia de ligação, o processo de intercalação de uma camada completa de Cu no ZrTe_2 não esconde os efeitos de hibridização no nível de Fermi: a formação de estados de baixa dispersão entre -2.5 eV e -4 eV é algo intrínseco do processo de intercalação do Cu no sistema ZrTe_2 . É

Figura 26 – Densidade de estados total e projetada no nível de Fermi do Cu_xZrTe_2 em função da composição.



Fonte: Autor

possível observar que os orbitais Zr-3d dominam o nível de Fermi ao longo de todo o intervalo analisado, acompanhado de uma discreta hibridização com os orbitais Te-5p.

Podemos analisar a densidade de estados no nível de Fermi em função da composição de Cu através da Figura 26. A intercalação de Cu aumenta monotonicamente a densidade de estados total no nível de Fermi. Em $x = 0.25$, composição próxima dos cristais obtidos experimentalmente, a DOS em E_F atinge 1.36 estados/eV/célula unitária, representando um aumento de 62 % em relação à estrutura livre de dopantes. Nessa composição, 63 % dos estados no nível de Fermi são provenientes dos orbitais Zr-3d, contra aproximadamente 27 % dos orbitais Te-5p e apenas 2.7 % dos orbitais Cu-d. A contribuição dos estados Te-p e Cu-d na formação das funções de onda eletrônica permanece praticamente constante ao longo de todo o espectro de dopagem. Esses resultados, portanto, suportam a emergência de uma fase supercondutora no sistema Cu_xZrTe_2 devido a um aumento significativo da densidade de estados no nível de Fermi. Com o advento de novas investigações experimentais, a partir da obtenção da constante de Sommerfeld e da temperatura de Debye, será possível confrontar o modelo teórico com as medidas experimentais, estimando a temperatura crítica de transição supercondutora através da equação de Allen-Dynes (ALLEN; DYNES, 1975).

Em paralelo, o comportamento da densidade de estados em função da composição

sustenta os argumentos acerca da topologia do sistema e a evolução da dispersão eletrônica ao longo dos caminhos de alta simetria na zona de Brillouin. Uma vez que a intercalação de uma camada completa não subestima os efeitos de hibridização, é esperado que a relação energia-momento das quasipartículas de baixa energia em composições intermediárias seja algo como descrito pelo modelo de bandas rígidas na vizinhança do nível de Fermi, com os estados eletrônicos provenientes do dopante entrando na região de energia abaixo de -2 eV. Dessa forma, como o ZrTe₂ apresenta três ramos desconexos com caracteres orbitais bastante distintos na superfície de Fermi, e na medida em que dopamos o sistema com os átomos de Cu os *hole-pockets* localizados no centro da zona de Brillouin vão se deslocando gradualmente em direção à região abaixo do nível de Fermi, uma possível supercondutividade multibanda em $x = 0.3$, como reportado experimentalmente, é sustentada pelos cálculos. Em maiores concentrações, dentro do limite de solubilidade da rede, a tendência, portanto, é a condensação de um único *gap* supercondutor.

5.5 Estrutura eletrônica dos compostos NiZrTe₂, PtZrTe₂ e CoZrTe₂

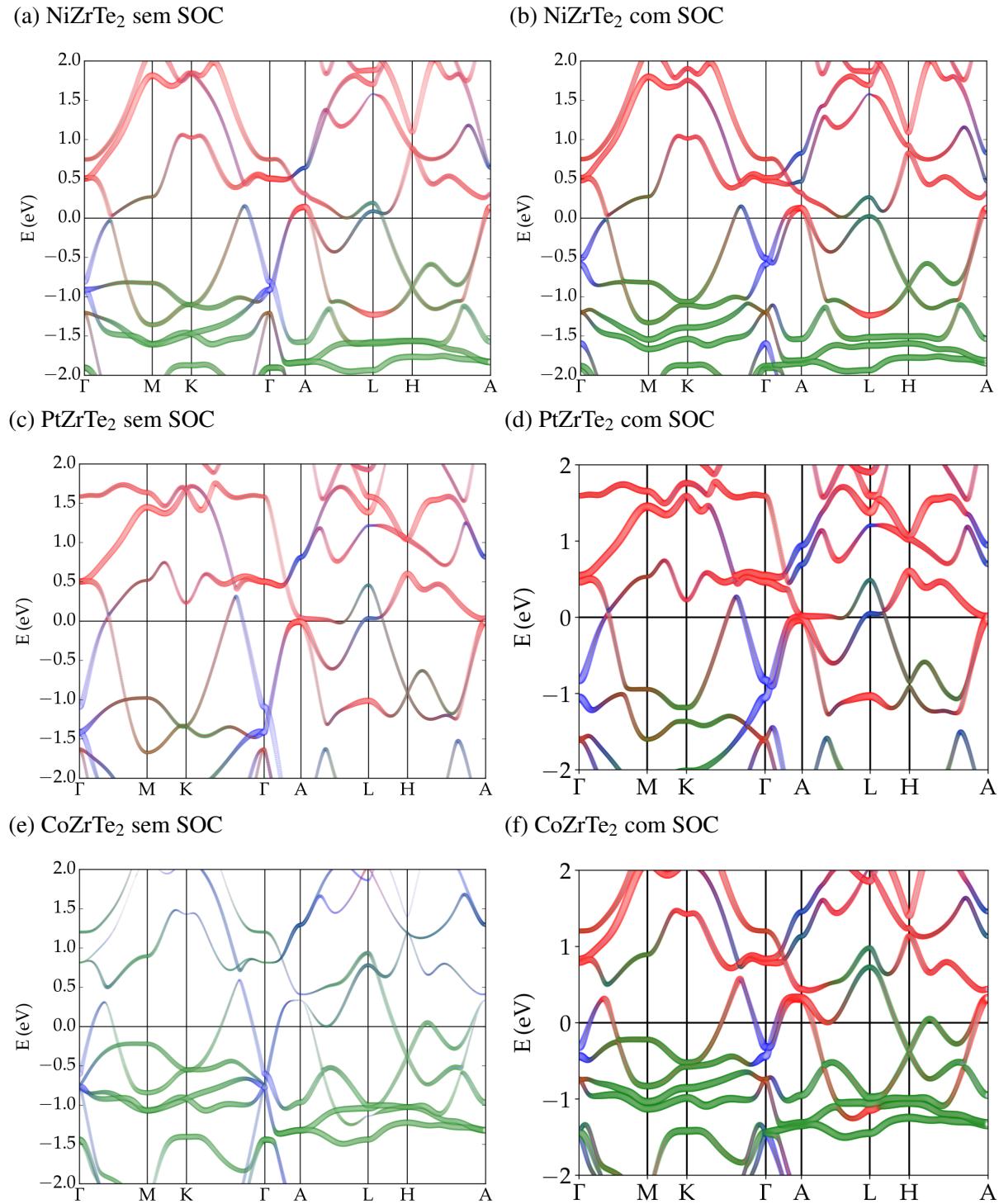
Para investigar a influência da intercalação de outros metais de transição na estrutura eletrônica do ZrTe₂, foram realizados cálculos de primeiros princípios, incluindo os efeitos do acoplamento spin-órbita, para dopantes com diferentes camadas de valência, incluindo os elementos Ni ($4d^13d^9$), Pt ($5d^96s^1$) e Co ($4s^23d^7$), em contrapartida da configuração eletrônica $3d^{10}4s^1$ dos átomos de Cu.

A Figura 27 contém as estruturas de bandas obtidas para um cálculo sem polarização de spin, na ausência e presença da interação spin-órbita, para os compostos NiZrTe₂, PtZrTe₂ e CoZrTe₂. Para o caso em que possuímos a camada *d* semipreenchida, os estados de valência e na vizinhança do nível de Fermi são drasticamente alterados. As bandas de condução permanecem com um forte caráter Zr-3*d*. No entanto, a dispersão eletrônica nos estados de baixa energia, em torno do nível de Fermi, sofrem uma forte hibridização com os orbitais *d* dos dopantes. É possível observar artefatos comuns a todas as estruturas com intercalantes, destacando-se dois: (i) um cruzamento entre as bandas com diferentes representações irreduzíveis derivadas dos orbitais Te-*p* na direção Γ -A, protegidos pela simetria de rotação C_3 ; (ii) uma relação de dispersão linear no ponto de alta simetria L, alguns eV abaixo do nível de Fermi. De forma geral, esses artefatos adquirem energias relativas ao nível de Fermi de acordo com o tipo de intercalante. Em todos os compostos, há a formação de bandas metálicas altamente localizadas abaixo do nível de Fermi. A PtZrTe₂ é a exceção, apresentando uma certa hibridização distribuída entre as bandas de valência. No entanto, o deslocamento das bandas metálicas e o grau de hibridização dos átomos dopantes com os estados Zr-3*d* e Te-5*p* parece ter uma clara dependência com a configuração eletrônica de valência da espécie intercalante.

Essa relação entre a configuração de valência do dopante e a dispersão resultante da

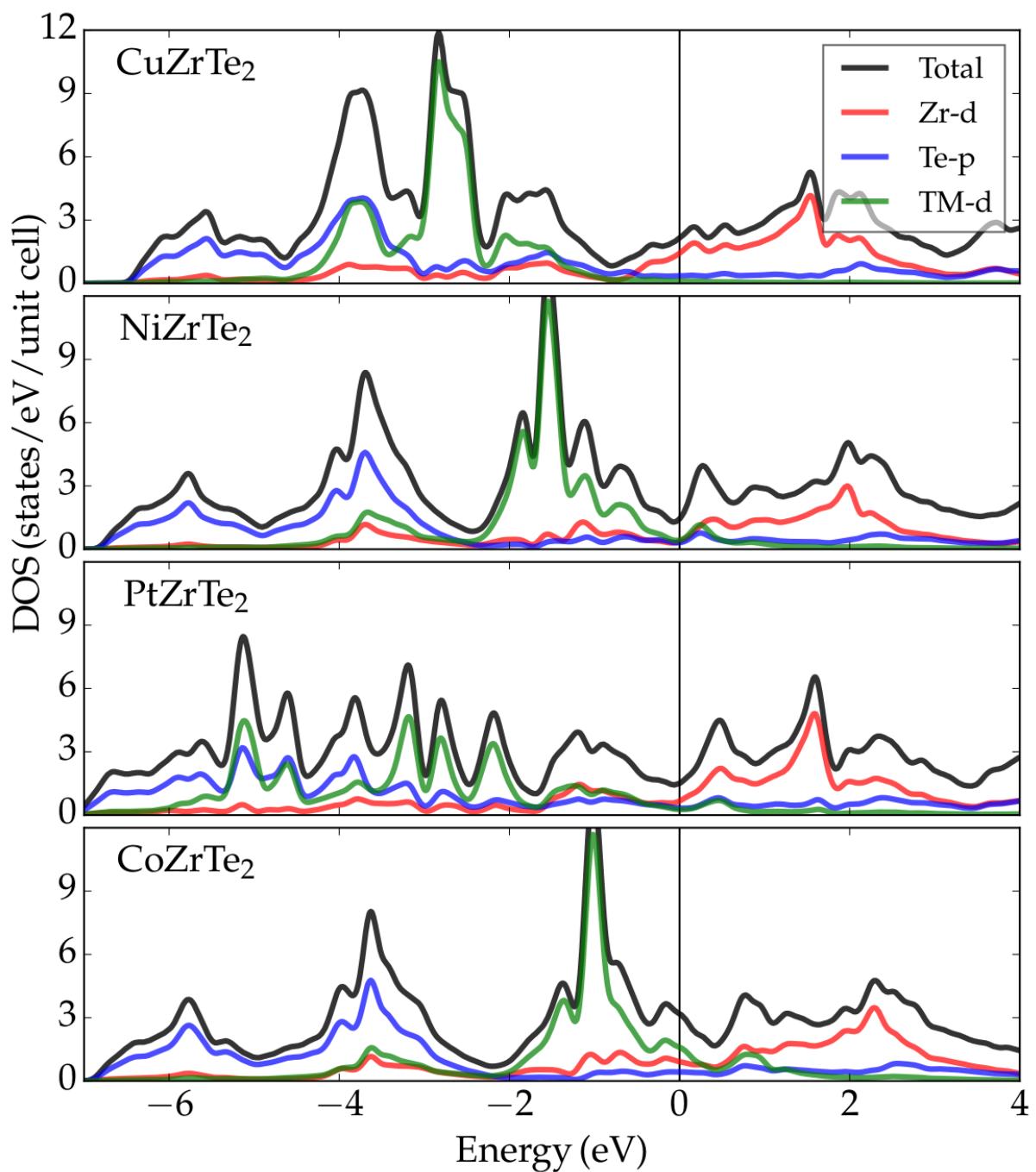
estrutura de bandas pode ser conferida mais facilmente analisando a densidade de estados projetada, disponível na Figura 28. É possível observar um nítido deslocamento do pico na densidade de estados dos orbitais *d* da espécie dopante em direção ao nível de Fermi na medida em que despreenchemos a camada eletrônica *3d*. A presença dessa banda, consequentemente, é responsável pela mudança drástica na dispersão eletrônica, acarretando, também, uma forte hibridização. Portanto, quanto menos elétrons disponíveis no orbital *3d*, mais o sistema TM-ZtTe₂, sendo TM um metal de transição, se distancia do estado fundamental eletrônico do ZrTe₂. A PtZrTe₂, apresentando uma configuração eletrônica 5*d*⁹6*s*¹, não possui um pico bem definido oriundo dos orbitais Pt-*d*. De forma dissemelhante, os orbitais *d* da Pt irão se hibridizar com os estados Zr-*d* e Te-*p* ao longo de toda a estrutura eletrônica, concentrando-se principalmente abaixo de -2 eV. Portanto, espera-se que o processo de intercalação com metais de transição *3d*, como Sc, V e Ti, por exemplo, resulte em um mecanismo semelhante ao apresentado na Figura 28 para os compostos com Cu, Ni e Co.

Figura 27 – Cálculo não spin-polarizado da estrutura de bandas sem (esquerda) e com (direita) a inclusão do acoplamento spin-órbita para os compostos (a)-(b) NiZrTe₂, (c)-(d) PtZrTe₂ e (e)-(f) CoZrTe₂.



Fonte: Autor

Figura 28 – Densidade de estados total e projetada para os compostos (a) Cu_xZrTe_2 em função da composição.



Fonte: Autor

Parte IV

Conclusões e comentários finais

6 Conclusões e comentários finais

6.1 Resumo dos principais resultados

O NiTe₂ é um semimetal de Dirac do tipo-II. Sua superfície de Fermi é composta por 2 *hole-pockets* Te-*p* e 2 *electron-pockets* com uma forte hibridização entre os orbitais Ni-*d* e Te-*p*. A emergência de quasipartículas pseudo-relativísticas — com um grau de degenerescência de ordem 4, como descrita pela equação de Dirac —, e da fase topológica não-trivial, suportando, portanto, a formação de estados de superfície com polarização spin-momento (protegidos pelas simetrias de inversão, reversão-temporal e rotação), podem ser explicadas à luz de um modelo de orbital único, a partir dos orbitais *p* dos sítios de Te na rede.

O NiTe₂ é um material dúctil e com um regime elástico altamente anisotrópico, merecendo, portanto, uma investigação mais rigorosa e sistemática das suas propriedades elásticas. Adicionalmente, a escolha do funcional de correlação e troca aparenta ser uma variável importante para a correta descrição desse regime. Assim, os cálculos das constantes elásticas, presentes nesta dissertação, abrem caminho para um estudo sistemático sobre a influência dos potenciais de correlação e troca na descrição das propriedades elásticas, mecânicas e termodinâmicas em dicalcogenetas de metais de transição.

Diferentes estados de deformação podem atuar de forma efetiva no controle de uma série de parâmetros dos estados eletrônicos do NiTe₂, principalmente a dispersividade das funções de onda eletrônica, o grau de hibridização entre os estados Ni-3*d* e Te-5*p*, a posição do cone de Dirac em relação ao nível de Fermi e ao longo da direção fora do plano na zona de Brillouin, e, adicionalmente, o seu parâmetro de inclinação: atenuando ou acentuando, como consequência, a anisotropia nas propriedades de transporte e magnetoresistência. Ainda, a mudança busca na fermiologia, dependendo do tipo e intensidade da deformação aplicada, suporta as recentes evidências experimentais de transições de Lifshitz no sistema. Além do controle direto do cone de Dirac, demonstramos que através de pequenas deformações na rede, conservando a simetria de rotação C₃, podemos acessar diferentes estados de topologia na estrutura de bandas, promovendo, por exemplo, a coexistência de cones de Dirac do tipo-I e tipo-II na mesma banda, em escalas de energia acessíveis experimentalmente, criando uma fase semimetálica topológica híbrida. Esses resultados, em conjunto, fazem do NiTe₂ uma plataforma extremamente promissora para o estudo das diferentes fases quânticas e topológicas da matéria.

Além do controle dinâmico do sistema a partir do mecanismo de *strain-engineering*, demonstramos, também, que os diferentes estados de deformação podem ser atingidos através da intercalação de metais alcalinos, em especial o Li, na região do *gap* de van der Waals. A configuração eletrônica com um único elétron na camada de valência faz com que os efeitos de

hibridização sejam desprezíveis, evidenciando, então, os efeitos de deformação ao longo dos eixos *a* e *c* provocados pela inserção do dopante na rede. Assim, controlando o tipo e quantidade de dopante, é possível obter uma gama enorme de diferentes estados de tensão-deformação, semelhantes aos estados descritos ao longo deste trabalho, controlando, consequentemente, as quasipartículas pseudo-relativísticas emergentes do sistema por meio de um processo estático.

O ZrTe₂, por sua vez, é um semimetal com uma baixa densidade de portadores de carga, apresentando duas bandas *hole-like* Te-5p e uma banda *electron-like* Zr-3d cruzando o nível de Fermi. As divergências encontradas na literatura acerca da estrutura eletrônica do sistema ZrTe₂ foram revisadas e discutidas. Os nossos cálculos resolvem boa parte dessas questões, exibindo uma ótima concordância com recentes medidas de ARPES. O efeito do acoplamento spin-órbita promove a formação de cones de Dirac com inclinações extremamente acentuadas acima do nível de Fermi. Esses cruzamentos são derivados da quebra de degenerescência dos estados eletrônicos, dando origem a um *gap* topologicamente não-trivial ao longo da direção Γ -A na primeira zona de Brillouin, evidenciado pela inversão de paridades entre as diferentes representações irreduzíveis. Portanto, o ZrTe₂ pode ser classificado como um semimetal topológico, ainda pouco explorado.

Além de uma fase topológica não-trivial, nossos cálculos suportam a emergência de diferentes transições eletrônicas com coerência de fase, como supercondutividade e ondas de densidade de carga (CDW), no sistema ZrTe₂. A posição e concentração dos diferentes pacotes fermiônicos no nível de Fermi, abrigando elétrons e buracos, favorece uma transição excitônica, formando pares ligados elétron-buraco com uma periodicidade de fase incomensurável em relação à periodicidade da rede, podendo gerar, assim, distorções estruturais e um modulamento na densidade eletrônica característicos de fases CDW. Em paralelo, a baixa densidade de estados no nível de Fermi e a fermiologia do sistema em equilíbrio sustenta os indícios experimentais de um transição supercondutora em $T_c = 2$ K.

A intercalação de Cu na região do *gap* de van der Waals, entre as camadas de Te na célula unitária, provoca uma mudança significativa na dispersão eletrônica próxima do nível de Fermi. Com uma camada completa, a superfície de Fermi será constituída por uma única banda com um caráter eletrônico majoritário dos orbitais Zr-3d. Os orbitais *d* do Cu formarão bandas metálicas localizadas, com uma baixa dispersão, entre -2.5 eV e -4 eV, dando origem à picos estreitos na densidade de estados projetada nessa região. Em diferentes composições, é possível observar uma diminuição progressiva das bandas Cu-*d* abaixo do nível de Fermi na medida em que diminuímos a concentração do dopante no sistema. Em contrapartida, a adição de Cu provoca um aumento na densidade de estados no nível de Fermi, favorecendo a formação de um estado supercondutor. Ainda, com a adição de Cu na rede, bandas *hole-like* Te-*p* com diferentes representações irreduzíveis, incluindo o grau de liberdade de spin, tendem a se mover gradualmente em função da composição para estados de maior energia de ligação, abaixo do nível de Fermi, forçando a formação de um cone de Dirac na direção fora do plano. O forte acoplamento spin-órbita na rede resultará na formação de uma inversão de bandas/paridade

no ponto de alta simetria L, dando origem, como consequência, a um *gap* topologicamente não-trivial. Nossos cálculos, portanto, suportam uma fase topológica não-trivial no sistema ZrTe₂ intercalado com Cu e evidenciam medidas experimentais relatando uma transição supercondutora multibanda em cristais de composição Cu_{0.3}ZrTe_{1.2}.

O efeito de outros intercalantes com diferentes configurações eletrônicas na estrutura do ZrTe₂ também foi investigado. O principal efeito do dopante é a formação de uma banda metálica em regiões abaixo de E_F. Essa banda provoca mudanças profundas na relação de dispersão energia-momento em sua vizinhança, gerando uma forte hibridização com os estados Zr–3d e Ni–5p. Adicionalmente, parece haver uma relação direta entre a configuração da camada de valência 3d e a localização das bandas metálicas em relação ao nível de Fermi. Assim, como regra geral, quanto menos elétrons disponíveis no orbital 3d, mais o sistema se distancia do estado fundamental eletrônico do ZrTe₂.

Enfim, a presente dissertação de Mestrado teve como objetivo investigar as diferentes fases topológicas e eletrônicas dos semimetais NiTe₂ e ZrTe₂. Os resultados, aqui apresentados, consolidam esses sistemas como semimetais topológicos. Como amplamente discutido, esses sistemas podem abrigar uma grande variedade de fenomenologias distintas, indo de fases supercondutoras e transições CDW até fases semimetálicas de Dirac híbridas. Além do estado fundamental eletrônico extremamente rico, no sentido científico e tecnológico, os estados eletrônicos de baixa energia, como as quasipartículas pseudo-relativísticas emergentes, e os efeitos de correlação podem ser manipulados via dopagem química e *strain-engineering*, abrindo caminho para possíveis aplicações em dispositivos eletrônicos, spintrônicos e optoeletrônicos, além de promover o estudo de diferentes estados quânticos da matéria em um mesmo sistema físico.

6.2 Sugetões para trabalhos futuros

Ao longo de toda a dissertação foram debatidos tópicos de natureza extremamente complexa e suficientemente interessantes, do ponto de vista científico e tecnológico, para motivar futuros trabalhos teóricos e experimentais. Portanto, como forma de promover a investigação continuada deste trabalho, aqui deixamos algumas sugestões para o futuro:

- Cálculo dos estados de superfície por meio de um modelo *tight-binding* semi-empírico para os sistemas NiTe₂ e ZrTe₂ usando funções de Wannier localizadas.
- *Strain-engineering* dos estados eletrônicos do compostos ZrTe₂. O estudo sistemático da manipulação dos estados emergentes de baixa energia também pode ser ampliado para toda a classe de dicalcogenetos do grupo X da tabela periódica, incluindo os elementos Pt e Pd.
- Influência da aproximação DFT+U na estrutura eletrônica dos sistemas NiTe₂ e ZrTe₂ com e sem dopantes.

- Influência do potencial de correlação e troca na descrição das propriedades elásticas e termomecânicas em dicalcogenetos de metais de transição de protótipo CdI₂.
- Investigação do mecanismo de pareamento elétron-fônon e cálculo do *gap* supercondutor para o ZrTe₂ de acordo com o formalismo de Midgal-Eliashberg.
- Competição entre os mecanismos de condensação excitônica e do efeito Jahn-Teller na formação de possíveis fases CDW no sistema ZrTe₂.
- Efeitos da pressão na estrutura eletrônica e fonônica dos sistemas ZrTe₂ e NiTe₂ controlando o tipo e concentração dos intercalantes e sua relação com a temperatura crítica supercondutora.
- Estudo sistemático dos efeitos de intercalação de diferentes metais alcalinos e metais de transição em dicalcogenetos de metais de transição de protótipo CdI₂ através da união entre o método generalizado quasi-químico, método de expansão de *clusters* e a análise orbital de populações de Hamilton, incluindo a análise de Bader.
- Investigação do estado magnético fundamental do CoZrTe₂.

Referências

- ABRIKOSOV, A. On magnetic properties of type ii superconductors. **J. Exptl. Theoret. Phys.(USSR)**, v. 32, p. 1442, 1957.
- ABRIKOSOV, A. Quantum magnetoresistance. **Physical Review B**, v. 58, n. 5, p. 2788, 1998.
- ABRIKOSOV, A. Quantum linear magnetoresistance; solution of an old mystery. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, v. 36, n. 35, p. 9119, 2003.
- ABRIKOSOV, A. Nobel lecture: Type-ii superconductors and the vortex lattice. **Reviews of modern physics**, v. 76, n. 3, p. 975, 2004.
- AEPPLI, G. *et al.* Development of antiferromagnetic correlations in the heavy-fermion system up3. **Physical review letters**, v. 58, n. 8, p. 808, 1987.
- ALI, M. N. *et al.* Noncentrosymmetric superconductor with a bulk three-dimensional dirac cone gapped by strong spin-orbit coupling. **Physical Review B**, v. 89, n. 2, p. 020505, 2014.
- ALIDOUST, M.; HALTERMAN, K.; ZYUZIN, A. Superconductivity in type-ii weyl semimetals. **Physical Review B**, v. 95, n. 15, p. 155124, 2017.
- ALLEN, P. B.; DYNES, R. Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. **Physical Review B**, v. 12, n. 3, p. 905, 1975.
- ANDERSON, P.; MOREL, P. Generalized bardeen-cooper-schrieffer states and aligned orbital angular momentum in the proposed low-temperature phase of liquid he3. **Physical Review Letters**, v. 5, n. 4, p. 136, 1960.
- ANDERSON, P. W. Theory of dirty superconductors. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 11, n. 1-2, p. 26–30, 1959.
- ANDERSON, P. W.; MOREL, P. Generalized bardeen-cooper-schrieffer states and the proposed low-temperature phase of liquid he3. **Physical Review**, v. 123, n. 6, p. 1911, 1961.
- ARIAS, T.; PAYNE, M.; JOANNOPOULOS, J. Ab initio molecular-dynamics techniques extended to large-length-scale systems. **Physical Review B**, v. 45, n. 4, p. 1538, 1992.
- ARMITAGE, N.; MELE, E.; VISHWANATH, A. Weyl and dirac semimetals in three-dimensional solids. **Reviews of Modern Physics**, v. 90, n. 1, p. 015001, 2018.
- ASHCROFT, N. W. Metallic hydrogen: A high-temperature superconductor? **Physical Review Letters**, v. 21, n. 26, p. 1748, 1968.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. [S.l.: s.n.], 1976.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do estado sólido**. [S.l.: s.n.], 2011.
- BAHARAMY, M. *et al.* Ubiquitous formation of bulk dirac cones and topological surface states from a single orbital manifold in transition-metal dichalcogenides. **Nature materials**, v. 17, n. 1, p. 21, 2018.

BALIAN, R.; WERTHAMER, N. Superconductivity with pairs in a relative p wave. **Physical review**, v. 131, n. 4, p. 1553, 1963.

BARDEEN, J. Wave functions for superconducting electrons. **Physical Review**, v. 80, n. 4, p. 567, 1950.

BARDEEN, J. Zero-point vibrations and superconductivity. **Physical Review**, v. 79, n. 1, p. 167, 1950.

BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity. **Physical Review**, v. 108, n. 5, p. 1175, 1957.

BECHSTEDT, F. **Many-Body Approach to Electronic Excitations**. [S.l.]: Springer, 2015.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988.

BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible high t_c superconductivity in the ba-la-cu-o system. **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, v. 64, n. 2, p. 189–193, 1986.

BEENAKKER, C. Annihilation of colliding bogoliubov quasiparticles reveals their majorana nature. **Physical review letters**, v. 112, n. 7, p. 070604, 2014.

BERK, N.; SCHRIEFFER, J. Effect of ferromagnetic spin correlations on superconductivity. **Physical Review Letters**, v. 17, n. 8, p. 433, 1966.

BERNEVIG, B. A.; HUGHES, T. L.; ZHANG, S.-C. Quantum spin hall effect and topological phase transition in hgte quantum wells. **Science**, v. 314, n. 5806, p. 1757–1761, 2006.

BERNEVIG, B. A.; ZHANG, S.-C. Quantum spin hall effect. **Physical Review Letters**, v. 96, n. 10, p. 106802, 2006.

BERRY, M. V. Quantal phase factors accompanying adiabatic changes. **Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 392, n. 1802, p. 45–57, 1984.

BHATTACHARYYA, A. *et al.* Two-band superconductivity with unconventional pairing symmetry in hf₂ga4. **Physical Review Research**, v. 2, n. 2, p. 022001, 2020.

BHATTACHARYYA, A. *et al.* Investigation of superconducting gap structure in hf_{1-x}si using muon spin relaxation/rotation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 32, n. 8, p. 085601, 2019.

BIANCO, R.; CALANDRA, M.; MAURI, F. Electronic and vibrational properties of tise2 in the charge-density-wave phase from first principles. **Physical Review B**, v. 92, n. 9, p. 094107, 2015.

BOER, R. D.; CORDFUNKE, E. Phase diagram of the zirconium-tellurium system. **Journal of alloys and compounds**, v. 259, n. 1-2, p. 115–121, 1997.

BOERI, L.; DOLGOV, O.; GOLUBOV, A. A. Is lafeaso1-xfx an electron-phonon superconductor? **Physical Review Letters**, v. 101, n. 2, p. 026403, 2008.

BRADLYN, B. *et al.* Beyond dirac and weyl fermions: Unconventional quasiparticles in conventional crystals. **Science**, v. 353, n. 6299, p. aaf5037, 2016.

- BURKOV, A. Topological semimetals. **Nature materials**, v. 15, n. 11, p. 1145, 2016.
- CERCELLIER, H. *et al.* Evidence for an excitonic insulator phase in 1 t-tise2. **Physical review letters**, v. 99, n. 14, p. 146403, 2007.
- CHAMON, C. *et al.* Quantizing majorana fermions in a superconductor. **Physical Review B**, v. 81, n. 22, p. 224515, 2010.
- CHANG, T.-R. *et al.* Topological dirac surface states and superconducting pairing correlations in pbtase2. **Physical Review B**, v. 93, n. 24, p. 245130, 2016.
- CHEN, C. *et al.* Ternary wurtzite caagbi materials family: A playground for essential and accidental, type-i and type-ii dirac fermions. **Physical Review Materials**, v. 1, n. 4, p. 044201, 2017.
- CHEN, C.-T. *et al.* Integer and half-integer flux-quantum transitions in a niobium–iron pnictide loop. **Nature Physics**, v. 6, n. 4, p. 260, 2010.
- CHEN, P.-J.; CHANG, T.-R.; JENG, H.-T. Ab initio study of the pbtase 2-related superconducting topological metals. **Physical Review B**, v. 94, n. 16, p. 165148, 2016.
- CHEN, Y. *et al.* Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, bi2te3. **science**, v. 325, n. 5937, p. 178–181, 2009.
- CHHOWALLA, M. *et al.* The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. **Nature Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 263–275, 2013.
- CLARK, O. *et al.* A general route to form topologically-protected surface and bulk dirac fermions along high-symmetry lines. **Electronic Structure**, v. 1, n. 1, p. 014002, 2019.
- COHEN, M.; ANDERSON, P. Superconductivity in d-and f-band metals. **DH Douglass (New York, 1972)**, p. 17, 1972.
- COOPER, L. N. Bound electron pairs in a degenerate fermi gas. **Physical Review**, v. 104, n. 4, p. 1189, 1956.
- CORSO, A. D. Pseudopotentials periodic table: From h to pu. **Computational Materials Science**, v. 95, p. 337–350, 2014.
- COTTENIER, S. Density functional theory and the family of (l) apw-methods: a step-by-step introduction. **Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium**, v. 4, n. 0, p. 41, 2002.
- D’ANGELO, P. H. B. *et al.* Superconductivity in a new layer compound of nixrte2. **APS**, v. 2014, p. C1–104, 2014.
- DELFT, D. V.; KES, P. The discovery of superconductivity. **Physics Today**, v. 63, n. 9, p. 38–43, 2010.
- DING, H. *et al.* Observation of fermi-surface–dependent nodeless superconducting gaps in ba0.6k0.4fe2as2. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 83, n. 4, p. 47001, 2008.
- DION, M. *et al.* Van der waals density functional for general geometries. **Physical review letters**, v. 92, n. 24, p. 246401, 2004.

DOLGOV, O.; KIRZHNITS, D.; MAKSIMOV, E. On an admissible sign of the static dielectric function of matter. **Reviews of Modern Physics**, v. 53, n. 1, p. 81, 1981.

DROZDOV, A. *et al.* Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. **Nature**, v. 525, n. 7567, p. 73, 2015.

DROZDOV, A. *et al.* Superconductivity at 250 k in lanthanum hydride under high pressures. **Nature**, v. 569, n. 7757, p. 528, 2019.

DRUDE, P. Zur elektronentheorie der metalle. **Annalen der physik**, v. 306, n. 3, p. 566–613, 1900.

ELIASHBERG, G. Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. **Sov. Phys. JETP**, v. 11, n. 3, p. 696–702, 1960.

FANG, C.; GROOT, R. D.; HAAS, C. Bulk and surface electronic structure of 1 t- tis2 and 1 t-tise2. **Physical Review B**, v. 56, n. 8, p. 4455, 1997.

FAY, D.; LAYZER, A. Superfluidity of low-density fermion systems. **Physical Review Letters**, v. 20, n. 5, p. 187, 1968.

FAZZIO, A.; WATARI, K. **Introduçao a teoria de grupos aplicada em moléculas e sólidos**. [S.l.: s.n.], 2009.

FEI, F. *et al.* Nontrivial berry phase and type-ii dirac transport in the layered material pdte2. **Physical Review B**, v. 96, n. 4, p. 041201, 2017.

FENG, W. *et al.* Strain tuning of topological band order in cubic semiconductors. **Physical Review B**, v. 85, n. 19, p. 195114, 2012.

FERREIRA, P. *et al.* Elastic anisotropy and thermal properties of extended linear chain compounds mv2ga4 (m= sc, zr, hf) from ab-initio calculations. **Materialia**, v. 4, p. 529–539, 2018.

FERREIRA, P. *et al.* Insights into the unconventional superconductivity in hfv2ga4 and scv2ga4 from first-principles electronic-structure calculations. **Physical Review B**, v. 98, n. 4, 2018.

FLORES-LIVAS, J. A. *et al.* A perspective on conventional high-temperature superconductors at high pressure: Methods and materials. **arXiv preprint arXiv:1905.06693**, 2019.

FRÖHLICH, H. Theory of the superconducting state. i. the ground state at the absolute zero of temperature. **Physical Review**, v. 79, n. 5, p. 845, 1950.

FU, L.; KANE, C. L.; MELE, E. J. Topological insulators in three dimensions. **Physical Review Letters**, v. 98, n. 10, p. 106803, 2007.

GHOSH, B. *et al.* Observation of bulk states and spin-polarized topological surface states in transition metal dichalcogenide dirac semimetal candidate nite2. **Physical Review B**, v. 100, n. 19, p. 195134, 2019.

GIANNOZZI, P. *et al.* Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 29, n. 46, p. 465901, 2017.

- GIANNOZZI, P. *et al.* Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 39, p. 395502 (19pp), 2009.
- GIBSON, Q. *et al.* Three-dimensional dirac semimetals: Design principles and predictions of new materials. **Physical Review B**, v. 91, n. 20, p. 205128, 2015.
- GINZBURG, V. L. Superfluidity and superconductivity in the universe. **Journal of Statistical Physics**, v. 1, n. 1, p. 3–24, 1969.
- GINZBURG, V. L. Nobel lecture: On superconductivity and superfluidity (what i have and have not managed to do) as well as on the “physical minimum” at the beginning of the xxi century. **Reviews of Modern Physics**, v. 76, n. 3, p. 981, 2004.
- GIUSTINO, F. Materials modelling using density functional theory: properties and predictions.** [S.l.: s.n.], 2014.
- GOLESORKHTABAR, R. *et al.* Elastic: A tool for calculating second-order elastic constants from first principles. **Computer Physics Communications**, v. 184, n. 8, p. 1861–1873, 2013.
- GOODSTEIN, D.; GOODSTEIN, J. Richard feynman and the history of superconductivity. **Physics in Perspective**, v. 2, n. 1, p. 30–47, 2000.
- GOR’KOV, L. P. Microscopic derivation of the ginzburg-landau equations in the theory of superconductivity. **Sov. Phys. JETP**, v. 9, n. 6, p. 1364–1367, 1959.
- GUZMAN, D.; ONOFRIO, N.; STRACHAN, A. First principles investigation of copper and silver intercalated molybdenum disulfide. **Journal of Applied Physics**, v. 121, n. 5, p. 055703, 2017.
- HAFNER, J. Ab-initio simulations of materials using vasp: Density-functional theory and beyond. **Journal of computational chemistry**, v. 29, n. 13, p. 2044–2078, 2008.
- HALDANE, F. D. M. Model for a quantum hall effect without landau levels: Condensed-matter realization of the "parity anomaly". **Physical Review Letters**, v. 61, n. 18, p. 2015, 1988.
- HARDY, G. F.; HULM, J. K. Superconducting silicides and germanides. **Physical Review**, v. 89, n. 4, p. 884, 1953.
- HASAN, M. Z.; KANE, C. L. Colloquium: topological insulators. **Reviews of Modern Physics**, v. 82, n. 4, p. 3045, 2010.
- HEIKKILÄ, T. T.; VOLOVIK, G. E. Flat bands as a route to high-temperature superconductivity in graphite. In: **Basic Physics of Functionalized Graphite**. [S.l.: s.n.], 2016. p. 123–143.
- HEIL, C. *et al.* Origin of superconductivity and latent charge density wave in nbs 2. **Physical Review Letters**, v. 119, n. 8, p. 087003, 2017.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- HSIEH, D. *et al.* A topological dirac insulator in a quantum spin hall phase. **Nature**, v. 452, n. 7190, p. 970, 2008.

HSIEH, D. *et al.* Observation of unconventional quantum spin textures in topological insulators. **Science**, v. 323, n. 5916, p. 919–922, 2009.

HSU, F.-C. *et al.* Superconductivity in the pb0-type structure α -fese. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 105, n. 38, p. 14262–14264, 2008.

HUANG, H.; ZHOU, S.; DUAN, W. Type-ii dirac fermions in the ptse2 class of transition metal dichalcogenides. **Physical Review B**, v. 94, n. 12, p. 121117, 2016.

III, F. T. A.; ELLIOTT, S. R.; ENGEL, J. Double beta decay, majorana neutrinos, and neutrino mass. **Reviews of Modern Physics**, v. 80, n. 2, p. 481, 2008.

JIA, J. Topological insulators: Strain away. **Nature Physics**, v. 10, n. 4, p. 247, 2014.

JISHI, R.; ALYAHYAEI, H. Electronic structure of superconducting copper intercalated transition metal dichalcogenides: First-principles calculations. **Physical Review B**, v. 78, n. 14, p. 144516, 2008.

KAMIHARA, Y. *et al.* Iron-based layered superconductor la[01-xfx]feas ($x= 0.05- 0.12$) with $T_c= 26$ k. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 11, p. 3296–3297, 2008.

KAMITANI, M. *et al.* Superconductivity in cuxirte2 driven by interlayer hybridization. **Physical Review B**, v. 87, n. 18, p. 180501, 2013.

KANE, C. L.; MELE, E. J. Quantum spin hall effect in graphene. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 22, p. 226801, 2005.

KANE, C. L.; MELE, E. J. Z2 topological order and the quantum spin hall effect. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 14, p. 146802, 2005.

KAR, I. *et al.* Metal-chalcogen bond-length induced electronic phase transition from semiconductor to topological semimetal in zrx2 ($x= se$ and te). **Physical Review B**, v. 101, n. 16, p. 165122, 2020.

KAUPPILA, V.; AIKEBAIER, F.; HEIKKILÄ, T. Flat-band superconductivity in strained dirac materials. **Physical Review B**, v. 93, n. 21, p. 214505, 2016.

KAWAMURA, M. Fermisurfer: Fermi-surface viewer providing multiple representation schemes. **Computer Physics Communications**, v. 239, p. 197–203, 2019.

KELLEY, J. L. **General topology**. [S.l.]: Courier Dover Publications, 2017.

KHALID, S.; SABINO, F. P.; JANOTTI, A. Topological phase transition in laas under pressure. **Physical Review B**, v. 98, n. 22, p. 220102, 2018.

KISWANDHI, A. *et al.* Competition between the structural phase transition and superconductivity in ir1-xptxte2 as revealed by pressure effects. **Physical Review B**, v. 87, n. 12, p. 121107, 2013.

KITOU, S. *et al.* Effect of cu intercalation and pressure on excitonic interaction in 1 t-tise2. **Physical Review B**, v. 99, n. 10, p. 104109, 2019.

KLIMEŠ, J.; BOWLER, D. R.; MICHAELIDES, A. Chemical accuracy for the van der waals density functional. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 22, n. 2, p. 022201, 2009.

KLIMEŠ, J.; BOWLER, D. R.; MICHAELIDES, A. Van der waals density functionals applied to solids. **Physical Review B**, v. 83, n. 19, p. 195131, 2011.

KLITZING, K. v.; DORDA, G.; PEPPER, M. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 6, p. 494, 1980.

KLITZING, K. von. Developments in the quantum hall effect. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 363, n. 1834, p. 2203–2219, 2005.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

KOKALJ, A. Xcrysden—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, n. 3-4, p. 176–179, 1999.

KÖNIG, M. et al. Quantum spin hall insulator state in hgte quantum wells. **Science**, v. 318, n. 5851, p. 766–770, 2007.

KOPNIN, N.; HEIKKILÄ, T.; VOLOVIK, G. High-temperature surface superconductivity in topological flat-band systems. **Physical Review B**, v. 83, n. 22, p. 220503, 2011.

KUMAR, A.; AHLUWALIA, P. Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1h-mx2 (m= mo, w; x= s, se, te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors. **The European Physical Journal B**, v. 85, n. 6, p. 1–7, 2012.

KUSMARTSEVA, A. F. et al. Pressure induced superconductivity in pristine 1 t- tise2. **Physical review letters**, v. 103, n. 23, p. 236401, 2009.

KVASHNIN, A. G. et al. High-temperature superconductivity in a th-h system under pressure conditions. **ACS applied materials & interfaces**, v. 10, n. 50, p. 43809–43816, 2018.

LEGGETT, A. J. Interpretation of recent results on he 3 below 3 mk: A new liquid phase? **Physical Review Letters**, v. 29, n. 18, p. 1227, 1972.

LEGGETT, A. J. A theoretical description of the new phases of liquid he3. **Reviews of Modern Physics**, v. 47, n. 2, p. 331, 1975.

LEI, J.-Q. et al. Theoretical study of isostructural compounds mte2 (m= ni, pd and pt) on structure and thermodynamic properties under high pressures. **Chemical Physics Letters**, v. 687, p. 250–257, 2017.

LEJAEGHERE, K. et al. Error estimates for solid-state density-functional theory predictions: an overview by means of the ground-state elemental crystals. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 39, n. 1, p. 1–24, 2014.

LI, D. et al. Effect of the type-i to type-ii weyl semimetal topological transition on superconductivity. **Physical Review B**, v. 95, n. 9, p. 094513, 2017.

LI, L. et al. Controlling many-body states by the electric-field effect in a two-dimensional material. **Nature**, v. 529, n. 7585, p. 185–189, 2016.

- LI, T. *et al.* Pressure-induced superconductivity in topological type ii dirac semimetal nite2. **arXiv preprint arXiv:1911.07173**, 2019.
- LIAN, C.-S. *et al.* First-principles study of na-intercalated bilayer nbse₂: Suppressed charge-density wave and strain-enhanced superconductivity. **Phys. Rev. B**, v. 96, p. 235426, 2017.
- LIANG, T. *et al.* Ultrahigh mobility and giant magnetoresistance in the dirac semimetal cd3as2. **Nature materials**, v. 14, n. 3, p. 280, 2015.
- LIMA, B. de *et al.* Properties and superconductivity in ti-doped nite2 single crystals. **Solid State Communications**, v. 283, p. 27–31, 2018.
- LIU, W. *et al.* Anisotropic interactions and strain-induced topological phase transition in sb2se3 and bi2se3. **Physical Review B**, v. 84, n. 24, p. 245105, 2011.
- LIU, Z. *et al.* A stable three-dimensional topological dirac semimetal cd3as2. **Nature Materials**, v. 13, n. 7, p. 677, 2014.
- LIU, Z. *et al.* Discovery of a three-dimensional topological dirac semimetal, na3bi. **Science**, v. 343, n. 6173, p. 864–867, 2014.
- LORENTZ, H. The motion of electrons in metallic bodies i. In: **KNAW, proceedings**. [S.l.: s.n.], 1905. v. 7, p. 438–453.
- LUO, X.; SULLIVAN, M. B.; QUEK, S. Y. First-principles investigations of the atomic, electronic, and thermoelectric properties of equilibrium and strained bi 2 se 3 and bi 2 te 3 including van der waals interactions. **Physical Review B**, v. 86, n. 18, p. 184111, 2012.
- LV, Y.-Y. *et al.* Experimental observation of anisotropic adler-bell-jackiw anomaly in type-ii weyl semimetal wte 1.98 crystals at the quasiclassical regime. **Physical review letters**, v. 118, n. 9, p. 096603, 2017.
- MACHADO, A. *et al.* Evidence for topological behavior in superconducting cuxzrte2-y. **Physical Review B**, v. 95, n. 14, p. 144505, 2017.
- MANZELI, S. *et al.* 2d transition metal dichalcogenides. **Nature Reviews Materials**, v. 2, p. 17033, 2017.
- MATRICON, J.; WAYSAND, G. **The cold wars: A history of superconductivity**. [S.l.]: Rutgers University Press, 2003.
- MATTHIAS, B. *et al.* Superconductivity of nb3ge. **Physical Review**, v. 139, n. 5A, 1965.
- MATTHIAS, B. T.; GEBALLE, T. H.; COMPTON, V. B. Superconductivity. **Reviews of Modern Physics**, v. 35, n. 1, p. 1, 1963.
- MAXWELL, E. Isotope effect in the superconductivity of mercury. **Physical Review**, v. 78, n. 4, p. 477, 1950.
- MAZIN, I. *et al.* Unconventional superconductivity with a sign reversal in the order parameter of lafeaso1-xfx. **Physical Review Letters**, v. 101, n. 5, p. 057003, 2008.
- MCMILLAN, W. Transition temperature of strong-coupled superconductors. **Physical Review**, v. 167, n. 2, p. 331, 1968.

- MEISNER, G. *et al.* U 2 pt c 2 and systematics of heavy fermions. **Physical Review Letters**, v. 53, n. 19, p. 1829, 1984.
- MEISSNER, W.; OCHSENFELD, R. Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit. **Naturwissenschaften**, v. 21, n. 44, p. 787–788, 1933.
- MIGDAL, A. Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal. **Sov. Phys. JETP**, v. 7, n. 6, p. 996–1001, 1958.
- MIYAKE, K.; SCHMITT-RINK, S.; VARMA, C. Spin-fluctuation-mediated even-parity pairing in heavy-fermion superconductors. **Physical Review B**, v. 34, n. 9, p. 6554, 1986.
- MÖHR-VOROBEVA, E. *et al.* Nonthermal melting of a charge density wave in tise2. **Physical review letters**, v. 107, n. 3, p. 036403, 2011.
- MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. **Physical review B**, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976.
- MONTEIRO, J. F. H. L. *et al.* Synthesis and microstructure of nite2. **Journal of Crystal Growth**, v. 478, p. 129–133, 2017.
- MOORE, J. E.; BALENTS, L. Topological invariants of time-reversal-invariant band structures. **Physical Review B**, v. 75, n. 12, p. 121306, 2007.
- MOROSAN, E. *et al.* Multiple electronic transitions and superconductivity in pdxtise2. **Physical Review B**, v. 81, n. 9, p. 094524, 2010.
- MOROSAN, E. *et al.* Superconductivity in cuxtise2. **Nature Physics**, v. 2, n. 8, p. 544–550, 2006.
- MOUHAT, F.; COUDERT, F.-X. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. **Physical Review B**, v. 90, n. 22, p. 224104, 2014.
- MULLER, J. A15-type superconductors. **Reports on progress in physics**, v. 43, n. 5, p. 641, 1980.
- MURNAGHAN, F. The compressibility of media under extreme pressures. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 30, n. 9, p. 244–247, 1944.
- NAGAMATSU, J. *et al.* Superconductivity at 39 k in magnesium diboride. **nature**, v. 410, n. 6824, p. 63, 2001.
- NAMBU, Y. Quasi-particles and gauge invariance in the theory of superconductivity. **Physical Review**, v. 117, n. 3, p. 648, 1960.
- NAYAK, C. *et al.* Non-abelian anyons and topological quantum computation. **Reviews of Modern Physics**, v. 80, n. 3, p. 1083, 2008.
- NOH, H.-J. *et al.* Experimental realization of type-ii dirac fermions in a pdte2 superconductor. **Physical review letters**, v. 119, n. 1, p. 016401, 2017.
- NOVOSELOV, K. *et al.* Two-dimensional atomic crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, 2005.

OGANOV, A. R.; GLASS, C. W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications. **The Journal of chemical physics**, v. 124, n. 24, p. 244704, 2006.

OGANOV, A. R.; GLASS, C. W. Evolutionary crystal structure prediction as a tool in materials design. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 6, p. 064210, 2008.

OKHOTNIKOV, K.; CHARPENTIER, T.; CADARS, S. Supercell program: a combinatorial structure-generation approach for the local-level modeling of atomic substitutions and partial occupancies in crystals. **Journal of Cheminformatics**, v. 8, n. 1, p. 1–15, 2016.

OKUGAWA, R.; MURAKAMI, S. Dispersion of fermi arcs in weyl semimetals and their evolutions to dirac cones. **Physical Review B**, v. 89, n. 23, p. 235315, 2014.

OSHEROFF, D.; RICHARDSON, R.; LEE, D. Evidence for a new phase of solid he3. **Physical Review Letters**, v. 28, n. 14, p. 885, 1972.

OTT, H. *et al.* U be 13: An unconventional actinide superconductor. **Physical review letters**, v. 50, n. 20, p. 1595, 1983.

O'BRIEN, T.; DIEZ, M.; BEENAKKER, C. Magnetic breakdown and klein tunneling in a type-ii weyl semimetal. **Physical review letters**, v. 116, n. 23, p. 236401, 2016.

PARIARI, A. K. Atoms to topological electronic materials: A bedtime story for beginners. **arXiv preprint arXiv:1905.06255**, 2019.

PARK, J. *et al.* Rigid platform for applying large tunable strains to mechanically delicate samples. **arXiv preprint arXiv:2003.11444**, 2020.

PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8822, 1986.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.

PERDEW, J. P. *et al.* Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. **Physical review letters**, v. 100, n. 13, p. 136406, 2008.

PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Physical review B**, v. 33, n. 12, p. 8800, 1986.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981.

PHILLIPS, J. **Physics of high-Tc superconductors**. [S.l.: s.n.], 2012.

PILLO, T. *et al.* Photoemission of bands above the fermi level: The excitonic insulator phase transition in 1 t-tise2. **Physical Review B**, v. 61, n. 23, p. 16213, 2000.

PUGH, S. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 45, n. 367, p. 823–843, 1954.

QI, M. *et al.* Pressure-driven lifshitz transition in type-ii dirac semimetal nite2. **Physical Review B**, v. 101, n. 11, p. 115124, 2020.

- QI, X.-L.; WU, Y.-S.; ZHANG, S.-C. Topological quantization of the spin hall effect in two-dimensional paramagnetic semiconductors. **Physical Review B**, v. 74, n. 8, p. 085308, 2006.
- RAMMAKRISHNAN, T.; RAO, C. N. R. **Superconductivity today**. [S.l.]: Universities Press, 1999.
- RASMUSSEN, F. A.; THYGESEN, K. S. Computational 2d materials database: electronic structure of transition-metal dichalcogenides and oxides. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 23, p. 13169–13183, 2015.
- RESHAK, A. H.; AULUCK, S. Theoretical investigation of the electronic and optical properties of zrx_2 ($x = \text{s, se and te}$). **Physica B: Condensed Matter**, v. 353, n. 3-4, p. 230–237, 2004.
- REYNOLDS, C.; SERIN, B.; NESBITT, L. The isotope effect in superconductivity. i. mercury. **Physical Review**, v. 84, n. 4, p. 691, 1951.
- REYNOLDS, C. *et al.* Superconductivity of isotopes of mercury. **Physical Review**, v. 78, n. 4, p. 487, 1950.
- ROHWER, T. *et al.* Collapse of long-range charge order tracked by time-resolved photoemission at high momenta. **Nature**, v. 471, n. 7339, p. 490–493, 2011.
- ROSSNAGEL, K.; KIPP, L.; SKIBOWSKI, M. Charge-density-wave phase transition in t-tise_2 : Excitonic insulator versus band-type jahn-teller mechanism. **Physical Review B**, v. 65, n. 23, p. 235101, 2002.
- ROTTER, M.; TEGEL, M.; JOHRENDT, D. Superconductivity at 38 k in the iron arsenide $(\text{ba}_{1-x}\text{k}_x)\text{fe}_2\text{as}_2$. **Physical Review Letters**, v. 101, n. 10, p. 107006, 2008.
- ROY, B.; JURIĆIĆ, V. Unconventional superconductivity in nearly flat bands in twisted bilayer graphene. **Physical Review B**, v. 99, n. 12, p. 121407, 2019.
- ROY, R. Topological phases and the quantum spin hall effect in three dimensions. **Physical Review B**, v. 79, n. 19, p. 195322, 2009.
- RYU, G. Superconductivity in cu-intercalated cdi₂-type pdte₂. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 28, n. 11, p. 3275–3280, 2015.
- SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J. **Modern quantum mechanics**. [S.l.: s.n.], 2011.
- SALVO, F. J. D.; MONCTON, D.; WASZCZAK, J. Electronic properties and superlattice formation in the semimetal tise₂. **Physical Review B**, v. 14, n. 10, p. 4321, 1976.
- SANTANA, H.; RENOSTO, S.; MACHADO, A. J. Superconductivity in zragxte₂. **APS**, v. 2012, 2012.
- SATO, M.; ABE, K. Acoustic phonon dispersion in nite₂. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 12, n. 16, p. L613, 1979.
- SATO, M.; ANDO, Y. Topological superconductors: a review. **Reports on Progress in Physics**, v. 80, n. 7, p. 076501, 2017.
- SCALAPINO, D.; JR, E. L.; HIRSCH, J. D-wave pairing near a spin-density-wave instability. **Physical Review B**, v. 34, n. 11, p. 8190, 1986.

- SCALAPINO, D.; JR, E. L.; HIRSCH, J. Fermi-surface instabilities and superconducting d-wave pairing. **Physical Review B**, v. 35, n. 13, p. 6694, 1987.
- SCHNYDER, A. P. *et al.* Classification of topological insulators and superconductors in three spatial dimensions. **Physical Review B**, v. 78, n. 19, p. 195125, 2008.
- SCHRIEFFER, J.; SCALAPINO, D. J.; WILKINS, J. Effective tunneling density of states in superconductors. **Physical Review Letters**, v. 10, n. 8, p. 336, 1963.
- SCHWARZ, K.; BLAHA, P.; MADSEN, G. K. Electronic structure calculations of solids using the wien2k package for material sciences. **Computer Physics Communications**, v. 147, n. 1-2, p. 71–76, 2002.
- SEMENOK, D. V. *et al.* Actinium hydrides ach10, ach12, and ach16 as high-temperature conventional superconductors. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 8, p. 1920–1926, 2018.
- SENTHIL, T.; FISHER, M. P. Quasiparticle localization in superconductors with spin-orbit scattering. **Physical Review B**, v. 61, n. 14, p. 9690, 2000.
- SERIN, B.; REYNOLDS, C.; NESBITT, L. Superconductivity of isotopes of mercury. **Physical Review**, v. 78, n. 6, p. 813, 1950.
- SHOLL, D.; STECKEL, J. A. **Density functional theory: a practical introduction.** [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.
- SIMON, S. H. **The Oxford solid state basics.** [S.l.]: OUP Oxford, 2013.
- SINGH, D. J.; DU, M.-H. Density functional study of lafeaso1-xfx: A low carrier density superconductor near itinerant magnetism. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 23, p. 237003, 2008.
- SINGH, D. J.; NORDSTROM, L. **Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method.** [S.l.: s.n.], 2006.
- SINGLETON, J. **Band theory and electronic properties of solids.** [S.l.]: Oxford University Press, 2001. v. 2.
- SOLUYANOV, A. A. Type-ii dirac fermions spotted. **Physics**, v. 10, p. 74, 2017.
- SOLUYANOV, A. A. *et al.* Type-ii weyl semimetals. **Nature**, v. 527, n. 7579, p. 495, 2015.
- SOMAYAZULU, M. *et al.* Evidence for superconductivity above 260 k in lanthanum superhydride at megabar pressures. **Physical Review Letters**, v. 122, n. 2, p. 027001, 2019.
- STEGLICH, F. *et al.* Superconductivity in the presence of strong pauli paramagnetism: Cecu2si2. **Physical Review Letters**, v. 43, n. 25, p. 1892, 1979.
- STEWART, G. *et al.* Possibility of coexistence of bulk superconductivity and spin fluctuations in upf 3. In: **Ten Years of Superconductivity: 1980–1990.** [S.l.]: Springer, 1984. p. 85–88.
- SUBEDI, A.; ORTENZI, L.; BOERI, L. Electron-phonon superconductivity in apt3p (a= sr, ca, la) compounds: From weak to strong coupling. **Physical Review B**, v. 87, n. 14, p. 144504, 2013.

- SUBEDI, A. *et al.* Density functional study of fes, fese, and fete: Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity. **Physical Review B**, v. 78, n. 13, p. 134514, 2008.
- TAILLEFER, L.; LONZARICH, G. Heavy-fermion quasiparticles in up3. **Physical Review Letters**, v. 60, n. 15, p. 1570, 1988.
- TAKAHASHI, H. *et al.* Superconductivity at 43 k in an iron-based layered compound lao1-xfxfeas. **Nature**, v. 453, n. 7193, p. 376, 2008.
- THOULESS, D. J. *et al.* Quantized hall conductance in a two-dimensional periodic potential. **Physical review letters**, v. 49, n. 6, p. 405, 1982.
- TIMOSHENKO, S. P.; GOODIER, J. Theory of elasticity. 2011.
- TINKHAM, M. **Introduction to superconductivity**. [S.l.]: Courier Corporation, 2004.
- TRAN, F. *et al.* Nonlocal van der waals functionals for solids: Which one to use? **arXiv preprint arXiv:1903.00284**.
- TRAN, F. *et al.* Performance on molecules, surfaces, and solids of the wu-cohen gga exchange-correlation energy functional. **Physical Review B**, v. 75, n. 11, p. 115131, 2007.
- TSIPAS, P. *et al.* Massless dirac fermions in zrte2 semimetal grown on inas (111) by van der waals epitaxy. **ACS nano**, v. 12, n. 2, p. 1696–1703, 2018.
- TSUI, D. C.; STORMER, H. L.; GOSSARD, A. C. Two-dimensional magnetotransport in the extreme quantum limit. **Physical Review Letters**, v. 48, n. 22, p. 1559, 1982.
- TYUTEREV, V.; VAST, N. Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy. **Computational Materials Science**, v. 38, n. 2, p. 350–353, 2006.
- UDAGAWA, M.; BERGHOLTZ, E. J. Field-selective anomaly and chiral mode reversal in type-ii weyl materials. **Physical review letters**, v. 117, n. 8, p. 086401, 2016.
- VAFEK, O.; VISHWANATH, A. Dirac fermions in solids: from high-t c cuprates and graphene to topological insulators and weyl semimetals. **Annu. Rev. Condens. Matter Phys.**, v. 5, n. 1, p. 83–112, 2014.
- VIANNA, J. D. M. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulaçao computacional**. [S.l.]: Livraria da Física, 2004.
- VOLOVIK, G. Topological lifshitz transitions. **Low Temperature Physics**, v. 43, n. 1, p. 47–55, 2017.
- WAGNER, K. E. *et al.* Tuning the charge density wave and superconductivity in cuxtas2. **Physical Review B**, v. 78, n. 10, p. 104520, 2008.
- WANG, D. *et al.* Theoretical study on uh4, uh8 and uh10 at high pressure. **Physics Letters A**, v. 383, n. 8, p. 774–780, 2019.
- WANG, Q. H. *et al.* Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. **Nature Nanotechnology**, v. 7, n. 11, p. 699–712, 2012.
- WANG, Z. *et al.* Dirac semimetal and topological phase transitions in a3bi (a= na, k, rb). **Physical Review B**, v. 85, n. 19, p. 195320, 2012.

WEN, X.-G. Topological orders and edge excitations in fractional quantum hall states. **Advances in Physics**, v. 44, n. 5, p. 405–473, 1995.

WIGNER, E.; HUNTINGTON, H. á. On the possibility of a metallic modification of hydrogen. **The Journal of Chemical Physics**, v. 3, n. 12, p. 764–770, 1935.

WILCZEK, F. Majorana returns. **Nature Physics**, v. 5, n. 9, p. 614–618, 2009.

XIA, Y. *et al.* Observation of a large-gap topological-insulator class with a single dirac cone on the surface. **Nature physics**, v. 5, n. 6, p. 398, 2009.

XIAO, R. *et al.* Manipulation of type-i and type-ii dirac points in pdte2 superconductor by external pressure. **Physical Review B**, v. 96, n. 7, p. 075101, 2017.

XIONG, J. *et al.* Evidence for the chiral anomaly in the dirac semimetal na3bi. **Science**, v. 350, n. 6259, p. 413–416, 2015.

XIONG, Z. *et al.* Phase transition, electronic, elastic and thermodynamic properties of bi2te3 under high pressure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 586, p. 392–398, 2014.

XU, C. *et al.* Topological type-ii dirac fermions approaching the fermi level in a transition metal dichalcogenide nite2. **Chemistry of materials**, v. 30, n. 14, p. 4823–4830, 2018.

YAN, B.; FELSER, C. Topological materials: Weyl semimetals. **Annual Review of Condensed Matter Physics**, v. 8, p. 337–354, 2017.

YAN, D. *et al.* Nbsete—a new layered transition metal dichalcogenide superconductor. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 32, n. 2, p. 025702, 2019.

YAN, M. *et al.* Lorentz-violating type-ii dirac fermions in transition metal dichalcogenide ptte 2. **Nature Communications**, v. 8, n. 1, p. 257, 2017.

YANKOWITZ, M. *et al.* Tuning superconductivity in twisted bilayer graphene. **Science**, v. 363, n. 6431, p. 1059–1064, 2019.

YI, H. *et al.* Evidence of topological surface state in three-dimensional dirac semimetal cd3as2. **Scientific Reports**, v. 4, p. 6106, 2014.

YOUNG, S. M. *et al.* Theoretical investigation of the evolution of the topological phase of bi2se3 under mechanical strain. **Physical Review B**, v. 84, n. 8, p. 085106, 2011.

YOUNG, S. M. *et al.* Dirac semimetal in three dimensions. **Physical Review Letters**, v. 108, n. 14, p. 140405, 2012.

ZEHETMAYER, M. A review of two-band superconductivity: materials and effects on the thermodynamic and reversible mixed-state properties. **Superconductor Science and Technology**, v. 26, n. 4, p. 043001, 2013.

ZHANG, B. *et al.* Electronic structures of cr-intercalated zrte2 revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2020.

ZHANG, H. *et al.* Topological insulators in bi2se3, bi2te3 and sb2te3 with a single dirac cone on the surface. **Nature physics**, v. 5, n. 6, p. 438, 2009.

- ZHANG, K. *et al.* Experimental evidence for type-ii dirac semimetal in ptse2. **Physical Review B**, v. 96, n. 12, p. 125102, 2017.
- ZHANG, Q.; CHENG, Y.; SCHWINGENSCHLÖGL, U. Series of topological phase transitions in tite2 under strain. **Physical Review B**, v. 88, n. 15, p. 155317, 2013.
- ZHAO, L. *et al.* Design of strain-engineered quantum tunneling devices for topological surface states. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 13, p. 131602, 2012.
- ZHENG, F. *et al.* Emergent superconductivity in two-dimensional nite2 crystals. **Physical Review B**, v. 101, n. 10, p. 100505, 2020.
- ZHENG, J.-J.; MARGINE, E. Electron-phonon coupling and pairing mechanism in β - bi2pd centrosymmetric superconductor. **Physical Review B**, v. 95, n. 1, p. 014512, 2017.
- ZHENG, W. *et al.* Detailed study of the fermi surfaces of the type-ii dirac semimetallic candidates xte2 (x= pd, pt). **Physical Review B**, v. 97, n. 23, p. 235154, 2018.
- ZUNGER, A.; FREEMAN, A. J. Band structure and lattice instability of tise2. **Physical Review B**, v. 17, n. 4, p. 1839, 1978.
- ZYUZIN, A.; WU, S.; BURKOV, A. Weyl semimetal with broken time reversal and inversion symmetries. **Physical Review B**, v. 85, n. 16, p. 165110, 2012.