



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**  
**MESTRADO ACADÊMICO EM FÍSICA**

**TIAGO DA SILVA COSTA**

**CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA NANOFITAS DE FOSFORENO COM BORDAS**  
**ENVIESADAS**

**FORTALEZA**

**2026**

TIAGO DA SILVA COSTA

CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA NANOFITAS DE FOSFORENO COM BORDAS  
ENVIESADAS

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Física do Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Física. Área de Concentração: Física da matéria condensada.

Orientador: Prof. Dr. João Milton Pereira Júnior.

Coorientador: Prof. Dr. Diego Rabelo da Costa.

FORTALEZA

2026

TIAGO DA SILVA COSTA

CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA NANOFITAS DE FOSFORENO COM BORDAS  
ENVIESADAS

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Física do Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Física. Área de Concentração: Física da matéria condensada.

Aprovada em: 20 de Fevereiro de 2026

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. João Milton Pereira Júnior (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Diego Rabelo da Costa (Coorientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Alexandre C. S. Nascimento  
Instituto Federal do Piauí - IFPI/Campus Parnaíba

---

Prof. Dr. Francisco Ronan Viana  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À minha família de toda alma.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, Sr. Sebastião Costa e Sra. Angela Silva por ter me dado a vida e proporcionado tudo o que veio após. Agradeço também às minhas três irmãs, Suan Crisley, Francisca Crislina e Maria da Conceição, pois elas desempenharam um papel-chave em minha criação; são minhas mães no sentido mais profundo e terno que existe. Aos meus professores, que não somente durante a graduação, mas também ao longo da vida inteira, foram faróis que direcionaram a minha formação como pessoa. Particularmente, devo mencionar o professor e mentor do presente trabalho, Dr. João Milton, que, sem reservas, compartilhou comigo lições e conhecimentos indispensáveis à confecção deste trabalho.

Sem ressalvas, agradeço também ao professor Dr. Diego Rabelo, que, com sua paciência e seu esmero pelo corpo de alunos, contribuiu fortemente para a minha formação, transcendendo a esfera do pesquisador e sobrepondo-se às esferas da minha formação enquanto indivíduo. Agradeço ao professor João Pedro, que, além de me proporcionar grande aprendizado, se mostrou um irmão mais velho, sem suas lições e seu auxílio, nada do que fiz nestes dois anos de mestrado seria possível. Agradeço ao professor Dr. Francisco Ronan por me oferecer oportunidades de aprendizagem e evolução acadêmica desde a graduação. Agradeço ao professor Dr. Alexandro Nascimento por sempre estar me acompanhado quer formalmente ou informalmente, mas sempre contribuindo de forma genuína. Agradeço ao Grupo de Teoria da Matéria Condensada, cujos membros participaram ativamente na construção do saber que hoje se consolida neste trabalho.

Por fim, meus agradecimentos à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro indispensável à realização deste trabalho, sendo uma engrenagem fundamental para o desenvolvimento desta pesquisa e para minha formação acadêmica e científica.

“Ei fi... massinha massinha” (João Pedro )

## RESUMO

O fosforeno, uma monocamada de fósforo negro, apresenta uma estrutura do tipo favo-de-mel em vista superior e ondulada nas demais direções. Isto se deve à hibridização do tipo  $sp^3$ , na qual cada átomo de fósforo estabelece três ligações covalentes com átomos vizinhos na monocamada. Em razão disso, nanoestruturas baseadas em fosforeno podem apresentar diferentes terminações de borda, chamadas de normais e enviesadas, do tipo *zigzag* e *armchair*. Na descrição teórica efetiva da monocamada de fosforeno, a literatura dispõe de modelos *tight-binding* que consideram duas, cinco e dez interações de *hoppings*. Inicialmente, esta pesquisa empregou esses modelos para descrever a estrutura de bandas do sistema infinito, explorando o papel de cada conexão energética entre os sítios nas três modelagens teóricas. Constatou-se que ajustes nas intensidades das interações, tanto no plano quanto fora dele, podem alterar drasticamente as dispersões eletrônicas das bandas de energia do sistema. Em seguida, utilizando as três modelagens *tight-binding*, foram estudadas nanofitas de fosforeno com diferentes larguras e distintos tipos de terminações de bordas: *zigzag* normal, *armchair* normal, *zigzag* enviesada e *armchair* enviesada. Resultados sobre as relações de dispersão e as funções de onda dos estados de borda foram discutidos. Verificou-se, no caso de nanofitas com bordas *zigzag* normais e *armchair* enviesadas, que ajustes nas contribuições de interação permitem que estados de borda quase-planos se tornem perfeitamente planos. Como perspectiva, pretende-se empregar a aproximação do contínuo, derivada da expansão em série de Taylor em torno do ponto  $\Gamma$  do modelo *tight-binding*, para descrever as propriedades eletrônicas das diferentes nanofitas de fosforeno. Para tal, serão propostas condições de contorno adequadas para descrever as propriedades eletrônicas de nanofitas de fosforeno com bordas enviesadas e normais. Os resultados analíticos poderão, então, ser comparados com aqueles fornecidos pelos modelos *tight-binding*. Por fim, busca-se demonstrar a dependência do *bandgap* em função da largura das nanofitas.

**Palavras-chave:** fosforeno; nanofitas; modelo *tight-binding*; modelo contínuo

## ABSTRACT

Phosphorene, a monolayer of black phosphorus, exhibits a honeycomb-like structure in top view and a puckered structure in other directions. This is due to  $sp^3$  hybridization, in which each phosphorus atom establishes three covalent bonds with neighboring atoms in the monolayer. As a result, phosphorene-based nanostructures can present different edge terminations, called normal and skewed, of the *zigzag* and *armchair* type. In the effective theoretical description of the phosphorene monolayer, the literature provides *tight-binding* models that account for two, five, or ten hopping interactions. Initially, this research employed these models to describe the band structure of the infinite system, exploring the role of each energetic connection between sites in the three theoretical models. It was found that adjustments in the interaction strengths, in-plane and out-of-plane, can drastically change the electronic dispersions of the system's energy bands. Subsequently, using the three *tight-binding* models, phosphorene nanoribbons with different widths and distinct edge termination types were studied: normal *zigzag*, normal *armchair*, skewed *zigzag*, and skewed *armchair*. Results on the dispersion relations and wave functions of edge states were discussed. It was verified, for the case of nanoribbons with normal *zigzag* and skewed *armchair* edges, that adjustments in the interaction contributions allow quasi-flat edge states to become perfectly flat. As a perspective, it is intended to employ the continuum approximation, derived from the Taylor series expansion around the  $\Gamma$  point of the *tight-binding* model, to describe the electronic properties of different phosphorene nanoribbons. To this end, suitable boundary conditions will be proposed to describe the electronic properties of phosphorene nanoribbons with skewed and normal edges. The analytical results can then be compared with those provided by the *tight-binding* models. Finally, we seek to demonstrate the dependence of the *bandgap* on the width of the nanoribbons.

**Keywords:** phosphorene; nanoribbons; *tight-binding* model; continuum model

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Observa-se no painel (a) a estrutura cristalina de multicamadas de fósforo negro e (b) a vista de uma monocamada do ponto de vista lateral em perspectiva e superior. Em (c) apresenta-se a estrutura de bandas DFT-HSE06 de uma monocamada, (d) destaca-se a dependência do *gap* em relação ao número de camadas, (e) à deformação (*strain*) na rede. . . . . 18
- Figura 2 – Comparação dos valores de *gap* para diferentes materiais semicondutores Bidimensional (2D). Os valores de banda proibida para semicondutores convencionais também foram incluídos para comparação. As barras horizontais que abrangem uma faixa de valores de banda proibida indicam que essa energia pode ser ajustada dentro desse intervalo ao alterar o número de camadas, aplicar tensão mecânica ou formar ligas metálicas. . . . . 20
- Figura 3 – No quadro (a) exibe-se uma monocamada de Fósforo Negro (*Black Phosphorus*) (BP), destacando-se a sua não planaridade em forma de sanfonada ao longo das direções *x* (*armchair*) e *y* (*zigzag*). Destacam-se também (em amarelo, destacam-se os orbitais) que cada átomo forma três orbitais de ligação covalente com os átomos vizinhos. No quadro (b) demonstra-se que as quatro bandas para monocamada e bicamada de BP reproduzem com precisão as bandas GW e capturam o *gap* ponto  $\Gamma$ . Em (c) tem-se a configuração dos *hoppings* para monocamada ( $t_i^{\parallel}$ ) e bicamada ( $t_i^{\perp}$ ) junto da demonstração da relevância destes na abertura ou fechamento de *gap*. . . . . 21
- Figura 4 – Nesse painel encontramos (a) a representação sistemática dos 10 parâmetros de *hoppings intralayer* na monocamada, mais 4 *interlayer* para a bicamada; (b) estrutura de bandas calculadas para o material para o número de camadas ( $n = 1 - 3$ ) e em *bulk*, usando a aproximação GW0 (linhas claras) e Ligação Forte (*Tight-Binding*) (TB) (linhas escuras); (c) estrutura de bandas e a densidade de estados (DOS) calculadas para o BP em monocamada utilizando a abordagem GW0 - a DOS é projetada nos estados *pz*, enquanto na estrutura de bandas sua contribuição é mostrada por cores; (d) bandas do modelo TB onde os pontos de alta simetria da zona de Brillouin estão mostrados nos detalhes. . . . . 23

Figura 5	– Nos painéis (a), (b), (c) e (d) demonstram-se condutividades ópticas para poucas camadas ( $n = 1 - 3$ ) e para o BP <i>bulk</i> calculadas ao longo das direções <i>armchair</i> ( $\sigma_{xx}$ ) e <i>zigzag</i> ( $\sigma_{yy}$ ); ( $\sigma_{xx(yy)}$ ) são dadas por camada, em termos da condutividade óptica universal do grafeno ( $\sigma_0 = e^2/4\hbar$ ); em todos os casos, a temperatura foi de 300 K. Em (e) e (f) correspondem às bandas calculadas ao longo das direções X – $\Gamma$ – X (Y – $\Gamma$ – Y) e o respectivo comportamento na presença de um campo elétrico perpendicular. . . . .	24
Figura 6	– Rotações para $\pi$ e $2\pi/3$ nas estruturas cristalinas do grafeno e fosforeno comparadas, demonstrando a quebra de simetria para $2\pi/3$ para fosforeno. .	25
Figura 7	– No painel temos (a) uma ilustração da caracterização em uma monocamada de fosforeno, onde se destaca a quiralidade, vetor quiral, é realçada por setas coloridas sólidas ao longo de cada direção cristalográfica ( $m, n$ ); (b), (c) e (d) esquemas da estrutura das bordas para nanofitas, salientando a geometria da terminação de cada tipo de borda: normais, enviesadas e barbadadas. . . . .	26
Figura 8	– Em (a) a estrutura de bandas das nanofitas de bordas enviesadas <i>zigzag/armchair</i> e normal <i>zigzag/armchair</i> ; (b) bandas para enviesadas <i>zigzag/armchair</i> com barbas; (c) e (d) mostram o efeito do ajuste da intensidade de <i>hoppings</i> em bordas normais e barbadadas, (c) onde, quando definimos $t_4 = 0$ , a banda quasi-plana torna-se perfeitamente a banda plana. Quanto o ajuste dos termos $t_1$ e $t_2$ modifica drasticamente as propriedades da nanoestrutura. . . . .	28
Figura 9	– Em (a), detalhes da forma de uma célula unitária (em verde) de uma monocamada de BP, destacando aspectos ( <i>top view</i> ) do fosforeno em forma de mel; em (b) e (c), as angulações que proporcionam a sua estrutura sanfonada e as constantes de rede no plano e fora dele. . . . .	32
Figura 10	– Representação esquemática dos vetores de deslocamento $\delta_i$ dos <i>hoppings</i> ( $t_i$ ) na rede cristalina. Cada painel retrata cada deslocamento geométrico como uma seta que parte do site de referência e se conecta aos vizinhos desse site. A intensidade de cada elemento de <i>hopping</i> está relacionada a uma distância.	34
Figura 11	– Relação de dispersão de uma monocamada de fósforo negro ao longo das direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin para os modelos de dois <i>hoppings</i> . Ao lado, temos a densidade de estados (DOS) para cada modelo.	39

Figura 12 – <i>Plot</i> do espectro de bandas ao redor do ponto $\Gamma$ onde são apresentadas as bandas para o modelo com 2 <i>hoppings</i> ( $t_1$ e $t_2$ ) projetadas sobre o <i>plot</i> das bandas sob os efeitos dos ajustes nos <i>hoppings</i> , demonstrando as transições fase isolante/metal no respectivo material. . . . .	40
Figura 13 – Relação de dispersão de uma monocamada de fósforo negro ao longo das direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin para os modelos de cinco <i>hoppings</i> . Ao lado, temos a densidade de estados (DOS). . . . .	44
Figura 14 – Ajuste do termo $t_4$ no modelo de cinco <i>hoppings</i> , onde se pode observar que, em ajustes de expansão do termo, há uma translação insignificante dos estados de valência e de condução na direção negativa do <i>range</i> de energia, enquanto, em ajustes que diminuem a intensidade da interação até interação nula, observa-se uma translação de $\approx 0,42$ eV. . . . .	46
Figura 15 – Relação de dispersão de uma monocamada de fósforo negro ao longo das direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin para os modelos de dez <i>hoppings</i> . Ao lado, temos a densidade de estados (DOS). . . . .	50
Figura 16 – Estrutura de bandas TB e densidade de estados ( <i>DOS</i> ) da monocamada de fosforeno com diferentes números de parâmetros de <i>hopping</i> : 2 (azul), 5 (verde) e 10 (vermelho). Observa-se que o modelo com 2 <i>hoppings</i> descreve apenas qualitativamente as bandas próximas ao <i>gap</i> , enquanto o modelo com 5 <i>hoppings</i> melhora a concordância, porém ainda apresenta desvios em energias mais afastadas. O modelo com 10 <i>hoppings</i> reproduz com alta fidelidade as bandas de referência em toda a faixa de energia considerada, incluindo as dispersões ao longo das direções de alta simetria ( $\Gamma$ -Y, $\Gamma$ -X) e a estrutura da <i>DOS</i> , evidenciando a necessidade de incluir interações de longo alcance para uma descrição quantitativamente precisa das propriedades eletrônicas do fosforeno. . . . .	51
Figura 17 – Tipos de borda normais e enviesadas para diferentes configurações de terminação, respeitando a convenção de indexação indicada no quadro central da figura; as bordas são obtidas pela geometria do sítio atômico, conforme demonstrado em cada quadro. . . . .	59

Figura 18 – Exemplo de configuração de aplicação do formalismo de Landauer-Büttiker. O dispositivo central é conectado a contatos semi-infinitos, que o alimentam com elétrons provenientes de um reservatório eletrônico. . . . .	65
Figura 19 – Relação de dispersão para nanofitas com bordas <i>Zigzag Normal (Normal Zigzag)</i> (nZZ), <i>Armchair Normal (Normal Armchair)</i> (nAC), <i>Zigzag Enviesada (Skewed Zigzag)</i> (sZZ) e nAC. Destacam-se os modelos de dois (vermelho), cinco (azul) e dez (verde) <i>hoppings</i> . . . . .	67
Figura 20 – Relação de dispersão de nanofitas de fosforeno quando a energia de transferência $t_4$ é não nula e zero nos quadros superiores, onde a borda é zigzag e a outra borda é com barba. Ambas as bordas têm barba. O modo de borda “quasi-plano” aparece no primeiro e no segundo gráfico. Quando configuramos $t_4 = 0$ , a banda quasi-plana se torna perfeitamente plana. . . .	68
Figura 21 – Representação de uma nanofita geral, inclinada, com larguras $y' = 0$ e $y' = W$ . A direção de invariância translacional da nanofita é definida por $x'$ , modulada pelo ângulo geral $\theta$ . As nanofitas nZZ, <i>Armchair Enviesada (Skewed Armchair)</i> (sAC), sZZ e nAC são obtidas quando $\theta$ é dado, respectivamente, por $\theta = 0^\circ$ , $\theta = 23,6^\circ$ , $\theta = 52,65^\circ$ e $\theta = 90^\circ$ . . . . .	71
Figura 22 – Os estados de borda no espectro eletrônico das nanofitas nZZ e nAC, indicados na região sombreada em laranja. Amostram a densidade de probabilidade dos estados 1 e 2, 3 e 4, e 5 e 6, indicados, respectivamente, para nZZ e nAC. . . . .	78
Figura 23 – Comparação entre o espectro da nanofita nAC, com dois, cinco e dez, (a), (b) e (c) respectivamente ( $\theta = 90^\circ$ ) obtido do modelo contínuo com as condições de contorno apropriadas (curvas azuis) e do modelo TB (curvas tracejadas vermelhas). Aqui, consideramos uma nanofita nAC com largura $W = 162,19$ . $l_{nAC} = 4,34$ é o parâmetro de rede da célula unitária nAC. . . . .	79
Figura 24 – Comparação entre o espectro da nanofita sZZ, com dois, cinco e dez, (a), (b) e (c) respectivamente ( $\theta = 52,65^\circ$ ) obtido do modelo contínuo com as condições de contorno apropriadas (curvas azuis) e do modelo TB (curvas tracejadas vermelhas). Aqui, consideramos uma nanofita nAC com largura $W = 163,87$ . $l_{sZZ} = 5,46$ é o parâmetro de rede da célula unitária. . . . .	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parametros de <i>hopping</i> para os modelos de 2, 5 e 10 interações. . . . .	33
Tabela 2 – Parâmetros do modelo contínuo do fosforeno. . . . .	53

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2D	Bidimensional
BP	Fósforo Negro ( <i>Black Phosphorus</i> )
DFT	Teoria do Funcional de Densidade ( <i>Density Functional Theory</i> )
DOS	Densidade de Estados ( <i>Density of States</i> )
GW	Aproximação GW ( <i>GW Approximation</i> )
h-BN	Nitreto de Boro Hexagonal
nAC	<i>Armchair</i> Normal ( <i>Normal Armchair</i> )
nZZ	<i>Zigzag</i> Normal ( <i>Normal Zigzag</i> )
RPA	Aproximação de Fase Aleatória ( <i>Random Phrase Approximation</i> )
sAC	<i>Armchair</i> Enviesada ( <i>Skewed Armchair</i> )
SMC	Calcogeneto Semimetálico ( <i>Semimetal Chalcogenide</i> )
sZZ	<i>Zigzag</i> Enviesada ( <i>Skewed Zigzag</i> )
TB	Ligação Forte ( <i>Tight-Binding</i> )
TMD	Dicalcogeneto de Metal de Transição ( <i>Transition Metal Dichalcogenide</i> )

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a_1$	Comprimento de ligação atômica no plano (entre sítios vizinhos)
$a_2$	Comprimento de ligação atômica fora do plano (conexão entre sub-redes)
$E$	Energia eletrônica
$E_F$	Energia de Fermi
$E_g$	Lacuna de energia ( <i>bandgap</i> )
$\hat{g}_i$	Operador de aniquilação fermiônico no sítio $i$
$\hat{g}_i^\dagger$	Operador de criação fermiônico no sítio $i$
$I_p$	Corrente eletrônica no terminal $p$
$\vec{k}$	Vetor de onda (momento cristalino)
$k_x$	Componente do vetor de onda na direção $x$
$k_y$	Componente do vetor de onda na direção $y$
$l_1$	Parâmetro de rede da célula unitária na direção $x$ ( <i>armchair</i> )
$l_2$	Parâmetro de rede da célula unitária na direção $y$ ( <i>zigzag</i> )
$m_e^*$	Massa efetiva do elétron
$m_h^*$	Massa efetiva do buraco
$t_i$	Parâmetro de energia de transferência ( <i>hopping</i> )
$T_{pq}$	Coefficiente de transmissão no formalismo de Landauer-Büttiker
$u_0$	Energia <i>on-site</i> (no sítio atômico)
$W$	Largura da nanofita
$\alpha$	Ângulo de ligação da estrutura cristalina do fosforeno
$\beta$	Ângulo de ligação da estrutura cristalina do fosforeno
$\Gamma$	Ponto central da primeira zona de Brillouin
$\delta_i$	Vetor de deslocamento entre sítios atômicos vizinhos
$\theta$	Ângulo quiral de corte da nanofita
$\sigma_{xx}$	Condutividade óptica na direção <i>armchair</i>
$\sigma_{yy}$	Condutividade óptica na direção <i>zigzag</i>

$\sigma_0$	Condutividade óptica universal do grafeno ( $\sigma_0 = \frac{e^2}{4\hbar}$ )
$\phi$	Função de onda eletrônica (componente do espinor)
$\Psi$	Função de onda eletrônica (espinor de quatro componentes)
$\hbar$	Constante de Planck reduzida ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ )

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	17
<b>1.1</b>	<b>Fosforeno</b>	18
<i>1.1.1</i>	<i>Propriedades óticas</i>	19
<i>1.1.2</i>	<i>Estrutura de bandas e modelo tight-binding</i>	20
<b>1.2</b>	<b>Nanofitas de fosforeno</b>	25
<b>1.3</b>	<b>Escopo do trabalho</b>	29
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS DO MODELO TIGHT-BINDING</b>	31
<b>2.1</b>	<b>Formulação em segunda quantização</b>	31
<i>2.1.1</i>	<i>Modelo com dois hoppings</i>	34
<i>2.1.2</i>	<i>Modelo com cinco hoppings</i>	41
<i>2.1.3</i>	<i>Modelo de dez hoppings</i>	46
<i>2.1.4</i>	<i>Análise comparativa entre os modelos</i>	50
<i>2.1.5</i>	<i>Modelo contínuo para o fosforeno</i>	52
<i>2.1.5.1</i>	<i>Autoestados para o modelo contínuo</i>	54
<i>2.1.6</i>	<i>Teorema do modelo efetivo para o fosforeno</i>	55
<b>3</b>	<b>NANOFITAS DE FOSFORENO</b>	58
<b>3.1</b>	<b>Formalismo de Landauer-Büttiker</b>	64
<i>3.1.1</i>	<i>Nanofitas - kwant</i>	66
<b>4</b>	<b>MODELO CONTÍNUO</b>	70
<b>4.1</b>	<b>Condições de quiralidade para bordas enviesadas</b>	70
<i>4.1.1</i>	<i>Condições de contorno</i>	71
<i>4.1.2</i>	<i>Função de onda</i>	77
<i>4.1.3</i>	<i>Condições de contorno para borda nAC e sZZ</i>	79
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	81
	<b>REFERÊNCIAS</b>	83

## 1 INTRODUÇÃO

O primeiro material 2D obtido é o grafeno (Novoselov *et al.*, 2004). Este tornou-se notório por suas propriedades físicas, mecânicas e térmicas que, muitas vezes, superam as propriedades semelhantes de outros materiais. A partir daí, abriu-se um leque de descobertas que já acumulam mais de 4000 materiais 2D catalogados em atlas (Gjerdning *et al.*, 2021). A grande maioria deles se origina de materiais em camadas unidas por forças de van der Waals fracas (Butler *et al.*, 2013; Kaul, 2014). Em contrapartida, em uma única camada, os átomos apresentam-se fortemente ligados covalentemente (estado de menor energia potencial) aos seus vizinhos. Dessa forma, é relativamente fácil obter esses materiais por meio de esfoliação mecânica em uma ou poucas camadas. Existem uma série de famílias desses materiais, destacando-se: os *X-enes*, que são aqueles constituídos por um único elemento, com átomos dispostos em forma de favo de mel; os Dicalcogeneto de Metal de Transição (*Transition Metal Dichalcogenide*) (TMD), formados por um metal de transição (grupos 4, 5 ou 6) e um calcogeneto; os Calcogeneto Semimetálico (*Semimetal Chalcogenide*) (SMC) constituídos por um semimetal e um calcogênio e os *MX-enes*, formado por um metal de transição (grupos 13 e 14) e um carbono ou hidrogênio.

No escopo da física teórica, a fim de se estudar as propriedades físicas de materiais 2D, há uma grande variedade de técnicas analíticas e numéricas utilizadas para diferentes fins. Exemplos entre as abordagens analíticas são os modelos efetivos e contínuos, a aproximação de massa efetiva e a expansão  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ . No bojo das técnicas numéricas, pode-se destacar a Teoria do Funcional de Densidade (*Density Functional Theory*) (DFT), que mapeia as estruturas cristalinas em um sistema fictício de partículas não interagentes, gerando uma densidade eletrônica próxima da do sistema real. Outra é a aproximação por TB, que aproveita-se da contribuição dos orbitais de maior importância, que tendem a ser os de maior ocupação eletrônica, aproximando-os como uma combinação linear (hibridização,  $sp^2$  no caso do grafeno). Ademais, há de se mencionar o método de potenciais empíricos, aproximação por ondas planas etc. (Harrison, 1999; Grosso; Parravicini, 2014)

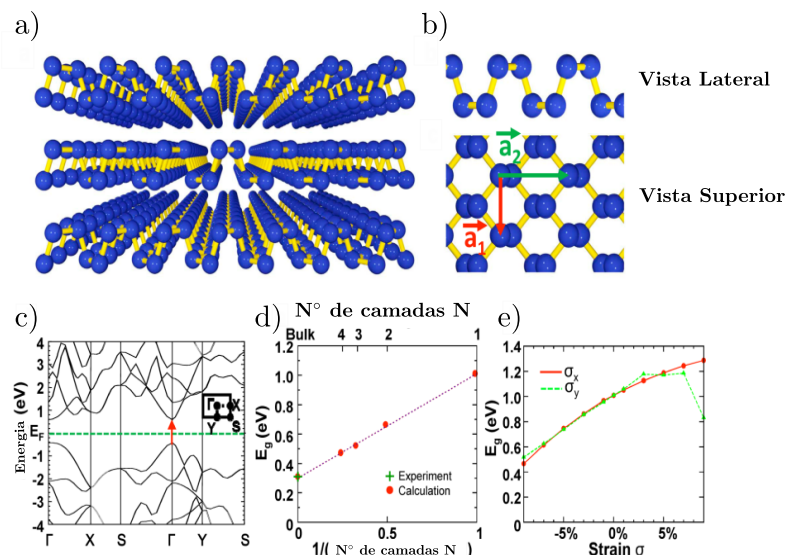
Dentre a família dos *X – enes*, destacam-se os materiais anisotrópicos 2D que, ao contrário de sistemas isotrópicos (como o grafeno e o Nitreto de Boro Hexagonal (h-BN)), possuem uma quebra de simetria no plano. Essa assimetria resulta em propriedades físicas dependentes da orientação cristalográfica. Nesse contexto, a anisotropia óptica surge como consequência direta de estruturas de baixa simetria, típicas dos sistemas cristalinos monoclônicos, triclinicos ou ortorrômbicos (Li *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2021).

O material que abriu as portas para essa classe foi o BP. Esse material, juntamente com a grafita, é um dos poucos cristais lamelares formados por um único elemento químico. Embora seja o alótropo mais estável (outros alótropos são o fósforo branco, vermelho e violeta) sua síntese ocorreu apenas séculos após a descoberta do fósforo. O elemento foi isolado originalmente em 1669 por Hennig Brand, mas o BP só foi observado em 1914 por Percy Bridgman, que identificou uma transição de fase do fósforo branco submetido a condições de alta pressão (Carvalho *et al.*, 2016; Bridgman, 1914).

## 1.1 Fosforeno

Denomina-se fosforeno a contraparte 2D do BP. Diferentemente dos TMD, ele possui um gap direto e intrínseco no ponto  $\Gamma$ , cujas propriedades são moduláveis via *strain*, campo elétrico ou número de camadas. Conforme ilustrado na Fig. 1(b), a natureza direta desse gap permanece inalterada em uma ampla faixa de parâmetros, embora sua magnitude apresente forte dependência da espessura do material; os valores variam de  $\approx 0,3$  eV na configuração de *bulk* (indicada pela seta vermelha na estrutura de bandas) a  $\approx 1,52$  eV na monocamada.

Figura 1 – Observa-se no painel (a) a estrutura cristalina de multicamadas de fósforo negro e (b) a vista de uma monocamada do ponto de vista lateral em perspectiva e superior. Em (c) apresenta-se a estrutura de bandas DFT-HSE06 de uma monocamada, (d) destaca-se a dependência do *gap* em relação ao número de camadas, (e) à deformação (*strain*) na rede.



Fonte: Adaptado de Ref. Liu *et al.* (2014)..

Adicionalmente, na Fig. 1(e), demonstra-se como a deformação mecânica nas direções  $x$  e  $y$  permite um ajuste fino da resposta eletrônica, uma característica vantajosa para

aplicações em optoeletrônica e fotônica (Liu *et al.*, 2014; Zhou *et al.*, 2015; Yan *et al.*, 2017). Essa característica é uma vantagem para aplicações em optoeletrônica, pois permite a fabricação de dispositivos baseados em mono ou múltiplas camadas – diferentemente dos TMD, que possuem *gap* direto apenas na configuração de monocamada (Carvalho *et al.*, 2016). Além do mais, grande porção do espectro eletromagnético do fosforeno é coberta pela dependência do *gap* com o número de camadas, abrangendo partes do espectro visível ao infravermelho, fazendo-o propício a aplicações em fotônica, detectores polarimétricos, sensores de deformação e lasers de infravermelho (Zhang *et al.*, 2017).

### 1.1.1 Propriedades óticas

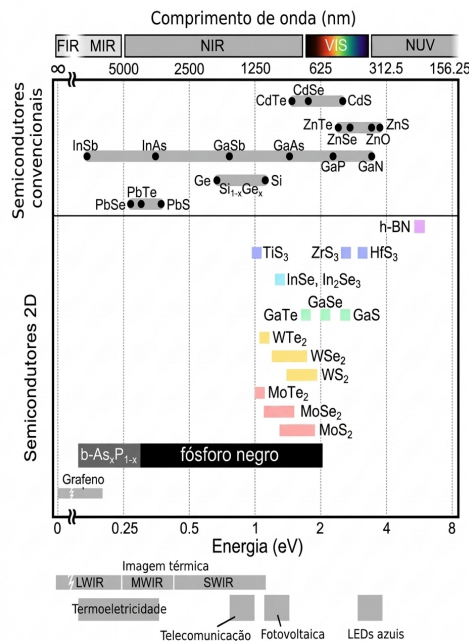
Devido à sua forte anisotropia e dependência do *gap* ao número de camadas, o fosforeno possui um alto grau de sintonização das suas propriedades óticas. Como mencionado anteriormente, essa característica o torna atraente do ponto de vista de aplicações na optoeletrônica, uma vez que seu *gap* abrange um grande intervalo de comprimento de onda, o que não acontece com outros materiais 2D conhecidos.

Na Fig. 2 podemos observar uma comparação do intervalo de *gaps* de energia entre materiais convencionais e 2D. Enquanto o grafeno pode cobrir a faixa de 0 a 0,2 eV (abrindo um *gap* mediante dopagem em nanofitas ou aplicando campo elétrico perpendicular em bicamadas), os TMD apresentam *gaps* na faixa de 1,0 a 2,0 eV (dependendo da espessura, nível de *strain* e composição química). Assim, o BP em mono ou poucas camadas preenche a lacuna entre o grafeno (semicondutor de *gap* zero ou quase zero) e os TMD (semicondutores de *gap* largo).

Adicionalmente, o que torna especial essa faixa de energia é que, como ilustrado na parte inferior da Fig. 2, diversas aplicações tecnologicamente relevantes requerem materiais semicondutores com *gap* precisamente nessa região do espectro eletromagnético. Entre essas aplicações, destacam-se as telecomunicações por fibra óptica, que empregam comprimentos de onda na faixa de 1,2 a 1,5  $\mu\text{m}$ , correspondendo a energias de fóton de 0,8 a 1,0 eV; a imagem térmica, que tipicamente requer semicondutores com *gaps* entre 0,1 eV e 1,0 eV e a geração termoelétrica de energia, que utiliza materiais com *gaps* da ordem de 0,2–0,3 eV. Embora aplicações como fotovoltaica e fotocatalise otimizadas para semicondutores com *gaps* de 1,2 a 1,6 eV pudessem potencialmente utilizar outros semicondutores bidimensionais já disponíveis, as aplicações mencionadas anteriormente permaneciam fora do alcance dos materiais 2D isolados até então. Essas necessidades eram atendidas exclusivamente por semicondutores

tridimensionais convencionais, tais como calcogenetos de chumbo,  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ ,  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$  e  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , evidenciando a lacuna tecnológica preenchida pelo fósforo negro em sua faixa única de *gap* ajustável.

Figura 2 – Comparação dos valores de *gap* para diferentes materiais semicondutores 2D. Os valores de banda proibida para semicondutores convencionais também foram incluídos para comparação. As barras horizontais que abrangem uma faixa de valores de banda proibida indicam que essa energia pode ser ajustada dentro desse intervalo ao alterar o número de camadas, aplicar tensão mecânica ou formar ligas metálicas.



Fonte: Adaptado de Ref. Castellanos-Gomez (2015).

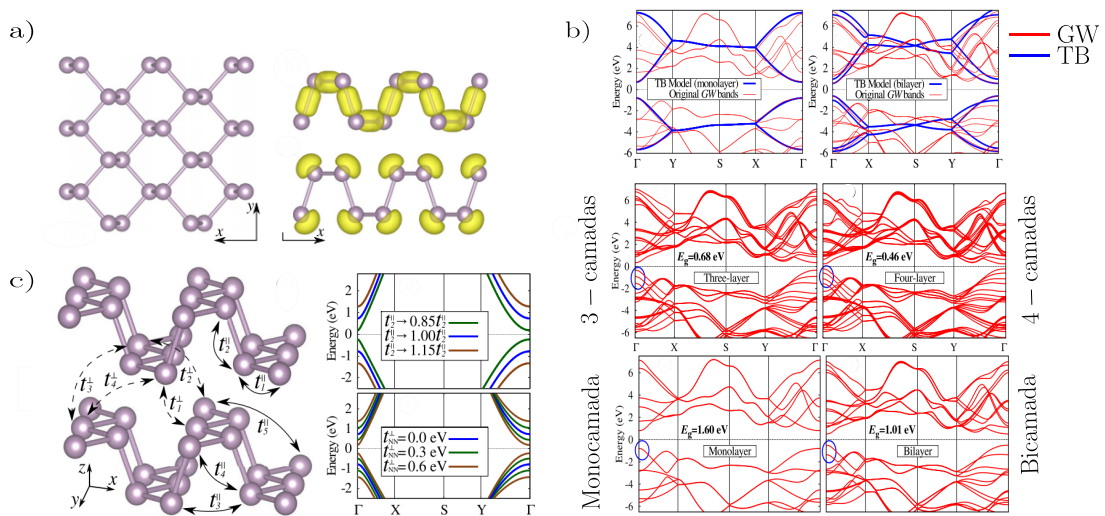
### 1.1.2 Estrutura de bandas e modelo tight-binding

Desde que as estruturas cristalinas de BP em alta qualidade se tornaram disponíveis (Basiri-Esfahani *et al.*, 2023) as propriedades eletrônicas do BP têm sido extensivamente estudadas. Em particular, e como já citado, demonstrou-se que o BP em estado sólido é um semicondutor com um *gap* de 0,31 – 0,35 eV (Keyes, 1953; Warschauer, 1963; Maruyama *et al.*, 1981) enquanto a temperaturas de hélio líquido ( $^4\text{He}$  atinge o ponto de ebulição a 4,22K e, ao cruzar o ponto lambda em 2,17K, sofre uma transição de fase para o estado de superfluidez) juntamente em condições de alta pressão fazem emergir propriedades de supercondutividade (Kawamura *et al.*, 1984). Entre as abordagens comumente utilizadas e listadas na literatura estão DFT, teoria de perturbação muitos-corpos, como o formalismo Aproximação *GW* (*GW Approximation*) (*GW*); estas permitem corrigir as subestimativas do *gap* de banda e descrever com fidelidade os efeitos

de quasipartículas, também modelos de campo contínuo e abordagens *Tight-Binding* (TB).

Em anos recentes, Rudenko e Katsnelson (2014) e (Rudenko *et al.*, 2015) propuseram modelos TB para uma mono e bicamada de BP. Em um primeiro momento, utilizando-se do método GW, que permite corrigir as subestimativas do gap e descrever com fidelidade os efeitos de quasipartículas, obtiveram com sucesso um modelo TB para mono e bicamada. Este é composto por cinco parâmetros de *hoppings* intra-camada (no caso da monocamada) e quatro inter-camada (para a composição da bicamada); ver Fig. 3(a). Apesar desse primeiro modelo TB ter sido amplamente utilizado na literatura para diversos fins (Ezawa, 2014; Ostahie; Aldea, 2016; Yang *et al.*, 2016; Sousa *et al.*, 2016; Solomenko *et al.*, 2023), ele possui limitações quando se pensa em utilizá-lo para além de duas camadas, como apontam os autores.

Figura 3 – No quadro (a) exibe-se uma monocamada de BP, destacando-se a sua não planaridade em forma de sanfonada ao longo das direções  $x$  (*armchair*) e  $y$  (*zigzag*). Destacam-se também (em amarelo, destacam-se os orbitais) que cada átomo forma três orbitais de ligação covalente com os átomos vizinhos. No quadro (b) demonstra-se que as quatro bandas para monocamada e bicamada de BP reproduzem com precisão as bandas GW e capturam o *gap* ponto  $\Gamma$ . Em (c) tem-se a configuração dos *hoppings* para monocamada ( $t_i^{\parallel}$ ) e bicamada ( $t_i^{\perp}$ ) junto da demonstração da relevância destes na abertura ou fechamento de *gap*.



Fonte: Adaptado da Ref. (Rudenko; Katsnelson, 2014).

Uma das principais limitações reside no fato do modelo não reproduzir o *splitting* (diferença energética entre as bandas obtidas pelo TB em comparação ao GW) das bandas de valência e condução nas proximidades do ponto  $\Gamma$  em sistemas de  $n$  camadas. Observa-se isso ao comparar as bandas obtidas com o modelo GW com as bandas TB (Fig. 3(b)), nas quais o *splitting* é menor do que o esperado.

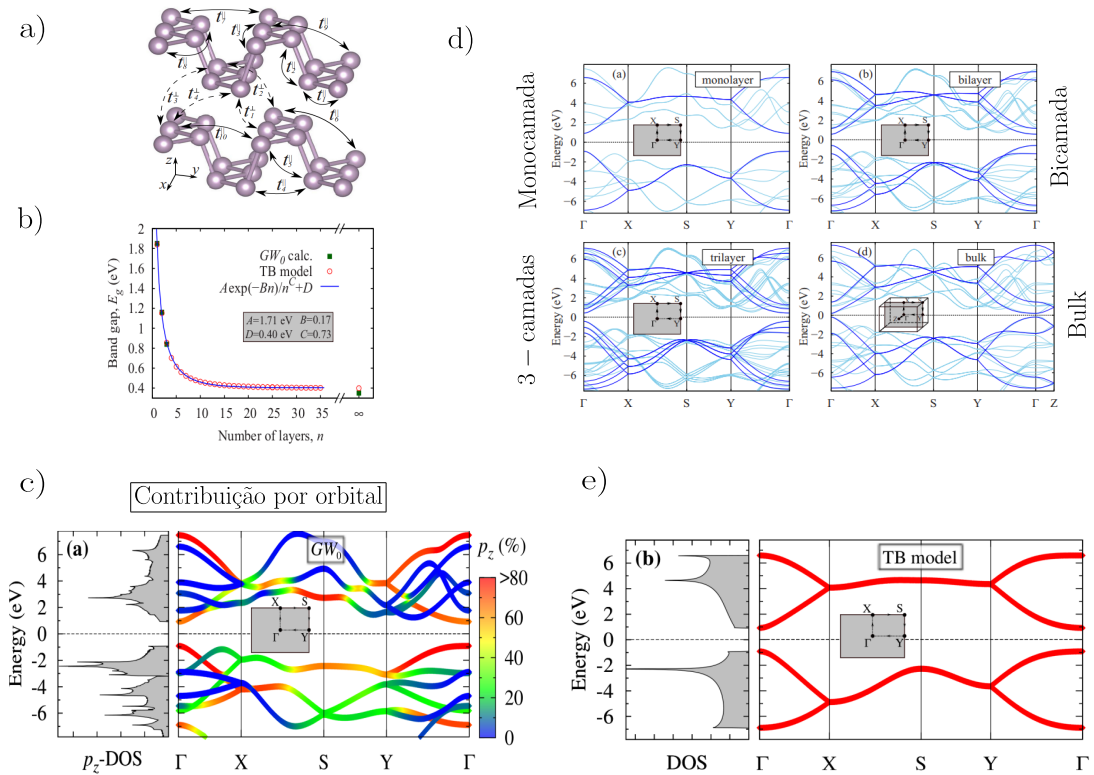
Essa limitação decorre do fato de o modelo considerar apenas acoplamentos intercamada, ignorando mudanças nos *hoppings* intracamada induzidas pelo empilhamento. Consequentemente, há perda de informação na descrição do *splitting*, ou seja, no desdobramento de bandas originalmente degeneradas em múltiplas bandas com energias distintas. O cerne da questão está no tratamento da interação entre camadas: o acoplamento intercamadas é incorporado apenas por meio de parâmetros de *hopping* adicionais ( $t^\perp$ ), enquanto os parâmetros intracamada são mantidos fixos, idênticos aos da monocamada. No entanto, a formação de uma bicamada vai além da mera adição de *hoppings* entre camadas. Ela modifica o ambiente químico e o potencial eletrostático percebido por cada átomo, alterando as próprias ligações intracamada. Em outras palavras, a presença da segunda camada renormaliza os parâmetros de *hopping* intracamada ( $t^\parallel$ ), um efeito não capturado pelo modelo TB.

Diante desse cenário, a construção de um modelo TB fiel às propriedades eletrônicas do fosforeno em diferentes espessuras, inclusive no limite *bulk*, foi realizada por Rudenko *et al.* (2015). Diferentemente de parametrizações anteriores, os autores derivaram o modelo a partir de cálculos *ab initio* no nível *partially self-consistent*  $GW_0$ , em que a interação coulombiana blindada  $W_0$  é calculada pela Aproximação de Fase Aleatória (*Random Phrase Approximation*) (RPA) com base em funções de onda da DFT-GGA. Esse procedimento garantiu que os parâmetros de *hopping* reproduzissem com alta precisão a estrutura de bandas quasipartícula, incluindo a correta descrição do gap fundamental e da dispersão eletrônica em direções de alta simetria.

No total, o modelo incorpora dez parâmetros de *hopping* intracamada e quatro intercamada (Fig. 4 (a)), cujos valores são listados na Tabela II do trabalho original. A parametrização foi realizada a partir do mapeamento dos estados de valência e de condução obtidos nos cálculos  $GW_0$  para um subespaço de orbitais efetivos com simetria  $p_z$ , que são dominantes nas bordas das bandas de valência e de condução. A projeção dos estados  $GW_0$  ao longo dos caminhos de alta simetria [Fig. 4 (c)] evidencia que o modelo reproduz quantitativamente a contribuição desses orbitais para a estrutura eletrônica de baixas energias.

A dependência do *gap* em função do número de camadas ( $E_g^{(n)}$ ), mostrada na Fig. 4(b), revelou um decaimento não trivial que combina uma lei de potência e um decaimento exponencial, podendo ser ajustado pela expressão empírica  $E_g^{(n)} = A \exp(-nB)/n^C + D$ . Esse comportamento difere de modelos de confinamento quântico simples e fundamenta a necessidade de abordagens realistas, como o próprio modelo TB, para simulações confiáveis de nanofitas e de outras nanoestruturas derivadas do fosforeno.

Figura 4 – Nesse painel encontramos (a) a representação sistemática dos 10 parâmetros de *hoppings intralayer* na monocamada, mais 4 *interlayer* para a bicamada; (b) estrutura de bandas calculadas para o material para o número de camadas ( $n = 1 - 3$ ) e em *bulk*, usando a aproximação *GW<sub>0</sub>* (linhas claras) e TB (linhas escuras); (c) estrutura de bandas e a densidade de estados (DOS) calculadas para o BP em monocamada utilizando a abordagem *GW<sub>0</sub>* - a DOS é projetada nos estados  $p_z$ , enquanto na estrutura de bandas sua contribuição é mostrada por cores; (d) bandas do modelo TB onde os pontos de alta simetria da zona de Brillouin estão mostrados nos detalhes.

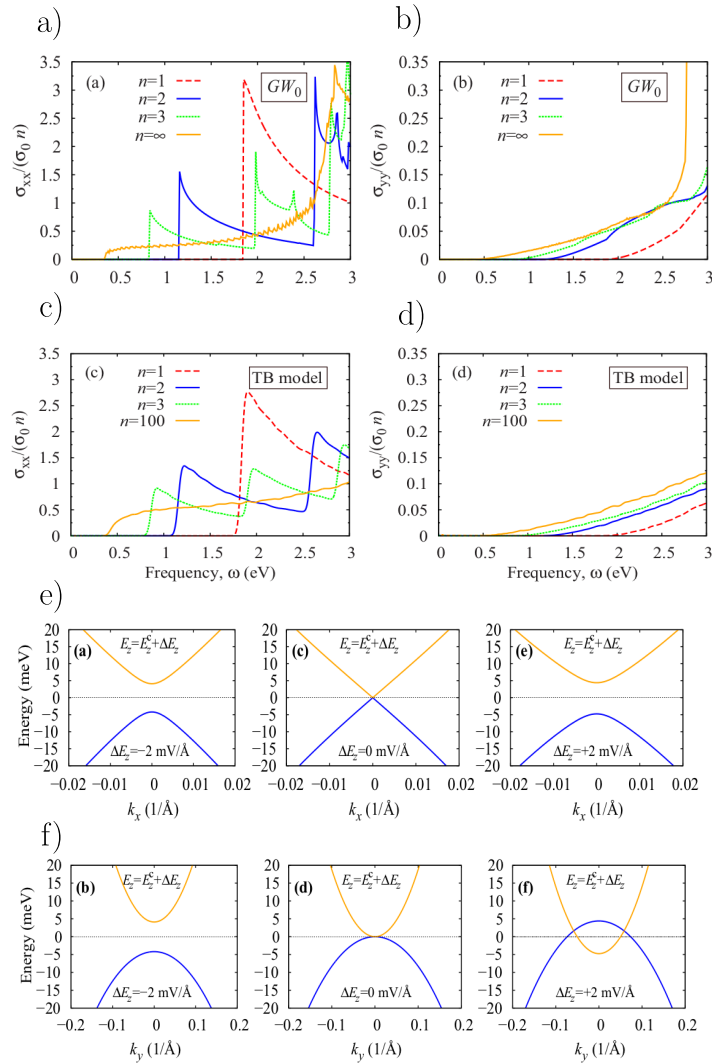


Fonte: Adaptado de (Rudenko *et al.*, 2015).

A validação do modelo estendeu-se a propriedades ópticas. O cálculo da condutividade óptica via fórmula de K. Para a bicamada, observou-se o fechamento do gap em  $E_z^c = 341$  mV/Å e o surgimento de uma dispersão linear do tipo Dirac ao longo da direção *armchair* no ponto crítico, consistente com a transição prevista para um isolante topológico característico associado a transições entre estados de borda de banda.

Além disso, os autores investigaram o efeito de um campo elétrico perpendicular à camada, demonstrando que o modelo pode ser estendido naturalmente por meio da inclusão de um potencial eletrostático dependente da camada ( $eE_z z$ ). Para a bicamada, observou-se o fechamento do gap em  $E_z^c = 341$  mV/Å e o surgimento de dispersão linear tipo Dirac ao longo da direção *armchair* no ponto crítico, consistente com a transição prevista para um isolante topológico.

Figura 5 – Nos painéis (a), (b), (c) e (d) demonstram-se condutividades ópticas para poucas camadas ( $n = 1 - 3$ ) e para o BP *bulk* calculadas ao longo das direções *armchair* ( $\sigma_{xx}$ ) e *zigzag* ( $\sigma_{yy}$ ); ( $\sigma_{xx(yy)}$ ) são dadas por camada, em termos da condutividade óptica universal do grafeno ( $\sigma_0 = e^2/4\hbar$ ); em todos os casos, a temperatura foi de 300 K. Em (e) e (f) correspondem às bandas calculadas ao longo das direções X –  $\Gamma$  – X (Y –  $\Gamma$  – Y) e o respectivo comportamento na presença de um campo elétrico perpendicular.



Fonte: Adaptado de (Rudenko *et al.*, 2015).

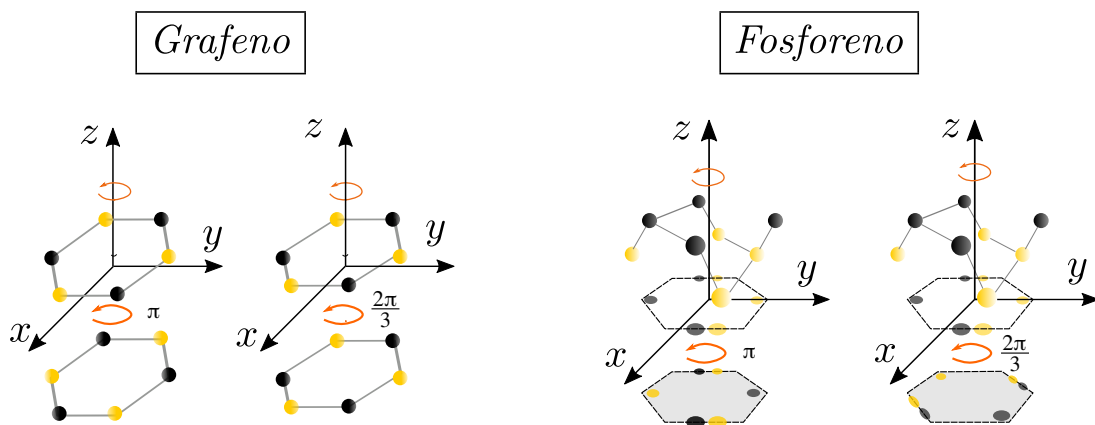
Dessa forma, munido desses modelos, torna-se possível investigar sistemas de baixa dimensionalidade derivados do fosforeno, como as nanofitas, nas quais o confinamento quântico e os efeitos de borda desempenham um papel central. Nessas estruturas, a orientação das bordas (*armchair* ou *zigzag*), a largura da fita e possíveis passivações químicas podem modificar drasticamente as propriedades eletrônicas, ópticas e de transporte. Assim, simulações baseadas em modelos TB aqui demonstrados constituem uma abordagem poderosa para explorar, de forma sistemática e computacionalmente viável, o potencial do fosforeno em arquiteturas nanoestruturadas voltadas a futuras aplicações tecnológicas.

## 1.2 Nanofitas de fosforeno

A redução lateral de materiais bidimensionais dá origem a sistemas quase unidimensionais nos quais o confinamento quântico e, sobretudo, os efeitos de borda passam a desempenhar um papel central (Fujita *et al.*, 1996). No caso do fosforeno, em princípio, pode ser cortado e moldado em diversas nanoestruturas. Uma característica de grande interesse em sistemas finitos é a possibilidade de ocorrência de estados de borda. A particularidade desses estados é que estão localizados na interface entre o sistema e o vácuo e decaem exponencialmente a partir dela (Carvalho *et al.*, 2014). Compreender a física das bordas de nanofitas é de fundamental interesse para prever o comportamento de sistemas reais finitos e projetar nanoestruturas ainda mais complexas.

Como é sabido, o fosforeno, sendo um material 2D, possui uma estrutura ortorrômbica, ou seja, sua célula unitária tem três eixos perpendiculares e lados desiguais. Podemos comparar a disposição atômica do grafeno e do fosforeno na Fig. 6. Dessa forma, o grafeno possuindo simetria  $C_3$  (rotacional de  $120^\circ$ ), o comportamento dos recortes de suas bordas. Estruturas *puckered* (como o fosforeno) apresentam eixo de simetria  $C_2$  (rotacional de  $180^\circ$ ), o que proporciona uma anisotropia das cristas nas bordas, permitindo cortes angulados que fazem surgir propriedades plurais (Grujić *et al.*, 2016).

Figura 6 – Rotações para  $\pi$  e  $2\pi/3$  nas estruturas cristalinas do grafeno e fosforeno comparadas, demonstrando a quebra de simetria para  $2\pi/3$  para fosforeno.



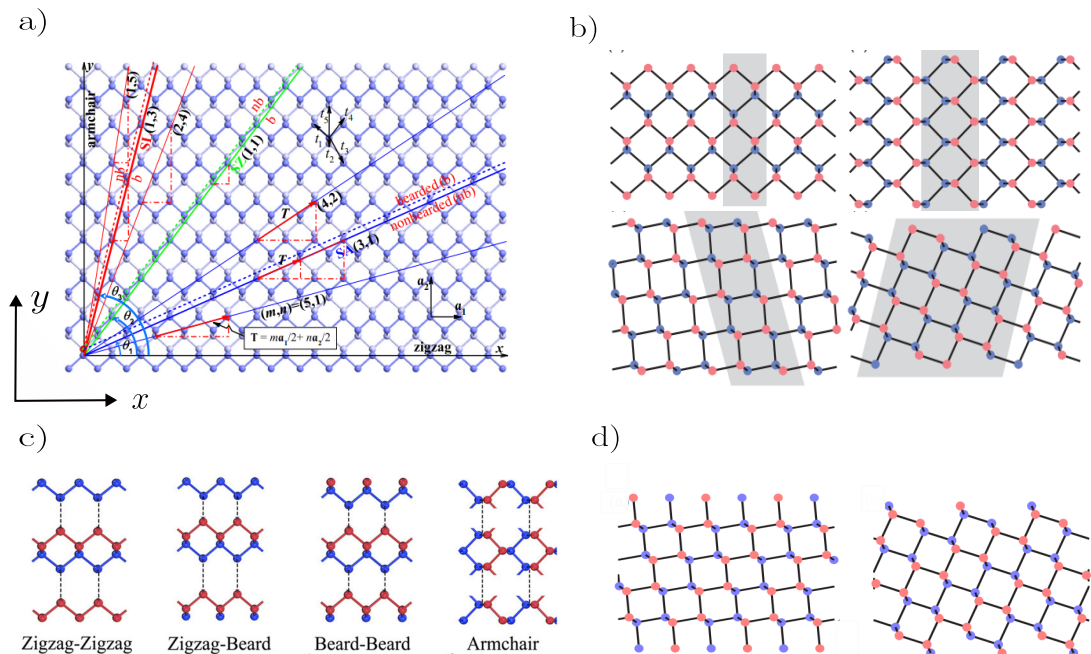
Fonte: Elaborado pelo autor.

A fim de tornar ainda mais clara como ausência do eixo de simetria  $C_3$  contribui para uma maior presença de recortes para o fosforeno, pode-se olhar mais uma vez para a analogia com o grafeno. Diferentemente do grafeno, onde o período do ângulo de rotação mínimo é de

$30^\circ$  da direção *zigzag* para a direção *armchair*, devido à estrutura altamente anisotrópica do fosforeno, é necessário rotacionar  $90^\circ$  no sentido anti-horário da direção *zigzag* para a direção *armchair*. Como consequência, existe uma série de direções possíveis para formar as bordas de nanoestruturas de fosforeno. Dessa forma, a configuração das bordas dessas nanofitas e a respectiva consequência em suas propriedades físicas já foram amplamente estudadas na literatura (Ezawa, 2014; Carvalho *et al.*, 2014; Grujić *et al.*, 2016).

De forma geral, quanto aos tipos de borda, elas podem ser denominadas *zigzag*, em que a terminação da borda corresponde a uma translação do vetor primitivo na direção  $y$  e sub-redes no plano e fora dele [Figs. 5(a) e 5(b)], *armchair*, obtidas por translações inteiras em  $x$ . Delas, podem-se obter variações, como as bordas *zigzag* e *armchair* barbadas; nelas há sítios atômicos pendurados por uma translação maior do que os vetores nas direções respectivas [Fig. 7(c)].

Figura 7 – No painel temos (a) uma ilustração da caracterização em uma monocamada de fosforeno, onde se destaca a quiralidade, vetor quiral, é realçada por setas coloridas sólidas ao longo de cada direção cristalográfica  $(m, n)$ ; (b), (c) e (d) esquemas da estrutura das bordas para nanofitas, salientando a geometria da terminação de cada tipo de borda: normais, enviesadas e barbadas.



Fonte: Adaptado de (Ren *et al.*, 2019), (Grujić *et al.*, 2016) e (Yan *et al.*, 2017)

A fim de tornar ainda mais clara como a ausência do eixo de simetria  $C_3$  contribui para uma maior presença de recortes no fosforeno, pode-se recorrer mais uma vez à analogia com o grafeno. Diferentemente do grafeno, em que o período do ângulo de rotação mínimo é

de  $30^\circ$  da direção *zigzag* para a direção *armchair*, devido à estrutura altamente anisotrópica do fosforeno, é necessário rotacionar  $90^\circ$  no sentido anti-horário da direção *zigzag* para a direção *armchair*. Como consequência, há uma série de direções possíveis para a formação das bordas de nanoestruturas de fosforeno. Dessa forma, a configuração das bordas dessas nanofitas e as respectivas consequências em suas propriedades físicas já foram amplamente estudadas na literatura (Ezawa, 2014; Carvalho *et al.*, 2014; Grujić *et al.*, 2016).

Essencialmente, as propriedades eletrônicas são significativamente distintas em nanoestruturas de quiralidade distintas. Essa diferença resulta em uma diversidade de características eletrônicas, como metais com estados de borda e semicondutores com *gap* direto. Além disso, a diferença nas propriedades físicas tem aplicações potenciais, como, por exemplo, o controle dos campos elétricos e magnéticos externos sobre a estrutura eletrônica (Arsoski *et al.*, 2017) e o acoplamento e a manipulação dos estados de borda em nanofitas de fosforeno multicamadas (Lv *et al.*, 2017).

Como discutido anteriormente, a ausência do eixo de simetria  $C_3$  no fosforeno implica a possibilidade de explorar recortes intermediários às bordas normais. Recortes específicos, denominados enviesados, foram propostos por Grujić *et al.* (2016). Pode-se observar não apenas o espectro de dispersão de energia das bordas normais, mas também o das bordas enviesadas na Fig. 8(a). Destaca-se que, de forma semelhante à borda *nZZ*, a enviesada na direção *sAC* apresenta quatro estados de borda à altura da energia de Fermi, diferenciando-se por possuir quatro estados degenerados. A influência da disposição específica dos átomos nas bordas sobre a dispersão energética das estruturas pode ser ainda mais evidenciada na Fig. 8(b). Nele, observa-se a dispersão energética para as bordas *sZZ* e *sAC* na presença de átomos extras de BP, pendurados, formando uma estrutura em forma de barba. A modificação nas dispersão evidencia-se no aparecimento de estados de borda quase planos ao redor da energia zero na dispersão da borda *sZZ* e o desaparecimento dos desses da borda *sAC*.

O papel da presença ou ausência de elementos de *hopping* e o impacto nas propriedades eletrônicas são destacados no painel (c) da Fig. 8. Pode-se observar que as bandas quase planas tornam-se perfeitamente planas, indicando que a curvatura dessas bandas é induzida pela presença ou ausência de determinados *hoppings*, o que sugere que modulações nesses elementos têm forte influência. No painel (d) da Fig. 8, pode-se observar o efeito de *strain* na estrutura do fosforeno, induzindo transições de fase de semicondutor para semimetal. Com efeito, tais transições são obtidas por modulações proporcionadas pelo *strain* nos valores de



adequados a sistemas de pequenas dimensões, esses métodos tornam-se computacionalmente proibitivos à medida que o tamanho do sistema aumenta e, além disso, oferecem um poder limitado para a extração de *insights* físicos fundamentais sobre os mecanismos subjacentes aos resultados obtidos. Diante desse cenário, trabalhos presentes na literatura propõem-se a preencher essa lacuna ao desenvolver um modelo analítico baseado em uma aproximação de longo comprimento de onda para o fosforeno (Sousa *et al.*, 2016). Tendo em vista isso, o presente trabalho visa derivar condições de contorno apropriadas, baseadas nas simetrias da rede cristalina, que descrevam o comportamento dos portadores nas bordas do tipo *zigzag* e *armchair* normais, bem como os correspondentes enviesados.

### 1.3 Escopo do trabalho

No Cap. 2 procuramos reproduzir resultados da literatura sobre os modelos TB de dois, cinco e dez *hoppings*, utilizando uma abordagem de segunda quantização. Analisamos as contribuições dos elementos de *hoppings* ao ajustar os valores proporcionalmente e ao verificar qual é o impacto desse ajuste no espectro das bandas. Verificamos que, no modelo de dois *hoppings*, ajustes que aumentam a intensidade de  $t_1$  provocam um comportamento metálico ao redor do ponto  $\Gamma$ , enquanto ajustes que reduzem a intensidade de  $t_1$  aumentam consideravelmente o *bandgap* no ponto  $\Gamma$ . O ajuste também foi realizado para o termo  $t_2$ , no qual o aumento de sua intensidade provoca um aumento do *bandgap*, enquanto sua redução induz um comportamento metálico da estrutura. Para o modelo de cinco *hoppings*, o ajuste realizado foi apenas no elemento  $t_4$ , em que, a partir de uma alta intensidade para uma intensidade nula, observamos uma quebra de simetria, com os estados transladados no intervalo de energia. Por fim, verificou-se que as mudanças de intensidade nos demais *hoppings* não tiveram efeitos consideráveis.

No Cap. 3, os sistemas de nanofitas com diferentes tipos de borda. Conseguimos a relação de dispersão para as bordas normais *zigzag/armchair*, enviesadas *zigzag/armchair* e barbadas. Conseguimos verificar que, no caso da borda barbada, ela introduz bandas de borda localizadas, que aparecem como bandas quase planas atravessando o nível de Fermi. Também verificou-se que o *hopping*  $t_4$  introduz uma quebra de simetria de energia entre estados positivos e negativos e deforma a banda de borda plana, transformando-a em uma *quase-plana (quasi-flat)*.

No Cap. 4 aborda a construção de abordagens para modelos contínuos utilizando a técnica do longo comprimento de onda, em conjunto com modelos TB para sistemas com dois, cinco e dez elementos de interação. O objetivo é propor condições de contorno adequadas para

diferentes morfologias de borda, em especial as do tipo enviesadas, o que permitirá a obtenção de soluções analíticas para os espectros de energia e para as funções de onda. Os resultados analíticos demonstram boa precisão ao reproduzir os dados do modelo TB. O capítulo considera e compara as abordagens com dois, cinco e dez parâmetros de *hopping*, com foco especial no caráter dispersivo dos estados de borda. Além disso, derivam-se expressões analíticas para as funções de onda e a dependência da energia do gap em função da largura da nanofita.

Por fim, no Cap. 5 apresentam-se as conclusões deste trabalho, nas quais resumimos os principais resultados obtidos ao longo da pesquisa e discutimos suas possíveis implicações.

## 2 FUNDAMENTOS DO MODELO TIGHT-BINDING

Neste capítulo, o objetivo é derivar o modelo TB para uma monocamada de BP por meio da abordagem de segunda quantização. A técnica envolve a elevação das variáveis de campo do sistema ao status de operadores, conforme apresentado por Dirac (1927) no contexto do campo eletromagnético. Em vez de empregar estados de partícula únicos, a abordagem passa a empregar o que se denomina ‘número de ocupação’, permitindo descrever férmions em termos desses operadores. É importante destacar que, diferentemente dos bósons, os férmions estão sujeitos ao princípio da exclusão de Pauli, conforme discutido em (Cohen-Tannoudji *et al.*, 2019; Cottam; Haghshenasfard, 2020; Lima *et al.*, 2022). Representa-se usualmente por  $\hat{g}_i^\dagger$  o operador de criação e  $\hat{g}_i$  de aniquilação. Dessa forma, considerando um estado desocupado (vácuo) denotado por  $|0\rangle$  o princípio de exclusão de Pauli impõe que  $\hat{g}_i^\dagger \hat{g}_i^\dagger |0\rangle = 0$ , ou mesmo  $\hat{g}_i^\dagger |1\rangle = 0$ ,  $\hat{g}_i^\dagger |0\rangle = |1\rangle$ ,  $\hat{g}_i |1\rangle = |0\rangle$ . Os operadores  $\hat{g}_i^\dagger$  e  $\hat{g}_i$  também fornecem a ocupação dos estados  $i$  onde teremos  $\hat{g}_i^\dagger \hat{g}_i |n\rangle = n|n\rangle$ , em que  $n = 0, 1$ , e a regra de anticomutação  $\{\hat{g}_i, \hat{g}_i^\dagger\} = \hat{g}_i \hat{g}_i^\dagger + \hat{g}_i^\dagger \hat{g}_i = 1$ . De uma forma geral, todas essas relações podem ser obtidas com  $\{\hat{g}_i, \hat{g}_j^\dagger\} = \delta_{ij}$ ,  $\{\hat{g}_i, \hat{g}_j\} = 0$  e  $\{\hat{g}_i^\dagger, \hat{g}_j^\dagger\} = 0$ .

### 2.1 Formulação em segunda quantização

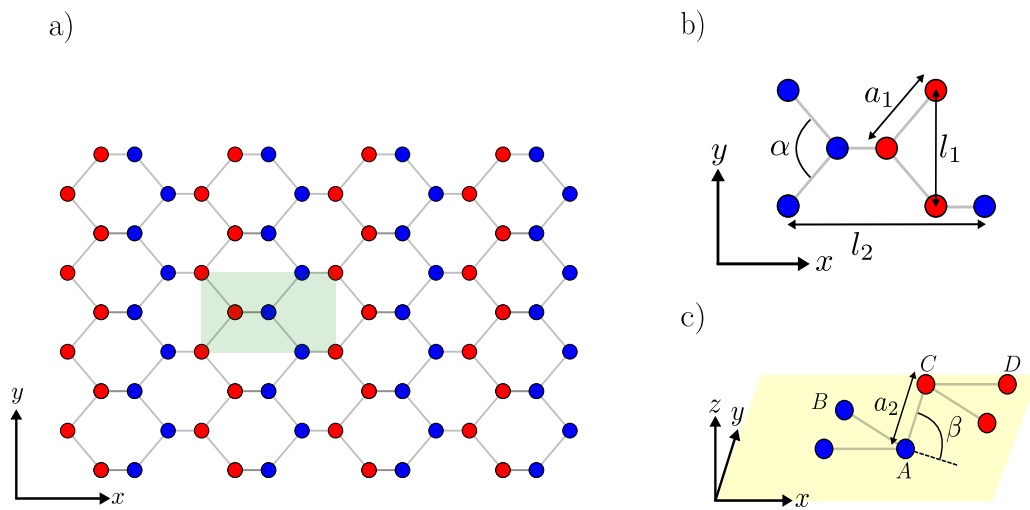
As propriedades eletrônicas e de transporte eletrônico em nanoestruturas de fosforeno foram muito bem estudadas através do modelo TB em anos recentes, devido principalmente aos trabalhos desenvolvidos por Rudenko e Katsnelson (2014) e posteriormente por Rudenko *et al.* (2015). Vale ressaltar que os modelos disponíveis na literatura até o momento consideram a interação com 2, 5 e 10 *hoppings*. Visto isso, na Fig. 9 destaca-se, na estrutura em favo de mel do fosforeno, a célula unitária retangular na cor verde. Nas Figs. 9(b) e 9(c) pode-se ver a disposição dos sítios atômicos em detalhes, com suas conexões no plano e fora do plano.

Ainda na Fig. 9, em *top view*, observa-se o aspecto *honeycomb* da disposição dos átomos de fósforo no material, semelhante ao do grafeno. Assim, o fosforeno pode ser visto como um cristal bidimensional cuja rede é retangular, com quatro sítios atômicos em sua base. As quatro sub-redes do cristal são definidas pelos índices A, B, C e D, como é destacado na figura. Os valores dos parâmetros da estrutura são  $a_1 = 2,22 \text{ \AA}$ ,  $a_2 = 2,24 \text{ \AA}$ ,  $l_1 = 3,31 \text{ \AA}$  e  $l_2 = 4,43 \text{ \AA}$ . Quanto aos ângulos, temos  $\alpha = 96,5^\circ$  e  $\beta = 72^\circ$ .

Ademais, como se sabe da literatura, no regime de baixas energias, as contribuições

mais relevantes dos orbitais na vizinhança do ponto  $\Gamma$  são devidas ao orbital  $p_z$ , enquanto, para os pontos  $X$  e  $Y$ , os orbitais  $p_x$  e  $p_y$  também contribuem. Dessa forma, mesmo que  $p_z$  tenha maior contribuição no respectivo intervalo, as demais contribuições não podem ser desprezadas. Isso torna a estrutura de bandas do fosforeno menos trivial do que a do grafeno, por exemplo, que é determinada apenas pelos orbitais  $p_z$ . Isso se deve ao fato de que no fosforeno há a mistura de estados de diferentes simetrias (Rudenko; Katsnelson, 2014).

Figura 9 – Em (a), detalhes da forma de uma célula unitária (em verde) de uma monocamada de BP, destacando aspectos (*top view*) do fosforeno em forma de mel; em (b) e (c), as angulações que proporcionam a sua estrutura sanfonada e as constantes de rede no plano e fora dele.



Fonte: Elaborada pelo autor

Passando agora para a construção do respectivo modelo, o hamiltoniano pode ser escrito como,

$$H = u_0 \sum_i \hat{g}_i^\dagger \hat{g}_i + \sum_{i \neq j} t_{ij} \hat{g}_i^\dagger \hat{g}_j, \quad (2.1)$$

onde  $u_0$  é a energia em um dado sítio atômico,  $t_{ij}$  são os parâmetros de *hopping* entre os sítios atômicos  $i$  e  $j$  e os operadores  $\hat{g}_i$  e  $\hat{g}_i^\dagger$  destroem e criam um elétron ou um buraco no sítio atômico  $i$ . Os índices  $(i, j)$  percorrem todas as quatro sub-redes ( $A, B, C, D$ ).

Sendo assim, podemos também escrever o hamiltoniano de forma expandida descri-

minando as interações entre as respectivas sub-redes, fica então,

$$\begin{aligned}
H = & u_0 \sum_i \left( a_i^\dagger a_i + b_i^\dagger b_i + c_i^\dagger c_i + d_i^\dagger d_i \right) \\
& + t_1 \sum_{i \neq j} \left( a_i^\dagger b_j + d_i^\dagger c_j + b_j^\dagger a_i + c_j^\dagger d_i \right) \\
& + t_2 \sum_{i \neq j} \left( a_i^\dagger c_j + b_i^\dagger d_j + c_j^\dagger a_i + d_j^\dagger b_i \right) \\
& + t_3 \sum_{i \neq j} \left( a_i^\dagger a_j + b_i^\dagger b_j + c_i^\dagger c_j + d_i^\dagger d_j \right) \\
& + t_4 \sum_{i \neq j} \left( a_i^\dagger b_j + c_i^\dagger d_j + b_j^\dagger a_i + d_j^\dagger c_i \right) \\
& + t_5 \sum_{i \neq j} \left( a_i^\dagger d_j + b_i^\dagger c_j + d_j^\dagger a_i + c_j^\dagger b_i \right) \\
& + t_6 \sum_{i \neq j} \left( a_i^\dagger c_i + b_i^\dagger d_j + c_i^\dagger a_i + d_j^\dagger b_i \right) \\
& + t_7 \sum_{i \neq j} \left( a_i^\dagger a_j + b_i^\dagger b_j + c_i^\dagger c_j + d_i^\dagger d_j \right) \\
& + t_8 \sum_{i \neq j} \left( a_i^\dagger b_j + c_i^\dagger d_j + b_j^\dagger a_i + d_j^\dagger c_i \right) \\
& + t_9 \sum_{i \neq j} \left( a_i^\dagger d_j + b_i^\dagger c_j + d_j^\dagger a_i + c_j^\dagger b_i \right) \\
& + t_{10} \sum_{i \neq j} \left( a_i^\dagger a_j + b_i^\dagger b_j + c_i^\dagger c_j + d_i^\dagger d_j \right). \tag{2.2}
\end{aligned}$$

Os valores dos parâmetros aqui utilizados são apresentados na Tabela 1. Os modelos possuem interações ligeiramente distintas a medida que há simplificações na quantidade.

Tabela 1 – Parametros de *hopping* para os modelos de 2, 5 e 10 interações.

$t_i$	2 hoppings	5 hoppings	10 hoppings
$t_1$	-1.21	-1.220	-1.486
$t_2$	3.18	3.665	3.729
$t_3$	0	0	-0.252
$t_4$	0	-0.205	-0.071
$t_5$	0	-0.105	-0.019
$t_6$	0	-0.055	0.186
$t_7$	0	0	-0.063
$t_8$	0	0	0.101
$t_9$	0	0	-0.042
$t_{10}$	0	0	0.073

Fonte: Adaptado das Refs (Rudenko; Katsnelson, 2014), (Ezawa, 2014) e (Rudenko *et al.*, 2015)

Para enriquecer as análises subsequentes, adotaremos, primeiramente, uma abordagem minimalista na modelagem monocamada de BP. Especificamente, utiliza-se um modelo que

incorpora apenas dois parâmetros de *hoppings*,  $t_1$  e  $t_2$ .

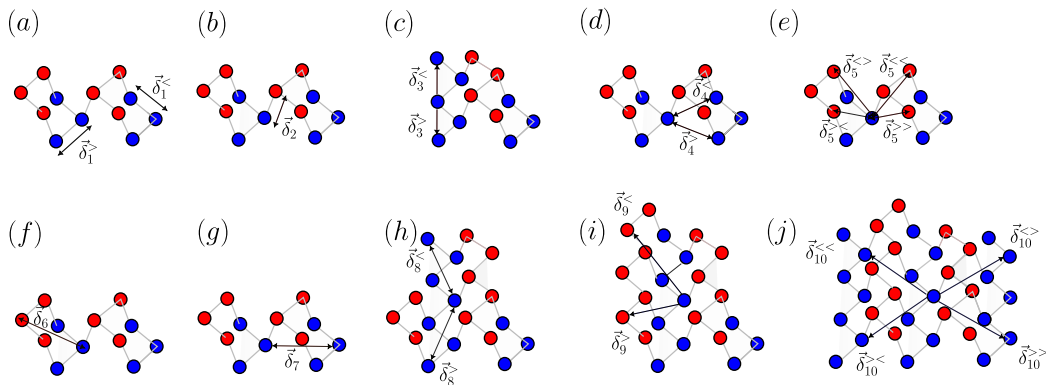
### 2.1.1 Modelo com dois hoppings

O Hamiltoniano para dois *hoppings* é expresso da seguinte maneira,

$$\begin{aligned}
 H_{2\text{-hop}} = & u_0 \sum_i \left( a_i^\dagger a_i + b_i^\dagger b_i + c_i^\dagger c_i + d_i^\dagger d_i \right) \\
 & + t_1 \sum_{i \neq j} \left( a_i^\dagger b_j + d_i^\dagger c_j + a_i b_j^\dagger + d_i c_j^\dagger \right) \\
 & + t_2 \sum_{i \neq j} \left( a_i^\dagger c_j + b_i^\dagger d_j + a_i c_j^\dagger + b_i d_j^\dagger \right). \quad (2.3)
 \end{aligned}$$

Considerando o sistema infinito, permite-se atribuir-lhe simetria translacional em todas as direções. Para tanto, tomaremos os vetores de deslocamento apresentados na Fig. 10. Cada elemento de  $\delta_i$  representa a posição geométrica dos sítios vizinhos, considerando um sítio escolhido como referencial. O site de referência utilizado nos cálculos a seguir é o de *tag* A, que pode ser visualizado na Fig. 9(c).

Figura 10 – Representação esquemática dos vetores de deslocamento  $\delta_i$  dos *hoppings* ( $t_i$ ) na rede cristalina. Cada painel retrata cada deslocamento geométrico como uma seta que parte do site de referência e se conecta aos vizinhos desse site. A intensidade de cada elemento de *hopping* está relacionada a uma distância.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Desta forma, pode-se fazer uso das seguintes transformações de *Fourier* e os respectivos conjugados, para representar os operadores de criação e aniquilação, temos

$$a_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} a(\vec{k}), \quad b_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} b(\vec{k}), \quad (2.4)$$

$$c_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} c(\vec{k}), \quad d_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} d(\vec{k}). \quad (2.5)$$

A parte do hamiltoniano devido às energias dos sítios atômicos, primeiro elemento da Eq. (2.3), denominadas usualmente de *onsites*, é escrita na forma seguinte, onde escreve-se os operadores nos lugares respectivos, temos,

$$\begin{aligned}
u_0 \sum_i \left( a_i^\dagger a_i + b_i^\dagger b_i + c_i^\dagger c_i + d_i^\dagger d_i \right) &= u_0 \sum_i \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}_i} a^\dagger(\vec{k}') \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} a(\vec{k}) \right) \\
&+ u_0 \sum_i \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}_i} b^\dagger(\vec{k}') \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} b(\vec{k}) \right) \\
&+ u_0 \sum_i \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}_i} c^\dagger(\vec{k}') \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} c(\vec{k}) \right) \\
&+ u_0 \sum_i \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}_i} d^\dagger(\vec{k}') \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} d(\vec{k}) \right), \quad (2.6)
\end{aligned}$$

reagrupando os termos,

$$\begin{aligned}
u_0 \sum_i \left( a_i^\dagger a_i + b_i^\dagger b_i + c_i^\dagger c_i + d_i^\dagger d_i \right) &= u_0 \sum_i a^\dagger(\vec{k}') a(\vec{k}) \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_i} \\
&+ u_0 \sum_i b^\dagger(\vec{k}') b(\vec{k}) \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_i} \\
&+ u_0 \sum_i c^\dagger(\vec{k}') c(\vec{k}) \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_i} \\
&+ u_0 \sum_i d^\dagger(\vec{k}') d(\vec{k}) \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_i} \\
&= u_0 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \left[ a^\dagger(\vec{k}') a(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k}') b(\vec{k}) \right] \sum_i \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_i} \\
&+ u_0 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \left[ c^\dagger(\vec{k}') c(\vec{k}) + d^\dagger(\vec{k}') d(\vec{k}) \right] \sum_i \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_i},
\end{aligned}$$

considerando a  $\vec{k}' = \vec{k}$ ,

$$\begin{aligned}
u_0 \sum_i \left( a_i^\dagger a_i + b_i^\dagger b_i + c_i^\dagger c_i + d_i^\dagger d_i \right) &= u_0 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \left[ a^\dagger(\vec{k}') a(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k}') b(\vec{k}) \right] \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \\
&+ u_0 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \left[ c^\dagger(\vec{k}') c(\vec{k}) + d^\dagger(\vec{k}') d(\vec{k}) \right] \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \\
&= u_0 \sum_{\vec{k}, \vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) a(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k}) b(\vec{k}) + c^\dagger(\vec{k}) c(\vec{k}) + d^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) \right]. \quad (2.7)
\end{aligned}$$

Agora encontraremos os termos de *hoppings* de forma análoga ao que desenvolvemos para os termos das energias *on-site*, ou seja, aplicando as transformações de Fourier para os operadores,

temos então,

$$\begin{aligned}
t_1 \sum_{i,j} \left( a_i^\dagger b_j + d_i^\dagger c_j + a_i b_j^\dagger + d_i c_j^\dagger \right) &= \frac{t_1}{N} \sum_{i,j} \sum_{\vec{k}',\vec{k}} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_i} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} a^\dagger(\vec{k}') b(\vec{k}) \\
&+ \frac{t_1}{N} \sum_{i,j} \sum_{\vec{k}',\vec{k}} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_i} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} d^\dagger(\vec{k}') c(\vec{k}) \\
&+ \frac{t_1}{N} \sum_{i,j} \sum_{\vec{k}',\vec{k}} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_i} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} a(\vec{k}') b^\dagger(\vec{k}) \\
&+ \frac{t_1}{N} \sum_{i,j} \sum_{\vec{k}',\vec{k}} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_i} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} d(\vec{k}') c^\dagger(\vec{k}),
\end{aligned}$$

reagrupando os termos, simplificando a notação para os termos conjugados hermitiano (h.c),

$$= t_1 \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \left[ a^\dagger(\vec{k}') b(\vec{k}) + d^\dagger(\vec{k}') c(\vec{k}) + \text{h.c} \right] \left( \frac{1}{N} \sum_i e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}_i} \right) \left( \sum_j e^{i(\vec{r}_i-\vec{r}_j)\vec{k}} \right),$$

e aplicando para todo  $k = k'$ ,

$$\begin{aligned}
&= t_1 \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \left[ a^\dagger(\vec{k}') b(\vec{k}) + d^\dagger(\vec{k}') c(\vec{k}) + \text{h.c} \right] \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \left( \sum_j e^{i\vec{\delta}_1\cdot\vec{k}} \right), \\
&= \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) b(\vec{k}) + d^\dagger(\vec{k}) c(\vec{k}) + \text{h.c} \right] t_1 \left( \sum_j e^{i\vec{\delta}_1\cdot\vec{k}} \right),
\end{aligned}$$

de forma que pode-se considerar,

$$t_{AB} = t_1 \left( \sum_j e^{i\vec{\delta}_1\cdot\vec{k}} \right),$$

o termo de interação entre as sub-redes  $A$  e  $B$ , obtemos,

$$t_1 \sum_{i,j} \left( a_i^\dagger b_j + d_i^\dagger c_j + a_i b_j^\dagger + d_i c_j^\dagger \right) = \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \left[ a^\dagger(\vec{k}') b(\vec{k}) + d^\dagger(\vec{k}') c(\vec{k}) + \text{h.c} \right] t_{AB}, \quad (2.8)$$

seguindo o raciocínio anterior, o termo do hamiltoniano associado a  $t_2$ ,

$$\begin{aligned}
t_2 \sum_{i,j} \left( a_i^\dagger c_j + b_i^\dagger d_j + a_i c_j^\dagger + b_i d_j^\dagger \right) &= \frac{t_2}{N} \sum_{i,j} \sum_{\vec{k}',\vec{k}} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_i} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} a^\dagger(\vec{k}') c(\vec{k}) \\
&+ \frac{t_2}{N} \sum_{i,j} \sum_{\vec{k}',\vec{k}} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_i} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} b^\dagger(\vec{k}') d(\vec{k}) \\
&+ \frac{t_2}{N} \sum_{i,j} \sum_{\vec{k}',\vec{k}} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_i} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} a(\vec{k}') c^\dagger(\vec{k}) \\
&+ \frac{t_2}{N} \sum_{i,j} \sum_{\vec{k}',\vec{k}} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_i} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} b(\vec{k}') d^\dagger(\vec{k}),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
t_2 \sum_{i,j} \left( a_i^\dagger c_j + b_i^\dagger d_j + a_i c_j^\dagger + b_i d_j^\dagger \right) &= \frac{t_2}{N} \sum_{i,j} \sum_{\vec{k}',\vec{k}} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_i} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \left[ a^\dagger(\vec{k}')c(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k}')d(\vec{k}) + \text{h.c.} \right], \\
&= t_2 \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \left[ a^\dagger(\vec{k}')c(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k}')d(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \left( \sum_j e^{i\vec{\delta}_2\cdot\vec{k}} \right), \\
&= \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k})c(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k})d(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t_2 \left( \sum_j e^{i\vec{\delta}_2\cdot\vec{k}} \right),
\end{aligned}$$

Definindo o termo de interação entre as sub-redes  $A$  e  $C$ , escrevemos,

$$t_{AC} = t_2 \left( \sum_j e^{i\vec{\delta}_2\cdot\vec{k}} \right),$$

$$t_2 \sum_{i,j} \left( a_i^\dagger c_j + b_i^\dagger d_j + a_i c_j^\dagger + b_i d_j^\dagger \right) = \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \left[ a^\dagger(\vec{k}')c(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k}')d(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t_{AC}, \quad (2.9)$$

e considerando  $u_0 = 0$  apenas para efeitos de simplificação, temos o hamiltoniano,

$$\begin{aligned}
H_{2\text{-hop}} &= \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k})b(\vec{k}) + d^\dagger(\vec{k})c(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t_{AB} \\
&+ \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k})c(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k})d(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t_{AC}. \quad (2.10)
\end{aligned}$$

Nas expressões para os termos  $t_{AB}$  e  $t_{AC}$ , os valores de  $\vec{\delta}_i$  correspondem ao vetor de distância  $\vec{r}_i - \vec{r}_j$  entre os sítios atômicos  $i$  e  $j$ , relativos aos hopping  $t_i$ . Assim, resta obter, por geometria, os coeficientes dessas expressões e os vetores  $\vec{\delta}_i$ . Todos os cálculos seguintes são assumidos com respeito a um sítio atômico do tipo ‘‘A’’. Dessa forma, na Fig. 10(a),

$$\begin{aligned}
\vec{\delta}_1^< &= -a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)\hat{x} - a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)\hat{y}, \\
\vec{\delta}_1^> &= a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)\hat{x} - a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)\hat{y},
\end{aligned}$$

e fazendo uso da Fig. 10(b), obtemos,

$$\vec{\delta}_2 = a_1 \sin(\beta)\hat{x} + a_1 \sin(\beta)\hat{z},$$

onde a convenção estabelece que um elétron é destruído em  $A$  e criado em  $B$ , ou seja, corresponde

ao termo  $ab^\dagger$ . Assim, para o termo  $t_{AB}$ ,

$$\begin{aligned}
t_{AB} &= t_1 \left\{ \sum_j e^{i\vec{\delta}_j \cdot \vec{k}} \right\}, \\
&= t_1 \left\{ e^{i\vec{\delta}_1^< \cdot \vec{k}} + e^{i\vec{\delta}_1^> \cdot \vec{k}} \right\}, \\
&= t_1 \left\{ e^{-ik_x a_1 \sin(\frac{\alpha}{2})} e^{-ik_y a_1 \cos(\frac{\alpha}{2})} + e^{ik_x a_1 \sin(\frac{\alpha}{2})} e^{-ik_y a_1 \cos(\frac{\alpha}{2})} \right\}, \\
&= t_1 \left\{ e^{-ik_y a_1 \cos(\frac{\alpha}{2})} \left[ e^{-ik_x a_1 \sin(\frac{\alpha}{2})} + e^{ik_x a_1 \sin(\frac{\alpha}{2})} \right] \right\}, \\
&= 2t_1 \left\{ e^{-ik_y a_1 \cos(\frac{\alpha}{2})} \cos[k_x a_1 \sin(\frac{\alpha}{2})] \right\}, \tag{2.11}
\end{aligned}$$

e da mesma maneira para os deslocamentos dados na Fig. 10(b), obtemos  $t_{AC}$ ,

$$t_{AC} = t_2 e^{ik_y a_2 \cos(\beta)}, \tag{2.12}$$

já que  $\vec{k}$  não possui termo na coordenada  $z$ .

Aplicando um estado de vácuo à rede cristalina, usando a base  $(a, b, d, c)$  e considerando as propriedades dos operadores de criação e aniquilação supracitadas, a matriz hamiltoniana pode ser deduzida facilmente. Temos então,

$$H_{2\text{-hop}}(k) = \begin{pmatrix} 0 & t_{AB} & 0 & t_{AC} \\ t_{AB}^* & 0 & t_{AC}^* & 0 \\ 0 & t_{AC} & 0 & t_{AB} \\ t_{AC}^* & 0 & t_{AB}^* & 0 \end{pmatrix}, \tag{2.13}$$

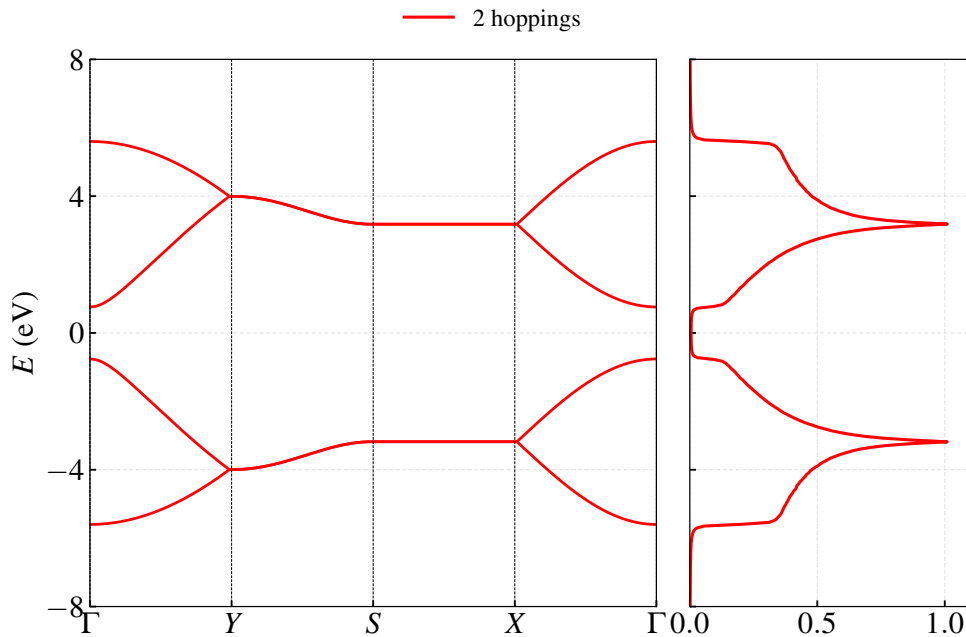
onde os termos identificados com asterisco representam os conjugados complexos. Em posse da matriz hamiltoniana, o passo mais natural é obter a relação de dispersão. Aplicando a equação de *Schrödinger* independente do tempo e resolvendo o sistema gerado pela equação secular, as energias serão dadas por,

$$\begin{aligned}
E(\vec{k}) &= \pm \left\{ 4t_1^2 \cos^2(k_x a_1 \sin(\frac{\alpha}{2})) + t_2^2 \right. \\
&\quad \left. \pm 4t_1 t_2 \cos(k_x a_1 \sin(\frac{\alpha}{2})) \cos[k_y (a_1 \cos(\frac{\alpha}{2}) + a_2 \cos \beta)] \right\}^{1/2}. \tag{2.14}
\end{aligned}$$

A estrutura das bandas de energia dada pela Eq. (2.14) pode ser vista na Fig. 11, destacada em vermelho, onde é traçada por meio dos caminhos de alta simetria da rede cristalina, a saber:  $\Gamma - X - S - Y - \Gamma$ . Observa-se que as principais características da estrutura de bandas em monocamada podem ser descritas qualitativamente com base apenas nos dois maiores parâmetros

de *hopping* intracamadas, ( $t_1$  e  $t_2$ ). Nela, as contribuições do orbital  $p_z$  captadas são mantidas ao redor do ponto Gama, evidenciando um *gap* de 1,56 eV. Contudo, para os caminhos  $X - S$  e  $S - Y$  a contribuição do orbital  $p_z$  é perdida em grande parte, pode-se comparar com o painel (e) da Fig. 4 (Rudenko; Katsnelson, 2014; Rudenko *et al.*, 2015).

Figura 11 – Relação de dispersão de uma monocamada de fósforo negro ao longo das direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin para os modelos de dois *hoppings*. Ao lado, temos a densidade de estados (DOS) para cada modelo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

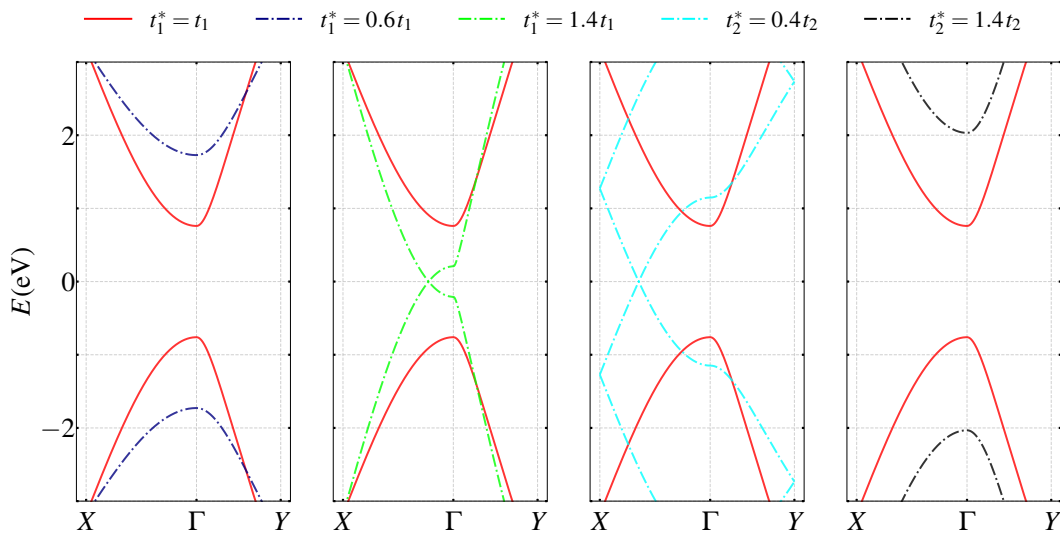
Uma análise de notável relevância acerca das contribuições dos parâmetros  $t_1$  e  $t_2$  para o comportamento da dispersão é a modulação controlada desses valores. Na literatura, para a abordagem minimalista da monocamada de BP, os valores usuais dos parâmetros de *hoppings* são, respectivamente,  $t_1 = -1,21$  e  $t_2 = 3,18$ , apresentados na Tabela 1.

Na Fig. 12 apresentamos modulagens do parâmetro  $t_1$ , fazendo um  $t_1^*$  ajustado para  $0,6t_1$ ,  $1,0t_1$  e  $1,4t_1$ . Dessa forma, o ajuste ocorre por meio da compressão e ampliação dos valores de *hopping* no plano  $xy$  da rede cristalina. De forma geral, verificou-se que, para valores que reduzem o termo  $t_1$ , há um aumento do *gap* de energia. Ao aplicarmos o valor de  $0,6t_1$ , obtemos um *gap* de 3,450 (eV) para o caminho  $X - \Gamma - X$  e de 3,456 (eV) para o caminho  $Y - \Gamma - Y$ . Ou seja, em ambos os casos, ao modificarmos por redução  $t_1$ , observaremos um comportamento típico de um material isolante. Por outro lado, aplicando um termo de ampliação do valor de  $t_1$ , a saber,  $1,4t_1$ , observa-se para os caminhos  $X - \Gamma - X$  e  $Y - \Gamma - Y$  que o

comportamento é metálico, não apresentando *gap* ou mesmo *gap* significativo. Deve-se ressaltar que, para  $X - \Gamma - X$ , há o aparecimento de dois cones de Dirac, enquanto, em  $Y - \Gamma - Y$ , há um *gap* de  $\approx 0,42$  (eV), que é significativamente pequeno.

Mantendo  $t_1$  constante e variando o termo  $t_2$  para os valores  $0,4t_1$ ,  $1,0t_1$  e  $1,4t_1$ . Em que a compressão ou ampliação de  $t_1$  ocorre entre sub-redes em planos distintos, esses estão separados por uma distância no eixo  $\hat{z}$  [veja a Fig. 9(e) e a Fig. 10(b)]. Note que em contraste com o caso anterior, quando há a compressão do valor de  $t_2$  ( $0,4t_2$ ) observa-se o aparecimento de cones de Dirac no caminho  $X - \Gamma - X$  (metal) e a medida que ampliamos o respectivo valor ( $1,4t_2$ ) obtemos um *gap* de  $\approx 4.0$  (eV) (isolante).

Figura 12 – *Plot* do espectro de bandas ao redor do ponto  $\Gamma$  onde são apresentadas as bandas para o modelo com 2 *hoppings* ( $t_1$  e  $t_2$ ) projetadas sobre o *plot* das bandas sob os efeitos dos ajustes nos *hoppings*, demonstrando as transições fase isolante/metal no respectivo material.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Desta forma, verifica-se que ajustes no termo  $t_1$ , que reflete as interações mais próximas na estrutura *puckered* do fosforeno, podem mudar drasticamente as características do material, por redução aumenta-se o *gap* e por ampliação reduz-se o *gap*. Isso ocorre porque a redução de  $t_1$  enfraquece as interações eletrônicas de curto alcance, enquanto a ampliação tem efeito reverso ao alterar a dispersão energética. Por sua vez, os ajustes feitos em  $t_2$ , considerando que os parâmetros de *hopping* qualificam a probabilidade de um elétron ‘saltar’ de um sítio atômico para outro, alteram as bandas pois ora fortalece ora enfraquecem as interações de segunda vizinhança, diminuindo ou aumentando a sobreposição de orbitais entre sítios mais distantes, dessa forma reduzindo/aumentando a largura das bandas e aumentando/reduzindo a

separação entre elas, o que resulta em um alargamento ou estreitamento do *gap* (Sisakht *et al.*, 2016; Yan *et al.*, 2017).

Por fim, encontram-se na literatura estudos que visaram demonstrar ajustes nos valores dos termos de *hopping*, aplicando deformações (*strain*) uniaxiais. Trabalhos realizados por Sisakht *et al.* (2016) e Yan *et al.* (2017) demonstraram que a aplicação de deformação mecânica em nanofitas de fosforeno altera significativamente suas propriedades eletrônicas, especialmente o *gap* de energia e os estados de borda. Deformações compressivas no plano (nas direções  $x$  ou  $y$ ) aumentam o *gap*, enquanto deformações atrativas na direção vertical ( $z$ ) reduzem o *gap* de forma mais eficiente.

### 2.1.2 Modelo com cinco hoppings

Prosseguindo com a análise, acionaremos  $t_4$ ,  $t_5$  e  $t_6$  resultando em um modelo com cinco parâmetros de *hopping*. Com isso, analisaremos o efeito de cada um deles na respectiva dispersão. A abordagem segue a mesma lógica aplicada ao modelo de dois *hoppings*; usaremos os termos  $t_1$  e  $t_2$ . Com suporte das Figs. 10(d), 10(e) e 10(f), temos,

$$\begin{aligned} t_4 \sum_{i,j} \left( a_i^\dagger b_j + c_i^\dagger d_j + \text{h.c.} \right) &= \frac{t_4}{N} \sum_{i,j} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j} \left[ a^\dagger(\vec{k}) b(\vec{k}') + c^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}') + \text{h.c.} \right], \\ &= \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) b(\vec{k}) + c^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t_4 \left( \sum_{\vec{\delta}_4} e^{i\vec{\delta}_4\cdot\vec{k}} \right), \\ &= \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) b(\vec{k}) + c^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t'_{AB}, \end{aligned} \quad (2.15)$$

e,

$$\vec{\delta}_4 = -a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \hat{x} + [2a_2 \cos(\beta) + a_3 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)] \hat{y}, \quad (2.16)$$

assim escrevemos,

$$\begin{aligned} t'_{AB} &= t_4 \left\{ e^{ik_x a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} e^{ik_y [2a_2 \cos(\beta) + a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)]} e^{ik_y [2a_2 \cos(\beta) + a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)]} \right\}, \\ &= 2t_4 \left\{ e^{ik_y [2a_2 \cos(\beta) + a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)]} + e^{-ik_x a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \cos[k_x a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)] \right\}, \\ &= 2t_4 \cos[k_x a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)] e^{ik_y [2a_2 \cos(\beta) + a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)]}, \end{aligned} \quad (2.17)$$

onde temos um vínculo A–B de terceiro vizinho. Para o  $t_5$ ,

$$\begin{aligned} t_5 \sum_{i,j} \left( a_i^\dagger b_j + c_i^\dagger d_j + \text{h.c.} \right) &= \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) b(\vec{k}) + c^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t_5 \left( \sum_{\vec{\delta}_5} e^{i\vec{\delta}_5\cdot\vec{k}} \right), \\ &= \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) b(\vec{k}) + c^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t_{AD}, \end{aligned} \quad (2.18)$$

onde os termos  $\gg$ ,  $\langle\rangle$ ,  $\rangle\langle$  e  $\ll$  representam as diferentes ligações para os mesmos vizinhos do sítio respectivo. Dessa forma, temos novamente,

$$\begin{aligned}\vec{\delta}_5^{(\gg)} &= a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \hat{x} + \left[ a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) + a_2 \cos(\beta) \right] \hat{y} + a_2 \sin(\beta) \hat{z}, \\ \vec{\delta}_5^{(\langle\rangle)} &= -a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \hat{x} + \left[ a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) + a_2 \cos(\beta) \right] \hat{y} + a_2 \sin(\beta) \hat{z}, \\ \vec{\delta}_5^{(\rangle\langle)} &= a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \hat{x} - \left[ a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) + a_2 \cos(\beta) \right] \hat{y} + a_2 \sin(\beta) \hat{z}, \\ \vec{\delta}_5^{(\ll)} &= -a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \hat{x} - \left[ a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) + a_2 \cos(\beta) \right] \hat{y} + a_2 \sin(\beta) \hat{z},\end{aligned}\quad (2.19)$$

e assim,

$$\begin{aligned}t_{AD} &= t_5 \left\{ e^{ik_y [a_1 \cos(\frac{\alpha}{2}) + a_2 \cos(\beta)]} \left( e^{-ik_x a_1 \sin(\frac{\alpha}{2})} + e^{-ik_x a_1 \sin(\frac{\alpha}{2})} \right) \right. \\ &\quad \left. + e^{ik_y [a_1 \cos(\frac{\alpha}{2}) + a_2 \cos(\beta)]} \left( e^{ik_x a_1 \sin(\frac{\alpha}{2})} + e^{-ik_x a_1 \sin(\frac{\alpha}{2})} \right) \right\}, \\ t_{AD} &= 4t_5 \cos\left(k_x a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)\right) \cos\left(k_y \left[ a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) + a_2 \cos(\beta) \right]\right),\end{aligned}\quad (2.20)$$

por fim, considerando  $t_6$

$$\begin{aligned}t_6 \sum_{i,j} \left( a_i^\dagger c_j + b_i^\dagger d_j + \text{h.c.} \right) &= \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) c(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t_6 \left( \sum_{\vec{\delta}_6} e^{i\vec{\delta}_6 \cdot \vec{k}} \right), \\ &= \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) c(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t'_{AC},\end{aligned}\quad (2.21)$$

sendo,

$$\begin{aligned}\vec{\delta}_6 &= -a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \hat{x} - a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \hat{y} + a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \hat{x} - a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \hat{y} \\ &\quad - a_2 \cos(\beta) \hat{y} + a_2 \sin(\beta) \hat{z}, \\ &= -\left[ 2a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) + a_2 \cos(\beta) \right] \hat{y} + a_2 \sin(\beta) \hat{z},\end{aligned}\quad (2.22)$$

e,

$$t'_{AC} = t_6 e^{-ik_y [2a_1 \cos(\frac{\alpha}{2}) + a_2 \cos(\beta)]}.$$

Assim o hamiltoniano é

$$\begin{aligned}H_{5hop} &= \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}') b(\vec{k}) + d^\dagger(\vec{k}) c(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t_{AB} \\ &+ \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) c(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t_{AC} \\ &+ \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) b(\vec{k}) + c^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t'_{AB} \\ &+ \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) c(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t'_{AC} \\ &+ \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) b(\vec{k}) + c^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t_{AD}\end{aligned}\quad (2.23)$$

sua respectiva representação matricial,

$$H_{5\text{-hop}} = \begin{pmatrix} 0 & t_{AB} + t'_{AB} & t_{AD} & t_{AC} + t'_{AC} \\ t_{AB}^* + t'_{AB} & 0 & t_{AC} + t'_{AC} & 0 \\ t_{AD}^* & t_{AC}^* + t'_{AC} & 0 & t_{AB} + t'_{AB} \\ t_{AC}^* + t'_{AC} & 0 & t_{AB}^* + t'_{AB} & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.24)$$

Valendo-se de relações de simetria entre as sub-redes, onde é clara a equivalência entre elas, é possível acoplar as funções de onda dos sítios  $A$  e  $D$ , e dos sítios  $B$  e  $D$ , levando a uma base espinorial de duas componentes mais simples,  $(\frac{1}{2}(\phi_A \pm \phi_D), \phi_B \pm \phi_C)^T$ . Dessa forma, podemos operar por uma transformação do tipo,

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

uma vez que  $U$  é real, podemos verificar facilmente que  $U^\dagger U = U^T U = I$ , onde  $U^T$  é a matriz transposta de  $U$  e  $I$  é a matriz identidade. O novo Hamiltoniano,  $H'_{5\text{-hop}} = U^\dagger H_{5\text{-hop}} U$ ,

$$\begin{pmatrix} t_{AD} & t_{AB} + t'_{AB} + t_{AC} + t'_{AC} & 0 & 0 \\ (t_{AB} + t'_{AB} + t_{AC} + t'_{AC})^* & t_{AD} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -t_{AD} & t_{AB} + t'_{AB} - t_{AC} - t'_{AC} \\ 0 & 0 & (t_{AB} + t'_{AB} - t_{AC} - t'_{AC})^* & -t_{AD} \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

e apenas para os estados de baixa energia,

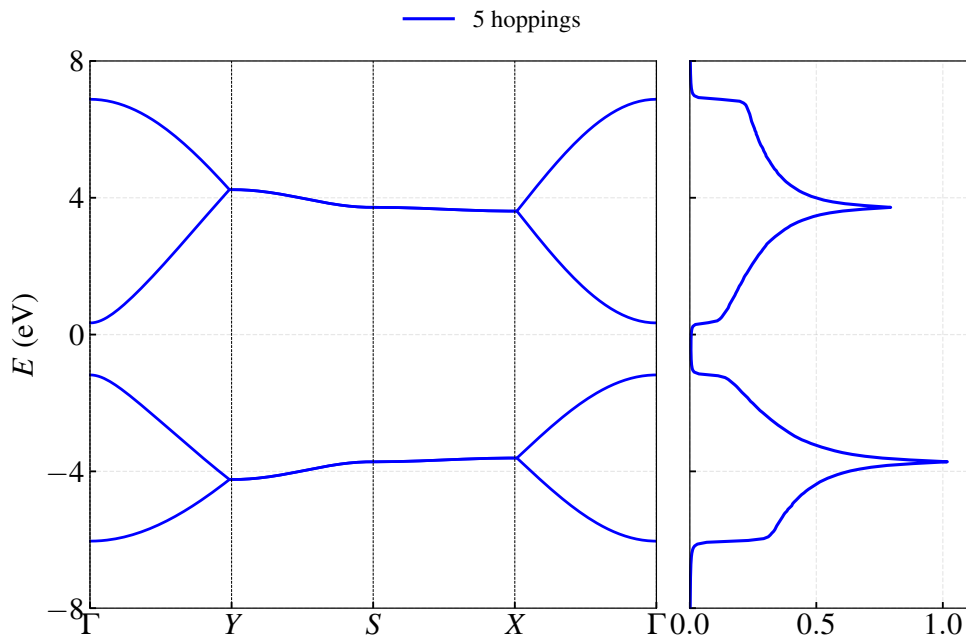
$$H''_{5\text{-hop}} = \begin{pmatrix} t_{AD} & t_{AB} + t'_{AB} + t_{AC} + t'_{AC} \\ (t_{AB} + t'_{AB} + t_{AC} + t'_{AC})^* & t_{AD} \end{pmatrix}. \quad (2.26)$$

Diagonalizando, obtemos,

$$\begin{aligned} E(k) &= \pm 4t_4 \cos(k_x a_1 \sin(\frac{\alpha_1}{2})) \cos(k_y [a_1 \cos(\frac{\alpha_1}{2}) + a_2 \cos(\beta)]) \\ &\mp \left\{ 4 [t_1^2 + t_3^2 + 2t_1 t_3 \cos(2k_y [a_1 \cos(\frac{\alpha_1}{2}) + a_2 \cos(\beta)])] \cos^2(k_x a_1 \sin(\frac{\alpha_1}{2})) \right. \\ &\quad + [t_2^2 + t_5^2 + 2t_2 t_5 \cos(2k_y [a_1 \cos(\frac{\alpha_1}{2}) + a_2 \cos(\beta)])] \\ &\quad \pm 4t_3 [t_2 \cos(k_y [a_1 \cos(\frac{\alpha_1}{2}) + a_2 \cos(\beta)]) + t_5 \cos(3k_y [a_1 \cos(\frac{\alpha_1}{2}) + a_2 \cos(\beta)])] \\ &\quad \left. \pm 4t_1 (t_2 + t_5) \cos(k_x a_1 \sin(\frac{\alpha_1}{2})) \cos(k_y [a_1 \cos(\frac{\alpha_1}{2}) + a_2 \cos(\beta)]) \right\}^{1/2}. \quad (2.27) \end{aligned}$$

A respectiva dispersão pode ser vista na Fig. 13 destacada em azul. Comparando o espectro de bandas com o painel (c) da Fig. 3, observa-se que, ao redor do ponto gama, a contribuição do orbital predominante ( $p_z$ ) é captada de forma mais quantitativa do que no modelo de dois *hoppings*.

Figura 13 – Relação de dispersão de uma monocamada de fósforo negro ao longo das direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin para os modelos de cinco *hoppings*. Ao lado, temos a densidade de estados (DOS).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar de apresentarem *gap* iguais ( $\approx 1,5$  eV), é indispensável a inclusão de mais interações no modelo para que o desenho das bandas capture corretamente a contribuição de  $p_z$ . Ou seja, são necessários 5 parâmetros para reproduzir quantitativamente as bandas do fósforo negro na região do  $\Gamma$ . Mesmo com mais interações do que o modelo minimalista, o comportamento das bandas é governado pelos *hoppings*  $t_1$  e  $t_2$ , sendo o último repulsivo e essencial para a abertura do *gap*.

O parâmetro de *hopping*  $t_2 = 3,67$  eV, que descreve a interação entre átomos de fósforo vizinhos fora do plano principal da camada (na direção  $z$ ), desempenha um papel fundamental e contraintuitivo na abertura do *gap* da monocamada. Diferentemente do parâmetro  $t_1$  (negativo e tipicamente associado à formação da largura de banda), o valor positivo e de grande magnitude de  $t_2$  atua como um termo repulsivo efetivo na Hamiltoniana *tight-binding*. Essa repulsão, consequência direta da estrutura sanfonada do fósforo negro, impõe uma separação

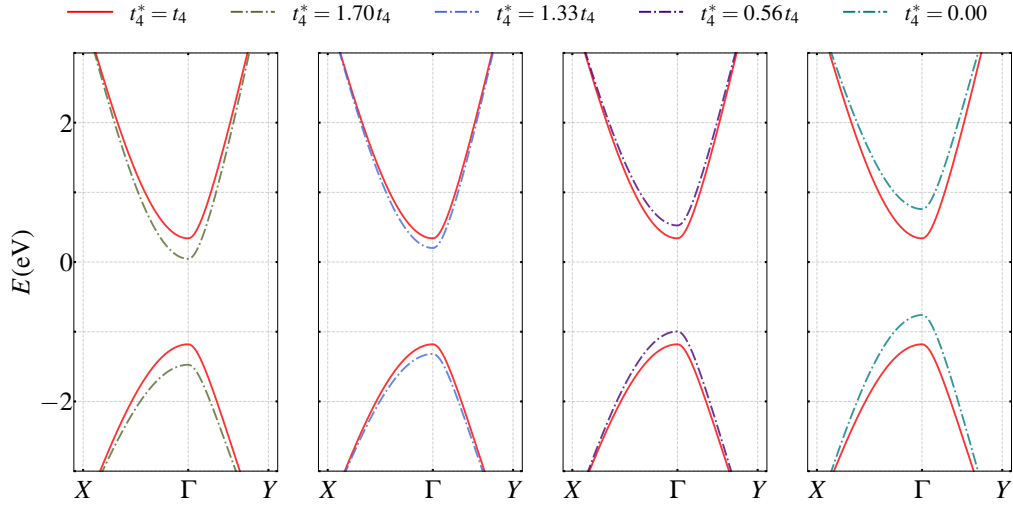
entre as bandas de valência e de condução no ponto  $\Gamma$ . Em outras palavras, enquanto  $t_1^{\parallel}$  tenderia a aproximar as bandas, a presença de  $t_2$  as “empurra” em direções opostas, sendo largamente responsável pela existência de um *gap* direto e pronunciado na monocamada. Essa característica é única em comparação ao grafeno, cuja estrutura planar não apresenta um *hopping* equivalente e, por isso, resulta em um sistema sem *gap*.

Na Fig. 14 apresentam-se as bandas de energia analisadas ao redor do ponto  $\Gamma$  com efeitos dos ajustes do termo  $t_4$ . A escolha desse termo se deve ao fato de que ele não acopla sub-redes (não conecta átomos de camadas diferentes), mas introduz um deslocamento de energia que depende do momento  $\vec{k}$ . Observa-se que, ao redor do ponto  $\Gamma$ , ajustes de expansão do termo  $t_4$  não estreitam significativamente o *gap*, fazendo com que os estados de valência e de condução descrevam no *range* de energia, enquanto ajustes de compressão, até fazermos  $t_4$  nulo, fazem com que os estados sobem, mantendo o *gap* inalterável.

A modulação do parâmetro de transferência  $t_4$  na rede do fosforeno tem um efeito direto e notável na dispersão da banda de borda, sem afetar sua existência. Essa mudança ocorre porque o termo  $t_4$  atua como um potencial que depende do momento, deslocando a energia dos estados de borda de forma não uniforme ao longo da zona de Brillouin. Fenomenologicamente, pode-se dizer que  $t_4$  controla o grau de dispersão da banda.

Dessa maneira, o respectivo modelo reproduz bem as bandas do GW em uma faixa de aproximadamente 0,3 eV acima e abaixo do *gap* [ver Figs. 3(b) e 3(c)]. O modelo também captura satisfatoriamente a dispersão e a curvatura das bandas, que determinam as massas efetivas dos portadores de carga. Ao adicionar mais termos de interação, como  $t_4$ , é possível extrair do modelo mais informações sobre a estrutura da monocamada. Isso o torna de maior valor no estudo de propriedades ópticas e, mesmo de transporte eletrônico, ao simular nanofitas, sendo possível prever como os elétrons se propagam ao longo das bordas e através do *bulk*, podendo revelar a presença de estados de borda, que configuram-se em canais condutores privilegiados.

Figura 14 – Ajuste do termo  $t_4$  no modelo de cinco *hoppings*, onde se pode observar que, em ajustes de expansão do termo, há uma translação insignificante dos estados de valência e de condução na direção negativa do *range* de energia, enquanto, em ajustes que diminuem a intensidade da interação até interação nula, observa-se uma translação de  $\approx 0,42$  eV.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 2.1.3 Modelo de dez hoppings

Partimos para a derradeira etapa, onde adicionaremos os termos restantes dos *hoppings*. Repetindo os passos já demonstrados anteriormente,

$$\begin{aligned}
 t_3 \sum_{(i,j)} \left( a_i^\dagger a_j + b_i^\dagger b_j + c_i^\dagger c_j + d_i^\dagger d_j \right) &= t_3 \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k})a(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k})b(\vec{k}) \right. \\
 &\quad \left. + c^\dagger(\vec{k})c(\vec{k}) + d^\dagger(\vec{k})d(\vec{k}) \right] \left( \sum_{\vec{\delta}_3} e^{i\vec{\delta}_3 \cdot \vec{k}} \right) \\
 &= \sum_{\vec{k}} t'_{AA} \left[ a^\dagger(\vec{k})a(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k})b(\vec{k}) + c^\dagger(\vec{k})c(\vec{k}) + d^\dagger(\vec{k})d(\vec{k}) \right],
 \end{aligned}$$

para os deslocamentos,

$$\vec{\delta}_3^> = 2a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \hat{x} \quad (2.28)$$

$$\vec{\delta}_3^< = -2a_s \sin\left(\frac{\alpha_1}{2}\right) \hat{x} \quad (2.29)$$

e,

$$t_{AA} = t_3 \left\{ e^{i2k_x a_s \sin(\frac{\alpha_1}{2})} + e^{-i2k_x a_s \sin(\frac{\alpha_1}{2})} \right\},$$

$$t_{AA} = 2t_3 \cos \left[ 2k_x a_1 \sin\left(\frac{\alpha_1}{2}\right) \right],$$

para  $t_7$ ,

$$\begin{aligned}
t_7 \sum_{\langle i,j \rangle} \left( a_i^\dagger a_j + b_i^\dagger b_j + c_i^\dagger c_j + d_i^\dagger d_j \right) &= t_7 \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k})a(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k})b(\vec{k}) \right. \\
&\quad \left. + c^\dagger(\vec{k})c(\vec{k}) + d^\dagger(\vec{k})d(\vec{k}) \right] \\
&\quad \times \left( \sum_{\vec{\delta}_7} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_7} \right) \\
&= \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k})a(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k})b(\vec{k}) \right. \\
&\quad \left. + c^\dagger(\vec{k})c(\vec{k}) + d^\dagger(\vec{k})d(\vec{k}) \right] t'_{AA} \quad (2.30)
\end{aligned}$$

o respectivo deslocamento,

$$\begin{aligned}
\vec{\delta}_7^> &= 2 \left[ a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) + a_2 \cos(\beta) \right] \hat{y} \\
\vec{\delta}_7^< &= -2 \left[ a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) + a_2 \cos(\beta) \right] \hat{y}
\end{aligned}$$

obtemos então,

$$\begin{aligned}
t'_{AA} &= t_7 \left\{ e^{2ik_y \left[ a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) + a_2 \cos(\beta) \right]} + e^{-2ik_y \left[ a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) + a_2 \cos(\beta) \right]} \right\} \\
&= 2t_7 \cos \left\{ 2k_y \left[ a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) + a_2 \cos(\beta) \right] \right\} \quad (2.31)
\end{aligned}$$

Para  $t_8$ ,

$$t_8 \sum_{\langle i,j \rangle} \left( a_i^\dagger b_j + c_i^\dagger d_j + h.c. \right) = t_8 \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k})b(\vec{k}) + c^\dagger(\vec{k})d(\vec{k}) + h.c. \right] \left( \sum_{\vec{\delta}_7} e^{i\vec{\delta}_7 \cdot \vec{k}} \right) \quad (2.32)$$

$$= \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k})b(\vec{k}) + c^\dagger(\vec{k})d(\vec{k}) + h.c. \right] t''_{AB} \quad (2.33)$$

e os respectivos deslocamentos,

$$\begin{aligned}
\vec{\delta}_8^> &= 3a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \hat{x} - a_2 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \hat{y} \\
\vec{\delta}_8^< &= -3a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \hat{x} - a_2 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \hat{y}
\end{aligned}$$

e aplicando os termos, obtemos,

$$\begin{aligned}
t''_{AB} &= t_8 \left\{ 3ik_y a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) e^{-ik_y a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)} - 3ik_y a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) e^{-ik_y a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \right\} \\
&= t_8 e^{-ik_y a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \times 2 \cos \left( 3k_y a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \right) \\
&= 2t_8 \cos \left( 3k_y a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \right) e^{-ik_y a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (2.34)
\end{aligned}$$

Para  $t_9$ ,

$$\begin{aligned} t_9 \sum_{i,j} \left( a_i^\dagger d_j + b_i^\dagger c_j + \text{h.c.} \right) &= t_9 \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k}) c(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] \left( \sum_{\vec{\delta}_9} e^{i\vec{\delta}_9 \cdot \vec{k}} \right) \\ &= \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k}) c(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t''_{AD} \end{aligned} \quad (2.35)$$

$$\begin{aligned} \vec{\delta}_9^> &= 2a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \hat{x} - \left[ 2a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) + a_2 \cos(\beta) \right] \hat{y} + a_2 \sin(\beta) \hat{z} \\ \vec{\delta}_9^< &= -2a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \hat{x} - \left[ 2a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) + a_2 \cos(\beta) \right] \hat{y} + a_2 \sin(\beta) \hat{z} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} t''_{AC} &= t_9 \left\{ e^{-ik_y [2a_1 \cos(\frac{\alpha}{2}) + a_2 \cos(\beta)]} \left[ e^{2ik_x a_1 \sin(\frac{\alpha}{2})} + e^{-2ik_x a_1 \sin(\frac{\alpha}{2})} \right] \right\} \\ &= 2t_9 \cos \left[ 2k_x a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \right] e^{-ik_y [2a_1 \cos(\frac{\alpha}{2}) + a_2 \cos(\beta)]} \end{aligned} \quad (2.36)$$

E, por fim,

$$\begin{aligned} t_{10} \sum_{i,j} \left( a_i^\dagger a_j + b_i^\dagger b_j + c_i^\dagger c_j + d_i^\dagger d_j \right) &= t_{10} \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) a(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k}) b(\vec{k}) \right. \\ &\quad \left. + c^\dagger(\vec{k}) c(\vec{k}) + d^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) \right] \left( \sum_{\vec{\delta}_{A_0}} e^{i\vec{\delta}_{A_0} \cdot \vec{k}} \right) \\ &= \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) a(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k}) b(\vec{k}) \right. \\ &\quad \left. + c^\dagger(\vec{k}) c(\vec{k}) + d^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) \right] t''_{AA} \end{aligned} \quad (2.37)$$

$$\vec{\delta}_{10}^{>>} = 2a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \hat{x} + [a_2 \cos(\beta)] \hat{y} \quad (2.38)$$

$$\vec{\delta}_{10}^{<>} = -2a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \hat{x} + \left[ 2a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) + a_2 \cos(\beta) \right] \hat{y} \quad (2.39)$$

$$\vec{\delta}_{10}^{><} = 2a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \hat{x} - 2 \left[ a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) + a_2 \cos(\beta) \right] \hat{y} \quad (2.40)$$

$$\vec{\delta}_{10}^{<<} = -2a_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \hat{x} - 2 \left[ a_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) + a_2 \cos(\beta) \right] \hat{y} \quad (2.41)$$

$$\begin{aligned}
t''_{AA} &= t_{10} \left\{ e^{2ik_y[a_1 \cos(\frac{\alpha}{2}) + a_2 \cos(\beta)]} \left[ e^{2ik_x a_1 \sin(\frac{\alpha}{2})} + e^{-2ik_x a_1 \sin(\frac{\alpha}{2})} \right] \right. \\
&\quad \left. + e^{-2ik_y[a_1 \cos(\frac{\alpha}{2}) + a_2 \cos(\beta)]} \left[ e^{2ik_x a_1 \sin(\frac{\alpha}{2})} + e^{-2ik_x a_1 \sin(\frac{\alpha}{2})} \right] \right\} \\
t''_{AA} &= t_{10} \left\{ 2 \cos \left[ 2k_x a_1 \sin \left( \frac{\alpha}{2} \right) \right] \left[ e^{2ik_y[a_1 \cos(\frac{\alpha}{2}) + a_2 \cos(\beta)]} + e^{-2ik_y[a_1 \cos(\frac{\alpha}{2}) + a_2 \cos(\beta)]} \right] \right\} \\
t''_{AA} &= 4t_{10} \cos \left[ 2k_x a_1 \sin \left( \frac{\alpha}{2} \right) \right] \cos \left[ 2k_y \left( a_1 \cos \left( \frac{\alpha}{2} \right) + a_2 \cos(\beta) \right) \right] \quad (2.42)
\end{aligned}$$

O hamiltoniano é,

$$\begin{aligned}
h_{1-10} &= \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}') b(\vec{k}) + d^\dagger(\vec{k}) c(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t_{AB} \\
&+ \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) c(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t_{AC} \\
&+ \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) b(\vec{k}) + c^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t'_{AB} \\
&+ \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) c(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t'_{AC} \\
&+ \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) b(\vec{k}) + c^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t_{AD} \\
&+ \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) a(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k}) b(\vec{k}) + c^\dagger(\vec{k}) c(\vec{k}) + d^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) \right] t_{AA} \\
&+ \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) a(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k}) b(\vec{k}) + c^\dagger(\vec{k}) c(\vec{k}) + d^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) \right] t'_{AA} \\
&+ \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) b(\vec{k}) + c^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t''_{AB} \\
&+ \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k}) c(\vec{k}) + \text{h.c.} \right] t''_{AD} \\
&+ \sum_{\vec{k}} \left[ a^\dagger(\vec{k}) a(\vec{k}) + b^\dagger(\vec{k}) b(\vec{k}) + c^\dagger(\vec{k}) c(\vec{k}) + d^\dagger(\vec{k}) d(\vec{k}) \right] t''_{AA}. \quad (2.43)
\end{aligned}$$

A matriz hamiltoniana do sistema com a configuração de 10 elementos de *hopping* é,

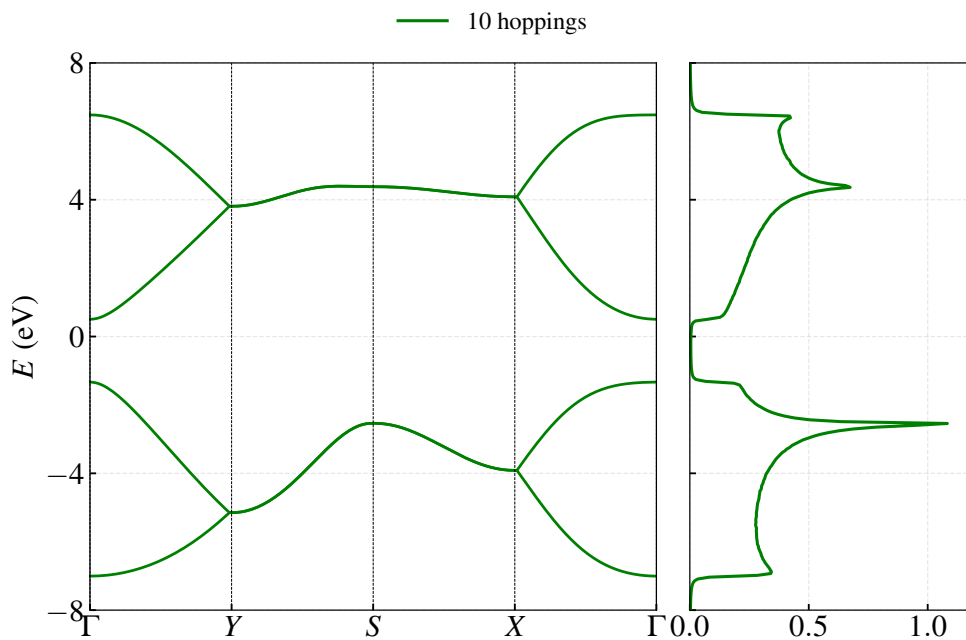
$$H_{10\text{-hop}} = \begin{pmatrix} t_{AA} + t'_{AA} + t''_{AA} & t_{AB} + t'_{AB} + t_{AD} + t''_{AB} & t_{AD} & t_{AC} + t'_{AC} + t''_{AC} \\ t_{AB}^* + t'_{AB}^* + t''_{AB}^* & t_{AA} + t'_{AA} + t''_{AA} & t_{AC}^* + t'_{AC}^* + t''_{AC}^* & t_{AD} \\ t_{AD} & t_{AC} + t'_{AC} + t''_{AC} & t_{AA} + t'_{AA} + t''_{AA} & t_{AB} + t'_{AB} + t''_{AB} \\ t_{AC}^* + t'_{AC}^* + t''_{AC}^* & t_{AD} & t_{AB}^* + t'_{AB}^* + t''_{AB}^* & t_{AA} + t'_{AA} + t''_{AA} \end{pmatrix} \dots \quad (2.44)$$

Aplicando a transformação unitária anteriormente demonstrada, a forma reduzida do hamiltoniano acima é dada por,

$$H''_{10-hop} \begin{pmatrix} (t_{AA} + t'_{AA} + t''_{AA}) + t''_{AD} & (t_{AB} + t'_{AB} + t_{AD} + t'_{AB}) + (t_{AC} + t'_{AC}) \\ (t_{AB} + t'_{AB} + t_{AD} + t'_{AB})^* + (t_{AC} + t'_{AC})^* & (t_{AA} + t'_{AA} + t''_{AA}) + t'_{AD} \end{pmatrix}.$$

Diferentemente anteriores a obtenção de uma equação para as energias, no modelo de dez *hoppings* torna-se inviável devido ao tamanho da matriz, mesmo para o hamiltoniano reduzido. Isso torna o uso computacional indispensável para a obtenção da relação de dispersão. Na Fig. 15 pode-se observar a respectiva relação de dispersão. O modelo reproduz com alta fidelidade a anisotropia característica do fosforeno, com dispersões distintas ao longo das direções *armchair* e *zigzag*, e confirma a natureza direta do gap na monocamada, com valor de 1,82 eV.

Figura 15 – Relação de dispersão de uma monocamada de fósforo negro ao longo das direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin para os modelos de dez *hoppings*. Ao lado, temos a densidade de estados (DOS).



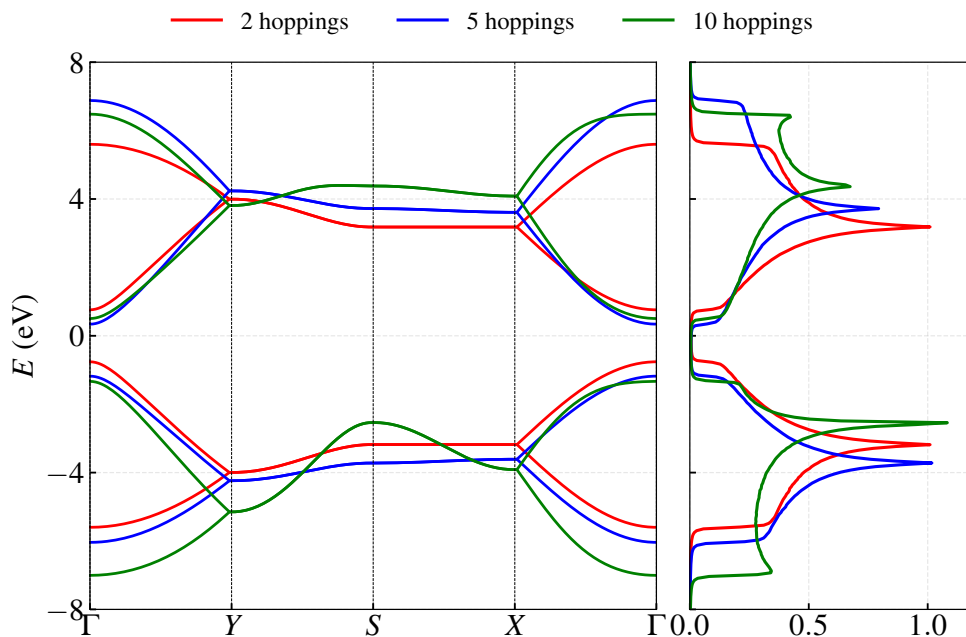
Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 2.1.4 Análise comparativa entre os modelos

Ao contrário dos dois modelos anteriores, alterar a intensidade dos *hoppings* não fornecerá informações adicionais além do que os demais modelos poderiam fornecer na monocamada. Este se sobressai pela abrangência de sua construção e pela possibilidade de expansão para camadas adicionais, a fim de criar um modelo mais realista.

É possível comparar diretamente cada um dos espectros de energia na Fig. 16. A configuração das bandas dos modelos de dois *hoppings* captura apenas a tendência geral das bandas próximas ao gap, mas falha em reproduzir detalhes importantes, como a curvatura correta das bandas de valência e de condução em pontos de alta simetria (especialmente ao longo de  $\Gamma - Y$  e  $\Gamma - X$ ).

Figura 16 – Estrutura de bandas TB e densidade de estados (*DOS*) da monocamada de fosforeno com diferentes números de parâmetros de *hopping*: 2 (azul), 5 (verde) e 10 (vermelho). Observe-se que o modelo com 2 *hoppings* descreve apenas qualitativamente as bandas próximas ao gap, enquanto o modelo com 5 *hoppings* melhora a concordância, porém ainda apresenta desvios em energias mais afastadas. O modelo com 10 *hoppings* reproduz com alta fidelidade as bandas de referência em toda a faixa de energia considerada, incluindo as dispersões ao longo das direções de alta simetria ( $\Gamma - Y$ ,  $\Gamma - X$ ) e a estrutura da *DOS*, evidenciando a necessidade de incluir interações de longo alcance para uma descrição quantitativamente precisa das propriedades eletrônicas do fosforeno.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Por sua vez, o modelo de cinco *hoppings* melhora significativamente a concordância, ajustando melhor as dispersões, mas ainda apresenta desvios em energias mais afastadas do gap. Já o modelo de dez *hoppings* reproduz com alta fidelidade as bandas de referência [veja Figs. 4(c), 4(d) e 4(e)] incluindo as características finas como os platôs na Densidade de Estados (*Density of States*) (*DOS*) e as dispersões nos pontos S e X. Isso demonstra que, embora modelos simplificados sejam úteis para estudos qualitativos, uma parametrização com mais *hoppings* é essencial para descrições quantitativamente precisas das propriedades eletrônicas do fosforeno

em uma ampla janela de energia.

### 2.1.5 Modelo contínuo para o fosforeno

O modelo contínuo para o fosforeno, derivado a partir do limite de longo comprimento de onda de um modelo TB realista, é eficaz para descrever as propriedades eletrônicas de baixas energias perto do ponto  $\Gamma$ . Ele captura a natureza híbrida das bandas de valência e de condução, combinando caráter parabólico e linear, e permite derivar expressões analíticas para as massas efetivas e os estados eletrônicos (Júnior; Katsnelson, 2015).

Nesta seção, apresentaremos o modelo contínuo para uma monocamada de fosforeno. Para tanto, faremos uso dos modelos TB apresentados na seção anterior. O método consiste em expandir os elementos do hamiltoniano em torno do ponto  $\Gamma$ , no qual  $k_x = k_y = 0$ . Assim, pode-se descrever os portadores de carga que possuem momentos pequenos e efetivamente contribuem para as propriedades eletrônicas. Procura-se, então, descrever os estados ao redor da energia de Fermi do material.

Utilizando a Eq. (2.26), onde reduzimos o hamiltoniano TB de quatro bandas para duas, aplica-se uma expansão em série de Taylor em cada elemento da matriz ( $a_{11}, a_{12}, a_{21}$  e  $a_{22}$ ), e descartando os termos de vetor de onda de ordem cúbica ou superior, chegamos à,

$$t_{AD} \approx 4t_4 - 2t_4 \left[ d_1 \sin \left( \frac{\alpha_1}{2} \right) \right]^2 k_x^2 - 4t_4 d_1 \left[ \sin \left( \frac{\alpha_1}{2} \right) + d_2 \sin \beta \right]^2 k_y^2, \quad (2.45)$$

$$\begin{aligned} t_{AB} + t'_{AB} &\approx 2(t_1 + t_3) - (t_1 + t_3) \left[ d_1 \sin \left( \frac{\alpha_1}{2} \right) \right]^2 k_x^2 \\ &\quad - \left\{ t_1 \left[ d_1 \cos \left( \frac{\alpha_1}{2} \right) \right]^2 + t_3 \left[ d_1 \cos \left( \frac{\alpha_1}{2} \right) + 2d_2 \cos \beta \right]^2 \right\} k_y^2 \\ &\quad + i \left[ -2t_1 \cos \left( \frac{\alpha_1}{2} \right) + 2t_3 \left( d_1 \cos \left( \frac{\alpha_1}{2} \right) + 2d_2 \cos \beta \right) \right] k_y, \end{aligned} \quad (2.46)$$

$$\begin{aligned} (t_{AC} + t_{AC})^* &\approx (t_2 + t_5) - \left\{ t_2 [d_2 \cos \beta]^2 / 2 + t_5 \left[ 2d_1 \cos \left( \frac{\alpha_1}{2} \right) + 2d_2 \cos \beta \right]^2 / 2 \right\} k_y^2 \\ &\quad + i \left\{ t_2 d_2 \cos \beta - t_5 \left[ 2d_1 \cos \left( \frac{\alpha_1}{2} \right) + 2d_2 \cos \beta \right] \right\} k_y, \end{aligned} \quad (2.47)$$

o que resulta em um novo hamiltoniano,

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} u_o + \eta_k k_x^2 + \eta_y k_y^2 & \delta + \gamma_k k_x^2 + \gamma_y k_y^2 + i\chi k_y \\ \delta + \gamma_k k_x^2 + \gamma_y k_y^2 - i\chi k_y & u_o + \eta_k k_x^2 + \eta_y k_y^2 \end{pmatrix}, \quad (2.48)$$

onde as novas constantes foram definidas como,

$$u_o = 4t_4, \quad (2.49)$$

$$\delta = 2(t_1 + t_3) + t_2 + t_5, \quad (2.50)$$

$$\gamma_k = -(t_1 + t_3) \left[ d_1 \sin\left(\frac{\alpha_1}{2}\right) \right]^2, \quad (2.51)$$

$$\begin{aligned} \gamma_y = & -t_1 \left[ d_1 \cos\left(\frac{\alpha_1}{2}\right) \right]^2 - \frac{t_2}{2} (d_2 \cos \beta)^2 \\ & - t_3 \left[ d_1 \cos\left(\frac{\alpha_1}{2}\right) + 2d_2 \cos \beta \right]^2 - \frac{t_5}{2} \left[ 2d_1 \cos\left(\frac{\alpha_1}{2}\right) + d_2 \cos \beta \right]^2, \end{aligned} \quad (2.52)$$

$$\begin{aligned} \chi = & -2t_1 d_1 \cos\left(\frac{\alpha_1}{2}\right) + t_2 d_2 \cos \beta \\ & + 2t_3 \left[ d_1 \cos\left(\frac{\alpha_1}{2}\right) + 2d_2 \cos \beta \right] - t_5 \left[ 2d_1 \cos\left(\frac{\alpha_1}{2}\right) + d_2 \cos \beta \right], \end{aligned} \quad (2.53)$$

$$\eta_k = -2t_4 \left[ d_1 \sin\left(\frac{\alpha_1}{2}\right) \right]^2, \quad (2.54)$$

$$\eta_y = -2t_4 \left[ d_1 \cos\left(\frac{\alpha_1}{2}\right) + d_2 \cos \beta \right]^2. \quad (2.55)$$

Para o novo hamiltoniano obtemos as energias dadas por,

$$\mathcal{E}_{\pm} = u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 \pm \sqrt{(\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2)^2 + \chi^2 k_y^2}, \quad (2.56)$$

onde os sinais + e - referem-se à energia da banda de condução (valência). Os valores dos parâmetros do contínuo encontram-se na tabela a seguir.

Tabela 2 – Parâmetros do modelo contínuo do fosforeno.

Parâmetro	Valor
$u_0$	-0.42 eV
$\eta_x$	0.58 eV · Å <sup>2</sup>
$\eta_y$	1.01 eV · Å <sup>2</sup>
$\delta$	0.76 eV
$\chi$	5.25 eV · Å
$\gamma_x$	3.93 eV · Å <sup>2</sup>
$\gamma_y$	3.83 eV · Å <sup>2</sup>

Fonte: Adaptado da Ref. (Júnior; Katsnelson, 2015).

### 2.1.5.1 Autoestados para o modelo contínuo

Utilizando o hamiltoniano ( $\mathcal{H}$ ), determinaremos os autoestados correspondentes. Expressando os termos da diagonal não-principal de  $\mathcal{H}$  como,

$$\delta + \gamma_k k_x^2 + \gamma_y k_y^2 + i\chi k_y = \sqrt{(\delta + \gamma_k k_x^2 + \gamma_y k_y^2)^2 + (\chi k_y)^2} e^{+i\theta_k},$$

e,

$$\theta_k = \arctan \left[ \frac{2\chi k_y}{f_+ - f_-} \right],$$

com  $f_+$  e  $f_-$  dados por

$$f_{\pm} = (u_o \pm \delta) + (\eta_k \pm \gamma_k)k_x^2 + (\eta_y \pm \gamma_y)k_y^2.$$

podemos reescrever  $\mathcal{H}$  da seguinte maneira

$$\mathcal{H}_0 = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_2 e^{i\theta_k} \\ \varepsilon_2 e^{-i\theta_k} & \varepsilon_1 \end{pmatrix},$$

onde  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  são

$$\varepsilon_1 = \frac{f_+ + f_-}{2}, \quad \varepsilon_2 = \sqrt{\left(\frac{f_- - f_+}{2}\right)^2 + (\chi k_y)^2}.$$

Escrevendo as funções de onda de  $\mathcal{H}_0$  como

$$\Psi = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix},$$

onde  $\phi_1 = \phi_A + \phi_D$  e  $\phi_2 = \phi_B + \phi_C$  são sobreposições das funções de onda nas quatro sub-redes, temos que a equação de autovetores de  $\mathcal{H}_0$ ,

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_2 e^{i\theta_k} \\ \varepsilon_2 e^{-i\theta_k} & \varepsilon_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix}.$$

Usando as equações para  $\mathcal{E}_{\pm}$ , encontramos que os autoestados do Hamiltoniano do modelo contínuo são dados por

$$\Psi_{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda e^{i\theta_k} \end{pmatrix},$$

com  $\lambda = 1(-1)$  para elétrons (buracos).

### 2.1.6 Teorema do modelo efetivo para o fosforeno

Massa efetiva, ou tensor de massa efetiva, é o termo que os elétrons parecem possuir quando respondem a interações de força. O comportamento dos elétrons na presença de uma rede cristalina está sujeito a inúmeras interações. Isso acontece, pois a rede cristalina é composta por infinitos átomos organizados de maneira periódica. Pode-se mostrar que o sistema constituído por um elétron nesta configuração equivale ao sistema composto por uma única quasipartícula livre, que possui uma carga igual à do elétron (no caso de estarmos nos referindo à banda de condução) e tem uma massa efetiva diferente da massa do elétron livre (Ashcroft; Mermin, 1976). A seguir, demonstraremos o respectivo teorema do modelo efetivo.

Partindo da equação de Schrödinger independente do tempo que descreve um elétron na presença de um potencial periódico  $V(\vec{r})$ , temos

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}),$$

onde  $m_e$  é a massa do elétron livre. De acordo com o Teorema de Bloch, podemos escrever o autoestado  $\psi(\vec{r})$  como  $\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k(\vec{r})$ , onde  $u_k(\vec{r})$  é uma função com a mesma periodicidade do potencial  $V(\vec{r})$  (Ashcroft; Mermin, 1976). Podemos então escrever,

$$(h_0 + h_1 + h_2)u_k(\vec{r}) = E u_k(\vec{r}),$$

onde cada termo é,

$$\begin{aligned} h_0 &= \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + V(\vec{r}) \\ h_1 &= \frac{\hbar}{m_e} \vec{p} \cdot \vec{k} \\ h_2 &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}. \end{aligned}$$

Como é possível verificar, o termo  $h_0$  descreve o sistema para o caso em que  $\vec{k} = (0, 0, 0)$  e  $h_1, h_2$  são perturbações do termo  $h_0$ . Isso significa que analisamos as estruturas de bandas nas proximidades do ponto  $\Gamma$ . Dessa forma, utilizando a teoria de perturbação independente do tempo, temos que a energia do estado  $n$ , corrigida até a segunda ordem, é dada por,

$$E^n(\vec{k}) = E^n(\vec{0}) + \langle u_0^n | h_1 + h_2 | u_0^n \rangle + \sum_{l \neq n} \frac{|\langle u_0^l | h_1 + h_2 | u_0^n \rangle|^2}{E^n(\vec{0}) - E^l(\vec{0})}, \quad (2.57)$$

onde  $u_0^n(\vec{r})$  é o  $n$ -ésimo autoestado do Hamiltoniano não perturbado  $h_0$ ,

$$h_0 u_0^n(\vec{r}) = E^n(\vec{0}) u_0^n(\vec{r}),$$

e que está associado à energia não perturbada  $E^n(\vec{0})$ . Devemos enfatizar que a soma em Eq. (2.57) é realizada sobre todas as bandas, exceto a de  $l = n$ . Utilizando  $\langle u_0^l | u_0^k \rangle = \delta_{kl}$ , obtemos para  $E_n$ ,

$$E^n(\vec{k}) = E^n(\vec{0}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2}{m_e^2} \sum_{l \neq n} \frac{|\langle u_0^l | \vec{p} | u_0^n \rangle|^2}{E^n(\vec{0}) - E^l(\vec{0})} k^2, \quad (2.58)$$

o que ainda pode ser escrita como,

$$E^n(\vec{k}) = E^n(\vec{0}) + \frac{\hbar^2}{2} \vec{k} \cdot \frac{1}{m_{\alpha\beta}^{ef}} \cdot \vec{k} \quad (2.59)$$

onde,

$$\frac{1}{m_{\alpha\beta}^{eff}} = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{m_e} + \frac{2}{m_e^2} \sum_{l \neq n} \frac{\langle u_0^n | p_\alpha | u_0^l \rangle \langle u_0^l | p_\beta | u_0^n \rangle}{E^n(\vec{0}) - E^l(\vec{0})},$$

é o tensor de massa efetiva para a banda de índice  $n$ . O caráter tensorial da massa efetiva se deve ao fato de as distribuições atômicas do material poderem ser diferentes em direções distintas do espaço real, o que resulta em massas efetivas distintas em cada direção. Outro ponto importante é que toda a informação de que os portadores de carga sofrem a influência dos átomos da rede está contida na massa efetiva. Isso pode ser entendido ao se observar que  $m_{\alpha\beta}^{ef}$  depende de  $u_0^n(\vec{r})$  e  $E^n(\vec{0})$ , que são os autoestados e as energias do Hamiltoniano que contém o potencial periódico. Dessa maneira, nas proximidades do ponto  $\Gamma$ , podemos descrever a estrutura de bandas de um elétron na presença de uma rede cristalina por meio da dispersão de uma “partícula” livre de massa  $m_{\alpha\beta}^{ef}$ . Como essa “partícula” não é física, chamamos-a de *quasipartícula*.

Alternativamente, o tensor de massa efetiva também pode ser obtido se as bandas de energia forem conhecidas. Expandindo a  $n$ -ésima banda em série de Taylor em torno do ponto  $\Gamma$ , obtemos

$$E^n(\vec{k}) = E^n(\vec{0}) + \sum_l \frac{\partial E^n}{\partial k_l} k_l + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 E^n}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} k_\alpha k_\beta. \quad (2.60)$$

Comparando segundo somatório da Eq. (2.60) com o último termo da Eq. (2.59), vemos que o tensor massa efetiva é proporcional ao inverso da curvatura das bandas de energia,

$$m_{\alpha\beta}^{ef} = \frac{\hbar^2}{\left. \frac{\partial^2 E^n}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \right|_{\vec{k}=0}} \quad (2.61)$$

No caso da monocamada de fósforo negro, fazemos uso de  $\mathcal{E}_\pm$  dado pela Eq. (2.56), a fim de determinarmos as massas efetivas para elétrons e buracos nas direções  $x$  e  $y$  ao redores

do ponto  $\Gamma$ , temos então que,

$$\frac{\partial^2 E_{e(h)}}{\partial k_x^2} = 2\eta_x \pm \left( \frac{2\gamma_x(\delta + 3\gamma_k k_x^2 + \gamma_y k_y^2)k_x}{\sqrt{(\delta + \gamma_k k_x^2 + \gamma_y k_y^2)^2 + \chi^2 k_y^2}} + \dots \right),$$

$$\frac{\partial^2 E_{e(h)}}{\partial k_y^2} = 2\eta_y k_y \pm \left( \frac{2\gamma_y(\delta + 3\gamma_k k_y^2)k_y + \chi^2 k_y}{\sqrt{(\delta + \gamma_k k_x^2 + \gamma_y k_y^2)^2 + \chi^2 k_y^2}} + \dots \right),$$

e as massas efetivas sendo,

$$m_x^{e(h)} = \frac{\hbar^2}{2(\eta_x \pm \gamma_x)},$$

e

$$m_y^{e(h)} = \frac{\hbar^2}{2(\eta_x \pm \gamma_x \pm \chi^2/2\delta)},$$

onde o sinal positivo (negativo) representa a massa efetiva para elétrons (buracos). Os valores numéricos para as massas efetivas acima são  $m_x^e = 0.846m_e$ ,  $m_y^e = 0.166m_e$ ,  $m_x^h = 1.14m_e$  e  $m_y^h = 0.182m_e$ , onde  $m_e$  é a massa do elétron livre (Jr.; Katsnelson, 2015). Utilizando as massas efetivas, podemos escrever uma expressão aproximada para as energias, assim sendo,

$$E_{\pm} = (u_0 \pm \delta) + \frac{\hbar^2}{2m_x^{e(h)}} k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2m_y^{e(h)}} k_y^2,$$

onde o sinal de  $+$  ( $-$ ) se refere à energia da banda de condução (valência), e o termo  $(u_0 \pm \delta)$  representa um *shift* no espectro de energia. Assim, na aproximação de massa efetiva, observamos que os níveis de energia da monocamada de fosforeno formam elipses no espaço de momentos. O modelo de massa efetiva é menos abrangente do que o modelo contínuo. Entretanto, esse modelo tem sido utilizado para obter resultados aproximados importantes.

### 3 NANOFITAS DE FOSFORENO

Nesta seção, o foco será o estudo de nanofitas. Para tanto, tomaremos a ordem lógica adotada na seção anterior, em que trabalhamos com uma folha infinita, considerando dois ( $\hat{H}_{2\text{-hop}}$ ), cinco ( $\hat{H}_{5\text{-hop}}$ ) e dez ( $\hat{H}_{10\text{-hop}}$ ) parâmetros de *hopping*. Assim, para o modelo  $\hat{H}_{2\text{-hop}}$ , a dinâmica dos portadores de carga em uma monocamada de fósforo negro pode ser descrita, como visto anteriormente, pelo seguinte hamiltoniano TB,

$$\hat{H}_{2\text{-hop}} = t_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \left( \hat{a}_i^\dagger \hat{b}_j + \hat{d}_i^\dagger \hat{c}_j + \hat{b}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{c}_i^\dagger \hat{d}_j \right) + t_2 \sum_{\langle i,j \rangle} \left( \hat{a}_i^\dagger \hat{c}_j + \hat{b}_i^\dagger \hat{d}_j + \hat{c}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{d}_i^\dagger \hat{b}_j \right),$$

onde temos uma estrutura cristalina com quatro sítios (a, b, c, d) em sua célula unitária e a soma sobre  $\langle i, j \rangle$  significa que percorremos os primeiros vizinhos mais próximos. Adotando  $k_x$  como um bom número quântico, podemos escrever os operadores de criação e aniquilação no espaço dos momentos na forma,

$$\hat{g}_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N_{uc}}} \sum_{k_x} \sum_n e^{-ik_x x_i} \hat{g}_{k_x, n}^\dagger \quad \Rightarrow \quad \hat{g}_i = \frac{1}{\sqrt{N_{uc}}} \sum_{k_x} \sum_n e^{ik_x x_i} \hat{g}_{k_x, n},$$

em que  $N_{uc}$  é o número de células unitárias e  $g = \{a, b, c, d\}$ . Para os sites  $a$  e  $d$ , teremos  $n = 2, 4, 6, \dots$ ; para  $b$  e  $c$ , teremos  $n' = 1, 3, 5, \dots$ ; e para  $a$  e  $d$ , teremos  $n, n' = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ . A disposição dos átomos nas bordas para a obtenção dos diferentes recortes é demonstrada na Fig. 17. Ressalta-se que a disposição atômica pode variar conforme a convenção da *tag* dos sítios na célula unitária. A convenção de cálculos a seguir mantém-se as adotadas nos capítulos anteriores, descritas na Fig. 9.

Aplicando os operadores de criação e aniquilação ao hamiltoniano  $\hat{H}_{2\text{-hop}}$ , separando cada elemento na forma,

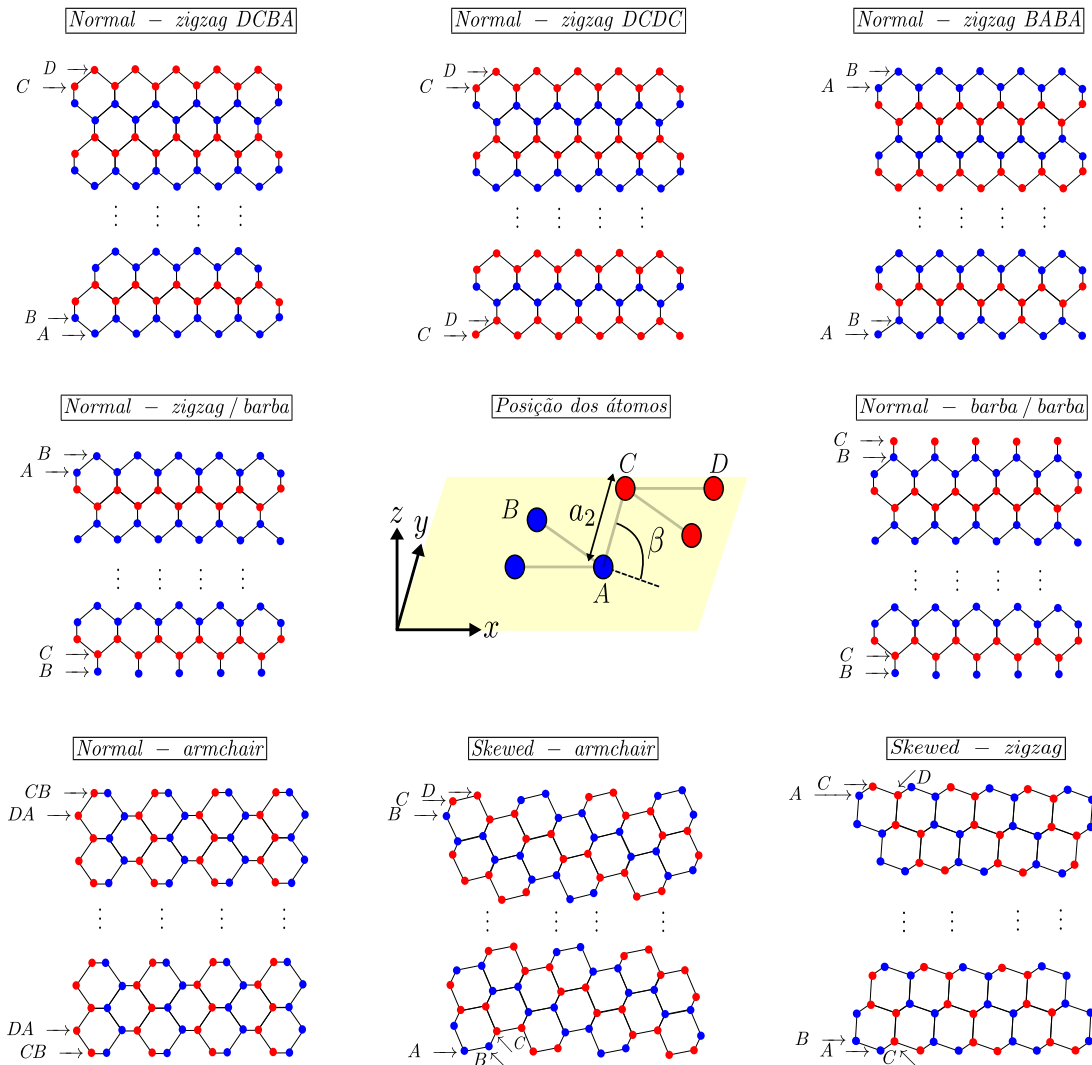
$$\begin{aligned} \hat{H}_{2\text{-hop}} = & t_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{a}_i^\dagger \hat{b}_j + t_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{d}_i^\dagger \hat{c}_j + t_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{b}_i^\dagger \hat{a}_j + t_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{c}_i^\dagger \hat{d}_j \\ & + t_2 \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{a}_i^\dagger \hat{c}_j + t_2 \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{b}_i^\dagger \hat{d}_j + t_2 \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{c}_i^\dagger \hat{a}_j + t_2 \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{d}_i^\dagger \hat{b}_j, \end{aligned} \quad (3.1)$$

e respeitando a ordem dos elementos, pode-se escrever,

$$\hat{H}_{2\text{-hop}} = H_1 + H_2 + (H_1 + H_2)^* + H_3 + H_4 + (H_3 + H_4)^* \quad (3.2)$$

assim, podemos obter cada elemento do hamiltoniano. Portanto, faremos uso de uma substituição simples em que  $x_j = -(x_i - x_j) + x_j$ . Essa soma zero permitirá que usemos a propriedade de ortogonalidade entre  $k_x$  e  $k'_x$ .

Figura 17 – Tipos de borda normais e enviesadas para diferentes configurações de terminação, respeitando a convenção de indexação indicada no quadro central da figura; as bordas são obtidas pela geometria do sítio atômico, conforme demonstrado em cada quadro.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Dessa forma, fazendo membro a membro,

$$\begin{aligned}
 H_1 &= t_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \left( \frac{1}{\sqrt{N_{uc}}} \sum_{k_x} \sum_n \hat{a}_{k_x,n}^\dagger e^{-ik_x x_i} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{N_{uc}}} \sum_{k'_x} \sum_n \hat{b}_{k'_x,n} e^{ik'_x x_i} \right) \\
 &= \frac{t_1}{N_{uc}} \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} \hat{a}_{k_x,n}^\dagger \hat{b}_{k'_x,n'} e^{-ik_x x_i} e^{ik'_x x_j}
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

e somente para as exponenciais,

$$\begin{aligned}
 e^{-ik_x x_i} e^{ik'_x x_j} &= e^{-ik_x x_i} e^{ik'_x [-(x_i - x_j) + x_j]} \\
 &= e^{-i(k_x - k'_x) x_i} e^{-ik'_x (x_i - x_j)},
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

podemos escrever o termo,

$$\begin{aligned}
H_1 &= \frac{t_1}{N_{uc}} \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} \hat{a}_{k_x, n}^\dagger \hat{b}_{k'_x, n'} e^{-i(k_x - k'_x)x_i} e^{-ik'_x(x_i - x_j)} \\
&= t_1 \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} \hat{a}_{k_x, n}^\dagger \hat{b}_{k'_x, n'} \left( \frac{1}{N_{uc}} \sum_i e^{-i(k_x - k'_x)x_i} \right) \left( \sum_j e^{-ik'_x(x_i - x_j)} \right) \\
&= t_1 \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} \hat{a}_{k_x, n}^\dagger \hat{b}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{AB},
\end{aligned} \tag{3.5}$$

onde o termo  $\vec{R}_{AB}$  é o deslocamento entre os sítios  $a$  e  $b$  na rede. É imediato ver que,

$$H_1^* = t_1 \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} \hat{b}_{k_x, n}^\dagger \hat{a}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{AB}^*. \tag{3.6}$$

Para os termos  $H_2$ ,  $H_3$  e  $H_4$ , segue o raciocínio análogo. Assim,

$$\begin{aligned}
H_2 &= t_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \left( \frac{1}{\sqrt{N_{uc}}} \sum_{k_x} \sum_n \hat{d}_{k_x, n}^\dagger e^{-ik_x x_i} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{N_{uc}}} \sum_{k'_x} \sum_n \hat{c}_{k'_x, n} e^{ik'_x x_i} \right) \\
&= \frac{t_1}{N_{uc}} \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} \hat{d}_{k_x, n}^\dagger \hat{c}_{k'_x, n'} e^{-ik_x x_i} e^{ik'_x x_j} \\
&= \frac{t_1}{N_{uc}} \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} \hat{d}_{k_x, n}^\dagger \hat{c}_{k'_x, n'} e^{-i(k_x - k'_x)x_i} e^{-ik'_x(x_i - x_j)} \\
&= t_1 \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} \hat{d}_{k_x, n}^\dagger \hat{c}_{k'_x, n'} \left( \frac{1}{N_{uc}} \sum_i e^{-i(k_x - k'_x)x_i} \right) \left( \sum_j e^{-ik'_x(x_i - x_j)} \right) \\
&= t_1 \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} \hat{d}_{k_x, n}^\dagger \hat{c}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{DC},
\end{aligned} \tag{3.7}$$

$$\begin{aligned}
H_3 &= \frac{t_2}{N_{uc}} \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} \hat{a}_{k_x, n}^\dagger \hat{c}_{k'_x, n'} e^{-ik_x x_i} e^{ik'_x x_j} \\
&= t_2 \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} \hat{a}_{k_x, n}^\dagger \hat{c}_{k'_x, n'} \left( \frac{1}{N_{uc}} \sum_i e^{-i(k_x - k'_x)x_i} \right) \left( \sum_j e^{-ik'_x(x_i - x_j)} \right) \\
&= t_2 \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} \hat{a}_{k_x, n}^\dagger \hat{c}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{AC},
\end{aligned} \tag{3.8}$$

e,

$$\begin{aligned}
H_4 &= \frac{t_2}{N_{uc}} \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} \hat{b}_{k_x, n}^\dagger \hat{d}_{k'_x, n'} e^{-ik_x x_i} e^{ik'_x x_j} \\
&= t_1 \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} \hat{b}_{k_x, n}^\dagger \hat{d}_{k'_x, n'} \left( \frac{1}{N_{uc}} \sum_i e^{-i(k_x - k'_x)x_i} \right) \left( \sum_j e^{-ik'_x(x_i - x_j)} \right) \\
&= t_1 \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} \hat{b}_{k_x, n}^\dagger \hat{d}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{BD}.
\end{aligned} \tag{3.9}$$

Os termos conjugados ficam,

$$H_2^* = t_1 \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} \hat{c}_{k_x, n}^\dagger \hat{d}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{DC}^* \quad (3.10)$$

$$H_3^* = t_2 \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} \hat{c}_{k_x, n}^\dagger \hat{a}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{AC}^* \quad (3.11)$$

$$H_4^* = t_2 \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} \hat{d}_{k_x, n}^\dagger \hat{b}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{BD}^*, \quad (3.12)$$

O hamiltoniano fica então,

$$\begin{aligned} \hat{H} = & t_1 \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} \left( \hat{a}_{k_x, n}^\dagger \hat{b}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{AB} + \hat{d}_{k_x, n}^\dagger \hat{c}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{DC} + \text{h.c.} \right) \\ & + t_2 \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} \left( \hat{a}_{k_x, n}^\dagger \hat{c}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{AC} + \hat{b}_{k_x, n}^\dagger \hat{d}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{BD} + \text{h.c.} \right) \end{aligned} \quad (3.13)$$

Com o hamiltoniano dado pela Eq. (3.13), podemos utilizar a equação de Heisenberg para determinar os autoestados do sistema. Temos então,

$$\frac{d \hat{g}_{k_x, n}}{dt} = \frac{-i}{\hbar} [\hat{g}_{k_x, n}; \hat{H}],$$

ou melhor

$$i\hbar \frac{d \hat{g}_{k_x, n}}{dt} = [\hat{g}_{k_x, n}; \hat{H}] = E \hat{g}_{k_x, n}. \quad (3.14)$$

Primeiramente, trataremos do caso de interação entre dois *hoppings* e, em seguida, indicaremos a forma de cada termo para obter os modelos com 5 e 10 interações. Aplicando as relações de comutação, temos,

$$\frac{d \hat{a}_{k_x, n}}{dt} = [\hat{a}_{k_x, n}; \hat{H}] = \hat{a}_{k_x, n} \hat{H} - \hat{H} \hat{a}_{k_x, n}.$$

Reorganizando elemento a elemento, obtemos,

$$\begin{aligned}
\left[ \hat{a}_{k'_x, n'}; \hat{H} \right] &= t_1 \sum_{n, n'} \sum_{k_x, k'_x} \left( \hat{a}_{k'_x, n'} \hat{a}_{k_x, n}^\dagger \hat{b}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{AB} + \hat{a}_{k'_x, n'} \hat{d}_{k_x, n}^\dagger \hat{c}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{DC} \right. \\
&\quad \left. \hat{a}_{k'_x, n'} \hat{b}_{k_x, n}^\dagger \hat{a}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{AB}^* + \hat{a}_{k'_x, n'} \hat{c}_{k_x, n}^\dagger \hat{d}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{DC}^* \right) \\
&+ t_2 \sum_{n, n'} \sum_{k_x, k'_x} \left( \hat{a}_{k'_x, n'} \hat{a}_{k_x, n}^\dagger \hat{c}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{AC} + \hat{a}_{k'_x, n'} \hat{b}_{k_x, n}^\dagger \hat{d}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{BD} \right. \\
&\quad \left. \hat{a}_{k'_x, n'} \hat{b}_{k_x, n}^\dagger \hat{a}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{AB}^* + \hat{a}_{k'_x, n'} \hat{c}_{k_x, n}^\dagger \hat{d}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{DC}^* \right) \\
&- t_1 \sum_{n, n'} \sum_{k_x, k'_x} \left( \hat{a}_{k_x, n}^\dagger \hat{b}_{k'_x, n'} \hat{a}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{AB} + \hat{d}_{k_x, n}^\dagger \hat{c}_{k'_x, n'} \hat{a}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{DC} \right. \\
&\quad \left. \hat{b}_{k_x, n}^\dagger \hat{a}_{k'_x, n'} \hat{a}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{AB}^* + \hat{c}_{k_x, n}^\dagger \hat{d}_{k'_x, n'} \hat{a}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{DC}^* \right) \\
&- t_2 \sum_{n, n'} \sum_{k_x, k'_x} \left( \hat{a}_{k_x, n}^\dagger \hat{c}_{k'_x, n'} \hat{a}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{AC} + \hat{b}_{k_x, n}^\dagger \hat{d}_{k'_x, n'} \hat{a}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{BD} \right. \\
&\quad \left. \hat{b}_{k_x, n}^\dagger \hat{a}_{k'_x, n'} \hat{a}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{AB}^* + \hat{c}_{k_x, n}^\dagger \hat{d}_{k'_x, n'} \hat{a}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \vec{R}_{DC}^* \right)
\end{aligned}$$

agrupando termo a termo e aplicando novamente as propriedades fermiônicas dos operadores, obtemos,

$$\left[ \hat{a}_{k'_x, n'}; \hat{H} \right] = t_1 \sum_{n, n'} \sum_{k_x, k'_x} \hat{b}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \delta_{n, n'} \vec{R}_{AB} + t_2 \sum_{n, n'} \sum_{k_x, k'_x} \hat{c}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \delta_{n, n'} \vec{R}_{AC},$$

de forma que para os demais operadores obtemos,

$$\begin{aligned}
\left[ \hat{b}_{k'_x, n'}; \hat{H} \right] &= t_1 \sum_{n, n'} \sum_{k_x, k'_x} \hat{a}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \delta_{n, n'} \vec{R}_{AB}^* + t_2 \sum_{n, n'} \sum_{k_x, k'_x} \hat{d}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \delta_{n, n'} \vec{R}_{BD}, \\
\left[ \hat{c}_{k'_x, n'}; \hat{H} \right] &= t_1 \sum_{n, n'} \sum_{k_x, k'_x} \hat{d}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \delta_{n, n'} \vec{R}_{DC}^* + t_2 \sum_{n, n'} \sum_{k_x, k'_x} \hat{a}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \delta_{n, n'} \vec{R}_{AC}^*, \\
\left[ \hat{d}_{k'_x, n'}; \hat{H} \right] &= t_1 \sum_{n, n'} \sum_{k_x, k'_x} \hat{c}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \delta_{n, n'} \vec{R}_{DC} + t_2 \sum_{n, n'} \sum_{k_x, k'_x} \hat{b}_{k'_x, n'} \delta_{k_x, k'_x} \delta_{n, n'} \vec{R}_{BD}^*.
\end{aligned}$$

Por fim, organizando os termos e fazendo  $k_x = k'_x$  e comprimindo a notação, temos,

$$\begin{aligned}
\left[ \hat{a}_{k_x, n'}; \hat{H} \right] &= \sum_{n, n'} \sum_{k_x} \hat{b}_{k_x, n'} \tau_{n, n'}^{AB} + \sum_{n, n'} \sum_{k_x, k'_x} \hat{c}_{k'_x, n'} \tau_{n, n'}^{AC} \\
\left[ \hat{b}_{k_x, n'}; \hat{H} \right] &= \sum_{n, n'} \sum_{k_x} \hat{a}_{k_x, n'} \left( \tau_{n, n'}^{AB} \right)^* + \sum_{n, n'} \sum_{k_x, k'_x} \hat{d}_{k'_x, n'} \tau_{n, n'}^{BD} \\
\left[ \hat{c}_{k_x, n'}; \hat{H} \right] &= \sum_{n, n'} \sum_{k_x} \hat{d}_{k_x, n'} \left( \tau_{n, n'}^{DC} \right)^* + \sum_{n, n'} \sum_{k_x, k'_x} \hat{a}_{k'_x, n'} \left( \tau_{n, n'}^{AC} \right)^* \\
\left[ \hat{d}_{k_x, n'}; \hat{H} \right] &= \sum_{n, n'} \sum_{k_x} \hat{c}_{k_x, n'} \tau_{n, n'}^{DC} + \sum_{n, n'} \sum_{k_x, k'_x} \hat{b}_{k'_x, n'} \left( \tau_{n, n'}^{BD} \right)^*
\end{aligned}$$

e em forma matricial,

$$\begin{aligned}
\sum_{n,n'} \sum_{k_x} \hat{b}_{k_x,n'} \tau_{n,n'}^{AB} + \sum_{n,n'} \sum_{k_x,k'_x} \hat{c}'_{k'_x,n'} \tau_{n,n'}^{AC} &= E(k_x) \hat{a}_{k_x,n'} \\
\sum_{n,n'} \sum_{k_x} \hat{a}_{k_x,n'} \left( \tau_{n,n'}^{AB} \right)^* + \sum_{n,n'} \sum_{k_x,k'_x} \hat{d}'_{k'_x,n'} \tau_{n,n'}^{BD} &= E(k_x) \hat{b}_{k_x,n'} \\
\sum_{n,n'} \sum_{k_x} \hat{d}_{k_x,n'} \left( \tau_{n,n'}^{DC} \right)^* + \sum_{n,n'} \sum_{k_x,k'_x} \hat{a}'_{k'_x,n'} \left( \tau_{n,n'}^{AC} \right)^* &= E(k_x) \hat{c}_{k_x,n'} \\
\sum_{n,n'} \sum_{k_x} \hat{c}_{k_x,n'} \tau_{n,n'}^{DC} + \sum_{n,n'} \sum_{k_x,k'_x} \hat{b}'_{k'_x,n'} \left( \tau_{n,n'}^{BD} \right)^* &= E(k_x) \hat{d}_{k_x,n'}
\end{aligned}$$

onde usamos a Eq> 3.14, e o seu equivalente matricial é,

$$\mathcal{F}(k_x) = \begin{pmatrix} [0]_{N_A \times N_A} & [\tau_{AB}]_{N_A \times N_B} & [\tau_{AC}]_{N_A \times N_C} & [0]_{N_A \times N_D} \\ [(\tau_{AB})^*]_{N_B \times N_A} & [0]_{N_B \times N_B} & [0]_{N_B \times N_C} & [\tau_{BD}]_{N_B \times N_D} \\ [(\tau_{AC})^*]_{N_C \times N_A} & [0]_{N_C \times N_B} & [0]_{N_C \times N_C} & [(\tau_{DC})^*]_{N_C \times N_D} \\ [0]_{N_D \times N_A} & [(\tau_{BD})^*]_{N_D \times N_B} & [\tau_{DC}]_{N_D \times N_C} & [0]_{N_D \times N_D} \end{pmatrix}.$$

Note que o coeficiente  $\tau_{n,n'}^{AB}$  é obtido mantendo fixo um sítio atômico do tipo  $A$  em uma linha  $n$  e somando todas as contribuições dos sítios  $B_j$  de uma linha  $n'$ . Os demais coeficientes são calculados pelo mesmo procedimento. Para os demais modelos, cinco de dez *hoppings* podem ser obtidos, passo a passo, seguindo o método demonstrado acima. A matriz  $\mathcal{F}(k_x)$  cinco e dez são respectivamente,

$$\mathcal{F}_{5-hop}(k_x) = \begin{pmatrix} [0]_{N_A \times N_A} & [\tau_{AB} + \tau'_{AB}]_{N_A \times N_B} & [\tau_{AC} + \tau'_{AC}]_{N_A \times N_C} & [0]_{N_A \times N_D} \\ [(\tau_{AB} + \tau'_{AB})^*]_{N_B \times N_A} & [0]_{N_B \times N_B} & [0]_{N_B \times N_C} & [\tau_{BD} + \tau'_{BD}]_{N_B \times N_D} \\ [(\tau_{AC} + \tau'_{AC})^*]_{N_C \times N_A} & [0]_{N_C \times N_B} & [0]_{N_C \times N_C} & [(\tau_{DC} + \tau'_{DC})^*]_{N_C \times N_D} \\ [0]_{N_D \times N_A} & [(\tau_{BD} + \tau'_{BD})^*]_{N_D \times N_B} & [\tau_{DC} + \tau'_{DC}]_{N_D \times N_C} & [0]_{N_D \times N_D} \end{pmatrix},$$

e sendo,

$$\mathcal{D} = \tau_{AA} + \tau'_{AA} + \tau''_{AA},$$

$$\mathcal{E} = \tau_{AB} + \tau'_{AB} + \tau_{AD} + \tau''_{AB},$$

$$\mathcal{F} = \tau_{AC} + \tau'_{AC} + \tau''_{AC},$$

$$\mathcal{G} = \tau_{AD}.$$

temos a matriz,

$$\mathcal{T}_{10-hop} = \begin{pmatrix} [\mathcal{D}]_{N_A \times N_A} & [\mathcal{E}]_{N_A \times N_B} & [\mathcal{G}]_{N_A \times N_C} & [\mathcal{F}]_{N_A \times N_D} \\ [\mathcal{E}^*]_{N_B \times N_A} & [\mathcal{D}]_{N_B \times N_B} & [\mathcal{F}^*]_{N_B \times N_C} & [\mathcal{G}]_{N_B \times N_D} \\ [\mathcal{G}]_{N_C \times N_A} & [\mathcal{F}]_{N_C \times N_B} & [\mathcal{D}]_{N_C \times N_C} & [\mathcal{E}]_{N_C \times N_D} \\ [\mathcal{F}^*]_{N_D \times N_A} & [\mathcal{G}]_{N_D \times N_B} & [\mathcal{E}^*]_{N_D \times N_C} & [\mathcal{D}]_{N_D \times N_D} \end{pmatrix}.$$

Tais matrizes surgem na busca de soluções em sistemas lineares de grande porte, como é o caso de hamiltonianos de nanofitas cujo tamanho é proporcional à sua largura. Estas matrizes podem ser resolvidas facilmente por meio de técnicas numéricas. Neste tratamento, elas são tratadas como blocos em matrizes esparsas e preenchidas elemento a elemento, de acordo com a ordem de interação dos operadores fermiônicos, como demonstrado nas equações acima. Diferentes ferramentas computacionais podem ser utilizadas para buscar a solução desses sistemas TB. Contudo, optaremos pelo uso da biblioteca em Python chamada Kwant (Groth *et al.*, 2014). Essa biblioteca implementa o formalismo de *Landauer-Büttiker* e com total suporte para os estudos das propriedades de transporte desses sistemas.

### 3.1 Formalismo de Landauer-Büttiker

As propriedades de transporte em sistemas reduzidos à escala mesoscópica revelaram diversos efeitos inesperados. Verificou-se, por exemplo, que a resistência em uma guia de ondas balísticas é finita, quantizada e função de sua largura, o que leva ao surgimento de patamares discretos na resistência Hall à medida que se varia o campo magnético aplicado (Wees *et al.*, 1988; Wharam *et al.*, 1988; Klitzing *et al.*, 1980). Uma abordagem amplamente utilizada para compreender as particularidades do transporte mesoscópico é o formalismo de Landauer-Büttiker (Landauer, 1970; Büttiker *et al.*, 1985; Datta, 1997; Groth *et al.*, 2014). Nele, a corrente que atravessa a amostra está diretamente relacionada à probabilidade de transmissão eletrônica pelo sistema, o que é conceitualmente intuitivo. Na Fig. 18 há um exemplo de sistema típico do respectivo formalismo. Nele, reservatórios, tratados como regiões com simetria translacional em apenas uma direção e comumente chamados de *leads* (eletrodos), são conectados a uma região central onde ocorrem fenômenos de espalhamento.

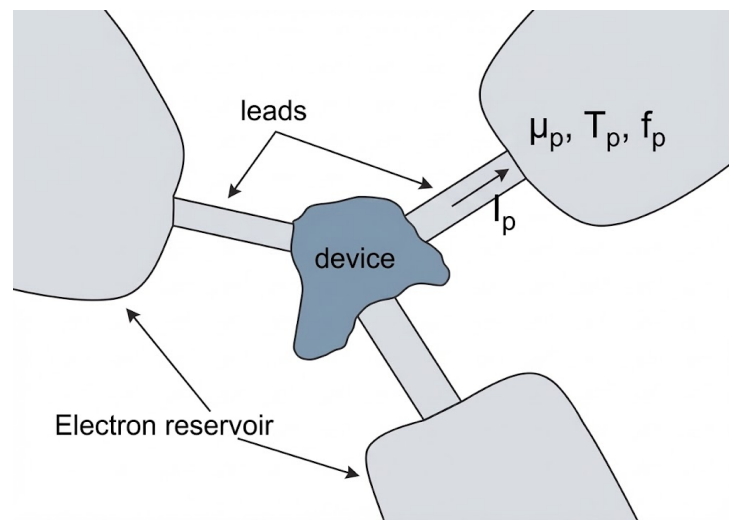
As equações de Landauer-Büttiker estabelecem a seguinte relação entre as correntes

que fluem pelos contatos e os potenciais químicos dos reservatórios

$$I_p = -\frac{e}{h} \sum_q \int dE T_{pq}(E) [f_p(E) - f_q(E)], \quad (3.15)$$

onde  $p$  e  $q$  identificam os diferentes terminais,  $-e$  é a carga eletrônica,  $f_p(E)$  é a distribuição de Fermi–Dirac do reservatório  $p$  (assumida em equilíbrio térmico), e  $T_{pq}$  são os coeficientes de transmissão para que elétrons passem do terminal  $q$  para o terminal  $p$ .

Figura 18 – Exemplo de configuração de aplicação do formalismo de Landauer–Büttiker. O dispositivo central é conectado a contatos semi-infinitos, que o alimentam com elétrons provenientes de um reservatório eletrônico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para pequenas diferenças de potencial entre os reservatórios, essa relação pode ser linearizada; assumindo também temperatura  $T = 0$  a partir deste ponto, obtemos,

$$I_p = \frac{e^2}{h} \sum_q T_{pq}(E_F) (V_p - V_q), \quad (3.16)$$

onde  $V_p = \frac{\mu_p}{e}$  é a tensão no reservatório  $p$  e  $E_F$  é a energia de Fermi do sistema. Dessa maneira, as características de corrente-tensão do dispositivo podem ser totalmente determinadas pelo cálculo dos coeficientes de transmissão  $T_{pq}$  entre todos os contatos.

Esses coeficientes de transmissão podem ser escritos como somas das probabilidades de transmissão,

$$T_{pq} = \sum_{m,n} |t_{mn}^{pq}|^2, \quad (3.17)$$

onde  $t_{mn}^{pq}$  é a amplitude de fluxo eletrônico para um elétron que deixa o dispositivo através do canal  $m$  no contato  $p$ , quando a amplitude de fluxo incidente está no canal  $q$  no contato  $i$ . Para

definir as amplitudes de entrada e saída de forma invariante sob translações na direção longitudinal, é necessário considerar tanto os modos transversais discretos dos contatos (resultantes da quantização de tamanho na direção transversal) quanto o spin. As amplitudes  $t_{mm}^{pq}$  assumem a forma dos elementos da matriz de espalhamento do nosso sistema. A conservação de corrente é refletida na unitariedade da matriz de espalhamento, levando à seguinte restrição sobre os coeficientes de transmissão,

$$\sum_p T_{pq}(E) = \sum_p T_{qp}(E). \quad (3.18)$$

Essa abordagem é válida apenas para dispositivos coerentes em fase. Caso contrário, a descrição em termos de modos de entrada e de saída perde sua validade. Não obstante, é importante notar que efeitos inelásticos podem ocorrer nos próprios contatos eletrônicos, mesmo na presença de transportes coerentes. Neste caso, a dissipação de energia ocorre exclusivamente nos *leads*. Ademais, as relações para os coeficientes de transmissão respeitam a simetria  $T_{pq}(+B) = T_{qp}(-B)$ .

### 3.1.1 Nanofitas - *kwant*

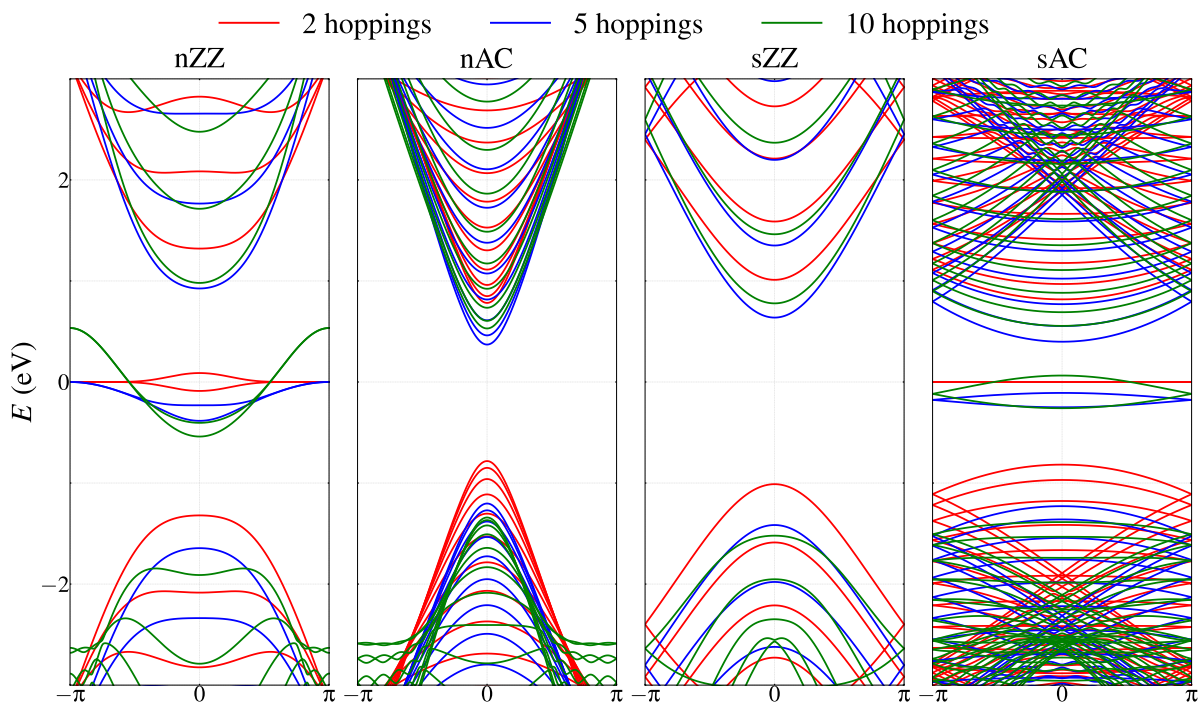
Pode-se visualizar a dispersão de cada tipo de borda na Fig. 19, destacando os modelos TB mencionados anteriormente. A figura apresenta as relações de dispersão  $E(k)$  para nanofitas com quatro tipos de bordas: *nZZ*, *nAC*, *sZZ* e *nAC*. Elas são calculadas com dois, cinco e dez *hoppings*. O resultado mais marcante aparece nas nanofitas com bordas *nZZ* e *nAC*. A presença de bandas planas (ou quase planas) próximas ao nível de Fermi, característica assinatura dos estados de borda localizados, cuja existência independe do número de termos de *hopping* considerados. Eles apresentam-se de forma degenerada, e à medida que se considera o número de interações de *hoppings* maior, a curvatura na dispersão é acentuada. Passando de totalmente planos no modelo de dois *hoppings* a quase planos no modelo de dez.

No caso da nanofita *sZZ*, a estrutura de bandas apresenta um comportamento peculiar. Diferentemente da *nZZ*, que apresenta estados de borda bem localizados, a *sZZ* exibe um gap considerável e ausência total de estados de borda. Essa característica aproxima a *sZZ* da *nAC*, que também é isolante e desprovida de bandas quase planas. A dispersão de energia na *sZZ* é, portanto, típica de um semiconductor de gap direto.

Nas nanofitas *nAC*, observa-se um gap bem definido no ponto  $k = 0$ , com bandas que formam uma estrutura cônica remanescente dos cones de Dirac do grafeno *bulk*, e o gap

diminui progressivamente com o aumento do número de *hoppings*, indicando que termos de *hopping* de longo alcance reduzem o confinamento quântico lateral. Em contraste, a nanofita nAC apresenta duas bandas degeneradas ‘quase planas’ situadas no meio do gap, análogas às observadas na nZZ. Essas bandas surgem devido à forte anisotropia das ligações atômicas: quando as ligações em uma direção predominam significativamente sobre as demais, criam-se condições para o confinamento de estados eletrônicos nas bordas, resultando em níveis de energia quase degenerados ao longo de toda a zona de Brillouin. Esse comportamento é característico de bordas do tipo enviesadas e normais na direção *zigzag*, enquanto, nas bordas sZZ e nAC, a anisotropia não é suficiente para gerar tais estados, mantendo o gap isolante.

Figura 19 – Relação de dispersão para nanofitas com bordas nZZ, nAC, sZZ e nAC. Destacam-se os modelos de dois (vermelho), cinco (azul) e dez (verde) *hoppings*.

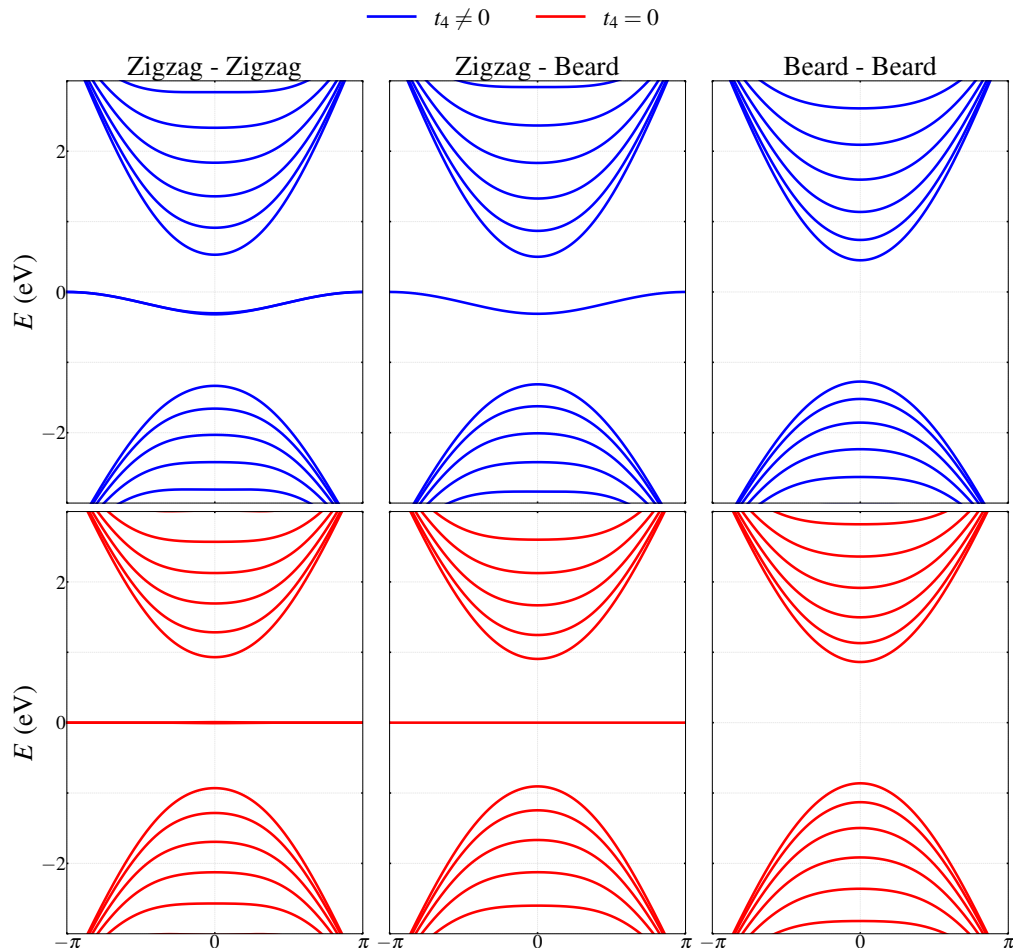


Fonte: Elaborada pelo autor.

Além das bordas de recorte bem comportadas, normais e enviesadas, podemos também obter o espectro de bordas barbadas (do inglês *beard*) - veja Fig. 17. Por sua vez, na Fig. 20 demonstramos a emergência de bandas de borda quasi-planas em nanofitas de fosforeno e sua relação fundamental com o parâmetro de transferência  $t_4$ . Os *plots* superiores mostram a estrutura de bandas para três configurações de borda (ambas *zigzag*, *zigzag-beard* e *beard*) com valores reais de  $t_4$  distintos de zero. Neles, observam-se bandas ‘quasi-planas’ (destacadas em magenta) isoladas da banda bulk nas configurações que incluem bordas *zigzag*, mas ausentes na

nanofita *beard-beard*. Estas bandas exibem degenerescência dupla para bordas *zigzag-zigzag* e não degenerada para *zigzag-beard* (Ezawa, 2014).

Figura 20 – Relação de dispersão de nanofitas de fosforeno quando a energia de transferência  $t_4$  é não nula e zero nos quadros superiores, onde a borda é *zigzag* e a outra borda é com barba. Ambas as bordas têm barba. O modo de borda “quasi-plano” aparece no primeiro e no segundo gráfico. Quando configuramos  $t_4 = 0$ , a banda quasi-plana se torna perfeitamente plana.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os painéis inferiores da Fig. 20 revelam o efeito decisivo de  $t_4$  sobre as bandas de borda: ao anular esse parâmetro, as bandas quasi-planas tornam-se perfeitamente planas, mantendo-se isoladas da banda *bulk* nas configurações com bordas *zigzag*, mas permanecendo ausentes na nanofita *beard-beard*. Essa transformação demonstra que  $t_4$  é o responsável pela curvatura residual que caracteriza o caráter “quasi-plano” no modelo original. A contínua ausência de bandas de borda nos casos *beard-beard* reforça a ideia de que o fenômeno depende topologicamente da presença de bordas *zigzag*. Assim, a Fig. 20 evidencia que a existência de bandas isoladas está fenomenologicamente vinculada às bordas *zigzag*, enquanto a curvatura dessas bandas é controlada por  $t_4$ , que atua como um termo perturbativo sobre a banda plana

idealizada.

## 4 MODELO CONTÍNUO

O estudo de nanofitas, baseado em abordagens de TB e em simulações por primeiros princípios, resulta em soluções que fornecem informações e *insights* bastante valiosos. No entanto, abordagens puramente computacionais tendem a perder o sentido quando se busca compreender os mecanismos fundamentais por trás dos fenômenos físicos. Dessa forma, nesta seção, busca-se apresentar uma extensão das soluções contínuas para nanofitas de fosforeno, indo além do que foi proposto por Sousa *et al.* (2016), que apresentou soluções para os tipos de borda nZZ e nAC. Assim, neste capítulo, procura-se estabelecer condições de contorno apropriadas para bordas enviesadas, sZZ e nAC.

Uma solução analítica torna-se importante, pois facilita a análise do comportamento eletrônico, sendo útil para o estudo de nanodispositivos, permitindo cálculos diretos de coeficientes de transporte e até mesmo a investigação da tunabilidade em bicamadas ou em poucas camadas de fosforeno. Passaremos, então, à abordagem que parte do hamiltoniano reduzido e reescrito por meio da transformada de Fourier, utilizando o comportamento da função de onda obtida numericamente para as estruturas.

### 4.1 Condições de quiralidade para bordas enviesadas

A construção de uma monocamada de fósforo negro consiste em átomos de fósforo ligados covalentemente a três vizinhos (hibridização  $sp^3$ ). Os valores de estrutura para o comprimento das ligações são dados por  $a_1 = 2,22 \text{ \AA}$ ,  $a_2 = 2,24 \text{ \AA}$  e os ângulos entre elas  $\alpha = 96,5^\circ$  e  $\beta = 72^\circ$  (Sousa *et al.*, 2017). As dimensões da célula unitária são obtidas pelas projeções  $l_1 = 2a_1 \sin \frac{\alpha}{2}$  e  $l_2 = 2(a_1 \sin \frac{\alpha}{2} + a_2 \cos \beta)$ . Como comentado anteriormente, podemos cortar uma monocamada de fosforeno em diferentes direções, obtendo dessa forma nanofitas com diferentes geometrias de borda. A orientação do corte é caracterizada pelo ângulo quiral  $\theta_c$  dado por,

$$\theta_c(n_1, n_2) = \arctan \left( \frac{n_2 l_2}{n_1 l_1} \right), \quad (4.1)$$

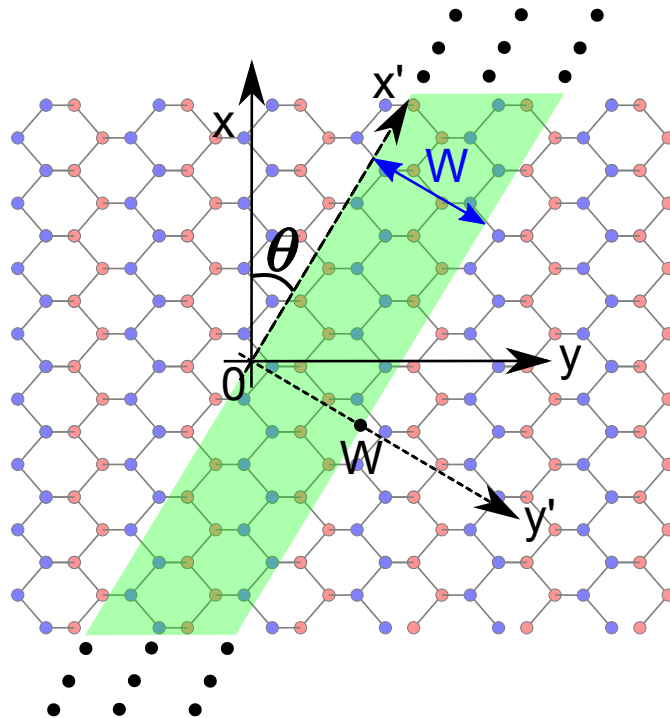
onde  $n_1$  e  $n_2$  são números inteiros. Os ângulos  $\theta_c$  para as bordas normais são  $\theta_c(1, 0) = 0^\circ$  e  $\theta_c(0, 1) = 90^\circ$  respectivamente, *zigzag* e *armchair*. Enquanto para as bordas enviesadas são  $\theta_c(1, 1) = 23,6^\circ$  e  $\theta_c(3, 1) = 52,65^\circ$ , respectivamente *zigzag* e *armchair*. O parâmetro de rede de cada nanofita depende do valor de seu correspondente  $(n_1, n_2)$  e é dado por  $l(n_1, n_2) =$

$\sqrt{(n_1 l_1)^2 + (n_2 l_2)^2}$ . Assim, para s bordas nZZ e nAC temos respectivamente  $l_n^{ZZ} = 3,31 \text{ \AA}$  e  $l_n^{AC} = 4,34 \text{ \AA}$ . E, para as enviesadas nAC e nAC, temos, respectivamente,  $l_s^{AC} = 10,84 \text{ \AA}$  e  $l_s^{ZZ} = 5,46 \text{ \AA}$ .

#### 4.1.1 Condições de contorno

Partimos agora do ferramental teórico apresentado na Subseção 2.1.5 no contexto do modelo contínuo. Resgatamos o modelo reduzido de duas bandas (Eq. 2.48) e obtemos o hamiltoniano de longo comprimento de onda, no qual descrevemos os portadores de baixa energia em uma folha de fosforeno ao redor do ponto  $\Gamma$ .

Figura 21 – Representação de uma nanofita geral, inclinada, com larguras  $y' = 0$  e  $y' = W$ . A direção de invariância translacional da nanofita é definida por  $x'$ , modulada pelo ângulo geral  $\theta$ . As nanofitas nZZ, sAC, sZZ e nAC são obtidas quando  $\theta$  é dado, respectivamente, por  $\theta = 0^\circ$ ,  $\theta = 23,6^\circ$ ,  $\theta = 52,65^\circ$  e  $\theta = 90^\circ$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Usando a Eq. (2.1.5),

$$\mathcal{H}' = \begin{pmatrix} u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 & \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 + i\chi k_y \\ \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 - i\chi k_y & u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 \end{pmatrix},$$

A fim de aliviarmos a notação, definimos,

$$A = u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2, \quad B = \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2.$$

assim, podemos reescrever,

$$\mathcal{H}' = \begin{pmatrix} A & B + i\chi k_y \\ B - i\chi k_y & A \end{pmatrix}.$$

Utilizando transformação unitária para os estados a altura da energia de Fermi,

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \quad U^\dagger = U,$$

fazemos a operação usual  $\mathcal{H} = U^\dagger \mathcal{H}' U$ . Primeiro, calculemos o produto  $\mathcal{H}' U$ ,

$$\mathcal{H}' U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} A & B + i\chi k_y \\ B - i\chi k_y & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} A + B + i\chi k_y & A - B - i\chi k_y \\ A + B - i\chi k_y & -A + B - i\chi k_y \end{pmatrix}.$$

Agora, multiplicamos por  $U^\dagger = U$  à esquerda,

$$\mathcal{H} = U(\mathcal{H}' U) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A + B + i\chi k_y & A - B - i\chi k_y \\ A + B - i\chi k_y & -A + B - i\chi k_y \end{pmatrix}.$$

Realizando os produtos, obtemos

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{11} &= \frac{1}{2} [(A + B + i\chi k_y) + (A + B - i\chi k_y)] = A + B, \\ \mathcal{H}_{12} &= \frac{1}{2} [(A - B - i\chi k_y) + (-A + B - i\chi k_y)] = -i\chi k_y, \\ \mathcal{H}_{21} &= \frac{1}{2} [(A + B + i\chi k_y) - (A + B - i\chi k_y)] = i\chi k_y, \\ \mathcal{H}_{22} &= \frac{1}{2} [(A - B - i\chi k_y) - (-A + B - i\chi k_y)] = A - B, \end{aligned} \quad (4.2)$$

e portanto,

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} A + B & -i\chi k_y \\ i\chi k_y & A - B \end{pmatrix}.$$

Substituindo os valores de  $A$  e  $B$ ,

$$\begin{aligned} A + B &= (u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2) + (\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2) \\ &= (u_0 + \delta) + (\eta_x + \gamma_x) k_x^2 + (\eta_y + \gamma_y) k_y^2, \\ A - B &= (u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2) - (\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2) \\ &= (u_0 - \delta) + (\eta_x - \gamma_x) k_x^2 + (\eta_y - \gamma_y) k_y^2. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Definindo os novos parâmetros:

$$\alpha = u_0 + \delta, \quad \beta = \eta_x + \gamma_x, \quad \gamma = \eta_y + \gamma_y,$$

$$\bar{\alpha} = u_0 - \delta, \quad \bar{\beta} = \eta_x - \gamma_x, \quad \bar{\gamma} = \eta_y - \gamma_y,$$

obtemos,

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \alpha + \beta k_x^2 + \gamma k_y^2 & i\chi k_y \\ -i\chi k_y & \bar{\alpha} + \bar{\beta} k_x^2 + \bar{\gamma} k_y^2 \end{pmatrix}, \quad (4.4)$$

com autoestados,

$$U\Psi' = \Psi = \begin{pmatrix} \phi_+ \\ \phi_- \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \phi_A + \phi_D + \phi_C + \phi_B \\ \phi_A + \phi_D - \phi_C - \phi_B \end{pmatrix}$$

Por conveniência escrevemos os termos do hamiltoniano da Eq. (4.4) em termos das direções  $x'$  e  $y'$  por  $k_x = k_{x'} \cos \theta - k_{y'} \sin \theta$  e  $k_y = k_{x'} \sin \theta - k_{y'} \cos \theta$ , temos então,

$$\mathcal{H}(k_{x'}, k_{y'}) = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_{11}(k_{x'}, k_{y'}) & \mathcal{H}_{12}(k_{x'}, k_{y'}) \\ \mathcal{H}_{21}(k_{x'}, k_{y'}) & \mathcal{H}_{22}(k_{x'}, k_{y'}) \end{pmatrix},$$

com os elementos,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{11}(k_{x'}, k_{y'}) &= \alpha + \beta_\theta k_{x'}^2 + \gamma_\theta k_{y'}^2 + \sigma_\theta k_{x'} k_{y'}, \\ \mathcal{H}_{22}(k_{x'}, k_{y'}) &= \bar{\alpha} + \bar{\beta}_\theta k_{x'}^2 + \bar{\gamma}_\theta k_{y'}^2 + \bar{\sigma}_\theta k_{x'} k_{y'}, \\ \mathcal{H}_{12}(k_{x'}, k_{y'}) &= \mathcal{H}_{21}^*(k_{x'}, k_{y'}) = i\chi_x k_{x'} + i\chi_y k_{y'}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

e

$$\begin{aligned} \beta_\theta &= \beta \cos^2 \theta + \gamma \sin^2 \theta, \\ \bar{\beta}_\theta &= \bar{\beta} \cos^2 \theta + \bar{\gamma} \sin^2 \theta, \\ \gamma_\theta &= \beta \sin^2 \theta + \gamma \cos^2 \theta, \\ \bar{\gamma}_\theta &= \bar{\beta} \sin^2 \theta + \bar{\gamma} \cos^2 \theta, \\ \sigma_\theta &= \sin(2\theta) (\gamma - \beta), \\ \bar{\sigma}_\theta &= \sin(2\theta) (\gamma - \bar{\beta}), \\ \chi_s &= \chi \sin \theta, \\ \chi_c &= \chi \cos \theta. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Partimos do  $\mathcal{H}(k_{x'}, k_{y'})\Psi = E\Psi$ , escrevemos a forma desacoplada do sistema

$$\mathcal{H}_{11}(k_{x'}, k_{y'})\phi_+ + \mathcal{H}_{12}(k_{x'}, k_{y'})\phi_- = E\phi_+ \quad (4.7)$$

$$\mathcal{H}_{21}(k_{x'}, k_{y'})\phi_+ + \mathcal{H}_{22}(k_{x'}, k_{y'})\phi_- = E\phi_- \quad (4.8)$$

e fazendo  $k_{x'} = -i\partial_{x'}$  e  $k_{y'} = -i\partial_{y'}$ , temos

$$\left[ \alpha - \beta_\theta \partial_{x'}^2 - \gamma_\theta \partial_{y'}^2 - \sigma_\theta \partial_{x'} \partial_{y'} \right] \phi_+ + [\chi_x \partial_{x'} + \chi_y \partial_{y'}] \phi_- = E\phi_+ \quad (4.9)$$

$$\left[ \bar{\alpha} - \bar{\beta}_\theta \partial_{x'}^2 - \bar{\gamma}_\theta \partial_{y'}^2 - \bar{\sigma}_\theta \partial_{x'} \partial_{y'} \right] \phi_- - [\chi_x \partial_{x'} + \chi_y \partial_{y'}] \phi_+ = E\phi_- \quad (4.10)$$

A fim de escrevermos o sistema para uma nanofita, definimos simetria translacional apenas ao longo de uma das direções, tomando em  $x' \rightarrow \phi_\pm(x', y') = e^{ik_{x'}x'} \phi_\pm(y')$ , assim escreve-se considerando

$$\partial_{x'} \rightarrow ik_{x'}, \quad \partial_{x'}^2 \rightarrow -k_{x'}^2, \quad \partial_{y'} \rightarrow \partial_{y'},$$

obtemos

$$\left( \alpha - \gamma_\theta \partial_{y'}^2 + \beta_\theta k_{x'}^2 - i\sigma_\theta k_{x'} \partial_{y'} \right) \phi_+ + \left( \chi_c \partial_{y'} + i\chi_s k_{x'} \right) \phi_- = E\phi_+, \quad (4.11)$$

$$\left( \bar{\alpha} - \bar{\gamma}_\theta \partial_{y'}^2 + \bar{\beta}_\theta k_{x'}^2 - i\bar{\sigma}_\theta k_{x'} \partial_{y'} \right) \phi_- - \left( \chi_c \partial_{y'} + i\chi_s k_{x'} \right) \phi_+ = E\phi_- \quad (4.12)$$

Para aliviar a notação que se segue, definimos os operadores,

$$L_1 = \alpha - E + \beta_\theta k_{x'}^2 - \gamma_\theta \partial_{y'}^2 - i\sigma_\theta k_{x'} \partial_{y'}, \quad (4.13)$$

$$L_2 = \bar{\alpha} - E + \bar{\beta}_\theta k_{x'}^2 - \bar{\gamma}_\theta \partial_{y'}^2 - i\bar{\sigma}_\theta k_{x'} \partial_{y'}, \quad (4.14)$$

$$M = i\chi_s k_{x'} + \chi_c \partial_{y'}. \quad (4.15)$$

As equações se reduzem a,

$$L_1 \phi_+ + M \phi_- = 0, \quad (4.16)$$

$$-M \phi_+ + L_2 \phi_- = 0. \quad (4.17)$$

Para eliminar a variável  $\phi_-$ , isolamos-a a partir da Eq. (4.17), temos,

$$\phi_- = L_2^{-1} M \phi_+, \quad (4.18)$$

onde  $L_2^{-1}$  denota formalmente o operador inverso. Para evitar a inversão explícita, substituímos essa expressão na Eq. (4.16) e multiplicamos ambos os lados por  $L_2$ , obtendo,

$$(L_2 L_1 + M^2) \phi_+ = 0. \quad (4.19)$$

Como todos os operadores possuem coeficientes constantes, comutam entre si. Expandindo o produto  $L_2L_1$  e somando  $M^2$ , obtemos uma equação diferencial ordinária de quarta ordem para  $\phi_+(y')$ , vejamos,

$$\begin{aligned}
L_2L_1 &= [-\bar{\varepsilon} - \bar{\gamma}_\theta \partial_{y'}^2 - i\bar{\sigma}_\theta k_{x'} \partial_{y'}] \cdot [-\varepsilon - \gamma_\theta \partial_{y'}^2 - i\sigma_\theta k_{x'} \partial_{y'}] \\
&= (-\bar{\varepsilon})(-\varepsilon) + (-\bar{\varepsilon})(-\gamma_\theta \partial_{y'}^2) + (-\bar{\varepsilon})(-i\sigma_\theta k_{x'} \partial_{y'}) \\
&\quad + (-\bar{\gamma}_\theta \partial_{y'}^2)(-\varepsilon) + (-\bar{\gamma}_\theta \partial_{y'}^2)(-\gamma_\theta \partial_{y'}^2) + (-\bar{\gamma}_\theta \partial_{y'}^2)(-i\sigma_\theta k_{x'} \partial_{y'}) \\
&\quad + (-i\bar{\sigma}_\theta k_{x'} \partial_{y'})(-\varepsilon) + (-i\bar{\sigma}_\theta k_{x'} \partial_{y'})(-\gamma_\theta \partial_{y'}^2) + (-i\bar{\sigma}_\theta k_{x'} \partial_{y'})(-i\sigma_\theta k_{x'} \partial_{y'}) \\
&= \bar{\varepsilon}\varepsilon + \bar{\varepsilon}\gamma_\theta \partial_{y'}^2 + i\bar{\varepsilon}\sigma_\theta k_{x'} \partial_{y'} \\
&\quad + \bar{\gamma}_\theta \varepsilon \partial_{y'}^2 + \bar{\gamma}_\theta \gamma_\theta \partial_{y'}^4 + i\bar{\gamma}_\theta \sigma_\theta k_{x'} \partial_{y'}^3 \\
&\quad + i\bar{\sigma}_\theta \varepsilon k_{x'} \partial_{y'} + i\bar{\sigma}_\theta \gamma_\theta k_{x'} \partial_{y'}^3 - \bar{\sigma}_\theta \sigma_\theta k_{x'}^2 \partial_{y'}^2 \\
&= \bar{\varepsilon}\varepsilon + (\bar{\varepsilon}\gamma_\theta + \bar{\gamma}_\theta \varepsilon - \bar{\sigma}_\theta \sigma_\theta k_{x'}^2) \partial_{y'}^2 + \bar{\gamma}_\theta \gamma_\theta \partial_{y'}^4 \\
&\quad + (i\bar{\varepsilon}\sigma_\theta + i\bar{\sigma}_\theta \varepsilon) k_{x'} \partial_{y'} + i(\bar{\gamma}_\theta \sigma_\theta + \bar{\sigma}_\theta \gamma_\theta) k_{x'} \partial_{y'}^3.
\end{aligned}$$

onde definimos,  $\varepsilon = E - \alpha - \beta_\theta k_{x'}^2$ ,  $\bar{\varepsilon} = E - \bar{\alpha} - \bar{\beta}_\theta k_{x'}^2$ , que representam os deslocamentos de energia em relação às bandas diagonais, descontadas da contribuição cinética longitudinal. O termo quadrático  $M^2$  fica,

$$\begin{aligned}
M^2 &= (i\chi_s k_{x'} + \chi_c \partial_{y'})^2 \\
&= (i\chi_s k_{x'} + \chi_c \partial_{y'}) \cdot (i\chi_s k_{x'} + \chi_c \partial_{y'}) \\
&= (i\chi_s k_{x'})(i\chi_s k_{x'}) + (i\chi_s k_{x'})(\chi_c \partial_{y'}) + (\chi_c \partial_{y'})(i\chi_s k_{x'}) + (\chi_c \partial_{y'})(\chi_c \partial_{y'}) \\
&= i^2 \chi_s^2 k_{x'}^2 + i\chi_s \chi_c k_{x'} \partial_{y'} + i\chi_c \chi_s \partial_{y'} k_{x'} + \chi_c^2 \partial_{y'}^2 \\
&= -\chi_s^2 k_{x'}^2 + i\chi_s \chi_c k_{x'} \partial_{y'} + i\chi_s \chi_c k_{x'} \partial_{y'} + \chi_c^2 \partial_{y'}^2 \\
&= -\chi_s^2 k_{x'}^2 + 2i\chi_s \chi_c k_{x'} \partial_{y'} + \chi_c^2 \partial_{y'}^2,
\end{aligned}$$

somando os termos, temos,

$$\begin{aligned}
(L_2L_1 + M^2)\phi_+ &= (\bar{\gamma}_\theta \gamma_\theta) \partial_{y'}^4 \phi_+ \\
&\quad + i(\bar{\gamma}_\theta \sigma_\theta + \bar{\sigma}_\theta \gamma_\theta) k_{x'} \partial_{y'}^3 \phi_+ \\
&\quad + [\bar{\varepsilon}\gamma_\theta + \bar{\gamma}_\theta \varepsilon + \chi_c^2 - \bar{\sigma}_\theta \sigma_\theta k_{x'}^2] \partial_{y'}^2 \phi_+ \\
&\quad + i[\bar{\varepsilon}\sigma_\theta + \bar{\sigma}_\theta \varepsilon + 2\chi_s \chi_c] k_{x'} \partial_{y'} \phi_+ \\
&\quad + [\bar{\varepsilon}\varepsilon - \chi_s^2 k_{x'}^2] \phi_+
\end{aligned}$$

e definindo os coeficientes como,

$$a_\theta = \bar{\gamma}_\theta \gamma_\theta, \quad (4.20)$$

$$b_\theta = ik_{x'} (\bar{\gamma}_\theta \sigma_\theta + \bar{\sigma}_\theta \gamma_\theta), \quad (4.21)$$

$$c_\theta = \varepsilon \bar{\gamma}_\theta + \bar{\varepsilon} \gamma_\theta + \chi_c^2 - \sigma_\theta \bar{\sigma}_\theta k_{x'}^2, \quad (4.22)$$

$$d_\theta = ik_{x'} (\sigma_\theta \bar{\varepsilon} + \bar{\sigma}_\theta \varepsilon + 2\chi_s \chi_c), \quad (4.23)$$

$$f_\theta = \varepsilon \bar{\varepsilon} - \chi_s^2 k_{x'}^2, \quad (4.24)$$

obtemos a equação,

$$(a_\theta \partial_{y'}^4 + b_\theta \partial_{y'}^3 + c_\theta \partial_{y'}^2 + d_\theta \partial_{y'} + f_\theta) \phi_+(y') = 0. \quad (4.25)$$

A Eq. (4.25) é uma equação característica do tipo

$$a_\theta z^4 + b_\theta z^3 + c_\theta z^2 + d_\theta z + f_\theta = 0$$

e sejam  $\{z_j\}_{j=1}^4$  suas quatro raízes (distintas ou não, no caso geral). A solução geral para  $\phi_+(y')$  é então uma combinação linear de exponenciais  $\phi_+(y') = \sum_{j=1}^4 \delta_j e^{z_j y'}$ , onde  $\delta_j$  são constantes de integração a serem determinadas pelas condições de contorno.

Para obter a componente  $\phi_-(y')$ , retornamos à Eq. (4.16). Como a solução  $\phi_+(y') = \sum_{j=1}^4 \delta_j e^{z_j y'}$  é uma soma de modos exponenciais, podemos aplicar a relação modo a modo. Para cada termo  $e^{z_j y'}$ , temos,

$$\phi_-^{(j)}(y') = \zeta_j \delta_j e^{z_j y'}, \quad \text{com} \quad \zeta_j = -\frac{L_1^{(j)}}{M^{(j)}} = \frac{-\varepsilon + \gamma_\theta z_j^2 + i\sigma_\theta k_{x'} z_j}{i\chi_s k_{x'} + \chi_c z_j}. \quad (4.26)$$

Portanto, a solução geral para  $\phi_-$  é,

$$\phi_-(y') = \sum_{j=1}^4 \Delta_j e^{z_j y'}, \quad \Delta_j = \zeta_j \delta_j. \quad (4.27)$$

As soluções completas,  $\phi_+(y')$  e  $\phi_-(y')$ , são dadas por  $\phi_+(y') = \sum_{j=1}^4 \delta_j e^{z_j y'}$  e por (4.27), respectivamente. As oito constantes envolvidas ( $\{\delta_j, \Delta_j\}$ ) não são independentes; estão relacionadas linearmente por meio de (4.26). A determinação dos autovalores  $E$  e dos autovetores é realizada impondo quatro condições de contorno independentes (duas para cada componente) ao sistema combinado, o que resulta em uma equação secular para  $E$ .

Se admitirmos uma fita limitada ao longo de uma região  $0 \leq y' \leq W$ , podemos escrever as condições de contorno,

$$\begin{aligned}
\phi_+(0) &= \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \delta_4, \\
\phi_-(0) &= \delta_1 \zeta_1 + \delta_2 \zeta_2 + \delta_3 \zeta_3 + \delta_4 \zeta_4, \\
\phi_+(W) &= \delta_1 e^{z_1 W} + \delta_2 e^{z_2 W} + \delta_3 e^{z_3 W} + \delta_4 e^{z_4 W}, \\
\phi_-(W) &= \delta_1 \zeta_1 e^{z_1 W} + \delta_2 \zeta_2 e^{z_2 W} + \delta_3 \zeta_3 e^{z_3 W} + \delta_4 \zeta_4 e^{z_4 W},
\end{aligned} \tag{4.28}$$

em que definimos  $A(y') = \phi_A(y') + \phi_D(y')$  e  $B(y') = \phi_B(y') + \phi_C(y')$ . Podemos escrever Eq. (4.28) na forma matricial,

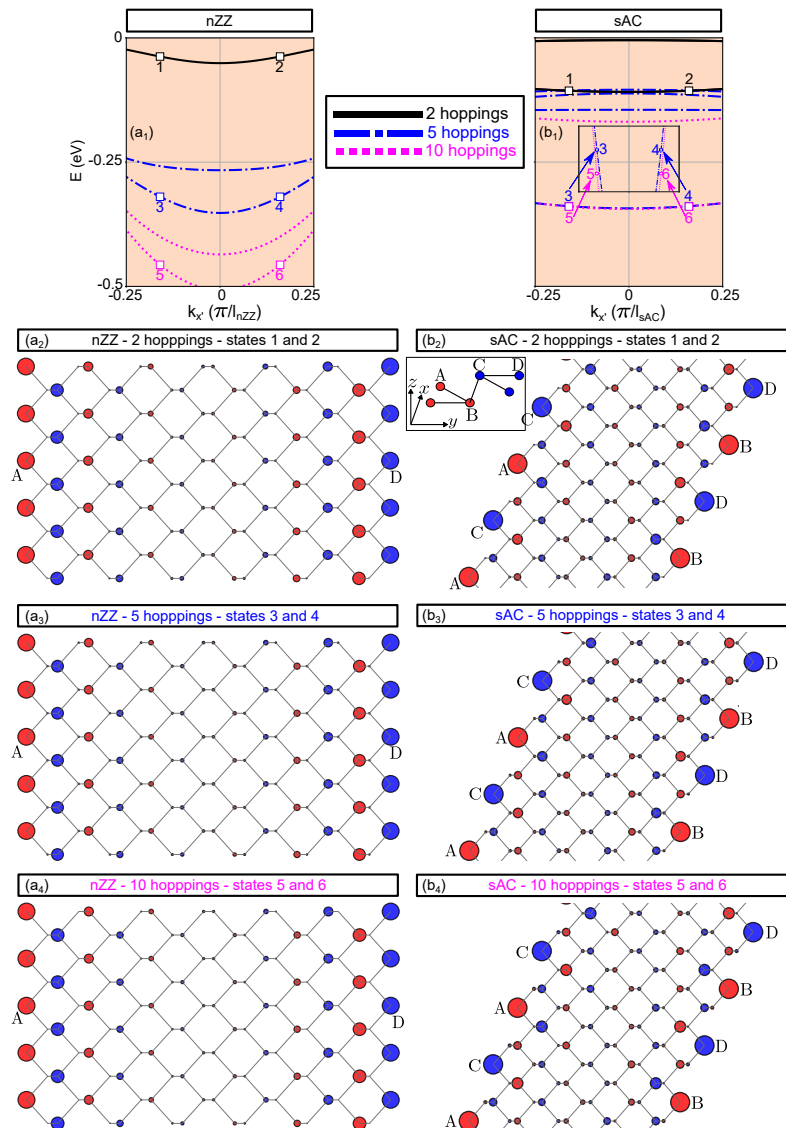
$$\mathbf{M}(E, k_{x'}, \theta) \begin{pmatrix} \delta_1 \\ \delta_2 \\ \delta_3 \\ \delta_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ \zeta_1 & \zeta_2 & \zeta_3 & \zeta_4 \\ e^{z_1 W} & e^{z_2 W} & e^{z_3 W} & e^{z_4 W} \\ \zeta_1 e^{z_1 W} & \zeta_2 e^{z_2 W} & \zeta_3 e^{z_3 W} & \zeta_4 e^{z_4 W} \end{pmatrix}. \tag{4.29}$$

Como podemos observar, as condições de contorno desempenham um papel fundamental na determinação da natureza da Eq. 4.29, indicando se ela representa um sistema homogêneo ou não homogêneo de equações lineares. Essa distinção é crucial, pois o método de obtenção do espectro da nanofita varia significativamente em cada um desses casos. Nas próximas duas subseções, dedicamo-nos a analisar as condições de contorno mais adequadas para descrever corretamente o espectro das quatro configurações de nanofitas apresentadas na . De forma mais específica, na Subseç. 4.1.2, o foco recai na obtenção da função de onda usando-a para as nanofitas com bordas condutoras, enquanto na Subseç. 4.1.3, a atenção se volta para a obtenção do modelo contínuo para as bordas sZZ e nAC.

#### 4.1.2 Função de onda

Na Fig. 22, observa-se a natureza dos estados de borda que surgem no espectro eletrônico das nanofitas de fosforeno com bordas nZZ e nAC, os quais foram previamente destacados nas regiões sombreadas em laranja, às quais se adiciona um zoom desses estados para as nanofitas nZZ e nAC. Uma característica proeminente observada é a dupla degenerescência dos ramos de estados de borda, evidenciada pelos pares de estados identificados como 1 e 2, 3 e 4, e 5 e 6 em ambas as configurações. Também demonstra-se a densidade de probabilidade (obtida usando o pacote Kwant) para os pares de estados 1-2, 3-4 e 5-6 da nanofita nZZ e nAC, respectivamente.

Figura 22 – Os estados de borda no espectro eletrônico das nanofitas nZZ e nAC, indicados na região sombreada em laranja. Amostram a densidade de probabilidade dos estados 1 e 2, 3 e 4, e 5 e 6, indicados, respectivamente, para nZZ e nAC.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Além disso, a densidade de probabilidade de todos esses estados é fortemente concentrada nas bordas da nanofita (em  $y' = 0$  e  $y' = W$ ), o que confirma sua classificação como estados de borda. Além disso, observa-se que, em cada par degenerado, os estados estão localizados em bordas opostas; por exemplo, na nanofita nZZ, o estado 1 está confinado a uma borda, enquanto o estado 2 está localizado na borda oposta. Essa localização nas bordas é uma característica marcante de fases topologicamente não triviais em sistemas finitos e é diretamente responsável pelas propriedades de transporte peculiares observadas nessas nanofitas.

### 4.1.3 Condições de contorno para borda nAC e sZZ

O espectro das nanofitas de fosforeno com bordas nZZ e nAC contém apenas estados de *bulk* (Grujić *et al.*, 2016; Arsoški *et al.*, 2017). Portanto, espera-se que as amplitudes das sub-redes  $\phi_{A,B,C,D}$  sejam nulas em  $y' = 0$  e  $y' = W$ . Em outras palavras,

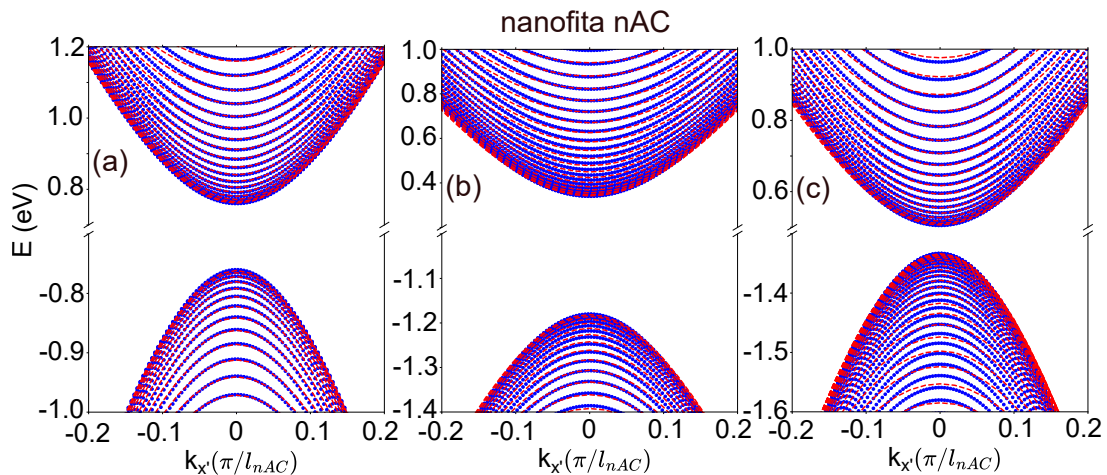
$$\mathcal{A}(y' = 0) = \mathcal{B}(y' = 0) = \mathcal{A}(y' = W) = \mathcal{B}(y' = W) = 0. \quad (4.30)$$

Como consequência, para nanofitas nAC e nAC, a Eq. (4.29) é um sistema homogêneo de equações lineares e, para obter soluções não triviais  $(\delta_1, \delta_2, \delta_3, \delta_4)^T$ , devemos impor que

$$\det[\mathbf{M}(E, k_x', \theta)] = 0. \quad (4.31)$$

Na Fig. 23, comparamos o espectro da nanofita nAC com ângulo  $\theta = 90^\circ$  e largura  $W = 162,19 \text{ \AA}$ , obtido a partir do modelo contínuo, com as condições de contorno apropriadas (curvas azuis), e do modelo *tight-binding* (TB) (curvas tracejadas vermelhas), para diferentes aproximações de *hopping*. Nas Figs. 23(a), 23(b) e 23(c), apresentamos os resultados dos modelos com 2, 5 e 10 parâmetros de *hopping*, respectivamente. Observa-se que o modelo contínuo reproduz com fidelidade as bandas de energia obtidas pelo modelo TB na região de baixas energias próxima ao ponto  $\Gamma$ , com pequenas discrepâncias à medida que nos afastamos do centro da zona de Brillouin.

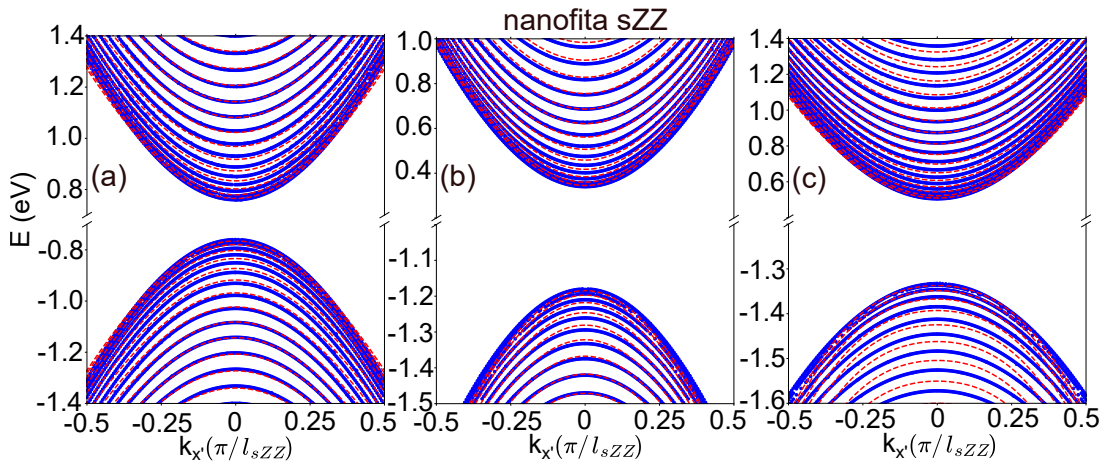
Figura 23 – Comparação entre o espectro da nanofita nAC, com dois, cinco e dez, (a), (b) e (c) respectivamente ( $\theta = 90^\circ$ ) obtido do modelo contínuo com as condições de contorno apropriadas (curvas azuis) e do modelo TB (curvas tracejadas vermelhas). Aqui, consideramos uma nanofita nAC com largura  $W = 162,19$ .  $l_{nAC} = 4,34$  é o parâmetro de rede da célula unitária nAC.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Fig. 24, apresentamos a comparação entre o espectro da nanofita  $sZZ$  com ângulo  $\theta = 52,65^\circ$  e largura  $W = 163,87 \text{ \AA}$ , obtido por meio do modelo contínuo, com as condições de contorno apropriadas (curvas azuis), e do modelo TB (curvas tracejadas vermelhas) para as diferentes aproximações de *hopping*. As Figs. 24(a), 24(b) e 24(c) mostram os resultados para os modelos com 2, 5 e 10 parâmetros de *hopping*, respectivamente. Observa-se que o modelo contínuo descreve adequadamente as bandas de energia previstas pelo modelo TB na região de baixas energias, particularmente nas proximidades do ponto  $\Gamma$ . Para o modelo de 10 parâmetros [Fig. 24(c)], a concordância é notavelmente boa em toda a faixa de  $k_x$  considerada, indicando que o limite de longo comprimento de onda é capaz de capturar com precisão a física essencial do sistema quando um número suficiente de parâmetros de *hopping* é considerado. Nos modelos com menos parâmetros [Figs. 24(a) e 24(b)], embora a estrutura geral das bandas seja capturada, observam-se pequenas discrepâncias, especialmente para valores maiores de  $|k_x|$ , o que evidencia a importância de considerar interações de maior alcance para uma descrição quantitativa mais precisa.

Figura 24 – Comparação entre o espectro da nanofita  $sZZ$ , com dois, cinco e dez, (a), (b) e (c) respectivamente ( $\theta = 52,65^\circ$ ) obtido do modelo contínuo com as condições de contorno apropriadas (curvas azuis) e do modelo TB (curvas tracejadas vermelhas). Aqui, consideramos uma nanofita nAC com largura  $W = 163,87$ .  $l_{sZZ} = 5,46$  é o parâmetro de rede da célula unitária.



Fonte: Elaborada pelo autor.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, investigamos detalhadamente as propriedades eletrônicas do fosforeno, uma monocamada de fósforo negro, com foco em sua estrutura de bandas e no comportamento de suas nanofitas sob diferentes condições de contorno. Por meio da aplicação de TB com dois, cinco e dez parâmetros de *hopping*, foi possível analisar a influência das interações intracamada na dispersão eletrônica do material e, em seguida, estender esses resultados ao domínio analítico do modelo contínuo.

No Capítulo 2, reproduzimos e validamos os resultados da literatura para a monocamada infinita de fosforeno. Constatou-se que o modelo minimalista (dois *hoppings*) é capaz de capturar qualitativamente o bandgap direto no ponto  $\Gamma$ , porém falha em descrever as dispersões em outras direções de alta simetria, especialmente nas direções  $\Gamma-X$  e  $\Gamma-Y$ . A inclusão de parâmetros adicionais (modelos de cinco e dez *hoppings*) revelou-se fundamental para uma descrição quantitativa precisa, reproduzindo com alta fidelidade a anisotropia intrínseca do material e a curvatura correta das bandas de valência e de condução. A análise da modulação dos parâmetros de *hopping* demonstrou que alterações na intensidade das interações no plano ( $t_1$ ) e fora do plano ( $t_2$ ) induzem transições de fase eletrônicas significativas, alterando o caráter do material de isolante para metálico. O parâmetro  $t_2$ , em particular, mostrou-se o principal responsável pela abertura do gap direto no ponto  $\Gamma$ , em razão de seu caráter repulsivo intrínseco à estrutura sanfonada do fosforeno.

No Capítulo 3, estendemos a formulação para sistemas confinados, estudando nanofitas de fosforeno com diferentes terminações de borda:  $nZZ$ ,  $nAC$ ,  $sZZ$  e  $sAC$ , além de configurações barbadas (*bearded*). A análise revelou uma forte dependência da estrutura eletrônica na geometria da borda. Em particular, confirmou-se o surgimento de estados de borda quase-planos nas configurações  $nZZ$  e  $sAC$ , que atravessam o nível de Fermi e são topologicamente protegidos. A investigação detalhada do parâmetro de transferência  $t_4$  demonstrou que este termo quebra a simetria de energia e é o responsável direto pela curvatura residual, que transforma uma banda perfeitamente plana em quase plana. Ao anular  $t_4$ , as bandas quase-planas tornam-se perfeitamente planas, confirmando o papel perturbativo desse parâmetro sobre o estado de borda idealizado.

No Capítulo 4, desenvolvemos uma abordagem baseada no modelo contínuo, derivado a partir da expansão em série de Taylor do hamiltoniano TB em torno do ponto  $\Gamma$ , para descrever analiticamente os estados eletrônicos nas nanofitas. Derivamos as condições de

contorno apropriadas para as bordas  $nAC$  e  $sZZ$ , obtendo relações de dispersão analíticas que apresentaram excelente concordância com os resultados numéricos do modelo TB, especialmente na região de baixas energias próxima ao ponto  $\Gamma$ . A precisão do modelo contínuo aumentou notavelmente ao incorporar os parâmetros do modelo TB de dez *hoppings*, o que valida a eficácia da abordagem contínua para capturar a física essencial do confinamento quântico no fosforeno. As funções de onda obtidas confirmaram a localização dos estados de borda nas extremidades das nanofitas  $nZZ$  e  $sAC$ , com decaimento exponencial em direção ao *bulk*, característica marcante de fases topologicamente não triviais.

Como perspectivas para trabalhos futuros, pretende-se estender a formulação do modelo contínuo para derivar condições de contorno exatas para as bordas  $nZZ$  e  $sAC$ , permitindo uma descrição analítica completa dos estados de borda topologicamente protegidos. Além disso, a aplicação do formalismo de Landauer-Büttiker, implementado computacionalmente neste trabalho por meio da biblioteca Kwant, poderá ser utilizada para investigar as propriedades de transporte de carga e spin nessas nanoestruturas, explorando o efeito de defeitos, impurezas e campos externos elétricos e magnéticos ou mesmo de propriedades topológicas. O estudo da dependência do gap em relação à largura das nanofitas, bem como a investigação de heteroestruturas baseadas em fosforeno e a tunabilidade do gap em sistemas de poucas camadas, também representam direções promissoras para a exploração de dispositivos nanoeletrônicos e optoeletrônicos baseados neste material bidimensional.

## REFERÊNCIAS

- ARSOSKI, V. V.; GRUJIĆ, M. M.; ČUKARIĆ, N. A.; TADIĆ, M. Ž.; PEETERS, F. M. Normal and skewed phosphorene nanoribbons in combined magnetic and electric fields. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 96, p. 125434, Sep 2017. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.125434>. Acesso em: 24 mar. 2026.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. 1. ed. Belmont, CA: Brooks Cole, 1976.
- BASIRI-ESFAHANI, M.; TABRIZI, H. T.; FARZADIAN, O. Insights into electronic and transport properties of phosphorene nanorings in two perpendicular directions: Effects of circular and elliptical external potentials. **Journal of Applied Physics**, v. 134, n. 16, p. 164303, 2023.
- BRIDGMAN, P. Two new modifications of phosphorus. **Journal of the American chemical society**, ACS Publications, v. 36, n. 7, p. 1344–1363, 1914.
- BUTLER, S. Z.; HOLLEN, S. M.; CAO, L.; CUI, Y.; GUPTA, J. A.; GUTIÉRREZ, H. R.; HEINZ, T. F.; HONG, S. S.; HUANG, J.; ISMACH, A. F. *et al.* Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. **ACS nano**, ACS Publications, v. 7, n. 4, p. 2898–2926, 2013.
- BÜTTIKER, M.; IMRY, Y.; LANDAUER, R.; PINHAS, S. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings. **Physical Review B**, APS, v. 31, n. 10, p. 6207, 1985.
- CARVALHO, A.; RODIN, A. S.; NETO, A. H. C. Phosphorene nanoribbons. **Europhysics Letters**, EDP Sciences, IOP Publishing and Società Italiana di Fisica, v. 108, n. 4, p. 47005, nov 2014. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1209/0295-5075/108/47005>. Acesso em: 24 mar. 2026.
- CARVALHO, A.; WANG, M.; ZHU, X.; RODIN, A. S.; SU, H.; NETO, A. H. C. Phosphorene: from theory to applications. **Nature Reviews Materials**, v. 1, p. 16061, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.61>. Acesso em: 24 mar. 2026.
- CASTELLANOS-GOMEZ, A. Black phosphorus: Narrow gap, wide applications. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, American Chemical Society, v. 6, n. 21, p. 4280–4291, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01686>. Acesso em: 24 mar. 2026.
- COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOE, F. **Quantum mechanics, volume 3: fermions, bosons, photons, correlations, and entanglement**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2019.
- COTTAM, M. G.; HAGHSHENASFARD, Z. **Many-body theory of condensed matter systems: An Introductory course**. Cambridge: Cambridge University Press, 2020.
- DATTA, S. **Electronic transport in mesoscopic systems**. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- DIRAC, P. A. M. The quantum theory of the emission and absorption of radiation. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, The Royal Society London, v. 114, n. 767, p. 243–265, 1927.

EZAWA, M. Topological origin of quasi-flat edge band in phosphorene. **New Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 16, n. 11, p. 115004, oct 2014. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/16/11/115004>. Acesso em: 24 mar. 2026.

FUJITA, M.; WAKABAYASHI, K.; NAKADA, K.; KUSAKABE, K. Peculiar localized state at zigzag graphite edge. **Journal of the Physical Society of Japan**, Physical Society of Japan, v. 65, n. 7, p. 1920–1923, 1996.

GJERDING, M. N.; TAGHIZADEH, A.; RASMUSSEN, A.; ALI, S.; BERTOLDO, F.; DEILMANN, T.; KNØSGAARD, N. R.; KRUSE, M.; LARSEN, A. H.; MANTI, S.; PEDERSEN, T. G.; PETRALANDA, U.; SKOVHUS, T.; SVENDSEN, M. K.; MORTENSEN, J. J.; OLSEN, T.; THYGESEN, K. S. Recent progress of the computational 2d materials database (c2db). **2D Materials**, IOP Publishing, v. 8, n. 4, p. 044002, jul 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ac1059>. Acesso em: 24 mar. 2026.

GROSSO, G.; PARRAVICINI, G. P. **Solid State Physics**. Second. Amsterdam: Academic Press, 2014. Academic Press is an imprint of Elsevier. ISBN 978-0-12-385030-0.

GROTH, C. W.; WIMMER, M.; AKHMEROV, A. R.; WAIN TAL, X. Kwant: a software package for quantum transport. **New Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 16, n. 6, p. 063065, 2014.

GRUJIĆ, M. M.; EZAWA, M.; TADIĆ, M. Ž.; PEETERS, F. M. Tunable skewed edges in puckered structures. **Physical Review B**, APS, v. 93, n. 24, p. 245413, 2016.

HARRISON, W. A. **Elementary Electronic Structure**. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1999. Hardcover ISBN: 981-02-3895-9; Paperback ISBN: 981-02-3896-7. ISBN 978-981-02-3895-3.

JR., M. P.; KATSNELSON, M. I. **Phys. Rev. B**, v. 92, n. 7, p. 075437, 2015.

JÚNIOR, J. M. P.; KATSNELSON, M. I. Landau levels of single-layer and bilayer phosphorene. **Phys. Rev. B**, v. 92, n. 7, p. 075437, 2015.

KAUL, A. B. Two-dimensional layered materials: Structure, properties, and prospects for device applications. **Journal of Materials Research**, Cambridge University Press, v. 29, n. 3, p. 348–361, 2014.

KAWAMURA, H.; SHIROTANI, I.; TACHIKAWA, K. Anomalous superconductivity in black phosphorus under high pressures. **Solid State Communications**, v. 49, n. 9, p. 879–881, 1984. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109884904447>. Acesso em: 24 mar. 2026.

KEYES, R. W. The electrical properties of black phosphorus. **Physical Review**, v. 92, n. 3, p. 580–584, 1953.

KLITZING, K. v.; DORDA, G.; PEPPER, M. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 45, p. 494–497, Aug 1980. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.494>. Acesso em: 24 mar. 2026.

LANDAUER, R. Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices. **Philosophical magazine**, Taylor & Francis, v. 21, n. 172, p. 863–867, 1970.

LI, L.; HAN, W.; PI, L.; NIU, P.; HAN, J.; WANG, C.; SU, B.; LI, H.; XIONG, J.; BANDO, Y. *et al.* Emerging in-plane anisotropic two-dimensional materials. **InfoMat**, Wiley Online Library, v. 1, n. 1, p. 54–73, 2019.

LI, X.; LIU, H.; KE, C.; TANG, W.; LIU, M.; HUANG, F.; WU, Y.; WU, Z.; KANG, J. Review of anisotropic 2d materials: controlled growth, optical anisotropy modulation, and photonic applications. **Laser & Photonics Reviews**, Wiley Online Library, v. 15, n. 12, p. 2100322, 2021.

LIMA, W.; ARAÚJO, F.; COSTA, D. D.; SENA, S.; JR, J. P. Tight-binding model in first and second quantization for band structure calculations. **Brazilian Journal of Physics**, Springer, v. 52, n. 2, p. 42, 2022.

LIU, H.; NEAL, A. T.; ZHU, Z.; LUO, Z.; XU, X.; TOMÁNEK, D.; YE, P. D. Phosphorene: An unexplored 2d semiconductor with a high hole mobility. **ACS Nano**, v. 8, n. 4, p. 4033–4041, 2014. PMID: 24655084. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nn501226z>. Acesso em: 24 mar. 2026.

LV, Z.; GAO, J.; ZHANG, X.; JIANG, Z. Coupling and manipulation of edge states in multilayer phosphorene nanoribbons. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 94, p. 59–63, 2017. ISSN 1386-9477. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947717304824>. Acesso em: 24 mar. 2026.

MARUYAMA, Y.; SUZUKI, S.; KOBAYASHI, K.; TANUMA, S. Synthesis and some properties of black phosphorus single crystals. **Physica B+C**, v. 105, n. 1-3, p. 99–102, 1981.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Disponível em: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1102896>. Acesso em: 24 mar. 2026.

OSTAHIE, B.; ALDEA, A. Phosphorene confined systems in magnetic field, quantum transport, and superradiance in the quasiflat band. **Phys. Rev. B**, v. 93, p. 075408, 2016.

REN, Y.; LIU, P.; ZHOU, B.; ZHOU, X.; ZHOU, G. Crystallographic characterization of black phosphorene and its application in nanostructures. **Phys. Rev. Appl.**, American Physical Society, v. 12, p. 064025, Dec 2019. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevApplied.12.064025>. Acesso em: 24 mar. 2026.

RUDENKO, A. N.; KATSNELSON, M. I. Quasiparticle band structure and tight-binding model for single- and bilayer black phosphorus. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 89, p. 201408, May 2014. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.201408>. Acesso em: 24 mar. 2026.

RUDENKO, A. N.; YUAN, S.; KATSNELSON, M. I. Toward a realistic description of multilayer black phosphorus: From *gw* approximation to large-scale tight-binding simulations. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 92, p. 085419, Aug 2015. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.085419>. Acesso em: 24 mar. 2026.

SISAKHT, E. T.; FAZILEH, F.; ZARE, M. H.; ZARENIA, M.; PEETERS, F. M. Strain-induced topological phase transition in phosphorene and in phosphorene nanoribbons. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 94, p. 085417, Aug 2016. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.085417>. Acesso em: 24 mar. 2026.

- SISAKHT, E. T.; ZARE, M. H.; FAZILEH, F. Scaling laws of band gaps of phosphorene nanoribbons: A tight-binding calculation. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 91, p. 085409, Feb 2015. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.085409>. Acesso em: 24 mar. 2026.
- SOLOMENKO, A. G.; SAHALIANOV, I. Y.; RADCHENKO, T. M.; TATARENKO, V. A. Straintronics in phosphorene: Tensile vs shear strains and their combinations for manipulating the band gap. **Scientific Reports**, v. 13, p. 13444, 2023.
- SOUSA, D. J. P. de; CASTRO, L. V. de; COSTA, D. R. da; PEREIRA, J. M. Boundary conditions for phosphorene nanoribbons in the continuum approach. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 94, p. 235415, Dec 2016. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.235415>. Acesso em: 24 mar. 2026.
- SOUSA, D. J. P. de; CASTRO, L. V. de; COSTA, D. R. da; PEREIRA, J. M.; LOW, T. Multilayered black phosphorus: From a tight-binding to a continuum description. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 96, p. 155427, Oct 2017. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.155427>. Acesso em: 24 mar. 2026.
- WARSCHAUER, D. Electrical and optical properties of crystalline black phosphorus. **Journal of Applied Physics**, v. 34, n. 7, p. 1853–1860, 1963.
- WEES, B. J. van; HOUTEN, H. van; BEENAKKER, C. W. J.; WILLIAMSON, J. G.; KOUWENHOVEN, L. P.; MAREL, D. van der; FOXON, C. T. Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 60, p. 848–850, Feb 1988. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.60.848>. Acesso em: 24 mar. 2026.
- WHARAM, D. A.; THORNTON, T. J.; NEWBURY, R.; PEPPER, M.; AHMED, H.; FROST, J. E. F.; HASKO, D. G.; PEACOCK, D. C.; RITCHIE, D. A.; JONES, G. A. C. One-dimensional transport and the quantisation of the ballistic resistance. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 21, n. 8, p. L209, mar 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/8/002>. Acesso em: 24 mar. 2026.
- YAN, J.-Y.; LI, J.; LEI, L.-M.; WANG, J.-H. The influence of strain on the energy band structures of phosphorene nanoribbons. **Physics Letters A**, v. 381, n. 34, p. 2827–2831, 2017. ISSN 0375-9601. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960117306242>. Acesso em: 24 mar. 2026.
- YANG, M.; DUAN, H.-J.; HE, S.; ZHANG, W.-L.; WANG, R.-Q. Electric response of edge bands and their decay property of phosphorene ribbons. **Physics Letters A**, v. 380, n. 45, p. 3832–3835, 2016.
- ZHANG, G.; HUANG, S.; CHAVES, A.; SONG, C.; ÖZYILMAZ, B.; LOW, T.; YAN, H. Infrared fingerprints of few-layer black phosphorus. **Nature Communications**, v. 8, p. 14071, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/ncomms14071>. Acesso em: 24 mar. 2026.
- ZHOU, X. Y.; ZHANG, R.; SUN, J. P.; ZOU, Y. L.; ZHANG, D.; LOU, W. K.; CHENG, F.; ZHOU, G. H.; ZHAI, F.; CHANG, K. Landau levels and magneto-transport property of monolayer phosphorene. **Scientific Reports**, Springer Science and Business Media LLC, v. 5, n. 1, jul. 2015. ISSN 2045-2322. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/srep12295>. Acesso em: 24 mar. 2026.