



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



GABRIEL OLIVEIRA DE SOUSA

ANÉIS E PONTOS QUÂNTICOS DE  
FÓSFORO NEGRO INVESTIGADAS POR  
MODELO CONTÍNUO

FORTALEZA

2016

**GABRIEL OLIVEIRA DE SOUSA**

**ANÉIS E PONTOS QUÂNTICOS DE  
FÓSFORO NEGRO INVESTIGADAS POR  
MODELO CONTÍNUO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Andrey Chaves

Coorientador: Dr. Diego Rabelo da Costa

**FORTALEZA**

**2016**

GABRIEL OLIVEIRA DE SOUSA

# ANÉIS E PONTOS QUÂNTICOS DE FÓSFORO NEGRO INVESTIGADAS POR MODELO CONTÍNUO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 08/08/2016

## BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Andrey Chaves (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

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

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Silvia Helena Roberto de Sena  
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia  
Afro-Brasileira (Unilab)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- S696a Sousa, Gabriel Oliveira de.  
Anéis e pontos quânticos de fósforo negro investigadas por modelo contínuo / Gabriel Oliveira de Sousa. –  
2016.  
73 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação  
em Física, Fortaleza, 2016.  
Orientação: Prof. Dr. Andrey Chaves.  
Coorientação: Prof. Dr. Diego Rabelo da costa .
1. Estruturas de baixa dimensionalidade. 2. Massa efetiva. 3. Materiais bidimensionais. 4. Fósforo negro.  
5. Efeito Stark.. I. Título.

CDD 530

---

*Dedico este trabalho  
com muito amor e  
carinho à memória  
do meu pai....*

# AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, Maria do Carmo Ferreira de Sousa Oliveira e José Oliveira Nunes (mesmo não estando entre nós, seus ensinamentos continuam), por todo o amor e carinho dedicados a mim, os valiosos ensinamentos, o apoio incondicional em todos os momentos. Ao meu irmão Rafael Oliveira de Sousa pelo apoio e amizade. À minha irmã Lorena Oliveira de Sousa. Aos meus primos e tios.

Agradeço ao meu orientador Prof. Andrey Chaves, por sempre estar disponível em tirar dúvidas, pela paciência em ensinar, pelo incentivo desde a graduação e por tornar esse trabalho possível.

Agradeço ao meu coorientador Diego Rabelo da Costa, pelo apoio e incentivo, por sempre estar disposto a ajudar, que também tornou possível a realização desse trabalho.

Agradeço à Prof<sup>a</sup> Silvia Helena Roberto de Sena por ter aceitado o convite para participar da banca da desta dissertação e pelas sugestões.

Agradeço aos professores do departamento, João Milton Pereira Júnior (agradeço por sempre estar a disposição para tirar dúvidas), Humberto de Andrade Carmona, Murilo Pereira de Almeida, Raimundo Nogueira Costa Filho, José Ramos Gonçalves, Ascanio Dias Araújo, Josué Mendes Filho que ajudaram na minha formação desde a graduação.

Agradeço aos amigos, Duarte José, João Paulo, Luan Vieira, Ravenna Oliveira, Mateus Andrade, Vanderlei Aguiar, Augusto Plácido, Vitor Nocrato, Nicolas Carvalho, Levi Felix, Natan (possas crê), Jonathan Darf (Joe), Lucas Samir, Nêna (Emanuel fonteles), Angélica Samara, Ícaro Lavor, Laura Barth, Jonas, Depois (Lucas Miranda), Daniel Linhares, Danilo Borges, Etan, Nelson Sousa, Rafael Pinheiro pelos bons momentos.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro e incentivo a pesquisa.

# RESUMO

A possibilidade de se obter sistemas bidimensionais a partir de materiais com estrutura cristalina lamelar tem atraído muitas pesquisas nesses materiais, pois as propriedades de poucas camadas diferem bastante dos seus respectivos *bulks*, o que abre uma gama de possibilidades em aplicações tecnológicas. O fósforo negro apresenta muitas propriedades interessantes, dentre elas, um *gap* de energia, que garante a construção de dispositivos eletrônicos (bem diferente do grafeno que é um semi metal sem *gap*). Esse *gap* pode ser ajustado aumentando o número de camadas, variando de 0.3 eV para uma monocamada até cerca de 2.0 eV para o *bulk*, cobrindo um espectro de energia de *gap* relativamente grande de dispositivos ópticos. Além disso, esse material é altamente anisotrópico em sua estrutura de bandas.

Neste trabalho, derivamos a aproximação da massa efetiva a partir do modelo *tight-binding* e usamos o Hamiltoniano aproximado para estudar nanoestruturas de fósforo negro. Nesse modelo, o caráter anisotrópico do fósforo negro é refletido na diferença entre as massas efetivas quando se toma diferentes direções. Primeiramente, comparamos os resultados numérico obtido através da técnica de diferenças finitas com o modelo analítico para um ponto quântico circular, que devido à estrutura de bandas ter um contorno elíptico, é descrito pelas equações de Mathieu quando se resolve a equação de Schrödinger. Os resultados analítico e numérico mostram boa concordância. Ainda na aproximação da massa efetiva, estudamos o efeito de campos externos sobre um anel quântico de fósforo negro e analisamos o efeito da interação entre esses campos e a anisotropia de massa do sistema sobre seus estados eletrônicos. Devido à anisotropia de massa, esse sistema quando sujeito a um campo magnético, não apresenta oscilações Aharonov-Bohm, que podem ser recuperadas aplicando-se um potencial de confinamento elíptico. Estudamos também o efeito de um campo elétrico nas direções  $x$  e  $y$  em um anel quântico, e verificamos como a energia é alterada pelo campo. Nossos resultados mostram que, como consequência de uma localização da função de onda causada pela anisotropia de massa, os níveis de energia decrescem quadraticamente (efeito Stark) com o campo aplicado apontando para a direção *armchair*, enquanto um decréscimo quase linear (efeito Stark linear) aparece para um campo aplicado na direção *zigzag*, com uma série de estados que se cruzam, levando a um comportamento semelhante ao de um poço quântico duplo sob um campo elétrico perpendicular a ele.

**Palavras-chave:** Estruturas de baixa dimensionalidade Massa efetiva Materiais bidimensionais Fósforo negro Efeito Stark

# ABSTRACT

The possibility of obtaining two-dimensional systems from layered materials has been attracting a lot of research on these materials, since their few layer properties are very different from their respective bulk ones, which opens up great possibilities in technological applications. Black phosphorus exhibit several interesting properties, among them, a direct energy gap, that enables the possibility of fabricating electronic devices (in contrast e.g. with the gapless semi-metallic graphene), and which can be tuned by the number of layers, varying from 0.3 eV for a bulk up to 2.0 eV for a monolayer, thus covering a relatively large range of the energy spectrum for optical devices. Besides, the fact that this is a very anisotropic material has brought even more attention to it, towards novel ways of exploring this anisotropy in new technologies.

In this work, we have derived the effective mass approximation from the tight binding model and used the out coming approximate Hamiltonian to study nanostructures based on monolayer black phosphorus. In this model, the anisotropic features of black phosphorus are reflected in the difference between effective masses in different directions. Firstly, we compare the finite difference methods with the analytical solution for a circular quantum dot, which, due to its elliptical contour of energy bands, is given by Mathieu functions for solving the resulting Schrödinger equation. With this comparison, we verify the compatibility between these methods. Within the effective mass approximation, we investigate the effect of external electromagnetic fields on a black phosphorus quantum ring, thus analysing the effect of the interplay between these fields and the system anisotropy on its electronic states. Due to the anisotropy, under an applied magnetic field, this ring does not exhibit Aharonov-Bohm oscillations, which can be recovered by assuming an elliptic ring-like confinement. We also investigate the effect of an external electric field applied in x and y directions in a black phosphorus quantum ring on its energy levels. Our results show that, as a consequence of a wave function localization induced by mass anisotropy, energy levels decay quadratically (Stark effect) with the field if it is applied along the armchair direction, whereas an almost linear Stark effect, along with a series of crossing excited states, is observed for a field applied in the zigzag direction, leading to a behavior that is in close resemblance to a double quantum well under a perpendicular electric field.

**Keywords:** Low dimensionality structure. Effective mass. Two dimensional materials. Black phosphorus. Stark effect.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	p. 10
1.1	Grafeno e o nascimento dos semicondutores bidimensionais . . . . .	p. 10
1.2	Fósforo . . . . .	p. 12
1.3	Fósforo negro . . . . .	p. 12
1.4	Pontos quânticos . . . . .	p. 16
1.5	Anéis quânticos . . . . .	p. 17
1.6	Efeito Stark . . . . .	p. 18
1.7	Efeito Aharonov-Bohm . . . . .	p. 19
1.8	Modelo de massa efetiva . . . . .	p. 22
<b>2</b>	<b>MODELO TEÓRICO</b>	p. 25
2.1	Modelo tight-binding . . . . .	p. 25
2.1.1	Modelo tight-binding para uma monocamada de fósforo negro . . . . .	p. 26
2.2	Modelo contínuo para uma monocamada de fósforo negro . . . . .	p. 32
2.3	Massa efetiva no fósforo negro . . . . .	p. 35
2.4	Solução analítica de um ponto quântico circular de fósforo negro na aproximação massa efetiva . . . . .	p. 37
2.5	Métodos Numéricos: Diferenças finitas . . . . .	p. 38
<b>3</b>	<b>RESULTADOS</b>	p. 41
3.1	Ponto quântico de fósforo negro . . . . .	p. 41
3.2	Anel quântico de fósforo negro . . . . .	p. 42
3.2.1	Anel quântico sujeito a um campo elétrico no plano . . . . .	p. 43

3.2.2 Anel quântico sujeito a um campo magnético perpendicular ao plano . . . . .	p. 47
<b>4 CONCLUSÃO E PERSPECTIVA</b>	p. 51
<b>Apêndice A – Os outros termos do Hamiltoniano no modelo tight-binding para o fósforo negro</b>	p. 52
<b>Apêndice B – Equação de Mathieu</b>	p. 56
B.1 Coordenadas Elípticas . . . . .	p. 56
B.2 Solução da equação de Mathieu . . . . .	p. 59
B.3 Funções de Mathieu modificadas . . . . .	p. 65
<b>REFERÊNCIAS</b>	p. 67

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Grafeno e o nascimento dos semicondutores bidimensionais

Em 2004, um grupo de pesquisadores conseguiu isolar e caracterizar uma folha de grafeno[1], um material bidimensional (2D) com espessura de um átomo de carbono, que forma a estrutura da grafite ao ser empilhado em várias camadas ligadas por força de Van der Waals. A Fig. 1(a) mostra que o grafeno possui uma rede favo de mel, de forma que um átomo de carbono está ligado a três átomos de carbono vizinhos. Esses átomos de carbono no grafeno, se ligam através dos orbitais  $2s$ ,  $2p_x$  e  $2p_y$  por hibridização do tipo  $sp^2$ . Essas ligações são do tipo  $\sigma$ , e são responsáveis por manter a estrutura do grafeno coesa. Apesar de existirem estudos teóricos sobre grafeno desde a década de quarenta [2], acreditava-se que não seria possível obter uma única camada desse material devido a alguns estudos feitos por Peierls e Landau [3, 4, 5].

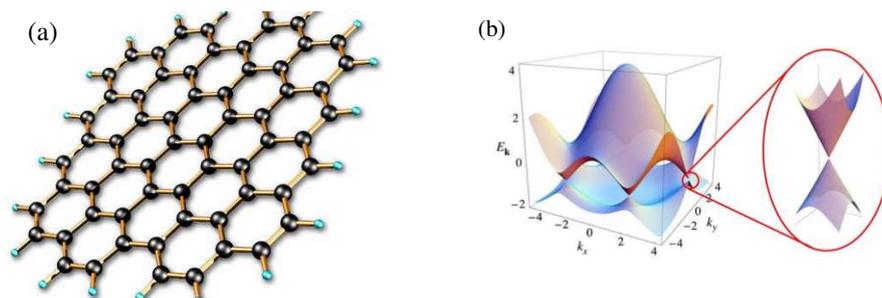


Figura 1: (a) A estrutura cristalina do grafeno e (b) relação de dispersão do grafeno com destaque para baixas energias, mostrando seu caráter linear.

Um dos aspectos mais interessantes do grafeno é o tratamento de excitações em baixas energias (dispersão linear), que pode ser vista na Fig. 1(b), que resulta em quasipartículas quirais que obedecem à equação de Dirac sem massa, chamadas de férmions de Dirac[6]. Quando descrevemos o sistema dessa forma surge uma física já conhecida da eletrodinâmica quântica, mas com o fato de que no grafeno a velocidade dos portadores

de carga é dada pela velocidade de Fermi  $v_F$ , que é 300 vezes menor do que a velocidade da luz. Férmions de Dirac, quando sujeitos a campos magnéticos, se comportam de maneira diferente de elétrons comuns. Esse comportamento leva ao que chamamos de efeito Hall quântico anômalo, que já foi medido experimentalmente [7]. Ocorre também o fenômeno Zitterbewegung (movimento trêmulo), que consiste na oscilação do centro de massa de um pacote de onda [8, 9]. Outro efeito interessante é o tunelamento de Klein [10, 11, 12], no qual férmions de Dirac podem ser transmitidos com probabilidade total através de uma região classicamente proibida quando sua incidência é perpendicular à barreira.

A possibilidade de se obter uma estrutura 2D [13, 14] como grafeno, levou a um aumento no número de pesquisas nesse tipo de material, pois essa descoberta era surpreendente, devido às propriedades exibidas por esses materiais. Passou-se então a buscar outros materiais 2D estáveis, como por exemplo os dicalcogenetos de metais de transição (*TMD's*) [15, 16, 17, 18], o siliceno [19, 20, 21, 22, 23], o germaneno [22, 24] e o fosforeno [25, 26]. Muitas vezes as propriedades térmicas, optoeletrônicas e de transporte desses materiais diferem bastante de seus respectivos *bulks*, e essa diversidade é de grande importância tecnológica.

Os materiais da família dos *TMD's* são identificados por  $MX_2$ , onde M indica os metais de transição, os elementos do grupo 4, 5 e 6 da tabela periódica, e X indica os calcogênios enxofre (S), selênio (Se) e telúrio (Te). Esses materiais estão na classe dos materiais lamelares, e da mesma forma que o grafeno, se ligam através da força de Van der Waals para formar o *bulk*. Essas camadas são formadas por ligações covalentes entre os átomos de M e X, no qual uma camada de M está entre duas camadas de X, como ilustrado na Fig. 2.

Em 2010, a obtenção e caracterização de uma monocamada de dissulfeto de molibdênio ( $MoS_2$ ) [27] causou grande impacto no meio científico, por demonstrar que esse material é um semicondutor de *gap* direto, ao contrário de sua versão *bulk*, onde o *gap* é indireto. Além disso, ele mostrou uma interessante relação entre spin e vales eletrônicos, o que é promissor para futuras aplicações em novos conceitos de dispositivos, envolvendo spintrônica e valetrônica [28]. Os anos seguintes foram de busca por outros dissulfetos e disselenetos que apresentassem características similares: encontrou-se as monocamadas de dissulfeto de tungstênio ( $WS_2$ ), disseleneto de molibdênio ( $MoSe_2$ ) e disseleneto de tungstênio ( $WSe_2$ ) [29]. Já em 2014, numa nova linha de pesquisa, conseguiu-se esfoliar uma monocamada de fósforo negro a partir de seu *bulk*, uma das formas mais estáveis do fósforo [30]. Este material, tema de estudo desta dissertação, apresentou características

peculiares, como descreveremos em detalhes a seguir.

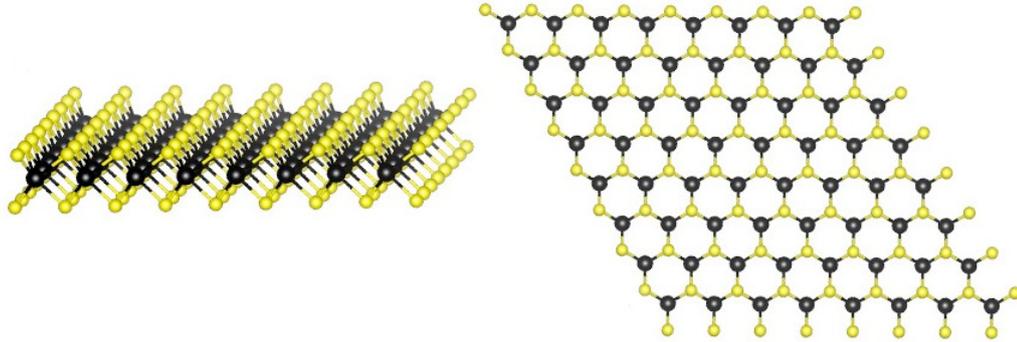


Figura 2: Estrutura atômica dos dicalcogenetos de metais de transição, onde os átomos pretos são os metais de transição e os amarelos os calcogênios. (a) Vista lateral e (b) vista superior dessa camada, que possui uma estrutura do tipo favo de mel.

## 1.2 Fósforo

Fósforo é um elemento químico do terceiro período e do grupo 5A da tabela periódica, com configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ , e classificado como um não-metal. É essencial para a vida, pois compõe muitas estruturas de grande importância, como por exemplo: (i) encontrado na *ATP* (Adenosina trifosfato) e *ADP* (Adenosina difosfato) que são nucleotídeos (formam os ácidos nucleicos, DNA e RNA), responsáveis por transportar energia química dentro das células para o metabolismo; (ii) encontrado também nos fosfolipídios que são um dos principais constituintes das membranas celulares. O fósforo é um elemento altamente reativo, por isso não é encontrado livremente na natureza, mas em alguns minerais, como a apatita ( $Ca_5(PO_4)3(F, Cl, OH)$ ) e em suas formas alotrópicas: fósforo branco, fósforo vermelho, fósforo negro. O fósforo branco é o mais reativo entre os alotrópos, sua estrutura é formada por moléculas tetraédricas de fósforo ( $P_4$ ), é tóxico e inflamável (quando está submerso em água não se inflama). É convertido em fósforo vermelho quando exposto a luz ou oxigênio. O fósforo vermelho tem uma estrutura amorfa (pode se tornar cristalino se aquecido ainda mais), é mais estável que a forma anterior e não é tóxica.

## 1.3 Fósforo negro

O fósforo negro é a forma mais estável sob pressão e temperatura ambiente, obtida através do aquecimento do fósforo branco sob alta pressão [31, 32]. Sua estrutura cristali-

lina é uma rede ortorrômbica com oito átomos na célula unitária[33]. É um semicondutor com gap direto, de cerca de 0.3 eV, e torna-se mais metálico com o aumento da pressão hidrostática [31, 34]. A baixas temperaturas, o fósforo negro é observado como um semicondutor do tipo p (ou seja, com excesso de buraco), e a condutividade é dominada por buracos[32]. Similar à grafite, é um material que tem sua estrutura formada por camadas de um único elemento, mantidas por força de Van der Waals, dessa forma permitindo que suas camadas possam ser isoladas através de exfoliação mecânica [26, 35]. Os átomos nessas camadas (uma só camada recebe o nome de fosforeno. O sufixo -eno atrelado ao nome do elemento em questão virou sinônimo de uma única camada) estão ligados a três vizinhos por ligação covalente, e estão dispostos ao longo da folha de forma rugosa, devido a hibridização do tipo  $sp^3$ , como mostra a Fig. 3.

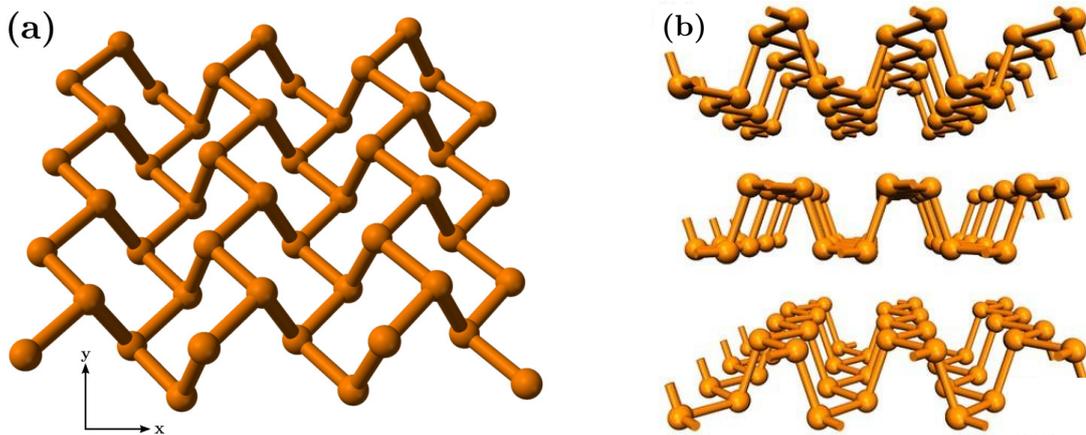


Figura 3: Estrutura atômica do fósforo negro. (a) Monocamada e (b) três camadas emilhadas [36].

Uma análise da composição dos orbitais próximos ao  $gap$  mostra que o estado da banda de condução em torno do ponto  $\Gamma$  é  $|\psi^{BC}(\Gamma)\rangle = 0.57|s\rangle + 0.44|p_x\rangle + 0.69|p_z\rangle$ , enquanto o da banda de valência é  $|\psi^{BV}(\Gamma)\rangle = 0.17|s\rangle + 0.40|p_x\rangle + 0.90|p_z\rangle$  [37]. Diferente da grafite, no qual as bandas relevantes estão associadas aos estados  $p_z$ , o fósforo negro tem contribuições de estados  $s$ ,  $p_x$  e  $p_z$  com exceção de  $p_y$ . Não há simetria em relação ao ponto  $\Gamma$ , o que torna esse material altamente anisotrópico, ou seja, as propriedades físicas dependem da direção [38, 39]. A massa efetiva de elétrons e buracos em fósforo negro, por exemplo, é bastante anisotrópica [35, 40]. No fósforo negro, o  $gap$  depende fortemente do número de camadas, diminuindo com o aumento do número de camadas [41, 42], tal que para  $n = \infty$  (que representa o *bulk*) o  $gap$  é cerca de 0.3 eV [32], enquanto que para monocamada, bicamada e tricamada os  $gaps$  são cerca de 2.05 eV, 1.5 eV e 1.2 eV, respectivamente. Para o *bulk* e o fosforeno, os resultados são obtidos experimentalmente,

enquanto para os outros casos, eles provêm de cálculos *ab initio*. Dessa forma, o seu *gap* se estende por um grande intervalo no espectro eletromagnético, como mostra na Fig. 4. Esse fato tem um grande interesse prático, principalmente para aplicações em optoeletrônica.

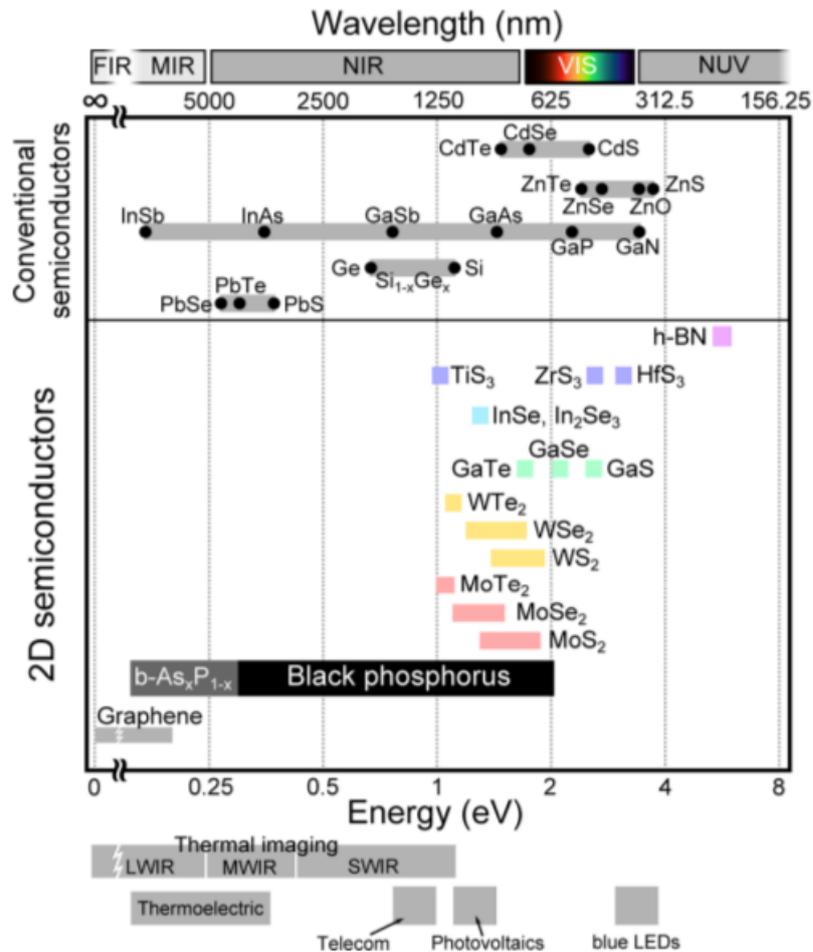


Figura 4: Intervalo do espectro de *gap* de energia que o fósforo negro e algumas camadas de fosforeno alcançam comparados a outros materiais [43].

A mobilidade de carga (constante de proporcionalidade entre a velocidade da partícula e o campo elétrico aplicado que mede o quão rápido uma partícula carregada se move através de um material) é uma propriedade que realça bastante o efeito da anisotropia no fósforo negro e que depende fortemente do número de camadas [40] e da temperatura [39, 44]. Esse material possui mobilidade maior na direção  $x$  [39, 40], tanto para elétron quanto para buraco, e esse último possui mobilidade ainda maior. De forma geral, as propriedades do fósforo negro dependem bastante do número de camadas.

Como mencionado anteriormente, uma única camada de fósforo negro pode ser obtida através de clivagem micromecânica. As amostras obtidas através desse método não

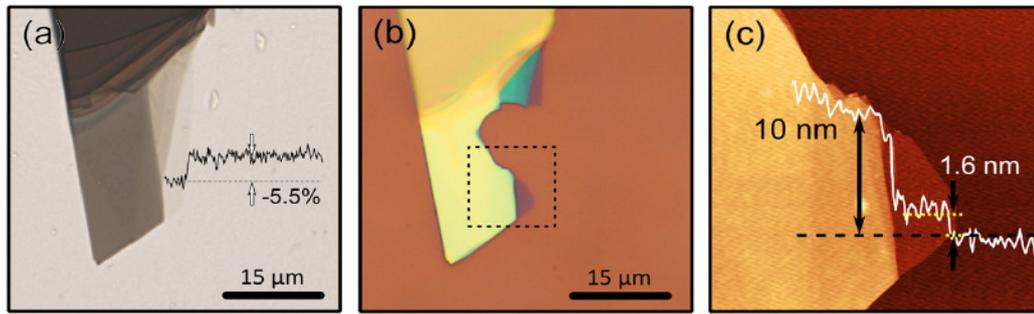


Figura 5: Amostras de algumas camadas de fósforo negro. (a) Imagem de microscopia óptica de poucas camadas de fósforo negro, exfoliada em um substrato de PMDS (*polydimethylsiloxane*). (b) Imagem de microscopia óptica de poucas camadas de fósforo negro, exfoliada em um substrato de  $\text{SiO}_2$ . (c) Imagem da topografia de poucas camadas de fósforo negro por microscopia de força atômica da região em destaque em (b) [35].

são viáveis em aplicações industriais, servindo apenas para estudos acadêmicos. Existem alguns métodos que possibilitam obter amostras em escala industrial [45], como por exemplo: *CVD* (*chemical vapor deposition*) e *liquid exfoliation*. Antes de entrar em detalhes sobre esses métodos, vale ressaltar que há uma maneira de classificar de forma geral esses métodos, em *top-down* (retira camadas de uma amostra, *liquid exfoliation* e clivagem micromecânica são exemplos) e *bottom-up* (adiciona camadas em um substrato, *CVD* é um exemplo). *CVD* é um método para produzir filmes finos, no qual um substrato é exposto a um ou mais percussores (um dos componentes que participam da reação química para produzir um outro componente) que reage e decompõe (o ato de um composto químico se fragmentar em elementos) na superfície do substrato, produzindo o filme desejado[46]. *Liquid exfoliation* é uma técnica que produz uma grande quantidade de filmes finos [13], tal que quando um material de camadas (com fortes ligações no plano, mas fracas fora dele) é emergido em um líquido (solvente), mais comumente é o *N-methyl-2-pyrrolidone* (*NMP*), as ligações fora do plano desse material são enfraquecidas pela presença desse solvente, sendo exposta a frequências ultra-sônicas que deslocam ou esfoliam esses filmes [25, 47, 48]. As Figs. 5(a) e 5(b) mostram algumas camadas de fósforo negro, de forma que a quantidade de camadas em uma amostra é inferida através da sua absorvância (capacidade intrínseca de um material absorver radiações em uma frequência específica) [35]. A Fig. 5(c) é a imagem de poucas camadas de fósforo negro que podem ser identificadas pela altura topográfica dessa amostra que corresponde a espessura dessas camadas.

As propriedades descritas fazem do fósforo negro um material notável para aplicações tecnológicas, desde dispositivos ópticos até dispositivos eletrônicos dos mais variados. Fotodetectores em multicamadas de fósforo negro mostram resultados promissores em

imagens de alto contraste, tanto no espectro visível quanto no infravermelho [49], apresenta excelentes performance para baterias [45, 50] e desperta muito interesse também em transistores [45, 51, 52, 53, 54].

## 1.4 Pontos quânticos

Pontos quânticos são nanoestruturas feitas de materiais semicondutores, que devido ao seu tamanho reduzido, exibem comportamentos descritos pela mecânica quântica. Pontos quânticos têm confinamento tridimensional, resultando em um sistema zero dimensional (0D). São conhecidos como átomos artificiais, pois o potencial de confinamento pode ser pensado como o potencial de um núcleo no qual um elétron está preso. Os níveis de energia podem ser controlados através do tamanho e da forma do ponto quântico, diferentemente dos seus respectivos *bulks*, que têm *gap* fixo (que muda apenas para diferentes materiais).

Historicamente, pontos quânticos foram obtidos através de heteroestruturas [55], que são justaposições de diferentes materiais semicondutores, explorando os diferentes *gaps* entre esses materiais para confinar elétrons e buracos em um plano. As Figs. 6(a) e 6(b) mostram pontos quânticos de InAs (arseneto de índio), produzidos através de um processo de crescimento de filmes finos, *Stranski-Krastanov* [56]. Isso não é o caso dos materiais bidimensionais, que vêm sendo muito explorados nos últimos anos. Materiais bidimensionais podem representar o sistema de um gás de elétron bidimensional (2DEG). Podemos usar esse fato para impor em uma certa região desse material, um determinado *gate*, gerando assim um potencial eletrostático tal que um elétron ou um buraco possa ser confinado em uma região finita, a partir da voltagem aplicada. Esse é um método simples de fabricar pontos quânticos em materiais 2D, sem nenhuma necessidade de heteroestrutura confinantes. As Figs. 6(c) e 6(d) mostram pontos quânticos de fósforo negro, produzidos através de exfoliação líquida [57].

Devido à propriedade de ajustar os níveis de energia através do ajuste do tamanho, os pontos quânticos proporcionam uma variedade muito grande de aplicações, entre elas: (i) o melhoramento de imagens, pois há uma possibilidade maior para obter uma grande quantidade de cores ao ajustar o tamanho do ponto quântico. O pontos quânticos têm estados bem localizados, o que proporciona comprimentos de ondas emitidos bem definidos, (ii) outra aplicação bastante relevante é em células solares (dispositivo de semicondutor capaz de capturar luz do sol e transformar em eletricidade) [58, 59, 60]. As células solares convencionais não são tão eficientes quanto desejado, pois a luz solar possui fótons

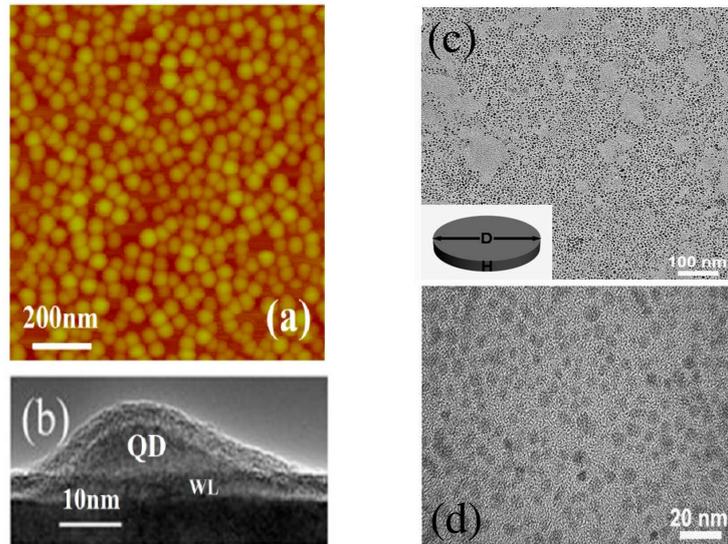


Figura 6: (a) Imagem obtida através de um microscópio de força atômica de vários pontos quântico de InAs (arseneto de índio), (b) imagem de uma seção transversal de um ponto quântico de InAs [56], (c) imagem obtida de um microscópio eletrônico de transmissão de vários pontos quânticos de fósforo negro e (d) imagem ampliada de (c) [57].

de diferentes comprimentos de onda (possui um amplo espectro de energia) de tal modo que esse dispositivo só captura fótons de certas frequência, perdendo boa parte. O que se quer dizer com isso é que alguns fótons não têm energia suficiente para arrancar um elétron (fazê-lo passar por um circuito) e outros possuem energia demais tal que o excesso também é perdido, (iii) são também de grande interesse na aplicação de *lasers* [61].

## 1.5 Anéis quânticos

Anel quântico é uma estrutura duplamente conectada de escala nanométrica. Essa estrutura possui propriedades únicas, bem diferente das que são encontradas em *singly-connected* (como por exemplo ponto quântico). Um dos aspectos mais marcante desse sistema aparece quando o estudamos sobre o efeito de um campo magnético, no qual surgem as correntes persistentes (no equilíbrio termodinâmico, um anel metálico rosqueando um fluxo magnético mantém uma corrente que não se dissipa mesmo no zero absoluto), que foi prevista teoricamente por Hund [62], e teve sua primeira evidência experimental dado por Levy [63]. Outro efeito interessante é o Aharonov-Bohm [64], que prevê uma diferença de fase na função de onda de um elétron nos diferentes caminhos em torno de um solenoide (esse sistema é topologicamente parecido com um anel) devido ao potencial vetor, resultando em um padrão de interferência. Em nanoestruturas com topologia do

tipo anel, o efeito das oscilações dos níveis de energia com o campo magnético é também conhecido na literatura como oscilações de Aharonov-Bohm, que está relacionado a troca de momento angular entre os estados do sistema. Esses efeitos são puramente quânticos. Estudos em anéis quânticos também são de extrema importância em fenômenos de interferência para propriedades de transporte. A Fig 7(a) mostra a imagem de anéis quânticos de InGaAs (arseneto de gálio índio) obtidos através do processo *Stranski-Krastanov* [65] e a Fig. 7(b) mostra um anel quântico de grafeno obtido através da utilização de *gates* dispostos sobre uma camada de grafeno.

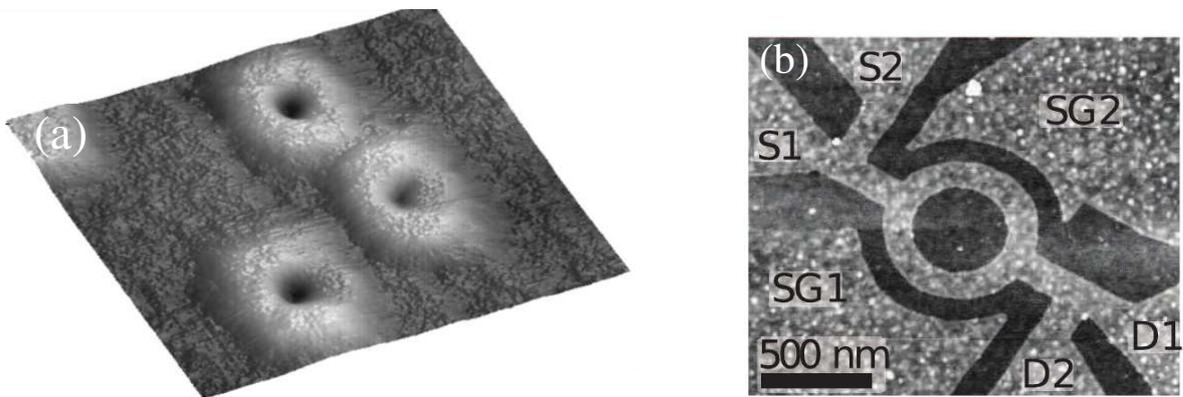


Figura 7: Imagens obtidas através de um microscópio de força atômica. (a) Imagem de anéis quânticos semicondutores [65, 66] e (b) um anel quântico de grafeno [67].

Anéis quânticos possuem muitas aplicações em dispositivos ópticos e eletrônicos. Essas aplicações vão desde fotodetectores no espectro do infravermelho e no espectro do THz [68][69], em memórias magnéticas [70] e em *lasers* [71].

## 1.6 Efeito Stark

O efeito Stark é o efeito de um campo elétrico no espectro de energia. Dois aspectos devem ser considerados no efeito Stark: o efeito linear e o quadrático. Esses efeitos são facilmente entendidos em modelos mais simples, como por exemplo no átomo de hidrogênio e no átomo de hélio. O efeito linear é o resultado da interação do momento de dipolo (devido à carga do elétron naturalmente não estar uniformemente distribuída sobre o próton para os estados excitados) do átomo com o campo externo. Átomos mais complexos exibem o efeito linear apenas quando dois ou mais estados de diferentes momentos angulares têm a mesma energia para um campo externo igual a zero. No contexto do modelo do átomo de hidrogênio isso pode ser resolvido através da teoria da perturbação

independente do tempo para o caso degenerado [72]. No caso do efeito quadrático, ele aparece para o estado fundamental do átomo de hidrogênio (esse modelo é sempre recorrente, pois é o mais simples de ilustrar), pois o momento de dipolo surge devido ao campo externo. Existe também o chamado *quantum confined Stark effect (QCSE)*[73, 74] que descreve o efeito de um campo elétrico externo no espectro de absorção e emissão de um sistema confinante. Essas modificações no espectro são nítidas em semicondutores de baixa dimensionalidade (pontos, poços e etc).

O efeito Stark tem grande relevância na aplicação de dispositivos ópticos. Existem algumas aplicações em dispositivos semicondutores, como por exemplo moduladores (um dispositivo que realiza um processo de variação de uma ou mais propriedades de uma onda, onde essa onda carrega informação a ser transmitida) [75, 76, 77], *lasers* [78, 79, 80] e etc.

## 1.7 Efeito Aharonov-Bohm

Como mencionamos na Seção 1.5, o efeito Aharonov-Bohm é um efeito típico de sistemas com topologia do tipo anel, e é um fenômeno de interferência puramente quântico. O trabalho original feito por Yakir Aharonov e David Bohm[64], consistia em mostrar a influência do potencial vetor no padrão de interferência em um aparato quando elétrons percorriam diferentes caminhos em torno de um solenoide. Eles propuseram um experimento que tinha como objetivo atirar feixes de elétrons em uma fenda dupla com um solenoide próximo as fendas, tal que o campo magnético é  $B \neq 0$  dentro do solenoide e  $B=0$  fora, como ilustra a Fig. 8, de forma que só existiria potencial vetor na região fora do solenoide (representado pelas setas na Fig. 8). Dessa maneira o potencial vetor deveria atuar diretamente no momento do elétron, assumindo a forma  $\vec{p} \rightarrow \vec{p} - e\vec{A}$ . Então nos diferentes caminhos ilustrado na Fig. 8, os elétrons terão momentos diferentes, resultando em uma diferença de fase que é proporcional ao fluxo do campo magnético.

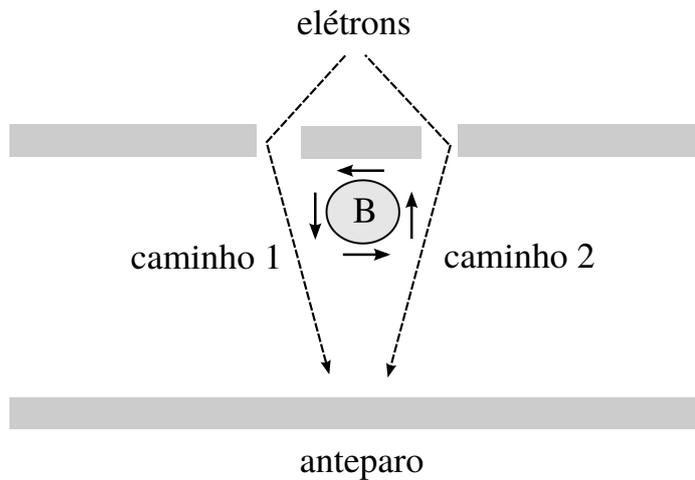


Figura 8: Esquema do experimento da fenda dupla proposto por Aharonov e Bohm. O campo magnético só é diferente de zero dentro do solenoide. As linhas indicam os possíveis caminhos para o elétron.

Na literatura existe um outro efeito Aharonov-Bohm, que é atribuído a dependência oscilatória das autoenergias de um elétron em um anel quântico com o campo magnético aplicado no plano do anel. Existe um modelo simples que ilustra esse resultado, que é um anel quântico unidimensional (depende apenas da variável angular  $\theta$ ), de forma que o seu Hamiltoniano é dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2mR^2} \frac{d^2}{d\theta^2} - i\frac{\hbar\omega_c}{2} \frac{d}{d\theta} + \frac{m\omega_c^2 R^2}{8}, \quad (1.1)$$

onde

$$l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}, \quad \omega_c = \frac{eB}{m}, \quad (1.2)$$

são respectivamente o comprimento magnético e a frequência ciclotrônica. Então com algumas manipulações algébricas, o Hamiltoniano pode ser escrito como

$$H = \frac{\hbar^2}{2mR^2} \left( -i\frac{d}{d\theta} + \frac{\phi}{\phi_0} \right)^2, \quad (1.3)$$

onde

$$\phi_0 = \frac{h}{e}, \quad \phi = \pi R^2 B, \quad (1.4)$$

são o fluxo elementar e o fluxo magnético, respectivamente. Para uma equação de autovalor

$$\frac{\hbar^2}{2mR^2} \left( -i\frac{d}{d\theta} + \frac{\phi}{\phi_0} \right)^2 \psi(\theta) = E\psi(\theta), \quad (1.5)$$

tomaremos uma solução da forma  $\psi(\theta) = Ae^{\lambda\theta}$ , que nos dá

$$\lambda^2 + \frac{m\omega_c R^2}{\hbar} \lambda + \left( E - \frac{m^2 \omega_c^2 R^4}{4\hbar^2} \right) = 0, \quad (1.6)$$

que nada mais é do que uma equação do segundo grau em  $\lambda$ , com o valor

$$\lambda = i \underbrace{\frac{mR^2}{\hbar^2} \left( -\frac{\hbar\omega_c}{2} \pm \frac{\hbar}{R} \sqrt{\frac{2E}{m}} \right)}_n. \quad (1.7)$$

Com o valor de  $\lambda$ , temos a função de onda  $\psi(\theta) = Ae^{in\theta}$ . O valor de  $A$  é encontrado através da relação

$$\int_0^{2\pi} |\psi(\theta)|^2 d\theta = 1, \quad (1.8)$$

que de maneira simples nos dá  $A = 1/\sqrt{2\pi}$ . Um fato importante é que  $n$  só pode ter valores inteiros, que vem da periodicidade da função de onda,  $\psi(\theta) = \psi(\theta + 2\pi)$ . A energia pode ser obtida da Eq. (1.7), dada por

$$E = \frac{mR^2}{2\hbar^2} \left( \frac{n\hbar^2}{mR^2} + \frac{\hbar\omega_c}{2} \right)^2, \quad (1.9)$$

que em termos do fluxo magnético e do fluxo elementar, a energia se torna

$$E = \frac{\hbar^2}{2mR^2} \left( n + \frac{\phi}{\phi_0} \right)^2, \quad (1.10)$$

onde  $n$  deve representar o momento angular. Para um valor fixo de  $n$ , temos uma dependência parabólica da energia com o fluxo magnético. Esse resultado é conhecido como oscilação Aharonov-Bohm, que são oscilações periódicas da energia com o fluxo magnético, que está relacionado com a troca de momento angular entre as autoenergias do sistema, como ilustrado na Fig. 9.

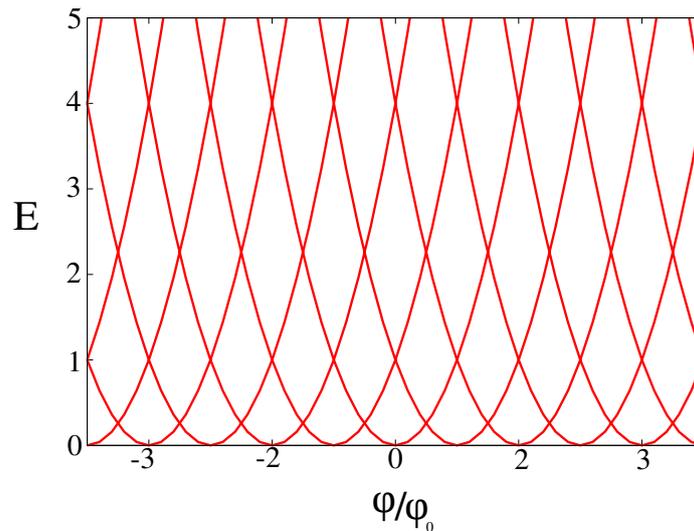


Figura 9: Energia em função do fluxo magnético.

## 1.8 Modelo de massa efetiva

Para entendermos como um elétron ou um buraco se comporta em qualquer cristal, torna-se interessante primeiramente investigar como o movimento do elétron pode ser afetado pela rede cristalina. O elétron pode ser descrito como um pacote de onda que se move com velocidade de grupo  $v_g = \partial\omega/\partial k$ , onde  $E = \hbar\omega$ , tal que

$$\frac{\partial E}{\partial k} = \hbar v_g. \quad (1.11)$$

Vamos considerar um elétron sujeito a uma força  $F$  devido à presença de um campo elétrico. Então em termos da energia podemos escrever  $dE = Fdx$ , onde  $dE$  é a variação da energia no intervalo  $dx$ . Com essas informações em mãos podemos escrever

$$Fdx = \hbar v_g dk \quad \therefore \quad F = \hbar \frac{dk}{dt}. \quad (1.12)$$

Sendo  $p = \hbar k$ , a expressão para a força obedece a segunda lei de Newton. Isso parece surpreendente, pois de forma intuitiva esperaríamos uma alteração drástica no movimento do elétron, ou seja, que a rede cristalina pudesse alterar a forma da equação da variação do momento. O que realmente é alterado, é a dependência da energia com o momento, como veremos a seguir isso corresponde a mudar a massa do elétron [81]. Seja  $a = dv_g/dt$ , então

$$a = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k \partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{dk}{dt}, \quad (1.13)$$

usando o fato de  $dk/dt = F/\hbar$ , temos

$$F = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)} a. \quad (1.14)$$

Isso nos diz que um elétron em um cristal sob a ação de uma força externa se comporta como um elétron livre com massa igual a

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)}, \quad (1.15)$$

onde  $m^*$  é chamada de massa efetiva. Esse resultado foi obtido supondo que  $E$  dependesse apenas de  $|\vec{k}|$ , mas na realidade a energia pode depender da direção de  $\vec{k}$ . Em caráter geral, a massa não é uma função escalar, mas uma grandeza tensorial, tal que é representada por

$$m_{ij}^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}\right)}. \quad (1.16)$$

Podemos derivar a expressão acima de uma maneira mais formal, através da teoria da perturbação [72]. Sabemos que os autoestados do Hamiltoniano para uma rede cristalina é dado pela função de Bloch  $\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k(\vec{r})$ , onde  $u_k(\vec{r})$  é uma função com a periodicidade da rede. A equação de Schrödinger independente do tempo para um potencial periódico é

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k(\vec{r}) = E e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k(\vec{r}), \quad (1.17)$$

que pode ser escrita como

$$\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar}{m}\vec{p}\cdot\vec{k} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(\vec{r})\right) u_k(\vec{r}) = E u_k(\vec{r}),$$

que tem a forma

$$(H_0 + H') u_k(\vec{r}) = E u_k(\vec{r}), \quad (1.18)$$

sendo

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}),$$

$$H' = \frac{\hbar}{m}\vec{p}\cdot\vec{k} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

onde  $H_0$  é o Hamiltoniano para um sistema não perturbado e  $H'$  é a perturbação. Seja  $\{|u_n^0(\vec{r})\}$  os autoestados que formam uma base do sistema não perturbado com autoener-

gias  $E_n^0$ . Então a teoria da perturbação nos diz que a energia do  $n$ -ésimo estado é

$$E_n = E_n^0 + \langle u_n^0 | H' | u_n^0 \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle u_m^0 | H' | u_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} + \dots$$

$$E_n = E_n^0 + \langle u_n^0 | \frac{\hbar}{m} \vec{p} \cdot \vec{k} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} | u_n^0 \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle u_m^0 | \frac{\hbar}{m} \vec{p} \cdot \vec{k} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} | u_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} + \dots$$

$$E_n = E_n^0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \left( \frac{\hbar}{m} \right)^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle u_m^0 | \vec{p} | u_n^0 \rangle \cdot \vec{k}|^2}{E_n^0 - E_m^0} + \dots$$

Que pode ser escrita da seguinte forma:

$$E_n = E_n^0 + \frac{\hbar^2}{2} \vec{k} \cdot \left( \frac{1}{m_{ij}^*} \right) \cdot \vec{k} + \dots \quad (1.19)$$

onde,

$$\left( \frac{1}{m_{ij}^*} \right) = \frac{\delta_{ij}}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{m \neq n} \frac{\langle u_m^0 | p_i | u_n^0 \rangle \langle u_m^0 | p_j | u_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0}.$$

Se agora tomarmos a expansão em série de Taylor da  $n$ -ésima energia em relação ao momento  $k$  em torno de  $k = 0$ , temos que

$$E_n(k) = E_n(0) + \sum_i \frac{\partial E_n}{\partial k_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 E_n}{\partial k_i \partial k_j} k_i k_j + \dots,$$

e compararmos com a expressão Eq. (1.19), obtemos

$$\frac{\partial^2 E_n}{\partial k_i \partial k_j} = \frac{\hbar^2}{m_{ij}^*}. \quad (1.20)$$

Essa expressão nos mostra a relação entre a curvatura da estrutura de bandas (derivada segunda da energia em relação ao momento) com a massa efetiva do portador de carga. A curvatura da banda de condução e de valência está relacionada a massa do elétron e do buraco respectivamente.

## 2 MODELO TEÓRICO

Neste capítulo desenvolveremos o modelo *tight-binding* para o fósforo negro, que resulta em um espectro de energia com quatro bandas. Mas estaremos interessados nas energias próximo ao ponto  $\Gamma$  ( $k=0$ ). Para isso, faremos uma aproximação em torno desse ponto, conhecida como aproximação do contínuo, e tomaremos apenas termos quadráticos em  $k$ . Estaremos interessados apenas nas duas bandas próximo ao nível de Fermi ( $E=0$ ). Tendo em mãos o Hamiltoniano do modelo contínuo, faremos a aproximação da massa efetiva, através do qual os resultados são obtidos. Resolveremos a equação de Schrödinger na aproximação da massa efetiva, obtendo as funções de Mathieu como solução do sistema com uma determinada condição de contorno. Em seguida, mostraremos o Hamiltoniano do fósforo negro na aproximação da massa efetiva em termos do método de diferenças finitas.

### 2.1 Modelo tight-binding

A estrutura de bandas nos fornece muitas informações importantes sobre as propriedades físicas de um determinado sólido, como: massa efetiva de seus portadores de carga, velocidade de propagação, os níveis de energia mais relevantes (próximo ao nível de Fermi), densidade de estados entre outras. *Tight-binding* é um método para calcular a estrutura de bandas de um cristal. Uma das suposições mais importante desse método é a de que um elétron está fortemente ligado ao átomo a qual pertence, tal que sua função de onda tem uma amplitude que decai rapidamente distante do núcleo. Se analisarmos um único átomo, os níveis de energias são discretos, mas quando aproximamos muitos desses átomos para formar um sólido, os níveis de energias são perturbados pela presença dos átomos mais próximos, surgindo faixas contínuas de energia chamadas de bandas de energia.

Quando um elétron se move através da rede, é provável que ele seja capturado por um átomo da rede e permaneça lá por um certo tempo, até que haja um tunelamento;

mas durante o tempo em que o elétron permanece preso ao átomo, sua função de onda deve ser localizada, sendo assim, de forma geral, descritas por funções de Wannier. Estamos interessados em sistemas com estrutura cristalina, de forma que as funções de onda de interesse são aquelas que satisfaçam o teorema de Bloch. Para uma discussão mais detalhada a respeito da função de onda que satisfaz uma equação de autovalor para um Hamiltoniano de uma estrutura cristalina, veja [82, 83, 84].

Ao estudarmos o modelo *tight-binding*, nos deparamos com duas maneiras de lidar com o problema, conhecidas como primeira e segunda quantização. A primeira quantização lida com funções de onda e pode ser complicada quando lidamos com muitas partículas. Já na segunda quantização, explora-se a indistinguibilidade das partículas e apresenta uma maneira mais fácil de lidar com sistemas de muitas partículas, pois passa a tratar com a quantidade de partículas que estão em cada estado[85, 86]. As grandezas de interesse são escritas sempre em termos dos operadores de criação  $c^\dagger$  e destruição  $c$ , de forma que eles obedecem uma álgebra que depende de estarmos tratando de férmions ou bósons[85].

### 2.1.1 Modelo *tight-binding* para uma monocamada de fósforo negro

O Hamiltoniano *tight-binding* para o fósforo negro em segunda quantização foi proposto por [37], e é dado por:

$$H = \sum_i \epsilon_i n_i + \sum_{i \neq j} t_{ij} c_i^\dagger c_j, \quad (2.1)$$

onde  $\epsilon_i$  é a energia do elétron no sítio  $i$ ,  $n_i$  é o operador número e  $t_{ij}$  é a integral de *hopping* entre o  $i$ -ésimo e o  $j$ -ésimo sítios. Os operadores  $c_i^\dagger$  e  $c_i$  são respectivamente os operadores de criação e destruição, responsáveis por criar e destruir estados associados a um elétron. Por questão de conveniência vamos escrever Eq. (2.1) da seguinte forma:

$$H = \sum_i \epsilon_i n_i + \underbrace{\sum_{i \neq j} \left( t_{ij}^b b_i^\dagger a_j + t_{ij}^c c_i^\dagger a_j + t_{ij}^d d_i^\dagger a_j + h.c \right)}_{H'}, \quad (2.2)$$

onde  $b^\dagger$ ,  $c^\dagger$  e  $d^\dagger$  são respectivamente os operadores de criação nos sítios B, C e D, enquanto  $a_j$  é o operador de destruição no sítio A.  $H'$  foi escrito dessa forma porque estamos tomando um átomo do sítio A como a origem do sistema de forma que se um elétron for destruído em A ele possa ser criado no sítio B através de  $t_1$  e  $t_3$ , no sítio C através de  $t_2$  e  $t_5$ , no sítio D através de  $t_4$ , como ilustrado na Fig. 10. Como a rede que estamos considerando

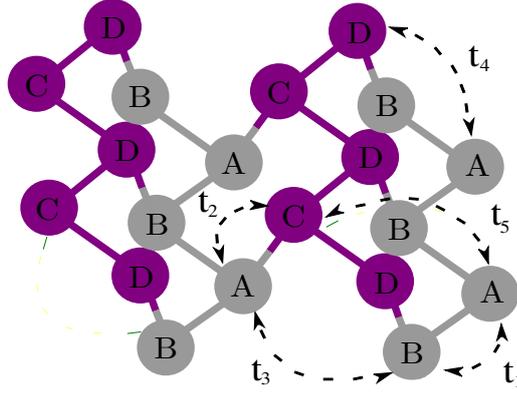


Figura 10: Estrutura cristalina do fosforeno, onde os *hoppings* são ilustrado para o caso de uma monocamada de fósforo negro [87].

é infinita e periódica, podemos fazer uma transformada de Fourier no Hamiltoniano. tal que os operadores podem ser escritos como

$$a_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} a_k, \quad b_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k'} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_i} b_{k'}^\dagger, \quad (2.3)$$

$$c_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k''} e^{-i\mathbf{k}''\cdot\mathbf{r}_i} c_{k''}^\dagger, \quad d_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k'''} e^{-i\mathbf{k}'''\cdot\mathbf{r}_i} d_{k'''}^\dagger. \quad (2.4)$$

Substituindo em  $H'$ , temos

$$\begin{aligned} H' &= \frac{1}{N} \sum_{kk'} \sum_{i,j} t_{ij}^b e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_j} e^{i\mathbf{k}'\cdot\delta_{ji}} b_{k'}^\dagger a_k \\ &+ \frac{1}{N} \sum_{kk''} \sum_{i,j} t_{ij}^c e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}'')\cdot\mathbf{r}_j} e^{i\mathbf{k}''\cdot\delta_{ji}} c_{k''}^\dagger a_k \\ &+ \frac{1}{N} \sum_{kk'''} \sum_{i,j} t_{ij}^d e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}''')\cdot\mathbf{r}_j} e^{i\mathbf{k}'''\cdot\delta_{ji}} d_{k'''}^\dagger a_k, \end{aligned} \quad (2.5)$$

onde

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_j e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_j} &= \delta(k - k'), & \frac{1}{N} \sum_j e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}'')\cdot\mathbf{r}_j} &= \delta(k - k''), \\ \frac{1}{N} \sum_j e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}''')\cdot\mathbf{r}_j} &= \delta(k - k'''). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Usando as expressões (2.6) em (2.5), o Hamiltoniano se reduz a

$$H' = \sum_k \sum_i \left( t_i^b e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^b} b_k^\dagger a_k + t_i^c e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^c} c_k^\dagger a_k + t_i^d e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^d} d_k^\dagger a_k \right). \quad (2.7)$$

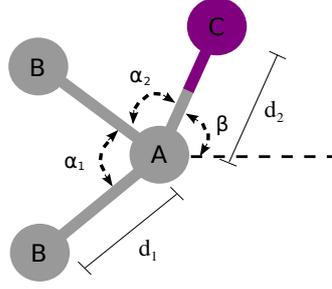


Figura 11: Os primeiros vizinhos de um átomo da subrede A. A distância de um átomo na subrede A até subrede B é dado por  $d_1$  e de A para C é  $d_2$  [88].

As posições dos sítios B, C e D em relação ao sítio A é dado por:

$$\begin{aligned}
 \delta_1^b &= d_1 \sin(\alpha_1/2)\hat{x} - d_1 \cos(\alpha_1/2)\hat{y}, \\
 \delta_2^b &= -d_1 \sin(\alpha_1/2)\hat{x} - d_1 \cos(\alpha_1/2)\hat{y}, \\
 \delta_3^b &= d_1 \sin(\alpha_1/2)\hat{x} + (2d_2 \cos(\beta) + d_1 \cos(\alpha_1/2))\hat{y}, \\
 \delta_4^b &= -d_1 \sin(\alpha_1/2)\hat{x} + (2d_2 \cos(\beta) + d_1 \cos(\alpha_1/2))\hat{y}, \\
 \delta_1^c &= d_2 \cos(\beta)\hat{y} \\
 \delta_2^c &= -(2d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos(\beta))\hat{y}, \\
 \delta_1^d &= d_1 \sin(\alpha_1/2)\hat{x} + (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos(\beta))\hat{y}, \\
 \delta_2^d &= -d_1 \sin(\alpha_1/2)\hat{x} + (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos(\beta))\hat{y}, \\
 \delta_3^d &= d_1 \sin(\alpha_1/2)\hat{x} - (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos(\beta))\hat{y}, \\
 \delta_4^d &= -d_1 \sin(\alpha_1/2)\hat{x} - (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos(\beta))\hat{y}.
 \end{aligned}$$

O índice superior nas posições indica para qual sítio o elétron destruído em A é criado, enquanto o índice inferior é a posição desse sítio em relação ao sítio A. As posições  $\delta_1^b$  e  $\delta_2^b$  são as posições alcançadas através de  $t_1$ ;  $\delta_3^b$  e  $\delta_4^b$  são as posições alcançadas através de  $t_3$ . As posições  $\delta_1^c$  e  $\delta_2^c$  são alcançadas através de  $t_2$  e  $t_5$  respectivamente. As posições  $\delta_1^d$ ,  $\delta_2^d$ ,  $\delta_3^d$  e  $\delta_4^d$  são alcançadas por  $t_4$ . Substituindo essas posições no Hamiltoniano e fazendo as devidas simplificações, obtemos

$$\begin{aligned}
 \sum_i t_i^b e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^b} &= \Pi_{AB} = [2t_1 e^{-ik_y d_1 \cos(\alpha_1/2)} \\
 &+ 2t_3 e^{ik_y (d_1 \cos(\alpha_1/2) + 2d_2 \cos \beta)}] \cos(d_1 k_x \sin(\alpha_1/2)), \quad (2.8)
 \end{aligned}$$

$$\sum_i t_i^c e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^c} = \Pi_{AC} = t_2 e^{ik_y d_2 \cos \beta} + t_5 e^{-ik_y (2d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos \beta)}, \quad (2.9)$$

$$\sum_i t_i^d e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^d} = \Pi_{AD} = 4t_4 \cos(k_x d_1 \sin(\alpha_1/2)) \cos(k_y (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos \beta)). \quad (2.10)$$

Esse resultado nos dá a primeira linha da matriz Hamiltoniana do fósforo negro [88].

As outras linhas dessa matriz podem ser obtidas da mesma maneira, mas tomando como origem os outros sítios (veja Apêndice A). Devido à equivalência entre os sítios A e D, a terceira linha terá os mesmos valores que a primeira linha, com exceção da energia no próprio sítio e a ordem dos termos. Então o Hamiltoniano é dado por

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_A & \Pi_{AB} & \Pi_{AD} & \Pi_{AC} \\ \Pi_{AB}^* & \epsilon_B & \Pi_{AC}^* & \Pi_{AD} \\ \Pi_{AD} & \Pi_{AC} & \epsilon_D & \Pi_{AB} \\ \Pi_{AC}^* & \Pi_{AD} & \Pi_{AB}^* & \epsilon_C \end{pmatrix}. \quad (2.11)$$

Se analisarmos a Fig. 12, podemos ver que a estrutura do fósforo negro (vista de cima) se assemelha a uma estrutura favo de mel (veja o destaque em vermelho da Fig. 12). Podemos explorar a equivalência dos sítios A e D (estão em azul) para reduzir a matriz  $4 \times 4$  para duas  $2 \times 2$ .

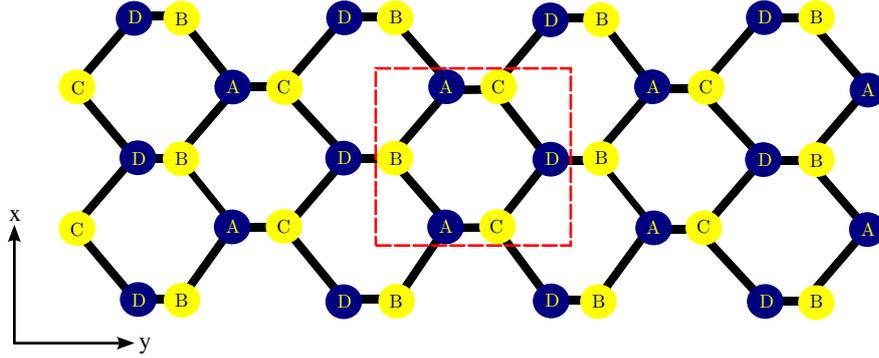


Figura 12: Estrutura cristalina de uma camada de fósforo negro vista de cima. Os sítios A e D possuem a mesma cor para destacar a simetria entre eles, e da mesma forma para B e C, destacando a estrutura favo de mel.

Seja  $\epsilon_A = \epsilon_B = \epsilon_C = \epsilon_D = \epsilon$ , pois os átomos da célula unitária são todos fósforo, temos que

$$\begin{pmatrix} \epsilon & \Pi_{AB} & \Pi_{AD} & \Pi_{AC} \\ \Pi_{AB}^* & \epsilon & \Pi_{AC}^* & \Pi_{AD} \\ \Pi_{AD} & \Pi_{AC} & \epsilon & \Pi_{AB} \\ \Pi_{AC}^* & \Pi_{AD} & \Pi_{AB}^* & \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_A \\ \phi_B \\ \phi_D \\ \phi_C \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_A \\ \phi_B \\ \phi_D \\ \phi_C \end{pmatrix}. \quad (2.12)$$

Dispondo a Eq. (2.12) em um sistema linear de quatro equações, obtemos

$$\epsilon\phi_A + \Pi_{AB}\phi_B + \Pi_{AD}\phi_D + \Pi_{AC}\phi_C = E\phi_A, \quad (2.13)$$

$$\Pi_{AB}^*\phi_A + \epsilon\phi_B + \Pi_{AC}^*\phi_D + \Pi_{AD}\phi_C = E\phi_B, \quad (2.14)$$

$$\Pi_{AD}\phi_A + \Pi_{AC}\phi_B + \epsilon\phi_D + \Pi_{AB}\phi_D = E\phi_D, \quad (2.15)$$

$$\Pi_{AC}^*\phi_A + \Pi_{AD}\phi_B + \Pi_{AB}^*\phi_D + \epsilon\phi_C = E\phi_C. \quad (2.16)$$

Somando a Eq. (2.13) com a Eq. (2.15) e Eq. (2.14) com a Eq. (2.16), temos que

$$(\epsilon + \Pi_{AD})(\phi_A + \phi_D) + (\Pi_{AB} + \Pi_{AC})(\phi_B + \phi_C) = E(\phi_A + \phi_D), \quad (2.17)$$

$$(\Pi_{AB}^* + \Pi_{AC}^*)(\phi_A + \phi_D) + (\epsilon + \Pi_{AD})(\phi_B + \phi_C) = E(\phi_B + \phi_C). \quad (2.18)$$

Subtraindo a Eq. (2.13) com a Eq. (2.15) e Eq. (2.14) com a Eq. (2.16), temos que

$$(\epsilon - \Pi_{AD})(\phi_A - \phi_D) + (\Pi_{AB} - \Pi_{AC})(\phi_B - \phi_C) = E(\phi_A - \phi_D), \quad (2.19)$$

$$(\Pi_{AB}^* - \Pi_{AC}^*)(\phi_A - \phi_D) + (\epsilon - \Pi_{AD})(\phi_B - \phi_C) = E(\phi_B - \phi_C). \quad (2.20)$$

Agora temos um sistema de quatro equações, na qual exploramos a equivalência dos sítios, dado por

$$\begin{aligned} (\epsilon + \Pi_{AD})(\phi_A + \phi_D) + (\Pi_{AB} + \Pi_{AC})(\phi_B + \phi_C) &= E(\phi_A + \phi_D), \\ (\Pi_{AB}^* + \Pi_{AC}^*)(\phi_A + \phi_D) + (\epsilon + \Pi_{AD})(\phi_B + \phi_C) &= E(\phi_B + \phi_C), \\ (\epsilon - \Pi_{AD})(\phi_A - \phi_D) + (\Pi_{AB} - \Pi_{AC})(\phi_B - \phi_C) &= E(\phi_A - \phi_D), \\ (\Pi_{AB}^* - \Pi_{AC}^*)(\phi_A - \phi_D) + (\epsilon - \Pi_{AD})(\phi_B - \phi_C) &= E(\phi_B - \phi_C). \end{aligned} \quad (2.21)$$

Esse sistema de quatro equações pode ser posto na forma matricial, dado por

$$\begin{pmatrix} \epsilon + \Pi_{AD} & \Pi_{AB} + \Pi_{AC} & 0 & 0 \\ \Pi_{AB}^* + \Pi_{AC}^* & \epsilon + \Pi_{AD} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon - \Pi_{AD} & \Pi_{AB} - \Pi_{AC} \\ 0 & 0 & \Pi_{AB}^* - \Pi_{AC}^* & \epsilon - \Pi_{AD} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_A + \phi_D \\ \phi_B + \phi_C \\ \phi_A - \phi_D \\ \phi_B - \phi_C \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_A + \phi_D \\ \phi_B + \phi_C \\ \phi_A - \phi_D \\ \phi_B - \phi_C \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

Para a matriz superior

$$\begin{pmatrix} \epsilon + \Pi_{AD} & \Pi_{AB} + \Pi_{AC} \\ \Pi_{AB}^* + \Pi_{AC}^* & \epsilon + \Pi_{AD} \end{pmatrix}, \quad (2.23)$$

a energia é dada por

$$\begin{aligned}
E(k_x, k_y) = & 2\epsilon + 8t_4 \cos(k_x d_1) \cos(k_y d_2) \pm \{4[t_1^2 + t_3^2 + 2t_1 t_3 \cos(2k_y d_2)] \cos(k_x d_1) \\
& + [t_2^2 + t_5^2 + 2t_2 t_5 \cos(2k_y d_2)] + 4t_1 [t_2 + t_5] \cos(k_x d_1) \cos(k_y d_2) \\
& + 4t_3 [t_2 \cos(k_y d_2) + t_5 \cos(3k_y d_2)] \cos(k_x d_1)\}^{1/2}, \tag{2.24}
\end{aligned}$$

onde essa expressão nos dá a energia dos dois estados mais próximo da origem na Fig. 13. Para a matriz inferior

$$\begin{pmatrix} \epsilon - \Pi_{AD} & \Pi_{AB} - \Pi_{AC} \\ \Pi_{AB}^* - \Pi_{AC}^* & \epsilon - \Pi_{AD} \end{pmatrix}, \tag{2.25}$$

a energia é dada por

$$\begin{aligned}
E(k_x, k_y) = & 2\epsilon - 8t_4 \cos(k_x d_1) \cos(k_y d_2) \pm \{4[t_1^2 + t_3^2 + 2t_1 t_3 \cos(2k_y d_2)] \cos(k_x d_1) \\
& + [t_2^2 + t_5^2 + 2t_2 t_5 \cos(2k_y d_2)] - 4t_1 [t_2 + t_5] \cos(k_x d_1) \cos(k_y d_2) \\
& - 4t_3 [t_2 \cos(k_y d_2) + t_5 \cos(3k_y d_2)] \cos(k_x d_1)\}^{1/2}, \tag{2.26}
\end{aligned}$$

que são representadas pelos dois estados mais distantes da origem na Fig. 13.

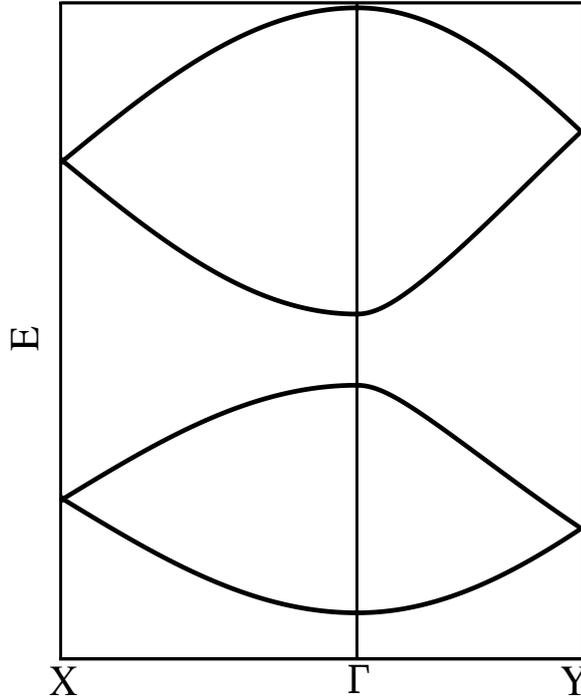


Figura 13: Estrutura de bandas no modelo *tight-binding* para o fósforo negro.

## 2.2 Modelo contínuo para uma monocamada de fósforo negro

Neste ponto, estamos interessados em valores de energia próximos ao ponto  $\Gamma$  ( $k = 0$ ). Para isso tomamos a Eq. (2.23), que representa as duas bandas mais próximas de  $E = 0$  na Fig. 13 (em nosso modelo é só o que precisamos). Faremos uma expansão em torno do ponto  $\Gamma$  e os elementos dessa matriz podem ser escritos de forma aproximada por:

$$\begin{aligned}\Pi_{AD} &= 4t_4 \cos(d_1 k_x \sin(\alpha_1/2)) \cos(k_y(d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos \beta)) \\ &\approx 4t_4 - 2t_4[d_1 \sin(\alpha_1/2)]^2 k_x^2 - 4t_4 d_1 [\sin(\alpha_1/2) + d_2 \sin \beta]^2 k_y^2,\end{aligned}\quad (2.27)$$

$$\begin{aligned}\Pi_{AB} &= [2t_1 e^{-ik_y d_1 \cos(\alpha_1/2)} + 2t_3 e^{ik_y(d_1 \cos(\alpha_1/2) + 2d_2 \cos \beta)}] \cos(k_x d_1 \sin(\alpha_1/2)) \\ &\approx 2(t_1 + t_3) - (t_1 + t_3)[d_1 \sin(\alpha_1/2)]^2 k_x^2\end{aligned}\quad (2.28)$$

$$\begin{aligned}&- \{t_1[d_1 \cos(\alpha_1/2)]^2 + t_3[d_1 \cos(\alpha_1/2) + 2d_2 \cos \beta]^2\} k_y^2 \\ &+ i[-2t_1 d_1 \cos(\alpha_1/2) + 2t_3(d_1 \cos(\alpha_1/2) + 2d_2 \cos \beta)] k_y,\end{aligned}\quad (2.29)$$

$$\begin{aligned}\Pi_{AC} &= t_2 e^{ik_y d_2 \cos \beta} + t_5 e^{-ik_y(2d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos \beta)} \\ &\approx (t_2 + t_5) - \{t_2[d_2 \cos \beta]^2/2 + t_5[2d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos \beta]^2/2\} k_y^2 \\ &+ i\{t_2 d_2 \cos \beta - t_5[2d_1 \cos(\alpha_1/2) + 2d_2 \cos \beta]\} k_y.\end{aligned}\quad (2.30)$$

Organizando esses termos de acordo com os termos dispostos na matriz (2.23), obtemos:

$$\Pi_{AB} + \Pi_{AC} \approx \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 + i\chi k_y, \quad (2.31)$$

$$\Pi_{AB}^* + \Pi_{AC}^* \approx \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 - i\chi k_y, \quad (2.32)$$

$$\Pi_{AD} \approx u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2, \quad (2.33)$$

$$u_0 = 4t_4$$

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

$$\gamma_x = -(t_1 + t_3)(d_1 \sin(\alpha_1/2))^2,$$

$$\begin{aligned} \gamma_y = & -t_1(d_1 \cos(\alpha_1/2))^2 - t_2(d_2 \cos \beta)^2/2 - t_3(d_1 \cos(\alpha_1/2) + 2d_2 \cos \beta)^2 \\ & - t_5(2d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos \beta)^2/2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi = & -2t_1 d_1 \cos(\alpha_1/2) + t_2 d_2 \cos \beta + 2t_3(d_1 \cos(\alpha_1/2) + 2d_2 \cos \beta) \\ & - t_5(2d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos \beta), \end{aligned}$$

$$\eta_x = -2t_4(d_1 \sin(\alpha_1/2))^2,$$

$$\eta_y = -2t_4(d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos \beta)^2.$$

Na Tabela 1, estão expostos os principais parâmetros no fósforo negro, os *hoppings*, os ângulos entre as ligações dos átomos (ver Fig. 11) e as distâncias entre átomos e seus primeiros vizinhos. Os *hoppings* são obtidos através da construção das funções de Wannier maximizadas [89, 90] em torno da região 0.3 eV [91]. Então a matriz que representa as

Tabela 1: Parâmetros do fósforo negro.

Hoppings	Parâmetros de rede	Parâmetros na aproximação do contínuo
$t_1 = -1.220$ eV	$\alpha_1 = 96.5^\circ$	$u_0 = -0.42$ eV
$t_2 = -3.665$ eV	$\alpha_2 = 101.9^\circ$	$\eta_x = 0.58$ eVÅ <sup>2</sup>
$t_3 = -0.205$ eV	$d_1 = 2.22$ Å	$\eta_y = 1.01$ eVÅ <sup>2</sup>
$t_4 = -0.105$ eV	$d_2 = 2.24$ Å	$\delta = 0.76$ eV
$t_5 = -0.055$ eV	$\cos \beta = -\cos \alpha_2 / \cos(\alpha_1/2)$	$\xi = 5.25$ eVÅ
		$\gamma_x = 3.93$ eVÅ <sup>2</sup>
		$\gamma_y = 3.788$ eVÅ <sup>2</sup>

duas bandas em torno de  $E = 0$  na aproximação do contínuo se torna (consideramos  $\epsilon = 0$  por questão de conveniência):

$$H = \begin{pmatrix} u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 & \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 + i\chi k_y \\ \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 - i\chi k_y & u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 \end{pmatrix}. \quad (2.34)$$

Com essa matriz em mãos, podemos calcular os autoestados e as autoenergias. Então

nosso problema se resume em resolver um problema de álgebra linear, tal que os autoestados são diferentes de zero (caso não trivial), ou seja,  $\det(H - E\mathbf{I}) = 0$ , então

$$\det \begin{pmatrix} u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 - E & \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 + i\chi k_y \\ \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 - i\chi k_y & u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 - E \end{pmatrix} = 0, \quad (2.35)$$

e as autoenergias são dadas por:

$$E = u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 \pm \sqrt{(\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2)^2 + \chi^2 k_y^2}, \quad (2.36)$$

onde o sinal de + representa a banda de condução e - a banda de valência. Os autoestados podem ser obtidos através da seguinte relação

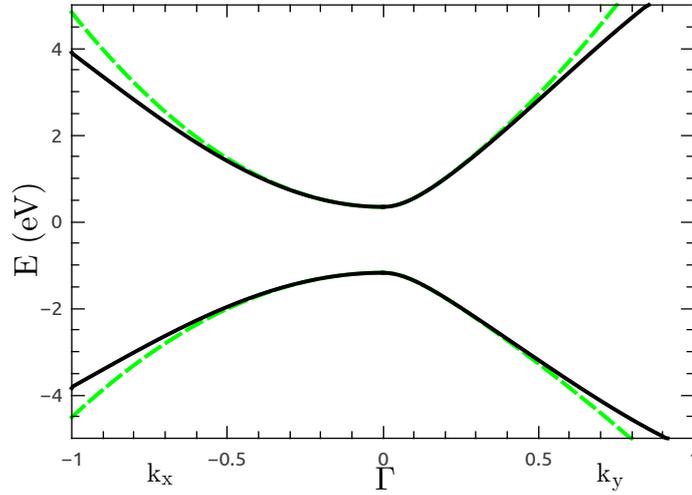


Figura 14: Relação de dispersão de baixa energia no fosforeno. A linha preta (cheia) é do modelo *tight-binding*, e a linha verde (tracejada), a aproximação do contínuo [88].

$$\begin{pmatrix} u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 & \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 + i\chi k_y \\ \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 - i\chi k_y & u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix}, \quad (2.37)$$

onde  $\phi_1 = \phi_A + \phi_D$  e  $\phi_2 = \phi_B + \phi_C$ , que pode ser posta da seguinte forma

$$(\delta + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2)\phi_1 + (\xi + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 + i\chi k_y)\phi_2 = E\phi_1, \quad (2.38)$$

$$(\xi + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 - i\chi k_y)\phi_1 + (\delta + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2)\phi_2 = E\phi_2. \quad (2.39)$$

Podemos reescrever

$$\begin{aligned} \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 \pm i\chi k_y &= \sqrt{(\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2)^2 + (\chi k_y)^2} e^{\pm i\theta}, \\ \theta &= \arctan \left( \frac{\chi k_y}{\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2} \right), \end{aligned} \quad (2.40)$$

de forma que o sistema de equações pode ser escrito como

$$(u + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 - E)\phi_1 + \sqrt{(\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2)^2 + (\chi k_y)^2} e^{i\theta} \phi_2 = 0, \quad (2.41)$$

$$\sqrt{(\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2)^2 + (\chi k_y)^2} e^{-i\theta} \phi_1 + (u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 - E)\phi_2 = 0. \quad (2.42)$$

- Se considerarmos  $E_+$ , temos

$$-\phi_1 + e^{i\theta} \phi_2 = 0, \quad (2.43)$$

$$e^{-i\theta} \phi_1 - \phi_2 = 0, \quad (2.44)$$

fazendo  $\phi_1 = 1$  e  $\phi_2 = e^{-i\theta}$  o sistema acima é satisfeito, então:

$$\psi = \begin{pmatrix} 1 \\ e^{-i\theta} \end{pmatrix}. \quad (2.45)$$

- Se considerarmos  $E_-$ , temos

$$\phi_1 + e^{i\theta} \phi_2 = 0, \quad (2.46)$$

$$e^{-i\theta} \phi_1 + \phi_2 = 0, \quad (2.47)$$

fazendo  $\phi_1 = 1$  e  $\phi_2 = -e^{-i\theta}$  o sistema acima é satisfeito, então

$$\psi = \begin{pmatrix} 1 \\ -e^{-i\theta} \end{pmatrix}. \quad (2.48)$$

Então a função de onda no espaço dos momentos normalizada é dada por

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ s e^{-i\theta} \end{pmatrix}, \quad s = \text{sgn}(E). \quad (2.49)$$

## 2.3 Massa efetiva no fósforo negro

Com todas as informações adquiridas até o momento, estamos prontos para desenvolver uma teoria de massa efetiva para o fósforo negro. Do espectro de energia Eq. (2.36) podemos fazer uma estimativa da massa efetiva, que é de grande interesse neste trabalho. Como visto no capítulo anterior, a massa efetiva pode ser escrita em termos da derivada segunda da energia em relação ao momento Eq. (1.20), então para o fósforo negro [88],

na direção  $x$ :

$$\frac{\partial E_{e(h)}}{\partial k_x} = 2\eta_x k_x \pm \frac{2\gamma_x(\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2)k_x}{\sqrt{(\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2)^2 + \chi^2 k_y^2}}, \quad (2.50)$$

de forma que

$$\frac{\partial^2 E_{e(h)}}{\partial k_x^2} = 2\eta_x \pm \left( \frac{2\gamma_x(\delta + 3\gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2)k_x}{\sqrt{(\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2)^2 + \chi^2 k_y^2}} + \dots \right). \quad (2.51)$$

Tomando pequenos valores para  $k_x$  e  $k_y$ , obtemos:

$$\frac{\partial^2 E_{e(h)}}{\partial k_x^2} \approx 2(\eta_x \pm \gamma_x). \quad (2.52)$$

Dessa maneira, a massa efetiva para elétrons e buracos na direção  $x$  é dado por:

$$m_x^{e(h)} = \frac{\hbar^2}{2(\eta_x \pm \gamma_x)}. \quad (2.53)$$

Para a direção  $y$

$$\frac{\partial E_{e(h)}}{\partial k_y} = 2\eta_y k_y \pm \frac{2\gamma_y(\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2)k_y + \chi^2 k_y}{\sqrt{(\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2)^2 + \chi^2 k_y^2}}, \quad (2.54)$$

de forma que

$$\frac{\partial^2 E_{e(h)}}{\partial k_y^2} = 2\eta_y k_y \pm \left( \frac{2\gamma_y(\delta + \gamma_x k_x^2 + 3\gamma_y k_y^2)k_y + \chi^2 k_y}{\sqrt{(\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2)^2 + \chi^2 k_y^2}} + \dots \right), \quad (2.55)$$

onde tomaremos novamente valores pequenos de  $k_x$  e  $k_y$ , obtendo:

$$\frac{\partial^2 E_{e(h)}}{\partial k_y^2} \approx 2(\eta_y \pm \gamma_y \pm \chi^2/2\delta). \quad (2.56)$$

Assim, a massa efetiva de elétrons e buracos na direção  $y$  é

$$m_y^{e(h)} = \frac{\hbar^2}{2(\eta_y \pm \gamma_y \pm \chi^2/2\delta)}. \quad (2.57)$$

Nas duas expressões para as massas em diferentes direções, os sinais  $+$  e  $-$  indicam elétrons e buracos respectivamente. Esses resultados mostram o caráter anisotrópico do fósforo negro na massa. Então essas massas podem ser usadas para obter uma aproximação

para a expressão (2.36), tal que

$$E = (u_0 \pm \delta) + \frac{\hbar^2}{2m_x^{e(h)}} k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2m_y^{e(h)}} k_y^2, \quad (2.58)$$

onde o termo  $(u_0 \pm \delta)$  é responsável por um *shift* no espectro de energia, e o sinal  $\pm$  indica elétron (e) e buraco (h), respectivamente.

## 2.4 Solução analítica de um ponto quântico circular de fósforo negro na aproximação massa efetiva

Na aproximação da massa efetiva, Eq. (2.58), vemos que as bandas são parabólicas, mas com concavidades diferente nas direções  $x$  e  $y$ . Então o Hamiltoniano pode ser escrito, levando em conta essa anisotropia, da seguinte forma

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \left( \frac{1}{m_x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{m_y} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V(x, y) \quad (2.59)$$

onde  $m_0$  é a massa do elétron livre,  $m_x$  e  $m_y$  são fatores que expressam anisotropia na massa. O potencial é zero dentro do ponto quântico circular de raio  $R$  e infinito fora dele. A função de onda deve ser zero fora do ponto quântico e o problema se resume em resolver a equação de Schrödinger com potencial igual a zero e as devidas condições de contorno. Apesar do ponto quântico ter simetria circular, a energia cinética não tem. Fazendo  $\bar{x} = (\sqrt{m_x/M})x$  e  $\bar{y} = (\sqrt{m_y/M})y$ , onde  $M = m_x + m_y$ , a equação de Schrödinger independente do tempo assume a seguinte forma

$$-\left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial \bar{x}^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \bar{y}^2} \right) = k^2 \psi, \quad (2.60)$$

onde  $k = \sqrt{2m_0 M E / \hbar^2}$ . Isso é parecido com a equação de Schrödinger nas coordenadas cartesianas. Mas nas coordenadas  $(\bar{x}, \bar{y})$  as condições de contorno obedecem a equação de uma elipse, tal que as funções de onda sejam zero em

$$\frac{\bar{x}^2}{R^2(m_x/M)} + \frac{\bar{y}^2}{R^2(m_y/M)} = 1, \quad (2.61)$$

que pode ser escrita como

$$\frac{\bar{x}^2}{R^2 \cosh^2 \xi_e} + \frac{\bar{y}^2}{R^2 \sinh^2 \xi_e} = 1, \quad (2.62)$$

onde  $\cosh^2 \xi_e = m_x/M$  e  $\sinh^2 \xi_e = m_y/M$ , tal que  $\xi_e = \arctan(\sqrt{m_y/m_x})$ . Isso pode ser visto como uma condição de contorno, tal que  $\psi(\xi_e, \eta) = 0$ , e nos diz que devemos tratar

o problema nas coordenadas  $(\xi, \eta)$ , onde  $\bar{x} = R \cosh \xi \cos \eta$  e  $\bar{y} = R \sinh \xi \sin \eta$ . Dessa maneira (veja Apêndice B)

$$\frac{1}{R^2(\cosh^2 \xi - \cos^2 \eta)} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \eta^2} \right) + k^2 \psi = 0. \quad (2.63)$$

Fazendo  $\psi(\xi, \eta) = \Phi(\eta)R(\xi)$  e usando  $\alpha + R^2 k^2/2$  como constante de separação, temos que

$$\frac{d^2 \Phi(\eta)}{d\eta^2} + (\alpha - 2\beta \cos 2\eta)\Phi(\eta) = 0, \quad (2.64)$$

$$\frac{d^2 R(\xi)}{d\xi^2} - (\alpha - 2\beta \cosh 2\xi)R(\xi) = 0, \quad (2.65)$$

onde  $\beta = k^2 R^2/4$ . Como a restrição é na coordenada  $\xi$ , a condição de contorno é dada pela restrição nos  $\beta$ 's nas soluções  $Ce_n(\beta, \xi)$  e  $Se_n(\beta, \xi)$  da equação radial Eq. (2.65). Isso implica que  $Ce_n(\alpha, \beta_n, \xi_e) = 0$  e  $Se_n(\alpha, \beta_n, \xi_e) = 0$ , para certos valores de  $\beta_n$ , tornando assim os valores de energia restritos. Dessa maneira a energia é dada por

$$E_n = \frac{2\hbar^2 \beta_n}{m_0 R^2 M}, \quad (2.66)$$

onde  $\beta_n$  é o  $n$ -ésimo zero da função de Mathieu modificada em  $\xi = \xi_e$ .

## 2.5 Métodos Numéricos: Diferenças finitas

Muitos problemas em física podem ser modelados por equações diferenciais ordinárias ou parciais, onde essas equações ainda são classificadas em lineares e não lineares. Alguns deles podem ser resolvidos analiticamente (que servem de modelos e que dão uma boa percepção do problema) por métodos encontrados na literatura. Em muitos problemas reais, que envolvem potenciais bastante complicados por exemplo, a equação a ser resolvida não possui uma solução analítica, então recorre-se aos métodos numéricos.

Como um método numérico alternativo, estamos interessados no método de diferenças finitas, que consiste em impor um *grid* (o espaço será discretizado) no qual a equação diferencial será resolvida, ou seja, passa-se a tratar uma equação diferencial contínua de forma discreta. A derivada de uma função contínua é definida como

$$\frac{df}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}. \quad (2.67)$$

Para tratar a equação diferencial em termos de diferenças finitas, tomamos um ponto arbitrário do *grid*  $(x_i, y_j)$ , de forma que temos aproximadamente

$$\frac{\partial f}{\partial x} \approx \frac{f_{i+1,j} - f_{i-1,j}}{\Delta_x} \quad \therefore \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \approx \frac{f_{i+1,j} - 2f_{i,j} + f_{i-1,j}}{2\Delta_x^2}, \quad (2.68)$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} \approx \frac{f_{i,j+1} - f_{i,j-1}}{\Delta_y} \quad \therefore \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \approx \frac{f_{i,j+1} - 2f_{i,j} + f_{i,j-1}}{2\Delta_y^2}, \quad (2.69)$$

onde  $\Delta_x = x_{i+1} - x_i$ ,  $\Delta_y = y_{j+1} - y_j$  e  $f(x_i, y_j) = f_{i,j}$ . Vamos aplicar esse método em uma equação do tipo

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left( \frac{1}{m_x} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{1}{m_y} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right) + V\psi = E\psi, \quad (2.70)$$

onde  $m_{x(y)}$  é dado por um fator constante que depende da direção multiplicando a massa do elétron. Em termos de diferenças finitas a Eq. (2.70) se torna

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left[ \frac{1}{m_x} \left( \frac{\psi_{i+1,j} - 2\psi_{i,j} + \psi_{i-1,j}}{2\Delta_x^2} \right) + \frac{1}{m_y} \left( \frac{\psi_{i,j+1} - 2\psi_{i,j} + \psi_{i,j-1}}{2\Delta_y^2} \right) \right] + V\psi_{i,j} = E\psi_{i,j},$$

e a equação de autovalor pode ser escrita

$$A\psi_{i,j} + B\psi_{i+1,j} + B\psi_{i-1,j} + C\psi_{i,j+1} + C\psi_{i,j-1} = E\psi_{i,j}, \quad (2.71)$$

onde

$$A = \frac{1}{m_0 m_x \Delta_x^2} + \frac{1}{m_0 m_y \Delta_y^2} + V, \quad B = -\frac{1}{2m_0 m_x \Delta_x}, \quad C = -\frac{1}{2m_0 m_y \Delta_y}. \quad (2.72)$$

Então na forma matricial a Eq. (2.71) se torna

$$H = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & \dots \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & \dots \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots \end{bmatrix}, \quad (2.73)$$

com  $\alpha$  e  $\beta$  dados por

$$\alpha = \begin{bmatrix} A & B & 0 & 0 & \dots \\ B & A & B & 0 & \dots \\ 0 & B & A & B & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots \end{bmatrix}, \quad \beta = \begin{bmatrix} C & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & C & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & C & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots \end{bmatrix}, \quad (2.74)$$

onde a matriz  $H$  é uma matriz pentadiagonal. A equação de autovalor na forma matricial

$H\psi = E\psi$  é

$$\begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & \dots \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & \dots \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \chi_{i1} \\ \chi_{i2} \\ \chi_{i3} \\ \vdots \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \chi_{i1} \\ \chi_{i2} \\ \chi_{i3} \\ \vdots \end{bmatrix}, \quad (2.75)$$

onde

$$\chi_{i1} = \begin{bmatrix} \psi_{11} \\ \psi_{21} \\ \psi_{31} \\ \vdots \end{bmatrix}, \quad \chi_{i2} = \begin{bmatrix} \psi_{12} \\ \psi_{22} \\ \psi_{32} \\ \vdots \end{bmatrix}, \dots, \chi_{in} = \begin{bmatrix} \psi_{1n} \\ \psi_{2n} \\ \psi_{3n} \\ \vdots \end{bmatrix}, \dots \quad (2.76)$$

Então o problema agora se resume a encontrar os autovalores e autovetores da Eq. (2.75), tal que  $H$  é uma matriz pentadiagonal. Existem muitas rotinas que calculam autovalores e autovetores de matrizes de todos os tipos e de várias ordens. O pacote mais conhecido é o LAPACK (Linear Algebra PACKage), porém, nossos resultados são obtidos pelo Matlab/Octave, através do comando “eigs”, que implementa a diagonalização do pacote ARPACK. Neste trabalho utilizamos o método de diferenças finitas para calcular o nosso sistema sujeito a campo magnético, que se dá através de um fator de fase na função de onda, onde essa fase depende do potencial vetor, que não discutiremos aqui, para mais detalhes veja [92].

## 3 RESULTADOS

Neste capítulo mostraremos os resultados para os dois sistemas de interesse deste trabalho, um elétron confinado em um ponto quântico e em um anel quântico de fósforo negro. Para o ponto quântico, os resultados analítico (desenvolvido na Seção 2.4) e numérico (diferenças finitas) serão comparados, com o objetivo de mostrar a concordância entre os dois métodos. Para o anel quântico, estudaremos o comportamento de um elétron sujeito a campos externos através do método numérico de diferenças finitas. Um campo elétrico será aplicado no plano nas duas direções, de forma a mostrar a influência da anisotropia no espectro de energia. Estudaremos também o efeito de um campo magnético aplicado perpendicular ao plano do anel e verificaremos a influência desse campo nos níveis de energia, conhecido como efeito Aharonov-Bohm, que está relacionado a troca de momento angular.

### 3.1 Ponto quântico de fósforo negro

Vamos primeiramente estudar o comportamento de um elétron confinado em um ponto quântico circular. Para esse fim, desenvolvemos um modelo analítico, através da aproximação da massa efetiva, para obter os níveis de energia de um elétron nesse sistema com as devidas condições de contorno. Na Seção 2.4, resolvemos a equação de Schrödinger para uma condição de contorno elíptica (devido à anisotropia da massa efetiva), obtendo como solução as funções de Mathieu, tal que a energia do sistema é dada pela Eq. (2.66). A princípio, a condição de contorno não restringe as soluções desse sistema, de forma que  $Ce_n(\xi, \beta)$  e  $Se_n(\xi, \beta)$  ainda são soluções. É importante então saber quais são as soluções de interesse. Uma maneira de verificar isso é através da comparação do método numérico (diferenças finitas) com o modelo analítico. No método numérico obtemos as energias através da diagonalização do Hamiltoniano, então podemos comparar essas energias às energias obtidas analiticamente dadas por Eq. (2.66) e encontrar os  $\beta$ 's para cada energia. Esses valores dos  $\beta$ 's coincidem com os primeiros valores do  $\beta$ 's que fazem  $Ce_n(\beta, \xi_e)$  e  $Se_n(\beta, \xi_e)$  serem iguais a zero. Mostra-se então que no modelo analítico, alguns zeros são

referentes as funções  $Ce_n$ , enquanto outros são referentes as funções  $Se_n$ . Os resultados são mostrados na Fig. 15, onde os resultados analítico e numérico são dados respectivamente pelas linhas e símbolos. O comportamento desses estados em função do raio do ponto quântico é do tipo  $1/R^2$ , encontrados também em semicondutores isotrópicos. Há uma boa concordância dos resultados analítico e numérico, que é devido ao fato de que em ambos os modelos foi usado a aproximação da massa efetiva.

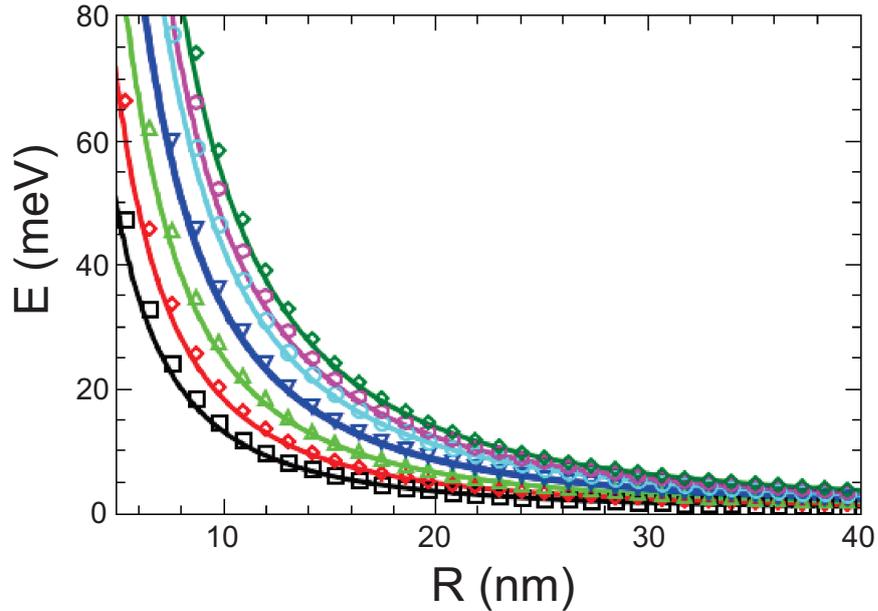


Figura 15: Energia dos sete primeiros autoestados de um ponto quântico de fósforo negro em função do raio do ponto. Os símbolos (linhas) representam as soluções numéricas (analíticas) para o problema.

### 3.2 Anel quântico de fósforo negro

A característica anisotrópica do fósforo negro tem um efeito muito interessante em um anel quântico circular, onde sua geometria esta ilustrada na Fig. 16. Como vimos anteriormente, na aproximação da massa efetiva as massas dependem da direção, o que torna a estrutura de bandas para uma dada energia em função dos  $k$ 's uma elipse. Esse fato tem uma consequência direta na distribuição da função de onda do elétron sobre o anel. Sua função de onda fica confinada na direção na qual a massa efetiva é maior, que é a direção  $y$  (veja Fig. 17), pois o elétron tende a estar na região de menor energia. A Fig. 17 mostra esse comportamento anisotrópico, onde os estados são duplamente degenerados, como pode ser visto na Fig. 18, onde a dependência dos níveis energia é inversamente proporcional ao quadrado da largura do anel. Na Fig. 18 os níveis de energia foram

calculados mantendo fixo o valor médio da largura do anel  $\bar{R} = (R_e + R_i)/2$ . É interessante notar que mesmo que o potencial de confinamento tenha simetria circular, o estado fundamental é duplamente degenerado, que difere bastante de um sistema isotrópico no qual o estado fundamental com momento angular  $l = 0$  não apresenta degenerescência. Essa degenerescência pode ser entendida se levarmos em conta que a anisotropia confina o elétron em duas regiões do sistema, causando um confinamento similar ao de um sistema de dois poços quânticos acoplados na direção  $y$ , permitindo funções de ondas simétrica e anti-simétrica.

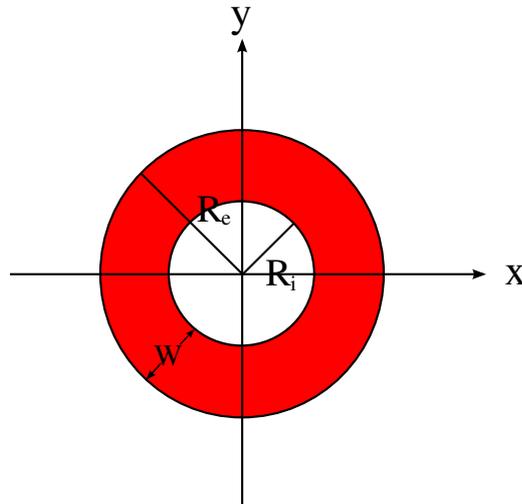


Figura 16: Representação da geometria do anel, com espessura  $W=R_e - R_i$ , onde  $R_e$  ( $R_i$ ) é o raio externo (interno) do anel.

Devido à essa anisotropia, é interessante ver o comportamento desses estados quando o sistema está sujeito a campos externos. Veremos nas próximas seções os efeitos de um campo elétrico no plano do anel nas direções  $x$  e  $y$  e um campo magnético perpendicular ao plano de um anel quântico de fósforo negro.

### 3.2.1 Anel quântico sujeito a um campo elétrico no plano

Estamos interessados em explorar a anisotropia desse sistema aplicando campo elétrico nas duas direções, e verificar como os níveis de energia variam com esse campo. As Figs. 19(a) e 19(b) mostram os espectros de energia como função do campo elétrico nas direções  $x$  e  $y$  respectivamente, para a espessura do anel dada por  $W=10$  nm, onde as figuras internas nas Figs. 19(a) e 19(b) mostram as direções do campo no plano do anel em ambos os casos. Na Fig. 19(a) o campo é aplicado na direção  $x$ , de forma que o sistema se comporta como dois pontos quânticos no estado  $s$  para o estado fundamental e também

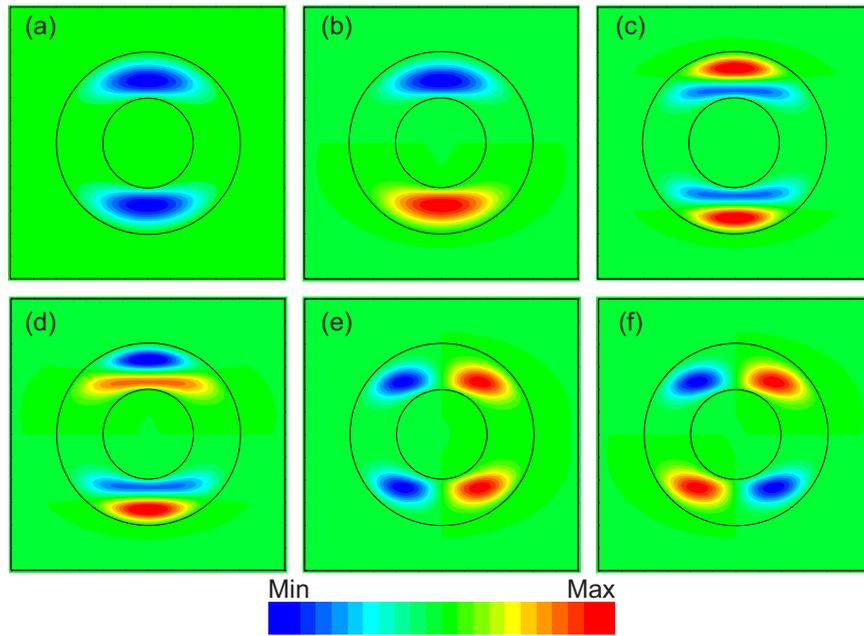


Figura 17: Funções de onda para os primeiros seis estados em um anel quântico de fósforo negro, com a largura do anel  $W=10$  nm e o raio médio  $\bar{R}=15$  nm.

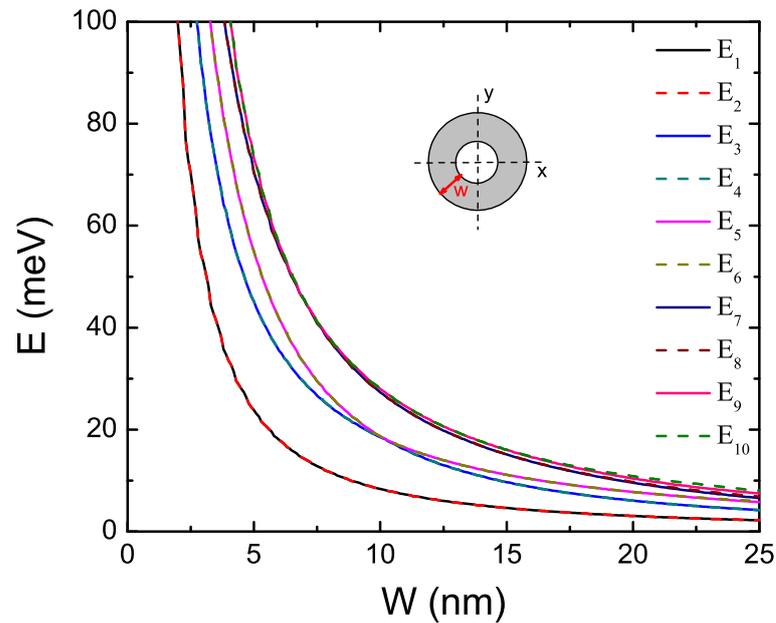


Figura 18: Energia dos dez primeiros autoestados de um anel quântico em função de sua largura  $W$ , de modo que a média do raio permanece fixa com o valor de 20 nm.

para o primeiro estado excitado, surgindo assim um efeito quadrático da energia com o campo.

Na direção de confinamento esse sistema pode ser pensado como dois poços quânticos acoplados. Na Fig. 19(b) a dependência linear da energia com o campo elétrico vem do fato de que os estados se comportam como orbitais do tipo  $p$  e  $d$ , devido aos picos na

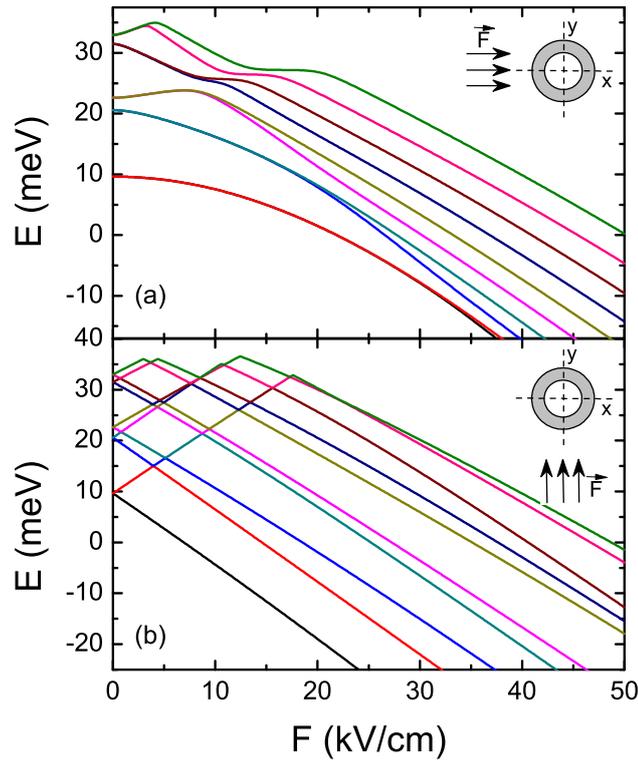


Figura 19: Energia em função do campo elétrico de um anel quântico de fósforo negro com largura  $W = 10\text{nm}$ , com raio interno (externo)  $R_i = 10\text{ nm}$  ( $R_e = 20\text{ nm}$ ), (a) aplicado na direção  $x$  e (b) aplicado na direção  $y$ .

função de onda, que em analogia ao efeito Stark linear do átomo de hidrogênio, possuem uma certa polarização intrínseca (a função de onda do elétron não está uniformemente distribuída em torno do “núcleo”) e quando sujeito a um campo elétrico externo a energia tem dependência linear com o campo [72]. Os estados excitados possuem *crossing*, isso quer dizer que ao longo dessas linhas retas (perceba que nessas linhas as cores mudam, que significam estados diferentes) as características desses estados se mantêm, como por exemplo o número de picos de suas respectivas funções de onda. Uma maneira de caracterizar estados *crossing* é calcular a superposição desses estados ao longo de uma dessas curvas e analisar se ela é zero. Todas as retas da Fig. 19(b) possuem a mesma inclinação, que pode ser estimada por  $-eF(R_e - R_i)/2$ , onde  $R_{e(i)}$  é o raio externo (interno) do anel. Este é o potencial no centro de um dos braços do anel, o que indica que o campo elétrico empurra o elétron completamente para um dos lados do anel.

O valor esperado da posição do elétron como função do campo elétrico é mostrado na Fig. 20 para a configuração da Fig. 17(a). A linha tracejada na Fig. 20 é referente ao valor esperado da posição para um sistema isotrópico (na qual as massas são iguais em ambas as direções), o qual diminui suavemente e tende para um mesmo valor para ambas as direções, pois nesse caso a função de onda está distribuída uniformemente em

torno do anel, de forma que não importa se o campo é aplicado na direção  $x$  ou  $y$ . Isso claramente contrasta com o caso anisotrópico (linha cheia). Para um campo aplicado na direção  $x$ , Fig. 20(a), o valor médio da posição  $\langle x \rangle$  diminui linearmente com o campo. Esse decaimento é suave, pois há uma diferença energética entre as duas direções devido à diferença das massa nas duas direções, fazendo com que a mudança em  $\langle x \rangle$  seja gradativa com a variação no campo. Em  $x < 0$  a energia se torna cada vez menor à medida que esse campo aumenta quando comparada com a energia que o elétron tinha antes de aplicar o campo. Quando o campo é aplicado na direção  $y$  o valor esperado  $\langle y \rangle$  muda de forma abrupta para  $\langle y \rangle \approx (R_e - R_i)/2$ , em um valor muito pequeno do campo. Na Fig. 20(b) há uma figura ampliada de uma região onde ocorre essa mudança. Essa mudança abrupta também é uma característica da anisotropia, pois como o campo está na mesma direção de confinamento, não há o direcionamento do elétron para uma região de massa efetiva diferente.

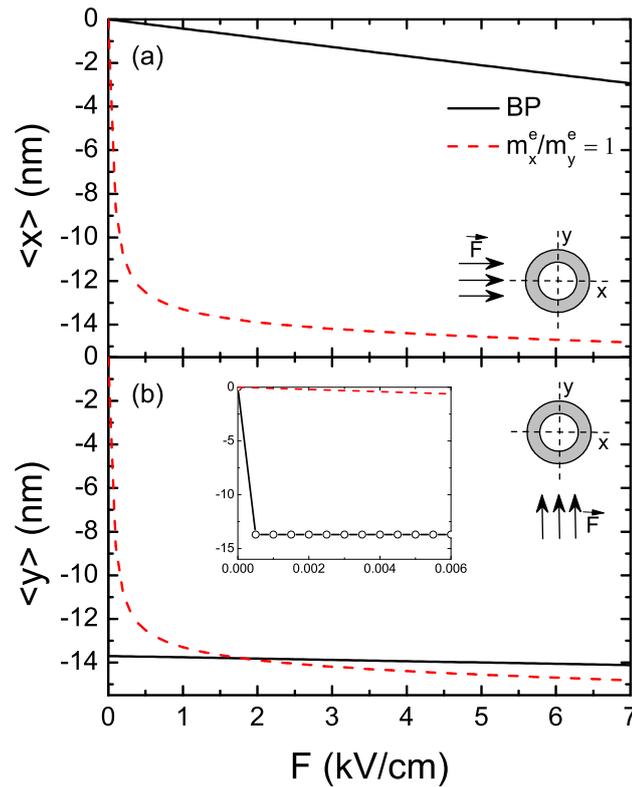


Figura 20: Valor médio da função de onda do estado fundamental em função do campo elétrico, onde as linhas cheias em (a) e (b) são referentes a um campo aplicado nas direções  $x$  e  $y$ , respectivamente, para um anel quântico de fósforo negro. A linha tracejada é referente a um sistema isotrópico, no qual a função de onda esteja distribuída uniformemente em torno do anel. Ambos os anéis, possuem largura  $W = 10$  nm, com raio interno (externo)  $R_i = 10$  nm ( $R_e = 20$  nm).

A Fig. 21(a) mostra a quebra de degenerescência para o estado fundamental quando

o campo elétrico é aplicado na direção  $x$  (veja Fig. 19), onde a linha tracejada (laranja) nos dá uma estimativa a partir de que valor de campo a degenerescência é quebrada. As funções de onda nas Figs. 21(b) 21(c) são referente as energias nos pontos (I) e (II), que são similares aos estados de um ponto quântico.

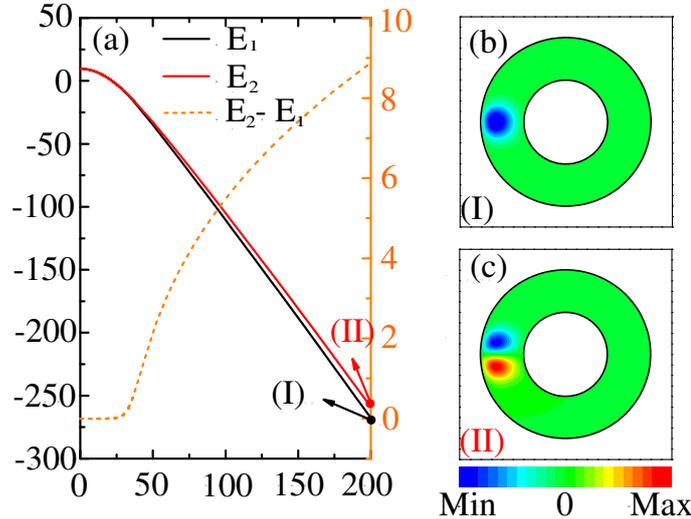


Figura 21: (a) Mostra a dependência quadrática do estado fundamental e sua quebra de degenerescência (linhas vermelha e preta), e a diferença entre esses níveis (linha laranja). (b) Função de onda no ponto (I). (c) Função de onda no ponto (II).

### 3.2.2 Anel quântico sujeito a um campo magnético perpendicular ao plano

Nessa seção estamos interessados em estudar o efeito de um campo magnético perpendicular ao plano do anel. A anisotropia desse sistema, como mencionado anteriormente, leva a um confinamento na região onde a massa efetiva é maior, fazendo com que a função de onda não esteja distribuída de maneira uniforme sobre a estrutura do anel. Esse resultado tem como consequência a não dependência oscilatória da energia com o campo magnético, que pode ser vista na Fig. 22(b), mostrando que o momento angular não é um bom número quântico para esse sistema (o Hamiltoniano não comuta com o momento angular), pois a função de onda não tem simetria azimutal. Em um sistema com simetria azimutal, a função de onda é distribuída uniformemente sobre o anel de modo que a energia oscila periodicamente com o campo magnético devido ao efeito Aharonov-Bohm, veja a Fig. 22(a). Nos interessa recuperar esse comportamento no caso de um anel quântico de fósforo negro. Então, uma maneira de contornar essa situação é aplicar um potencial de confinamento elíptico, para balancear o efeito da anisotropia de massa, que acarreta

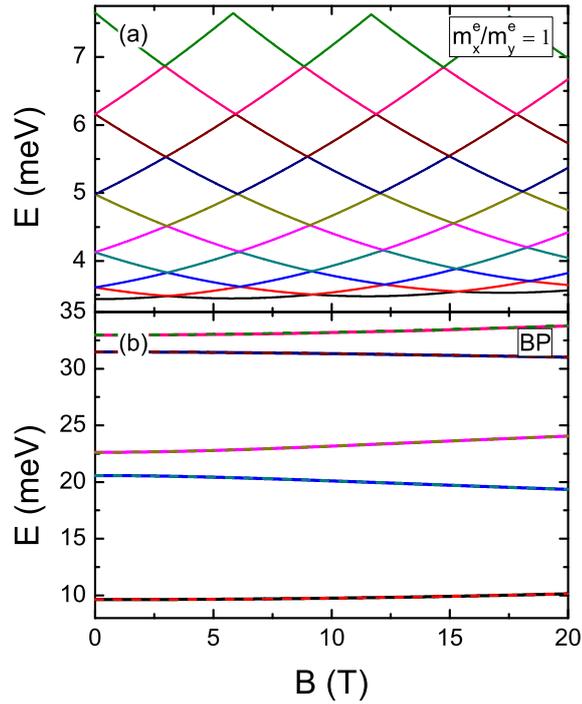


Figura 22: Energia em função do campo magnético (a) para um anel quântico isotrópico, na qual a massas efetivas não dependem das direções, (b) para um anel quântico de fósforo negro, onde as massas efetivas dependem das direções (BP é a sigla para fósforo negro em inglês).

uma forma elíptica para a dispersão da energia cinética. Então sujeitamos o elétron a um potencial elíptico com excentricidade  $\epsilon = 0.9$ , tal que o eixo menor dessa elipse coincida com a direção de confinamento, onde esse confinamento está ilustrado na Fig. 23. Nesse potencial, a função de onda do estado fundamental (usamos esse estado para ilustrar o efeito desse potencial) passa a ficar mais distribuída em torno do anel, e isso se torna melhor à medida que aumentamos a largura do anel  $W$ , como pode ser visto na Fig. 24, para três diferentes largura do anel.

O próximo passo então é aplicar um campo magnético nesse sistema, e ver como a energia varia com o campo e também como a largura do anel (mantendo a média fixa) influencia nesses níveis de energia. A Fig. 24(a) mostra que mesmo com um potencial elíptico, com  $W=10$  nm, ainda há estados que não dependem do campo magnético, de forma que ainda há dupla degenerescência, que diz respeito aos estados serem simétricos e anti-simétricos. Na Fig. 24(b) surgem níveis de energia que variam com o campo de forma oscilatória, pois as funções de onda passam a ficar mais distribuída sobre o anel, devido ao fato do aumento na largura do anel influenciar nos níveis de energia. Devido à anisotropia (mesmo com o potencial elíptico e com a largura do anel grande o suficiente, a função de onda do elétron não está uniformemente distribuída, apresentando ainda dois picos)

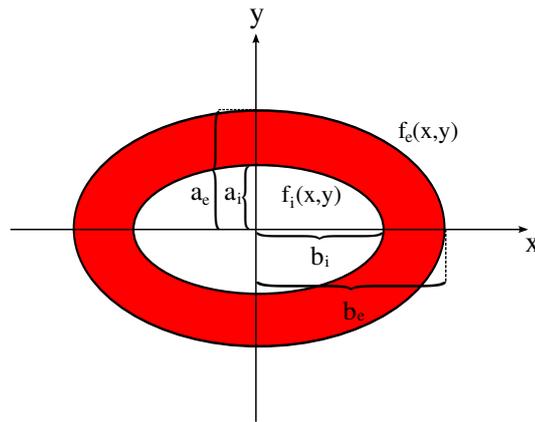


Figura 23: Esquema de um confinamento elíptico, onde o potencial é  $V = 0$  na região em vermelho, que deve satisfazer a seguinte condição  $R_i \leq f(x, y) = x^2 + (y/\sqrt{1 - e^2})^2 \leq R_e$  e  $V = \infty$  em todo o resto.  $a_i$  ( $a_e$ ) e  $b_i$  ( $b_e$ ) são relacionados aos eixos menor interno (menor externo) e maior interno (maior externo), respectivamente.

os níveis de energia sob a influência de um campo magnético apresentam sub-bandas de dois estados oscilando por efeito Aharonov-Bohm, de forma que há *crossing* entre os estados da mesma sub-banda e *anti-crossing* entre estados de diferentes sub-bandas. Na Fig. 24(c) o estado fundamental e o primeiro excitado por exemplo, são deslocados com a variação do campo (o fundo dessa sub-banda não tem a mesma energia, que deve ter a mesma energia para um anel unidimensional), pois o comprimento magnético, relacionado à região na qual uma partícula deve estar confinada para um determinado campo magnético, é inversamente proporcional ao campo aplicado, então quando aumentamos o campo o comprimento magnético diminui, confinando o elétron em uma região menor. Relembrando de mecânica quântica básica, quando um poço de potencial tem sua largura diminuída os níveis de energia são deslocados para valores mais altos.

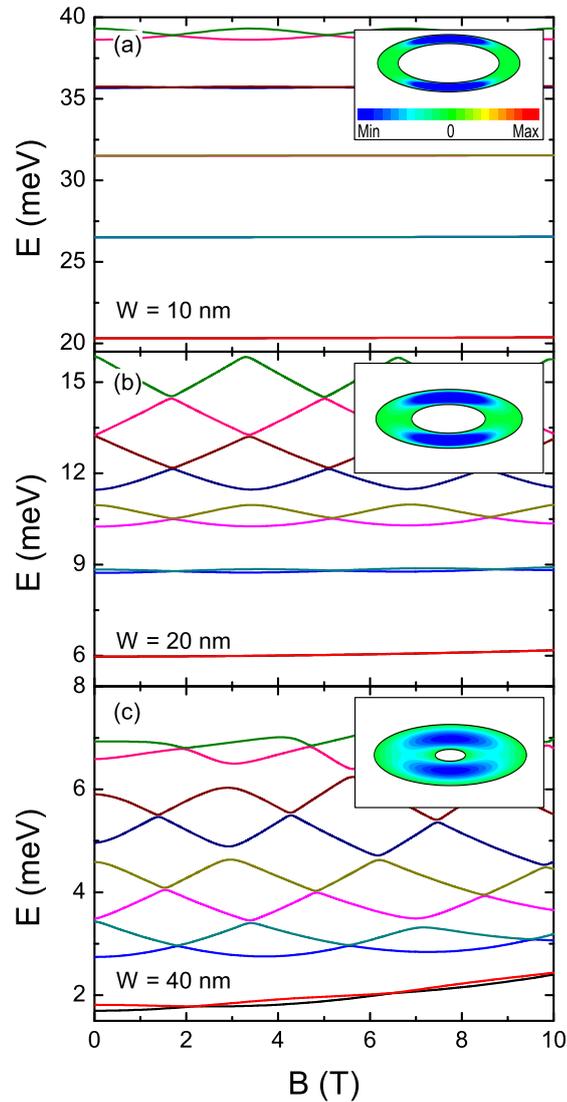


Figura 24: Energia em função do campo magnético em um anel quântico de fósforo negro. (a) A função de onda do estado fundamental é bem localizada, de modo que os estados mais baixos não dependem do campo. (b) A função de onda se distribui melhor em comparação com a do item (a), e o estado fundamental continua a não depender do campo. (c) A função de onda se distribui melhor que os casos anteriores, e já podemos ver a dependência do estado fundamental com o campo. A largura média foi mantida fixa, com valor  $\bar{R}=30$ nm.

## 4 CONCLUSÃO E PERSPECTIVA

Apresentamos um modelo de massa efetiva para uma monocamada de fósforo negro para descrever sistemas de baixa dimensionalidade como pontos e anéis quânticos em monocamadas desse material. Derivamos um modelo analítico a partir da aproximação de massa efetiva para um ponto quântico, e comparamos com os resultados numéricos através de diferenças finitas. Vimos que os dois modelos apresentam boa concordância. Nesse mesmo modelo de massa efetiva, descrevemos um anel quântico sujeito a campos elétricos e magnéticos, e verificamos que a anisotropia tem influência crucial na maneira como o sistema responde a esses campos externos. Obtemos os dois tipos de efeito Stark (quadrático e linear) no anel quântico apenas mudando a direção do campo elétrico, que pode ser usado por exemplo, como um teste para a orientação cristalográfica de uma dada amostra. Vimos que mesmo que o potencial tenha simetria circular, a anisotropia impede que os níveis de energia dependam do campo magnético de forma oscilatória, não apresentando oscilações de Aharonov-Bohm, que é um fenômeno típico de anéis. Mostramos que é possível recuperar essas oscilações através de um confinamento elíptico para o elétron.

Em um futuro próximo, a perspectiva é de estudar excitons (pares ligados elétron-buraco) em sistemas de baixa dimensionalidades sob a influência de campos externos, além de expandir também as técnicas desenvolvidas aqui para o estudo de outros materiais bidimensionais.

## Apêndice A – Os outros termos do Hamiltoniano no modelo tight-binding para o fósforo negro

No capítulo 2 nos propomos a achar as bandas de energia usando o modelo *tight-binding* para o fósforo negro. Mas, fizemos isso levando em conta apenas elétrons sendo destruído no sítio A e criado nos sítios B, C e D, o que nos deu apenas a primeira linha do Hamiltoniano. Para obter as outras linhas, devemos tomar um outro sítio no qual o elétron é destruído e criado nos demais. Então para um elétron destruído no sítio B, temos

$$H' = \sum_k \sum_i t_i \left( e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}_i^a} a_k^\dagger b_k + e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}_i^c} c_k^\dagger b_k + e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}_i^d} d_k^\dagger b_k \right). \quad (\text{A.1})$$

As posições dos sítios A,C e D em relação ao sítio B é dado por

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\delta}_1^a &= -d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} + d_1 \cos(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{y}}, \\ \boldsymbol{\delta}_2^a &= d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} + d_1 \cos(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{y}}, \\ \boldsymbol{\delta}_3^a &= -d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} - (2d_2 \cos(\beta) + d_1 \cos(\alpha_1/2)) \hat{\mathbf{y}}, \\ \boldsymbol{\delta}_4^a &= d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} - (2d_2 \cos(\beta) + d_1 \cos(\alpha_1/2)) \hat{\mathbf{y}}, \\ \boldsymbol{\delta}_1^d &= -d_2 \cos(\beta) \hat{\mathbf{y}}, \\ \boldsymbol{\delta}_2^d &= (2d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos(\beta)) \hat{\mathbf{y}}, \\ \boldsymbol{\delta}_1^c &= -d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} + (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos(\beta)) \hat{\mathbf{y}}, \\ \boldsymbol{\delta}_2^c &= d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} + (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos(\beta)) \hat{\mathbf{y}}, \\ \boldsymbol{\delta}_3^c &= -d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} - (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos(\beta)) \hat{\mathbf{y}}, \\ \boldsymbol{\delta}_4^c &= d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} - (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos(\beta)) \hat{\mathbf{y}}. \end{aligned}$$

Como descrito anteriormente, o índice superior nas posições indica para qual sítio o elétron destruído em B é criado, o índice inferior é a posição desse sítio em relação ao sítio B. As posições  $\delta_1^a$  e  $\delta_2^a$  são as posições alcançadas através de  $t_1$ ,  $\delta_3^a$  e  $\delta_4^a$  são as posições alcançadas através de  $t_3$ . As posições  $\delta_1^d$  e  $\delta_2^d$  são alcançadas através de  $t_2$  e  $t_5$  respectivamente. As posições  $\delta_1^c$ ,  $\delta_2^c$ ,  $\delta_3^c$  e  $\delta_4^c$  são alcançadas por  $t_4$ . Então, obtemos

$$\sum_i t_i e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^a} = [2t_1 e^{ik_y d_1 \cos(\alpha_1/2)} + 2t_3 e^{-ik_y(d_1 \cos(\alpha_1/2) + 2d_2 \cos\beta)}] \cos(d_1 k_x \sin(\alpha_1/2)), \quad (\text{A.2})$$

que nada mais é do que o complexo conjugado do termo  $\Pi_{AB}$ . E iremos nos referir a esse termo como  $\Pi_{AB}^*$ . Este termo é relacionado aos sítios B e D

$$\sum_i t_i e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^c} = t_2 e^{-ik_y d_2 \cos\beta} + t_5 e^{ik_y(2d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos\beta)}, \quad (\text{A.3})$$

que pode ser identificado como o complexo conjugado de  $\Pi_{AC}$ . Esse termo será referido como  $\Pi_{AC}^*$ . O próximo termo é real, então será identifica como  $\Pi_{AD}$

$$\sum_i t_i e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^d} = 4t_4 \cos(k_x d_1 \sin(\alpha_1/2)) \cos(k_y(d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos\beta)). \quad (\text{A.4})$$

Para um elétron destruído em D e criado nos outros sítios o Hamiltoniano é dado por

$$H' = \sum_k \sum_i t_i \left( e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^a} a_k^\dagger d_k + e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^c} b_k^\dagger d_k + e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^d} c_k^\dagger d_k \right). \quad (\text{A.5})$$

As posições relativa são

$$\begin{aligned} \delta_1^a &= -d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} + (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos(\beta)) \hat{\mathbf{y}}, \\ \delta_2^a &= d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} + (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos(\beta)) \hat{\mathbf{y}}, \\ \delta_3^a &= -d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} - (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos(\beta)) \hat{\mathbf{y}}, \\ \delta_4^a &= d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} - (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos(\beta)) \hat{\mathbf{y}}, \\ \delta_1^b &= d_2 \cos(\beta) \hat{\mathbf{y}}, \\ \delta_2^d &= -(2d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos(\beta)) \hat{\mathbf{y}}, \\ \delta_1^c &= -d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} - d_1 \cos(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{y}}, \\ \delta_2^c &= d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} - d_1 \cos(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{y}}, \\ \delta_3^c &= -d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} + (d_1 \cos(\alpha_1/2) + 2d_2 \cos(\beta)) \hat{\mathbf{y}}, \\ \delta_4^c &= d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} + (d_1 \cos(\alpha_1/2) + 2d_2 \cos(\beta)) \hat{\mathbf{y}}. \end{aligned}$$

As posições  $\delta_{n's}^a$  (onde  $n = 1,2,3,4$ ) são as posições alcançadas através de  $t_4$ . As

posições  $\delta_1^b$  e  $\delta_2^b$  são alcançadas através de  $t_2$  e  $t_5$  respectivamente. As posições  $\delta_1^c$  e  $\delta_2^c$  são alcançadas por  $t_1$ ,  $\delta_3^c$  e  $\delta_4^c$  são alcançadas por  $t_3$ . Então, obtemos

$$\sum_i t_i e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^a} = 4t_4 \cos(k_x d_1 \sin(\alpha_1/2)) \cos(k_y (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos \beta)), \quad (\text{A.6})$$

que é termo  $\Pi_{AD}$ . Este termo é relacionado aos sítios D e B

$$\sum_i t_i e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^b} = t_2 e^{ik_y d_2 \cos \beta} + t_5 e^{-ik_y (2d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos \beta)}, \quad (\text{A.7})$$

que pode ser identificado como o próprio  $\Pi_{AC}$ . O próximo termo é o próprio  $\Pi_{AB}$ :

$$\sum_i t_i e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^c} = [2t_1 e^{-ik_y d_1 \cos(\alpha_1/2)} + 2t_3 e^{ik_y (d_1 \cos(\alpha_1/2) + 2d_2 \cos \beta)}] \cos(d_1 k_x \sin(\alpha_1/2)). \quad (\text{A.8})$$

A última linha vem de considerarmos elétrons destruído em C, então

$$H' = \sum_k \sum_i t_i \left( e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^a} a_k^\dagger c_k + e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^c} b_k^\dagger c_k + e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^d} d_k^\dagger c_k \right). \quad (\text{A.9})$$

As posições relativas são dadas por

$$\begin{aligned} \delta_1^a &= -d_2 \cos(\beta) \hat{\mathbf{y}}, \\ \delta_2^a &= (2d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos(\beta)) \hat{\mathbf{y}}, \\ \delta_1^b &= -d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} - (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos(\beta)) \hat{\mathbf{y}}, \\ \delta_2^b &= d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} - (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos(\beta)) \hat{\mathbf{y}}, \\ \delta_3^b &= -d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} + (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos(\beta)) \hat{\mathbf{y}}, \\ \delta_4^b &= d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} + (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos(\beta)) \hat{\mathbf{y}}, \\ \delta_1^d &= -d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} + d_1 \cos(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{y}}, \\ \delta_2^d &= d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} + d_1 \cos(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{y}}, \\ \delta_3^d &= -d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} - (2d_2 \cos(\beta) + d_1 \cos(\alpha_1/2)) \hat{\mathbf{y}}, \\ \delta_4^d &= d_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{\mathbf{x}} - (2d_2 \cos(\beta) + d_1 \cos(\alpha_1/2)) \hat{\mathbf{y}}. \end{aligned}$$

As posições  $\delta_1^a$  e  $\delta_2^a$  são as posições alcançadas através de  $t_2$  e  $t_5$  respectivamente. As posições  $\delta_{n's}^b$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) são alcançadas através de  $t_4$ . As posições  $\delta_1^d$  e  $\delta_2^d$  são alcançadas por  $t_1$ ,  $\delta_3^d$  e  $\delta_4^d$  são alcançadas por  $t_3$ . Então, obtemos

$$\sum_i t_i e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^d} = t_2 e^{-ik_y d_2 \cos \beta} + t_5 e^{ik_y (2d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos \beta)}, \quad (\text{A.10})$$

que é o complexo conjugado do termo  $\Pi_{AC}$ . Este termo,

$$\sum_i t_i e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}_i^b} = 4t_4 \cos(k_x d_1 \sin(\alpha_1/2)) \cos(k_y (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos \beta)), \quad (\text{A.11})$$

é dado por  $\Pi_{AD}$ . O próximo termo é o complexo conjugado  $\Pi_{AB}$

$$\sum_i t_i e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}_i^d} = [2t_1 e^{ik_y d_1 \cos(\alpha_1/2)} + 2t_3 e^{-ik_y (d_1 \cos(\alpha_1/2) + 2d_2 \cos \beta)}] \cos(d_1 k_x \sin(\alpha_1/2)). \quad (\text{A.12})$$

## Apêndice B – Equação de Mathieu

Quando resolvemos EDP's, como equação de Laplace, Poisson, Helmholtz ou a equação da onda, podemos nos deparar com problemas nos quais utilizar o sistema de coordenadas cartesianas não é adequado ou a forma mais simples de se resolver tais problemas. Então há a necessidade de explorar a simetria do problema e mudar para um sistemas de coordenadas que se adeque ao problema em questão. Por exemplo, o átomo de hidrogênio tem simetria esférica, e esse problema se torna mais simples nessas coordenadas, que resulta em soluções já conhecidas na literatura, na qual a parte radial está em termos dos polinômios de Laguerre e a parte angular em termos dos polinômios de Legendre e harmônicos esféricos. Uma partícula confinada em um disco poderia ser resolvida usando coordenadas cilíndricas, resultando em soluções que são funções de Bessel. Na seção seguinte apresentaremos a equação de Mathieu, que surge ao resolvermos a equação de Laplace em coordenadas elípticas.

Em 1868 o matemático frances Émile Léonard Mathieu resolveu o problema de uma membrana elíptica vibrando, e as funções que surgiram foram batizada com o seu nome. Essas funções são de grande importância em física, suas aplicações vão desde mecânica quântica até relatividade geral.

### B.1 Coordenadas Elípticas

Podemos expressar as coordenadas elípticas em termos das coordenadas cartesianas através das seguintes relações:

$$x = R \cosh \xi \cos \eta, \quad y = R \sinh \xi \sin \eta, \quad z = z, \quad (\text{B.1})$$

$$0 \leq \xi \leq \infty, \quad 0 \leq \eta \leq 2\pi \quad (\text{B.2})$$

onde  $R$  indica a localização do foco das coordenadas elípticas. Para um dado valor de  $z$  as curvas constantes  $\xi$ 's são elipses confocais e as curvas constantes  $\eta$ 's são quartos de hipérbol (é metade de um ramo de hipérbole). Dada a expressão:

$$\frac{x^2}{R^2 \cosh^2 \xi} + \frac{y^2}{R^2 \sinh^2 \eta} = 1, \quad (\text{B.3})$$

ela representa uma família de elipses confocais, com eixo maior e menor respectivamente dados por :

$$a = R \cosh \xi, \quad b = R \sinh u\xi. \quad (\text{B.4})$$

A razão entre os eixos de uma elipse é dado por:

$$\frac{b}{a} = \tanh \xi = \sqrt{1 - \frac{1}{\cosh^2 \xi}} \equiv \sqrt{1 - e^2}, \quad (\text{B.5})$$

onde  $e$  é a excentricidade da elipse, tal que  $0 \leq e \leq 1$ . É interessante analisar alguns casos, quando  $\xi \rightarrow \infty$ ,  $e \rightarrow 0$  a razão entre os eixos é igual a 1, ou seja, nesse limite a elipse tende a um círculo. Quando  $\xi \rightarrow 0$ ,  $e \rightarrow 1$  a razão entre os eixos é igual a 0, e a elipse se torna um segmento de reta entre os focos. Dada a expressão:

$$\frac{x^2}{R^2 \cos^2 \eta} - \frac{y^2}{R^2 \sin^2 \eta} = 1, \quad (\text{B.6})$$

ela nos diz que há uma família de hipérbol confocais.

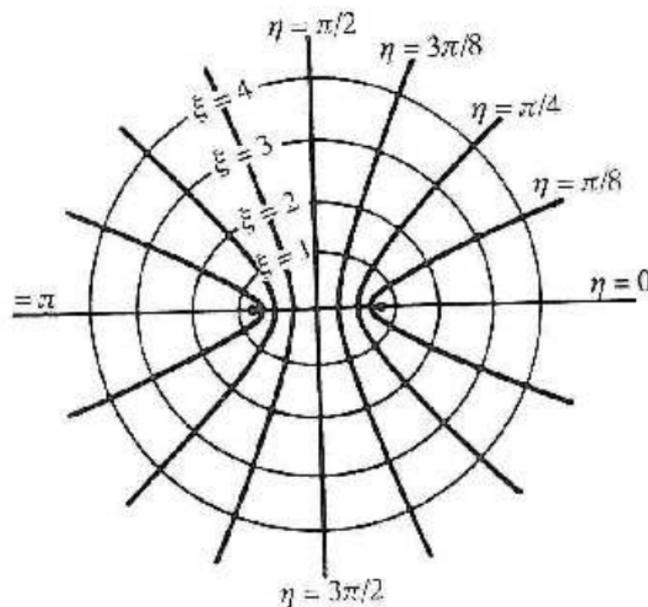


Figura 25: Coordenadas elípticas.

Estamos interessados em saber como as derivadas em relação as coordenadas  $x$  e  $y$  são dadas em termos das coordenadas  $\xi$  e  $\eta$ , então podemos escrever

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial \eta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \eta}, \quad (\text{B.7})$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial \xi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial \eta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \eta}. \quad (\text{B.8})$$

Derivando implicitamente (5.1) em relação a  $x$ , temos:

$$1 = R \sinh \xi \cos \eta \frac{\partial \xi}{\partial x} - R \cosh \xi \sin \eta \frac{\partial \eta}{\partial x}, \quad (\text{B.9})$$

$$0 = R \cosh \xi \sin \eta \frac{\partial \xi}{\partial x} + R \sinh \xi \cos \eta \frac{\partial \eta}{\partial x}. \quad (\text{B.10})$$

Desse sistema de equações, obtemos:

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\sinh \xi \cos \eta}{R(\cosh^2 \xi - \cos^2 \eta)}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial x} = -\frac{\cosh \xi \sin \eta}{R(\cosh^2 \xi - \cos^2 \eta)}. \quad (\text{B.11})$$

Derivando implicitamente (5.1) em relação a  $y$ , temos :

$$0 = R \sinh \xi \cos \eta \frac{\partial \xi}{\partial y} - R \cosh \xi \sin \eta \frac{\partial \eta}{\partial y}, \quad (\text{B.12})$$

$$1 = R \cosh \xi \sin \eta \frac{\partial \xi}{\partial y} + R \sinh \xi \cos \eta \frac{\partial \eta}{\partial y}. \quad (\text{B.13})$$

Da mesma forma, esse sistema de equações nos dá:

$$\frac{\partial \xi}{\partial y} = \frac{\cosh \xi \sin \eta}{R(\cosh^2 \xi - \cos^2 \eta)}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial y} = \frac{\sinh \xi \cos \eta}{R(\cosh^2 \xi - \cos^2 \eta)}. \quad (\text{B.14})$$

Então:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{1}{R(\cosh^2 \xi + \cos^2 \eta)} \left[ \sinh \xi \cos \eta \frac{\partial}{\partial \xi} - \cosh \xi \sin \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right], \quad (\text{B.15})$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{1}{R(\cosh^2 \xi + \cos^2 \eta)} \left[ \cosh \xi \sin \eta \frac{\partial}{\partial \xi} + \sinh \xi \cos \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right], \quad (\text{B.16})$$

e o Laplaciano em coordenadas elípticas é dado por:

$$\nabla^2 = \frac{1}{R^2(\cosh^2 \xi - \cos^2 \eta)} \left( \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \right). \quad (\text{B.17})$$

Para uma função  $f(\eta, \xi)$  que satisfaz a equação de Helmholtz, por exemplo, temos:

$$\nabla^2 f(\eta, \xi) + kf(\eta, \xi) = 0 \quad (\text{B.18})$$

$$\frac{1}{R^2(\cosh^2 \xi - \cos^2 \eta)} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} \right) + kf = 0, \quad (\text{B.19})$$

usando separação de variável essa equação nos dá duas equações

$$\frac{d^2 \Phi(\eta)}{d\eta^2} + (\alpha - 2\beta \cos 2\eta)\Phi(\eta) = 0, \quad (\text{B.20})$$

$$\frac{d^2 R(\xi)}{d\xi^2} - (\alpha - 2\beta \cosh 2\xi)R(\xi) = 0. \quad (\text{B.21})$$

Essas são as equações de Mathieu angular (conhecida como equação de Mathieu) e radial (conhecida como equação de Mathieu modificada) respectivamente. Essas equações satisfazem a teoria de Sturm-Liouville com autovalor  $\alpha$ . Os valores de  $\alpha$  e  $\beta$  devem ser encontradas tal que resolva simultaneamente ambas as equações de Mathieu para uma dada condição de contorno.

## B.2 Solução da equação de Mathieu

Vamos usar um método bem simples para obter soluções da equação de Mathieu Eq. (B.20). Se fizermos  $\beta = 0$  na Eq. (B.20) obtemos

$$\frac{d^2 \Phi}{d\eta^2} + \alpha \Phi = 0, \quad (\text{B.22})$$

que tem como solução (aplicando condições de contorno periódica):

$$\Phi = \cos m\eta \quad \alpha = m^2, m = 0, 1, 2, \dots, \quad (\text{B.23})$$

$$\Phi = \sin m\eta \quad \alpha = m^2, m = 1, 2, \dots. \quad (\text{B.24})$$

Devido a simetria circular, as funções seno e cosseno com o mesmo  $m$  possuem os mesmos autovalores, tal que uma combinação linear também é solução com o mesmo autovalor. Quando tomamos  $\beta \neq 0$ , o termo  $-2\beta \cos 2\eta$  reduz a simetria da EDO, tal que as soluções pares e ímpares não possuem mais os mesmos autovalores (como no caso  $\beta = 0$ ). Exploraremos o fato da equação de Mathieu se reduzir para a Eq. (B.22) com uma solução para  $m = 1$ , ou seja  $\cos \eta$ , quando  $\beta = 0$ . Então a solução que buscamos é

da seguinte forma

$$\Phi(\eta, \beta) = \cos \eta + c_1(\eta)\beta + c_2(\eta)\beta^2 + c_3(\eta)\beta^3 + \dots, \quad (\text{B.25})$$

e

$$\alpha(\beta) = 1 + l_1\beta + l_2\beta^2 + l_3\beta^3 + \dots, \quad (\text{B.26})$$

onde os valores dos  $l_i$ 's e  $c_i$ 's são determinados sobre as condições de que  $\Phi$  deve ser periódico e ser par em relação a  $\eta$ . Substituindo essas expressões para  $\Phi$  e  $\beta$  na Eq. (B.20), temos

$$\frac{d^2\Phi}{d\eta^2} = -\cos \eta + c_1''(\eta)\beta + c_2''(\eta)\beta^2 + c_3''(\eta)\beta^3 + \dots, \quad (\text{B.27})$$

$$\alpha\Phi = \cos \eta + [c_1(\eta) + l_1 \cos \eta]\beta + [c_2(\eta) + l_1 c_1(\eta) + l_2 \cos \eta]\beta^2 + \quad (\text{B.28})$$

$$[c_3(\eta) + l_1 c_2(\eta) + l_2 c_1 l_3 \cos \eta]\beta^3 + \dots \quad (\text{B.29})$$

e

$$-(2\beta \cos 2\eta)\Phi = -2 \cos 2\eta \cos \eta \beta - 2 \cos 2\eta c_1(\eta)\beta^2 - 2 \cos 2\eta c_2(\eta)\beta^3 - \dots \quad (\text{B.30})$$

$$= -[\cos \eta + \cos 3\eta]\beta - 2 \cos 2\eta c_1(\eta)\beta^2 - 2 \cos 2\eta c_2(\eta)\beta^3 - \dots. \quad (\text{B.31})$$

No último passo usamos a identidade trigonométrica  $\cos m\eta \cos \eta = [\cos(m+1)\eta + \cos(m-1)\eta]/2$ . Organizando os termos em potências de  $\beta$  e  $\beta^2$ , obtemos respectivamente

$$c_1''(\eta) + c_1(\eta) - \cos 3\eta + (l_1 - 1) \cos \eta = 0, \quad (\text{B.32})$$

$$c_2''(\eta) + c_2(\eta) + [l_1 - 2 \cos 2\eta]c_1(\eta) + l_2 \cos \eta = 0. \quad (\text{B.33})$$

Resolvendo a primeira equação obtemos por métodos convencionais de equações diferenciais de segunda ordem a seguinte solução

$$c_1(\eta) = A \cos \eta + B \sin \eta + \frac{\cos 3\eta}{8} - \frac{(l_1 - 1)\eta \sin \eta}{2}. \quad (\text{B.34})$$

Como estamos interessados em soluções periódicas, o último termo não nos interessa, então faremos  $l_1 = 1$ . Tomamos  $B = 0$ , pois  $\sin \eta$  é uma função ímpar e estamos construindo solução do tipo par. Queremos que na solução final, o coeficiente do termo  $\cos \eta$

seja 1, então

$$c_1(\eta) = -\frac{\cos 3\eta}{8}. \quad (\text{B.35})$$

Resolvendo a segunda equação, e usando o valor de  $c_1(\eta)$  obtido anteriormente, obtemos:

$$c_2(\eta) = C \cos \eta + D \sin \eta - \frac{\cos 3\eta}{64} + \frac{\cos 5\eta}{192} + \frac{1}{2} \left( l_2 + \frac{1}{8} \right) \eta \sin \eta, \quad (\text{B.36})$$

como no caso anterior, não nos interessa soluções não periódicas, então faremos  $l_2 = -1/8$ , resultando em

$$c_2(\eta) = -\frac{\cos 3\eta}{64} + \frac{\cos 5\eta}{192}. \quad (\text{B.37})$$

Esse processo pode ser repetido diversas vezes, levando a expansão em série de potência para  $\Phi$  e  $\alpha$ , tal que em  $\beta = 0$  a solução se torne  $\cos \eta$ . Nesse ponto abandonaremos a notação de  $ce_m(\eta, \beta)$  como solução, pois fizemos algumas suposições, por exemplo no valor de  $m$  que é a ordem da solução. Então a solução de ordem  $m = 1$  é

$$ce_1(\eta, \beta) = \cos \eta - \frac{1}{8}\beta \cos 3\eta + \frac{1}{64}\beta^2 \left( -\cos 3\eta + \frac{1}{3} \cos 5\eta \right) \quad (\text{B.38})$$

$$- \frac{1}{512}\beta^3 \left( \frac{1}{3} \cos 3\eta - \frac{4}{9} \cos 5\eta + \frac{1}{18} \cos 7\eta \right) + \dots, \quad (\text{B.39})$$

com autovalor

$$\alpha_{c1}(\beta) = 1 + \beta - \frac{1}{8}\beta^2 - \frac{1}{64}\beta^3 - \frac{1}{1536}\beta^4 + \dots, \quad (\text{B.40})$$

onde  $ce_1(\eta, \beta)$  é conhecida como cosseno elíptico de ordem  $m = 1$  [93], e  $\alpha_1$  é também chamado de número característico de  $ce_1$ . De forma similar, pode-se gerar as funções  $ce_m(\eta, \beta)$  que correspondem em  $\beta = 0$  as soluções  $\cos m\eta$ , em que  $m = 0, 2, 3$ , com respectivos  $\alpha_m(\beta)$ . Os valores para  $m$  par e ímpar têm periodicidade respectivamente de  $\pi$  e  $2\pi$ . Para  $m = 2$  temos

$$ce_2(\eta, \beta) = \cos 2\eta - \frac{1}{8}\beta \left( \frac{2}{3} \cos 4\eta - 2 \right) + \frac{1}{384}\beta^2 \cos 6\eta \quad (\text{B.41})$$

$$- \frac{1}{512}\beta^3 \left( \frac{1}{45} \cos 8\eta + \frac{43}{27} \cos 4\eta + \frac{40}{3} \right) + \dots, \quad (\text{B.42})$$

com

$$\alpha_{c2}(\beta) = 4 + \frac{5}{12}\beta^2 - \frac{763}{13824}\beta^4 + \dots . \quad (\text{B.43})$$

Existem também as funções de Mathieu correspondentes a  $\sin m\eta$  quando  $\beta = 0$ , que são  $se_m(\eta, \beta)$ , conhecidas como seno elíptico, com autovalores correspondentes a cada ordem da solução, e que é diferente dos autovalores dos cossenos elíptico. A solução para  $m = 1$  é encontrada de forma similar ao que foi feito anteriormente, então

$$se_1(\eta, \beta) = \sin \eta - \frac{1}{8}\beta \cos 3\eta + \frac{1}{64}\beta^2 \left( \sin 3\eta + \frac{1}{3} \sin 5\eta \right) \quad (\text{B.44})$$

$$- \frac{1}{512}\beta^3 \left( \frac{1}{3} \sin 3\eta + \frac{4}{9} \sin 5\eta + \frac{1}{18} \sin 7\eta \right) + \dots , \quad (\text{B.45})$$

com

$$\alpha_{s1}(\beta) = 1 - \beta - \frac{1}{8}\beta^2 + \frac{1}{64}\beta^3 - \frac{1}{1536}\beta^4 - \dots , \quad (\text{B.46})$$

e

$$se_2(\eta, \beta) = \sin 2\eta - \frac{1}{12}\beta \sin 4\eta + \frac{1}{384}\beta^2 \sin 6\eta \quad (\text{B.47})$$

$$- \frac{1}{512}\beta^3 \left( \frac{1}{45} \cos 8\eta - \frac{5}{27} \sin 4\eta \right) + \dots , \quad (\text{B.48})$$

com

$$\alpha_{s2}(\beta) = 4 - \frac{1}{12}\beta^2 - \frac{5}{13824}\beta^4 + \dots . \quad (\text{B.49})$$

Como as equações de Mathieu obedecem à teoria de Sturm-Liouville, elas possuem um grupo de funções ortogonais que podem ser usadas para expandir uma função arbitrária. As condições de ortogonalidade entre duas dessas funções só são estabelecidas se as duas funções estiverem o mesmo valor de  $\beta$ . O fato de  $ce_m$  e  $se_n$  possuírem paridade oposta, garante que elas são ortogonais. Então as condições de ortonormalidade são:

$$\int_0^{2\pi} ce_m ce_n d\eta = \delta_{mn} \quad \therefore \quad \int_0^{2\pi} se_m se_n d\eta = \delta_{mn} \quad (\text{B.50})$$

$$\int_0^{2\pi} ce_m se_n d\eta = 0 \quad (\text{B.51})$$

A tabela 4 ilustra a periodicidade e a propriedade de paridade das funções de Mathieu, os quais depende da ordem dessas funções. As Figs. 26 27 28 ilustram as funções de Mathieu  $ce_m$  e  $se_m$  para algumas ordens em função do parâmetro  $\eta$  para vários valores de  $\beta$ , onde as figuras mostram que para  $\beta = 0$  as funções harmônicas senos e cossenos aparecem.

Tabela 2: Relações de simetria para as funções de Mathieu angular.

Função	Período	paridade em $\eta = 0$	paridade em $\eta = \pi / 2$	$q \leq 0$
$ce_{2n}(\eta, q)$	$\pi$	par	par	$ce_{2n}(\eta, -q) = (-1)^n ce_{2n}(\pi/2 - \eta, q)$
$ce_{2n+1}(\eta, q)$	$2\pi$	par	ímpar	$ce_{2n+1}(\eta, -q) = (-1)^n se_{2n+1}(\pi/2 - \eta, q)$
$se_{2n+2}(\eta, q)$	$\pi$	ímpar	par	$se_{2n+2}(\eta, -q) = (-1)^n se_{2n+2}(\pi/2 - \eta, q)$
$se_{2n+1}(\eta, q)$	$2\pi$	ímpar	ímpar	$se_{2n+1}(\eta, -q) = (-1)^n ce_{2n+1}(\pi/2 - \eta, q)$

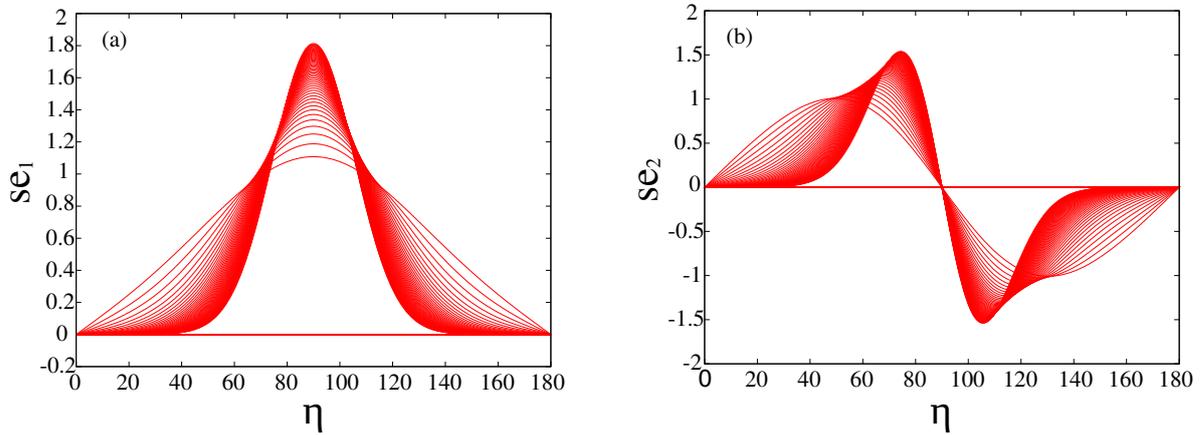


Figura 26: (a)  $se_1(\eta, \beta)$  e (b)  $se_2(\eta, \beta)$  em função do parâmetro  $\eta$ , para vários valores de  $\beta$ .

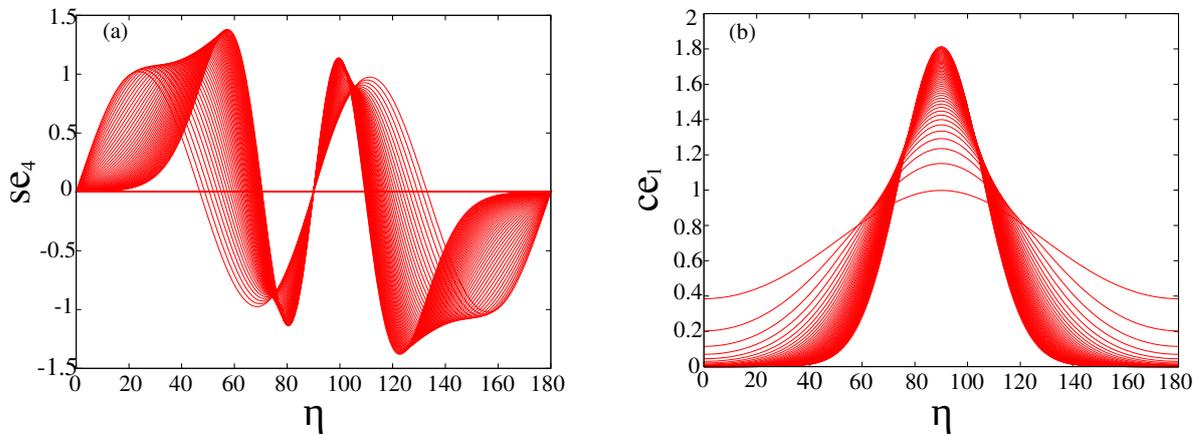


Figura 27: (a)  $se_4(\eta, \beta)$  e (b)  $ce_1(\eta, \beta)$  em função do parâmetro  $\eta$ , para vários valores de  $\beta$ .

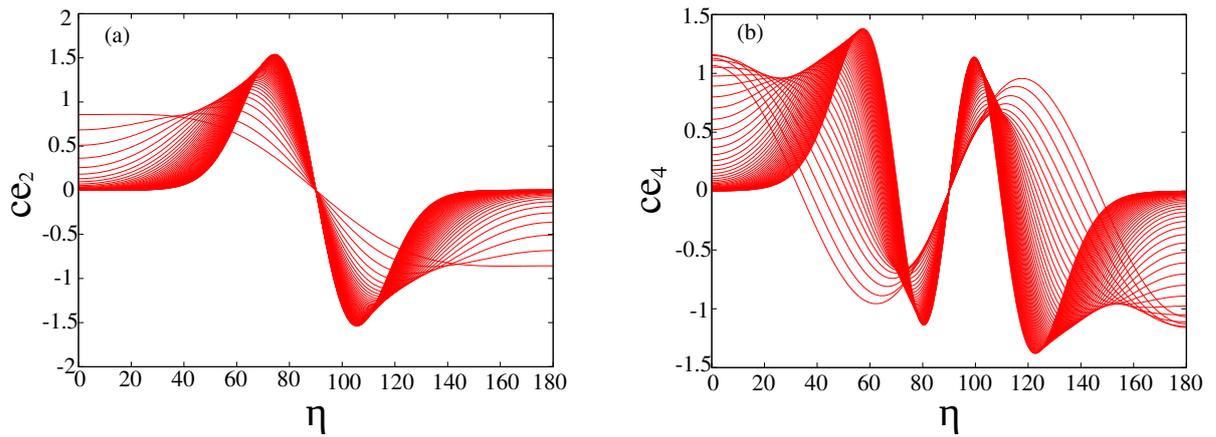


Figura 28: (a)  $ce_2(\eta, \beta)$  e (b)  $ce_4(\eta, \beta)$  em função do parâmetro  $\eta$ , para vários valores de  $\beta$ .

Até agora derivamos as funções de Mathieu  $ce_m$  e  $se_m$ , que são periódicas, e que possuem autovalores diferentes. Esse último fato implica que essas funções não podem ser escrita como uma combinação linear para formar uma solução. Como sabemos da teoria de equações diferenciais, uma equação diferencial deve possuir duas soluções tal que uma combinação linear delas seja solução. Então onde está a segunda solução para  $ce_m$  e  $se_m$ ? A segunda solução é não periódica [94] e normalmente é descartada em problemas físicos.

### B.3 Funções de Mathieu modificadas

As funções de Mathieu modificadas são soluções da Eq. (B.21). Elas podem ser obtidas fazendo  $\xi \rightarrow i\eta$ , de forma que

$$Ce_m(\xi, \beta) = ce_m(i\xi, \beta), \quad (\text{B.52})$$

$$Se_m(\xi, \beta) = -ise_m(i\xi, \beta). \quad (\text{B.53})$$

Elas oscilam mas não são periódicas, como ilustrado nas Figs. 29, 30 e 31. Nota-se que  $Ce_m$  é calculado usando o valor de  $\alpha_{cm}$  que foi necessário para que  $ce_m$  fosse periódico, ou seja, esse número característico é encontrado através da equação em  $\eta$  e não em  $\xi$ . O mesmo vale para  $Se_m$ .

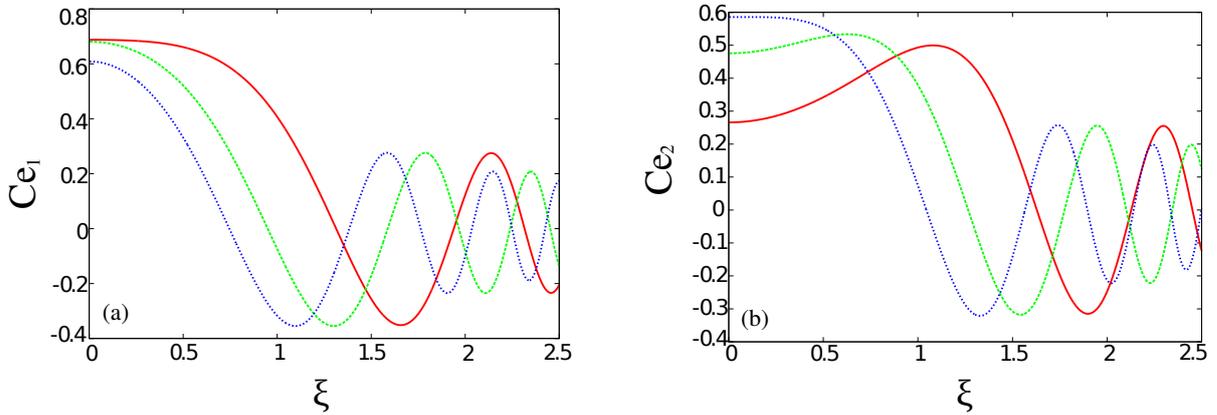


Figura 29: Funções de Mathieu modificada (a)  $Ce_1(\xi, \beta)$  e (b)  $Ce_2(\xi, \beta)$ , onde a curva vermelha (linha cheia) é para  $\beta = 1$ , curva verde (traço) é para  $\beta = 2$  e a curva azul (pontos) é para  $\beta = 3$  para ambos os gráficos.

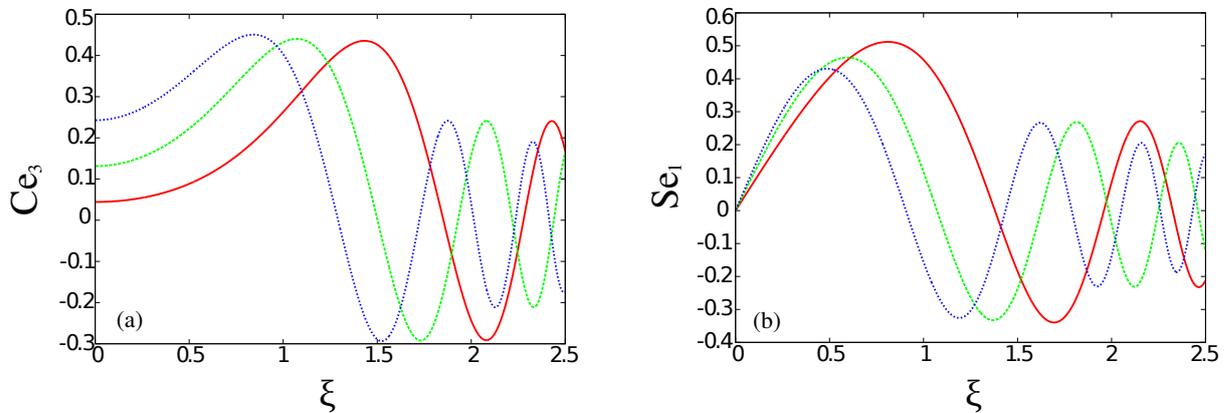


Figura 30: Funções de Mathieu modificada (a)  $Ce_3(\xi, \beta)$  e (b)  $Se_1(\xi, \beta)$ , onde a curva vermelha (linha cheia) é para  $\beta = 1$ , curva verde (traço) é para  $\beta = 2$  e a curva azul (pontos) é para  $\beta = 3$  para ambos os gráficos.

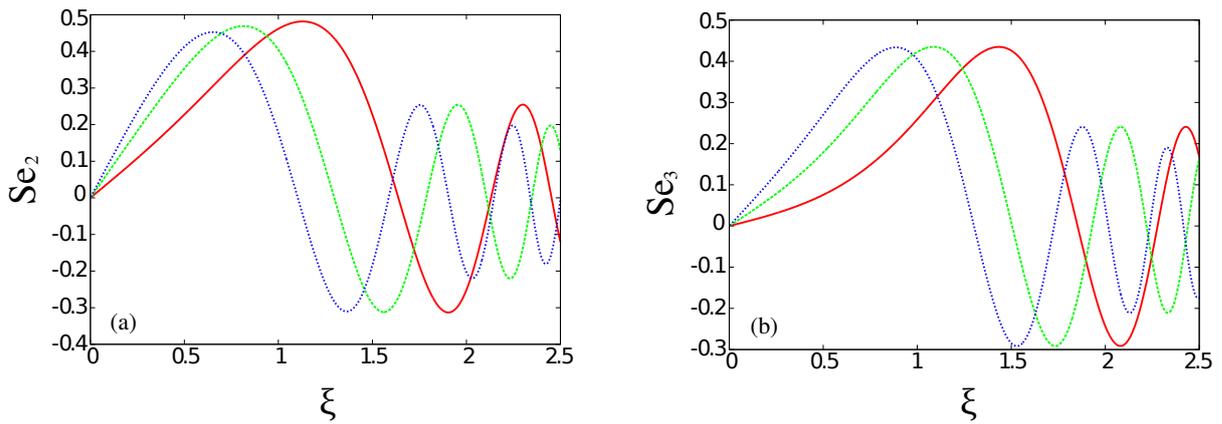


Figura 31: Funções de Mathieu modificada (a)  $Se_2(\xi, \beta)$  e (b)  $Se_3(\xi, \beta)$ , onde a curva vermelha (linha cheia) é para  $\beta = 1$ , curva verde (traço) é para  $\beta = 2$  e a curva azul (pontos) é para  $\beta = 3$  para ambos os gráficos.

Em problemas que envolvam coordenadas elípticas a função de Mathieu radial desempenha um papel similar as funções de Bessel em coordenadas cilíndricas. Como as funções de Bessel possuem quatro famílias de funções independent [95] [], as ordinárias  $J_m$ ,  $N_m$  e as modificadas  $I_m$  e  $K_m$ , espera-se que as funções modificadas de Mathieu tenham também quatro tipos de funções que sejam relevante para descrever a dependencia em  $\xi$ ,  $Je_m$ ,  $Jo_m$ ,  $Ne_m$  e  $No_m$ .

# REFERÊNCIAS

- [1] 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 (New York, N.Y.)*, v. 306, n. 5696, p. 666–9, 2004.
- [2] WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Physical Review*, New York, v. 71, n. 9, p. 622–634, 1947.
- [3] PEIERLS, R. Quelques propriétés typiques des corps solides. *Annales de l'I.H.P.*, v. 5, n. 3, p. 177–222, 1935.
- [4] LANDAU, L. Zur Theorie der Phasenumwandlungen II. *Physik. Z. Sowjet*, v. 11, p. 26–35, 1937.
- [5] MERMIN, N. D. Crystalline order in two dimensions. *Physical Review*, New York, v. 176, n. 1, p. 250–254, 1968.
- [6] Castro Neto, A. H.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; GUINEA, F. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, Woodbury, v. 81, n. 1, p. 109–162, 2009.
- [7] ZHANG, Y.; TAN, Y. W.; STORMER, H. L.; KIM, P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, London, v. 438, n. 7065, p. 201–4, 2005.
- [8] RUSIN, T. M.; ZAWADZKI, W. Zitterbewegung of electrons in graphene in a magnetic field. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 78, n. 12, 2008.
- [9] ZAWADZKI, W.; RUSIN, T. M. Zitterbewegung (trembling motion) of electrons in semiconductors: a review. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, v. 23, n. 14, p. 143201, 2011.
- [10] KATSNELSON, M. I.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nature Physics*, v. 2, n. September, p. 1986, 2006.
- [11] PEREIRA, J. M.; PEETERS, F. M.; CHAVES, A.; FARIAS, G. A. Klein tunneling in single and multiple barriers in graphene. *Semiconductor Science and Technology*, v. 25, n. 3, p. 033002, 2010.
- [12] CHAVES, A.; DA COSTA, D. R.; DE SOUSA, G. O.; PEREIRA, J. M.; FARIAS, G. A. Energy shift and conduction-to-valence band transition mediated by a time-dependent potential barrier in graphene. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 92, n. 12, p. 1–5, 2015.

- [13] NICOLOSI, V.; CHHOWALLA, M.; KANATZIDIS, M. G.; STRANO, M. S.; COLEMAN, J. N. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science*, Washington, v. 340, n. 6139, p. 1226419, 2013.
- [14] GEIM, A. K.; GRIGORIEVA, I. V. Van der Waals heterostructures. *Nature*, London, v. 499, n. 7459, p. 419–25, 2013.
- [15] BOSI, M. Growth and synthesis of mono and few-layers transition metal dichalcogenides by vapour techniques: a review. *RSC Advances*, v. 5, n. 92, p. 75500–75518, 2015.
- [16] SHI, Y.; LI, H.; LI, L.-J. Recent advances in controlled synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides via vapour deposition techniques. *Chemical Society Reviews*, v. 44, n. 9, p. 2744–2756, 2015.
- [17] HAN, S. A.; BHATIA, R.; KIM, S.-W. Synthesis, properties and potential applications of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nano Convergence*, v. 2, n. 1, p. 17, 2015.
- [18] CHHOWALLA, M.; SHIN, H. S.; EDA, G.; LI, L.-J.; LOH, K. P.; ZHANG, H. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry*, v. 5, n. 4, p. 263–275, 2013.
- [19] VOGT, P.; CAPIOD, P.; BERTHE, M.; RESTA, A.; De Padova, P.; BRUHN, T.; Le Lay, G.; GRANDIDIER, B. Synthesis and electrical conductivity of multilayer silicene. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 104, n. 2, 2014.
- [20] ZHAO, J.; LIU, H.; YU, Z.; QUHE, R.; ZHOU, S.; WANG, Y.; LIU, C. C.; ZHONG, H.; HAN, N.; LU, J.; YAO, Y.; WU, K. Rise of Silicene: A Competitive 2D Material. *Progress in Materials Science*, v. 83, p. 24–151, 2016.
- [21] LALMI, B.; OUGHADDOU, H.; ENRIQUEZ, H.; KARA, A.; VIZZINI, S.; EALET, B.; AUFRAY, B. Epitaxial growth of a silicene sheet. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 97, n. 22, 2010.
- [22] TAKEDA, K.; SHIRAISHI, K. Theoretical possibility of stage corrugation in Si and Ge analogs of graphite. *Physical Review B*, v. 50, n. 20, p. 14916–14922, 1994.
- [23] TAO, L.; CINQUANTA, E.; CHIAPPE, D.; GRAZIANETTI, C.; FANCIULLI, M.; DUBEY, M.; MOLLE, A.; AKINWANDE, D. Silicene field-effect transistors operating at room temperature. *Nature nanotechnology*, v. 10, n. February, p. 1–5, 2015.
- [24] DÁVILA, M. E.; XIAN, L.; CAHANGIROV, S.; RUBIO, A.; Le Lay, G. Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene. *New Journal of Physics*, v. 16, n. 9, p. 95002, 2014.
- [25] WOOMER, A. H.; FARNSWORTH, T. W.; HU, J.; WELLS, R. A.; DONLEY, C. L.; WARREN, S. C. Phosphorene: Synthesis, {Scale-Up}, and Quantitative Optical Spectroscopy. *ACS Nano*, v. 9, n. 9, p. 8869–8884, 2015.

- [26] CHEN, Y.; JIANG, G.; CHEN, S.; GUO, Z.; YU, X.; ZHAO, C.; ZHANG, H.; BAO, Q.; WEN, S.; TANG, D.; FAN, D. Mechanically exfoliated black phosphorus as a new saturable absorber for both Q-switching and Mode-locking laser operation. *Opt. Express*, v. 23, n. 10, p. 12823–12833, 2015.
- [27] MAK, K. F.; LEE, C.; HONE, J.; SHAN, J.; HEINZ, T. F. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: A new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 105, n. 13, 2010.
- [28] MAK, K. F.; HE, K.; SHAN, J.; HEINZ, T. F. Control of valley polarization in monolayer MoS<sub>2</sub> by optical helicity. *Nature Nanotechnology*, v. 7, n. 8, p. 494–498, 2012.
- [29] MAYORGA-MARTINEZ, C. C.; AMBROSI, A.; ENG, A. Y. S.; SOFER, Z.; PUMERA, M. Transition metal dichalcogenides (MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>) exfoliation technique has strong influence upon their capacitance. *Electrochemistry Communications*, v. 56, p. 24–28, 2015.
- [30] 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.
- [31] BRIDGMAN, P. W. TWO NEW MODIFICATIONS OF PHOSPHORUS. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 36, n. 7, p. 1344–1363, 1914.
- [32] KEYES, R. W. The electrical properties of black phosphorus. *Physical Review*, New York, v. 92, n. 3, p. 580–584, 1953.
- [33] HULTGREN, R.; GINGRICH, N. S.; WARREN, B. E. The Atomic Distribution in Red and Black Phosphorus and the Crystal Structure of Black Phosphorus. *The Journal of Chemical Physics*, v. 3, n. 6, p. 351, 1935.
- [34] JAMIESON, J. C. Crystal Structures Adopted by Black Phosphorus at High Pressures. *Science*, Washington, v. 139, n. 3561, p. 1291–1292, 1963.
- [35] CASTELLANOS-GOMEZ, A.; VICARELLI, L.; PRADA, E.; ISLAND, J. O.; NARASIMHA-ACHARYA, K. L.; BLANTER, S. I.; GROENENDIJK, D. J.; BUSCEMA, M.; STEELE, G. A.; ALVAREZ, J. V. et al. Isolation and characterization of few-layer black phosphorus. *2D Materials*, v. 1, n. 2, p. 25001, 2014.
- [36] QIN, G.; YAN, Q.-B.; QIN, Z.; YUE, S.-Y.; CUI, H.-J.; ZHENG, Q.-R.; SU, G. Hinge-like structure induced unusual properties of black phosphorus and new strategies to improve the thermoelectric performance. *Scientific reports*, v. 4, p. 6946, 2014.
- [37] RUDENKO, A. N.; KATSNELSON, M. I. Quasiparticle band structure and tight-binding model for single- and bilayer black phosphorus. *Physical Review B*, v. 89, n. 20, p. 201408, 2014.
- [38] CHAVES, A.; LOW, T.; AVOURIS, P.; ÇAKLIR, D.; PEETERS, F. M. Anisotropic exciton Stark shift in black phosphorus. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 91, n. 15, 2015.

- [39] XIA, F.; WANG, H.; JIA, Y. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nature communications*, v. 5, p. 4458, 2014.
- [40] QIAO, J.; KONG, X.; HU, Z.-X.; YANG, F.; JI, W. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nature communications*, v. 5, p. 4475, 2014.
- [41] 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. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 92, n. 8, 2015.
- [42] TRAN, V.; SOKLASKI, R.; LIANG, Y.; YANG, L. Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 89, n. 23, 2014.
- [43] CASTELLANOS-GOMEZ, A. Black Phosphorus: Narrow Gap, Wide Applications. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 6, n. 21, p. 4280–4291, 2015.
- [44] WARSCHAUER, D. Electrical and optical properties of crystalline black phosphorus. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 34, n. 7, p. 1853–1860, 1963.
- [45] KOU, L.; CHEN, C.; SMITH, S. C. Phosphorene: Fabrication, Properties, and Applications. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 6, n. 14, p. 2794–2805, 2015.
- [46] SMITH, J. B.; HAGAMAN, D.; JI, H.-F. Growth of 2D black phosphorus film from chemical vapor deposition. *Nanotechnology*, v. 27, n. 21, p. 215602, 2016.
- [47] BRENT, J. R.; SAVJANI, N.; LEWIS, E. A.; HAIGH, S. J.; LEWIS, D. J.; O'BRIEN, P. Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus. *Chemical communications (Cambridge, England)*, v. 50, n. 87, p. 13338–41, 2014.
- [48] KANG, J.; WOOD, J. D.; WELLS, S. A.; LEE, J.-H.; LIU, X.; CHEN, K.-S.; HER-SAM, M. C. Solvent Exfoliation of {Electronic-Grade}, {Two-Dimensional} Black Phosphorus. *ACS Nano*, v. 9, n. 4, p. 3596–3604, 2015.
- [49] ENGEL, M.; STEINER, M.; AVOURIS, P. Black phosphorus photodetector for multispectral, high-resolution imaging. *Nano Letters*, v. 14, n. 11, p. 6414–6417, 2014.
- [50] SUN, J.; ZHENG, G.; LEE, H. W.; LIU, N.; WANG, H.; YAO, H.; YANG, W.; CUI, Y. Formation of stable phosphorus-carbon bond for enhanced performance in black phosphorus nanoparticle-graphite composite battery anodes. *Nano Letters*, v. 14, n. 8, p. 4573–4580, 2014.
- [51] LI, L.; YU, Y.; YE, G. J.; GE, Q.; OU, X.; WU, H.; FENG, D.; CHEN, X. H.; ZHANG, Y. Black phosphorus field-effect transistors. *Nature Nanotechnology*, v. 9, n. 5, p. 372–377, 2014.

- [52] DAS, S.; ZHANG, W.; DEMARTEAU, M.; HOFFMANN, A.; DUBEY, M.; ROELOFS, A. Tunable transport gap in phosphorene. *Nano Letters*, v. 14, n. 10, p. 5733–5739, 2014.
- [53] DU, Y.; LIU, H.; DENG, Y.; YE, P. D. Device perspective for black phosphorus field-effect transistors: Contact resistance, ambipolar behavior, and scaling. *ACS Nano*, v. 8, n. 10, p. 10035–10042, 2014.
- [54] DU, H.; LIN, X.; XU, Z.; CHU, D. Recent developments in black phosphorus transistors. *J. Mater. Chem. C*, v. 3, n. 34, p. 8760–8775, 2015.
- [55] EBIKO, Y.; MUTO, S.; SUZUKI, D.; ITOH, S.; SHIRAMINE, K.; HAGA, T.; NAKATA, Y.; YOKOYAMA, N. Island size scaling in inas/gaas self-assembled quantum dots. *Physical review letters*, v. 80, n. 12, p. 2650, 1998.
- [56] CHEN, S.; TANG, M.; WU, J.; JIANG, Q.; DOROGAN, V.; BENAMARA, M.; MAZUR, Y. I.; SALAMO, G. J.; LIU, H. Long-wavelength inas/gaas quantum-dot light emitting sources monolithically grown on si substrate. In: . c2015. v. 2. p. 646–658.
- [57] ZHANG, X.; XIE, H.; LIU, Z.; TAN, C.; LUO, Z.; LI, H.; LIN, J.; SUN, L.; CHEN, W.; XU, Z. et al. Black phosphorus quantum dots. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, n. 12, p. 3653–3657, 2015.
- [58] NOZIK, A. J. Quantum dot solar cells. In: . c2002. v. 14. p. 115–120.
- [59] KAMAT, P. V. Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 48, p. 18737–18753, 2008.
- [60] KIM, M. R.; MA, D. Quantum-dot-based solar cells: recent advances, strategies, and challenges. *The journal of physical chemistry letters*, v. 6, n. 1, p. 85–99, 2014.
- [61] FIOL, G.; ARSENIJEVIĆ, D.; SCHMECKEBIER, H.; MEUER, C.; MIKHRIN, S.; LIVSHITS, D.; BIMBERG, D. Mode-locked quantum-dot lasers. *2011 IEEE Winter Topicals, WTM 2011*, p. 39–40, 2011.
- [62] HUND, F. Rechnungen über das magnetische Verhalten von kleinen Metallstücken bei tiefen Temperaturen. *Ann. Phys. (Leipz.)*, v. 32, n. 5, p. 102–114, 1938.
- [63] LÉVY, L. P.; DOLAN, G.; DUNSMUIR, J.; BOUCHIAT, H. Magnetization of mesoscopic copper rings: Evidence for persistent currents. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 64, n. 17, p. 2074–2077, 1990.
- [64] AHARONOV, Y.; BOHM, D. electromagnetic potentials in the quantum theory. *Physical Review*, New York, v. 123, n. 4, p. 1511–1524, 1961.
- [65] FOMIN, V. M. *Physics of quantum rings*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [66] LORKE, A.; LUYKEN, R. J.; GOVOROV, A. O.; KOTTHAUS, J. P.; GARCIA, J.; PETROFF, P. M. Spectroscopy of nanoscopic semiconductor rings. *Physical review letters*, v. 84, n. 10, p. 2223, 2000.

- [67] SCHELTER, J.; RECHER, P.; TRAUZETTEL, B. The aharonov–bohm effect in graphene rings. *Solid State Communications*, Oxford, v. 152, n. 15, p. 1411–1419, 2012.
- [68] HUANG, G.; GUO, W.; BHATTACHARYA, P.; ARIYAWANSA, G.; PERERA, A. G. U. A quantum ring terahertz detector with resonant tunnel barriers. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 94, n. 10, 2009.
- [69] BHOWMICK, S.; HUANG, G.; GUO, W.; LEE, C. S.; BHATTACHARYA, P.; ARIYAWANSA, G.; PERERA, A. G. U. A quantum ring detector for the 1-3 terahertz range. *Device Research Conference - Conference Digest, DRC*, v. 231103, n. 2010, p. 165–166, 2010.
- [70] WEN, Z. C.; WEI, H. X.; HAN, X. F. Patterned nanoring magnetic tunnel junctions. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 91, n. 12, 2007.
- [71] SUAREZ, F.; GRANADOS, D.; DOTOR, M. L.; GARCIA, J. M. Laser devices with stacked layers of InGaAs/GaAs quantum rings. *Nanotechnology*, v. 15, n. 4, p. S126–S130, 2004.
- [72] SAKURAI, J. J. *Modern Quantum Mechanics and solutions for the exercises - J. Sakurai.pdf*. 1994. v. 1.
- [73] MILLER, D. A. B.; CHEMLA, D. S.; DAMEN, T. C.; GOSSARD, A. C.; WIEGMANN, W.; WOOD, T. H.; BURRUS, C. A. Band-edge electroabsorption in quantum well structures: The quantum-confined stark effect. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 53, n. 22, p. 2173–2176, 1984.
- [74] EMPEDOCLES, S. A. Quantum-Confined Stark Effect in Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots. *Science*, Washington, v. 278, n. December, p. 2114–2117, 1997.
- [75] KUO, Y.-H.; MEMBER, S.; LEE, Y. K.; GE, Y.; REN, S.; ROTH, J. E.; KAMINS, T. I.; MILLER, D. A. B.; HARRIS, J. S. Quantum-Confined Stark Effect in Ge / SiGe Quantum Wells on Si for Optical Modulators. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 12, n. 6, p. 1503–1513, 2006.
- [76] MITEVA, A.; STOYANOVA, V. Quantum-confined stark effect in semiconductor nanostructures and its device applications. , n. November, p. 536–541, 2013.
- [77] CHAISAKUL, P.; ROUIFIED, M.-S.; MARRIS-MORINI, D.; ISELLA, G.; CHRAS-TINA, D.; FRIGERIO, J.; Le Roux, X.; EDMOND, S.; COUDEVYLLE, J.-R.; VIVIEN, L. High speed electro-absorption modulator based on quantum-confined stark effect from Ge/SiGe multiple quantum wells. *The 9th International Conference on Group IV Photonics (GFP)*, v. 5, p. 60–62, 2012.
- [78] PROPERTIES, E.; ELESIN, V. F. Stark Ladder Laser with a Coherent Electron Subsystem. v. 96, n. 6, p. 1149–1162, 2003.
- [79] SUCHALKIN, S.; KISIN, M.; LURYI, S.; BELENKY, G. Wavelength Tuning of Interband Cascade Lasers Based on the Stark Effect. *Future Trends in Microelectronics*, p. 369–379, 2007.

- [80] LANDMAN, A.; MARANTZ, H.; EARLY, V. Light modulation by means of the stark effect in molecular gases—application to co2 lasers. v. 357, n. 1969, p. 15–19, 2016.
- [81] REZENDE, S. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. Editora Livraria da Física, 2004.
- [82] MARDER, M. *Condensed Matter Physics*. Number May. 2003.
- [83] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. 1976. v. 2.
- [84] KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 2005.
- [85] BRUUS, H.; FLENSBERG, K. *Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics: An Introduction*. 2004.
- [86] ALTLAND, A.; SIMONS, B. *Condensed Matter Field Theory*. 2006. v. 115.
- [87] Taghizadeh Sisakht, E.; ZARE, M. H.; FAZILEH, F. Scaling laws of band gaps of phosphorene nanoribbons: A tight-binding calculation. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 91, n. 8, 2015.
- [88] PEREIRA, J. M.; KATSNELSON, M. I. Landau levels of single-layer and bilayer phosphorene. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 92, n. 7, 2015.
- [89] MARZARI, N.; MOSTOFI, A. A.; YATES, J. R.; SOUZA, I.; VANDERBILT, D. Maximally localized Wannier functions: Theory and applications. *Reviews of Modern Physics*, Woodbury, v. 84, n. 4, p. 1419–1475, 2012.
- [90] MOSTOFI, A. A.; YATES, J. R.; LEE, Y. S.; SOUZA, I.; VANDERBILT, D.; MARZARI, N. wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions. *Computer Physics Communications*, v. 178, n. 9, p. 685–699, 2008.
- [91] RUDENKO, A. N.; KATSNELSON, M. I. Quasiparticle band structure and tight-binding model for single- and bilayer black phosphorus. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 89, n. 20, 2014.
- [92] GOVERNALE, M.; UNGARELLI, C. Gauge-invariant grid discretization of the Schrödinger equation. *Physical Review B*, v. 58, n. 12, p. 7816–7821, 1998.
- [93] E. T. Whittaker, G. N. Watson. *A course of modern analysis.*, 1950.
- [94] DAVIES, T. V.; MCLACHLAN, N. W. Theory and Application of Mathieu Functions. *The Mathematical Gazette*, v. 31, n. 297, p. 300, 1947.
- [95] BELL, W. W. *Special Functions for Scientists and Engineers*. 1967.