



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

LEVI DA COSTA FELIX

PROPAGAÇÃO DE PACOTES DE ONDA EM FOSFORENO NA
PRESENÇA DE FRONTEIRAS DE GRÃO

FORTALEZA

2018

LEVI DA COSTA FELIX

PROPAGAÇÃO DE PACOTES DE ONDA EM FOSFORENO NA PRESENÇA DE
FRONTEIRAS DE GRÃO

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. João Milton Pereira Junior.

FORTALEZA
2018

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)

- F36p Felix, Levi da Costa.
Propagação de pacotes de onda em fosforeno na presença de fronteiras de grão / Levi da Costa Felix. –
2018.
89 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação
em Física, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. João Milton Pereira Júnior.
1. Fosforeno. 2. Método Split-Operator . 3. Pacote de Onda Gaussiano. 4. Refração Anfotérica. 5.
Fronteira de Grão. I. Título.

CDD 530

LEVI DA COSTA FELIX

PROPAGAÇÃO DE PACOTES DE ONDA EM FOSFORENO NA PRESENÇA DE
FRONTEIRAS DE GRÃO

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 29/06/2018.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Diego Rabelo da Costa
University of Minnesota (UMN)

Prof. Dr. João Philipe Macedo Braga
Universidade de Integração Internacional da Lusofonia
Afro-Brasileira (UNILAB)

Aos Meus Pais

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus, aos meus pais, Teófilo e Nereuda, que sempre me deram apoio e carinho durante toda minha vida, ao meu irmão Lameque e sua esposa Keliane.

Agradeço ao professor João Milton que propôs a idéia deste trabalho e cuja colaboração foi indispensável para a realização do mesmo. Aos membros da banca examinadora, os professores Diego Rabelo e João Philipe, que ajudaram a melhorar este trabalho com suas sugestões.

Sou grato aos professores do Departamento de Física da UFC e de outros departamentos que contribuíram diretamente na minha formação em física, em especial aos professores: José Ramos, Carlos William, Roberto Maluf, Andrey Chaves, Renan Landim, Fernanda Ester (Matemática), Emanuele Santos (Computação), Marcos Antônio, Nildo Loiola, Jeanlex Soares, Wandemberg Paiva, Geová Alencar, Carlos Lenz e André Auto.

Agradeço aos meus colegas de graduação e de pós-graduação pela troca de idéias, momentos de descontração e apoio durante o curso. Em especial: Nicolas Carvalho, Johnathas D'arf, Airton Ferreira, Matheus Pinheiro, Luan Vieira, Duarte José, Gabriel Oliveira, Lucas Samir, Lara Hissa, Lucas Miranda, Luan Misael, Michelângelo Frost, Rafael Farias, Nathanaell Sousa, Arilo Pinheiro, Raul Peixoto, Adailton Azevedo, Francisco Etan, Thiago Amorim, Elissandro Mendes, João Paulo Nogueira, Ken Aikawa, José Bentivi, Charles Xavier, Manuel Lourenço, Josenildo Marreira entre outros. Aos meus colegas de outros cursos: Francisco Bruno (Matemática Industrial), Ivo Sousa (Engenharia Mecânica) e Jucelino Taleires (Engenharia Elétrica). Aos meus colegas do curso de física da UECE: Cleo Silva, Cristiano Freire, Diego Max, Cleiton Estevão, Hugo de Paula, Paulo César e Carlos Weyder.

Agradeço também à todos os funcionários do Departamento de Física da UFC, em especial ao ex-secretário Paulo Santiago (*in memoriam*) e à zeladora Ana Lúcia.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

RESUMO

É praticamente inevitável que amostras de materiais obtidas experimentalmente apresentem impurezas e/ou defeitos estruturais como resultado dos processos de síntese e pós-síntese, os quais podem afetar drasticamente suas propriedades físicas. Em particular, eles foram observados diversas vezes nos recentemente descobertos materiais bidimensionais (2D), uma nova classe de materiais que consistem em uma única camada de átomos que é estável em temperatura ambiente, tais como o grafeno e o fosforeno. Um exemplo de defeito estrutural bastante comum em amostras de materiais 2D é a fronteira de grão (FG). FGs são as interfaces que separam domínios com orientações cristalográficas diferentes, formando os chamados materiais policristalinos. Neste trabalho, consideramos o fosforeno (monocamada) devido à sua relação de dispersão altamente anisotrópica, a qual permite investigar o papel da anisotropia na propagação de elétrons. Um fosforeno policristalino é modelado por uma dispersão parabólica com massas efetivas que variam abruptamente com a posição ao passar de um domínio cristalino para outro. Essa abordagem também pode ser utilizada como plataforma para estudos de analogias quantum-ópticas, tal como a refração anfotérica (refração positiva ou negativa, dependendo do ângulo de incidência) de elétrons em heteroestruturas. Em particular, é observada uma modificação da lei de reflexão e um efeito de colimação de um feixe de elétrons ao variar a orientação da região de incidência do feixe. Simulações de pacotes de onda gaussiano se propagando em sistemas com uma FG foram feitas utilizando o método *split-operator* de modo a ilustrar o efeito da FG e comparar suas trajetórias com as de elétrons balísticos, os quais são, basicamente, soluções do tipo onda plana da equação de Schrödinger 2D com massas efetivas anisotrópicas. Este problema é semelhante ao de um tunelamento quântico. As leis de conservação da energia e do momento linear na direção paralela à interface foram utilizadas a fim de obter as direções de propagação das ondas refletidas e transmitidas. É observado que a curvatura da superfície de energia constante no espaço dos vetores de onda pode influenciar a direção de propagação de pacotes de onda gaussianos para um dado valor do vetor de onda médio. Reflexão interna total também pode ser observada mesmo na ausência de potenciais externos.

Palavras-chave: Fosforeno. Método *Split-Operator*. Pacote de Onda Gaussiano. Refração Anfotérica. Fronteira de Grão.

ABSTRACT

Experimentally obtained samples of materials inevitably present impurities and/or structural defects as a result of their synthesis and post-synthesis processes, which may drastically affect their physical properties. In particular, they were reported many times in the recently discovered two-dimensional (2D) materials, a new class of materials consisting of a single layer of atoms that are stable at finite temperatures, such as graphene and phosphorene. One common example of structural defect present in samples of 2D materials is the grain boundary (GB). GBs are the interface of domains with different lattice orientations forming the so-called polycrystalline materials. In this work, we consider the monolayer phosphorene due to its highly anisotropic dispersion relation, which allows us to investigate the role of anisotropy on the propagation of electrons. A polycrystalline phosphorene is modeled by a parabolic dispersion with spatially-dependent anisotropic effective masses that varies abruptly from one domain to another. This approach can also be used as a platform for studies of quantum-optical analogies, such as amphoteric refraction (positive or negative refraction depending on the incidence angle) of electrons in heterostructures. In particular, it is observed a modification of the reflection law and a collimation effect of an electron beam as the orientation of the incidence region varies. Simulations of gaussian wave packets propagating through a GB were performed by the split-operator technique in order to illustrate the effect of the GB and compare its trajectories with the ones for ballistic electrons, which are basically the plane-wave solutions of a tunneling-like problem obtained by the 2D Schrödinger equation with anisotropic effective masses. The energy and momentum conservation of the component parallel to the interface were used to predict the direction of propagation of the reflected and transmitted wave packets. It was shown that, the curvature of the constant-energy surface can influence the direction of gaussian wave packets for a given value of the average wave vector. Total internal reflection can also be observed even in the absence of external potentials.

Keywords: Phosphorene. Split-Operator Method. Gaussian Wave Packet. Amphoteric Refraction. Grain Boundary.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores dos parâmetros de <i>hopping</i>	33
Tabela 2 – Correspondência entre os parâmetros de <i>hopping</i> , as subredes, tipo de vizinhança e número de vizinhos.	34
Tabela 3 – Valores numéricos das constantes na Eq. (2.31).	42

LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 1 – Grafite como um exemplo de material lamelar. Uma única camada deste constitui o grafeno. As interações intermoleculares de van der Waals são ilustradas como linhas pontilhadas que ligam cada camada. [2]</p>	18
<p>Figura 2 – Exemplo de uma heteroestrutura de van der Waals com cada material constituinte ilustrado à direita. De cima para baixo: grafeno, nitreto de boro hexagonal (hBN), dissulfeto de molibdênio (MoS_2), disseleneto de tungstênio (WSe_2) e fluorgrafeno. [8]</p>	19
<p>Figura 3 – Amostras de alótropos do fósforo. Da esquerda para a direita: Fósforo branco, vermelho, violeta e negro. [10, 11]</p>	20
<p>Figura 4 – Estrutura cristalina do fósforo negro. É possível observar a estrutura enrugada de cada plano. Um único desses planos de átomos de fósforo constitui o fosforeno. [12]</p>	20
<p>Figura 5 – (a) Vista do topo da estrutura cristalina do fosforeno com as direções <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> indicadas. (b) Vista lateral dos orbitais de valência ligantes indicados em amarelo e (c) dos pares de elétrons restantes em cada átomo de fósforo.</p>	21
<p>Figura 6 – (a) Comportamento do <i>gap</i> de energia com o aumento do número de camadas calculado através de diversos métodos computacionais diferenciados pela legenda. (b) Estrutura de bandas do fósforo negro <i>bulk</i> obtida de simulações computacionais, com as bandas inferiores fitando medidas ARPES (em branco com fundo preto).[13]</p>	22
<p>Figura 7 – (a) FET em um circuito simples com os terminais indicados[19]. (b) Esquema geral de um FET de junção indicando a fonte (F), o dreno (D), a corrente entre o dreno e a fonte I_{ds} (<i>drain-source</i>), a voltagem da porta V_g (<i>gate</i>), a voltagem entre o dreno e a fonte V_{ds}, a junção <i>p-n-p</i> e o canal de portadores em amarelo, que neste caso são elétrons. (c) <i>Zoom</i> de uma célula de memória presente no interior de um microprocessador Apple A4 obtida por um microscópio eletrônico. A ordem de grandeza das dimensões do microprocessador é de centímetros, enquanto que a do <i>zoom</i> é de micrômetros[20]. (d) Esquema de um FET de fósforo negro obtido por AFM. A espessura do filme de fósforo negro é de aproximadamente 6,5 nm[21].</p>	25

Figura 8 – Espectro eletromagnético e o intervalo do gap de energia coberto pelos TMDCs, fósforo negro (BP) e grafeno (<i>graphene</i>) em uma transição do <i>bulk</i> para suas versões em monocamada[25]	27
Figura 9 – (a) Amostra de fósforo negro depositado em um substrato flexível, onde o esquema do dispositivo é mostrado acima[24]. (b) Figura esquemática de uma camada de fósforo negro indicando as direções favoráveis ao transporte de calor e de elétrons.	27
Figura 10 –Oxidação de uma amostra de fosforeno obtido através de exfoliação mecânica. As imagens foram obtidas por (a) microscopia ótica e (b) AFM. [9] . . .	28
Figura 11 –Ilustração dos defeitos pontuais em cristais. A cor diferente da impureza indica que este átomo é de um elemento diferente dos demais.	29
Figura 12 –Ilustração de defeitos lineares em cristais 2D. (a) Exemplo de discordância, onde algumas linhas na parte de cima estão deslocadas em relação a um conjunto de linhas na parte de baixo. (b) Representação de bordas em uma nanofita, onde foram indicadas bordas livres e passivadas. As bordas são normalmente passivadas com hidrogênio ou outro elemento presente nas redondezas da amostra. (c) Esquema de um material policristalino onde foram representados dois domínios (grãos) e a FG como sendo a vizinhança entre os dois domínios.	30
Figura 13 –Amostras experimentais de grafeno com a presença de FGs observadas através de microscopia de escaneamento eletrônico. (a) Figura adaptada da referência [33]. (b) Figura adaptada da referência [33] destacando a FG e a inclinação relativa entre os dois domínios. (c) Amostra de fósforo negro policristalino tirada da referência [31], onde dois grãos são destacados por círculos brancos a fim de deixar mais clara a diferença entre suas orientações cristalográficas. A imagem foi obtida por microscopia de transmissão eletrônica de alta resolução.	31
Figura 14 –(a) Setas indicando quais os parâmetros de <i>hopping</i> entre os átomos e os ângulos α_2 e β . (b) Vista do topo da rede cristalina do fosforeno indicando as subredes e o ângulo de ligação α_1	34
Figura 15 –Vetores $\vec{\delta}_n$ que ligam os átomos no fosforeno. Cada vetor é diferenciado com cores de modo a facilitar a visualização.	36
Figura 16 –Estrutura de bandas do fosforeno, mostrando os pontos de simetria da zona de Brillouin. Ilustração adaptada da referência [40].	40

- Figura 17 – Estrutura de bandas do fosforeno para baixas energias obtida pelos modelos *tight-binding* (curvas contínuas pretas), contínuo (curvas tracejadas azuis) e massa efetiva (curvas pontilhadas vermelhas). 44
- Figura 18 – Esboço de uma FG de fosforeno. Na região 1 (azul) os EA são rotacionados de um ângulo α_1 , enquanto que na região 2 (verde) esse ângulo é α_2 . Acima temos as elipses de energia constante correspondentes a cada região. 46
- Figura 19 – Esquema da superfície de integração do teorema da divergência 2D que envolve a interface em $x = 0$. As curvas da fronteira de S possuem vetores normais unitários \hat{n}_i indicados. 50
- Figura 20 – (a) Elipse de energia constante para $\alpha = 0$. O vetor de onda \vec{k} situa-se sobre a elipse enquanto que o vetor velocidade de grupo \vec{v} é perpendicular à elipse no ponto \vec{k} . Os ângulos θ e ϕ são medidos em relação ao eixo k_x . (b) Gráfico de $T(\phi_1)$. A curva contínua vermelha corresponde à $\alpha_1 = 15^\circ$, $\alpha_2 = 45^\circ$, e a curva tracejada azul à $\alpha_1 = 45^\circ$, $\alpha_2 = 15^\circ$. Os valores de m_x e m_y usados são os correspondentes ao elétron no fosforeno, dados pela Eq. (2.37) e a energia é $E = 100$ meV. 53
- Figura 21 – Ângulo de refração (ϕ_2) como função do ângulo de incidência (ϕ_1) para $\alpha_1 = 0^\circ$ e $\alpha_2 = 0^\circ$ (curva tracejada vermelha), 45° (curva pontilhada e tracejada preta), 90° (curva contínua azul) e 135° (curva pontilhada verde). Os valores de m_x e m_y correspondem aos encontrados para o fosforeno dados pela Eq. (2.37) e a energia é dada por $E = 100$ meV. . . 56
- Figura 22 – Esboço das curvas de energia constante na região de incidência (elipse contínua preta) e de refração (elipse tracejada azul) de uma junção, tal que (a) $\alpha_1 = 15^\circ$, $\alpha_2 = 45^\circ$ e $\phi_1 = -60^\circ$ e (b) $\alpha_1 = 45^\circ$, $\alpha_2 = 15^\circ$ e $\phi_1 = 0^\circ$. As setas pretas e azuis que terminam sobre a elipse são os vetores momento e as que começam sobre a elipse são os vetores velocidade (que são perpendiculares as curvas, como indica a Eq. (3.36)). Os valores de massa usados foram os da Eq. (2.37) e a energia é 100 meV. Em (b) a refração ocorre somente no intervalo $-52,42^\circ \leq \phi_1 \leq -2,53^\circ$ como obtido das Eqs. (3.51) e (3.52). A linha tracejada vermelha indica que para $\phi_1 = 0^\circ$, o valor de k_y não possui nenhum valor correspondente na elipse da região 2. A seta verde mostra a componente k_y que é conservada. 57

Figura 23	(a) Ondas planas senoidais com diversas amplitudes e comprimentos de onda. (b) Superposição das ondas planas ilustradas em (a). (c) Pacote de onda localizado em uma região finita de x . (d) Pacote de onda de largura Δx e posição média x_0 . (e) Módulo ao quadrado da transformada de Fourier de $\Psi(x, 0)$ com largura Δk e número de onda médio k_0 , o qual representa a amplitude de cada onda plana em função de k	60
Figura 24	Dispersão de um pacote de onda. Para um tempo $t > 0$, além do movimento do seu valor máximo $x_0(t)$, o pacote se alarga no espaço real devido à diferença de velocidade de fase entre as ondas planas que o compõe. . .	62
Figura 25	Esboço do <i>grid</i> computacional usado na simulação com N_x (N_y) passos na direção x (y), o que nos dá um total de $N_x N_y$ pontos. O tamanho dos passos em cada direção são dados por Δx e Δy	64
Figura 26	ϕ_2 como função de ϕ_1 para $\alpha_1 = -15^\circ$ (curva tracejada e pontilhada preta), 0° (curva tracejada vermelha), 45° (curva contínua azul) e 90° (curva pontilhada verde). Em todos os casos, $\alpha_2 = 72^\circ$ e $E = 100$ meV. .	71
Figura 27	Trajетórias de elétrons com ângulos de incidência dados por $\phi_1 = \pm 30^\circ, \pm 45^\circ$ e $\pm 60^\circ$ para diferentes valores de α_1 e $\alpha_2 = 72^\circ$. Os valores de utilizados para α_1 são (a) -15° , (b) 0° , (c) 45° e (d) 90°	72
Figura 28	Desvio δ em função de ϕ para $\alpha = 30^\circ$ (curva tracejada vermelha). <i>Zooms</i> das elipses de energia constante são mostradas para os ângulos de incidência $\phi = 0^\circ, -30^\circ$ e -60° (indicando com uma seta o ponto correspondente na curva $\delta \times \phi$) juntamente com os vetores \vec{k}_0, \vec{v}_0 e \vec{v}_0^\pm . Os valores dos desvios correspondentes à cada ângulo são: $\delta(0) \approx 4, 45^\circ$, $\delta(-30) \approx 1, 16^\circ$ e $\delta(-60) \approx -0, 37^\circ$. As manchas vermelhas centradas no ponto \vec{k}_0 , mostradas em cada um dos <i>zooms</i> das elipses, correspondem à função $\tilde{\Psi}(\vec{k})$ dada pela Eq. (5.3), para $E = 100$ meV e $d = 100$ Å.	73
Figura 29	Comparação entre as direções de propagação de um PO obtidas pelo método <i>split-operator</i> e suas trajetórias clássicas correspondentes. Para $\phi = 0^\circ$, trajetória clássica é mostrada na curva contínua vermelha e a trajetória do CM do PO nos triângulos vermelhos. Para $\phi = -30^\circ$, trajetória clássica é mostrada pela curva tracejada e pontilhada verde e a trajetória do CM do PO pelas cruzes verdes. Para $\phi = -60^\circ$, trajetória clássica é mostrada na curva tracejada azul e a trajetória do CM do PO nos pontos azuis. Em todos os casos, usamos $E = 100$ meV e $d = 100$ Å. O desvio angular obtido é de, aproximadamente, $7, 94^\circ$ para $\phi = 0^\circ$, $2, 23^\circ$ para $\phi = -30^\circ$ e $-0, 07^\circ$ para $\phi = -60^\circ$	74

- Figura 30 –FGs em fosforeno tiradas das referências (a) [34] e (b) [35]. Em (a) os ângulos dos EA são dados por $\alpha_1 = 71,1^\circ/2$ e $\alpha_2 = -71,1^\circ/2$ e em (b) temos $\alpha_1 = 0^\circ$ e $\alpha_2 = 37,42^\circ$ 75
- Figura 31 –Evolução temporal de $|\Psi(x, y, t)|^2$ no espaço real em instantes de tempo sucessivos para $\alpha_1 = 71,1^\circ/2$ e $\alpha_2 = -71,1^\circ/2$. O ângulo de incidência é $\phi_1 = -45^\circ$ e a posição inicial do CM é $x_0 = -400 \text{ \AA}$ e $y_0 = 300 \text{ \AA}$. A linha pontilhada amarela representa a trajetória clássica. Vale mencionar que a escala no eixo z é diferente para os quatro tempos sucessivos, onde o máximo da escala corresponde ao valor máximo de $|\Psi|^2$ para cada instante diferente. Isto foi feito por questões de visualização, já que em instantes sucessivos sua amplitude cai de forma considerável, conforme mencionado na Seção 4.1. 76
- Figura 32 –(a) Posição do CM correspondente ao caso da Figura 31 onde a curva tracejada vermelha (tracejada e pontilhada azul) representa a coordenada x (y) do CM. (b) Probabilidades de reflexão e transmissão correspondente ao caso da Figura 31 onde a curva tracejada vermelha (tracejada e pontilhada azul) representa a probabilidade de reflexão (transmissão) do PO. 77
- Figura 33 –Trajetória do CM correspondente ao caso da Figura 31. A curva tracejada azul claro representa a trajetória clássica. A curva tracejada e pontilhada azul (pontilhada vermelha) representa a posição do CM à esquerda (direita) da FG em $x = 0$. As elipses de energia constante estão representadas em cada região, juntamente com os vetores velocidades do PO incidente, refletido e transmitido. 78
- Figura 34 –Evolução temporal de $|\Psi(x, y, t)|^2$ no espaço real em instantes de tempo sucessivos para $\alpha_1 = 0^\circ$ e $\alpha_2 = 37,42^\circ$. O ângulo de incidência é $\phi_1 = 60^\circ$ e a posição inicial do CM é $x_0 = -400 \text{ \AA}$ e $y_0 = -600 \text{ \AA}$. A linha pontilhada amarela representa a trajetória clássica. 79
- Figura 35 –(a) Posição do CM correspondente ao caso da Figura 34 onde a curva tracejada vermelha (tracejada e pontilhada azul) representa a coordenada x (y) do CM. (b) Probabilidades de reflexão e transmissão correspondente ao caso da Figura 34 onde a curva tracejada vermelha (tracejada e pontilhada azul) representa a probabilidade de reflexão (transmissão) do PO. 79

Figura 36	Trajectoria do centro de massa correspondente ao caso da Figura 34. A curva tracejada amarela representa a trajetória clássica. A curva tracejada e pontilhada azul (pontilhada vermelha) representa a posição do CM à esquerda (direita) da FG em $x = 0$. As elipses de energia constante estão representadas em cada região, juntamente com os vetores velocidades do PO incidente, refletido e transmitido.	80
Figura 37	Evolução temporal de $ \Psi(x, y, t) ^2$ no espaço real em instantes de tempo sucessivos para $\alpha_1 = -31,42^\circ$ e $\alpha_2 = 0^\circ$. O ângulo de incidência é $\phi_1 = 60^\circ$ e a posição inicial do CM é $x_0 = -500 \text{ \AA}$ e $y_0 = -400 \text{ \AA}$. A linha pontilhada amarela representa a trajetória clássica.	81
Figura 38	(a) Posição do CM correspondente ao caso da Figura 37 onde a curva tracejada vermelha (tracejada e pontilhada azul) representa a coordenada x (y) do CM. (b) Probabilidades de reflexão e transmissão correspondente ao caso da Figura 34 onde a curva tracejada vermelha (tracejada e pontilhada azul) representa a probabilidade de reflexão (transmissão) do PO.	81
Figura 39	Trajectoria do centro de massa correspondente ao caso da Figura 37. A curva tracejada e pontilhada azul (pontilhada vermelha) representa a posição do CM à esquerda (direita) da FG em $x = 0$. A curva tracejada amarela representa a trajetória clássica. As elipses de energia constante estão representadas em cada região, juntamente com os vetores velocidades do PO incidente, refletido e transmitido.	82

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
2D	Bidimensional/Duas dimensões
FG	Fronteira de Grão
GB	<i>Grain Boundary</i>
TMDC	<i>Transition-Metal Dichalcogenide</i>
hBN	Nitreto de Boro Hexagonal
MoS ₂	Dissulfeto de Molibdenio
WSe ₂	Disseleneto de Tungstenio
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
ARPES	<i>Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy</i>
FET	<i>Field-Effect Transistor</i>
CI	Circuito Integrado
AFM	<i>Atomic-Force Microscopy</i>
LED	<i>Light-Emitting Diode</i>
EC	Eixos Coordenados
EA	Eixos de Anisotropia
PO	Pacote de Onda
CM	Centro de Massa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Do fósforo negro ao fosforeno	19
1.2	Aplicações do fosforeno	23
1.2.1	Transistores de efeito de campo	24
1.2.2	Optoeletrônica	26
1.2.3	Outras aplicações	27
1.3	Técnicas de fabricação	28
1.4	Defeitos em cristais bidimensionais	29
1.5	Escopo da dissertação	32
2	ESTRUTURA DE BANDAS DO FOSFORENO	33
2.1	O método <i>tight-binding</i>	33
2.2	O modelo contínuo	42
2.3	O modelo de massa efetiva	43
3	TRANSMISSÃO DE ELÉTRONS EM FRONTEIRAS DE GRÃO	45
3.1	Hamiltoniano de um sistema quântico anisotrópico	45
3.2	Probabilidade de transmissão	46
3.3	Direções de reflexão e transmissão	53
3.3.1	Reflexão	53
3.3.2	Transmissão	55
3.3.3	Reflexão Interna Total	55
4	PROPAGAÇÃO DE PACOTES DE ONDA: O MÉTODO <i>SPLIT-OPERATOR</i>	59
4.1	Pacotes de onda	59
4.2	O método <i>split-operator</i>	62
5	RESULTADOS	70
5.1	Refração anfotérica	70
5.2	Pacote de onda gaussiano bidimensional	71
5.3	Propagação de pacotes de onda em fronteiras de grão	74
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	83
	85

1 INTRODUÇÃO

A obtenção experimental do grafeno em 2004 [1], impulsionou inúmeros estudos acerca deste e de outros materiais similares, os quais são constituídos por uma única camada de algum material lamelar. Os materiais lamelares são formados por camadas de átomos fortemente ligados entre si e com as ligações entre essas camadas sendo relativamente mais fracas, normalmente, através da interação de van der Waals, como ocorre no grafite, que é mostrado na Figura 1. Eis que surge uma nova classe de materiais: os materiais bidimensionais (2D).

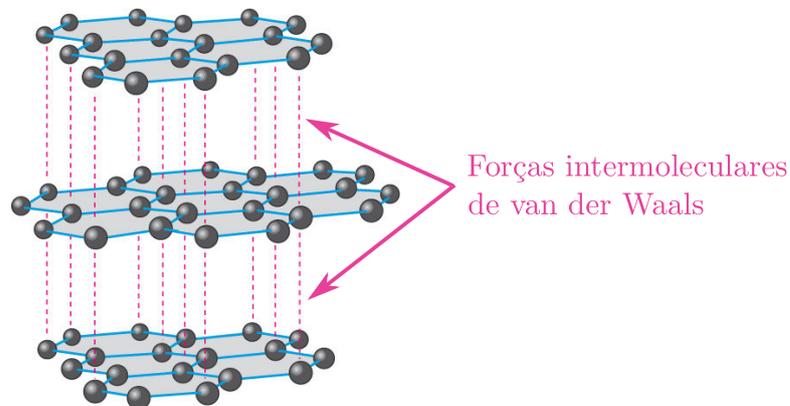


Figure 1: Grafite como um exemplo de material lamelar. Uma única camada deste constitui o grafeno. As interações intermoleculares de van der Waals são ilustradas como linhas pontilhadas que ligam cada camada. [2]

Até então, acreditava-se que a obtenção de um cristal com apenas um átomo de espessura não era possível. Estudos de Landau[3], Peierls[4], Mermin e Wagner[5, 6] mostraram que cristais puramente 2D são termodinamicamente instáveis, uma vez que flutuações térmicas levam a deslocamentos atômicos transversais à direção do plano, os quais são da ordem da distância interatômica. Porém, devido às interações entre os planos serem bem mais fracas que as ligações entre os átomos do plano [7], os materiais lamelares podem ser exfoliados obtendo-se, assim, os materiais 2D. Os materiais que compõem esta nova classe possuem propriedades físicas excepcionais, tornando-se candidatos promissores em diversas aplicações, como em dispositivos eletrônicos. Estudos recentes propuseram a construção de estruturas formadas pelo empilhamento de materiais 2D, as chamadas heteroestruturas de van der Waals (veja a Figura 2), que têm a habilidade promissora de serem construídas de forma a combinar propriedades de cada camada individual. Dessa forma, as propriedades dessas estruturas podem ser ajustadas de modo a serem utilizadas em uma enorme variedade de aplicações [8]. Exemplos de materiais 2D incluem o grafeno,

o fosforeno, o nitreto de boro hexagonal (hBN), os dicalcogetenos de metais de transição (TMDC)¹ como o dissulfeto de molibdênio (MoS₂) e o disseleneto de tungstênio (WSe₂), entre outros.

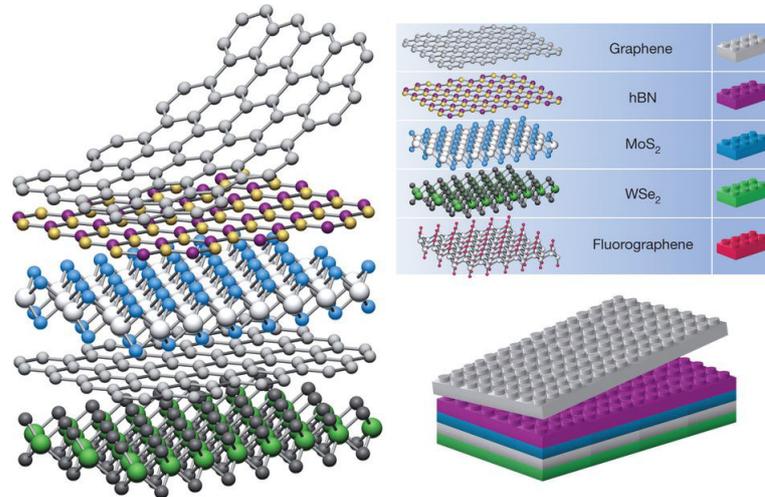


Figure 2: Exemplo de uma heteroestrutura de van der Waals com cada material constituinte ilustrado à direita. De cima para baixo: grafeno, nitreto de boro hexagonal (hBN), dissulfeto de molibdênio (MoS₂), disseleneto de tungstênio (WSe₂) e fluorgrafeno. [8]

O material 2D que será objeto de estudo deste trabalho é o fosforeno, uma única camada de átomos de fósforo obtida a partir da esfoliação de sua versão *bulk*², o fósforo negro³.

1.1 Do fósforo negro ao fosforeno

O fósforo (símbolo P), com número atômico 15 e peso atômico 30,974 u.a., é um elemento não-metálico que pertence ao grupo V A da tabela periódica. O primeiro registro histórico de sua aparição se dá por volta de 1046-771 A.C. na China antiga. Entretanto, somente por volta de 1669 o fósforo foi isolado em sua forma alotrópica conhecida como fósforo branco. Outros exemplos de alótropos são: o fósforo vermelho, azul, violeta e o negro (veja a Figura 3). Apesar de ter sido o último a ser isolado, o fósforo negro é o alótropo mais estável do elemento fósforo[9].

Cada plano do fósforo negro possui uma estrutura enrugada com formato hexagonal visto do topo de cada plano (veja as Figuras 4 e 5(a)). Uma única camada constitui o fosforeno. Este arranjo de átomos proporciona um comportamento altamente

¹Sigla em inglês para *Transition-Metal Dichacogenide*.

²A expressão em inglês *bulk* se refere aos materiais dos quais suas versões 2D são extraídos. Esta expressão é normalmente usada para se referir ao volume interior de um material.

³Vale ressaltar que a exfoliação não é a única maneira de se obter materiais 2D, como veremos mais adiante.



Figure 3: Amostras de alótropos do fósforo. Da esquerda para a direita: Fósforo branco, vermelho, violeta e negro. [10, 11]

anisotrópico de suas propriedades físicas, como será abordado mais adiante.



Figure 4: Estrutura cristalina do fósforo negro. É possível observar a estrutura enrugada de cada plano. Um único desses planos de átomos de fósforo constitui o fosforeno. [12]

A configuração eletrônica do fósforo é $[\text{Ne}]3s^23p^3$, onde os elétrons do cerne de gás nobre $[\text{Ne}]$ não participam das ligações químicas e muito menos do transporte eletrônico por estarem fortemente ligados ao núcleo. Os cinco elétrons de valência $3s^23p^3$ formam as ligações responsáveis pela existência de formas cristalinas do fósforo. Os elétrons $3p^3$ juntamente com um dos elétrons na camada $3s$ formam uma hibridização do tipo sp^3 . Três dos orbitais híbridos formam as ligações intraplanares (veja a Figura 5(b)), enquanto que cada átomo de fósforo possui dois elétrons de valência, como mostrado na Figura 5(c). Curiosamente, o nome fosforeno não reflete a natureza química deste material, o qual não possui ligações sp^2 . Ao invés disso, o nome foi dado devido à sua semelhança conceitual com o grafeno. De acordo com a nomenclatura IUPAC⁴, seu nome deveria ser fosfano 2D[9].

A forma enrugada do fosforeno resulta em propriedades mecânicas peculiares, como por exemplo, a razão de Poisson⁵ negativa ($= -0,027$) para a direção z quando a

⁴Sigla em inglês para *International Union of Pure and Applied Chemistry*.

⁵A razão de Poisson é uma propriedade mecânica que relaciona a deformação em uma dada direção

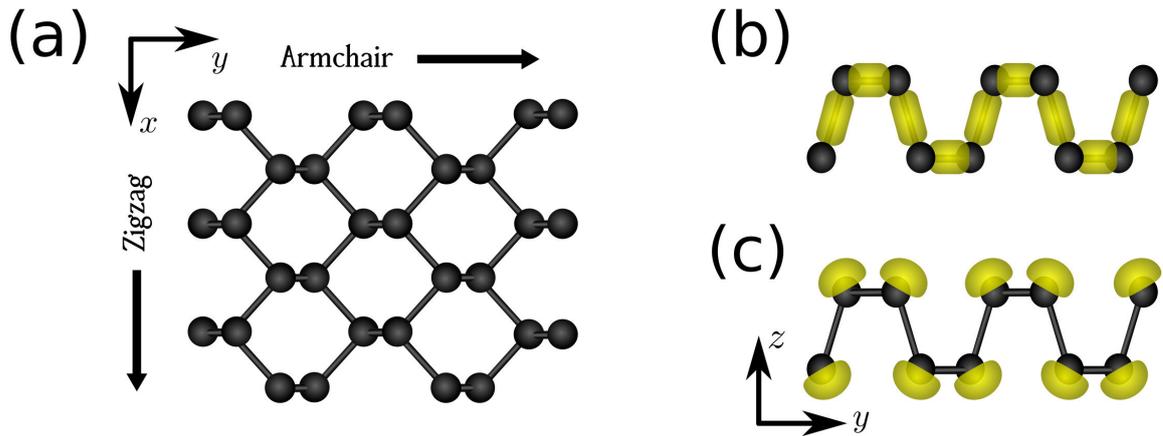


Figure 5: (a) Vista do topo da estrutura cristalina do fosforeno com as direções *armchair* e *zigzag* indicadas. (b) Vista lateral dos orbitais de valência ligantes indicados em amarelo e (c) dos pares de elétrons restantes em cada átomo de fósforo.

tensão e a compressão ocorrem ao longo da direção x . Dessa forma, ao tensionar nessa direção ocorre um aumento do tamanho da amostra na direção transversal, assim como, ao comprimir em uma dada direção o material diminui de tamanho na direção transversal[9].

A estrutura de bandas da monocamada, de algumas camadas e do *bulk* exibem um *gap* direto, variando de 0.3 eV (*bulk*) até 2.0 eV (monocamada) (veja a Figura 6(a)). A presença de um *gap* direto para qualquer número de camadas torna o fosforeno um exemplo diferente dos TMDCs, os quais apresentam uma transição de *gap* direto para indireto ao irem da monocamada para a sua versão *bulk*. Entretanto, deve ser enfatizado que alguns materiais menos conhecidos dessa classe possuem *gap* direto tanto em monocamadas como em multicamadas, tal como o dissulfeto de rênio (ReS_2). Do ponto de vista de aplicações em dispositivos eletrônicos, a presença de um *gap* direto independente do número de camadas é uma vantagem, pois é mais fácil fabricar dispositivos estáveis usando algumas camadas do que somente uma[9]. A estrutura de bandas do fósforo negro é anisotrópica, cujo *gap* de 0.3 eV foi previsto tanto através de medidas com ARPES⁶ como por simulações computacionais (veja a Figura 6(b))[13].

Devido à sua alta anisotropia, o fosforeno apresenta dicroísmo, isto é, a taxa de absorção de luz é diferente para diferentes direções de polarização da luz incidente. Para um feixe de luz que incide perpendicularmente à amostra e com polarização ao longo da direção *armchair*, por exemplo, este fenômeno é mais robusto para feixes com frequências próximas à largura do *gap* de energia da estrutura de bandas[14]. Devido à esta alta anisotropia das propriedades óticas, estas podem ser usadas na determinação dos eixos com uma tensão aplicada transversalmente.

⁶Sigla em inglês para *Angle-resolved photoemission spectroscopy*, uma técnica experimental capaz de medir a relação de dispersão através da emissão de fótons pela amostra.

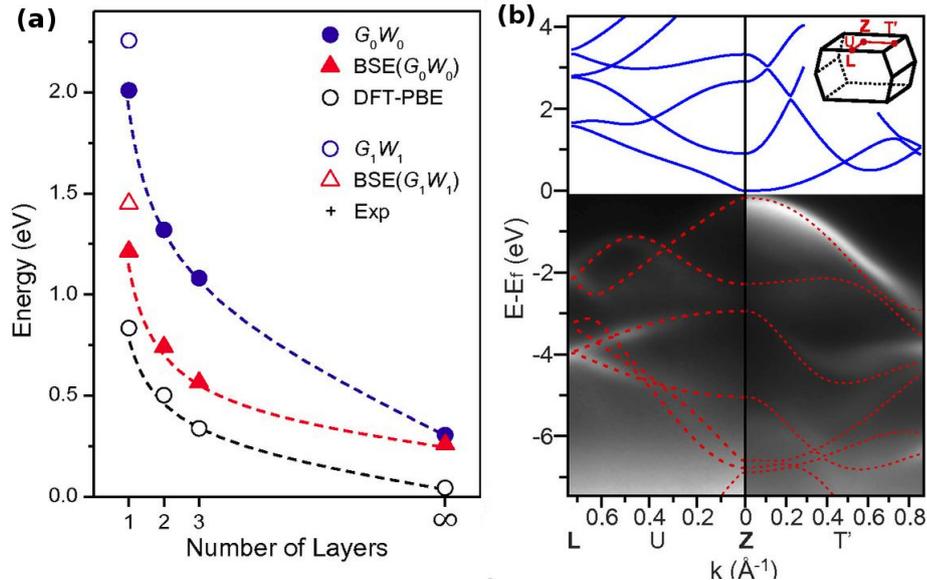


Figure 6: (a) Comportamento do *gap* de energia com o aumento do número de camadas calculado através de diversos métodos computacionais diferenciados pela legenda. (b) Estrutura de bandas do fósforo negro *bulk* obtida de simulações computacionais, com as bandas inferiores fitando medidas ARPES (em branco com fundo preto).[13]

crystalográficos (ou eixos de anisotropia).

De forma semelhante a outros semicondutores, a dimensionalidade reduzida no fosforeno, torna possível a existência de éxcitons e complexos excitônicos, tais como trions e biéxcitons. Estes possuem alta energia de ligação (~ 800 meV para éxcitons). Esta alta energia de ligação se deve ao fato de que em camadas finas como o fosforeno a blindagem eletrostática é reduzida, o que fortalece a interação eletrostática em filmes finos (veja a referência [9]). Uma alta energia de ligação estabiliza éxcitons e trions (éxcitons carregados) contra flutuações térmicas. Isso aumenta o tempo de vida dessas partículas compostas, o que é desejável para aplicações tais como transporte de luz por trions e computação quântica conduzida opticamente[9].

Devido à sua anisotropia, os portadores de carga no fosforeno apresentam diferentes massas efetivas para diferentes direções, sendo maior na direção *zigzag* e menor na direção *armchair*, fazendo com que esta última seja a mais favorável para o transporte eletrônico. Também possui altos valores para a mobilidade eletrônica, aumentando continuamente com o aumento do número de camadas até que a espessura esteja em torno de 10 nm, atingindo valores maiores que $1.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ao longo da direção *zigzag*. Para buracos, a mobilidade pode atingir valores ainda maiores, sendo aproximadamente $26.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para monocamada e $6.400 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para uma amostra com cinco camadas de espessura[9]. A mobilidade eletrônica dos portadores de carga é definida como o coeficiente de proporcionalidade entre a velocidade de deriva dos portadores e o campo elétrico

aplicado (no regime linear) e que, no modelo clássico (de Drude) da condução elétrica nos materiais, é dada por[15]

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*}, \quad (1.1)$$

onde q é a carga dos portadores ($q = -1,6 \times 10^{-19}$ para elétrons), τ é o tempo de espalhamento e m^* é a massa efetiva dos portadores. O tempo de espalhamento τ é o tempo médio entre dois espalhamentos do elétron com impurezas no material (considerando que este é o único mecanismo de espalhamento presente). Com isso, um valor alto da mobilidade, para uma dada massa efetiva, significa um alto grau de pureza da amostra.

Para que um material seja viável em aplicações tecnológicas, é necessário que haja um padrão no que diz respeito à sua qualidade e sua pureza. Algo que pode ser usado para verificar a pureza de um material é a presença de efeitos quânticos. A aplicação de um campo magnético B em um gás de elétrons bidimensional, por exemplo, leva a formação de níveis de Landau, que muitas vezes são observados experimentalmente através da presença de oscilações de Shubnikov–de Haas e do efeito Hall quântico⁷. Para que os níveis de Landau sejam observados é necessário que[15]

$$\mu B \gg 1, \quad (1.2)$$

que vem do fato de que os níveis de Landau estão associados, semiclassicamente, à presença de órbitas eletrônicas circulares, a qual ocorre somente quando o livre caminho médio é muito maior que o raio ciclotrônico. Dessa forma, estes efeitos são facilmente mascarados por desordem na amostra e, assim, a presença deles pode comprovar o grau de pureza do material, efeitos estes que já foram observados em amostras de fosforeno[9]. Este grau de pureza somado com a alta anisotropia da relação de dispersão fazem com que o fosforeno se torne uma excelente plataforma para investigar fenômenos físicos associados com massa efetiva anisotrópica.

1.2 Aplicações do fosforeno

Dentre os materiais 2D, o grafeno é, sem dúvidas, o que chamou maior atenção da comunidade científica devido às várias propriedades interessantes como alta mobilidade eletrônica, resistência mecânica, condutividade térmica e flexibilidade, o que proporciona ao grafeno uma enorme variedade de aplicações nas mais diversas áreas como eletrônica, geração de energia, biosensores, aviação, entre muitas outras [16, 17]. Apesar disso, a ausência de um *gap* de energia limita a performance de muitos dispositivos baseados em

⁷Em um experimento de efeito Hall, as oscilações de Shubnikov-de Haas consistem nas oscilações da resistividade à medida que B aumenta. O surgimento de degraus no gráfico da resistividade Hall por B está associado ao efeito Hall quântico.

grafeno. Por isso, novos materiais tem sido investigados, recebendo destaque o MoS₂ e o fosforeno.

A seguir, serão discutidas brevemente algumas aplicações do fosforeno e/ou do fósforo negro em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Devido ao seu papel fundamental no desenvolvimento tecnológico atual, uma ênfase maior será dada aos transistores, de modo que as demais aplicações serão brevemente mencionadas.

1.2.1 Transistores de efeito de campo

O transistor é um dispositivo que controla sinais elétricos, tendo como suas principais funções a amplificação e o chaveamento. Na amplificação, a amplitude do sinal é aumentada mantendo a frequência inalterada, cuja aplicação é comumente encontrada em alto-falantes, por exemplo. Já o chaveamento consiste em converter o sinal recebido em um estado que pode ser com ou sem a passagem de corrente pelo dispositivo; à estes estados dão-se o nome de *on* ou *off*, respectivamente. Esses estados representam os *bits* 0 e 1 e, com isso, possuem inúmeras aplicações na eletrônica digital presente nos computadores de hoje. Os dois tipos principais de transistores são: o bipolar de junção e o de efeito de campo (FET, do inglês, *Field-effect transistor*), onde o último tipo têm recebido maior atenção em aplicações utilizando materiais 2D devido à alta performance que estes os proporcionam e por seu processo de fabricação exigir um número reduzido de etapas, tornando possível sua fabricação em larga escala[18]. O FET recebe este nome porque o mecanismo que controla o fluxo dos portadores da entrada para a saída do dispositivo é um campo elétrico, diferentemente do bipolar de junção que é através de uma outra corrente em uma das duas junções *p-n* presentes neste tipo de transistor⁸.

No FET, os portadores movem-se de um terminal chamado fonte para outro chamado dreno através de uma região uniforme do semicondutor, o canal. O controle do movimento dos portadores no canal é feito pelo campo criado por uma tensão aplicada em um terceiro terminal, chamado de porta, e a fonte (veja a Figura 7(a)). A Figura 7(b) ilustra um FET de junção, que consiste em uma pastilha de um semicondutor (normalmente o silício) dopado negativamente (tipo *n*, isto é, com excesso de elétrons de condução) que forma duas junções com pastilhas do mesmo semicondutor, porém positivamente dopados (tipo *p*, com falta de elétrons de condução). A fonte e o dreno possuem uma diferença de potencial V_{ds} . A tensão entre a fonte e a porta é V_g , que cria um campo elétrico que controla a dopagem do canal, controlando assim a corrente entre a fonte e o dreno I_{ds} . Dependendo do tipo de dopagem das pastilhas, o campo elétrico tem a função de aumentar ou diminuir I_{ds} . Este efeito é utilizado para se obter a função de chaveamento de um

⁸Para mais detalhes sobre os transistores bipolares consulte a referência [18]

transistor.

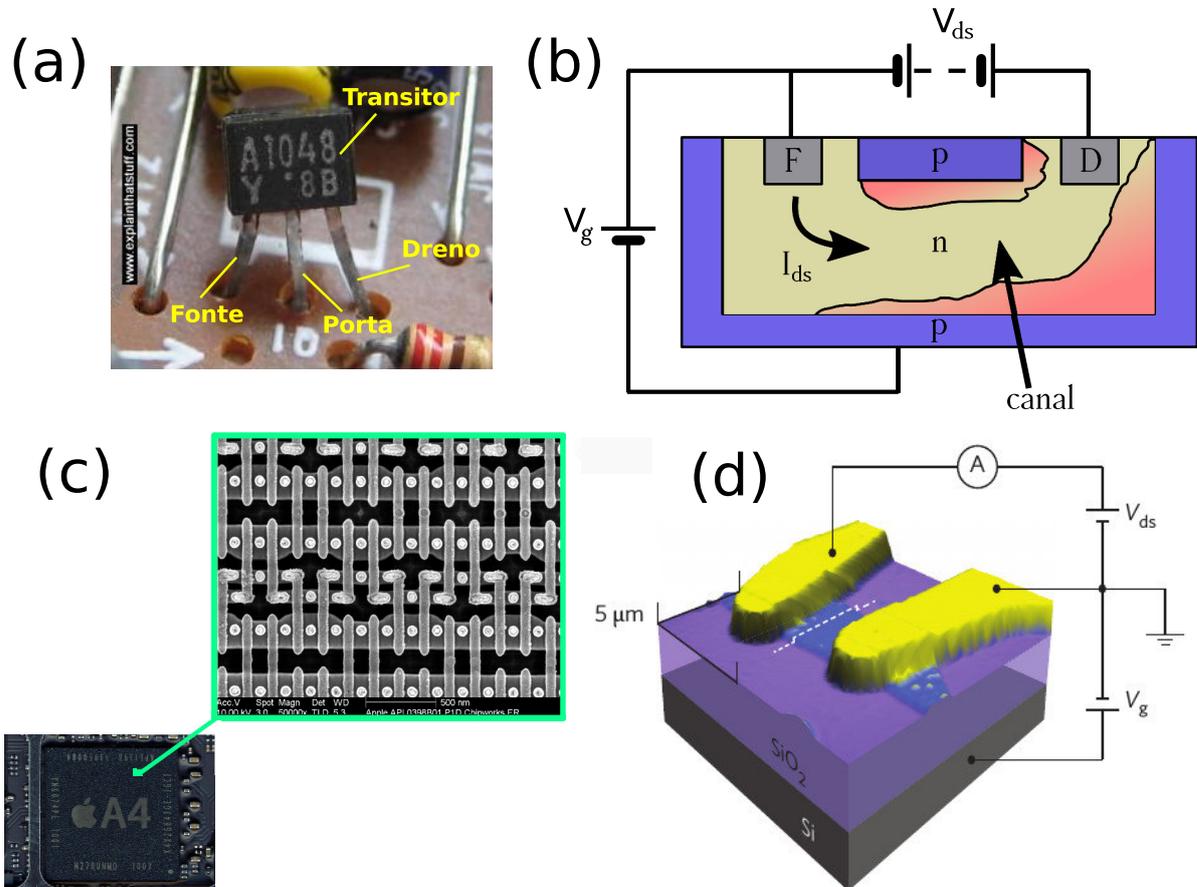


Figure 7: (a) FET em um circuito simples com os terminais indicados[19]. (b) Esquema geral de um FET de junção indicando a fonte (F), o dreno (D), a corrente entre o dreno e a fonte I_{ds} (*drain-source*), a voltagem da porta V_g (*gate*), a voltagem entre o dreno e a fonte V_{ds} , a junção *p-n-p* e o canal de portadores em amarelo, que neste caso são elétrons. (c) *Zoom* de uma célula de memória presente no interior de um microprocessador Apple A4 obtida por um microscópio eletrônico. A ordem de grandeza das dimensões do microprocessador é de centímetros, enquanto que a do *zoom* é de micrômetros[20]. (d) Esquema de um FET de fósforo negro obtido por AFM. A espessura do filme de fósforo negro é de aproximadamente 6,5 nm[21].

Transistores como o mostrado na Figura 7(a) são componentes individuais que podem ser encontrados em circuitos simples. A produção do primeiro circuito integrado (CI) em 1958, pelo americano Jack Kilby, abriu as portas para a possibilidade de miniaturização da eletrônica, permitindo, assim, que mais e mais transistores e outros componentes sejam conectados podendo formar circuitos mais complexos, que aumentam a velocidade de processamento dos computadores. Um CI é formado por um grande número de transistores, diodos, resistores e capacitores fabricados na mesma pastilha de semicondutor e interligados entre si através de filmes metálicos, compondo um circuito completo com dimensões microscópicas[18]. Outro fator importante que contribuiu para a miniaturização foi o avanço das técnicas de fabricação, que tornaram possível a produção em larga escala

de dispositivos com dimensões microscópicas. No final da década de 60, Gordon Moore, um dos fundadores da Intel[®], observou a tendência do aumento do número de transistores em um CI e viu que esse número dobrava a cada dezoito meses e o custo caía pela metade. Essa observação ficou conhecida como Lei de Moore. Hoje em dia, temos *microchips* que possuem dezenas de bilhões de transistores (veja a Figura 7(c)). Entretanto, essa taxa de aumento do número de componentes em um CI deve cair em breve, uma vez que a miniaturização está atingindo os limites impostos pelas leis da física para um dispositivo à base de silício. Uma alternativa para contornar este problema é investigar novos materiais (como os 2D) ou outros fenômenos capazes de executar as tarefas requeridas pelos dispositivos. Isto é um dos principais fatores pelos quais os materiais 2D têm recebido enorme atenção de pesquisadores envolvidos nas áreas de nanociência e nanotecnologia.

Dentre as aplicações do fosforeno, os FETs foram um dos primeiros e os mais estudados. Estes dispositivos são caracterizados principalmente por dois fatores: a mobilidade μ e a razão *on/off*. Este último consiste na razão entre as correntes nos estados *on* e *off*, de modo que uma razão grande caracteriza um bom transistor, já que os valores das correntes são muito diferentes, sendo possível distinguir melhor os dois estados. Embora os FETs de grafeno apresentem uma mobilidade maior que os de fosforeno, este possui uma razão *on/off* 10^4 vezes maior à temperatura ambiente, o que o torna um candidato mais adequado para este tipo de aplicação. Além disso, possui mobilidade maior que os dispositivos baseados em silício[22]. A Figura 7(d) mostra o esboço de um FET de algumas camadas de fosforeno, que foi tirado de dados obtidos por microscopia de força atômica (AFM)⁹, que consiste em obter o formato da superfície de uma amostra através da interação eletrostática entre uma ponta (geralmente feita de ouro) e os sítios atômicos localizados no material. O fosforeno faz o mesmo papel do silício no FET ilustrado na Figura 7(b), com algumas diferenças nas conexões dos terminais[21].

1.2.2 Optoeletrônica

Dispositivos optoeletrônicos são aqueles que podem gerar, detectar, controlar ou interagir com luz. Alguns exemplos incluem os lasers, LEDs¹⁰, células solares e fotodetectores[22]. Um fator interessante que o fosforeno proporciona à optoeletrônica é que a variação do *gap* com o número de camadas cobre uma grande porção do espectro eletromagnético, indo de parte do visível até a região média do infravermelho, que é abaixo da região espectral coberta pelos TMDCs (veja a Figura 8).

⁹Sigla em inglês para *Atomic-Force Microscopy*.

¹⁰Sigla em inglês para *Light-emitting diode*, que significa diodo emissor de luz.

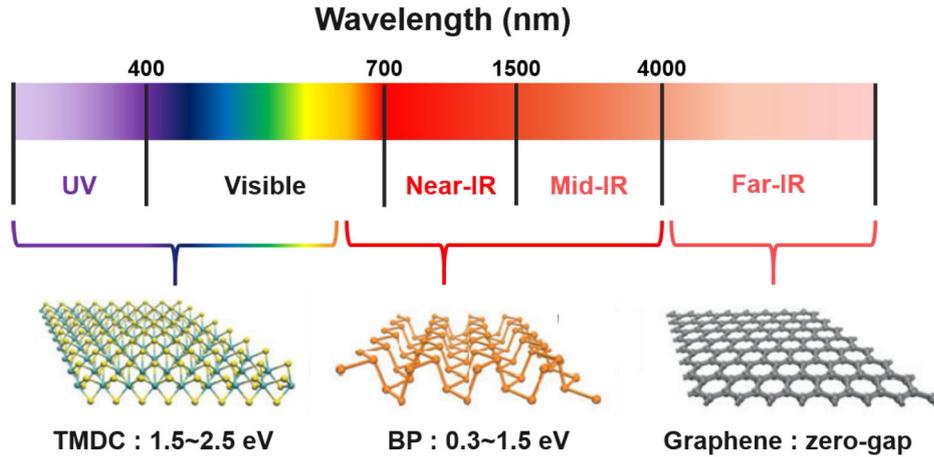


Figure 8: Espectro eletromagnético e o intervalo do gap de energia coberto pelos TMDCs, fósforo negro (BP) e grafeno (*graphene*) em uma transição do *bulk* para suas versões em monocamada[25]

1.2.3 Outras aplicações

Algumas das aplicações revolucionárias do grafeno também tem se mostrado possíveis com TMDCs e fosforeno. Um bom exemplo disso é a eletrônica flexível, onde já foi observado que o fosforeno se mantém estável em um substrato flexível (veja a Figura 9(a))[23, 24]. Já para aplicações termoelétricas, tais como geradores e *coolers* termoelétricos, alta condutividade elétrica e baixa condutividade térmica são desejáveis. Tanto o fósforo negro *bulk* quanto o fosforeno possuem tais características à temperatura ambiente em uma das direções. O transporte de calor, assim como o eletrônico, é anisotrópico, porém a condutividade térmica é maior ao longo da direção *zigzag*, conforme ilustrado na Figura 9(b). [9]

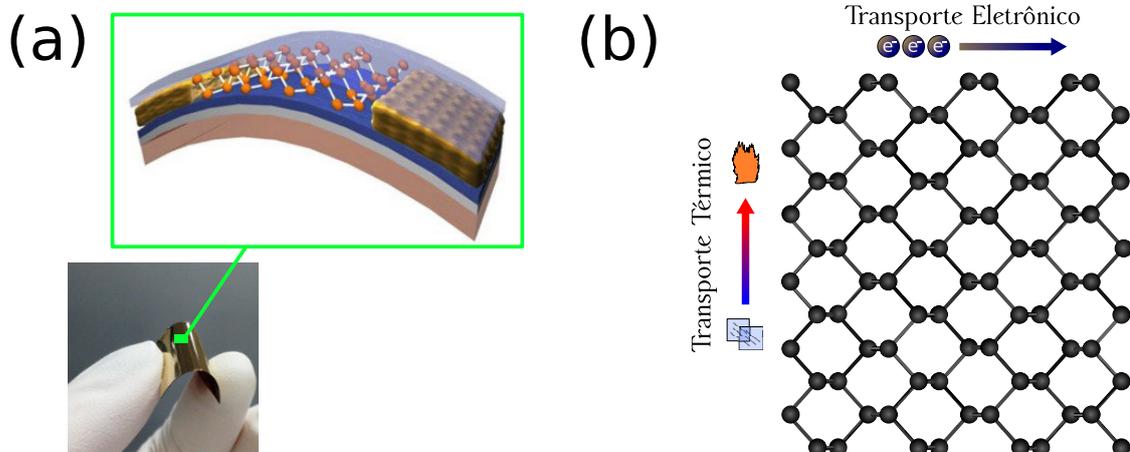


Figure 9: (a) Amostra de fósforo negro depositado em um substrato flexível, onde o esquema do dispositivo é mostrado acima[24]. (b) Figura esquemática de uma camada de fósforo negro indicando as direções favoráveis ao transporte de calor e de elétrons.

1.3 Técnicas de fabricação

Através da aplicação de altas pressões, o fósforo branco (1,2 – 1,3 GPa) e o fósforo vermelho (8 GPa) sofrem uma transição para o fósforo negro. De fato, esta foi a primeira técnica de sintetização deste material. Outro método de obtenção é através da dissolução de fósforo branco em uma solução de bismuto à 300 – 400 K por vinte horas seguido de um resfriamento lento até a temperatura ambiente, porém esta técnica tem a desvantagem do bismuto ser tóxico e as amostras obtidas serem muito pequenas[9].

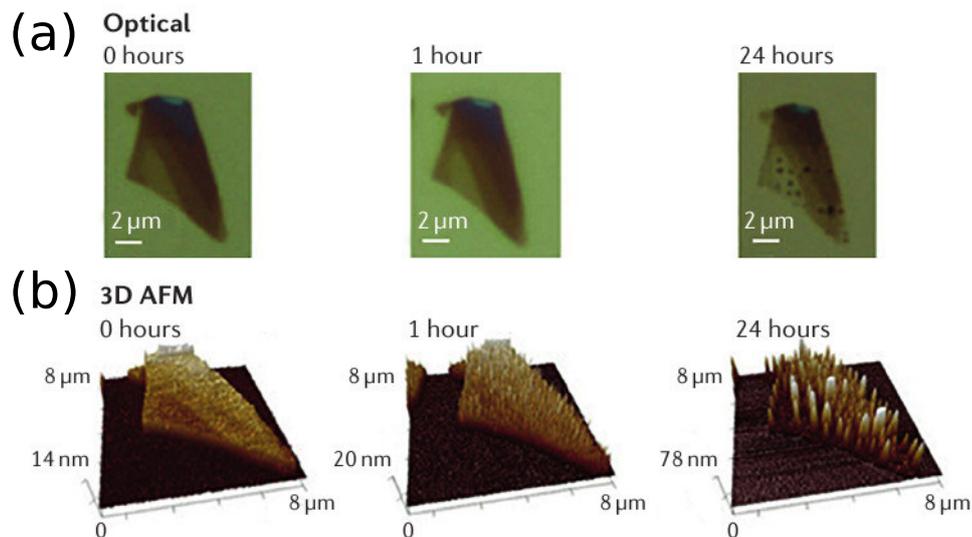


Figure 10: Oxidação de uma amostra de fosforeno obtido através de exfoliação mecânica. As imagens foram obtidas por (a) microscopia ótica e (b) AFM. [9]

Uma vez obtido o fósforo negro, o fosforeno pode ser obtido através de exfoliação mecânica, que continua sendo a principal técnica de sintetização. Entretanto, a energia de exfoliação do fósforo negro é bem maior do que a do grafeno, o que explica a relativa dificuldade em aplicar esta técnica. Isto é associado com alta energia de ligação entre as camadas, o que leva um certo debate sobre o fato dessas ligações serem realmente de van der Waals. Um estudo relativamente recente acerca da natureza das ligações entre as camadas de fósforo negro é feito na referência [26]. As amostras produzidas por este método possuem boa qualidade, o que é ideal para pesquisa básica, porém tal qualidade não é possível de se obter em grande escala, o que seria ideal para aplicações tecnológicas. Outra desvantagem da exfoliação mecânica é a ocorrência de degradação da amostra devido à oxidação. Uma amostra experimental pode ser vista na Figura 10, onde observa-se a mesma amostra se degradando devido ao oxigênio em três momentos: Inicialmente obtida, 1 hora após e 24 horas após a sua deposição no substrato. A oxidação é indicada nas imagens óticas por pontos pretos sob a amostra e nas imagens de AFM por

picos no mapeamento correspondente à amostra de fosforeno. Vemos que depois de 24 horas a amostra se degrada bastante, o que tornaria inviável a sua aplicação em dispositivos. Porém, o problema da oxidação pode ser contornado encapsulando a amostra com algum material inerte. Uma alternativa ao método da exfoliação mecânica é o método da exfoliação líquida[9] que consiste em separar as camadas do fósforo negro através de um solvente líquido. Um fator importante em muitas aplicações, tais como transistores, é que a amostra deve ter uma área suficientemente grande de modo a ser moldada no formato dos dispositivos, porém esse fator não é algo controlável em exfoliação mecânica. Recentemente foi utilizada uma técnica que torna possível a sintetização de amostras com grandes áreas através do agregamento de amostras menores[27].

1.4 Defeitos em cristais bidimensionais

Normalmente, a primeira abordagem ao se estudar materiais sólidos, do ponto de vista teórico, é considerá-los como um arranjo periódico de íons e desprezar o formato das superfícies (no caso 3D) ou bordas (no caso 2D), utilizando-se de condições de contorno periódicas para eliminá-las da descrição. Entretanto, a presença de defeitos e efeitos de superfície (ou borda) é praticamente inevitável nas amostras obtidas em laboratório. Como esses defeitos podem alterar drasticamente as propriedades físicas dos materiais, eles não devem ser totalmente ignorados em uma descrição teórica mais precisa. Em materiais 2D, existem essencialmente dois tipos de defeitos: pontuais e lineares. Exemplos de defeitos pontuais incluem: vacâncias, defeitos do tipo Stone-Wales, intersticiais e impurezas (veja a Figura 11). Já os defeitos lineares mais comuns em materiais 2D são discordâncias, bordas e fronteiras de grão (FGs) (veja a Figura 12).

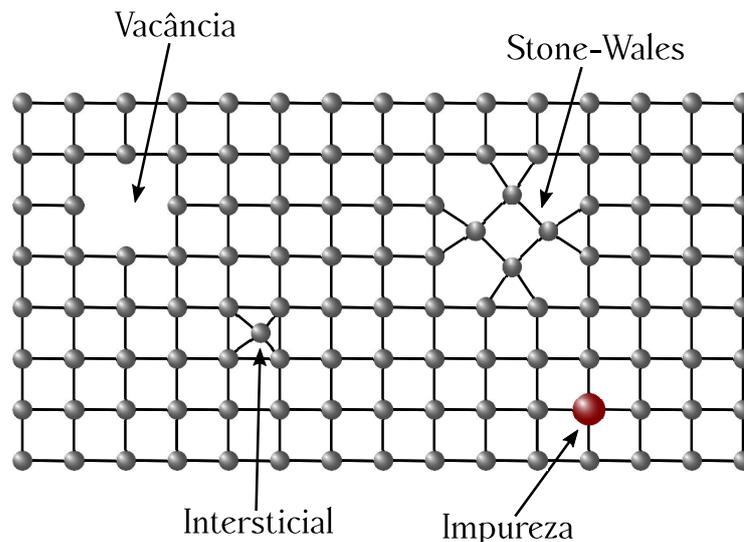


Figure 11: Ilustração dos defeitos pontuais em cristais. A cor diferente da impureza indica que este átomo é de um elemento diferente dos demais.

A ausência de um átomo em um sítio da rede cristalina constitui uma vacância. Nos defeitos Stone-Wales não há ausência de átomos, porém ocorre uma distorção nas ligações químicas entre os átomos ou até mesmo a ausência de ligações, o que também pode ser visto como a rotação de uma parte da rede cristalina seguida de um rearranjo das ligações. Intersticiais são átomos localizados em posições que não correspondem à sítios da rede cristalina, situando-se nos espaços vazios entre sítios da rede. E as impurezas constituem os átomos de elementos diferentes dos que constituem o material em si que, em geral, localizam-se em sítios da rede cristalina. Defeitos Stone-Wales e vacâncias já foram observados experimentalmente em grafeno[28, 29].

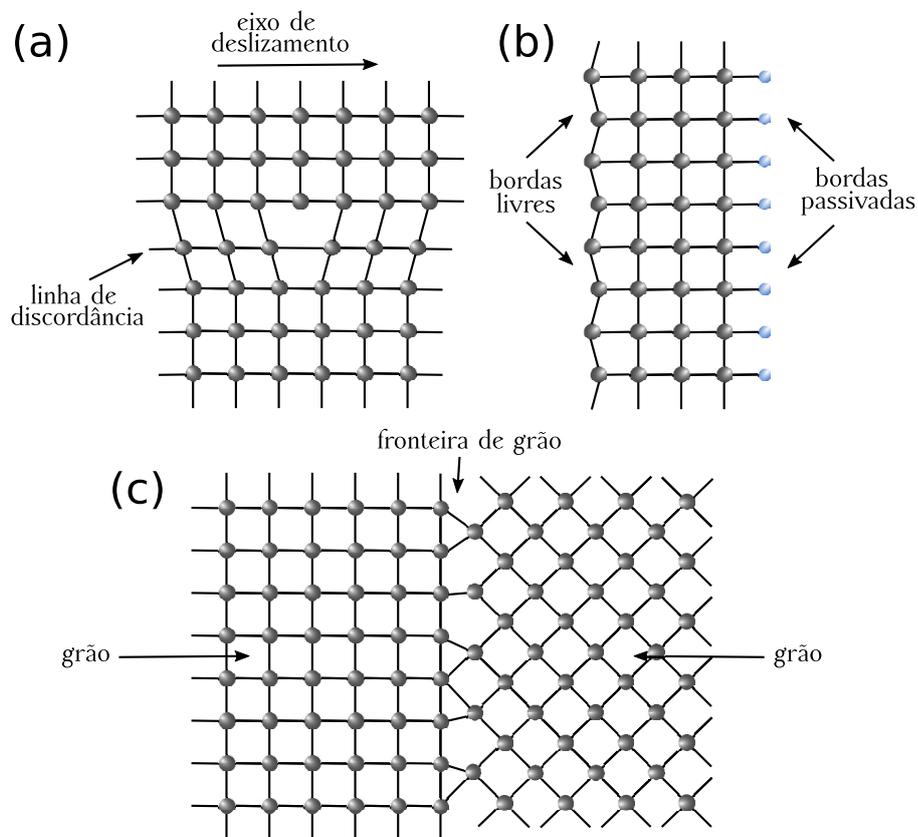


Figure 12: Ilustração de defeitos lineares em cristais 2D. (a) Exemplo de discordância, onde algumas linhas na parte de cima estão deslocadas em relação a um conjunto de linhas na parte de baixo. (b) Representação de bordas em uma nanofita, onde foram indicadas bordas livres e passivadas. As bordas são normalmente passivadas com hidrogênio ou outro elemento presente nas redondezas da amostra. (c) Esquema de um material policristalino onde foram representados dois domínios (grãos) e a FG como sendo a vizinhança entre os dois domínios.

As discordâncias consistem no deslocamento de um conjunto de linhas (ou planos, no caso 3D) de átomos em relação à outro de modo que os átomos de cada conjunto deixam de estar alinhados transversalmente à direção do deslocamento; isto origina uma tensão mecânica intrínseca no cristal (veja a Figura 12(a)). A construção de

nanoestruturas (como nanofitas ou pontos quânticos) ocasiona a presença de bordas (veja a Figura 12(b)), cuja forma pode afetar de forma drástica as propriedades eletrônicas, como ocorre nas nanofitas de grafeno onde, dependendo da largura da nanofita, elas se tornam metálicas ou semicondutoras para bordas com formato *armchair* e sempre sendo semicondutoras para bordas *zigzag*, as quais possuem um estado dentro do *gap* de energia[30]. E por fim, a FG consiste na linha que une duas regiões de um cristal com diferentes orientações cristalográficas (veja a Figura 12(c)). As regiões com orientações bem definidas são chamadas de grãos ou domínios cristalográficos. Em uma amostra real é comum a aparição de vários domínios formando os chamados materiais policristalinos. Amostras policristalinas de fosforeno foram recentemente observadas[31, 32], mostrando que este tipo de defeito é recorrente neste material, o que torna importante sua inclusão em descrições teóricas que visam a aplicação em dispositivos eletrônicos.

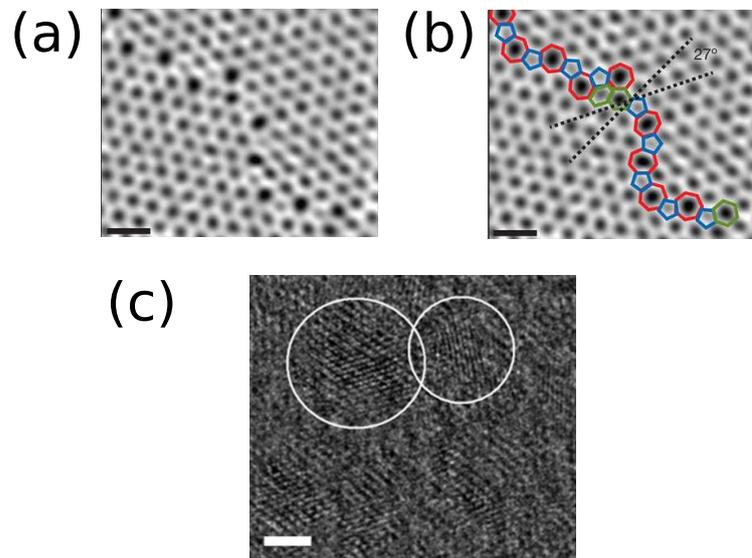


Figure 13: Amostras experimentais de grafeno com a presença de FGs observadas através de microscopia de escaneamento eletrônico. (a) Figura adaptada da referência [33]. (b) Figura adaptada da referência [33] destacando a FG e a inclinação relativa entre os dois domínios. (c) Amostra de fósforo negro policristalino tirada da referência [31], onde dois grãos são destacados por círculos brancos a fim de deixar mais clara a diferença entre suas orientações cristalográficas. A imagem foi obtida por microscopia de transmissão eletrônica de alta resolução.

A maneira que estes defeitos afetam os materiais varia bastante dependendo do tipo de defeito e do material considerado. Alguns defeitos cristalinos tendem a modificar a estrutura eletrônica. Entretanto, cálculos mostraram que devido ao fato do fosforeno ser um semicondutor formado por apenas um único elemento, é possível haver defeitos que são eletronicamente inativos, isto é, não afetam muito as propriedades eletrônicas[34]. Um fator que contribui bastante para a importância de se estudar defeitos em fosforeno é que cálculos computacionais sofisticados mostram que a energia de formação deles é

menor que nos outros materiais, fazendo com que eles sejam mais propícios a aparecer em amostras experimentais conforme discutido nas referências [34] e [35]. A Figura 13(a) e 13(b) mostram um exemplo de FG observada em grafeno, enquanto que na Figura 13(c) vemos uma amostra de fósforo negro policristalino.

1.5 Escopo da dissertação

Neste capítulo foi feita uma introdução sobre materiais 2D, a estrutura cristalina do fosforeno, algumas de suas aplicações tecnológicas e técnicas de fabricação e concluindo com uma breve seção que discute, de forma geral, defeitos cristalinos em materiais 2D.

No Capítulo 2, a estrutura de bandas do fosforeno será obtida pelo método *tight-binding*. A partir deste, serão feitas duas aproximações que resultam em modelos mais simples como o contínuo e o de massa efetiva. Uma comparação entre os três modelos será feita de modo a justificar o uso do modelo de massa efetiva no restante do trabalho.

No Capítulo 3, a equação de Schrödinger será utilizada para calcular a transmissão de elétrons em FGs em fosforeno dentro do modelo de massa efetiva. Para isso, será feita uma extensão da teoria encontrada em grande parte dos livros-texto de mecânica quântica introdutória, de modo a poder envolver sistemas onde a massa efetiva muda em diferentes regiões. Um outro tipo de resultado importante discutido nesse capítulo é a relação entre os ângulos de incidência, de reflexão e de transmissão.

O Capítulo 4 introduz o conceito geral de pacote de onda e, em seguida, o método *split-operator*, utilizado para obter-se a evolução temporal de pacotes de onda.

No Capítulo 5, analisamos a refração anfotérica (definida no Capítulo 3) em FGs em fosforeno e a propagação de um pacote de onda gaussiano bidimensional nesse tipo de sistema. Em seguida o método *split-operator* será aplicada em sistemas com FGs de modo a provar alguns conceitos e complementar alguns resultados obtidos no Capítulo 3.

2 ESTRUTURA DE BANDAS DO FOSFORENO

O objetivo principal deste capítulo será analisar a estrutura de bandas do fosforeno. Partindo do método *tight-binding*, passando pelo modelo contínuo, será obtida a aproximação de massa efetiva, que será o modelo utilizado para descrever as bandas de energia, que por sua vez, descreve a propagação de elétrons em um material.

2.1 O método *tight-binding*

A estrutura eletrônica do fosforeno será analisada à partir do método *tight-binding*, do qual obteremos a relação de dispersão¹. O Hamiltoniano *tight-binding*² no formalismo de segunda quantização é dado por

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

onde ε_i são as energias *on-site*, $n_i = c_i^\dagger c_i$ é o número de elétrons no i -ésimo sítio atômico, t_{ij} são os parâmetros de *hopping* e os operadores c_i^\dagger e c_j são os operadores de criação e aniquilação, respectivamente. O operador c_i^\dagger (c_j) cria (destrói) um elétron no sítio atômico i (j). A soma se estende sobre todos os sítios da rede cristalina. Para uma descrição adequada é necessário considerar os cinco *hoppings* indicados na Figura 14(a). Os valores destes são tirados da referência [36] e são mostrados na Tabela 1.

Table 1 – Valores dos parâmetros de *hopping*.

	E (eV)
t_1	-1,220
t_2	3,665
t_3	-0,205
t_4	-0,105
t_5	-0,055

O próximo passo é diagonalizar esse Hamiltoniano encontrando seus autovalores, os quais correspondem às energias (ou excitações) do material. Para isto, vamos dividir a rede cristalina em quatro subredes A , B , C e D , conforme ilustrado na Figura 14(b). Esta divisão leva à um modelo de quatro bandas, como será visto mais adiante.

¹Neste trabalho, os termos bandas de energia e relação de dispersão serão utilizados como sinônimos.

²Para mais detalhes sobre o método *tight-binding* veja a referência [37]. O formalismo de segunda quantização é discutido na referência [38]. Já o método *tight-binding* no formalismo de segunda quantização pode ser visto na referência [39].

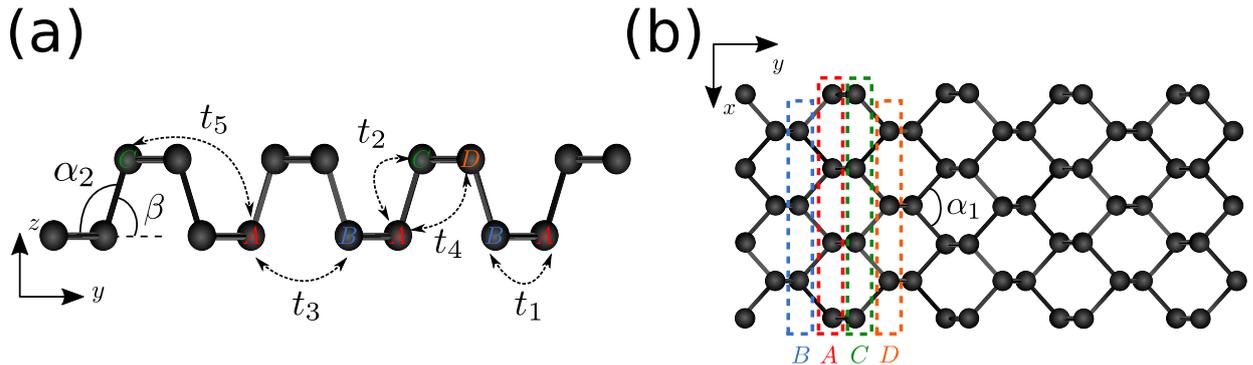


Figure 14: (a) Setas indicando quais os parâmetros de *hopping* entre os átomos e os ângulos α_2 e β . (b) Vista do topo da rede cristalina do fosforeno indicando as subredes e o ângulo de ligação α_1 .

Reorganizando o primeiro somatório da Eq. (2.1) a fim de explicitar as subredes, temos

$$\sum_i \varepsilon_i n_i = \sum_i u_A a_i^\dagger a_i + \sum_i u_B b_i^\dagger b_i + \sum_i u_C c_i^\dagger c_i + \sum_i u_D d_i^\dagger d_i, \quad (2.2)$$

onde $u_{A,B,C,D}$ é a energia *on-site* da subrede A , B , C , D e os operadores de criação e de aniquilação foram renomeados de acordo com a respectiva subrede a qual atuam, com cada soma em i sendo somente sobre os sítios da respectiva subrede.

Com o objetivo de simplificar o segundo somatório do lado direito da Eq. (2.1), é conveniente, antes de qualquer coisa, separá-lo de acordo com o respectivo parâmetro de *hopping* entre duas subredes. Observando a Figura 14(b), o *hopping* t_1 se dá entre átomos das subredes A e B que são primeiros vizinhos. Entretanto, o *hopping* entre átomos da subrede A e B que são terceiros vizinhos é t_3 . Além disso, estes são os mesmos entre átomos das subredes C e D , que são equivalentes à A e B por uma certa rotação da rede cristalina³. A Tabela 2 mostra a correspondência entre os *hoppings*, as subredes, tipo de vizinhança e o número de vizinhos. Vemos dois pares de subredes associados à

Table 2 – Correspondência entre os parâmetros de *hopping*, as subredes, tipo de vizinhança e número de vizinhos.

<i>Hopping</i>	Subredes	Tipo de vizinhança	Nº de vizinhos
t_1	(A,B) e (C,D)	1º's vizinhos	2 vizinhos
t_2	(A,C) e (B,D)	1º's vizinhos	1 vizinho
t_3	(A,B) e (C,D)	3º's vizinhos	2 vizinhos
t_4	(A,D) e (B,C)	2º's vizinhos	4 vizinhos
t_5	(A,C) e (B,D)	3º's vizinhos	1 vizinho

cada *hopping*, onde um par é obtido do outro através de alguma operação de simetria.

³Este e outros tipos de simetria serão explorados um pouco mais adiante neste capítulo.

Estas operações de simetria serão consideradas a fim de facilitar os cálculos que serão feitos a seguir, já que para o segundo par de subredes em cada *hopping* a álgebra é muito semelhante ao primeiro par.

Vemos que ao fazer uma rotação no sistema de coordenadas de 180° em torno do eixo x obtemos as seguintes trocas: $y \rightarrow -y$, $z \rightarrow -z$, $A \leftrightarrow C$ e $B \leftrightarrow D$. Chamemos esta transformação de \mathcal{T}_1 . Da mesma forma, consideremos a transformação \mathcal{T}_2 dada pela rotação de 180° do sistema em torno do eixo z , o que resulta em: $x \rightarrow -x$, $y \rightarrow -y$, $A \leftrightarrow B$ e $C \leftrightarrow D$. Dessa forma, basta calcular os termos

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_1 &= \sum_{i,j}^{(1)} t_1 a_i^\dagger b_j + \sum_{i,j}^{(3)} t_3 a_i^\dagger b_j + \text{c.h.}, \\ \mathcal{H}_2 &= \sum_{i,j}^{(2)} t_2 a_i^\dagger c_j + \sum_{i,j}^{(4)} t_4 a_i^\dagger d_j + \sum_{i,j}^{(5)} t_5 a_i^\dagger c_j + \text{c.h.},\end{aligned}\tag{2.3}$$

e obter o restante das contribuições através da soma destes sendo transformados pelas operações de simetria necessárias que foram definidas anteriormente. Cada soma $\sum_{i,j}^{(n)}$ é feita considerando $i \neq j$ e apenas sobre os vizinhos correspondentes ao *hopping* t_n cujo vetor $\vec{\delta}_n$ que os liga tem componente x positiva⁴. Os vetores $\vec{\delta}_n$ são mostrados na 15. Com isso, precisamos considerar uma outra transformação dada pela reflexão $x \rightarrow -x$ de modo a levar em conta os vizinhos restantes cujo vetor que os liga possui componente x negativa. Chamemos esta última de \mathcal{T}_3 , que apenas faz $x \rightarrow -x$.⁵ Na Eq. (2.3), o termo $\sum_{i,j}^{(1)} t_1 a_i^\dagger b_j$ significa que um elétron é destruído no sítio j da subrede B e criado no sítio i da subrede A , e assim por diante. Porém, a contribuição inversa, isto é, ser destruído no sítio i da subrede A e ser criado no sítio j da subrede B e assim por diante, estão contidos no termo c.h., que significa o conjugado hermitiano dos termos que o precedem. Dessa forma, podemos escrever a Eq. (2.1) como

$$\mathcal{H}_{TB} = \sum_i \varepsilon_i n_i + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{T}_1 \mathcal{H}_1 + \mathcal{T}_2 \mathcal{H}_2 + \mathcal{T}_3 \left[\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 - \left(\sum_{i,j}^{(2)} t_2 a_i^\dagger c_j + \sum_{i,j}^{(5)} t_5 a_i^\dagger c_j + \text{c.h.} \right) \right],\tag{2.4}$$

onde as subtrações no último termo leva em conta o fato de não haver necessidade da transformação \mathcal{T}_3 em termos proporcionais à t_2 e t_5 , conforme explicado na nota de rodapé 4. A forma como as transformações $\mathcal{T}_{1,2,3}$ atuam em \mathcal{H}_1 e \mathcal{H}_2 serão explicadas mais adiante.

A fim de diagonalizar o Hamiltoniano da Eq. (2.4), utilizamos as transformadas

⁴Para o *hopping* t_3 , por exemplo, temos que cada átomo da subrede A possui dois terceiros vizinhos pertencentes à subrede B , porém a soma sobre o termo $t_3 a_i^\dagger b_j$ em \mathcal{H}_1 contém apenas a contribuição de um desses vizinhos.

⁵Somente os termos proporcionais à t_2 e t_5 não necessitam dessa reflexão, pois o vetor que liga os átomos não possui componente x e há somente um único vizinho correspondente.

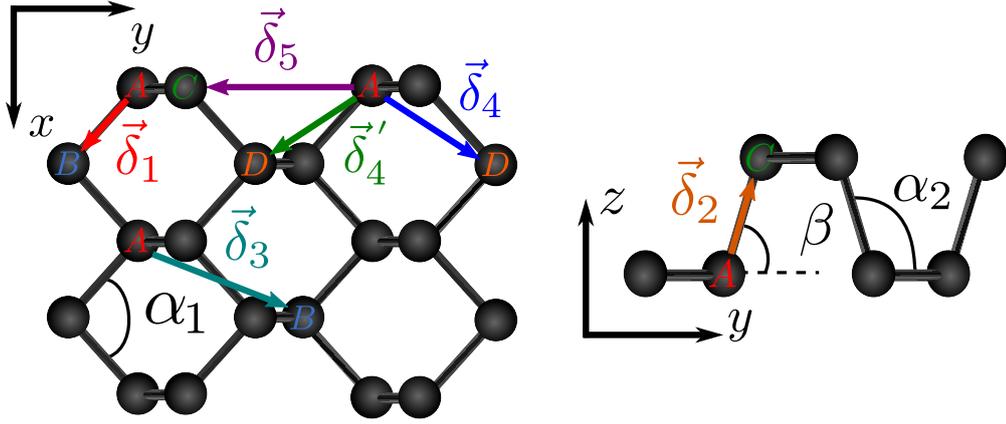


Figure 15: Vetores $\vec{\delta}_n$ que ligam os átomos no fosforeno. Cada vetor é diferenciado com cores de modo a facilitar a visualização.

de Fourier dos operadores de criação e aniquilação dadas por

$$\begin{aligned} a_j^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} a_{\vec{k}}^\dagger, \\ a_j &= \frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} a_{\vec{k}}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

para a subrede A , onde N_A é o número de sítios da subrede A . O mesmo vale para os operadores das demais subredes. Os vetores \vec{R}_j localizam os átomos da rede cristalina.

Para o nosso caso, estudamos um cristal com o mesmo número de átomos em cada subrede, isto é, $N_A = N_B = N_C = N_D = N$. Assim, substituímos nas Eqs. (2.3) as transformadas de Fourier, obtendo

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= \sum_{i,j} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \frac{t_1}{N} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{R}_j} a_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}'} + \sum_{i,j} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \frac{t_3}{N} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{R}_j} a_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}'} + \text{c.h.}, \\ \mathcal{H}_2 &= \sum_{i,j} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \frac{t_2}{N} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{R}_j} a_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'} + \sum_{i,j} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \frac{t_4}{N} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{R}_j} a_{\vec{k}}^\dagger d_{\vec{k}'} \\ &\quad + \sum_{i,j} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \frac{t_5}{N} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{R}_j} a_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'} + \text{c.h.} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Sendo $\vec{R}_j - \vec{R}_i = \vec{\delta}_n$ e reescrevendo as exponenciais complexas como: $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{R}_j} =$

$e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_n} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_j}$, obtemos

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_1 &= \sum_{j,\vec{l}}^{(1)} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \frac{t_1}{N} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} e^{i\vec{k}\cdot\vec{l}} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_j} a_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}'} + \sum_{j,\vec{m}}^{(3)} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \frac{t_3}{N} e^{i\vec{k}\cdot\vec{m}} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_j} a_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}'} + \text{c.h.}, \\ \mathcal{H}_2 &= \sum_{j,\vec{n}}^{(2)} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \frac{t_2}{N} e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_j} a_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'} + \sum_{j,\vec{\sigma}}^{(4)} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \frac{t_4}{N} e^{i\vec{k}\cdot\vec{\sigma}} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_j} a_{\vec{k}}^\dagger d_{\vec{k}'} \\ &\quad + \sum_{j,\vec{p}}^{(5)} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \frac{t_5}{N} e^{i\vec{k}\cdot\vec{p}} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_j} a_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'} + \text{c.h.}\end{aligned}\quad (2.7)$$

com $\vec{l} = \vec{\delta}_1$, $\vec{m} = \vec{\delta}_3$, $\vec{n} = \vec{\delta}_2$, $\vec{\sigma} = \vec{\delta}_4$, $\vec{\delta}'_4$ e $\vec{p} = \vec{\delta}_5$, de modo que a substituição das exponenciais complexas transformou um somatório sobre i em uma soma sobre os vetores que ligam os átomos com componentes x positiva. Utilizando a relação

$$\frac{1}{N} \sum_j^{(n)} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_j} = \delta_{\vec{k}\vec{k}'}, \quad (2.8)$$

chegamos em

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_1 &= \sum_{\vec{k}} (t_1 e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_1} + t_3 e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_3}) a_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}} + \text{c.h.}, \\ \mathcal{H}_2 &= \sum_{\vec{k}} [(t_2 e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_2} + t_5 e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_5}) a_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} + t_4 (e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_4} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}'_4}) a_{\vec{k}}^\dagger d_{\vec{k}} + \text{c.h.}],\end{aligned}\quad (2.9)$$

com os vetores $\vec{\delta}_n$ dados por (veja a Figura 15)

$$\begin{aligned}\vec{\delta}_1 &= a_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{x} - a_1 \cos(\alpha_1/2) \hat{y}, \\ \vec{\delta}_2 &= a_2 \cos(\beta) \hat{y} + a_2 \sin(\beta) \hat{z}, \\ \vec{\delta}_3 &= a_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{x} + (a_1 \cos(\alpha_1/2) + 2a_2 \cos \beta) \hat{y}, \\ \vec{\delta}_4 &= a_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{x} + (a_1 \cos(\alpha_1/2) + a_2 \cos \beta) \hat{y} + a_2 \sin \beta \hat{z}, \\ \vec{\delta}'_4 &= a_1 \sin(\alpha_1/2) \hat{x} - (a_1 \cos(\alpha_1/2) + a_2 \cos \beta) \hat{y} + a_2 \sin \beta \hat{z}, \\ \vec{\delta}_5 &= -(2a_1 \cos(\alpha_1/2) + a_2 \cos \beta) \hat{y} + a_2 \sin \beta \hat{z},\end{aligned}\quad (2.10)$$

onde $a_1 = 2,22 \text{ \AA}$ é a distância de primeiros vizinhos entre as subredes A e B ou entre C e D , $a_2 = 2,24 \text{ \AA}$ é a distância de primeiros vizinhos entre as subredes A e C ou entre B e D , e os ângulos são dados por: $\alpha_1 = 96,5^\circ$, $\alpha_2 = 101,9^\circ$ e $\beta = 72^\circ$.

As transformações de simetria $\mathcal{T}_{1,2,3}$ serão aplicadas nos termos do Hamiltoniano conforme mostrado na Eq. (2.4). É possível observar, por exemplo, que fazer $y \rightarrow -y$ é o mesmo que fazer $k_y \rightarrow -k_y$, já que as componentes de $\vec{\delta}_n$ e \vec{k} se multiplicam no produto escalar. Dessa forma, ao efetuar as transformações de simetria, a mudança de sinal em

x, y, z é feita nas componentes k_x, k_y ⁶. Assim, temos

$$\begin{aligned}
\mathcal{T}_1 \mathcal{H}_1 &= \sum_{\vec{k}} (t_1 e^{ik_x \delta_{1x} - ik_y \delta_{1y}} + t_3 e^{ik_x \delta_{3x} - ik_y \delta_{3y}}) c_{\vec{k}}^\dagger d_{\vec{k}} + \text{c.h.}, \\
\mathcal{T}_2 \mathcal{H}_2 &= \sum_{\vec{k}} [(t_2 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_2} + t_5 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_5}) b_{\vec{k}}^\dagger d_{\vec{k}} + t_4 (e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_4} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}'_4}) b_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}}] + \text{c.h.}, \\
\mathcal{T}_3 \left[\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 - \left(\sum_{i,j}^{(2)} t_2 a_i^\dagger c_j + \sum_{i,j}^{(5)} t_5 a_i^\dagger c_j + \text{c.h.} \right) \right] &= \\
\sum_{\vec{k}} [(t_1 e^{-ik_x \delta_{1x} + ik_y \delta_{1y}} + t_3 e^{-ik_x \delta_{3x} + ik_y \delta_{3y}}) a_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}} + t_4 (e^{-ik_x \delta_{4x} + ik_y \delta_{4y}} + e^{-ik_x \delta'_{4x} + ik_y \delta'_{4y}}) a_{\vec{k}}^\dagger d_{\vec{k}} & \\
+ (t_1 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_1} + t_3 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_3}) c_{\vec{k}}^\dagger d_{\vec{k}} + t_4 (e^{ik_x \delta_{4x} - ik_y \delta_{4y}} + e^{ik_x \delta'_{4x} - ik_y \delta'_{4y}}) b_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}}] & + \text{c.h.} \tag{2.11}
\end{aligned}$$

Aplicando as transformações da Eq. (2.5) no primeiro termo da Eq. (2.4), obtemos

$$\sum_i \varepsilon_i n_i = \sum_{\vec{k}} (u_A a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} + u_B b_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}} + u_C c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} + u_D d_{\vec{k}}^\dagger d_{\vec{k}}). \tag{2.12}$$

Assim,

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{TB} &= \sum_{\vec{k}} [u_A a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} + u_B b_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}} + u_C c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} + u_D d_{\vec{k}}^\dagger d_{\vec{k}} + t_{AB}(\vec{k}) a_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}} + t_{AC}(\vec{k}) a_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} \\
&+ t_{AD}(\vec{k}) a_{\vec{k}}^\dagger d_{\vec{k}} + t_{AB}(\vec{k})^* c_{\vec{k}}^\dagger d_{\vec{k}} + t_{AC}(\vec{k})^* b_{\vec{k}}^\dagger d_{\vec{k}} + t_{AD}(\vec{k}) b_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}}] + \text{c.h.} \tag{2.13}
\end{aligned}$$

Consideremos um estado de um elétron no espaço dos momentos dado por

$$|\Psi_{\vec{k}}\rangle = (\phi_A a_{\vec{k}}^\dagger + \phi_B b_{\vec{k}}^\dagger + \phi_C c_{\vec{k}}^\dagger + \phi_D d_{\vec{k}}^\dagger) |0\rangle, \tag{2.14}$$

onde a função ϕ_i representa a amplitude de probabilidade de um elétron com vetor de onda \vec{k} ser encontrado em algum sítio da subrede $i = A, B, C, D$ e $|0\rangle$ é o estado de vácuo. Para obter a relação de dispersão $E(\vec{k})$, inserimos o estado $|\Psi_{\vec{k}}\rangle$ na equação de Schrödinger

$$\mathcal{H}_{TB} |\Psi_{\vec{k}}\rangle = E |\Psi_{\vec{k}}\rangle. \tag{2.15}$$

Como os elétrons são férmions, os operadores de criação e aniquilação satisfazem as relações de anticomutação

$$\begin{aligned}
\{\alpha_{\vec{k}}, \beta_{\vec{k}}\} &= 0, \\
\{\alpha_{\vec{k}}, \beta_{\vec{k}}^\dagger\} &= \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\alpha\beta},
\end{aligned} \tag{2.16}$$

com $\alpha, \beta = a, b, c, d$. O anticomutador de dois operadores é definido como: $\{A, B\} \equiv$

⁶As componentes z dos vetores $\vec{\delta}_n$ são irrelevantes, já que se anulam no produto escalar com \vec{k} , que por sua vez não possui componente z .

$AB + BA$. Note que $\alpha_{\vec{k}} |0\rangle = \beta_{\vec{k}} |0\rangle = 0$. Assim, nos termos com $\vec{k} \neq \vec{k}'$ na Eq.(2.15), podemos anticomutar os operadores de criação (primeira das Eqs. (2.16)) provenientes de $|\Psi_{\vec{k}'}\rangle$ de modo a obter sempre um operador de aniquilação aplicado no estado de vácuo, o que dá zero. Já para os termos com $\vec{k} = \vec{k}'$, devemos utilizar a segunda das Eqs. (2.16), onde devemos considerar apenas os termos no qual o operador de criação proveniente de $|\Psi_{\vec{k}'}\rangle$ é da mesma subrede que o de aniquilação presente em \mathcal{H}_{TB} ⁷. Por exemplo, temos que $a_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}} b_{\vec{k}}^\dagger = a_{\vec{k}}^\dagger (1 - b_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}}) = a_{\vec{k}}^\dagger - a_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}}$, de modo que o segundo termo se anula ao ser aplicado em $|0\rangle$. Igualando os termos que multiplicam o mesmo operador de criação dos dois lados da Eq. (2.15), obtemos um sistema com quatro equações, o qual, escrevendo em forma matricial, é dado por

$$\mathcal{H}_{\vec{k}}^{[4]}\Phi = E(\vec{k})\Phi, \quad (2.17)$$

onde

$$\mathcal{H}_{\vec{k}}^{[4]} = \begin{pmatrix} u_A & t_{AB}(\vec{k}) & t_{AD}(\vec{k}) & t_{AC}(\vec{k}) \\ t_{AB}(\vec{k})^* & u_B & t_{AC}(\vec{k})^* & t_{AD}(\vec{k}) \\ t_{AD}(\vec{k}) & t_{AC}(\vec{k}) & u_D & t_{AB}(\vec{k}) \\ t_{AC}(\vec{k})^* & t_{AD}(\vec{k}) & t_{AB}(\vec{k})^* & u_C \end{pmatrix}, \quad (2.18)$$

os autovetores são

$$\Phi = \begin{pmatrix} \phi_A \\ \phi_B \\ \phi_D \\ \phi_C \end{pmatrix}, \quad (2.19)$$

e os elementos da matriz $\mathcal{H}_{\vec{k}}^{[4]}$ são dados por

$$\begin{aligned} t_{AB}(\vec{k}) &= 2t_1 \cos[k_x a_1 \sin(\alpha_1/2)] \exp[-ik_y a_1 \cos(\alpha_1/2)] \\ &\quad + 2t_3 \cos[k_x a_1 \sin(\alpha_1/2)] \exp\{ik_y [a_1 \cos(\alpha_1/2) + 2a_2 \cos(\beta)]\}, \\ t_{AC}(\vec{k}) &= t_2 \exp[ik_y a_2 \cos(\beta)] + t_5 \exp\{-ik_y [2a_1 \cos(\alpha_1/2) + a_2 \cos(\beta)]\}, \\ t_{AD}(\vec{k}) &= 4t_4 \cos[k_x a_1 \sin(\alpha_1/2)] \cos\{k_y [a_1 \cos(\alpha_1/2) + a_2 \cos(\beta)]\}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Ao separarmos a rede cristalina em quatro subredes, obtemos uma célula unitária com quatro átomos. Conforme já foi mencionado, isto fornece um sistema de autovalores 4×4 , com quatro autovalores como soluções. Estas soluções correspondem as quatro bandas mostradas no gráfico da Figura 16. Para energias menores que 1 eV, este resultado concorda em boa aproximação com métodos mais sofisticados, como o da

⁷O restante dos termos com $\vec{k} = \vec{k}'$ se anulam, pois operadores com subredes diferentes anticomutam, fazendo com que operadores de aniquilação sejam aplicados no estado de vácuo.

referência [36], por exemplo.

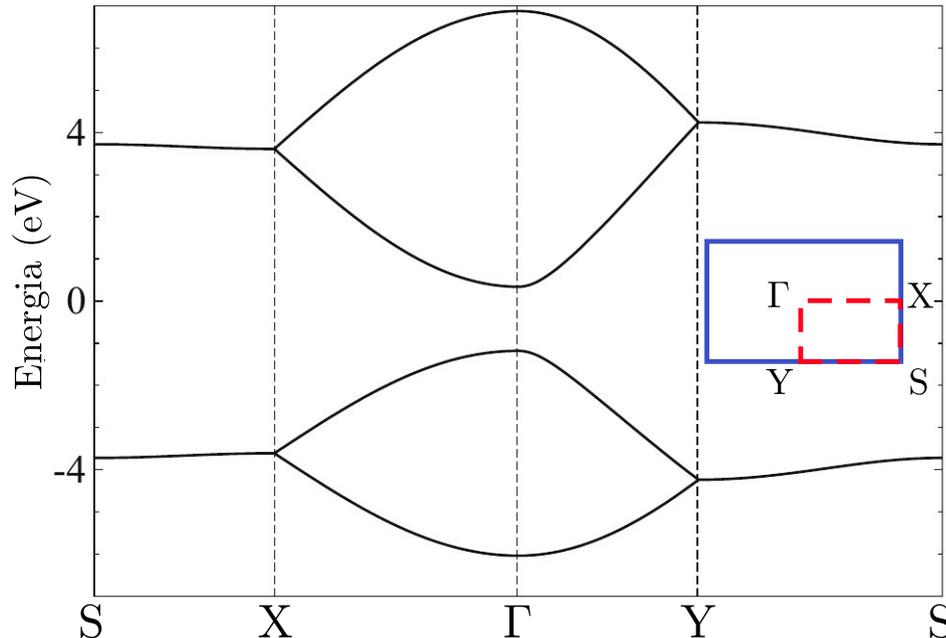


Figure 16: Estrutura de bandas do fosforeno, mostrando os pontos de simetria da zona de Brillouin. Ilustração adaptada da referência [40].

Se as energias *on-site* forem iguais em todas as subredes, isto é, $u_A = u_B = u_C = u_D = U$, podemos facilmente chegar a um modelo de duas bandas através da transformação unitária

$$\mathcal{U} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{1} \\ \mathbf{1} & -\mathbf{1} \end{pmatrix}, \quad (2.21)$$

nos autovetores de $\mathcal{H}_{\vec{k}}^{[4]}$, a fim de obter os novos autovetores

$$\begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix} = \mathcal{U}\Phi, \quad (2.22)$$

onde

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \phi_A + \phi_D \\ \phi_B + \phi_C \end{pmatrix}, \quad \Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \phi_A - \phi_D \\ \phi_B - \phi_C \end{pmatrix}, \quad (2.23)$$

e $\mathbf{1}$ é a matriz identidade 2×2 . O novo Hamiltoniano será dado por

$$\mathcal{U}^\dagger \mathcal{H}_{\vec{k}}^{[4]} \mathcal{U} = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_{\vec{k}}^{[2]} & \vec{0} \\ \vec{0} & \bar{\mathcal{H}}_{\vec{k}}^{[2]} \end{pmatrix}, \quad (2.24)$$

com

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\vec{k}}^{[2]} &= \begin{pmatrix} U + t_{AD}(\vec{k}) & t_{AB}(\vec{k}) + t_{AC}(\vec{k}) \\ [t_{AB}(\vec{k}) + t_{AC}(\vec{k})]^* & U + t_{AD}(\vec{k}) \end{pmatrix}, \\ \bar{\mathcal{H}}_{\vec{k}}^{[2]} &= \begin{pmatrix} U - t_{AD}(\vec{k}) & t_{AB}(\vec{k}) - t_{AC}(\vec{k}) \\ [t_{AB}(\vec{k}) - t_{AC}(\vec{k})]^* & U - t_{AD}(\vec{k}) \end{pmatrix}.\end{aligned}\quad (2.25)$$

Ao diagonalizar os dois Hamiltonianos acima, observa-se que $\mathcal{H}_{\vec{k}}^{[2]}$ é o de menor energia, o que corresponde as duas bandas próximas ao *gap*. Pode ser visto também que Φ_1 é o autovetor de $\mathcal{H}_{\vec{k}}^{[2]}$, enquanto que Φ_2 é o de $\bar{\mathcal{H}}_{\vec{k}}^{[2]}$. Dessa forma, ao considerar apenas $\mathcal{H}_{\vec{k}}^{[2]}$, estamos dentro de um modelo de duas bandas. Este modelo é útil em problemas que envolvem pequenas transições de energéticas ou um pouco maiores que o *gap*, que são mais acessíveis em laboratório. Sua diagonalização é bastante simples, o que nos fornece a relação de dispersão

$$E_{\pm}(\vec{k}) = U + t_{AD}(\vec{k}) \pm |t_{AB}(\vec{k}) + t_{AC}(\vec{k})|. \quad (2.26)$$

Ao observar a Figura 16, vemos que o *gap* (Δ) de energia está situado no ponto Γ , isto é, $\vec{k} = 0$. Desse modo, obtemos $\Delta = E_+(0) - E_-(0) \approx 1,52$ eV. Este valor é menor do que o valor experimental obtido (≈ 2 eV), porém concorda com resultados de simulações computacionais, como os da referência [36].

Os autoestados em termos do vetor de onda são obtidos substituindo as expressões para energia na equação de autovalores: $\mathcal{H}_{\vec{k}}^{[2]}\Phi_{1\lambda} = E_{\lambda}(\vec{k})\Phi_{1\lambda}$, obtendo-se

$$\Phi_{1\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda e^{i\theta_{\vec{k}}} \end{pmatrix}, \quad (2.27)$$

onde $\lambda = \pm 1$ e $\theta_{\vec{k}} = \arctan(\mathcal{C}/\mathcal{D})$, com

$$\begin{aligned}\mathcal{C} &= -2t_1 \cos[k_x a_1 \sin(\alpha_1/2)] \sin[k_y a_1 \cos(\alpha_1/2)] + t_2 \sin(k_y a_2 \cos \beta) \\ &\quad + 2t_3 \cos(k_x a_1 \sin(\alpha_1/2)) \sin\{k_y [a_1 \cos(\alpha_1/2) + 2a_2 \cos \beta]\} \\ &\quad - t_5 \sin\{k_y [2a_1 \cos(\alpha_1/2) + a_2 \cos \beta]\}, \\ \mathcal{D} &= 2t_1 \cos[k_x a_1 \sin(\alpha_1/2)] \cos[k_y a_1 \cos(\alpha_1/2)] + t_2 \cos(k_y a_2 \cos \beta) \\ &\quad + 2t_3 \cos(k_x a_1 \sin(\alpha_1/2)) \cos\{k_y [a_1 \cos(\alpha_1/2) + 2a_2 \cos \beta]\} \\ &\quad + t_5 \cos\{k_y [2a_1 \cos(\alpha_1/2) + a_2 \cos \beta]\}.\end{aligned}\quad (2.28)$$

Uma observação importante é que, embora a forma dos autovetores da Eq. (2.27) seja idêntica à do grafeno, o ângulo $\theta_{\vec{k}}$ é diferente. No caso do grafeno, esse ângulo de fase é exatamente igual ao ângulo polar no espaço dos momentos ($= \arctan(k_y/k_x)$).

2.2 O modelo contínuo

Partindo do modelo de duas bandas, podemos obter o Hamiltoniano do modelo contínuo fazendo uma expansão de Taylor em duas dimensões dos termos da matriz $\mathcal{H}_{\vec{k}}^{[2]}$ em torno do ponto Γ e considerando termos de até segunda ordem em k_x e k_y , pois a dispersão ao longo de Γ - X é aproximadamente parabólica para as bandas mais próximas do *gap* (conforme será discutido na próxima seção). A série de Taylor em duas dimensões de uma função f é dada por

$$f(\vec{k}) = e^{\vec{k} \cdot \nabla} f(0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\vec{k} \cdot \nabla)^n}{n!} f(0). \quad (2.29)$$

Com esta fórmula, obtemos o Hamiltoniano do modelo contínuo, que é dado por

$$\mathcal{H}_{\vec{k}} = \begin{pmatrix} u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 & \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 + i\chi k_y \\ \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 - i\chi k_y & u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 \end{pmatrix}, \quad (2.30)$$

onde

$$\begin{aligned} u_0 &= 4t_4, \\ \eta_x &= -2t_4[a_1 \text{sen}(\alpha_1/2)]^2, \\ \eta_y &= -2t_4[a_1 \cos(\alpha_1/2) + a_2 \cos \beta]^2, \\ \delta &= t_2 + t_5 + 2(t_1 + t_3), \\ \gamma_x &= -(t_1 + t_3)[a_1 \text{sen}(\alpha_1/2)]^2, \\ \gamma_y &= -t_1[a_1 \cos(\alpha_1/2)]^2 - t_3[a_1 \cos(\alpha_1/2) + 2a_2 \cos \beta]^2 - t_2(a_2 \cos \beta)^2/2 \\ &\quad - t_5[2a_1 \cos(\alpha_1/2) + a_2 \cos \beta]^2/2, \\ \chi &= t_2 a_2 \cos \beta + 2t_3[a_1 \cos(\alpha_1/2) + 2a_2 \cos \beta] \\ &\quad - t_5[2a_1 \cos(\alpha_1/2) + a_2 \cos \beta] - 2t_1 a_1 \cos(\alpha_1/2). \end{aligned} \quad (2.31)$$

Os valores numéricos das constantes acima são listados na Tabela 3.

Table 3 – Valores numéricos das constantes na Eq. (2.31).

u_0	-0,42 eV
η_x	0,58 eVÅ ²
η_y	1,01 eVÅ ²
δ	0,76 eV
γ_x	3,93 eVÅ ²
γ_y	3,83 eVÅ ²
χ	5,25 eVÅ

Os autovetores do Hamiltoniano da Eq. (2.30) são os mesmos mostrados na Eq. (2.27), porém com

$$\theta_{\vec{k}} = \arctan \left(\frac{\chi k_y}{\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2} \right). \quad (2.32)$$

A relação de dispersão é dada por

$$E_{\pm} = u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 \pm \sqrt{(\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2)^2 + \chi^2 k_y^2}, \quad (2.33)$$

onde o sinal de $-$ ($+$) se refere à banda de valência (condução). Em outras palavras, temos $+$ para elétrons e $-$ para buracos. Podemos ver na expressão acima que, para pequenos valores de k_x e k_y , a dispersão é aproximadamente parabólica na direção Γ - X . Na direção Γ - Y , a dispersão é semelhante ao caso relativístico: $E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$, conforme afirmado na referência [41].

2.3 O modelo de massa efetiva

Ao observar as bandas de energia mais próximas ao *gap*, presentes na Figura 16, vemos que tais curvas são suaves o suficiente para serem aproximadas por uma parábola. Apesar do tipo de concavidade ser o mesmo nas direções Γ - X e Γ - Y , o foco das parábolas seriam diferentes devido à anisotropia dessas direções. Desse modo, as bandas de energia podem ser aproximadas por expressões da forma

$$E = \frac{p_x^2}{2m_x} + \frac{p_y^2}{2m_y}, \quad (2.34)$$

onde $m_{x(y)}$ é a massa efetiva da partícula na direção $x(y)$ e $p_i = \hbar k_i$. As massas efetivas serão diferentes nas direções x e y para sistemas com dispersão anisotrópica e iguais para o caso isotópico, de modo que a diferença nas massas efetivas incorpora a diferença nos focos das parábolas nas direções Γ - X e Γ - Y . Com isso, esta aproximação é chamada de modelo de massa efetiva. É importante mencionar que no caso do grafeno, que possui dispersão linear, esta aproximação não é adequada. O modelo de massa efetiva para o fosforeno é obtido expandindo a relação de dispersão da Eq. (2.33) em série de Taylor e considerando apenas os termos até segunda ordem em k_x e k_y , já que a aproximação é parabólica. Tendo feito isto, obtemos

$$E_+ = u_0 + \delta + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^e} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^e}, \quad (2.35)$$

para elétrons, e

$$E_- = u_0 - \delta - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^h} - \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^h}, \quad (2.36)$$

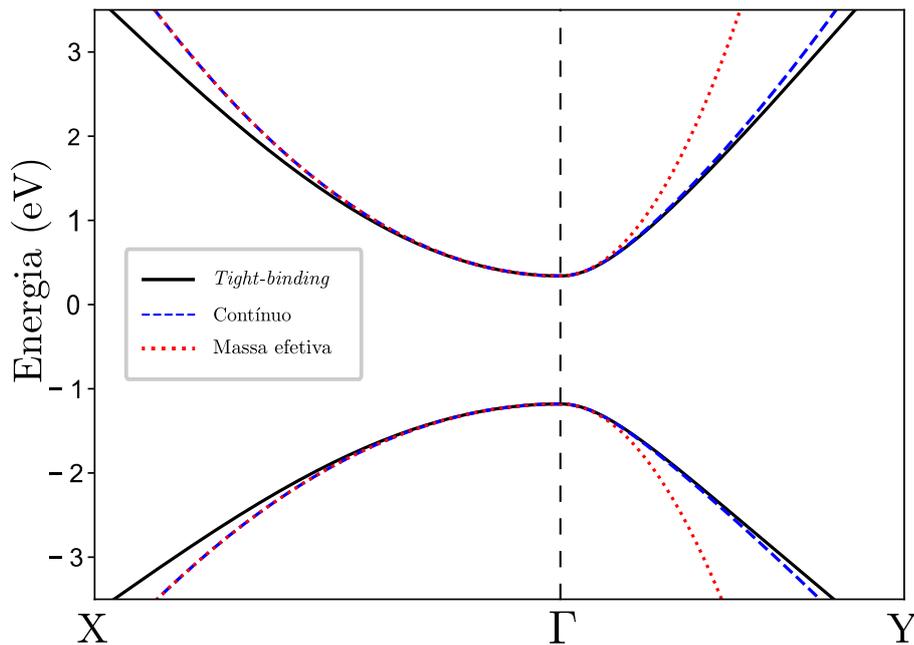


Figure 17: Estrutura de bandas do fosforeno para baixas energias obtida pelos modelos *tight-binding* (curvas contínuas pretas), contínuo (curvas tracejadas azuis) e massa efetiva (curvas pontilhadas vermelhas).

para buracos. As massas efetivas são dadas por

$$\begin{aligned}
 m_x^e &= \frac{\hbar^2}{2(\gamma_x + \eta_x)}, & m_x^h &= \frac{\hbar^2}{2(\gamma_x - \eta_x)}, \\
 m_y^e &= \frac{\hbar^2}{2(\gamma_y + \chi^2/2\delta + \eta_y)}, & m_y^h &= \frac{\hbar^2}{2(\gamma_y + \chi^2/2\delta - \eta_y)},
 \end{aligned}
 \tag{2.37}$$

com e (h) para elétrons (buracos). Seus valores numéricos são dados por: $m_x^e = 0,846m_0$, $m_x^h = 1,14m_0$, $m_y^e = 0,166m_0$ e $m_y^h = 0,182m_0$, sendo $m_0 = 9,1 \times 10^{-31}$ kg a massa de um elétron livre[42].

Podemos ver na Figura 17, o gráfico da relação de dispersão para baixas energias. Vemos que para energias próximas do *gap*, os três modelos concordam com boa precisão, mostrando que, apesar da simplicidade, o modelo de massa efetiva pode ser utilizado como uma boa aproximação nesse regime. Além disso, podemos ver que o modelo de massa efetiva concorda melhor com os outros modelos na direção Γ - X (*zigzag*), confirmando o fato da dispersão ser parabólica nesta direção para pequenos valores de k_x .

3 TRANSMISSÃO DE ELÉTRONS EM FRONTEIRAS DE GRÃO

Neste capítulo, desenvolvemos um formalismo para se obter a transmissão de elétrons em FGs em um sistema com massa efetiva anisotrópica. A abordagem usada será muito semelhante ao estudo de tunelamento em barreiras de potencial e potenciais escada encontrados em problemas de mecânica quântica introdutória. Dessa forma, uma extensão do modelo de massa efetiva será utilizado, onde uma equação de Schrödinger bidimensional com massa anisotrópica será resolvida a fim de encontrar a probabilidade de transmissão. Além disso, será feita uma análise acerca das direções de propagação dos elétrons em diferentes regiões utilizando elipses de energia constante, como será discutido adiante.

3.1 Hamiltoniano de um sistema quântico anisotrópico

O Hamiltoniano de um sistema com massa efetiva anisotrópica, com energia dada pela Eq. (2.34), é dado por

$$\mathcal{H} = \frac{p_x^2}{2m_x} + \frac{p_y^2}{2m_y}. \quad (3.1)$$

A expressão acima é válida somente se os eixos coordenados (EC) x e y forem paralelos ao que chamaremos de eixos de anisotropia (EA) x' e y' , onde no fosforeno correspondem às direções *zigzag* e *armchair*, respectivamente. Entretanto, se os EA fizerem um ângulo α (no sentido anti-horário) com os EC, teremos uma expressão um pouco diferente para a energia. Como os momentos definem os eixos de anisotropia através da Eq. (3.1), obtemos a energia de um sistema rotacionado fazendo um rotação nos momentos de um ângulo α , dada pela relação

$$p'_x = p_x \cos \alpha + p_y \sin \alpha, \quad p'_y = -p_x \sin \alpha + p_y \cos \alpha. \quad (3.2)$$

Substituindo-as na Eq. (3.1), obtemos

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \alpha}{m_x} + \frac{\sin^2 \alpha}{m_y} \right) p_x^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\sin^2 \alpha}{m_x} + \frac{\cos^2 \alpha}{m_y} \right) p_y^2 + \left(\frac{1}{m_x} - \frac{1}{m_y} \right) \cos \alpha \sin \alpha p_x p_y. \quad (3.3)$$

A fim de simplificar a notação, definimos as massas efetivas reduzidas, dadas por

$$\begin{aligned}\frac{1}{\mu_x} &= \frac{\cos^2 \alpha}{m_x} + \frac{\sin^2 \alpha}{m_y}, \\ \frac{1}{\mu_y} &= \frac{\sin^2 \alpha}{m_x} + \frac{\cos^2 \alpha}{m_y}, \\ \frac{1}{\mu_{xy}} &= \left(\frac{1}{m_x} - \frac{1}{m_y} \right) \cos \alpha \sin \alpha,\end{aligned}\tag{3.4}$$

onde o novo Hamiltoniano é agora dado por

$$\mathcal{H} = \frac{p_x^2}{2\mu_x} + \frac{p_y^2}{2\mu_y} + \frac{p_x p_y}{\mu_{xy}}.\tag{3.5}$$

3.2 Probabilidade de transmissão

O sistema estudado será uma FG em um cristal 2D. Para aplicarmos o modelo de massa efetiva consideramos que o sistema seja dividido em duas regiões, 1 e 2 (veja a Figura 18). O Hamiltoniano em ambas as regiões tem a forma da Eq. (3.5) com as massas efetivas reduzidas da região 1 (2) obtidas com $\alpha = \alpha_1$ ($= \alpha_2$).

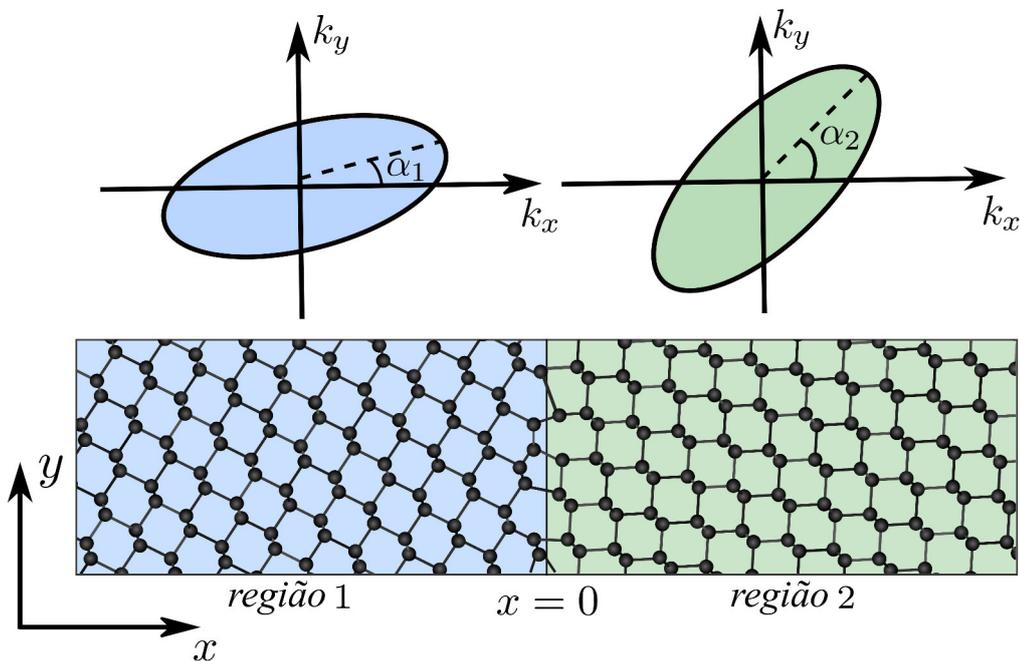


Figure 18: Esboço de uma FG de fosforeno. Na região 1 (azul) os EA são rotacionados de um ângulo α_1 , enquanto que na região 2 (verde) esse ângulo é α_2 . Acima temos as elipses de energia constante correspondentes a cada região.

O sistema ilustrado na Figura 18 possui invariância translacional na direção y , o que leva o Hamiltoniano a comutar com p_y , e, assim, a função de onda pode ser escrita como $\Psi(x, y) = \psi(x)e^{ik_y y}$ (com $p_x = \hbar k_x = -i\hbar\partial_x$ e $p_y = \hbar k_y$). Então, o Hamiltoniano de

Schrödinger na região i pode ser escrito como

$$\mathcal{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{xi}}\partial_x^2 + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2\mu_{yi}} - \frac{i\hbar^2 k_y}{\mu_{xyi}}\partial_x, \quad (3.6)$$

o que nos dá uma equação diferencial de segunda ordem. Consideramos, primeiramente, soluções do tipo $\psi(x) \propto \exp(ik_x x)$, que representam ondas planas, que em alguns trabalhos da literatura relacionada à este assunto, são referidas como elétrons balísticos [44, 45]. Substituindo-a na equação de Schrödinger $\mathcal{H}_i\Psi_i = E\Psi_i$ obtemos os dois valores possíveis para k_x , dados por

$$k_x \equiv k_i^\pm = -\frac{\mu_{xi}}{\mu_{xyi}}k_y \pm \kappa_i, \quad (3.7)$$

onde

$$\begin{aligned} \kappa_i &= \sqrt{\frac{2\mu_{xi}E}{\hbar^2} - \left(\frac{\mu_{xi}}{\mu_{yi}} - \frac{\mu_{xi}^2}{\mu_{xyi}^2}\right)k_y^2}, \\ &= \sqrt{\frac{2\mu_{xi}E}{\hbar^2} - \frac{\mu_{xi}^2 k_y^2}{m_x m_y}}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Com isso, considerando uma onda plana vindo da esquerda, as funções de onda nas regiões 1 e 2 são dadas, respectivamente, por

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= e^{ik_1^+ x} + r e^{ik_1^- x}, \\ \psi_2(x) &= t e^{ik_2^+ x}, \end{aligned} \quad (3.9)$$

com r (t) sendo o coeficiente de reflexão (transmissão).

Para obtermos r e t , será necessário saber as condições de contorno para a função de onda na interface das duas regiões ($x = 0$ neste caso). Para isso, é preciso conhecer o operador densidade de corrente de probabilidade \vec{J} . O procedimento é o mesmo que no caso da equação de Schrödinger unidimensional¹. Entretanto, deve-se levar em conta aqui a anisotropia da massa. Partindo da equação de Schrödinger dependente do tempo, multiplicamos ela pelo complexo conjugado da função de onda²:

$$\Psi^* \mathcal{H} \Psi(\vec{r}, t) = \Psi^* \left(\frac{p_x^2}{2\mu_x} + \frac{p_y^2}{2\mu_y} + \frac{p_x p_y}{\mu_{xy}} \right) \Psi(\vec{r}, t) = \Psi^* i\hbar \partial_t \Psi. \quad (3.10)$$

Agora, vamos considerar o complexo conjugado da equação de Schrödinger multiplicada pela função de onda. Como $\mathcal{H}^* = \mathcal{H}$, temos

$$\Psi \mathcal{H} \Psi^*(\vec{r}, t) = \Psi \left(\frac{p_x^2}{2\mu_x} + \frac{p_y^2}{2\mu_y} + \frac{p_x^* p_y^*}{\mu_{xy}} \right) \Psi^*(\vec{r}, t) = -i\hbar \Psi \partial_t \Psi^*. \quad (3.11)$$

¹Para mais detalhes veja a referência [43]

²Será desprezado qualquer termo de potencial, uma vez que na derivação de \vec{J} , este termo será cancelado em uma subtração, como será mostrado adiante.

Subtraindo as Eqs. (3.10) e (3.11), temos

$$\begin{aligned} \Psi^* \left(\frac{p_x^2}{2\mu_x} + \frac{p_y^2}{2\mu_y} + \frac{p_x p_y}{\mu_{xy}} \right) \Psi - \Psi \left(\frac{p_x^2}{2\mu_x} + \frac{p_y^2}{2\mu_y} + \frac{p_x^* p_y^*}{\mu_{xy}} \right) \Psi^* = \\ = i\hbar(\Psi^* \partial_t \Psi + \Psi \partial_t \Psi^*) = i\hbar \partial_t |\Psi|^2. \end{aligned} \quad (3.12)$$

É possível observar que,

$$\begin{aligned} \Psi^* \frac{p_x^2}{2\mu_x} \Psi - \Psi \frac{p_x^2}{2\mu_x} \Psi^* &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_x} (\Psi^* \partial_x^2 \Psi - \Psi \partial_x^2 \Psi^*), \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_x} \partial_x (\Psi^* \partial_x \Psi - \Psi \partial_x \Psi^*), \end{aligned} \quad (3.13)$$

e que uma expressão semelhante também existe para

$$\Psi^* \frac{p_y^2}{2\mu_y} \Psi - \Psi \frac{p_y^2}{2\mu_y} \Psi^*.$$

Também é possível obter a seguinte relação

$$\begin{aligned} \Psi^* \frac{p_x p_y}{\mu_{xy}} \Psi - \Psi \frac{p_x^* p_y^*}{\mu_{xy}} \Psi^* &= -\frac{\hbar^2}{\mu_{xy}} (\Psi^* \partial_x \partial_y \Psi - \Psi \partial_x \partial_y \Psi^*), \\ &= -\frac{\hbar^2}{\mu_{xy}} (\Psi^* \partial_x \partial_y \Psi - \Psi \partial_x \partial_y \Psi^* + \partial_x \Psi^* \partial_y \Psi - \partial_x \Psi^* \partial_y \Psi), \\ &= -\frac{\hbar^2}{\mu_{xy}} [\partial_x (\Psi^* \partial_y \Psi) - \partial_y (\Psi \partial_x \Psi^*)]. \end{aligned} \quad (3.14)$$

A motivação de escrever expressões assim vem da equação da continuidade

$$\nabla \cdot \vec{J} = -\partial_t \rho, \quad (3.15)$$

com $\rho = |\Psi|^2$. Neste ponto, já poderíamos escrever a subtração das Eqs. (3.10) e (3.11) como uma equação da continuidade e, então, obter uma expressão para \vec{J} . Porém, obteríamos uma expressão assimétrica em relação às componentes x e y do vetor \vec{J} . Para obter um expressão igual para todas as componentes de \vec{J} , note que poderíamos muito bem ter somado e subtraído $\partial_x \Psi \partial_y \Psi^*$ na Eq. (3.14), assim, obtendo

$$\Psi^* \frac{p_x p_y}{\mu_{xy}} \Psi - \Psi \frac{p_x^* p_y^*}{\mu_{xy}} \Psi^* = -\frac{\hbar^2}{\mu_{xy}} [\partial_y (\Psi^* \partial_x \Psi) - \partial_x (\Psi \partial_y \Psi^*)]. \quad (3.16)$$

Dessa forma, temos as duas formas equivalentes

$$\Psi^* \frac{p_x p_y}{\mu_{xy}} \Psi - \Psi \frac{p_x^* p_y^*}{\mu_{xy}} \Psi^* = -\frac{\hbar^2}{\mu_{xy}} [\partial_x (\Psi^* \partial_y \Psi) - \partial_y (\Psi \partial_x \Psi^*)], \quad (3.17)$$

e

$$\Psi^* \frac{p_x p_y}{\mu_{xy}} \Psi - \Psi \frac{p_x^* p_y^*}{\mu_{xy}} \Psi^* = -\frac{\hbar^2}{\mu_{xy}} [\partial_y (\Psi^* \partial_x \Psi) - \partial_x (\Psi \partial_y \Psi^*)]. \quad (3.18)$$

Somando as duas expressões equivalentes acima obtemos uma forma simétrica em x e y :

$$\Psi^* \frac{p_x p_y}{\mu_{xy}} \Psi - \Psi \frac{p_x^* p_y^*}{\mu_{xy}} \Psi^* = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{xy}} [\partial_x (\Psi^* \partial_y \Psi - \Psi \partial_y \Psi^*) + \partial_y (\Psi^* \partial_x \Psi - \Psi \partial_x \Psi^*)]. \quad (3.19)$$

Assim, a componente x de \vec{J} é

$$\begin{aligned} J_x &= \frac{\hbar}{2i} \left[\frac{1}{\mu_x} (\Psi^* \partial_x \Psi - \Psi \partial_x \Psi^*) + \frac{1}{\mu_{xy}} (\Psi^* \partial_y \Psi - \Psi \partial_y \Psi^*) \right], \\ &= \frac{\hbar}{2i} \left[\Psi^* \left(\frac{1}{\mu_x} \partial_x + \frac{1}{\mu_{xy}} \partial_y \right) \Psi - \Psi \left(\frac{1}{\mu_x} \partial_x + \frac{1}{\mu_{xy}} \partial_y \right) \Psi^* \right]. \end{aligned} \quad (3.20)$$

É possível escrever J_x em uma forma mais compacta em termos do operador velocidade, o qual é dado por

$$v_x = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_x} = \frac{p_x}{\mu_x} + \frac{p_y}{\mu_{xy}} = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{1}{\mu_x} \partial_x + \frac{1}{\mu_{xy}} \partial_y \right). \quad (3.21)$$

Pode ser visto que $v_x^* = -v_x$. Assim,

$$\begin{aligned} J_x &= \frac{1}{2} \left[\Psi^* v_x \Psi + \Psi v_x^* \Psi^* \right], \\ &= \text{Re}[\Psi^* v_x \Psi]. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Então, para um problema estacionário ($\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \exp(-iEt/\hbar)$), a componente x de \vec{J} para a região i é dada por

$$J_{xi} = \text{Re}[\psi_i^* v_{xi} \psi_i]. \quad (3.23)$$

A equação da continuidade (3.15) representa uma lei de conservação para a probabilidade. Em um estado estacionário, a densidade de probabilidade é independente do tempo, o que implica também na conservação da densidade de corrente de probabilidade. Isso pode ser mostrado ao considerar o fluxo de \vec{J} através de uma superfície em formato de caixa envolvendo a interface em $x = 0$ ilustrada na Figura 19 e, em seguida utilizar o teorema da divergência do cálculo vetorial (em 2D). O fluxo nas arestas cujo vetor normal é paralelo à interface (∂S_3 e ∂S_4) se torna muito pequeno já que fazemos seu comprimento ir à zero e, com isso, desprezamos a contribuição delas ao fluxo total.

Dessa forma,

$$\begin{aligned}
\int_S \nabla \cdot \vec{J} da &= \oint_{\partial S} \vec{J} \cdot \hat{n} dl = - \int_S \partial_t \rho da = 0, \\
&= \int_{\partial S_1} J_{\perp}(0^+) dl_1 + \int_{\partial S_2} J_{\perp}(0^-) dl_2 = \int_{\partial S_1} J_{\perp}(0^+) dl_1 - \int_{\partial S_1} J_{\perp}(0^-) dl_1, \\
&= \int_{\partial S_1} (J_{\perp}(0^+) - J_{\perp}(0^-)) dl_1 = 0,
\end{aligned} \tag{3.24}$$

onde na primeira igualdade o teorema da divergência foi usado e na segunda foi usada a equação da continuidade. Assim, obtemos

$$J_{\perp}(0^+) = J_{\perp}(0^-), \tag{3.25}$$

que expressa a conservação da componente de \vec{J} que é normal à interface (J_{\perp}).

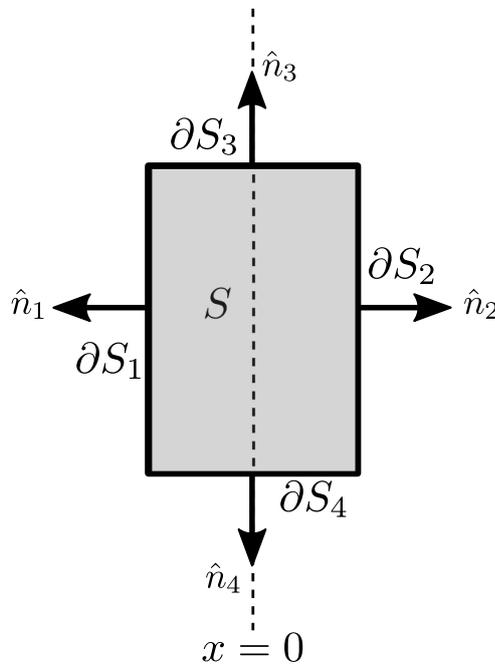


Figure 19: Esquema da superfície de integração do teorema da divergência 2D que envolve a interface em $x = 0$. As curvas da fronteira de S possuem vetores normais unitários \hat{n}_i indicados.

As condições de contorno para as funções de onda são, portanto, a continuidade da própria função de onda (que vem da conservação da probabilidade) e da componente do operador velocidade que é normal à interface aplicada na função de onda de modo à conservar J_{\perp} (veja a Eq. (3.23)). Isto contrasta com o caso de massa efetiva isotrópica, no qual é suficiente a continuidade da função de onda e sua derivada, pois μ_{xy}^{-1} se anularia e as massas efetivas na direção normal à interface se cancelariam.

Devemos achar a relação entre a probabilidade de transmissão T e o coeficiente de transmissão t . Isto é obtido da continuidade de \vec{J} na interface. Como consideramos

uma interface paralela à direção y , J_x deve ser contínuo. Assim, na região 1

$$\begin{aligned}
\psi_1^* v_{x1} \psi_1 &= (e^{-ik_1^+ x} + r^* e^{-ik_1^- x}) \hbar \left(-\frac{i}{\mu_{x1}} \partial_x + \frac{k_y}{\mu_{xy1}} \right) (e^{ik_1^+ x} + r e^{ik_1^- x}), \\
&= (e^{-ik_1^+ x} + r^* e^{-ik_1^- x}) \hbar \left[\left(\frac{k_1^+}{\mu_{x1}} + \frac{k_y}{\mu_{xy1}} \right) e^{ik_1^+ x} + \left(\frac{k_1^-}{\mu_{x1}} + \frac{k_y}{\mu_{xy1}} \right) r e^{ik_1^- x} \right], \\
&= \hbar \left[\left(\frac{k_1^+}{\mu_{x1}} + \frac{k_y}{\mu_{xy1}} \right) + \left(\frac{k_1^+}{\mu_{x1}} + \frac{k_y}{\mu_{xy1}} \right) e^{ik_1^+ x} r^* e^{-ik_1^- x} + \right. \\
&\quad \left. \left(\frac{k_1^-}{\mu_{x1}} + \frac{k_y}{\mu_{xy1}} \right) r e^{ik_1^- x} e^{-ik_1^+ x} + \left(\frac{k_1^-}{\mu_{x1}} + \frac{k_y}{\mu_{xy1}} \right) |r|^2 \right], \\
&= \hbar \left[\frac{\kappa_1}{\mu_{x1}} + \frac{\kappa_1}{\mu_{x1}} e^{ik_1^+ x} r^* e^{-ik_1^- x} - \frac{\kappa_1}{\mu_{x1}} r e^{ik_1^- x} e^{-ik_1^+ x} - \frac{\kappa_1}{\mu_{x1}} |r|^2 \right], \\
&= \hbar \left[\frac{\kappa_1}{\mu_{x1}} + \frac{2i\kappa_1}{\mu_{x1}} \text{Im}(e^{ik_1^+ x} r^* e^{-ik_1^- x}) - \frac{\kappa_1}{\mu_{x1}} |r|^2 \right],
\end{aligned} \tag{3.26}$$

e com isso

$$\text{Re}[\psi_1^* v_{x1} \psi_1] = \hbar \left(\frac{\kappa_1}{\mu_{x1}} - \frac{\kappa_1}{\mu_{x1}} |r|^2 \right) = J_{x1}. \tag{3.27}$$

Na região 2, temos

$$J_{x2} = t^* e^{-ik_2^+ x} \hbar \left(\frac{k_2^+}{\mu_{x2}} + \frac{k_y}{\mu_{xy2}} \right) t e^{ik_2^+ x} = \hbar \frac{\kappa_2}{\mu_{x2}} |t|^2. \tag{3.28}$$

A conservação de J_x nos leva à

$$\begin{aligned}
J_{x1} &= J_{x2}, \\
\hbar \left(\frac{\kappa_1}{\mu_{x1}} - \frac{\kappa_1}{\mu_{x1}} |r|^2 \right) &= \hbar \frac{\kappa_2}{\mu_{x2}} |t|^2, \\
1 - |r|^2 &= \frac{\mu_{x1} \kappa_2}{\mu_{x2} \kappa_1} |t|^2, \\
\frac{\mu_{x1} \kappa_2}{\mu_{x2} \kappa_1} |t|^2 + |r|^2 &= 1.
\end{aligned} \tag{3.29}$$

Sabendo que as probabilidades de transmissão (T) e de reflexão (R) devem obedecer à uma relação do tipo

$$T + R = 1, \tag{3.30}$$

conclui-se que

$$T = \frac{\mu_{x1} \kappa_2}{\mu_{x2} \kappa_1} |t|^2 \quad \text{e} \quad R = |r|^2. \tag{3.31}$$

Para obtermos t , fazemos uso das condições de contorno obtidas anteriormente³

$$\psi_1(0) = \psi_2(0) \quad \text{e} \quad v_{x1} \psi_1(x)|_{x=0} = v_{x2} \psi_2(x)|_{x=0}. \tag{3.32}$$

³As condições de contorno obtidas aqui coincidem com um caso particular das que são válidas para heterojunções abruptas (que também possuem mudança abrupta na massa efetiva) discutidas na referência [46].

Da continuidade de ψ , temos

$$1 + r = t, \quad (3.33)$$

e, da continuidade de $v_x\psi$, temos

$$\begin{aligned} \hbar \left(\frac{-i}{\mu_{x1}} \partial_x + \frac{k_y}{\mu_{xy1}} \right) (e^{ik_1^+ x} + r e^{ik_1^- x}) \Big|_{x=0} &= \hbar \left(\frac{-i}{\mu_{x2}} \partial_x + \frac{k_y}{\mu_{xy2}} \right) t e^{ik_2^+ x} \Big|_{x=0}, \\ \frac{k_y}{\mu_{xy1}} (1 + r) + \frac{k_1^+}{\mu_{x1}} + r \frac{k_1^-}{\mu_{x1}} &= \left(\frac{k_2^+}{\mu_{x2}} + \frac{k_y}{\mu_{xy2}} \right) t, \\ \frac{k_y}{\mu_{xy1}} t + \frac{k_1^+}{\mu_{x1}} + (t - 1) \frac{k_1^-}{\mu_{x1}} &= \frac{\kappa_2}{\mu_{x2}} t, \\ \left(\frac{k_1^-}{\mu_{x1}} + \frac{k_y}{\mu_{xy1}} \right) t + \frac{k_1^+ - k_1^-}{\mu_{x1}} &= \frac{\kappa_2}{\mu_{x2}} t, \\ -\frac{\kappa_1}{\mu_{x1}} t + \frac{2\kappa_1}{\mu_{x1}} &= \frac{\kappa_2}{\mu_{x2}} t, \end{aligned} \quad (3.34)$$

e, com isso, obtemos

$$t = \frac{2\kappa_1}{\left(\kappa_1 + \frac{\mu_{x1}\kappa_2}{\mu_{x2}} \right)}. \quad (3.35)$$

Para analisar a dependência angular da transmissão é importante notar que, no caso anisotrópico, \vec{J} e \vec{k} não são mais colineares. A direção de propagação é dada pela velocidade de grupo \vec{v} , que pode ser obtida da relação

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}), \quad (3.36)$$

onde $\nabla_{\vec{k}}$ é o operador gradiente em relação às componentes do vetor de onda. Por ser proporcional ao gradiente, \vec{v} é perpendicular à curva de energia constante no ponto \vec{k} (veja a Figura 20(a)). A velocidade de grupo para um Hamiltoniano da forma da Eq. (3.5) é dada por

$$\vec{v} = \hbar \left(\frac{k_x}{\mu_x} + \frac{k_y}{\mu_{xy}} \right) \hat{x} + \hbar \left(\frac{k_x}{\mu_{xy}} + \frac{k_y}{\mu_y} \right) \hat{y}. \quad (3.37)$$

Seja ϕ_1 a direção de propagação do elétron incidente. Na Figura 20(b), pode ser vista a probabilidade de transmissão T como função de ϕ_1 para um energia $E = 100$ meV. É possível observar que, para $\alpha_1 = 45^\circ$ e $\alpha_2 = 15^\circ$, não é possível haver transmissão para incidência normal ($\phi_1 = 0$). Isto e outras observações serão explicadas nas próximas sessões.

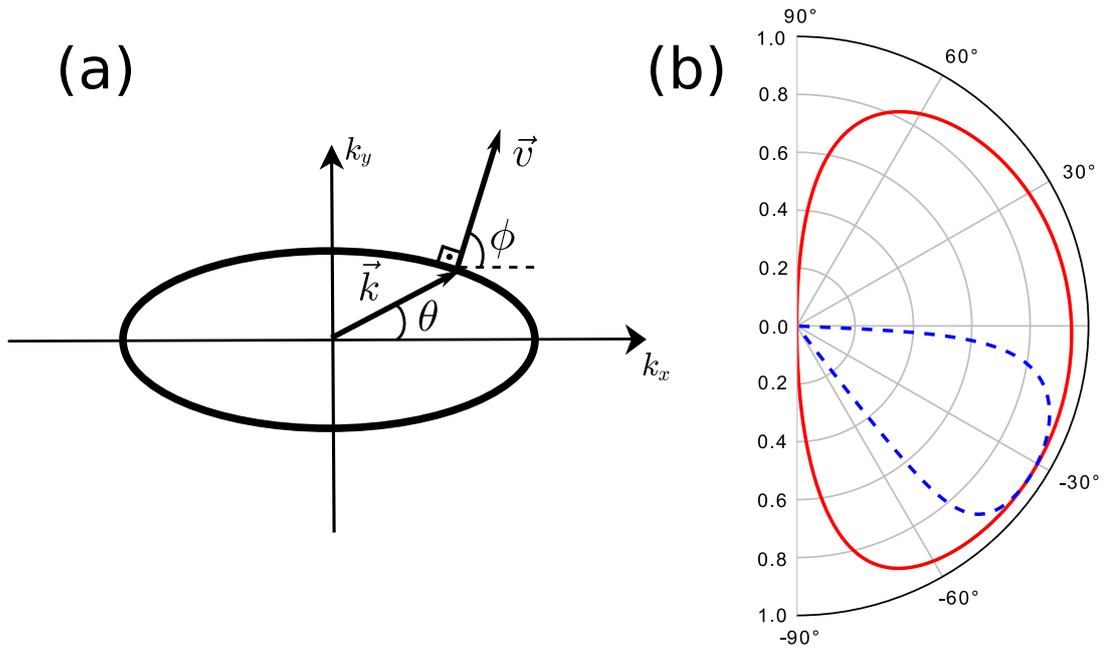


Figure 20: (a) Elipse de energia constante para $\alpha = 0$. O vetor de onda \vec{k} situa-se sobre a elipse enquanto que o vetor velocidade de grupo \vec{v} é perpendicular à elipse no ponto \vec{k} . Os ângulos θ e ϕ são medidos em relação ao eixo k_x . (b) Gráfico de $T(\phi_1)$. A curva contínua vermelha corresponde à $\alpha_1 = 15^\circ$, $\alpha_2 = 45^\circ$, e a curva tracejada azul à $\alpha_1 = 45^\circ$, $\alpha_2 = 15^\circ$. Os valores de m_x e m_y usados são os correspondentes ao elétron no fosforeno, dados pela Eq. (2.37) e a energia é $E = 100$ meV.

3.3 Direções de reflexão e transmissão

Os resultados obtidos até agora neste capítulo nos dão informação apenas da probabilidade de um elétron ser transmitido através da interface para a região 2. Uma questão importante neste tipo de problema é a direção de propagação das ondas refletidas e transmitidas, dados os valores de k_y e E . Os ângulos do vetor de onda \vec{k} e da velocidade \vec{v} serão representados, respectivamente, por θ e ϕ , onde qualquer índice que venha a aparecer, especifica a que cada ângulo se refere.

3.3.1 Reflexão

As relações entre os ângulos da velocidade da onda incidente ϕ_1 e da onda refletida ϕ_{1r} com o vetor de onda são dados por

$$\text{tg}\phi_1 = \frac{v_{y1}^+}{v_{x1}^+} = \left(\frac{k_y}{\mu_{y1}} + \frac{k_1^+}{\mu_{xy1}} \right) / \left(\frac{k_1^+}{\mu_{x1}} + \frac{k_y}{\mu_{xy1}} \right), \quad (3.38)$$

e

$$\text{tg}\phi_{1r} = \frac{v_{y1}^-}{v_{x1}^-} = \left(\frac{k_y}{\mu_{y1}} + \frac{k_1^-}{\mu_{xy1}} \right) / \left(\frac{k_1^-}{\mu_{x1}} + \frac{k_y}{\mu_{xy1}} \right), \quad (3.39)$$

onde o sinal de + (−) se refere à onda incidente (refletida). Substituindo as expressões para k_1^\pm (Eq. (3.7)) nas Eqs. (3.38) e (3.39), e dividindo as duas, obtemos

$$\frac{\text{tg}\phi_{1r}}{\text{tg}\phi_1} = \frac{\kappa_1 - (\mu_{xy1}/\mu_{y1} - \mu_{x1}/\mu_{xy1})k_y}{\kappa_1 + (\mu_{xy1}/\mu_{y1} - \mu_{x1}/\mu_{xy1})k_y}. \quad (3.40)$$

Em geral, a reflexão não será especular. Para mostrar isso, é necessário relacionar ϕ_1 com θ_1 . Da Eq. (3.37), podemos obter:

$$k_1^+ = \frac{m_x m_y}{\hbar} \left(\frac{v_{x1}^+}{\mu_{y1}} - \frac{v_{y1}^+}{\mu_{xy1}} \right), \quad k_y = \frac{m_x m_y}{\hbar} \left(\frac{v_{y1}^+}{\mu_{x1}} - \frac{v_{x1}^+}{\mu_{xy1}} \right). \quad (3.41)$$

Assim, a relação entre θ_1 and ϕ_1 pode ser obtida dividindo as duas expressões acima:

$$\cot \theta_1 = \frac{k_1^+}{k_y} = \frac{1/\mu_{y1} - \text{tg}\phi_1/\mu_{xy1}}{\text{tg}\phi_1/\mu_{x1} - 1/\mu_{xy1}}. \quad (3.42)$$

Para $\mu_{x1} = \mu_{y1}$ (isto é, para o caso isotrópico) temos $1/\mu_{xy1} = 0$, o que implica $\theta_1 = \phi_1 + 2n\pi$, com n inteiro, mostrando que os vetores momento e a velocidade são paralelos, como de costume.

Vamos agora obter κ_1 como função de θ_1 . Primeiramente, reescrevemos a energia como função de θ_1 e k_y :

$$E = \left(\frac{\cot^2 \theta_1}{2\mu_{x1}} + \frac{1}{2\mu_{y1}} + \frac{\cot \theta_1}{\mu_{xy1}} \right) (\hbar k_y)^2. \quad (3.43)$$

Substituindo esta relação na definição de κ_1 , temos

$$\kappa_1 = \left(\cot \theta_1 + \frac{\mu_{x1}}{\mu_{xy1}} \right) k_y, \quad (3.44)$$

ou, utilizando a Eq. (3.42) para obtermos em função de ϕ_1 , temos

$$\kappa_1 = \frac{1/\mu_{y1} - \mu_{x1}/\mu_{xy1}^2}{\text{tg}\phi_1/\mu_{x1} - 1/\mu_{xy1}} k_y \quad (3.45)$$

Substituindo a expressão acima na Eq. (3.40), obtemos uma expressão simples que relaciona os ângulos de incidência e refração, dado por

$$\text{tg}\phi_{1r} = -\text{tg}\phi_1 + 2 \frac{\mu_{x1}}{\mu_{xy1}}. \quad (3.46)$$

Pode ser visto facilmente que, no limite em que $1/\mu_{xy1} \rightarrow 0$ encontra-se que $\text{tg}\phi_{1r} = -\text{tg}\phi_1$, o que implica em $\phi_{1r} \rightarrow \pi - \phi_1$, isto é, a reflexão é sempre especular. A expressões obtidas até aqui consideram a interface paralela ao eixo y . Para uma interface paralela ao eixo x obtemos expressões semelhantes fazendo a substituição $\mu_{x1} \rightarrow \mu_{y1}$ e vice-versa.

3.3.2 Transmissão

Vamos agora relacionar o ângulo da onda transmitida ϕ_2 com ϕ_1 . A razão entre as componentes do momento pode ser relacionada com o ângulo de incidência usando a Eq. (3.42), ao passo que o ϕ_2 pode ser obtido de uma forma mais direta como

$$\operatorname{tg}\phi_2 = \left(\frac{1}{\mu_{y2}} + \frac{1}{\mu_{xy2}} \frac{k_2^+}{k_y} \right) / \left(\frac{1}{\mu_{x2}} \frac{k_2^+}{k_y} + \frac{1}{\mu_{xy2}} \right), \quad (3.47)$$

com k_2^+ dado pela Eq. (3.7), $k_y = |\vec{k}|_1^+ \operatorname{sen}\theta_1$ e $|\vec{k}|_1^+$ sendo a magnitude do vetor de onda incidente na região 1, que é dado por

$$|\vec{k}|_1^+ = \sqrt{\frac{2E}{\cos^2\theta_1/\mu_{x1} + \operatorname{sen}^2\theta_1/\mu_{y1} + 2\cos\theta_1\operatorname{sen}\theta_1/\mu_{xy1}}}. \quad (3.48)$$

Note que o valor de k_y usado é o mesmo em expressões que envolvem grandezas nas duas regiões devido à conservação do momento na direção y . Da mesma forma, o valor de E usado nas expressões para $|\vec{k}|_1^+$ e k_2^+ é o mesmo devido à conservação da energia.

Alguns trabalhos na literatura comparam a propagação de elétrons com a de luz (como as referências [44] e [45], por exemplo), de modo que uma FG é análogo a uma interface entre dois materiais com índices de refração diferentes. De fato, o fenômeno de refração da luz é análogo à transmissão de elétrons⁴. Estes tipos de sistema servem como plataforma para se estudar o fenômeno de refração anfotérica, isto é, refração positiva ou negativa⁵, dependendo do ângulo de incidência ϕ_1 [44, 45]. Para ver isso, vamos considerar o caso particular em que $\alpha_1 = 0$, sem perda de generalidade. A Figura 21 mostra o comportamento de ϕ_2 como função de ϕ_1 para quatro orientações diferentes da região 2: $\alpha_2 = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ e 135° . Pode ser visto que para $\alpha_2 = 0$, obtemos o resultado trivial $\phi_2 = \phi_1$, resultando em um refração positiva. O mesmo vale para $\alpha_2 = 90^\circ$. Para $\alpha_2 = 45^\circ$ ($\alpha_2 = 135^\circ$), os sinais de ϕ_1 e ϕ_2 são opostos quando $\phi_1 > 0$ ($\phi_1 < 0$) e iguais caso contrário, o que caracteriza uma refração anfotérica.

3.3.3 Reflexão Interna Total

A transmissão pode ser observada somente quando as componentes do vetor de onda na região 2 são reais, caso contrário as ondas seriam evanescentes, isto é, ondas que decaem rapidamente. Esta condição nos dá um intervalo de ϕ_1 para o qual há transmissão. Qualquer valor de ϕ_1 fora desse intervalo nos dá um valor complexo para k_2^+ e, assim,

⁴Vale ressaltar que essa comparação é apenas um analogia. Lembrando que a relação de dispersão dos elétrons no modelo de massa efetiva (parabólica) é diferente da luz (linear), o que implica em diferentes relações entre o ângulo de incidência e de refração.

⁵Lembrando que uma refração positiva consiste no caso em que os ângulos dos raios incidente e refratados possuem o mesmo sinal. Já no caso da refração negativa temos que esses sinais são opostos.

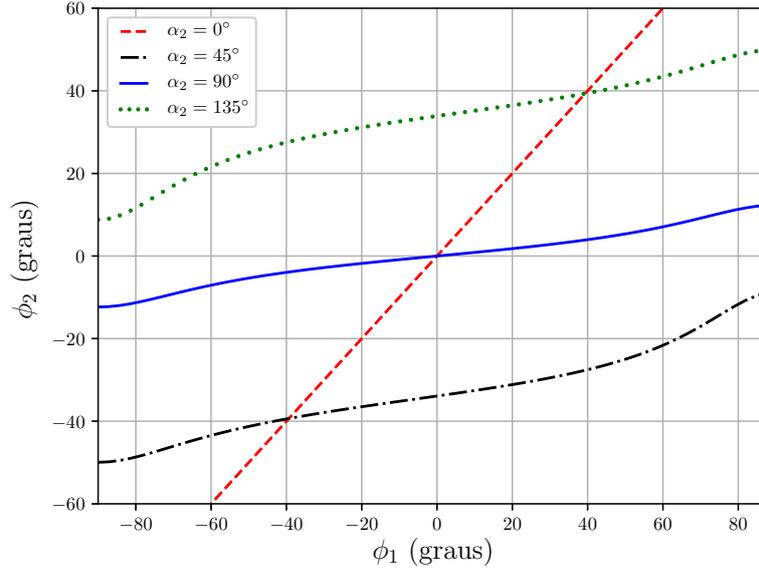


Figure 21: Ângulo de refração (ϕ_2) como função do ângulo de incidência (ϕ_1) para $\alpha_1 = 0^\circ$ e $\alpha_2 = 0^\circ$ (curva tracejada vermelha), 45° (curva pontilhada e tracejada preta), 90° (curva contínua azul) e 135° (curva pontilhada verde). Os valores de m_x e m_y correspondem aos encontrados para o fosforeno dados pela Eq. (2.37) e a energia é dada por $E = 100$ meV.

obtemos reflexão interna total. De acordo com a Eq. (3.8), valores reais de k_2^+ são obtidos se, e somente se

$$\frac{2\mu_{x2}E}{\hbar^2} - \frac{\mu_{x2}^2 k_y^2}{m_x m_y} \geq 0, \quad (3.49)$$

onde a igualdade vale para o ângulo crítico ϕ_1^c , que corresponde à um vetor de onda com $\theta_1 = \theta_1^c$. Assumindo a igualdade na expressão acima e usando Eq. (3.43), obtemos uma equação algébrica de segunda ordem para $\cot \theta_1^c$, dada por

$$\cot^2 \theta_1^c + 2 \frac{\mu_{x1}}{\mu_{xy1}} \cot \theta_1^c + \frac{\mu_{x1}}{\mu_{y1}} - \frac{\mu_{x1} \mu_{x2}}{m_x m_y} = 0, \quad (3.50)$$

o que nos dá

$$\cot \theta_1^c = -\frac{\mu_{x1}}{\mu_{xy1}} \pm \sqrt{\frac{\mu_{x1}(\mu_{x2} - \mu_{x1})}{m_x m_y}}. \quad (3.51)$$

Com os dois valores de $\cot \theta_1^c$ obtidos da expressão acima, obtemos os ângulos críticos que determinam o intervalo de ϕ_1 através da relação

$$\text{tg} \phi_1^c = \frac{1/\mu_{y1} + \cot \theta_1^c / \mu_{xy1}}{\cot \theta_1^c / \mu_{x1} + 1/\mu_{xy1}}. \quad (3.52)$$

É importante notar que a fórmula acima é válida somente se $\mu_{x2} > \mu_{x1}$, o que implica em

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu_{x2}} &< \frac{1}{\mu_{x1}}, \\ \frac{\cos^2 \alpha_2}{m_x} + \frac{\sin^2 \alpha_2}{m_y} &< \frac{\cos^2 \alpha_1}{m_x} + \frac{\sin^2 \alpha_1}{m_y}, \\ \frac{1}{m_x}(\cos^2 \alpha_2 - \cos^2 \alpha_1) + \frac{1}{m_y}(\sin^2 \alpha_2 - \sin^2 \alpha_1) &< 0, \\ \left(\frac{1}{m_x} - \frac{1}{m_y} \right) (\cos^2 \alpha_2 - \cos^2 \alpha_1) &< 0. \end{aligned} \quad (3.53)$$

Uma vez que consideramos $m_x > m_y$, devemos ter $|\alpha_1| > |\alpha_2|$ para manter a desigualdade acima satisfeita. Para o caso $|\alpha_1| < |\alpha_2|$, pode-se concluir facilmente que qualquer valor de ϕ_1 no intervalo $-90^\circ < \phi_1 < 90^\circ$ tem um correspondente na região 2 (veja a Figura 22 (a)). Assim, ϕ_1 situa-se no intervalo $-90^\circ < \phi_1 < 90^\circ$ ⁶. Por outro lado, pode ser visto que, para $|\alpha_1| > |\alpha_2|$, temos um intervalo mais limitado (veja a Figura 22 (b)).

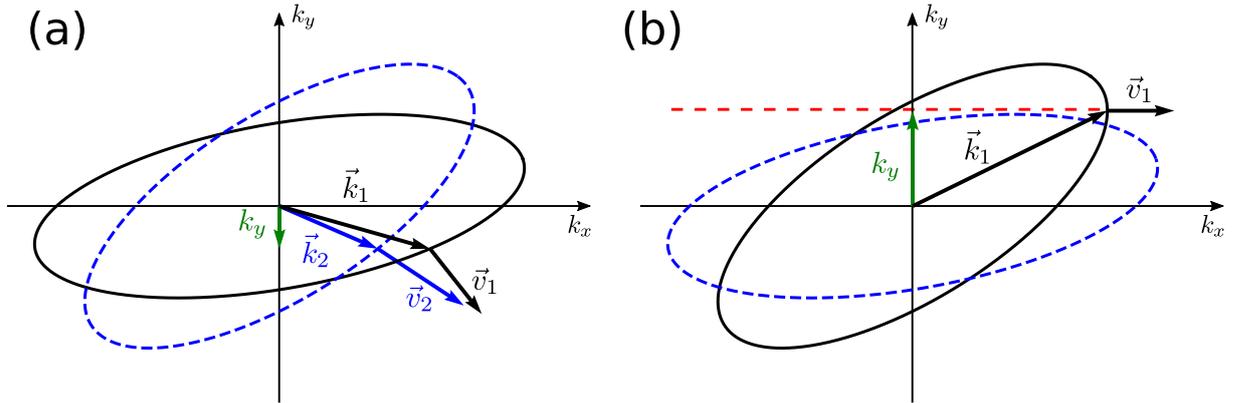


Figure 22: Esboço das curvas de energia constante na região de incidência (elipse contínua preta) e de refração (elipse tracejada azul) de uma junção, tal que (a) $\alpha_1 = 15^\circ$, $\alpha_2 = 45^\circ$ e $\phi_1 = -60^\circ$ e (b) $\alpha_1 = 45^\circ$, $\alpha_2 = 15^\circ$ e $\phi_1 = 0^\circ$. As setas pretas e azuis que terminam sobre a elipse são os vetores momento e as que começam sobre a elipse são os vetores velocidade (que são perpendiculares as curvas, como indica a Eq. (3.36)). Os valores de massa usados foram os da Eq. (2.37) e a energia é 100 meV. Em (b) a refração ocorre somente no intervalo $-52,42^\circ \leq \phi_1 \leq -2,53^\circ$ como obtido das Eqs. (3.51) e (3.52). A linha tracejada vermelha indica que para $\phi_1 = 0^\circ$, o valor de k_y não possui nenhum valor correspondente na elipse da região 2. A seta verde mostra a componente k_y que é conservada.

Conforme mencionado no final da seção anterior, vimos na Figura 20 que a transmissão é possível para qualquer ângulo no intervalo $-90^\circ < \phi_1 < 90^\circ$ se $\alpha_1 = 15^\circ$ e $\alpha_2 = 45^\circ$ (curva vermelha sólida) já que qualquer valor de ϕ_1 nos dá um valor de k_y , que por sua vez possui um valor correspondente na elipse da região 2 (veja a Figura 22(a)). Já no caso $\alpha_1 = 45^\circ$ e $\alpha_2 = 15^\circ$, não há transmissão para incidência normal

⁶Embora podemos obter soluções possíveis para ângulos fora desse intervalo, não faz sentido considerá-las, pois a onda nunca atingiria a interface

porque este ângulo está fora do intervalo de ϕ_1 permitido para esta configuração, que é $-52,42^\circ \leq \phi_1 \leq -2,53^\circ$ e, dessa forma, não possui um valor correspondente na elipse da região 2, conforme ilustrado na Figura 22(b) pela linha tracejada vermelha. Isto explica o perfil distorcido para baixo da curva tracejada azul mostrada na Figura 20(b).

4 PROPAGAÇÃO DE PACOTES DE ONDA: O MÉTODO *SPLIT-OPERATOR*

No capítulo anterior, estudamos a propagação de um elétron através de uma FG considerando que sua função de onda tinha a forma de uma onda plana de modo que, ao longo de toda a discussão, pudemos analisar o comportamento de um elétron com um vetor de onda \vec{k} , isto é, o vetor de onda possui um valor bem definido. Porém, ondas planas são praticamente impossíveis de se obter na prática tanto para elétrons quanto para a luz. O que normalmente se observa é uma superposição de várias ondas com diferentes valores de \vec{k} de modo que, em certas regiões do espaço, a interferência é ora construtiva, ora destrutiva. Além deste ponto de vista prático, existe uma outra questão conceitual que torna importante o estudo de superposições de ondas planas, e está relacionado com o princípio da incerteza da mecânica quântica, que ao considerar um valor bem definido de \vec{k} impossibilita a determinação da posição do elétron. Entretanto, conforme já discutimos, existe a possibilidade de considerarmos superposições de ondas planas, que não possuem um valor bem definido de \vec{k} e que podem ser combinadas a fim de terem uma posição no espaço razoavelmente bem definida. A este tipo de superposição chamamos de pacote de onda (PO).

4.1 Pacotes de onda

A fim de entender como funciona a construção de um PO, consideremos o caso unidimensional, por simplicidade. A Figura 23(a) mostra sete ondas planas senoidais com diversas amplitudes e diversos comprimentos de onda $\lambda = 2\pi/k$. Uma superposição delas resulta na onda mostrada na Figura 23(b). Vemos que, no ponto onde todas as ondas planas possuem seu valor máximo a interferência é construtiva, de modo que ao se afastar deste ponto, a interferência vai de construtiva para destrutiva, resultando em uma onda com regiões de amplitude mais expressiva do que outras. Ao superpor ondas planas de forma discreta, com valores de k espaçados entre si, essas regiões se repetem periodicamente em x . Quanto maior o número de ondas planas a serem somadas mais distantes ficam essas regiões com amplitudes mais expressivas. De modo a obter um pacote de onda concentrado em uma única região em x (veja a Figura 23(c)), devemos fazer uma superposição contínua, onde k pode assumir qualquer valor real. Isto é obtido através de uma transformada de Fourier. Considere que a função de onda no instante

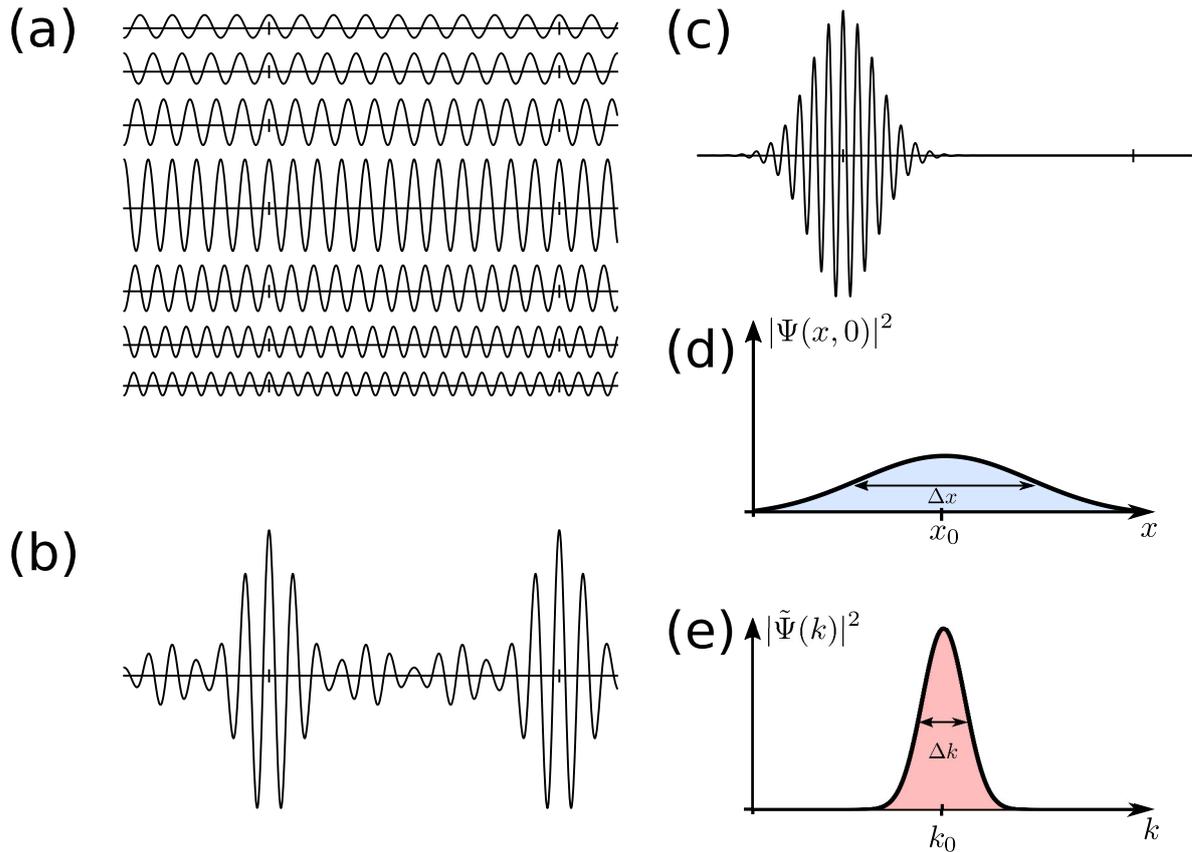


Figure 23: (a) Ondas planas senoidais com diversas amplitudes e comprimentos de onda. (b) Superposição das ondas planas ilustradas em (a). (c) Pacote de onda localizado em uma região finita de x . (d) Pacote de onda de largura Δx e posição média x_0 . (e) Módulo ao quadrado da transformada de Fourier de $\Psi(x, 0)$ com largura Δk e número de onda médio k_0 , o qual representa a amplitude de cada onda plana em função de k .

inicial $t = 0$ seja dada por

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\Psi}(k) e^{ikx} dk, \quad (4.1)$$

onde $\tilde{\Psi}(k)$ é uma função de k que determina a amplitude de cada onda plana componente.

Dado $\Psi(x, 0)$, temos

$$\tilde{\Psi}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, 0) e^{-ikx} dx. \quad (4.2)$$

Uma propriedade importante das transformadas de Fourier é que, se o PO no espaço real (em x) for largo (veja a Figura 23(d)), o seu correspondente no espaço recíproco (em k) será estreito, como ilustrado na Figura 23(e), e vice-versa. Esta é uma propriedade geral das transformadas de Fourier, que pode ser vista fisicamente como uma manifestação do princípio da incerteza de Heisenberg. O valor médio do PO ($x = x_0$) é dado pela expressão

$$x_0 = \langle x \rangle = \frac{\langle \Psi | x | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\int dx \int dy \Psi(\vec{r}, t)^* x \Psi(\vec{r}, t)}{\int dx \int dy |\Psi(\vec{r}, t)|^2}, \quad (4.3)$$

onde a integração é feita sobre todo o espaço. Em duas dimensões, a coordenada y seria obtida através de uma expressão análoga, a qual troca x por y . Este será denotado como sendo seu centro de massa (CM), em analogia com corpos rígidos na mecânica clássica, o qual pode ser considerado como a posição média do elétron que é representado por Ψ^1 . Quanto mais estreito for $\tilde{\Psi}(k)$, mais bem definido é o valor do momento do elétron, o qual se aproxima de $p_0 = \hbar k_0$. Dessa forma, k_0 é visto como o número de onda médio. Assim, uma largura Δk muito próxima de zero corresponde à um valor de k bem definido, isto é, uma onda plana.

Em geral, as ondas planas da Figura 23(a) obedecem a uma relação de dispersão $E(\vec{k})$. A velocidade de grupo mostrada na Eq.-(3.36), que no caso 1D temos

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}, \quad (4.4)$$

nos dá a velocidade do PO como um todo. Porém, cada onda plana que compõe o PO possuem um velocidade dada por

$$u = \frac{1}{\hbar} \frac{E}{k}, \quad (4.5)$$

que é conhecida como velocidade de fase. Se u tiver alguma dependência em k , ondas planas com diferentes valores de k possuem velocidades diferentes. Dessa forma, se um PO se propagar em um meio onde u depende k , as ondas planas que o constituem terão velocidades diferentes, que faz com que o PO se disperse com o passar do tempo (veja a Figura 24). Tal tipo de meio é dito dispersivo. O que determina se o meio é dispersivo ou não é a relação de dispersão $E(k)$. Para a luz temos $E(k) = c\hbar k$, de modo que a Eq. (4.5) nos dá uma velocidade de fase constante, fazendo com os elétrons não tenham dispersão, com seu PO mantendo sempre a sua forma. Já para os elétrons, temos $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$, de modo que $u = \hbar k / m$, que é inversamente proporcional à sua massa efetiva. Isto faz com que um PO que represente um elétron tenha uma dispersão.

De maneira análoga, a transformada de Fourier em 2D e sua inversa são, respectivamente, dadas por

$$\tilde{\Psi}(\vec{k}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\vec{r}, 0) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} dx \quad \text{e} \quad \Psi(\vec{r}, 0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\Psi}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} dk_x dk_y, \quad (4.6)$$

com $\vec{r} = (x, y)$ e $\vec{k} = (k_x, k_y)$. A generalização dos conceitos discutidos no caso 1D é feita para o caso bidimensional é feito de forma imediata. Mais detalhes sobre as propriedades de PO 2D serão discutidos no Capítulo 5.

¹Ao longo deste trabalho, iremos descrever a propagação de $|\Psi^2|$, ao invés da função de onda Ψ . Entretanto, não há discordância em se referir à ambas as funções como PO, já que a distribuição espacial delas é mesma, mudando apenas o fato de que Ψ apresenta oscilações moduladas por uma função não oscilante, como mostrado na Figura 23(c).

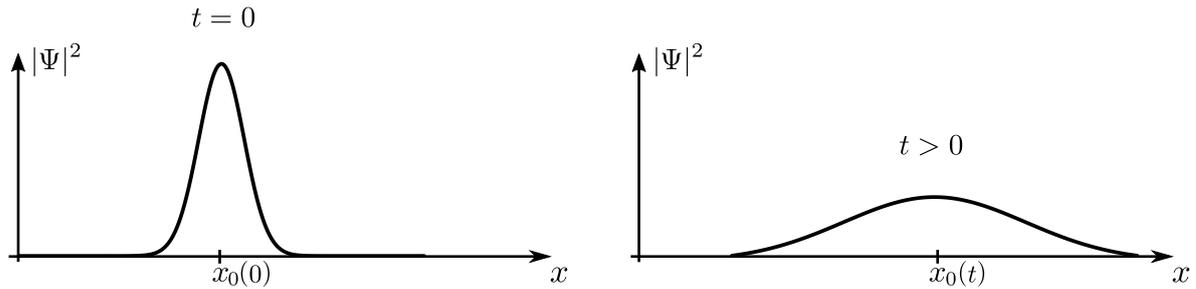


Figure 24: Dispersão de um pacote de onda. Para um tempo $t > 0$, além do movimento do seu valor máximo $x_0(t)$, o pacote se alarga no espaço real devido à diferença de velocidade de fase entre as ondas planas que o compõe.

4.2 O método *split-operator*

A propagação de um PO é um problema dependente do tempo e, portanto, devemos considerar a equação de Schrödinger dependente do tempo. Resolvê-la analiticamente é normalmente uma tarefa difícil. Soluções numéricas são, muitas vezes, a primeira abordagem para tentar resolver problemas quânticos dependentes do tempo. Felizmente, o problema de propagação de PO não é tão complicado de se resolver numericamente, uma vez que os métodos para isso tem, normalmente, uma ótima precisão. O método utilizado neste trabalho é a técnica *split-operator*. Conforme veremos a seguir, esse técnica permite escrever o operador de evolução temporal em um forma aproximada ao dividí-lo² em suas partes cinética e potencial.

O operador de evolução temporal na mecânica quântica é definido pela relação

$$\psi(\vec{r}, t + \Delta t) = \mathcal{U}(t + \Delta t, t)\psi(\vec{r}, t) \quad (4.7)$$

onde $\mathcal{U}(t + \Delta t, t)$ é o operador de evolução temporal. Se o Hamiltoniano for independente do tempo (que é o nosso caso), temos[38]

$$\mathcal{U}(t + \Delta t, t) = \exp\left(\frac{-i\Delta t\mathcal{H}}{\hbar}\right). \quad (4.8)$$

Como pode ser visto pela Eq. (4.7), a ação deste operador sobre a função de onda a propaga por um intervalo de tempo. O Hamiltoniano do sistema considerado é escrito como

$$\mathcal{H} = T_x + T_y + T_{xy} + V(\vec{r}), \quad (4.9)$$

onde os operadores energia cinética são dados por

$$T_x = -\frac{\hbar^2}{2\mu_x}\partial_x^2, \quad T_y = -\frac{\hbar^2}{2\mu_y}\partial_y^2, \quad T_{xy} = -\frac{\hbar^2}{\mu_{xy}}\partial_x\partial_y, \quad (4.10)$$

²Em inglês, *split* significa dividir.

e o potencial é independente do tempo. Como os operadores energia cinética e potencial não comutam entre si, não podemos separar a exponencial da soma em um produto de exponenciais das parcelas, isto é, $e^{-i\Delta t(T+V)/\hbar} \neq e^{-i\Delta tT/\hbar}e^{-i\Delta tV/\hbar}$. Podemos fazer a aproximação[48]

$$\exp\left(\frac{-i\Delta t(T+V)}{\hbar}\right) \approx \exp\left(\frac{-i\Delta tV}{2\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\Delta tT}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\Delta tV}{2\hbar}\right) + \mathcal{O}(\Delta t^3). \quad (4.11)$$

onde $\mathcal{O}(\Delta t^3)$ são termos de terceira ordem e maiores em Δt . Uma vez que as componentes da energia cinética comutam entre si, podemos escrever (será omitido, à partir de agora, o símbolo de aproximação)

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}, t + \Delta t) &= \exp\left(\frac{-i\Delta tV}{2\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\Delta tT_x}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\Delta tT_y}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\Delta tT_{xy}}{\hbar}\right) \\ &\quad \times \exp\left(\frac{-i\Delta tV}{2\hbar}\right) \Psi(\vec{r}, t), \\ &= \exp\left(\frac{-i\Delta tV}{2\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\Delta tT_x}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\Delta tT_y}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\Delta tT_{xy}}{\hbar}\right) \xi(\vec{r}, t), \\ &= \exp\left(\frac{-i\Delta tV}{2\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\Delta tT_x}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\Delta tT_y}{\hbar}\right) \eta_{xy}(\vec{r}, t), \\ &= \exp\left(\frac{-i\Delta tV}{2\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\Delta tT_x}{\hbar}\right) \eta_y(\vec{r}, t), \\ &= \exp\left(\frac{-i\Delta tV}{2\hbar}\right) \eta_x(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (4.12)$$

Assim, para obter a função de onda $\Psi(\vec{r}, t + \Delta t)$, devemos encontrar a função $\eta_x(\vec{r}, t)$ e multiplicá-la pela exponencial como indicado acima. Para isto, devemos resolver as seguintes equações:

$$\xi(\vec{r}, t) = \exp\left(\frac{-i\Delta tV}{2\hbar}\right) \Psi(\vec{r}, t). \quad (4.13)$$

$$\eta_{xy}(\vec{r}, t) = \exp\left(\frac{-i\Delta tT_{xy}}{\hbar}\right) \xi(\vec{r}, t), \quad (4.14)$$

$$\eta_y(\vec{r}, t) = \exp\left(\frac{-i\Delta tT_y}{\hbar}\right) \eta_{xy}(\vec{r}, t), \quad (4.15)$$

$$\eta_x(\vec{r}, t) = \exp\left(\frac{-i\Delta tT_x}{\hbar}\right) \eta_y(\vec{r}, t), \quad (4.16)$$

Como estamos resolvendo um problema numericamente, devemos representar as expressões acima em uma forma que possa ser implementada por um computador. Uma abordagem comum para isso é escrever os objetos matemáticos presentes no problema em diferenças finitas. Para isso, assumimos que o sistema é representado por um *grid* 2D com o espaço discretizado em N_x (N_y) passos com cada passo tendo o tamanho Δx (Δy)

na direção x (y), como mostrado na Figura 25.

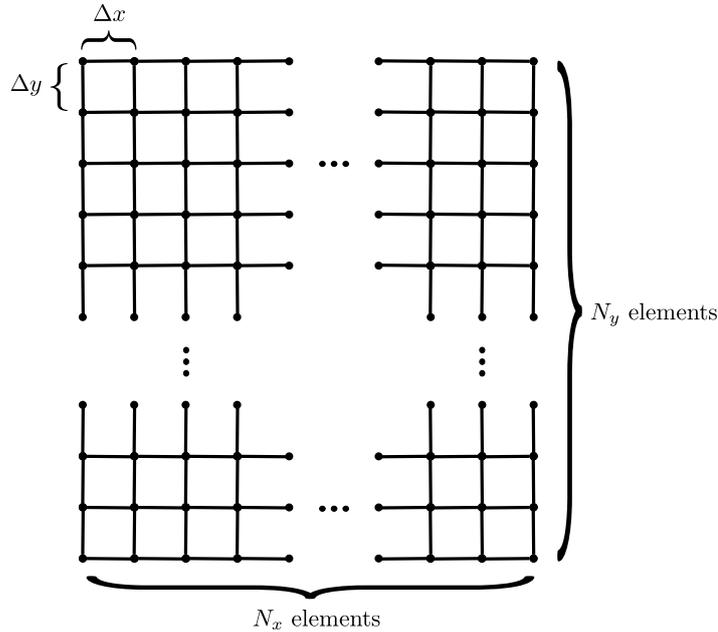


Figure 25: Esboço do *grid* computacional usado na simulação com N_x (N_y) passos na direção x (y), o que nos dá um total de $N_x N_y$ pontos. O tamanho dos passos em cada direção são dados por Δx e Δy .

Podemos representar funções $f(x, y)$ como matrizes com elementos $f(i, j)$, onde os índices (i, j) indicam o ponto no *grid*. Então, a ordem de tais matrizes são $N_x \times N_y$. Por conveniência, consideramos $i = 0, 1, 2, \dots, N_x - 1$ e $j = 0, 1, 2, \dots, N_y - 1$.³

Tanto o potencial quanto o PO inicial são pré-definidos no problema. Uma vez que operador na Eq. (4.13) depende somente do potencial (o qual depende somente da posição), este pode ser aplicado ao PO inicial apenas multiplicando ponto a ponto (ambos são funções na representação das posições). A aplicação das exponenciais contendo operadores de energia cinética, tais como nas Eqs. (4.16)-(4.14), são mais complicados de lidar, uma vez que estes são derivadas na representação das posições. O primeiro passo é utilizar a forma de Cayley para a exponencial de operadores⁴

$$\exp(\epsilon \mathcal{A}) = \left(1 - \frac{\epsilon \mathcal{A}}{2}\right)^{-1} \left(1 + \frac{\epsilon \mathcal{A}}{2}\right) + \mathcal{O}(\epsilon^4), \quad (4.17)$$

onde ϵ é um escalar e \mathcal{A} é qualquer operador. Então, as Eqs. (4.16)-(4.14) podem ser

³Esta convenção é baseada naquelas presente em linguagens, tais como *C* e *Python*, para indexar elementos de matrizes (*arrays* em inglês).

⁴Um derivação desta expressão é fornecida na referência [49].

escritas como

$$\left(1 - \frac{i\hbar\Delta t}{4\mu_x}\partial_x^2\right)\eta_x(\vec{r}, t) \approx \left(1 + \frac{i\hbar\Delta t}{4\mu_x}\partial_x^2\right)\eta_y(\vec{r}, t), \quad (4.18)$$

$$\left(1 - \frac{i\hbar\Delta t}{4\mu_y}\partial_y^2\right)\eta_y(\vec{r}, t) \approx \left(1 + \frac{i\hbar\Delta t}{4\mu_y}\partial_y^2\right)\eta_{xy}(\vec{r}, t), \quad (4.19)$$

$$\left(1 - \frac{i\hbar\Delta t}{2\mu_{xy}}\partial_x\partial_y\right)\eta_{xy}(\vec{r}, t) \approx \left(1 + \frac{i\hbar\Delta t}{2\mu_{xy}}\partial_x\partial_y\right)\xi(\vec{r}, t), \quad (4.20)$$

onde usamos a expressão para a energia cinética das Eqs. (4.10) e aplicamos o operador $(1 - \epsilon\mathcal{A}/2)$ em ambos os lados das equações correspondentes.

O próximo passo é escrever Eqs. (4.18)-(4.20) em diferenças finitas. Primeiramente, vamos focar na Eq. (4.20). Em diferenças finitas, as derivadas primeiras são dadas por

$$\partial_y\xi(\vec{r}, t) = \frac{\xi(i, j+1) - \xi(i, j-1)}{2\Delta y} + \mathcal{O}(\Delta y^2), \quad (4.21)$$

e, com isso,

$$\begin{aligned} \partial_x\partial_y\xi(\vec{r}, t) &= \frac{1}{2\Delta y} \left[\left(\frac{\xi(i+1, j+1) - \xi(i-1, j+1)}{2\Delta x} \right) - \left(\frac{\xi(i+1, j-1) - \xi(i-1, j-1)}{2\Delta x} \right) \right], \\ &= \frac{1}{4\Delta x\Delta y} [\xi(i+1, j+1) - \xi(i-1, j+1) - \xi(i+1, j-1) + \xi(i-1, j-1)]. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Assim, o lado direito da Eq. (4.20) é dado por

$$\left(1 + \frac{i\hbar\Delta t}{2\mu_{xy}}\partial_x\partial_y\right)\xi(\vec{r}, t) = \xi(i, j) + A[\xi(i+1, j+1) - \xi(i-1, j+1) - \xi(i+1, j-1) + \xi(i-1, j-1)], \quad (4.23)$$

onde definimos

$$A \equiv \frac{i\hbar\Delta t}{8\mu_{xy}\Delta x\Delta y}. \quad (4.24)$$

Temos uma expressão semelhante para o lado esquerdo da Eq. (4.20), com a única diferença sendo um sinal de menos antes de A . Os elementos $\xi(i, j)$ são conhecidos para um dado problema; o objetivo é encontrar $\eta_{xy}(i, j)$. Para isso, observe que, em diferenças finitas, a Eq. (4.20) é dada por

$$\begin{aligned} \eta_{xy}(i, j) - A[\eta_{xy}(i+1, j+1) - \eta_{xy}(i-1, j+1) - \eta_{xy}(i+1, j-1) + \eta_{xy}(i-1, j-1)] = \\ \xi(i, j) + A[\xi(i+1, j+1) - \xi(i-1, j+1) - \xi(i+1, j-1) + \xi(i-1, j-1)], \end{aligned} \quad (4.25)$$

que é uma equação linear nos elementos das matrizes η_{xy} e ξ . Temos, então, uma equação linear para cada combinação do par (i, j) e, portanto, um sistema de equações lineares. Uma abordagem comum para resolver este sistema é escrevê-lo em forma matricial, que

é dada por

$$\mathcal{M}_{xy}^L \tilde{\eta}_{xy} = \mathcal{M}_{xy}^R \tilde{\xi}, \quad (4.26)$$

onde

$$\tilde{\xi} = \begin{pmatrix} \xi(0,0) \\ \xi(0,1) \\ \vdots \\ \xi(0, N_y - 1) \\ \xi(1,0) \\ \xi(1,1) \\ \vdots \\ \xi(1, N_y - 1) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \xi^T(0) \\ \xi^T(1) \\ \vdots \\ \xi^T(N_x - 1) \end{pmatrix} \quad (4.27)$$

com $\xi^T(i)$ sendo uma matriz coluna contendo todos os elementos da i -ésima linha de ξ , tal que

$$\xi = \begin{pmatrix} \xi(0,0) & \xi(0,1) & \dots & \xi(0, N_y - 1) \\ \xi(1,0) & \xi(1,1) & \dots & \xi(1, N_y - 1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \xi(N_x - 1, 0) & \xi(N_x - 1, 1) & \dots & \xi(N_x - 1, N_y - 1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \xi(0) \\ \xi(1) \\ \vdots \\ \xi(N_x - 1) \end{pmatrix}. \quad (4.28)$$

A mesma definição é válida para $\tilde{\eta}_{xy}$.

Para construir a matriz \mathcal{M}_{xy}^R é instrutivo escrever a Eq. (4.25) para alguns valores de (i, j) e tentar encontrar algum padrão. Assim, para o lado direito da Eq. (4.25), temos

$$\begin{aligned} (i=0, j=0) &\rightarrow \xi(0,0) + A[\xi(1,1) - \xi(-1,1) - \xi(1,-1) + \xi(-1,-1)], \\ (i=0, j=1) &\rightarrow \xi(0,1) + A[\xi(1,2) - \xi(-1,2) - \xi(1,0) + \xi(-1,0)], \\ (i=0, j=2) &\rightarrow \xi(0,2) + A[\xi(1,3) - \xi(-1,3) - \xi(1,1) + \xi(-1,1)], \\ &\vdots \\ (i=1, j=0) &\rightarrow \xi(1,0) + A[\xi(2,1) - \xi(0,1) - \xi(2,-1) + \xi(0,-1)], \\ (i=1, j=1) &\rightarrow \xi(1,1) + A[\xi(2,2) - \xi(0,2) - \xi(2,0) + \xi(0,0)], \\ (i=1, j=2) &\rightarrow \xi(1,2) + A[\xi(2,3) - \xi(0,3) - \xi(2,1) + \xi(0,1)] \\ &\vdots \end{aligned} \quad (4.29)$$

$$\begin{aligned}
(i = N_x - 1, j = N_y - 3) &\rightarrow \xi(N_x - 1, N_y - 3) + A[\xi(N_x, N_y - 2) - \xi(N_x - 2, N_y - 2) \\
&\quad - \xi(N_x, N_y - 4) + \xi(N_x - 2, N_y - 4)], \\
(i = N_x - 1, j = N_y - 2) &\rightarrow \xi(N_x - 1, N_y - 2) + A[\xi(N_x, N_y - 1) - \xi(N_x - 2, N_y - 1) \\
&\quad - \xi(N_x, N_y - 3) + \xi(N_x - 2, N_y - 3)], \\
(i = N_x - 1, j = N_y - 1) &\rightarrow \xi(N_x - 1, N_y - 1) + A[\xi(N_x, N_y) - \xi(N_x - 2, N_y) \\
&\quad - \xi(N_x, N_y - 2) + \xi(N_x - 2, N_y - 2)].
\end{aligned}$$

Podemos notar a aparição de índices como $-1, N_x$ and N_y . Porém, tais índices estão fora do intervalo para (i, j) , o que parece um contradição. Porém, eles definem o tipo de condições de contorno nas bordas do sistema.

Os principais tipos de condições de contorno são as de paredes rígidas e as periódicas. As de paredes rígidas confinam a partícula (ou a onda) no interior do sistema, o que implica que o potencial fora da região é infinita. Isto leva à conclusão de que a função de onda é nula nas bordas o que implica em elementos de matriz contendo os índices fora do intervalo de definição como sendo nulos. As condições periódicas afirmam que a função de onda em uma borda é a mesma na outra borda. Por exemplo, se o sistema é periódico na direção x , então

$$\Psi(x = 0, y, t) = \Psi(x = L_x, y, t), \quad (4.30)$$

onde L_x é a periodicidade em x . Então, sempre que o índice -1 for encontrado, este se refere ao fim do sistema, isto é, $i = -1 \rightarrow i = N_x - 1$ ou $j = -1 \rightarrow j = N_y - 1$. Para os índices N_x e N_y , estes se referem ao índice zero. A seguir, iremos construir \mathcal{M}_{xy}^R uma única vez que seja válido para ambas as condições de contorno. Sempre que um elemento com índice no contorno aparecer, multiplicaremos ele por λ , o qual será dado por

$$\lambda = \begin{cases} 0 & \text{paredes rígidas,} \\ 1 & \text{condições de contorno periódicas.} \end{cases} \quad (4.31)$$

Das Eqs. (4.29), o lado direito da Eq. (4.25) é dado por

$$\mathcal{M}_{R\tilde{\xi}} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathcal{S} & & \cdots & -\lambda\mathcal{S} \\ -\mathcal{S} & \mathbf{1} & \mathcal{S} & & \cdots \\ & -\mathcal{S} & \mathbf{1} & \mathcal{S} & \cdots \\ & & \ddots & \ddots & \ddots \\ \lambda\mathcal{S} & & & & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi^T(0) \\ \xi^T(1) \\ \vdots \\ \xi^T(N_x - 1) \end{pmatrix}. \quad (4.32)$$

onde,

$$\mathcal{S} = \begin{pmatrix} & A & & \cdots & \lambda A \\ -A & & A & & \cdots \\ & -A & & A & \cdots \\ & & \ddots & \ddots & \ddots \\ -\lambda A & & & & \cdots \end{pmatrix}, \quad (4.33)$$

e $\mathbf{1}$ é a matriz identidade de ordem $N_y \times N_y$. Os espaços em branco correspondem á zeros. Portanto, \mathcal{M}_{xy}^R é uma matriz em bloco $N_x \times N_x$ com elementos sendo matrizes $N_y \times N_y$. Note que, a maior parte dos elemntos são zeros. Tais matrizes são chamadas de matrizes esparsas.

Agora falta resolver as Eqs. (4.18) e (4.19). É possível notar que estas tem o formato idêntico e, com isso, basta analisar uma delas, fazendo o mesmo procedimento para a outra. Vamos resolver, então, a Eq. (4.18). Em diferenças finitas, a segunda derivada de uma função é dada por

$$\partial_x^2 \eta_y(\vec{r}, t) = \frac{\eta_y(i+1, j) - 2\eta_y(i, j) + \eta_y(i-1, j)}{(\Delta x)^2} + \mathcal{O}(\Delta x^2). \quad (4.34)$$

Desse modo, nossas simulações possuem um erro da ordem de Δt^3 no tempo e de Δx^2 e Δy^2 na posição.

Assim, o lado direito da Eq. (4.18) é dado por

$$\left(1 + \frac{i\hbar\Delta t}{4\mu_x} \partial_x^2\right) \eta_y(\vec{r}, t) = B_1 \eta_y(i, j) + B_2 [\eta_y(i+1, j) + \eta_y(i-1, j)], \quad (4.35)$$

onde definimos

$$B_1 \equiv 1 - \frac{i\hbar\Delta t}{2\mu_x(\Delta x)^2} \quad \text{e} \quad B_2 \equiv \frac{i\hbar\Delta t}{4\mu_x(\Delta x)^2}. \quad (4.36)$$

Diferentemente do sistema anterior, apenas o índice i varia, o que torna o procedimento bem mais simples e eficiente de ser implementado. A forma matricial é bem mais fácil de ser construída.

Analogamente ao procedimento do sistema anterior, a forma matricial do sistema é dada por

$$\mathcal{M}_x^L \eta_x(j) = \mathcal{M}_x^R \eta_y(j), \quad (4.37)$$

onde $\eta_y(j)$ é a matriz coluna contendo todos os elementos da j -ésima coluna de η_y , tal

que

$$\begin{aligned} \eta_y &= \begin{pmatrix} \eta_y(0,0) & \eta_y(0,1) & \dots & \eta_y(0,N_y-1) \\ \eta_y(1,0) & \eta_y(1,1) & \dots & \eta_y(1,N_y-1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \eta_y(N_x-1,0) & \eta_y(N_x-1,1) & \dots & \eta_y(N_x-1,N_y-1) \end{pmatrix}, \\ &= \left(\eta_y(0) \quad \eta_y(1) \quad \dots \quad \eta_y(N_x-1) \right). \end{aligned} \quad (4.38)$$

Em forma matricial, o lado direito da Eq. (4.35) pode ser escrito como[49]

$$\mathcal{M}_x^R \eta_y = \begin{pmatrix} B_1 & B_2 & & \dots & -\lambda B_2 \\ B_2 & B_1 & B_2 & & \dots \\ & B_2 & B_1 & B_2 & \dots \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \lambda B_2 & & & & & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_y(0,j) \\ \eta_y(1,j) \\ \eta_y(2,j) \\ \vdots \\ \eta_y(N_x-1,j) \end{pmatrix}. \quad (4.39)$$

Vemos que a matriz \mathcal{M}_x^R tem ordem $N_x \times N_x$. Essas matrizes são conhecidas como tridiagonais se $\lambda = 0$, ou como tridiagonais cíclicas se $\lambda = 1$. A equação matricial (4.37) é resolvida para todos os valores de j a fim de obter a matrix η_x completamente e, com isso, obtendo $\Psi(i, j, t + \Delta t)$.

Existem diversas rotinas de programação específicas para resolver este tipo de sistemas de equações, que podem ser encontradas em bibliotecas para a linguagem de programação de sua escolha. Para sistemas que envolvem apenas matrizes tridiagonais, podemos utilizar a subrotina TRIDIAG do *Numerical Recipes*[50]. No caso das tridiagonais cíclicas, podemos usar a subrotina CYCLIC, também no *Numerical Recipes*. Entretanto, se o problema envolver equações matriciais como a da Eq. (4.25), as duas subrotinas citadas anteriormente não lidam com este tipo de sistema e, com isso, algumas adaptações devem ser feitas, já que as matrizes envolvidas são blocos tridiagonais com elementos sendo matrizes tridiagonais. Uma alternativa é utilizar a linguagem *python*, que possui bibliotecas que são facilmente implementadas nos códigos-fonte. A biblioteca utilizada neste trabalho foi a *scipy.sparse* do pacote *Scipy*[©][51], a qual impõe menos restrições acerca dos formatos de matrizes esparsas. Outro detalhe importante é que a matriz dada pela Eq. (4.32) é geralmente muito grande, o que requer muita memória do computador, porém a biblioteca *scipy.sparse* lida com matrizes esparsas de modo a não armazenar os zeros poupando, assim, bastante memória.

5 RESULTADOS

No Capítulo 3, discutimos a propagação de ondas planas em FGs de fosforeno dentro do modelo de massa efetiva, onde, ao analisar a direção de propagação dessas ondas planas, mencionamos a possibilidade de refração anfotérica nesse tipo de sistema (Subseção 3.3.3). Utilizaremos estes resultados para as trajetórias das ondas planas incidentes, refletidas e transmitidas. No Capítulo 4, introduzimos o conceito de PO, de modo que denotamos a posição de seu máximo como sendo o seu CM. Com isso em mente, juntamente com a analogia entre propagação de ondas planas com raios luminosos feita no Capítulo 3, as trajetórias correspondentes às ondas planas serão chamadas aqui de trajetórias clássicas. Ainda no Capítulo 4, introduzimos a técnica *split-operator* que permite estudar a propagação de um PO. Assim, consideraremos um pacote de onda gaussiano e analisaremos o seu comportamento em sistemas com EA não alinhados com os EC e as consequências da massa efetiva anisotrópica na sua propagação. Por fim, analisaremos a propagação de PO em FGs mostrando como estender o método *split-operator* para este sistema.

5.1 Refração anfotérica

Ao discutirmos a refração anfotérica na Subseção 3.3.3, analisamos o caso em que não há rotação na região 1, isto é, $\alpha_1 = 0$, e variamos α_2 . Nesta seção, faremos o inverso. Será considerado o caso onde $\alpha_2 = 72^\circ$ ¹. A Figura 26 mostra ϕ_2 como função de ϕ_1 para $\alpha_1 = -15^\circ, 0^\circ, 45^\circ$ e 90° . Podemos ver que obtemos refração anfotérica em todos os casos.

A presença de refração anfotérica torna possível a colimação de um feixe de elétrons da região 1 para a região 2. Esse efeito é mais robusto quando ϕ_2 possui o mesmo sinal independentemente do valor de ϕ_1 , pois para qualquer ângulo de incidência, os raios refratados se inclinam no mesmo sentido, de modo a colimar o feixe. Se o sinal de ϕ_2 mudar, alguns raios que compõem o feixe se inclinam na direção oposta, de modo a se espalhar mais. Na Figura 27, vemos as trajetórias de um feixe de elétrons para valores de α_1 correspondentes à Figura 26. A Figura 27(b) mostra que, dentre eles, o caso em que $\alpha_1 = 0^\circ$ possui uma maior colimação, pois, pela Figura 26, vemos que o intervalo de variação de ϕ_2 é o menor entre eles ($\approx 26^\circ$). Os ângulos de incidência que compõem o feixe são $\phi_1 = \pm 30^\circ, \pm 45^\circ$ e $\pm 60^\circ$. Vemos que, para $\alpha_1 = 90^\circ$ (Figura 27(d)), os

¹Este valor de α_2 foi escolhido de modo à termos a menor variação possível de ϕ_2 quando $\alpha_1 = 0^\circ$. Assim, obtemos um efeito de colimação mais robusto, conforme detalhado à seguir.

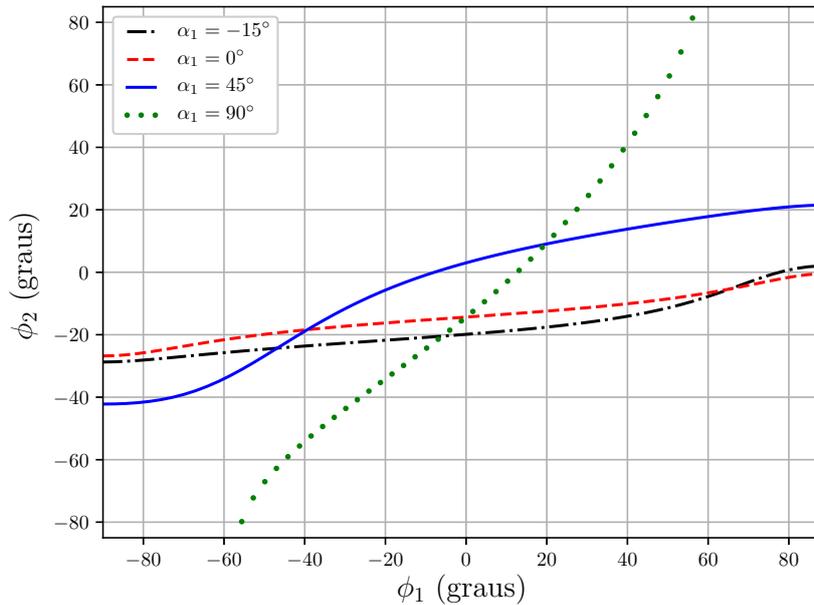


Figure 26: ϕ_2 como função de ϕ_1 para $\alpha_1 = -15^\circ$ (curva tracejada e pontilhada preta), 0° (curva tracejada vermelha), 45° (curva contínua azul) e 90° (curva pontilhada verde). Em todos os casos, $\alpha_2 = 72^\circ$ e $E = 100$ meV.

feixes para $\phi_1 = \pm 60$ são totalmente refletidos, pois estão fora do intervalo permitido para essa configuração. As retas em azul claro representam os raios refletidos, nos quais observamos reflexão especular apenas para $\alpha_1 = 0^\circ$, conforme discutido anteriormente (veja Eq. (3.46)).

5.2 Pacote de onda gaussiano bidimensional

Neste trabalho, será utilizado num PO gaussiano simétrico de largura d , centrado em $\vec{r}_0 = (x_0, y_0)$, que é dado por

$$\Psi(x, y, 0) = \frac{1}{d\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(x - x_0)^2}{2d^2} - \frac{(y - y_0)^2}{2d^2} + i\vec{k}_0 \cdot \vec{r} \right]. \quad (5.1)$$

Para uma dada energia E , o módulo do vetor de onda médio $\vec{k}_0 = |\vec{k}_0|(\cos\theta, \sin\theta)$ é obtido da relação de dispersão

$$E = \frac{\hbar^2 k_{0x}^2}{2\mu_x} + \frac{\hbar^2 k_{0y}^2}{2\mu_y} + \frac{\hbar^2 k_{0x} k_{0y}}{\mu_{xy}} = \hbar^2 |\vec{k}_0|^2 \left(\frac{\cos^2\theta}{2\mu_x} + \frac{\sin^2\theta}{2\mu_y} + \frac{\cos\theta \sin\theta}{\mu_{xy}} \right). \quad (5.2)$$

Assumindo o ângulo de incidência ϕ como dado, obtemos o valor de θ através da Eq. (3.42).

A transformada de Fourier da Eq. (5.1) é dada por

$$\tilde{\Psi}(k_x, k_y) = \frac{1}{(2\pi)^2} \exp \left[-\frac{(k_x - k_{0x})^2 d^2}{2} - \frac{(k_y - k_{0y})^2 d^2}{2} - i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_0 \right], \quad (5.3)$$

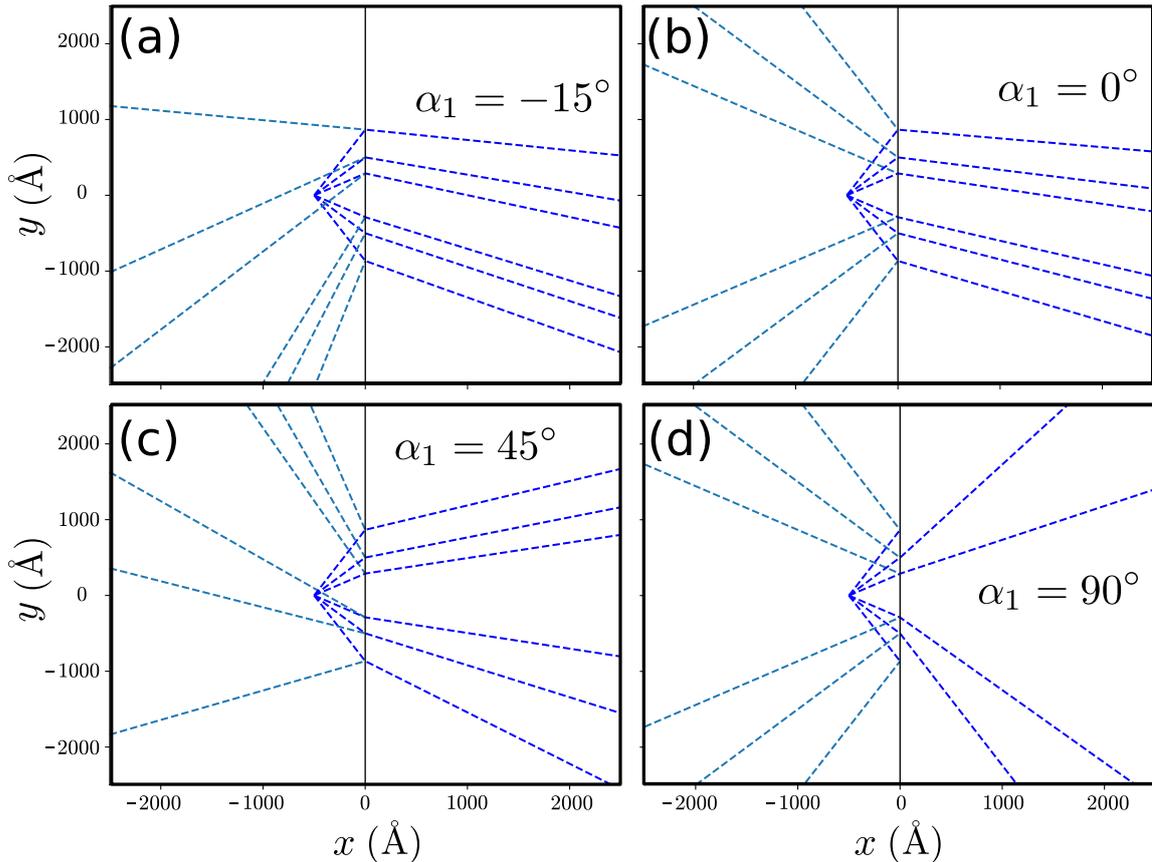


Figure 27: Trajetórias de elétrons com ângulos de incidência dados por $\phi_1 = \pm 30^\circ, \pm 45^\circ$ e $\pm 60^\circ$ para diferentes valores de α_1 e $\alpha_2 = 72^\circ$. Os valores de utilizados para α_1 são (a) -15° , (b) 0° , (c) 45° e (d) 90° .

isto é, uma gaussiana no espaço recíproco centrada em \vec{k}_0 , cuja largura é $1/d$.

Na Seção 3.2, concluímos que a direção de propagação de ondas planas em sistemas descritos pelo Hamiltoniano da Eq. (3.6) corresponde à direção da velocidade de grupo \vec{v} , cujo ângulo é dado por ϕ . Entretanto, ao superpor ondas planas deste tipo, formando um pacote de onda como o da Eq. (5.1), temos uma distribuição de vetores de onda com largura $\Delta k = 1/d$ em k_x e k_y e centrada em \vec{k}_0 , que por sua vez, corresponde a uma velocidade de grupo \vec{v}_0 obtida à partir da Eq. (3.37), com $\vec{k} = \vec{k}_0$. Devido à forma da função $\tilde{\Psi}(\vec{k})$ (Eq (5.3)), os valores de k_y que possuem contribuição significativa para a superposição, que forma o PO, estão no intervalo $k_y - \Delta k \leq k_y \leq k_y + \Delta k$. Isto corresponde à dois vetores velocidade na elipse de energia E , denotados por \vec{v}_0^\pm para $k_y \pm \Delta k$, onde os valores de k_x são obtidos da Eq. (3.7) (ambos com o sinal positivo) substituindo k_y por $k_y \pm \Delta k$. Devido à assimetria da elipse, o ângulo entre \vec{v}_0 e \vec{v}_0^+ é diferente do ângulo entre \vec{v}_0 e \vec{v}_0^- , o que ocasiona em uma assimetria na distribuição dos ângulos das velocidades de grupo. Assim, a direção de propagação do PO é, em geral, diferente da direção de \vec{v}_0 . A Figura 28 mostra o desvio angular total $\delta = |\phi^+ - \phi| - |\phi^- - \phi|$ em função de ϕ . A direção de propagação do PO se aproxima de ϕ , quando seu valor

correspondente de \vec{k}_0 situa-se em um ponto da elipse cuja curvatura é pequena, onde há uma maior simetria em relação à \vec{v}_0 e $\vec{v}_{\pm 0}$, conforme mostrado nas elipses da Figura 28 para um inclinação dos EA de $\alpha = 30^\circ$ e $\phi = 0^\circ, -30^\circ$ e -60° . É possível observar que, dentre os valores de ϕ ilustrados, o de -60° é o que possui a maior simetria para o valor de α escolhido. Portanto, o formato da superfície de energia constante em um problema genérico é importante na determinação da direção de propagação de um PO, fato que não teve muita atenção em problemas com massa efetiva isotrópica, já que a superfície de energia constante é sempre simétrica². Vale mencionar que se \vec{k}_0 tiver a mesma direção de α_1 , mesmo sendo um ponto de curvatura altíssima, a direção de propagação do PO corresponde à \vec{v}_0 , já que este está situado em um ponto simétrico da elipse.

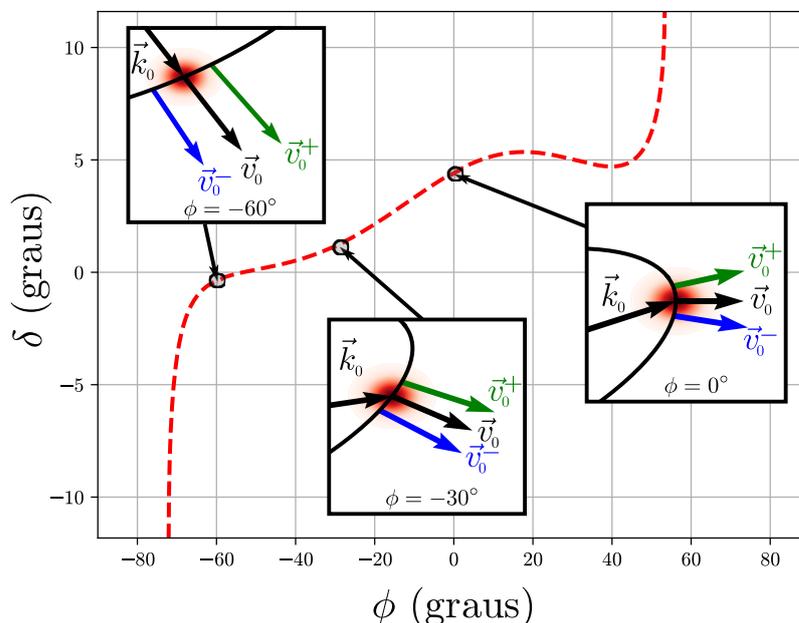


Figure 28: Desvio δ em função de ϕ para $\alpha = 30^\circ$ (curva tracejada vermelha). *Zooms* das elipses de energia constante são mostradas para os ângulos de incidência $\phi = 0^\circ, -30^\circ$ e -60° (indicando com uma seta o ponto correspondente na curva $\delta \times \phi$) juntamente com os vetores \vec{k}_0, \vec{v}_0 e \vec{v}_0^\pm . Os valores dos desvios correspondentes à cada ângulo são: $\delta(0) \approx 4,45^\circ$, $\delta(-30) \approx 1,16^\circ$ e $\delta(-60) \approx -0,37^\circ$. As manchas vermelhas centradas no ponto \vec{k}_0 , mostradas em cada um dos *zooms* das elipses, correspondem à função $\tilde{\Psi}(\vec{k})$ dada pela Eq. (5.3), para $E = 100$ meV e $d = 100$ Å.

É importante mencionar que, o valor de δ não determina de forma precisa o desvio angular do PO, já que este também possui contribuições fora da elipse, como pode ser observado nas manchas vermelhas em torno de \vec{k}_0 nas elipses mostradas na Figura 28. A Figura 29 mostra uma comparação entre o ângulo de \vec{v}_0 (correspondente às trajetórias clássicas) e o ângulo descrito pelo CM do PO gaussiano obtido através do método *split-operator*, onde foram escolhidos os mesmos ângulos da Figura 28, confirmando o fato

²Uma circunferência no caso 2D.

de que $\phi = -60^\circ$ possui a melhor concordância dentre os três casos em relação às suas trajetórias clássicas. As trajetórias dos POs na Figura 29 correspondem à posição do CM para cada instante de tempo t .

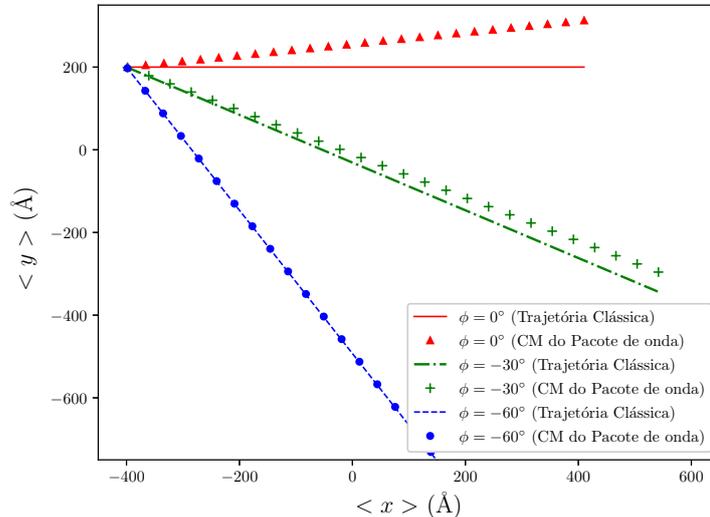


Figure 29: Comparação entre as direções de propagação de um PO obtidas pelo método *split-operator* e suas trajetórias clássicas correspondentes. Para $\phi = 0^\circ$, trajetória clássica é mostrada na curva contínua vermelha e a trajetória do CM do PO nos triângulos vermelhos. Para $\phi = -30^\circ$, trajetória clássica é mostrada pela curva tracejada e pontilhada verde e a trajetória do CM do PO pelas cruces verdes. Para $\phi = -60^\circ$, trajetória clássica é mostrada na curva tracejada azul e a trajetória do CM do PO nos pontos azuis. Em todos os casos, usamos $E = 100$ meV e $d = 100$ Å. O desvio angular obtido é de, aproximadamente, $7,94^\circ$ para $\phi = 0^\circ$, $2,23^\circ$ para $\phi = -30^\circ$ e $-0,07^\circ$ para $\phi = -60^\circ$.

5.3 Propagação de pacotes de onda em fronteiras de grão

Utilizando o método *split-operator*, simulamos a propagação de um PO gaussiano em um sistema que apresenta duas regiões com orientações cristalográficas diferentes, isto é, $\alpha_1 \neq \alpha_2$. Dentro do modelo de massa efetiva, a diferença na orientação dos EA se reflete apenas no valor das massas efetivas reduzidas μ_x , μ_y e μ_{xy} em cada região. A extensão do método para este tipo de sistema é feita de forma imediata ao considerar que as massa efetivas reduzidas são agora funções do espaço, o que implica em $\mu_x \rightarrow \mu_x(i)$, onde o índice i varia na direção x , já que a FG é ao longo de y (veja a Seção 4.2). Da mesma forma, temos também $\mu_y(i)$ e $\mu_{xy}(i)$. Supondo que a FG se situa em $x = 0$, onde $-L_x/2 \leq x \leq L_x/2$ no *grid* computacional, temos que para $x \leq 0$, $\mu_x(i) = \mu_{x1}$, $\mu_y(i) = \mu_{y1}$ e $\mu_{xy}(i) = \mu_{xy1}$, e para $x > 0$, $\mu_x(i) = \mu_{x2}$, $\mu_y(i) = \mu_{y2}$ e $\mu_{xy}(i) = \mu_{xy2}$. O índice 1 (2) se refere às massas efetivas reduzidas das Eqs. (3.4) para $\alpha = \alpha_1$ ($= \alpha_2$). Os valores de α_1 e α_2 escolhidos são baseados em configurações estudadas nas referências

[34, 35]. Foram escolhidas um exemplo de cada referência, as quais são mostradas na Figura 30. A razão de se escolher a configuração 1 se deve ao fato de que, dentre aos casos estudados na referência [34], esta apresenta a menor energia de formação, fazendo com que seja o caso mais provável de se ocorrer dentre os estudados. A configuração 2 foi escolhida porque, dentre as FGs assimétricas estudadas na referência [35], esta possui a maior diferença entre os ângulos dos dois domínios, de modo que podemos investigar a influência da anisotropia no problema de uma forma mais clara. Na Figura 30(a), temos uma FG simétrica com um ângulo de misorientação dado por $71,1^\circ$, que é o ângulo total entre as duas regiões ($|\alpha_1| + |\alpha_2|$), o que nos dá $\alpha_1 = 71,1^\circ/2$ e $\alpha_2 = -71,1^\circ/2$. Na Figura 30(b), temos uma FG assimétrica com um ângulo de misorientação dado por $37,42^\circ$, o que nos dá $\alpha_1 = 0^\circ$ e $\alpha_2 = 37,42^\circ$. Para todos os resultados a seguir, utilizamos os valores

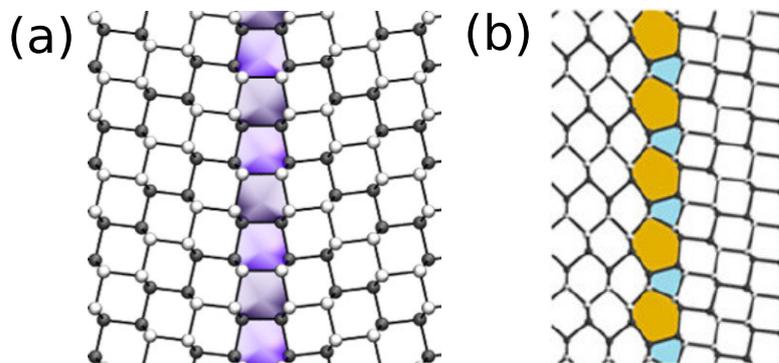


Figure 30: FGs em fosforeno tiradas das referências (a) [34] e (b) [35]. Em (a) os ângulos dos EA são dados por $\alpha_1 = 71,1^\circ/2$ e $\alpha_2 = -71,1^\circ/2$ e em (b) temos $\alpha_1 = 0^\circ$ e $\alpha_2 = 37,42^\circ$.

$E = 100$ meV, $d = 100$ Å, $\Delta x = \Delta y = 7,00$ Å, $\Delta t = 0,7$ fs, $L_x = L_y = 3000$ Å = 300 nm (tamanho do sistema) e as massas efetivas são as fosforeno obtidas no Capítulo 2. As condições de contorno escolhidas foram as de paredes rígidas ($\lambda = 0$), de modo que fizemos o sistema grande o suficiente a fim de evitar efeitos de borda.

A Figura 31 mostra instantes de tempo sucessivos de $|\Psi(x, y, t)|^2$ para a configuração da Figura 30(a) para um ângulo de incidência $\phi_1 = -45^\circ$, onde a linha tracejada amarela representa a trajetória clássica. Podemos observar que o PO é totalmente transmitido. Se observarmos a expressão da probabilidade de transmissão obtida das Eqs. (3.31) e (3.35), vemos que estas dependem de μ_{x1} , μ_{x2} , E e k_y (pois, κ_1 e κ_2 também dependem somente dessas variáveis). Porém, para qualquer configuração simétrica ($\alpha_2 = -\alpha_1$), a única massa efetiva reduzida que se altera é μ_{xy} , de modo que todas variáveis mencionadas anteriormente são iguais em ambas as regiões. Isso implica em $T = 1$, explicando o fato de haver a transmissão total observada na Figura 31. De modo a termos uma descrição mais quantitativa, calculamos os valores esperados $\langle x \rangle$ e

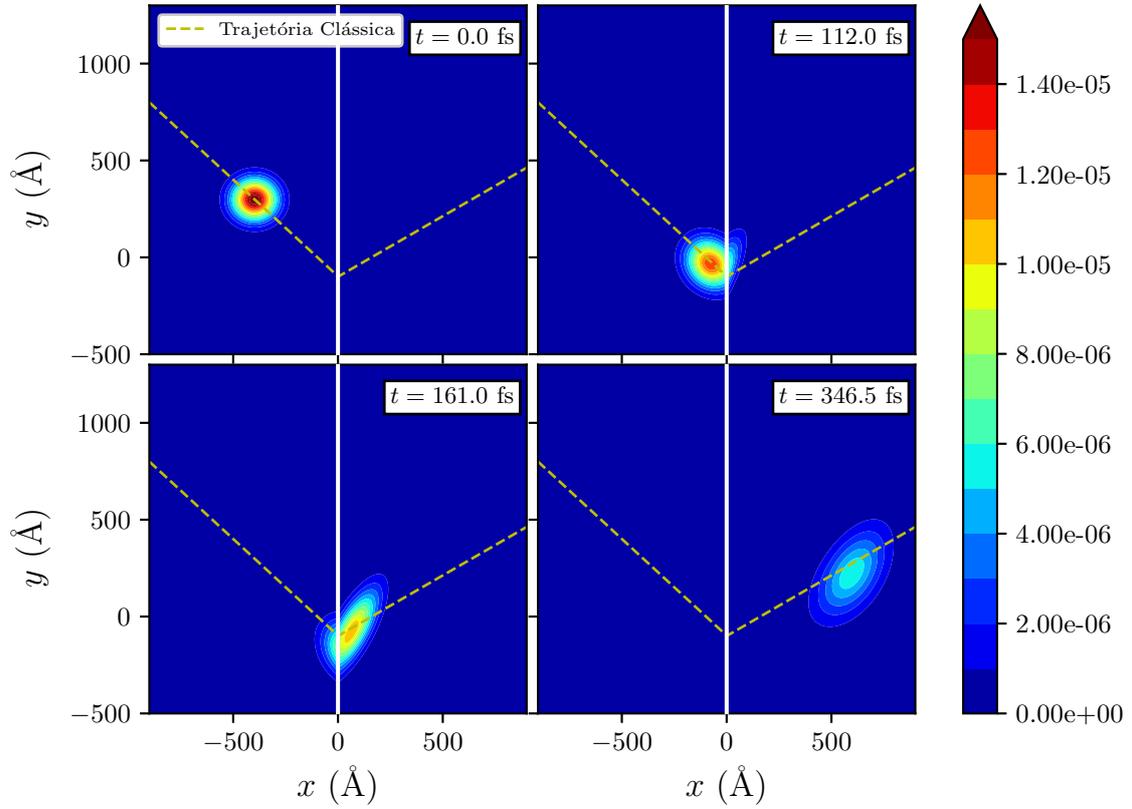


Figure 31: Evolução temporal de $|\Psi(x, y, t)|^2$ no espaço real em instantes de tempo sucessivos para $\alpha_1 = 71, 1^\circ/2$ e $\alpha_2 = -71, 1^\circ/2$. O ângulo de incidência é $\phi_1 = -45^\circ$ e a posição inicial do CM é $x_0 = -400 \text{ \AA}$ e $y_0 = 300 \text{ \AA}$. A linha pontilhada amarela representa a trajetória clássica. Vale mencionar que a escala no eixo z é diferente para os quatro tempos sucessivos, onde o máximo da escala corresponde ao valor máximo de $|\Psi|^2$ para cada instante diferente. Isto foi feito por questões de visualização, já que em instantes sucessivos sua amplitude cai de forma considerável, conforme mencionado na Seção 4.1.

$\langle y \rangle$ do CM em função do tempo. Na Figura 32(a) vemos que $\langle x \rangle$ cresce linearmente em t partindo de $x_0 = -400 \text{ \AA}$, de modo que a velocidade do CM é constante. Isso porque a velocidade de grupo é igual em ambas as regiões, já que μ_x é o mesmo. Já $\langle y \rangle$ começa decrescendo de $y_0 = 300 \text{ \AA}$ e após atingir a interface começa a crescer. Esta última conclusão caracteriza uma refração negativa, já que o ângulo de incidência e o de refração possuem sinais opostos. Além disso, calculamos também as probabilidades de transmissão e reflexão em função do tempo. As probabilidades de transmissão e reflexão de um PO em um dado tempo t são dadas por

$$T = \frac{\int_{-L_y/2}^{L_y/2} dy \int_0^{L_x/2} dx |\Psi(\vec{r}, t)|^2}{\int_{-L_y/2}^{L_y/2} dy \int_{-L_x/2}^{L_x/2} dx |\Psi(\vec{r}, t)|^2} \quad \text{e} \quad R = \frac{\int_{-L_y/2}^{L_y/2} dy \int_{-L_x/2}^0 dx |\Psi(\vec{r}, t)|^2}{\int_{-L_y/2}^{L_y/2} dy \int_{-L_x/2}^{L_x/2} dx |\Psi(\vec{r}, t)|^2} \quad (5.4)$$

com $L_{x(y)}$ sendo o comprimento do sistema total ao longo do eixo $x(y)$. Como podemos ver na Figura 32(b), a transmissão vai á 1, de modo que a transmissão vai a zero, mostrando que, de fato, há transmissão total. Calculamos também a trajetória do seu CM em cada

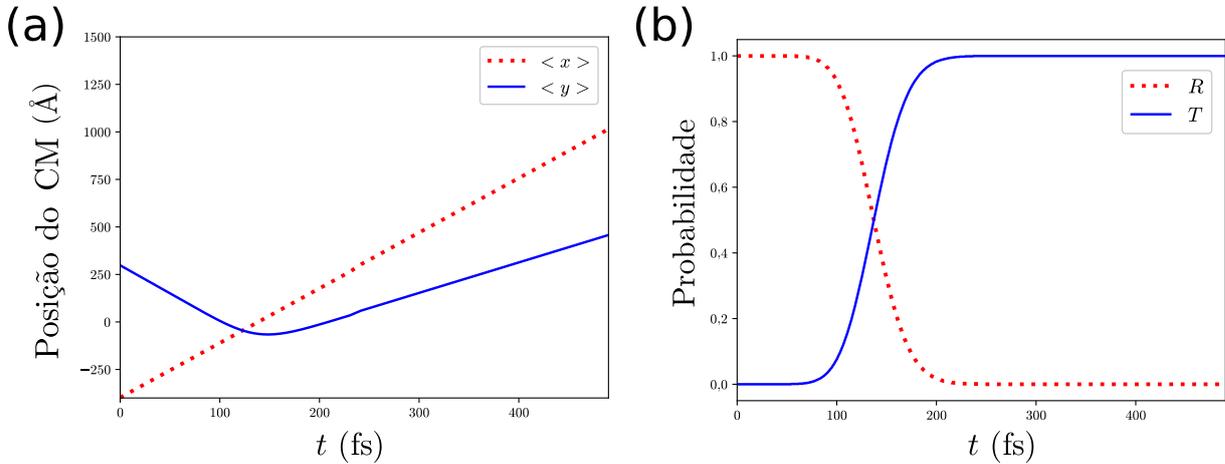


Figure 32: (a) Posição do CM correspondente ao caso da Figura 31 onde a curva tracejada vermelha (tracejada e pontilhada azul) representa a coordenada x (y) do CM. (b) Probabilidades de reflexão e transmissão correspondente ao caso da Figura 31 onde a curva tracejada vermelha (tracejada e pontilhada azul) representa a probabilidade de reflexão (transmissão) do PO.

região separadamente, como mostrado na Figura 33, utilizando a expressão da média de x e de y do CM na região da esquerda, que é dada por

$$\langle x \rangle_L = \frac{\int_{-L_x/2}^0 dx \int_{-L_y/2}^{L_y/2} dy \Psi(\vec{r}, t)^* x \Psi(\vec{r}, t)}{\int_{-L_x/2}^{L_x/2} dx \int_{-L_y/2}^{L_y/2} dy |\Psi(\vec{r}, t)|^2} \quad \text{e} \quad \langle y \rangle_L = \frac{\int_{-L_x/2}^0 dx \int_{-L_y/2}^{L_y/2} dy \Psi(\vec{r}, t)^* y \Psi(\vec{r}, t)}{\int_{-L_x/2}^{L_x/2} dx \int_{-L_y/2}^{L_y/2} dy |\Psi(\vec{r}, t)|^2}. \quad (5.5)$$

Para a região da direita, temos

$$\langle x \rangle_R = \frac{\int_0^{L_x/2} dx \int_{-L_y/2}^{L_y/2} dy \Psi(\vec{r}, t)^* x \Psi(\vec{r}, t)}{\int_{-L_x/2}^{L_x/2} dx \int_{-L_y/2}^{L_y/2} dy |\Psi(\vec{r}, t)|^2} \quad \text{e} \quad \langle y \rangle_R = \frac{\int_0^{L_x/2} dx \int_{-L_y/2}^{L_y/2} dy \Psi(\vec{r}, t)^* y \Psi(\vec{r}, t)}{\int_{-L_x/2}^{L_x/2} dx \int_{-L_y/2}^{L_y/2} dy |\Psi(\vec{r}, t)|^2}. \quad (5.6)$$

Vemos que a trajetória clássica fita muito bem a trajetória do PO, já que o valor de ϕ_1 corresponde à um ponto na elipse de energia constante que possui uma pequena curvatura conforme indicado acima da trajetória correspondente na Figura 33.

Para a FG assimétrica, mostrada na Figura 30(b), a transmissão do PO será diferente se considerarmos que este se propaga da região 1 para a 2 e vice-versa. Isso porque o valor de α em cada região tem uma forte influência na transmissão dos elétrons, conforme discutido no final da Seção 3.2. A fim de explorar essa diferença, iremos analisar os dois casos. No caso de uma propagação da região 1 para a 2 ($\alpha_1 = 0^\circ$ e $\alpha_2 = 37,42^\circ$) escolhemos $\phi_1 = 60^\circ$ (veja a Figura 34). Podemos observar que a reflexão é especular,

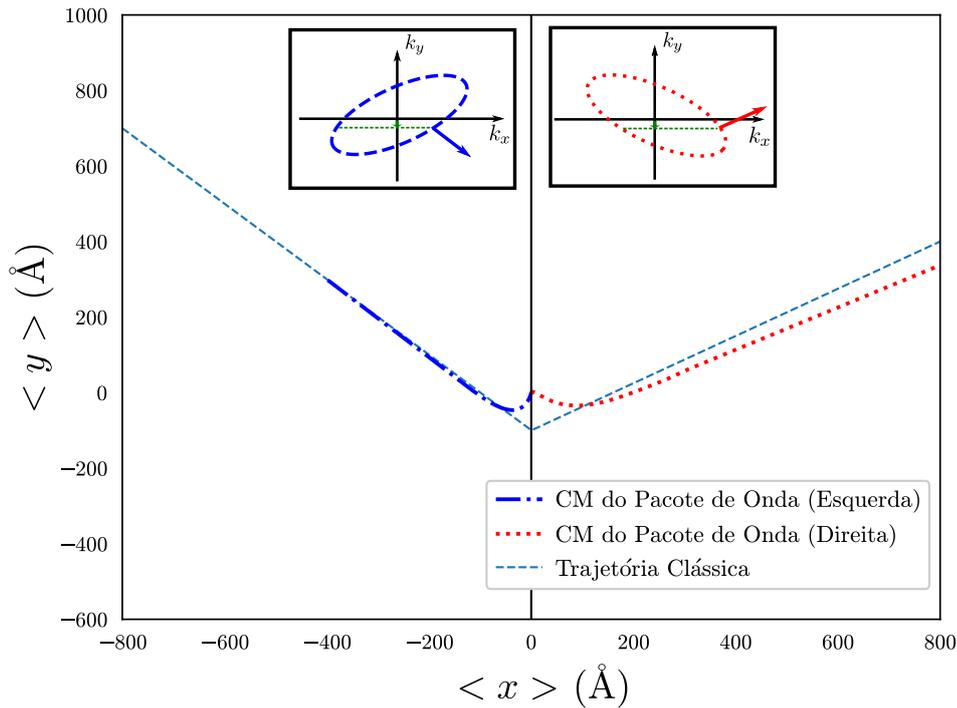


Figure 33: Trajetória do CM correspondente ao caso da Figura 31. A curva tracejada azul claro representa a trajetória clássica. A curva tracejada e pontilhada azul (pontilhada vermelha) representa a posição do CM à esquerda (direita) da FG em $x = 0$. As elipses de energia constante estão representadas em cada região, juntamente com os vetores velocidades do PO incidente, refletido e transmitido.

já que $\alpha_1 = 0^\circ$. Na Figura 35(a), vemos que $\langle x \rangle$ cresce linearmente, mostrando que as componentes x da velocidade de grupo dos pacotes refletido e transmitido se somam de modo a deixar a componente x da velocidade do CM total constante no tempo. Já $\langle y \rangle$, apresenta dois crescimentos lineares em t conectados por uma região que varia suavemente de uma inclinação para outra. Isso mostra uma mudança suave na componente y da velocidade de grupo antes e depois de atingir a interface. A probabilidade de transmissão ($\approx 0,6$) neste caso é maior que a de reflexão, como mostrado na Figura 35(b).

A trajetória do CM é mostrada na Figura 36. A direção de propagação do PO refletido coincide com boa precisão com a trajetória clássica, já que o valor de ϕ_{1r} corresponde a um valor de \vec{k}_{1r} situado em um ponto de pouca curvatura na superfície de energia constante, o que é diferente para o PO transmitido, conforme mostrado, respectivamente, nas elipses tracejada azul e pontilhada vermelha da Figura 36.

Para simular a propagação no sentido inverso ao da Figura 34, consideramos que o PO incide da região 1, porém sob uma reflexão no sistema em torno do eixo y , obtendo $\alpha_1 = -37,42^\circ$ e $\alpha_2 = 0^\circ$. Isto é equivalente a um PO vindo da região 2 no caso anterior. Na Figura 37, consideramos o mesmo ângulo de incidência $\phi = 60^\circ$. Para esse valor, o vetor \vec{k}_1 se situa em um ponto com baixíssima curvatura, fazendo com que a

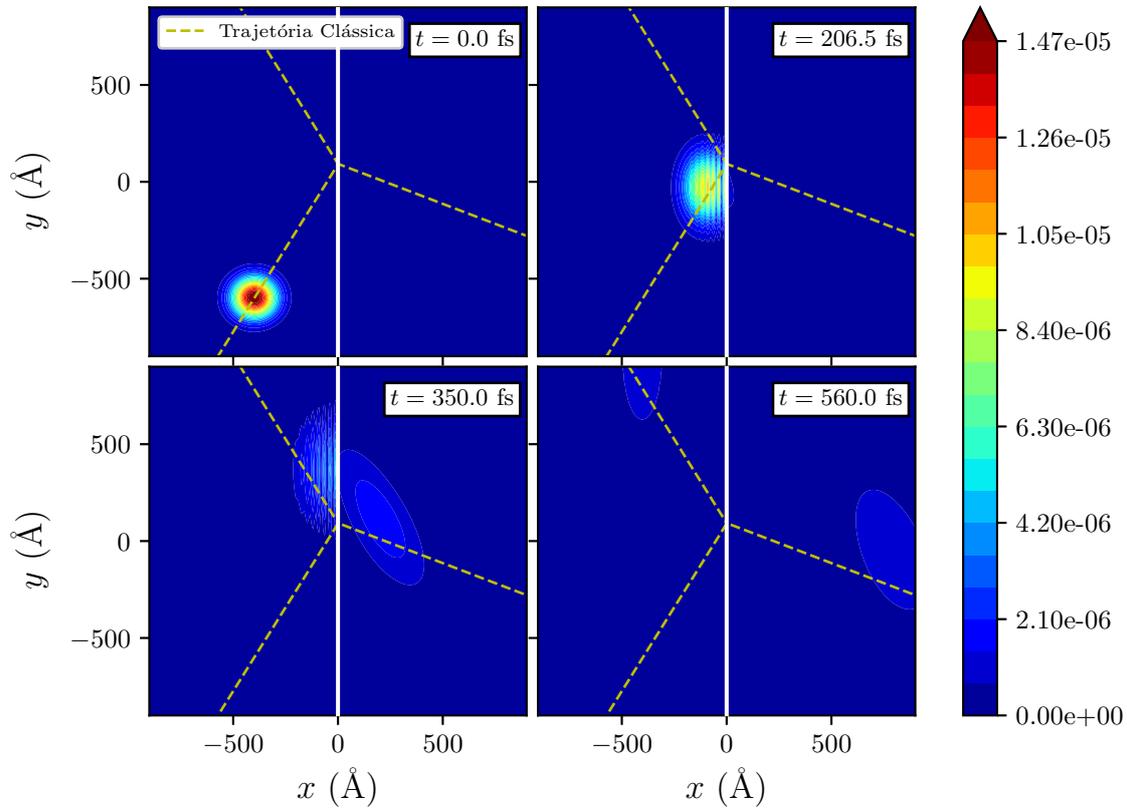


Figure 34: Evolução temporal de $|\Psi(x, y, t)|^2$ no espaço real em instantes de tempo sucessivos para $\alpha_1 = 0^\circ$ e $\alpha_2 = 37, 42^\circ$. O ângulo de incidência é $\phi_1 = 60^\circ$ e a posição inicial do CM é $x_0 = -400 \text{ \AA}$ e $y_0 = -600 \text{ \AA}$. A linha pontilhada amarela representa a trajetória clássica.

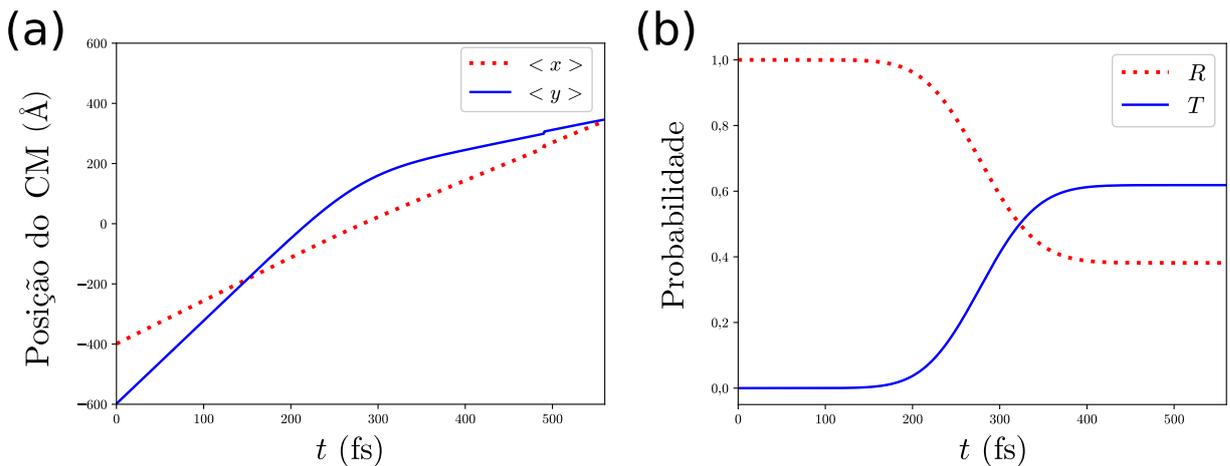


Figure 35: (a) Posição do CM correspondente ao caso da Figura 34 onde a curva tracejada vermelha (tracejada e pontilhada azul) representa a coordenada x (y) do CM. (b) Probabilidades de reflexão e transmissão correspondente ao caso da Figura 34 onde a curva tracejada vermelha (tracejada e pontilhada azul) representa a probabilidade de reflexão (transmissão) do PO.

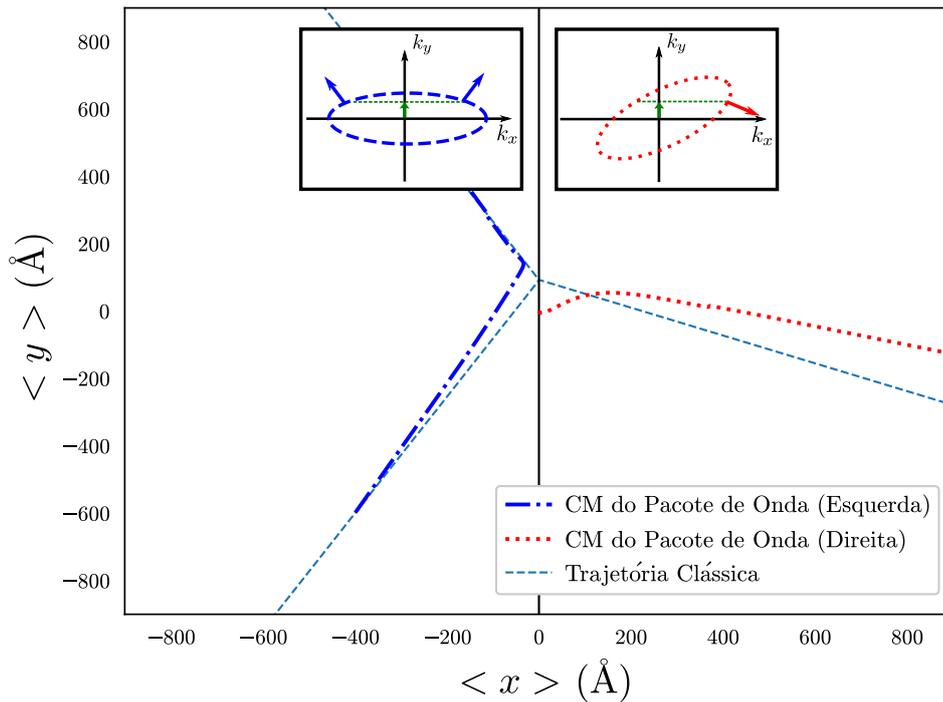


Figure 36: Trajetória do centro de massa correspondente ao caso da Figura 34. A curva tracejada amarela representa a trajetória clássica. A curva tracejada e pontilhada azul (pontilhada vermelha) representa a posição do CM à esquerda (direita) da FG em $x = 0$. As elipses de energia constante estão representadas em cada região, juntamente com os vetores velocidades do PO incidente, refletido e transmitido.

direção de propagação do PO incidente coincida perfeitamente com a trajetória clássica. Podemos ver que, ao contrário do caso anterior, podemos observar uma reflexão total, já que o valor de ϕ_1 escolhido corresponde a um vetor de onda, cuja componente y não possui um estado acessível na região 2, de acordo com a discussão feita na Subseção 3.3.3 para $|\alpha_1| > |\alpha_2|$. Isso pode ser observado na Figura 37, onde vemos a ausência de um PO transmitido. A reflexão total para este caso é confirmada com o fato de que $\langle x \rangle$ é sempre negativo, de modo que o PO não atravessa a interface (veja a Figura 38(a)). A Figura 38(b), mostra que a probabilidade de transmissão é sempre nula, com exceção de um pequeno intervalo de tempo que corresponde ao momento em que o PO está em contato com a interface. Isso mostra que há uma pequena penetração na região 2 e, posteriormente, a transmissão vai à zero novamente, comprovando que há, de fato, reflexão total.

A trajetória do CM é mostrada na Figura 39. A direção de propagação do PO incidente coincide perfeitamente com a trajetória clássica, porém o refletido tem um desvio considerável. Isso porque ϕ_{1r} corresponde a um valor de \vec{k}_{1r} situado em um ponto de alta curvatura na superfície de energia constante, conforme mostrado na elipse tracejada azul da Figura 39. Além disso, podemos ver que a reflexão não é especular, pois $\alpha_1 \neq 0^\circ$ e 90° .

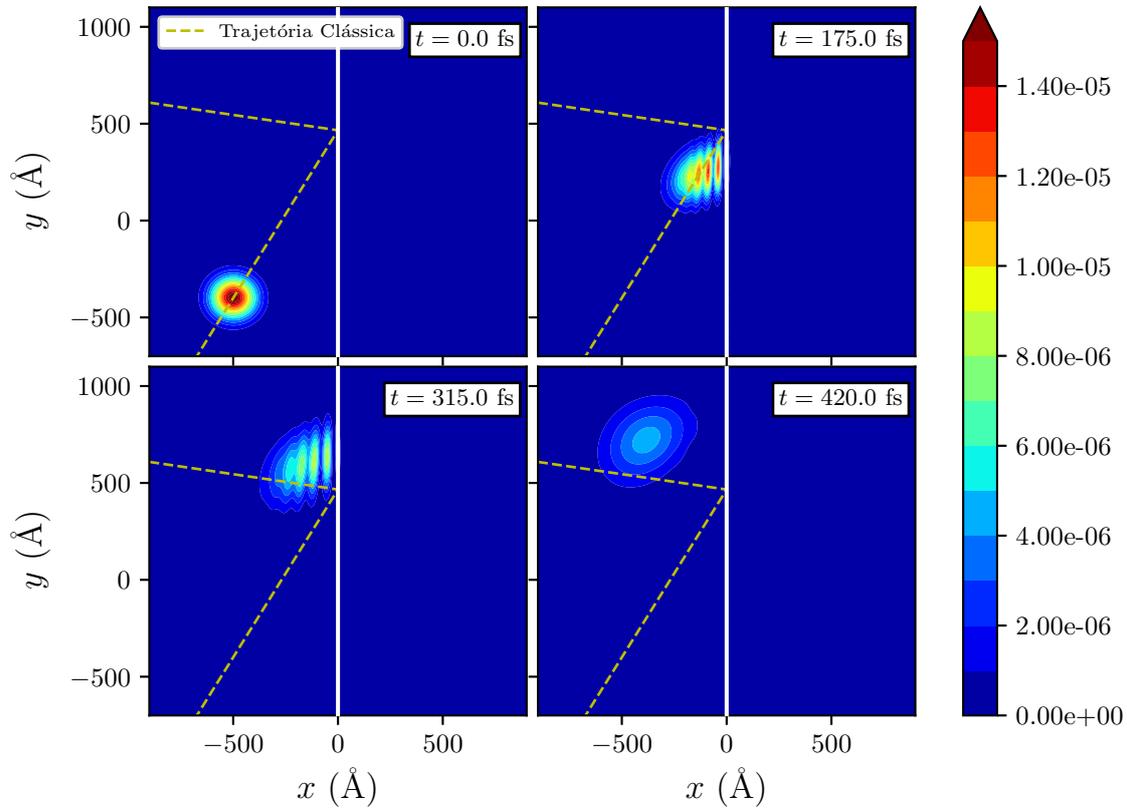


Figure 37: Evolução temporal de $|\Psi(x, y, t)|^2$ no espaço real em instantes de tempo sucessivos para $\alpha_1 = -31, 42^\circ$ e $\alpha_2 = 0^\circ$. O ângulo de incidência é $\phi_1 = 60^\circ$ e a posição inicial do CM é $x_0 = -500 \text{ \AA}$ e $y_0 = -400 \text{ \AA}$. A linha pontilhada amarela representa a trajetória clássica.

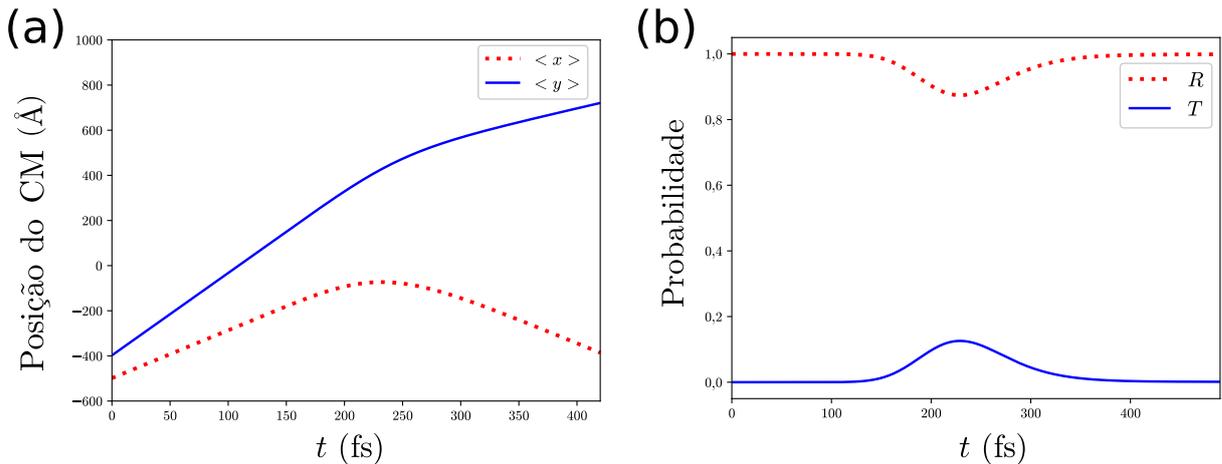


Figure 38: (a) Posição do CM correspondente ao caso da Figura 37 onde a curva tracejada vermelha (tracejada e pontilhada azul) representa a coordenada x (y) do CM. (b) Probabilidades de reflexão e transmissão correspondente ao caso da Figura 34 onde a curva tracejada vermelha (tracejada e pontilhada azul) representa a probabilidade de reflexão (transmissão) do PO.

Uma observação que vale para todos os casos desta seção é que o PO sempre se alarga na direção perpendicular à orientação da respectiva região. Isso porque, a velocidade de fase é inversamente proporcional à massa efetiva, de modo que o alargamento mais rápido em uma dada direção é resultado do menor valor de massa efetiva nessa mesma direção. Essa dispersão também resulta na diminuição da amplitude do PO com o tempo, conforme discutido na Seção 4.1 do capítulo anterior.

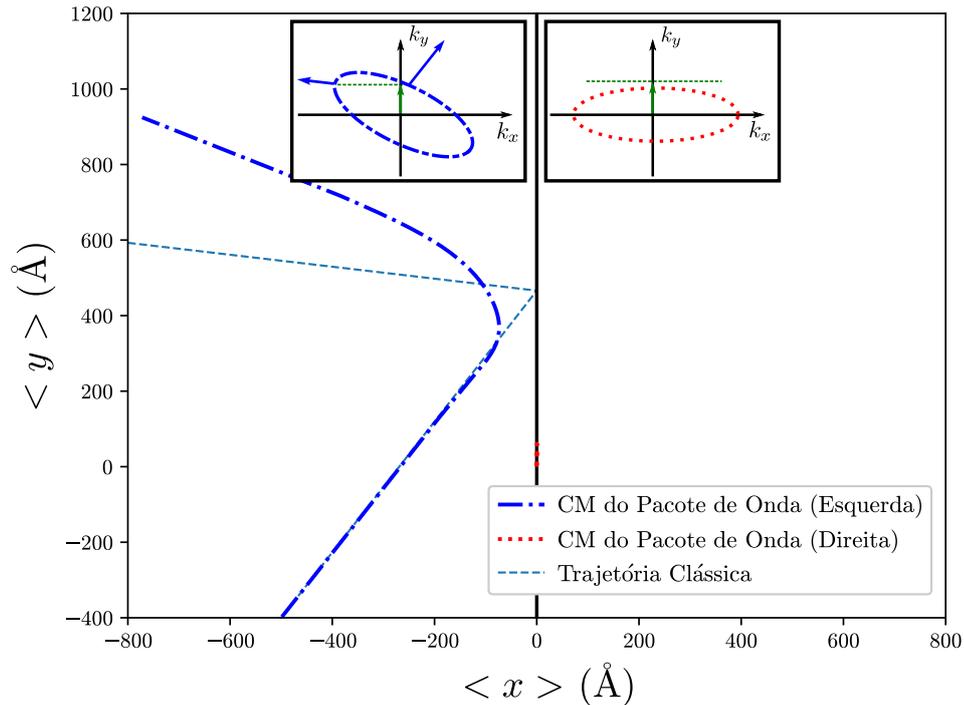


Figure 39: Trajetória do centro de massa correspondente ao caso da Figura 37. A curva tracejada e pontilhada azul (pontilhada vermelha) representa a posição do CM à esquerda (direita) da FG em $x = 0$. A curva tracejada amarela representa a trajetória clássica. As elipses de energia constante estão representadas em cada região, juntamente com os vetores velocidades do PO incidente, refletido e transmitido.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A introdução no Capítulo 1 foi feita partindo de uma breve discussão sobre materiais 2D, a estrutura cristalina do fosforeno, mencionando algumas aplicações tecnológicas e técnicas de fabricação e concluindo com uma breve seção que discute, de forma geral, defeitos cristalinos em materiais 2D. Ao explorar sua estrutura cristalina, a Seção 1.1 procura construir o fósforo negro passo a passo, partindo do átomo de fósforo, mencionando o tipo de hibridização ocorrida e a distribuição eletrônica resultante do material. Ainda na Seção 1.1, definimos as direções *armchair* e *zigzag*, que desempenham um papel importante na discussão de qualquer cálculo ou medida que explore a anisotropia deste material. Em seguida, foram mencionadas algumas de suas aplicações tecnológicas, dando um pouco mais de ênfase aos FETs. Algumas técnicas de fabricação do fosforeno foram mencionadas destacando-se suas vantagens e desvantagens. Por fim, foram discutidos brevemente alguns dos defeitos mais recorrentes em cristais 2D, separando-os em defeitos pontuais e lineares, juntamente com algumas menções à trabalhos recentes que reportam alguns desses defeitos em grafeno e fosforeno.

No Capítulo 2, obtemos a estrutura de bandas do fosforeno pelo método *tight-binding*. A partir deste, foram feitas duas aproximações que resultaram nos modelos contínuo e de massa efetiva. Uma comparação entre os três modelos foi feita de modo a justificar o uso do modelo de massa efetiva que, apesar de simples, espera-se uma boa concordância com os demais para baixas energias. Os cálculos feitos neste capítulo tiveram como objetivo encontrar o valor das massas efetivas para o elétron, que foram usadas diversas vezes no restante deste trabalho.

O objetivo fundamental deste trabalho é mostrar o efeito de FGs no transporte eletrônico do fosforeno. Com isso em mente, a abordagem mais simples e a primeira a ser feita é a de considerar elétrons balísticos e calcular a probabilidade de transmissão utilizando a equação de Schrödinger. Isto é feito no Capítulo 3, onde foi feita uma extensão da teoria encontrada em grande parte dos livros-texto de mecânica quântica introdutória. Um outro tipo de resultado importante discutido nesse capítulo é a relação entre os ângulos de incidência, de reflexão e de transmissão, além da possibilidade de reflexão total para certas configurações e ângulos de incidência o que, por si só, é interessante já que não há barreiras de potencial que reflitam ou refratam esses elétrons, mas somente uma diferença na orientação cristalográfica entre duas regiões no material. Também foi visto que, em sistemas anisotrópicos, a direção de propagação dos elétrons é diferente do vetor de onda, já que é a velocidade de grupo que dita a direção do fluxo de partículas,

isto é, é proporcional à densidade de corrente de probabilidade.

O Capítulo 4 introduz o conceito geral de pacote de onda. Em seguida, o método *split-operator* é discutido em detalhes, o qual é utilizado para obter-se a propagação de pacotes de onda no espaço real.

Por fim, no Capítulo 5, analisamos a refração anfotérica em FGs presentes em fosforeno e a propagação de um pacote de onda gaussiano bidimensional em um sistema descrito por um Hamiltoniano com a forma mostrada na Eq. (3.5). Vimos que a direção de propagação que corresponde aos elétrons balísticos é diferente da observada pela evolução de um pacote de onda gaussiano obtido pelo método *split-operator*, isto quando o vetor de onda se situa em um ponto com uma curvatura apreciável da superfície de energia constante. Isso dá origem a uma assimetria na distribuição das velocidades das ondas planas que compõem o pacote de onda. Em seguida extendemos o método para calcularmos a propagação em FGs como o objetivo de provar alguns conceitos e resultados obtidos nos capítulos precedentes. Foi possível concluir que os resultados obtidos com o *split-operator* são semelhantes aos obtidos considerando-se elétrons balísticos, onde as divergências encontradas são explicadas pela curvatura das elipses de energia constante.

Resultados calculados como o deste trabalho tem como objetivo inicial estender a teoria de transmissão de elétrons pela equação de Schrödinger. Isso é importante tanto do ponto de vista acadêmico como de aplicações tecnológicas, pois resultados fundamentais como esses ajudam a dar um pouco de intuição em cálculos mais complexos e resultados experimentais nesse tipo de sistema.

Um próximo passo a ser feito na linha de raciocínio deste trabalho é implementar o método *split-operator* dentro do modelo contínuo, onde as funções de onda são espinores, da mesma forma já estudada no grafeno [47, 52]. Como os resultados deste trabalho não levam em conta a granularidade do material, seria interessante acrescentar às discussões feitas aqui com a implementação de algum método mais sofisticado para a evolução de pacotes de onda (feita para o grafeno na referência [53]), de modo a investigar o efeito do formato das FGs no espalhamento de pacotes de onda ao atingirem a interface. Cálculos de transporte eletrônico dentro do modelo *tight-binding* também podem complementar a discussão feita aqui, envolvendo, se necessário, cálculos de primeiros princípios que podem acrescentar a descrição ou até mesmo obter uma precisão maior nos resultados obtidos. Vale mencionar que, os trabalhos teóricos já existentes na literatura até o momento que envolvem FGs em fosforeno estudam somente as propriedades eletrônicas, isto é, estrutura de bandas, densidade de estados, etc; porém, até hoje, cálculos de transporte ainda não foram reportados neste material.

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva e A. A. Firsov. *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science **306**, 666 (2004).
- [2] Chem Ju. Covalent Bond (Summary Part.VI). Disponível em: <<https://chemju.wordpress.com/2015/08/07/covalent-bond-summary-part-vi/>>. Acesso em: 1 de Julho de 2018.
- [3] L. D. Landau, *Zur Theorie der Phasenumwandlungen II*, Phys. Z. Sowjetunion **11**, 26 (1935).
- [4] R. E. Peierls, *Quelques propriétés typiques des corps solides*, Ann. I. H. Poincaré **5**, 177 (1935).
- [5] N. D. Mermin, *Crystalline Order in Two Dimensions*, Phys. Rev. **176**, 250 (1968).
- [6] N. D. Mermin e H. Wagner, *Absence of Ferromagnetism and Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models*, Phys. Rev. Lett. **17**, 1133 (1966).
- [7] P. C. Hohenberg, *Existence of Long-Range Order in One and Two Dimensions*, Phys. Rev. **158**, 383 (1967).
- [8] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab e K. Kim. *A roadmap for graphene*. Nature **490**, 7419 (2012).
- [9] A. Carvalho, M. Wang, X. Zhu, A. S. Rodin, H. Su e A. H. Castro Neto. *Phosphorene: from theory to applications*. Nat. Rev. Mater. **1**, 16061 (2012).
- [10] Wikipédia. Fósforo. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Fósforo>>. Acesso em: 1 de Julho de 2018.
- [11] Descobrir La Química. El fósforo. Disponível em: <<https://descubrirlaquimica.wordpress.com/2013/12/31/el-fosforo/>>. Acesso em: 1 de Julho de 2018.
- [12] H. O. H. Churchill e P. J.-Herrero. *Two-dimensional crystals: Phosphorus joins the family*. Nature Nanotech. **9**, 330–331 (2014).
- [13] X. Ling, H. Wang, S. Huang, F. Xia e M. S. Dresselhaus. *The renaissance of black phosphorus*. Proc. Natl. Acad. Sci. **112**, 15 (2015).
- [14] J. Qiao, X. Kong, Z. Hu, F. Yang e W. Ji. *High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus*. Nat. Commun. **5**, 5475 (2014).
- [15] S. Datta. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge University Press Inc., New York (1995).
- [16] The University of Manchester - Graphene - Applications. Disponível em: <<https://www.graphene.manchester.ac.uk/learn/applications/>>. Acesso em: 11 de maio de 2018.

- [17] Graphene-info The graphene experts. Graphene applications: what is graphene used for? Disponível em: <<https://www.graphene-info.com/graphene-applications>>. Acesso em: 11 de maio de 2018.
- [18] S. M. Rezende. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. Editora Livraria da Física, São Paulo (2015).
- [19] Explain That Stuff! Transistors. Disponível em: <<http://www.explainthatstuff.com/howtransistorswork.html>>. Acessado em: 16 de maio de 2018.
- [20] NISE - National Informal Stem Educational Network. Scientific Image - Single Memory Cell. Disponível em: <<http://www.nisenet.org/catalog/scientific-image-single-memory-cell>>. Acessado em: 16 de maio de 2018.
- [21] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen, and Y. Zhang. *Black phosphorus field-effect transistors*. Nat. Nanotechnol. **9**, 372 (2014).
- [22] P. C. Debnath, K. Park e Y.-W. Song. *Recent Advances in Black-Phosphorus-Based Photonics and Optoelectronics Devices*. Small Methods **2**, 1700315 (2018).
- [23] D. Akinwande, N. Petrone e J. Hone. *Two-dimensional flexible nanoelectronics*. Nat. Commun. **5**, 5678 (2014).
- [24] W. Zhu, M. N. Yogeesh, S. Yang, S. H. Aldave, J.-S. Kim, S. Sonde, L. Tao, N. Lu e D. Akinwande. *Flexible black phosphorus ambipolar transistors, circuits and AM demodulator*. Nano Lett. **15**, 1883 (2015).
- [25] T. H. Lee, S. Y. Kim e H. W. Jang. *Black Phosphorus: Critical Review and Potential for Water Splitting Photocatalyst*. Nanomaterials **6(11)**, 194 (2016).
- [26] L. Shulenburger, A. D. Baczewski, Z. Zhu, J. Guan e D. Tománek. *The Nature of the Interlayer Interaction in Bulk and Few-Layer Phosphorus*. Nano Lett. **15**, 8170 (2015).
- [27] H. Kaur, S. Yadav, A. K. Srivastava, N. Singh, J. J. Schneider, O. P. Sinha, V. V. Agrawal e R. Srivastava. *Large area fabrication of semiconducting phosphorene by Langmuir-Blodgett assembly*. Sci. Rep. **6**, 34095 (2016).
- [28] J. Červenka, M. I. Katsnelson e C. Flipse. *Room-temperature ferromagnetism in graphite driven by two-dimensional networks of point defects*. Nat. Phys. **5**, 840 (2009).
- [29] M. M. Ugeda, D. Fernández-Torre, I. Brihuega, P. Pou, A. J. Martínez-Galera, R. Pérez e J. M. Gómez-Rodríguez. *Point defects on graphene on metals*. Phys. Rev. Lett. **107**, 116803 (2011).
- [30] L. Brey e H. A. Fertig. *Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation*. Phys. Rev. B **73**, 235411 (2006).
- [31] X. Li, B. Deng, X. Wang, S. Chen, M. Vaisman, S. I. Karato, G. Pan, M. L. Lee, J. Cha, H. Wang e F. Xia. *Synthesis of thin-film black phosphorus on a flexible substrate*. 2D Mater. **2(3)**, 031002 (2015).

- [32] A. H. Woomer, T. W. Farnsworth, J. Hu, R. A. Wells, C. L. Donley e S. C. Warren. *Phosphorene: synthesis, scale-up, and quantitative optical spectroscopy*. ACS nano **9**(9), 8869 (2015).
- [33] P. Y. Huang, C. S. Ruiz-Vargas, A. M. van der Zande, W. S. Whitney, M. P. Levendorf, J. W. Kevek, S. Garg, J. S. Alden, C. J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P. L. McEuen e D. A. Muller. *Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts*. Nature **469**, 389 (2011)
- [34] Y. Liu, F. Xu, Z. Zhang, E. S. Penev e B. I. Yakobson. *Two-Dimensional Mono-Elemental Semiconductor with Electronically Inactive Defects: The Case of Phosphorus*. Nano Lett. **14**, 6782 (2014).
- [35] Y. Guo, S. Zhou, J. Zhang, Y. Bai e J. Zhao. *Atomic structures and electronic properties of phosphorene grain boundaries*. 2D Mater. **3**, 025008 (2016).
- [36] A. N. Rudenko e M. I. Katsnelson. *Quasiparticle band structure and tight-binding model for single- and bilayer black phosphorus*. Phys. Rev. B **89**, 201408 (2014).
- [37] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin. *Solid State Physics*. First Edition. Cengage Learning, Belmont (1976).
- [38] J. J. Sakurai e J. Napolitano. *Modern Quantum Mechanics*. Second Edition. Addison-Wesley, San Francisco (2011).
- [39] A. Altland e B. Simons. *Condensed Matter Field Theory*. Second Edition. Cambridge University Press, New York (2010).
- [40] E. T. Sisakht, M. H. Zare e F. Fazileh. *Scaling laws of band gaps of phosphorene nanoribbons: A tight-binding calculation*. Phys. Rev. B **91**, 085409 (2015).
- [41] M. Ezawa. *Topological origin of quasi-flat edge band in phosphorene*. New Journal of Physics **16**, 115004 (2014).
- [42] J.M Pereira e M. I. Katsnelson. *Landau levels of single-layer and bilayer phosphorene*. Phys. Rev. B **92**, 075437 (2015).
- [43] D. J. Griffiths. *Introduction to quantum mechanics*. Second Edition. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River (2005).
- [44] Y. Zhang, B. Fluegel e A. Mascarenhas. *Total Negative Refraction in Real Crystals for Ballistic Electrons and Light*. Phys. Rev. Lett. **91**, 157404 (2003).
- [45] A. Radu, D. Dragoman e S. Iftimie. *Steering and collimating ballistic electrons with amphoteric refraction*. J. Appl. Phys. **112**, 024318 (2012).
- [46] R. A. Morrow e K. R. Brownstein. *Model effective-mass Hamiltonians for abrupt heterojunctions and the associated wave-function-matching conditions*. Phys. Rev. B **30**, 678 (1984).
- [47] A. Chaves, G. A. Farias, F. M. Peeters e R. Ferreira. *The Split-Operator Technique for the Study of Spinorial Wavepacket Dynamics*. Commun. Comput. Phys. **17**(3), 850 (2015).

- [48] M. Suzuki. *Fractal decomposition of exponential operators with applications to many-body theories and Monte Carlo simulations*. Phys. Lett. A **146**(6), 319 (1990).
- [49] João Philipe Macedo Braga. *Técnica split-operator em coordenadas generalizadas*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, (2010).
- [50] W.H. Press. *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*. Third Edition. Cambridge University Press (2007).
- [51] The Scipy community. Sparse matrices (scipy.sparse). Disponível em: <<https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/sparse.html>>. Acessado em: 07/02/2018.
- [52] K. Y. Rakhimov, Andrey Chaves, G. A. Farias e F. M. Peeters. *Wavepacket scattering of Dirac and Schrödinger particles on potential and magnetic barriers*. J. Phys.: Condens. Matter **23**, 275801 (2011).
- [53] P. Vancsó, G. I. Márk, P. Lambin, A. Mayer, Y.-S. Kim, C. Hwang, L. P. Biró. *Electronic transport through ordered and disordered graphene grain boundaries*. Carbon **64**, 101 (2013).