



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



DUARTE JOSÉ PEREIRA DE SOUSA

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO FOSFORENO

Fortaleza
2018

DUARTE JOSÉ PEREIRA DE SOUSA

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO FOSFORENO

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador:

Prof. Dr. João Milton Pereira Junior

Co-orientador:

Dr. Diego Rabelo da Costa

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

Fortaleza - CE
24 de julho de 2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca do Curso de Física

C871t Sousa, Duarte José Pereira de
Propriedades Eletrônicas do Fosforeno / Duarte José Pereira de
Sousa. - Fortaleza, 2018.
201 f.:il. algumas color. enc.; 30 cm.

Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Ceará, Centro
de Ciências, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em
Física, Fortaleza, 2018.

Orientação: Prof. Dr. João Milton Pereira Junior.

Coorientação: Dr. Diego Rabelo da Costa.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Inclui índice.

1. Nanotecnologia. 2. Multicamadas de fosforeno. 3. Sistemas de
baixa dimensionalidade. 4. Nanofitas de fosforeno. 5. Propriedades
eletrônicas. I. Junior, João Milton Pereira. II. Rabelo da Costa, Diego.
IV. Título.

CDD 530.41

DUARTE JOSÉ PEREIRA DE SOUSA

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO FOSFORENO

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada em: 24/07/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Milton Pereira Junior (Orientador)
Departamento de Física – UFC

Dr. Diego Rabelo da Costa (Coorientador)
Department of Electrical and Computer Engineering – University of Minnesota

Prof. Gil de Aquino Farias
Departamento de Física – UFC

Prof. Eduardo Costa Girão
Universidade Federal do Piauí – UFPI

Prof. Silvia Helena Roberto de Sena
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira – UNILAB

*Aos meus familiares
e amigos.*

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de expressar os meus mais profundos agradecimentos à minha família, especialmente aos meus pais Raimundo Nonato e Maria das Graças pela educação que à mim foi dada e pelos incentivos associados às oportunidades de estudo. Também gostaria de agradecer à minha esposa Angelica Samara pelo amor, companheirismo e suporte.

Agradeço ao professor Andrey Chaves por suas coorientações, ensinamentos e amizade durante grande parte de minha jornada acadêmica, ao Professor Gil de Aquino Farias pelo suporte e encorajamento e ao professor João Milton Pereira Jr. pela orientação, amizade, confiança e paciência durante os seis anos em que permaneci como seu orientando. Agradeço também ao Dr. Diego Rabelo da Costa por sua coorientação e amizade durante todo o meu período de doutoramento. Agradeço à todos os professores do departamento de física da Universidade Federal do Ceará (UFC), e em especial àqueles que tiveram papel fundamental na minha formação acadêmica através de seus cursos e discussões.

Aos meus grandes amigos do departamento de física, em especial a Luan Vieira, pela valiosa amizade, parceria e discussões que ajudaram a enriquecer os trabalhos desenvolvidos durante toda minha carreira acadêmica e minha formação. Também expresso meus agradecimentos aos meus estimados amigos Gabriel Oliveira, Lucas Samir, Johnathas D'arf, Ícaro Rodrigues, Victor Nocrato e Levi Felix pelo imenso carinho e amizade.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente na preparação e conclusão deste trabalho.

“There is no greater ecstasy than to know who you are.”

Osho.

Resumo

A procura por novos materiais com propriedades eletrônicas úteis tem levado a um crescente interesse na investigação de uma classe de sólidos lamelares que podem ser esfoliados até obter-se poucas camadas. Esses novos materiais bidimensionais (2D), que foram trazidos à atenção pela produção do grafeno em 2004, tem mostrado possuir propriedades que não são encontradas em sua forma *bulk*. Dentre esses materiais, uma atenção considerável tem sido direcionada ao fósforo negro, um alótropo do fósforo. Diferentemente do grafeno, o fósforo negro é um semicondutor, e sua alta mobilidade eletrônica torna-o um possível candidato para aplicações em dispositivos eletrônicos. Um aspecto importante da estrutura eletrônica do fósforo negro, por exemplo, é a dependência do *gap* de energias com o número de camadas. Experimentos mostraram que essa propriedade varia de ≈ 2.0 eV (para a monocamada) à ≈ 0.3 eV (para o *bulk*), cobrindo uma faixa de frequência não observada anteriormente para outros materiais 2D.

Recentemente, uma série de estudos obtiveram a estrutura de bandas do fósforo negro através de cálculos de primeiros princípios, métodos $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$, assim como através dos modelos *tight-binding* e do contínuo. Os resultados mostraram que o fósforo negro apresenta uma grande anisotropia nas massa efetivas e, adicionalmente, que o *gap* pode ser modificado através da aplicação de potenciais externos. A maioria desses trabalhos não consideraram os efeitos das terminações das bordas e somente consideraram monocamadas e bicamadas de fósforo negro, devido às crescentes demandas computacionais com o aumento do número de camadas.

Neste trabalho, propomos condições de contorno baseadas nas simetrias das subredes para nanofitas de fosforeno com bordas zigzag e armchair utilizando o modelo do contínuo e mostramos que os resultados obtidos para os espectros de energias exibem boa concordância com o modelo *tight-binding* de cinco *hoppings*. Como uma consequência, demonstramos que os *gaps* de energias para nanofitas com diferentes terminações possuem diferentes leis de escala. Também estendemos o modelo *tight-binding* e do contínuo para considerar amostras de fósforo negro com um número arbitrário de camadas. Mostramos que o sistema de N camadas acopladas pode ser aproximadamente mapeado em um sistema de N camadas desacopladas. Expressões para as bandas de menores energias de elétrons e buracos, assim como suas massa efetivas, são derivadas. Tal análise permite o cálculo direto dos níveis de Landau do sistema, como será discutido.

A combinação dos métodos desenvolvidos aqui permitem o estudo geral de nanoestruturas de fósforo negro, tais como anéis quânticos, pontos quânticos, barras Hall e etc, de uma forma que é computacionalmente mais barata se comparada à outras aproximações.

Abstract

The search for new materials with useful electronic properties has led to an increasing interest on the investigation of a class of layered solids that can be produced as single or few layers. These new two-dimensional (2D) materials, which were first brought to attention by the production of graphene in 2004, have been shown to display properties that are not found in their bulk form. Among these substances, there has been considerable interest on the study of black phosphorus, an allotrope of phosphorus. In contrast with graphene, black phosphorus is a semiconductor, and its high electronic mobility makes it a possible candidate for device applications. One important aspect of the electronic structure of black phosphorus, for instance, is the dependence of the gap on the number of layers. Experiments have shown that this property varies from ≈ 2.0 eV (for the monolayer) to ≈ 0.3 eV (for the *bulk*), covering a frequency range not previously observed in other 2D materials

Recently, a series of calculations have obtained the band structure of black phosphorus, both from a first principles approaches, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ methods, as well as tight-binding and continuum models. The results have shown that black phosphorus presents a large anisotropic effective masses and, in addition, that the gap itself can be modified by the application of an external bias. Most of these works have not considered the effects of edge termination and only considered single or bilayer black phosphorus, due to the increasing computational demands as the number of layers is increased.

In this work, we propose boundary conditions based on sublattice symmetries for black phosphorus nanoribbons with zigzag and armchair edges using the continuum approach and show that our results for the energy spectra exhibit good agreement with those obtained by using the five-parameter tight-binding model. As a consequence, we demonstrate that the bands gaps for nanoribbons with different terminations have different scaling laws. We also extend the previous proposed tight-binding and continuum approaches to consider black phosphorus films with arbitrary numbers of layers. We show that a system of N coupled black phosphorus layers can be approximately mapped into a system of N uncoupled single layers. Expressions for the low-energy electron and hole bands, as well as their effective masses are derived. This in turn permits a straightforward calculation of the Landau level spectrum of the system, as will be also discussed here.

The combination of the methods developed here allows the study of general black phosphorus nanostructures, such as nanorings, quantum dot, hall bar and etc, in a way that is computationally cheap if compared to other approaches.

Sumário

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xviii
1 Introdução	22
2 Fosforeno	25
2.1 Introdução	25
2.2 Estrutura e propriedades do material	25
2.2.1 Estrutura cristalina	25
2.2.2 Estrutura de bandas	27
2.2.3 Propriedades óticas	30
2.3 Aplicações	32
2.3.1 Dispositivos eletrônicos	33
2.3.2 Dispositivos optoeletrônicos	34
2.4 Síntese e desafios remanescentes	36
2.4.1 Síntese	36
2.4.2 Desafios	37
3 Modelo teórico	40
3.1 Introdução	40
3.2 O modelo <i>tight-binding</i>	40
3.3 Aproximação do contínuo	49
3.4 Aproximação da massa efetiva	52
4 Nanofitas de fosforeno	55
4.1 Introdução	55
4.2 Modelo Teórico	55
4.3 Nanofitas <i>Armchair</i>	57

4.4	Nanofitas <i>Zigzag</i>	62
4.5	Lei de escala para os <i>gaps</i> de nanofitas de fosforeno	67
4.6	Introdução	68
4.7	Modelo <i>tight-binding</i>	69
4.7.1	Monocamada de fosforeno	69
4.7.2	Bicamada de fosforeno	70
4.7.3	N camadas de fosforeno	72
4.8	Aproximação do contínuo	79
4.8.1	Monocamada de fosforeno	80
4.8.2	Bicamada de fosforeno	82
4.8.3	N camadas de fosforeno	82
4.9	Níveis de Landau	85
5	Conclusões	88
	Apêndice A	
	Fatores de Estrutura do modelo <i>tight-binding</i> de dez-hoppings	90
	Apêndice B	
	Transformação unitária para a bicamada de Fósforo negro	93
	Apêndice C	
	Publicações relacionadas	94
	Apêndice D	
	Trabalhos em andamento	96
	Bibliografia	98

Lista de Figuras

- 2.1 Imagens da estrutura de multiplas camadas de fosforeno obtidas através de microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM). (a) Vista superior, ao longo da direção cristalográfica [001], do fósforo negro comparada com um modelo da estrutura. (b) Vista ao longo da direção cristalográfica [101]. (c) Imagem de STEM capturada das bordas de uma amostra de multicamadas de fosforeno mostrando o empilhamento das mesmas, ao longo da direção [100]. (d) Ampliação da região destacada em (c). As imagens foram tiradas da Ref. [38] 26
- 2.2 (a) Estrutura de uma monocamada de fósforo negro (fosforeno). As constantes de rede ao longo das direções *armchair* e *zigzag* são *a* e *b*, respectivamente. (b) Estrutura de multicamadas de fosforeno. As camadas são acopladas devido às interações de van der Waal que, para o caso particular do *bulk* (infinitas camadas empilhadas), leva à uma constante de rede ao longo da direção *z* igual a *c*. Figuras adaptadas da Ref. [23] 27
- 2.3 Estrutura de bandas para a monocamada (ML), bicamada (2L), tricamada (3L) e para o *bulk* obtidas através de DFT. As bandas ocupadas e não ocupadas são representadas pelas curvas azuis e vermelhas, respectivamente. Figura adaptada da Ref. [48]. 28

2.4	A transição de fase topológica que ocorre no caso da bicamada de fosforeno sob efeitos de um campo elétrico perpendicular. Em (a) o campo elétrico aplicado é menor que o valor crítico para o qual o <i>gap</i> anula-se, enquanto que em (b) o campo elétrico é maior que o valor crítico. Nos subpainéis das figuras (a) e (b) são apresentados resultados <i>ab-initio</i> para a estrutura de bandas ao longo das direções (1) <i>zz</i> e (2) <i>ac</i> . (c) Estruturas de bandas obtidas experimentalmente nas proximidades do ponto Γ , (1) antes e (2) depois da aplicação de uma <i>bias</i> . A linha amarela em (1) mostra a banda de condução não ocupada da bicamada, obtida do modelo <i>tight-binding</i> . Em (3) observa-se um mapa de energia constante destacando a posição de dois cones de Dirac. Figura adaptada das Refs. [53, 54]	29
2.5	Comparação entre os valores dos <i>gaps</i> de energia para diferentes semicondutores 2D e convencionais. As barras horizontais indicam o intervalo de valores dos <i>gaps</i> possíveis de serem alcançados através de fatores externos, tais como campos e tensões, ou internos, tais como número de camadas e dopagem. Os intervalos de <i>gaps</i> requeridos para certas aplicações são indicados pelas barras na parte de baixo da figura. Figura adaptada da Ref. [43].	31
2.6	Representação polar do coeficiente de absorção de multicamadas de fosforeno para luz normalmente incidente com energias de excitação maiores que o <i>gap</i> obtida teoricamente (esquerda). Representação polar do espectro de extinção obtido experimentalmente para uma amostra de multicamadas de fosforeno sobre um substrato de SiO_2 (direita). Figura adaptada da Ref. [48].	32
2.7	(a) O painel superior mostra um esquema de um transistor de efeito de campo baseado em fosforeno, onde os contatos foram depositados sobre a amostra de fosforeno através dos métodos discutidos na Ref. [8]. O painel inferior mostra o valor da espessura da amostra de fosforeno obtido experimentalmente. (b) Corrente <i>Source-Drain</i> como função da voltagem, V_g , induzida através de um substrato de Si de 5 nm de espessura a temperatura ambiente. Figura adaptada da Ref. [8].	34
2.8	(a) Esboço do espectro eletromagnético destacando as regiões do visível e do infravermelho. Os TMDs, assim como o MoS_2 , possuem <i>gaps</i> na faixa do visível, o fosforeno na faixa do visível ao infravermelho próximo e o grafeno na transição do infravermelho (far-infrared) ao terahertz. (b) esboço de um FET baseado em fosforeno sob efeitos de iluminação. (c) e (d) mostram a fotocorrente e a responsividade ótica para comprimentos de onda do visível ao infravermelho[66]	35
2.9	Esquematização de métodos para a síntese de materiais 2D. (a) Clivagem micromecânica e (b) deposição química de vapor. Figura adaptada da Ref. [67].	37

2.10	(a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM, singla em inglês para <i>scanning electron microscopy</i>) de uma amostra de 600 nm de fósforo negro. (b) Padrão de difração de elétrons numa dada área das amostras de fósforo negro (SAED - <i>Selected area electron diffraction</i>) mostrando a cristalinidade da amostra. Figura adaptada da Ref. [69]	37
2.11	Imagens da degradação do fosforeno no ar obtidas através de um microscópio ótico (a) e através de um microscópio de força atômica (AFM, singla em inglês para <i>atomic force microscopy</i>) nos tempo indicados após a esfoliação. Figura adaptada da Ref. [73].	38
3.1	Geometria de uma monocamada de fósforo negro. (a) Vista lateral (esquerda) e de cima (direita) da estrutura enrugada do fosforeno, destacando a orientação dos eixos, a célula unitária (retângulo azul claro), assim como as quatro subredes denotadas por A, B, C e D. Em (b) destam-se as os parâmetros estruturais da monocamada: as distâncias entre os átomos (esquerda) e os ângulos de ligação (direita).	41
3.2	Decomposição orbital das bandas de energia mais próximas ao nível de Fermi para a monocamada de fosforeno. O painel direito mostra a densidade de estados correspondente.	42
3.3	Esboço dos vetores conectando os átomos de fósforos de diferentes subredes em (a) e os respectivos <i>hoppings</i> associados em (b).	43
3.4	Simetrias das subredes do fosforeno. A estruturas em (b) e (c) são obtidas através das transformações $y \rightarrow -y$ e $z \rightarrow -z$ na estrutura em (a), respectivamente.	46
3.5	Relação de dispersão de uma monocamada de fósforo negro ao longo das direções de alta simetria da zona de Brillouin, representada pelo retângulo verde. As curvas azuis são os resultados do modelo <i>tight-binding</i> de cinco <i>hoppings</i> que exhibe boa concordância com os resultados <i>ab-initio</i> , calculados através da aproximação GW, (curvas vermelhas) para energias próximas ao nível de Fermi. Figura adaptada da Ref. [26].	47
3.6	Dispersão de baixas energias do fosforeno (a) não dopado (<i>undoped</i>), (b) negativamente dopado (<i>n-doped</i>) e (c) positivamente dopado (<i>p-doped</i>). O contínuo de estados azuis representam os buraco, enquanto que os vermelhos representam elétrons.	49
3.7	Comparação entre as bandas de energias obtidas do modelo <i>tight-binding</i> (curvas sólidas) e da aproximação de longos comprimentos de onda (curvas tracejadas). As bandas de condução (CB) e de valência (VB) são representadas por curvas vermelhas e azuis, respectivamente.	51

- 3.8 (a) Comparação entre os níveis de Landau do fosforeno calculado através do modelo *tight-binding* (pontos) e da aproximação de massa efetiva (curvas vermelhas tracejadas). Comparações entre as funções dielétricas estáticas do fosforeno obtidas numericamente (símbolos) e através da aproximação da massa efetiva são apresentadas nos painéis (b) - (e) para diferentes temperaturas e concentração de portadores de carga. Figuras adaptadas das Ref. [32, 82]. 53
- 4.1 (a) monocamada de fosforeno, enfatizando a orientação do sistema e os quatro átomos da base. As subredes *A* e *B* (*C* e *D*) estão parte inferior (superior) da monocamada, sendo essas representadas por átomos pretos (cinzas), respectivamente. $t_{1,2,3,4,5}$ são os cinco parâmetro de *hopping* do modelo *tight-binding*. (b) Nanofitas de fosforeno com bordas ac (cima) e zz (baixo). Os parâmetro de rede das nanofitas zz e ac são $l_1 = 3.31 \text{ \AA}$ e $l_2 = 4.19 \text{ \AA}$, respectivamente. 57
- 4.2 Estrutura de bandas de nanofitas de fosforeno com bordas (a, c) ac e (b, d) zz com $W = 101 \text{ \AA}$. As bandas de energia em (a) e (b) foram obtidas através do modelo *tight-binding*. Uma comparação entre as bandas de energia obtidas utilizando o modelo *tight-binding* (curvas sólidas azuis) e a aproximação do contínuo (curvas tracejadas pretas) é apresentada em (c) e (d) para nanofitas ac e zz, respectivamente, para valores de energia dentro da região amarela em (a) e (b) em torno de $E = 0 \text{ eV}$. A curva vermelha tracejada no espectro da nanofita zz representa a aproximação de segunda ordem para o estado de borda obtido na Ref. [77]. 59
- 4.3 Densidade de probabilidade para (a) acBPN e (b) zzBPN, com energias $E \approx 0.39 \text{ eV}$ e $E \approx -0.3 \text{ eV}$, respectivamente, obtidas do modelo *tight-binding* (cima) e da aproximação do contínuo (baixo). Tais energias correspondem ao mínimo do estado de bordas para o caso zz, e o mínimo da banda de condução para o caso ac considerando $k_y = 0$. Os discos azuis nos resultados do modelo *tight-binding* denotam a densidade de probabilidade em cada átomo. Subredes *A* e *D* (*B* e *C*) são representadas por átomos vermelhos (azuis). (c) Vista esquemática da seção transversão ao longo das localizações no espaço real das amplitudes de probabilidade para três combinações de terminações zz (I) - (III). Painéis (I) e (II) mostram a densidade de probabilidade dos dois estados de borda não degenerados sendo o elétron localizado em uma borda, onde o painel (III) representa uma situação degenerada. 62

4.4	Comparação entre os <i>gap</i> 's de energia obtidos utilizando o modelo <i>tight-binding</i> (símbolos) e derivados do modelo do contínuo (curvas) com função da espessura da nanofita W para os casos <i>ac</i> (quadrados azuis e curva sólida azul) e <i>zz</i> (círculos vermelhos e curva vermelha tracejada). O <i>inset</i> mostra os <i>gap</i> 's de energia em escala logarítmica, onde as curvas sólidas pretas representam o <i>fit</i> linear dos resultados <i>tight-binding</i>	68
4.5	Esboço da estrutura de um sistema de N camadas de fosforeno, onde os átomos de Fósforo em diferentes subcamadas são representados por cores diferentes em cada monocada. (a) Vista superior de um sistema de N camadas, destacando o <i>stacking</i> AB e a orientação da rede cristalina adotada neste trabalho. (b) Vista lateral de uma monocamada de fosforeno, indicando as quatro subredes: A e B na subcamada inferior, e C e D na subcamada superior. (c) Vista lateral de um sistema de N camadas, onde $d = 10.69 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede na direção perpendicular ao plano (z -direction).	70
4.6	Estrutura de bandas para a (a) monocamada, (b) bicamada, (c) tricamada e (d) tetracamada de fosforeno obtidas através das expressões analíticas Eqs. (4.52) e (4.69) no contexto do modelo <i>tight-binding</i> (curvas sólidas azuis) e da aproximação do contínuo (curvas vermelhas tracejadas), respectivamente.	74
4.7	Densidade de estados (DOS) para a (a) monocamada, (b) bicamada, (c) tricamada e (d) tetracamada de fosforeno obtida através do modelo <i>tight-binding</i> (curvas sólidas azuis) e da aproximação do contínuo (curvas tracejadas vermelhas), respectivamente. Nós utilizamos a definição $f(E) = e^{-(E-E_0)^2/\Gamma^2}$ com um fator de abertura $\Gamma = 0.025$ para suavizar os níveis de energias descontínuos.	75
4.8	Contornos de energia constantes para as bandas de condução mais baixas no espaço dos momenta para (a) monocamada, (b) bicamada, (c) tricamada e (d) tetracamada obtidos do modelo <i>tight-binding</i> (curvas sólidas azuis) e da aproximação do contínuo (curvas vermelhas tracejadas). $l_x = 2a_1 \sin(\alpha_1/2)$ e $l_y = 2[a_1 \cos(\alpha_1/2) + a_2 \cos(\beta)]$ são os parâmetros de rede ao longo das direções x (<i>zz</i>) e y (<i>ac</i>), respectivamente.	76
4.9	<i>Gap</i> de energia como função do número de camadas. Os símbolos destacam o comportamento da expressão analítica (4.54) para valores inteiros do número de camadas N . As curvas tracejadas vermelhas são os resultados obtidos por Rudenko et al.[31].	77

4.10	Massas efetivas em unidades da massa do elétron livre (m_0) ao longo das direções x (curvas sólidas) e y (curvas tracejadas) para (a) elétrons e (b) buracos como função do número de camadas. O comportamento da expressão analítica (4.71) para valores inteiros de N são representados por símbolos.	84
4.11	Níveis de Landau para elétrons (curvas azuis) e buracos (curvas vermelhas) como função do campo magnético para a (a) monocamada, (b) bicamada, (c) tricamada e (d) tetracamada de fosforeno. Os primeiros onze níveis menos energéticos ($n = 0, 1, \dots, 10$) para cada subbandas são apresentados.	85
4.12	Níveis de Landau para elétrons em tetracamada de fosforeno ($N = 4$) como função de (b) um campo magnético perpendicular e (b, c) do índice do nível de Landau n com diferentes campos magnéticos. Um comparação entre as bandas de energia obtidas utilizando a dispersão linear Eq. (4.72) (curvas sólidas azuis) e através da diagonalização do Hamiltoniano (4.67) com o campo magnético (curva tracejada preta) é apresentada. Somente os onze primeiros níveis de Landau menos energeticos foram considerados.	86
5.1	Estrutura cristalina das multicamadas de Fósforo negro com os parâmetros utilizados no modelo <i>tight-binding</i> . (a) definição dos comprimentos e ângulos de ligação. (b) e (c) mostram esquematicamente os hoppings intracamada e intercamada, respectivamente.	91

Lista de Tabelas

3.1	Componentes dos vetores de hopping projetadas no plano xy	45
4.1	Coefficientes dos fatores de estrutura para as aproximações de contínuo baseadas nos modelos de dez e de cinco <i>hoppings</i>	81
5.1	parâmetros de <i>hopping</i> intracamada (t_i) e intercamada (t_i^\perp).	91

O grande interesse gerado pela produção do grafeno, em 2004, tem estimulado a procura por materiais análogos que compartilham de suas vantagens, tais como uma alta mobilidade eletrônica e um grande comprimento de coerência de fase, mas não de suas deficiências, tais como a ausência de um *gap* de energia e a dificuldade do confinamento de portadores de carga através de barreiras eletrostáticas devido ao tunelamento de Klein[1, 2, 3]. Muitos dos novos cristais bidimensionais (2D) investigados são obtidos de materiais lamelares que, similarmente ao grafeno, podem ser mecânicamente esfoliados para obter-se amostras com poucas camadas ou até mesmo uma única camada (monocamadas)[4]. Esse processo resultou na descoberta de monocamadas de cristais de Silício (siliceno)[5], Germânio (germaneno)[6], assim como de uma classe de materiais conhecidos como dicalcogenetos de metais de transição[7].

Um dos mais promissores dessa nova safra de materiais 2D é a monocamada de Fósforo negro (BP, do inglês *Black Phosphorus*)[8, 9, 10, 11, 12, 13, 14] que é um semicondutor de *gap* pequeno¹, também conhecido como fosforeno, que possui uma alta mobilidade eletrônica, da ordem de $\approx 1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$, comparável à do grafeno, mas com uma estrutura de bandas anisotrópica. Adicionalmente, as multicamadas de fosforeno apresentam um *gap* de energia controlável[9, 12, 15, 16, 17, 18, 19, 20], característica de grande relevância para aplicações em dispositivos. Em particular, experimentos mostraram a dependência do *gap* de energia com o número de camadas, variando de $\approx 2.0 \text{ eV}$ para a monocamada até $\approx 0.3 \text{ eV}$ para o *bulk*[21, 22, 23].

Já existe uma literatura crescente sobre as propriedades do fosforeno, assim como estudos de possíveis aplicações tecnológicas[8, 9, 21, 22]. Uma série de estudos obtiveram recentemente a dispersão eletrônica através de aproximações tais como àquelas baseadas em cálculos de primeiros princípios[15, 17, 23, 24, 25], no modelo *tight-binding*[23, 26], em métodos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ [27, 28], e na aproximação de longos comprimentos de onda[29]. Apesar da grande precisão apresentada pelos resultados baseados em cálculos *ab-initio*, observa-se que para a maioria dos casos de interesse, modelos mais simples são suficientes para a

¹São considerados semicondutores de *gap* pequeno materiais semicondutores que possuem *gaps* comparativamente menores que o do Silício, ou seja, menores que $\approx 1.1 \text{ eV}$ à temperatura ambiente.

descrição qualitativa das propriedades eletrônicas de multicamadas de fosforeno[29, 30]. Embora seja uma aproximação válida somente dentro de um certo intervalo de energias, o modelo *tight-binding* tem sido bastante utilizado devido à sua simplicidade e ao fato de requerer menos poder computacional em relação aos modelos *ab-initio*, permitindo a obtenção de resultados precisos para sistemas maiores, com um maior número de átomos, e mais complexos de uma forma computacionalmente mais barata. Adicionalmente, a aproximação de longos comprimentos de onda derivada do modelo *tight-binding*, também conhecida como modelo do contínuo, é uma ótima aproximação para baixas energias. Tal aproximação teve grande importância no desenvolvimento teórico das propriedades do grafeno mostrando que os portadores de carga de baixa energia no material comportam-se como fermions de Dirac de massa nula[1, 2]. Dessa forma, o desenvolvimento de modelos teóricos para a descrição das propriedades eletrônicas de materiais 2D tem importância fundamental para o campo, permitindo a exploração e a análise das propriedades desses materiais de uma maneira mais simples e computacionalmente barata.

Nesta tese, propomos modelos teóricos baseados na aproximação *tight-binding* e no modelo do contínuo para o estudo das propriedades eletrônicas de nanoestruturas de fosforeno. Em relação à aproximação de longos comprimentos de onda, encontramos que a concordância com o modelo *tight-binding* é quantitativa para sistemas em escala mesoscópica. Adicionalmente, estendemos os modelos *tight-binding*[26, 31] e contínuo[32] propostos anteriormente para considerar filmes de fosforeno com um número arbitrário de camadas. Tais modelos são válidos para um grande intervalo de energias e podem ser generalizados para diversos tipos de estruturas, tais como nanofitas, pontos e anéis quânticos, dispositivos eletrônicos e etc.

A Tese está organizada da seguinte maneira: no Capítulo 2, faremos uma breve revisão sobre as propriedades eletrônicas e óticas das multicamadas de Fósforo negro, assim como de suas aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Discutiremos também sobre a síntese de amostras e sobre os desafios remanescentes relacionados. O Capítulo 3 será devotado ao desenvolvimento de um modelo teórico para a descrição das propriedades eletrônicas do fosforeno, onde um modelo *tight-binding* baseado em cálculos *ab-initio* será detalhadamente desenvolvido. As aproximações do contínuo e da massa efetiva também serão discutidas. No Capítulo 4, investigaremos a dispersão eletrônica de nanofitas de fosforeno no contexto do modelo do contínuo baseado no Hamiltoniano para longos comprimentos de onda. Discutiremos sobre as condições de contorno que descrevem o comportamento da função envelope do sistema e consideraremos o efeito das diferentes bordas no espectro de energias. As bandas de energias obtidas analiticamente são comparadas com àquelas obtidas através do modelo *tight-binding* de 5 parâmetros de hopping. No Capítulo 5, iremos discutir detalhadamente a extensão dos modelos *tight-binding* e do contínuo para o sistema de N camadas de fosforeno acopladas. Mostraremos como esse sistema pode ser aproximadamente mapeado em N sistemas de monocamadas desacopladas. Expressões para as bandas de baixa energia de elétrons e buracos, assim como suas

massas efetivas serão derivadas. Por fim, apresentaremos as conclusões deste trabalho no Capítulo 6.

2.1 Introdução

Neste capítulo, discutiremos as propriedades fundamentais do fosforeno destacando seu potencial para aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Discutiremos brevemente sobre os progressos recentes em relação à sua fabricação e sobre os desafios remanescentes em relação à estabilidade das amostras.

2.2 Estrutura e propriedades do material

2.2.1 Estrutura cristalina

O fósforo negro, similarmente ao grafite e outros materiais lamelares, é composto por camadas bidimensionais de átomos verticalmente empilhadas umas sobre as outras que interagem fracamente através da interação de van der Waals[35, 36]. O caráter fraco de tais ligações, quando comparadas às ligações entre os átomos em cada camada, possibilita a produção de monocamadas de fósforo negro, material conhecido como fosforeno, através de técnicas parecidas com aquelas utilizadas na produção do grafeno[9, 37].

A Fig 2.1 mostra detalhes da estrutura cristalina de múltiplas camadas de fosforeno. As imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM, do inglês *scanning transmission electron microscopy*) mostram não somente a disposição dos átomos de fósforo dentro de cada camada, mas também a ordem de empilhamento das mesmas[38]. Nas Figs. 2.1(a) e 2.1(b), uma vista superior da estrutura, ao longo da direção cristalográfica [001] em (a) e [101] em (b), mostra que as posições atômicas em cada camada são compatíveis com as dos modelos utilizados em cálculos teóricos na literatura, como destacado nas figuras. Adicionalmente, as Figs. 2.1(c) e 2.1(d) mostram o empilhamento das camadas de fosforeno através de uma visão lateral, ao longo da direção cristalográfica [100].

Diferentemente do caso do grafite, as ligações entre os átomos de fósforo no plano são devidas à hibridização sp^3 . Consequentemente, cada átomo de fósforo é ligado a três

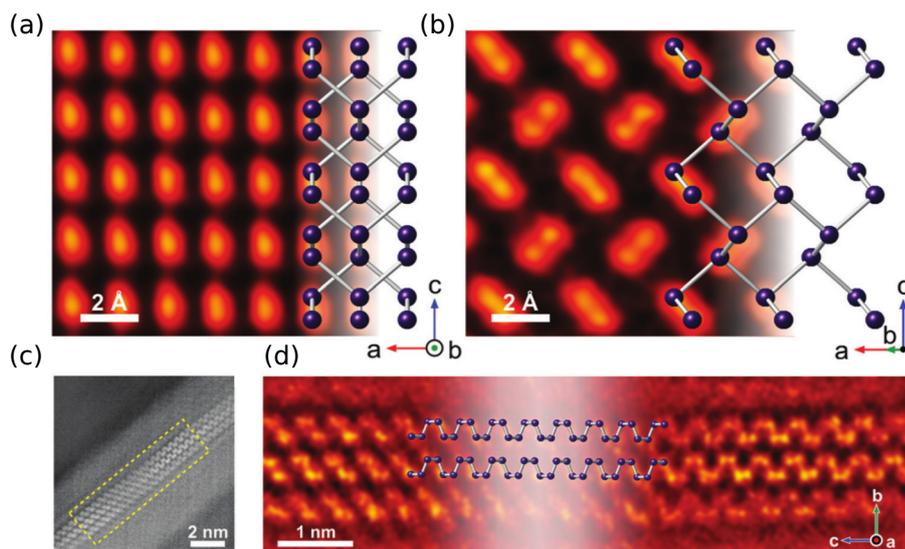


Figura 2.1: Imagens da estrutura de múltiplas camadas de fosforeno obtidas através de microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM). (a) Vista superior, ao longo da direção cristalográfica $[001]$, do fósforo negro comparada com um modelo da estrutura. (b) Vista ao longo da direção cristalográfica $[101]$. (c) Imagem de STEM capturada das bordas de uma amostra de multicamadas de fosforeno mostrando o empilhamento das mesmas, ao longo da direção $[100]$. (d) Ampliação da região destacada em (c). As imagens foram tiradas da Ref. [38]

vizinhos mais próximos com ângulos de ligação 96.34° e 103.09° , possuindo dois vizinhos a 2.224 \AA e um terceiro a 2.244 \AA . Os orbitais p restantes apontam numa direção que faz um ângulo de $\approx 45^\circ$ com respeito ao plano e são responsáveis pela forma “enrugada” da estrutura cristalina do material [38]. Sua estrutura enrugada, que difere das estruturas de outros materiais tais como o grafeno e o nitreto de Boro hexagonal (h-BN), resulta em propriedades mecânicas não usuais, tal como um coeficiente de Poisson negativo para a direção z quando uma compressão é aplicada na direção y [39, 40] e a uma grande anisotropia das bandas de energia que resulta em diferentes propriedades ao longo das direções x e y , tal como uma condutância 50 % maior ao longo da direção *armchair*(ac) do que na *zigzag*(zz) (ver Fig. 2.2(a)) [9].

As constantes de rede de múltiplas camadas de fosforeno puderam ser determinadas experimentalmente, resultando nos valores $a = 4.374 \text{ \AA}$, $b = 3.313 \text{ \AA}$ e $c = 10.473 \text{ \AA}$ (Veja a Fig. 2.2 para as definições). Embora alguns modelos não consigam capturar tais valores com grande exatidão, alguns dos valores obtidos teoricamente são bem próximos aos experimentais: $a = 4.19 \text{ \AA}$, $b = 3.31 \text{ \AA}$ e $c = 10.69 \text{ \AA}$. Os últimos foram obtidos através de cálculos de primeiros princípios [31], e serão os valores adotados neste trabalho. A Fig. 2.2 representa de forma esquemática a estrutura de multicamadas de fosforeno. Em particular, a Fig. 2.2(a) apresenta a estrutura de uma monocamada de fosforeno com as constantes de rede no plano a e b . Baseado na similaridade com o grafeno, as direções

ao longo do plano são geralmente denominadas zz e ac , como definido na Fig. 2.2(a).

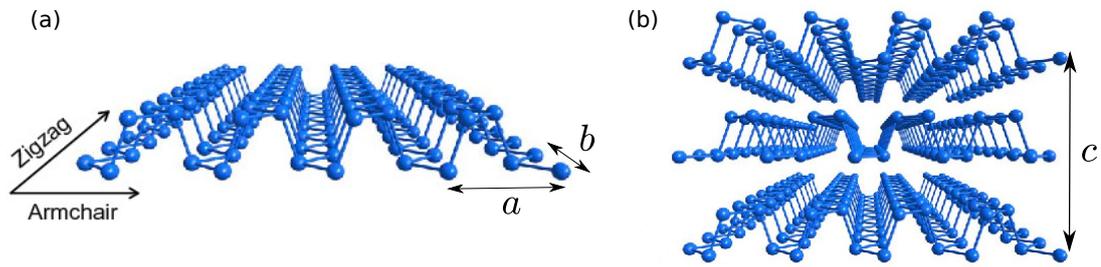


Figura 2.2: (a) Estrutura de uma monocamada de fósforo negro (fosforeno). As constantes de rede ao longo das direções *armchair* e *zigzag* são a e b , respectivamente. (b) Estrutura de multicamadas de fosforeno. As camadas são acopladas devido às interações de van der Waal que, para o caso particular do *bulk* (infinitas camadas empilhadas), leva à uma constante de rede ao longo da direção z igual a c . Figuras adaptadas da Ref. [23]

Na Fig. 2.2(b) é apresentado um esboço de um modelo 3D de multiplas camadas de fosforeno com empilhamento AB, em analogia ao caso do grafeno, onde cada camada é deslocada ao longo da direção zz em relação à adjacente de $b/2$. Conseqüentemente, a constante de rede ao longo da direção z assume um valor grande da ordem de 10 Å quando comparado às constantes do plano. Embora outras formas de empilhamento tenham sido propostas[41], resultados experimentais mostram que o empilhamento AB é o energeticamente mais favorável para o caso de poucas camadas[38].

2.2.2 Estrutura de bandas

O fosforeno é um semicondutor que apresenta um *gap* de energias que pode ser controlado através da aplicação de tensão mecânica (*stress*), do número de camadas empilhadas e da aplicação de um campo elétrico externo perpendicular ao sistema[9, 42, 43, 44]. Em particular, foi previsto que o *gap* (no ponto Γ) é sempre direto não dependendo da quantidade de camadas e varia no intervalo de ≈ 0.3 eV (para o *bulk*) à ≈ 2.0 eV (para a monocamada)[44], complementando a lacuna de *gaps* entre o grafeno (que apresenta *gap* nulo) e os dicalcogenetos de metais de transição que possuem *gaps* na faixa de 1.0 à 2.0 eV, aproximadamente[43, 45]. Do ponto de vista de aplicações em optoeletrônica, a presença de um *gap* direto independente do número de camadas é uma vantagem, pois permite a fabricação de dispositivos baseados em um número arbitrário de camadas ao invés de somente em monocamadas, diferente do caso dos dicalcogenetos de metais de transição, que apresentam *gaps* diretos somente para as monocamadas[46]. Outra vantagem é a grande porção do espectro eletromagnético que é coberta pela dependência do *gap* com o número de camadas, abrangendo regiões do espectro visível ao infravermelho, fazendo do fosforeno um ótimo material para aplicações em optoeletrônica e fotônica nesse regime [47].

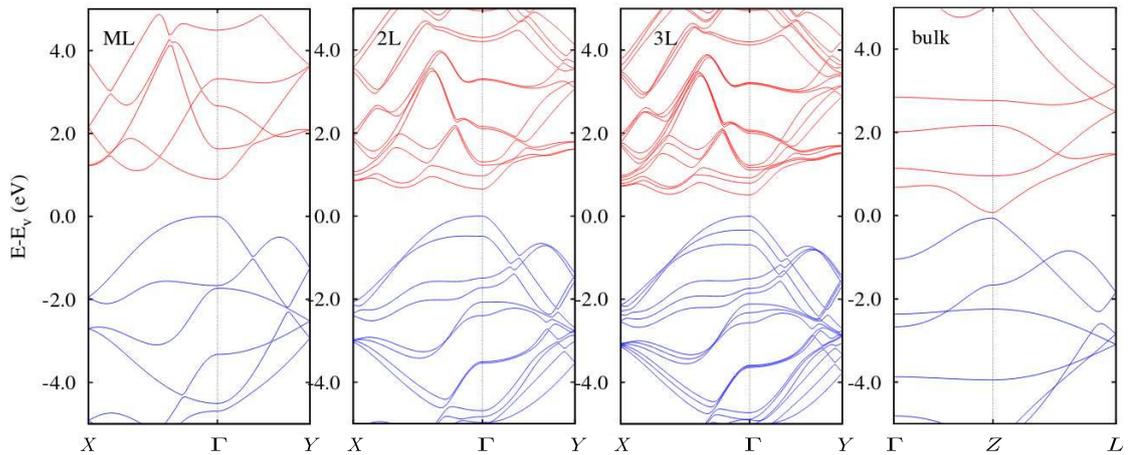


Figura 2.3: Estrutura de bandas para a monocamada (ML), bicamada (2L), tricamada (3L) e para o *bulk* obtidas através de DFT. As bandas ocupadas e não ocupadas são representadas pelas curvas azuis e vermelhas, respectivamente. Figura adaptada da Ref. [48].

Uma característica adicional que faz do fosforeno um material peculiar é a anisotropia de sua estrutura de bandas. Tal característica é traduzida em diferentes massas efetivas ao longo das direções *ac* e *zz* para elétrons e buracos no regime de baixas energias e tem grande influência nas propriedades eletrônicas desse material. Trabalhos recentes preveem que, em anéis quânticos circulares, efeito Stark linear e quadrático são ambos possíveis de serem observados dependendo somente da direção no plano em que um campo elétrico é aplicado, enquanto que um campo magnético perpendicular não é capaz de produzir oscilações de Aharonov-Bohm (AB). Tais efeitos são consequências da distribuição não regular da densidade de probabilidade na região do anel que é, por sua vez, consequência da anisotropia das massas efetivas[49]. Outras estruturas de confinamento, tais como as nanofitas de fosforeno, também apresentam diferenças peculiares em suas propriedades eletrônicas devido à anisotropia do material. Podemos citar a lei de escala dos *gaps* de energia das nanofitas, que será discutido em mais detalhes no Capítulo 4, que dependem fortemente da direção de confinamento, apresentando comportamentos $\propto 1/W$ ou $\propto 1/W^2$ para nanofitas *zz* e *ac*, respectivamente, onde *W* é a largura da mesma.

A Fig. 2.3 apresenta os resultados de cálculos de primeiros princípios para a estrutura de bandas da multicamada de fosforeno (monocamada à tricamada) e para o *bulk*. Tais resultados, obtidos através da teoria do funcional da densidade (DFT, singla em inglês para *density functional theory*) para a monocamada (ML), bicamada (2L), tricamada (3L) e o *bulk*, são consistentes com dados experimentais e outros estudos teóricos. Devido ao confinamento quântico na direção *z*, o *gap* direto no ponto Γ decresce com o aumento da espessura. Para o caso do *bulk*, o *gap* é de ≈ 0.3 eV, mostrando uma grande queda em relação ao caso da monocamada (que é ≈ 2 eV), de acordo com esse modelo. Para todos os casos, observa-se uma clara anisotropia das bandas de energia em torno do ponto Γ ao longo das direções $\Gamma \rightarrow X$ e $\Gamma \rightarrow Y$.

Vale a pena comentar que várias técnicas podem ser aplicadas a fim de modificar a estrutura de bandas do material. Cálculos recentes preveem uma transição semicondutor-metal para bicamadas de fosforeno sobre compressão normal[50]. Entretanto, sabe-se que materiais 2D tendem a se deformar sob compressão, o que lança dúvidas sobre as simulações que omitiram tal possibilidade. Foi também mostrado que o *gap* é robusto sob compressão ao longo da direção *zz* devido às ondulações da estrutura[51]. Além das tensões, campos elétricos também são capazes de modular o *gap* do fosforeno e até mesmo de induzir transições de fase topológicas[52]. Em particular, foi previsto e observado experimentalmente a formação de cones de Dirac em bicamadas de fosforeno sob *bias* perpendicular[53, 54]. Tal característica pode ser útil não somente como uma plataforma para o estudo de vários estados topológicos 2D, mas também para os estudo de uma gama de fenômenos quânticos exóticos, como níveis de Landau não usuais[55, 56].

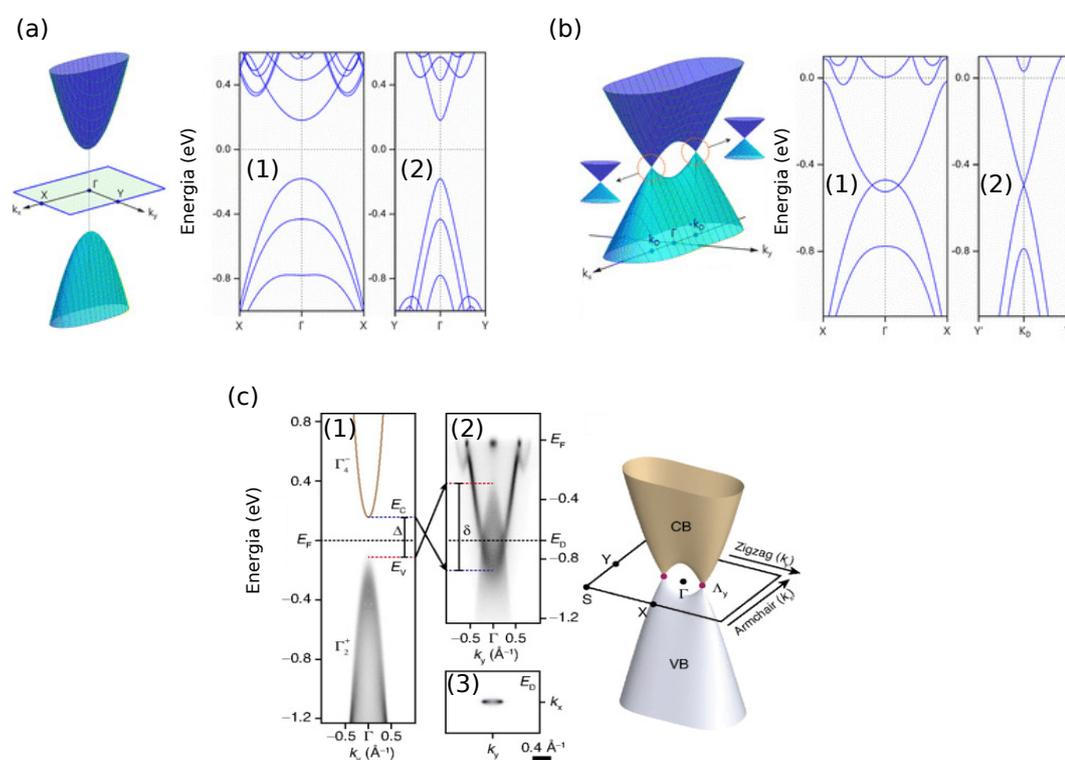


Figura 2.4: A transição de fase topológica que ocorre no caso da bicamada de fosforeno sob efeitos de um campo elétrico perpendicular. Em (a) o campo elétrico aplicado é menor que o valor crítico para o qual o *gap* anula-se, enquanto que em (b) o campo elétrico é maior que o valor crítico. Nos subpainéis das figuras (a) e (b) são apresentados resultados *ab-initio* para a estrutura de bandas ao longo das direções (1) *zz* e (2) *ac*. (c) Estruturas de bandas obtidas experimentalmente nas proximidades do ponto Γ , (1) antes e (2) depois da aplicação de uma *bias*. A linha amarela em (1) mostra a banda de condução não ocupada da bicamada, obtida do modelo *tight-binding*. Em (3) observa-se um mapa de energia constante destacando a posição de dois cones de Dirac. Figura adaptada das Refs. [53, 54]

A formação dos cones de Dirac pode ser observada a partir dos resultados teóricos da Ref. [53], apresentados na Fig. 2.4(a) e 2.4(b). Em (a), a *bias* aplicada ao sistema é menor que o valor crítico característico necessário para fechar o *gap* enquanto que em (b) a *bias* é mais intensa que o valor crítico, causando a inversão das bandas de condução e valência e, conseqüentemente, a formação de dois cones de Dirac na direção *zz*, como pode ser observado nos subpainéis (1) das Figs. 2.4(a) e 2.4(b). Por outro lado, os subpainéis (2) mostram que não há formação de cones na direção *ac*. Esse comportamento pôde ser medido experimentalmente através da análise da estrutura de bandas de bicamadas de fosforeno obtidas por ARPES (do inglês *angle-resolved photoemission spectroscopy*)[54]. As figuras do painel inferior (c) comparam os espectros obtidos por ARPES nas proximidades do nível de Fermi ao longo da direção *zz* antes e depois da aplicação de uma *bias*. Como esperado do caráter semicondutor do fosforeno, o subpainél (1) de (c) mostra uma dispersão parabólica bem definida centrada no ponto Γ e o seu valor máximo E_v abaixo de E_F (energia de Fermi). A banda de condução não ocupada, representada pela curva amarela, foi calculada através do modelo tight-binding apresentando um mínimo E_c acima de E_F . Com o aumento da intensidade da *bias* foi observado uma inversão das bandas, como indicado pelas setas entre os subpainéis (1) e (2) da figura (c), onde também podemos observar mais claramente os dois cones através do mapa de energia constante no subpainél (3).

2.2.3 Propriedades óticas

Como discutido anteriormente, o fosforeno é um semicondutor que possui um *gap* direto para um número arbitrário de camadas. Além disso, a dependência do *gap* com a espessura da amostra fornece um alto grau de sincronização das propriedades óticas do material: é possível sintetizar uma amostra com uma espessura que possui um *gap* otimizado para uma certa aplicação. Essa é uma característica atraente, do ponto de vista de aplicações em optoeletrônica, uma vez que o *gap* do fosforeno abrange um grande intervalo de frequências não coberto por outros materiais 2D conhecidos. A Figura 2.5 apresenta uma comparação entre os intervalos abrangidos pelos *gaps* de energias de semicondutores 2D e convencionais. Observa-se que o grafeno cobre apenas um pequeno intervalo de energias de 0 a 0,2 eV, que pode ser obtido através da aplicação de um campo elétrico perpendicular ao plano do material[57], ao passo que os dicalcogenetos de metais de transição apresentam um *gap* no intervalo 1,0-2,0 eV, dependendo da espessura e de outros fatores[58]. Assim, o fosforeno cobre a lacuna de *gaps* entre o grafeno e os dicalcogenetos de metais de transição, como pode ser observado através das faixas correspondentes a cada material na Fig. 2.5. Adicionalmente, observa-se que a faixa de frequências acessível no caso do fosforeno pode ser aumentado ainda mais através da dopagem do material com Arsênio ($b\text{-As}_x\text{P}_{1-x}$) cobrindo o intervalo de 0,15 - 0,3 eV [59]. Podemos observar, através das barras presentes abaixo do painel da Fig. 2.5, as possíveis aplicações para cada intervalo de *gaps* possíveis. Por exemplo, diferentemente do fosforeno, outros

semicondutores 2D tem grande potencial para aplicações em captação e fotocatalise de energia fotovoltaica que é otimizada para semicondutores com *gaps* no intervalo de 1,2 - 1,6 eV, mas não para aplicações em telecomunicação através de fibra óticas que exigem *gaps* no intervalo de 0,8 - 1 eV. Embora alguns semicondutores 3D convencionais possam ser sintetizados de forma a otimizar certas propriedades para um maior número de aplicações (veja parte superior do painel da Fig. 2.5), as multicamadas de fosforeno podem alcançar os mesmos intervalos de aplicações com a vantagem do *design* de dispositivos finos, flexíveis e quasitransparentes, o que pode ser desafiador para materiais 3D .

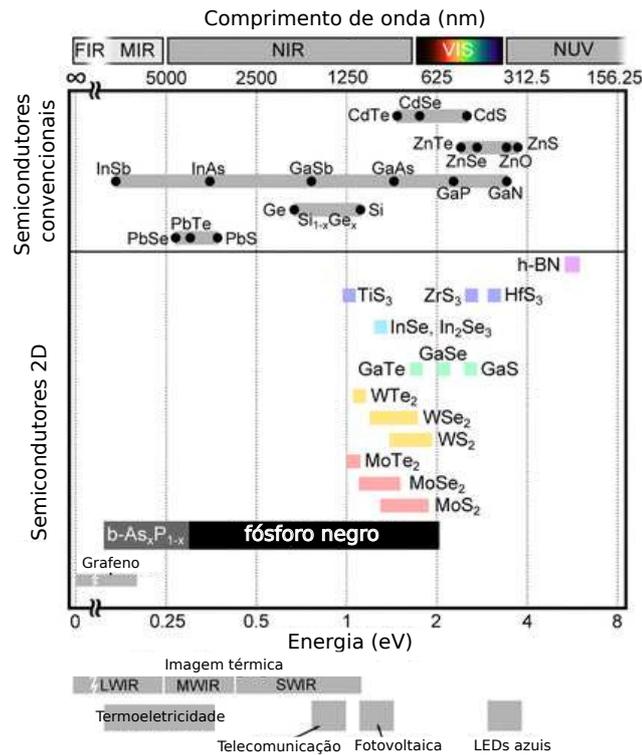


Figura 2.5: Comparação entre os valores dos *gaps* de energia para diferentes semicondutores 2D e convencionais. As barras horizontais indicam o intervalo de valores dos *gaps* possíveis de serem alcançados através de fatores externos, tais como campos e tensões, ou internos, tais como número de camadas e dopagem. Os intervalos de *gaps* requeridos para certas aplicações são indicados pelas barras na parte de baixo da figura. Figura adaptada da Ref. [43].

O fosforeno também apresenta propriedades óticas peculiares devido ao seu caráter anisotrópico. Uma resposta ótica anisotrópica é observada quando o material encontra-se sob a influência de raios de luz com diferentes polarizações. O dicroísmo ótico, que significa que os raios de luz com diferentes polarizações são absorvidos com diferentes taxas, é especialmente observado no fosforeno para frequências próximas às correspondentes ao *gap* de energias, fazendo com que somente os raios de luz com polarização ao longo da direção *ac* sejam absorvidos[60]. Tal efeito é consequência das simetrias das funções de onda dos elétrons nas bandas de condução e valência que impedem absorção de luz

polarizada ao longo da direção zz .

Como consequência da anisotropia das propriedades óticas do fosforeno, as mesmas podem ser utilizadas para a determinação das direções dos eixos cristalográficos do material. A Fig. 2.6 (esquerda) apresenta a dependência do coeficiente de absorção, $\mathcal{A}(\omega)$, com o ângulo de incidência para um filme de fósforo negro com 40 nm de espessura, para frequências iguais ou maiores que o *gap* do material, obtida teoricamente[48]. Observa-se que $\mathcal{A}(\omega)$ exibe uma forte dependência com o ângulo de polarização apresentando uma forma de “halteres”. No painel da direita da Fig. 2.6, é apresentado o fator de extinção (*extinction factor*) obtido experimentalmente[48]. Esse parâmetro caracteriza a transmissão para um amostra com (T) e sem (T_0) fósforo negro e é definido como $Z = 1 - T/T_0$. A discussão experimental detalhada é apresentada na Ref. [61].

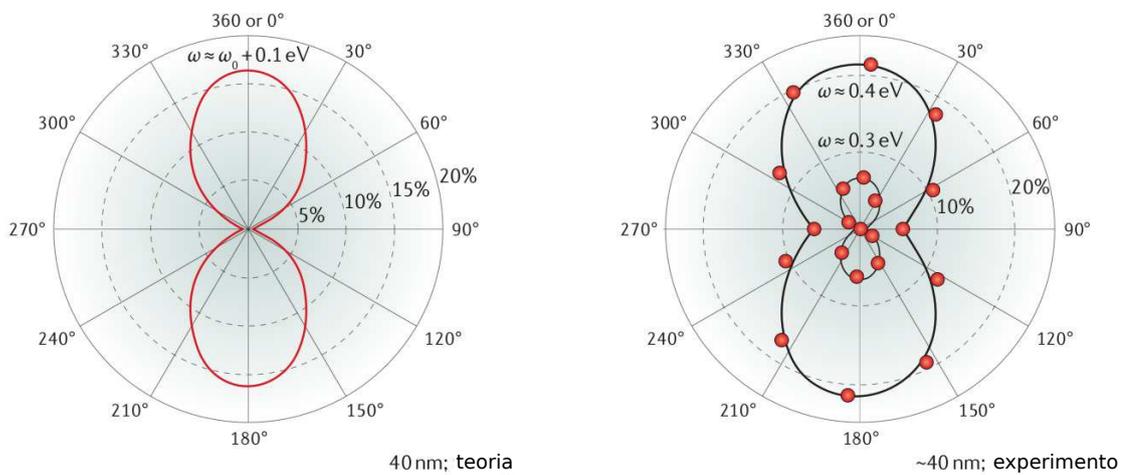


Figura 2.6: Representação polar do coeficiente de absorção de multicamadas de fosforeno para luz normalmente incidente com energias de excitação maiores que o *gap* obtida teoricamente (esquerda). Representação polar do espectro de extinção obtido experimentalmente para uma amostra de multicamadas de fosforeno sobre um substrato de SiO_2 (direita). Figura adaptada da Ref. [48].

2.3 Aplicações

Logo após a primeira sintetização do fosforeno através de clivagem micromecânica[8, 62], todo conhecimento acumulado durante 10 anos em pesquisas no grafeno foram utilizados na fabricação e caracterização de dispositivos baseados em fosforeno. Nesta seção, discutiremos brevemente duas aplicações representativas em dispositivos de fosforeno nas áreas de nanoeletrônica e optoeletrônica.

2.3.1 Dispositivos eletrônicos

Uma das aplicações mais importantes de materiais semicondutores é o *design* de transistores em eletrônica digital. As décadas recentes tem acompanhado a redução contínua do tamanho dos transistores como previsto pela lei de Moore desde 1965. Entretanto, essa escala de comprimentos está alcançando os limites quânticos e estatísticos e também encontrando dificuldades associadas com a dissipação de calor. Tal situação tem motivado a procura por dispositivos baseados em novos conceitos e materiais.

Os materiais candidatos às aplicações em transistores devem possuir algumas propriedades afim de otimizar a *performance* do dispositivo. Uma alta razão on/off, que é a figura de mérito que caracteriza a ordem de grandeza da diferença entre a corrente máxima e a mínima em um dispositivo, sendo necessária para uma troca eficaz entre os estados ligado (on) e desligado (off). Uma boa razão on/off exige a presença de um *gap* de energias moderado[63]. Adicionalmente, uma alta mobilidade eletrônica juntamente com uma baixa condutividade no estado off são também características essenciais, que permitem uma operação rápida e de baixo consumo energético, respectivamente. Tais características são indispensáveis para uma operação eficaz de um dispositivo. O grafeno possui uma excelente mobilidade eletrônica, da ordem de $200\,000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [64], entretanto, dispositivos baseados nesse material possuem uma razão on/off baixa devido a ausência de um *gap* de energias facilmente controlável no material que faz com que um estado off seja difícil de ser alcançado. Por outro lado, os dicalcogenetos de metais de transição possuem uma razão on/off bem alta, da ordem de 10^8 para a monocamada de MoS_2 . Porém, uma baixa mobilidade eletrônica, da ordem de $200\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, limita a *performance* desses materiais em dispositivos lógicos digitais[37].

Diferente dos materiais citados, o fosforeno mostrou possuir ótimas características para aplicações em transistores: o *gap* de energias facilmente controlável no intervalo 0,3 - 2,0 eV garante uma boa razão on/off, enquanto sua alta mobilidade eletrônica, que pode variar entre $600 - 1000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ com a temperatura[8], resulta em dispositivos que operam em frequências relativamente altas. Dessa forma, o fosforeno apresenta propriedades essenciais para uma operação eficaz em transistores.

Transistores de efeito de campo (FET, singla em inglês para *field effect transistor*) baseados em fosforeno foram estudados em laboratório[8]. A Figura 2.7(a) apresenta um esquema de um FET (painel superior) onde uma amostra de fosforeno de espessura $\approx 6,5\text{ nm}$ (painel inferior) é conectada a dois contatos, conhecidos como *Source* e *Drain*. Uma queda na corrente *Source-Drain* do estado on ao estado off, da ordem de 10^5 , foi observada experimentalmente à temperatura ambiente (veja a Fig. 2.7(b)). Tal modulação de corrente é superior às observadas em grafeno e bem próximas às obtidas em dispositivos baseados em MoS_2 . Adicionalmente, dispositivos baseados em fosforeno apresentam vantagens, em relação aos baseados em grafeno, para aplicações em eletrônica de alta frequência devido à presença de um *gap* moderado na estrutura de bandas do material. Dessa forma, o fosforeno é considerado um candidato promissor para eletrônica de filmes

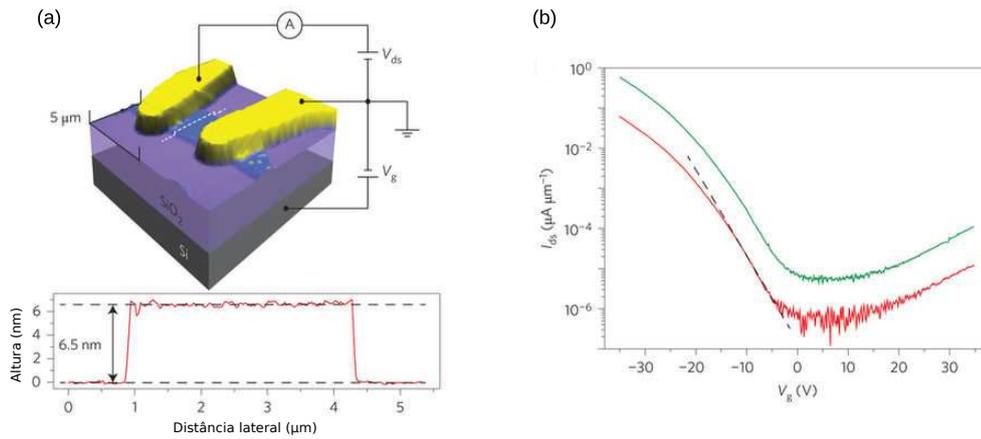


Figura 2.7: (a) O painel superior mostra um esquema de um transistor de efeito de campo baseado em fosforeno, onde os contatos foram depositados sobre a amostra de fosforeno através dos métodos discutidos na Ref. [8]. O painel inferior mostra o valor da espessura da amostra de fosforeno obtido experimentalmente. (b) Corrente *Source-Drain* como função da voltagem, V_g , induzida através de um substrato de Si de 5 nm de espessura a temperatura ambiente. Figura adaptada da Ref. [8].

finos de alta frequência na faixa dos Gigahertz.

2.3.2 Dispositivos optoeletrônicos

Pesquisas em optoeletrônica baseados em materiais 2D tem sido extensivamente realizadas devido ao grande potencial de aplicações desses materiais em fotodetecção, telecomunicação e etc. Em particular, materiais com uma alta responsividade, uma medida da resposta elétrica devido a uma entrada ótica, e com um intervalo de frequências que abrange uma grande porção do espectro eletromagnético são de fundamental importância para o *design* de fotodetectores mais eficientes. Embora o grafeno possua uma grande interação com fótons num grande intervalo de frequências, na faixa do infravermelho ao terahertz (veja a Fig. 2.8(a)), devido a sua natureza de *gap* nulo [65], as responsividades de fotodetectores baseados nesse material são usualmente baixas devido à pequena absorção de luz de 2.3% por camada. Por outro lado, os dicalcogenetos de metais de transição, tal como o MoS₂, exibem excelentes propriedades de fotodetecção devido ao seu *gap* direto [45]. Entretanto, esses fotodetectores tem uso limitado a uma pequena faixa do espectro visível devido aos grandes *gaps* desses materiais (Fig. 2.8(a)).

Como discutido previamente, o fosforeno é um semiconductor 2D que possui um *gap* direto de 0.3 eV na sua forma *bulk*, que cresce para 2 eV para o caso da monocamada. Tal intervalo de *gaps*, que cobre a faixa espectral do visível ao infravermelho próximo (*near-infrared*), como esquematizado na Fig. 2.8(a), faz do fosforeno um candidato promissor para aplicações em optoeletrônica, uma vez que o correspondente intervalo de frequências cobre a lacuna entre as frequências acessíveis através de outros materiais 2D. Em adição

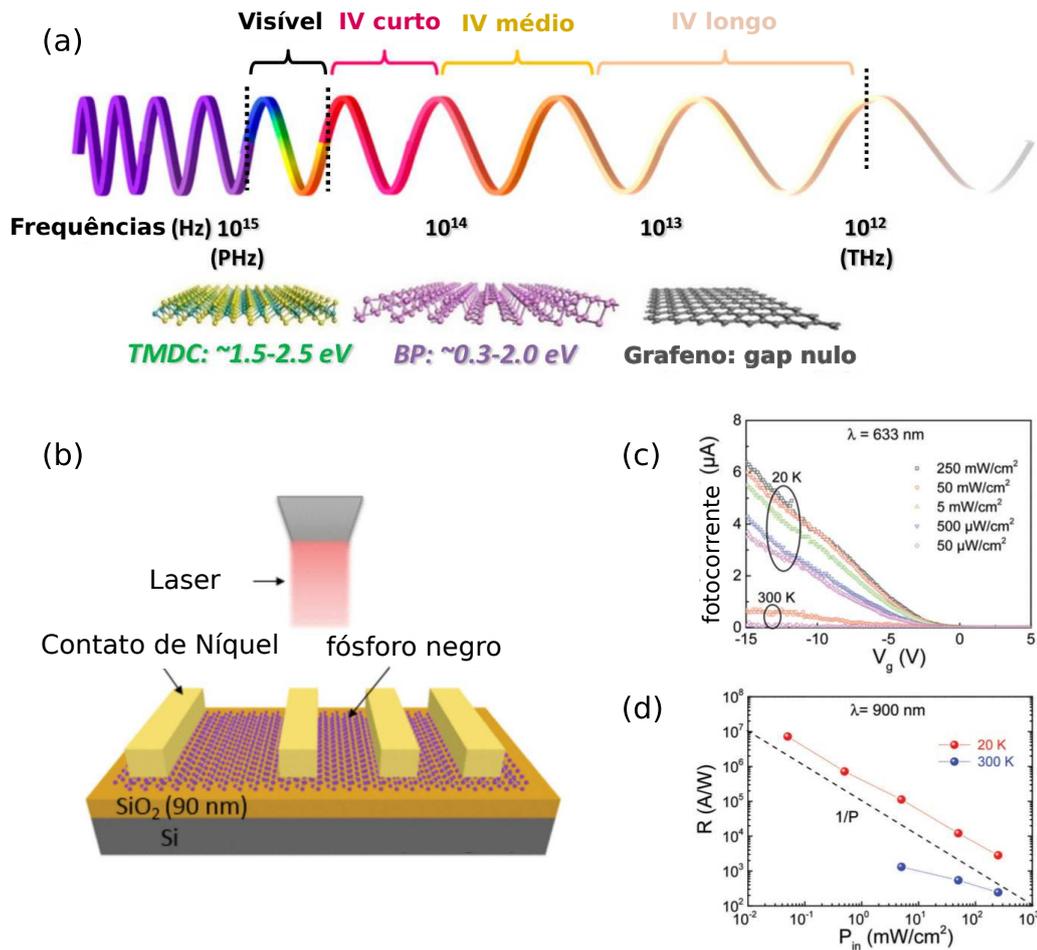


Figura 2.8: (a) Esboço do espectro eletromagnético destacando as regiões do visível e do infravermelho. Os TMDs, assim como o MoS₂, possuem *gaps* na faixa do visível, o fosforeno na faixa do visível ao infravermelho próximo e o grafeno na transição do infravermelho (far-infrared) ao terahertz. (b) esboço de um FET baseado em fosforeno sob efeitos de iluminação. (c) e (d) mostram a fotocorrente e a responsividade óptica para comprimentos de onda do visível ao infravermelho[66]

à alta mobilidade eletrônica, o fosforeno absorve luz com grande eficiência num grande intervalo de energias, todos os quais são fatores cruciais para o *design* de fotodetectores de alta *performance*[48].

A alta *performance* de fotodetectores baseados em fosforeno foi recentemente demonstrada para um intervalo de comprimentos de onda de 400 a 900 nm e para diferentes temperaturas [66]. A Fig. 2.8(b) apresenta um esquema de um FET sob iluminação de um *laser*. Tal configuração permitiu a análise da responsividade e da fotocorrente detectada nos contatos de Níquel (*Source – Drain*) para várias potências do *laser* e alguns comprimentos de onda, abrangendo regiões do visível e do infravermelho próximo. Como apresentado na Fig. 2.8(c), a fotocorrente do dispositivo estudado na Ref. [66] cresce com o aumento da potência do *laser* com alta sensibilidade a sinais óticos bem fracos. Adicio-

nalmente, a fotoresposta apresenta um grande aumento com o decréscimo da temperatura de 300 para 20 K. Pode-se também verificar na Fig. 2.8(d) que o fosforeno alcança um alta reponsividade ótica da ordem de 10^6 A/W a 20 K mostrando um *performance* superior a fotodetectores baseados em outros materiais[66].

2.4 Síntese e desafios remanescentes

A síntese de amostras de fosforeno com tamanhos e propriedades uniformes é de fundamental importância para o desenvolvimento prático de dispositivos de alta *performance* baseados nas propriedades do material. Na presente seção, discutiremos brevemente sobre as rotas de síntese do material e sobre os desafios remanescentes em relação à produção e instabilidade das amostras.

2.4.1 Síntese

Amostras de materiais 2D são tipicamente obtidas através de duas técnicas diferentes: Clivagem micromecânica e deposição química de vapor (CVD, singla em inglês para *chemical vapor deposition*), como esquematizado na Fig. 2.9. A clivagem micromecânica, também conhecida como exfoliação mecânica, consiste na exfoliação de amostras lamelares até obter-se poucas ou monocamadas do material (Fig. 2.9(a)). CVD utiliza a decomposição de precursores sólidos, líquidos ou gasosos sob um atmosfera controlada para crescer materiais 2D (Fig. 2.9(c))[67].

Desde que o fósforo negro é classificado como um material de van der Waals, rotas *topdown* similares àquelas utilizadas na produção do grafeno a partir do grafite podem ser utilizadas na produção do fosforeno a partir do fósforo negro. A maioria dos trabalhos experimentais em fosforeno foram baseados em amostras obtidas através de exfoliação mecânica do fósforo negro, que é um método que permite a produção de amostras cristalinas ideais para dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos em escala micrométrica. Adicionalmente, avanços recentes em técnicas de exfoliação permitiram o isolamento seletivo e a obtenção de amostras com forma, espessura e orientação controladas[68]. Entretanto, embora seja capaz de produzir amostras de alta qualidade, esse método não é escalável para a produção industrial, o que restringe seu uso a estudos em laboratório.

Em relação à CVD, amostras cristalinas de fosforeno com áreas médias $> 3 \mu\text{m}^2$ foram sintetizadas em menos de dois anos após a primeira sintetização do material através de clivagem micromecânica em 2014 [69]. Para o grafeno, o período foi de cinco anos, enquanto que para os TMDs foi de três anos, indicando que a comunidade científica tem intensificado os esforços para o desenvolvimento de técnicas de fabricação de amostras de grande área e de alta qualidade.

A Fig. 2.10 apresenta imagem de uma amostra de fosforeno de 600 nm obtida através de CVD [69] em (a), assim como o padrão de difração de elétrons numa dada área da amostra

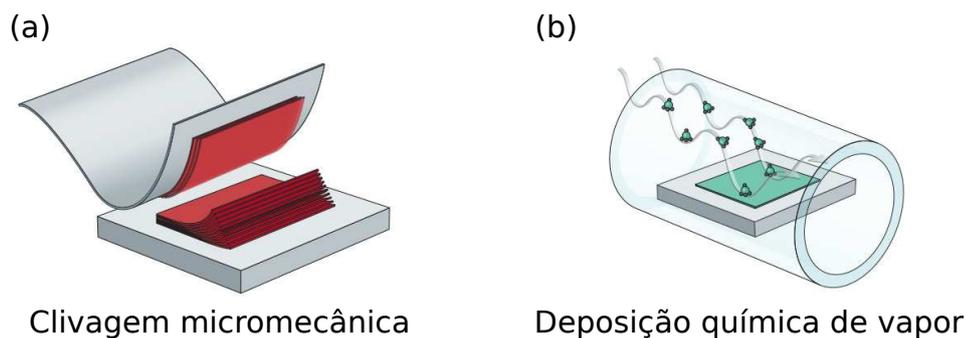


Figura 2.9: Esquematização de métodos para a síntese de materiais 2D. (a) Clivagem micromecânica e (b) deposição química de vapor. Figura adaptada da Ref. [67].

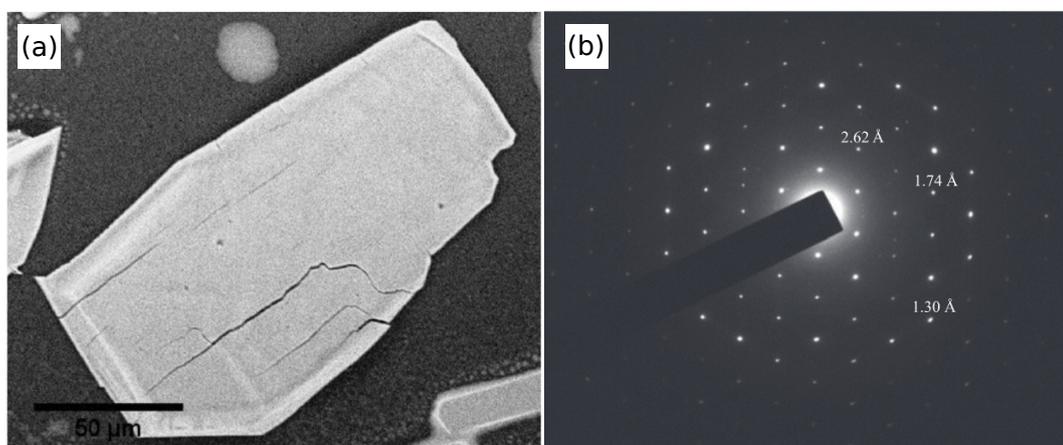


Figura 2.10: (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM, *single* em inglês para *scanning electron microscopy*) de uma amostra de 600 nm de fósforo negro. (b) Padrão de difração de elétrons numa dada área das amostras de fósforo negro (SAED - *Selected area electron diffraction*) mostrando a cristalinidade da amostra. Figura adaptada da Ref. [69]

em (b), mostrando a cristalinidade do material sintetizado. Amostras com até quatro camadas (tetracamadas) puderam ser produzidas, mostrando o potencial de crescimento de amostras maiores e de alta qualidade através de tal técnica.

Amostras de fosforeno também podem ser produzidas através de outras metodologias, como a exfoliação líquida[70]. Outras técnicas tal como a deposição por pulso de *laser*[71] ou a diluição por plasma[72] também têm mostrado seu potencial para a fabricação de fosforeno através de uma amostra de fósforo negro.

2.4.2 Desafios

Embora o fósforo negro seja o alótropo mais estável do elemento fósforo, podendo apresentar uma estabilidade sob condições ambientes por meses, as monocamadas e poucas camadas de fosforeno são instáveis em ambiente atmosférico, estando sujeitos a degradação

pelo Oxigênio presente no ar, assim como por outros fatores. Essa degradação induzida pelo ambiente constitui um dos maiores desafios no estudo e na aplicação prática desse material, uma vez que, diferentemente do caso da maioria dos outros materiais 2D, a degradação dificulta a fabricação de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

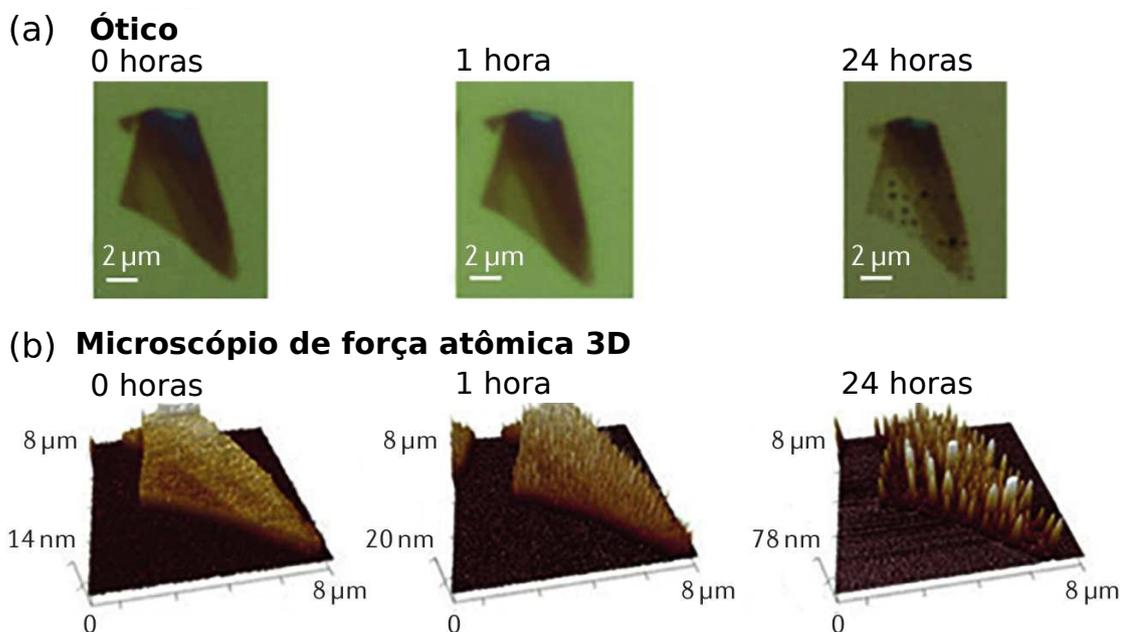


Figura 2.11: Imagens da degradação do fosforeno no ar obtidas através de um microscópio ótico (a) e através de um microscópio de força atômica (AFM, singla em inglês para *atomic force microscopy*) nos tempo indicados após a esfoliação. Figura adaptada da Ref. [73].

Os orbitais p dos átomos de fósforo na superfície do fosforeno são sítios preferenciais para a quimissorção¹ de Oxigênio, levando à formação de defeitos de Oxigênio e fazendo a superfície do fosforeno hidrofílica, resultando na formação de uma mistura de óxidos e ácido fosfórico [73]. Dessa forma, após algumas horas, um crescimento significativo na rugosidade da superfície é observada, como pode ser visto através das imagens de microscopia ótica e microscopia de força atômica apresentadas nas Figs. 2.11(a) e 2.11(b), respectivamente, onde os indicados são referentes àqueles logo após a esfoliação mecânica. Adicionalmente, foi observado que essa degradação é mais rápida para amostras com poucas camadas do que para o *bulk*, no qual a oxidação parece permanecer confinada somente às camadas mais externas da estrutura, como era de se esperar.

De forma a evitar a oxidação, amostras e dispositivos podem ser encapsulados com algum material inerte. Vários métodos foram propostos para a passivação de poucas camadas de fosforeno, incluindo o encapsulamento com nitreto de Boro hexagonal (h-BN)[74] e Polimetilmetacrilato (PMMA) [75], por exemplo. O PMMA é um material transparente que é facilmente processável e tem um grande uso industrial. Dessa forma,

¹A quimissorção, também conhecida como adsorção química, é quando a adsorção ocorre por forças de natureza química.

o PMMA foi um dos primeiros materiais a serem utilizados para encapsular amostras de fosforeno[75]. O h-BN é químicamente inerte, transparente e isolante, e pode ser esfoliado em monocamadas. Assim, foi mostrado que amostras de fosforeno encapsuladas com h-BN são robustas à oxidação e apresentam altas mobilidades eletrônicas. Uma vez que o grafeno é plano, é possível utilizá-lo como contatos, incluindo-os nas bordas do fosforeno, e encapsular toda a heteroestrutura com h-BN produzindo transistores puramente 2D[76]. Embora seja um método de encapsulamento ideal, a preparação completa de tais dispositivos tem duração de semanas e requerem equipamentos caros.

3.1 Introdução

As nanoestruturas de fosforeno são presentemente estudadas através de um número limitado de modelos, dos quais podemos citar aqueles baseados em cálculos *ab-initio*, como a teoria do funcional da densidade (DFT), o método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, o modelo *tight-binding*, dentre outras abordagens. Em princípio, os métodos baseados em modelos *ab-initio* são suficientes para capturar as propriedades eletrônicas e de transporte eletrônico de tais sistemas com grande precisão. Entretanto, embora tais modelagens gerem resultados precisos, o poder e o tempo computacional necessários para extração dos resultados podem não ser vantajosos. Em contrapartida, métodos baseados no modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ não exigem grande poder computacional e podem gerar resultados de uma maneira mais rápida e prática. Porém, o grau de exatidão de tais modelagens pode não ser conveniente para o estudo de certas propriedades eletrônicas, uma vez que a simplicidade do modelo impõe limitações sobre o mesmo.

Nas soluções dos problemas propostos para o estudo de nanoestruturas de fosforeno usaremos as abordagens teóricas baseadas no modelo *tight-binding* e na aproximação do contínuo, que são metodologias mais apropriadas para a obtenção de resultados relativamente precisos de uma forma mais eficiente, as quais detalharemos a seguir.

3.2 O modelo *tight-binding*

As propriedades eletrônicas e de transporte eletrônico de nanoestruturas de fosforeno serão estudadas através do modelo *tight-binding* que foi proposto recentemente por Rudenko *et al.* [26] e que foi utilizado com sucesso em alguns trabalhos recentes [29, 27, 77, 78]. É importante enfatizar que o modelo que será apresentado neste capítulo leva em conta a existência de cinco parâmetros de hopping, como será discutido a seguir. Embora não seja o modelo *tight-binding* mais preciso desenvolvido até então, devido à existência de um modelo de dez *hoppings*[30, 31], a metodologia apresentada aqui é mais apropriada para uma primeira introdução devido à sua simplicidade em relação ao modelo

de dez *hoppings*, que é discutido brevemente no Apêndice A através de uma generalização dos mesmos princípios apresentados aqui.

A Fig. 3.1 apresenta detalhes da estrutura cristalina do fosforeno com ênfase na orientação dos eixos coordenados e nos parâmetros que serão utilizados nos cálculos que irão seguir. Uma vista perpendicular ao plano xy (painel direito da Fig. 3.1(a)) mostra o aspecto “honeycomb” da disposição dos átomos de fósforo no material, similar ao grafeno. Dessa forma, o fosforeno pode ser visto como um cristal bidimensional cuja rede cristalina é retangular possuindo quatro sítios atômicos na base. Os quatro sítios atômicos da base, também conhecidos como as subredes do cristal, são definidos pelos índices A, B, C e D, como é destacado no painel direito da Fig. 3.1(a), onde a célula unitária contendo os quatro sítios é representada pelo retângulo azul. Os painéis da Fig. 3.1(b) mostram os valores dos comprimentos e ângulos de ligação adotados nesta tese.

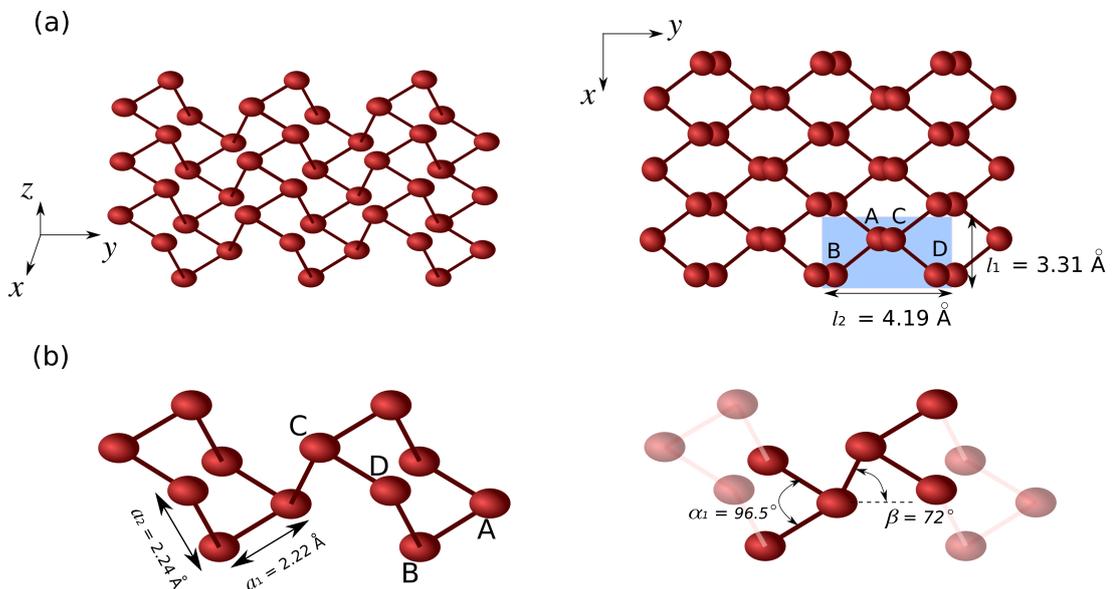


Figura 3.1: Geometria de uma monocamada de fósforo negro. (a) Vista lateral (esquerda) e de cima (direita) da estrutura enrugada do fosforeno, destacando a orientação dos eixos, a célula unitária (retângulo azul claro), assim como as quatro subredes denotadas por A, B, C e D. Em (b) destacam-se as os parâmetros estruturais da monocamada: as distâncias entre os átomos (esquerda) e os ângulos de ligação (direita).

Antes de prosseguir, é importante comentar sobre a composição orbital das bandas de energia do fosforeno. Tal composição no regime de baixas energias, onde o modelo *tight-binding* é preciso, é apresentada na Fig. 3.2 assim como as densidades de estados correspondentes. Observa-se que as contribuições orbitais mais relevantes nas vizinhanças do ponto Γ são devidas ao orbital p_z (pontos vermelhos), enquanto que para valores mais próximos aos pontos X e Y os orbitais p_x e p_y também contribuem. Embora o orbital p_z tenha um contribuição de maior relevância nesse intervalo, a participação dos outros orbitais não pode ser completamente desconsiderada. Dessa forma, diferente do caso do grafeno, cujas bandas mais relevantes são determinadas somente pelos orbitais p_z ,

a estrutura de bandas do fosforeno é consideravelmente menos trivial devido à mistura de estados com diferentes simetrias[26]. Entretanto, por motivos de simplicidade e praticidade, o modelo *tight-binding* que será descrito considera somente a contribuição dos orbitais p_z . Tal aproximação tem mostrado descrever bem as propriedades desse material para energias nas proximidades do nível de Fermi e tem sido utilizado com grande sucesso no estudo de suas propriedades eletrônicas[27, 29, 77, 78].

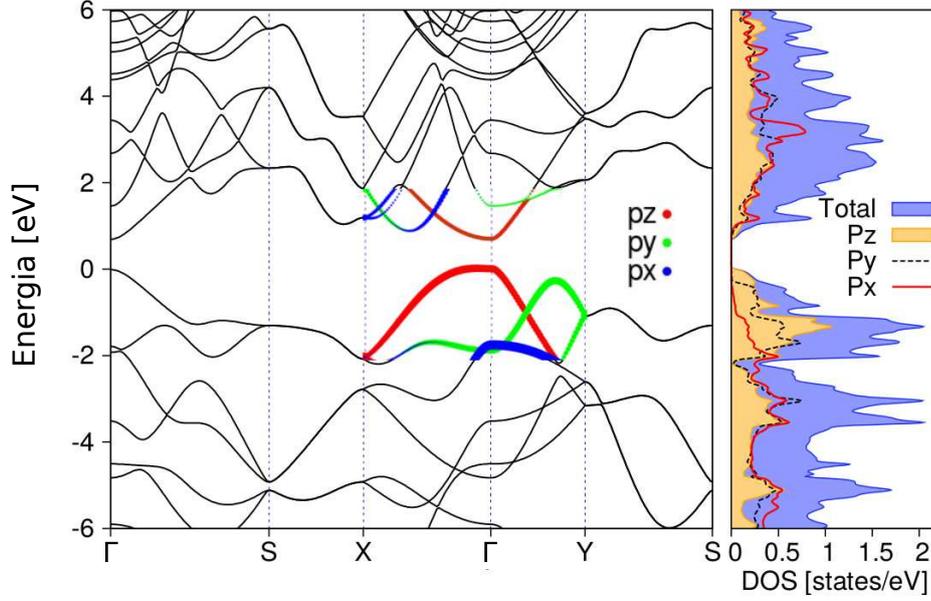


Figura 3.2: Decomposição orbital das bandas de energia mais próximas ao nível de Fermi para a monocamada de fosforeno. O painel direito mostra a densidade de estados correspondente.

O Hamiltoniano para descrição do comportamento de elétrons e buracos em uma monocamada de fosforeno no modelo *tight-binding* pode ser escrito como

$$H = \sum_{i \neq j} t_{ij} g_i^\dagger g_j + \sum_i \epsilon_i g_i^\dagger g_i, \quad (3.1)$$

onde ϵ_i é a energia em um dado sítio atômico i , t_{ij} são os parâmetros de hopping entre os sítios atômicos i e j e os operadores g_i (g_i^\dagger) destroem (criam) um elétron ou um buraco no sítio atômico i . A soma se estende sobre todos os sítios atômicos presentes na rede cristalina do fosforeno. Os cinco parâmetros de hopping mais importantes assim como os vetores conectando os sítios atômicos são ilustrados na Fig. 3.3. Os parâmetros de hopping foram obtidos através de modelos *ab-initio*[26] e assumem os seguintes valores: $t_1 = -1.220$ eV, $t_2 = 3.665$ eV, $t_3 = -0.205$ eV, $t_4 = -0.105$ eV e $t_5 = -0.055$ eV. É importante ressaltar que o modelo adotado admite dois *hoppings* de primeiros vizinhos (t_1 e t_2), um hopping de segundos vizinhos (t_4) e dois *hoppings* de terceiros vizinhos (t_3 e t_5), onde cada átomo de fósforo é ligado covalentemente à três vizinhos mais próximos, resultando em uma estrutura não plana cujo aspecto visual assemelha-se à rede cristalina do grafeno[32].

A relação de dispersão do fosforeno pode ser obtida através da transformada de Fourier dos operadores de criação e destruição

$$g_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} g_k, \quad g_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} g_k^\dagger, \quad (3.2)$$

onde $\mathbf{k} = (k_x, k_y, 0)$ e N o número de células unitárias. As relações (3.2) equivalem a uma mudança de base do espaço das posições para o espaço dos momenta, onde os operadores de criação e destruição obedecem as relações de anticomutação características de férmions: $\{g_n, g_m^\dagger\} = \delta_{nm}$ e $\{g_n, g_m\} = 0$. Adicionalmente, o estado eletrônico no espaço dos momenta é obtido através da criação de elétrons, de vetor de onda \mathbf{k} , partindo do estado de vácuo em um sítio da rede cristalina

$$|\Psi\rangle = \sum_k (\phi_A a_k^\dagger + \phi_B b_k^\dagger + \phi_C c_k^\dagger + \phi_D d_k^\dagger) |0\rangle, \quad (3.3)$$

onde o estado de vácuo, denotado por $|0\rangle$, satisfaz $a_k|0\rangle = b_k|0\rangle = c_k|0\rangle = d_k|0\rangle = 0$. Os operadores a_k , b_k , c_k e d_k operam nas subredes A , B , C e D (veja Fig. 3.3), respectivamente, e os coeficientes associados à cada operador, presentes na Eq. (3.3), estão relacionados com as amplitudes de probabilidade nas respectivas subredes. Aqui, adotaremos a seguinte convenção: g_k (g_k^\dagger) refere-se ao operador de destruição (criação) em um sítio atômico de uma subrede arbitrária, enquanto que a_k (a_k^\dagger), b_k (b_k^\dagger), c_k (c_k^\dagger) e d_k (d_k^\dagger) referem-se aos operadores de destruição (criação) somente em sítios atômicos das subredes associadas.

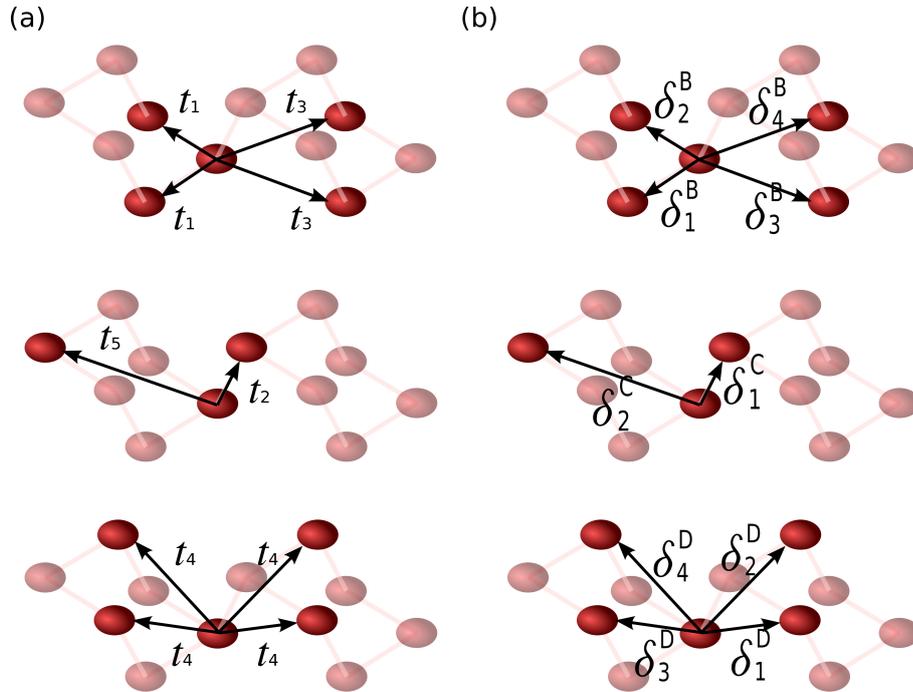


Figura 3.3: Esboço dos vetores conectando os átomos de fósforos de diferentes subredes em (a) e os respectivos *hoppings* associados em (b).

Admitindo que $\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_i + \delta_n^m$, onde δ_n^m é o n -ésimo vetor posição de um sítio atômico da subrede m localizada na posição \mathbf{r}_j em relação ao sítio atômico i , o Hamiltoniano do sistema no espaço dos momenta toma a forma

$$H = \frac{1}{N} \sum_{ij} \sum_{kk'} t_{ij} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_i} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \delta_n^m} g_{k'}^\dagger g_k + \frac{1}{N} \sum_i \sum_{kk'} \epsilon_i e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_i} g_{k'}^\dagger g_k, \quad (3.4)$$

que pode ser reescrito como $H = \sum_{i,j} H_{i \rightarrow j (i \neq j)} + H_{onsite}$ com $i, j = A, B, C, D$, onde a parte correspondente aos hopping tendo como origem átomos da subrede A é dada por

$$H_A = H_{A \rightarrow B} + H_{A \rightarrow C} + H_{A \rightarrow D}, \quad (3.5)$$

onde, por simplicidade, definimos os seguintes termos

$$H_{A \rightarrow B} = \frac{1}{N} \sum_i \sum_{kk'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_i} [t_1 (e^{-i\mathbf{k}' \cdot \delta_1^B} + e^{-i\mathbf{k}' \cdot \delta_2^B}) + t_3 (e^{-i\mathbf{k}' \cdot \delta_3^B} + e^{-i\mathbf{k}' \cdot \delta_4^B})] b_{k'}^\dagger a_k, \quad (3.6)$$

$$H_{A \rightarrow C} = \frac{1}{N} \sum_i \sum_{kk'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_i} [t_2 e^{-i\mathbf{k}' \cdot \delta_1^C} + t_5 e^{-i\mathbf{k}' \cdot \delta_2^C}] c_{k'}^\dagger a_k, \quad (3.7)$$

$$H_{A \rightarrow D} = \frac{1}{N} \sum_i \sum_{kk'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_i} t_4 (e^{-i\mathbf{k}' \cdot \delta_1^D} + e^{-i\mathbf{k}' \cdot \delta_2^D} + e^{-i\mathbf{k}' \cdot \delta_3^D} + e^{-i\mathbf{k}' \cdot \delta_4^D}) d_{k'}^\dagger a_k, \quad (3.8)$$

com seus análogos para os *hoppings* tendo como origem átomos das outras subredes. O termo

$$H_{onsite} = \frac{1}{N} \sum_i \sum_{kk'} \epsilon_i e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_i} g_{k'}^\dagger g_k, \quad (3.9)$$

é a parte do Hamiltoniano correspondente às energias em cada sítio atômico da rede cristalina. As equações podem ser simplificadas através da expressão $\delta_{k'k} = (1/N) \sum_j \exp[i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_j]$ e das componentes dos vetores δ_n^m no plano xy dadas na Tabela 3.1, uma vez que o produto escalar com o vetor $(k_x, k_y, 0)$ faz desnecessário o cálculo da componente z dos vetores posição para o cálculo em questão. Dessa forma, podemos escrever

$$\begin{aligned} H_{A \rightarrow B} &= \sum_k t_{AB}(k) b_k^\dagger a_k, \\ H_{A \rightarrow C} &= \sum_k t_{AC}(k) c_k^\dagger a_k, \\ H_{A \rightarrow D} &= \sum_k t_{AD}(k) d_k^\dagger a_k, \end{aligned} \quad (3.10)$$

sendo os fatores $t_{ij}(k)$, com $i, j = A, B, C, D$, dados por

$$t_{AB}(k) = 2 \cos[k_x a_1 \sin(\alpha_1/2)] \{t_1 \exp(ik_y a_1 \cos(\alpha_1/2)) + t_3 \exp(-ik_y [a_1 \cos(\alpha_1/2) + 2a_2 \cos \beta])\}, \quad (3.11)$$

$$t_{AC}(k) = t_2 \exp(-ik_y a_2 \cos \beta) + t_5 \exp(ik_y [2a_1 \cos(\alpha_1/2) + a_2 \cos \beta]), \quad (3.12)$$

$$t_{AD}(k) = 4t_4 \cos[k_x a_1 \sin(\alpha_1/2)] \cos\{k_y [a_1 \cos(\alpha_1/2) + a_2 \cos \beta]\}. \quad (3.13)$$

O termo correspondente às energias onsite torna-se

$$H_{onsite} = \epsilon_A \sum_k a_k^\dagger a_k + \epsilon_B \sum_k b_k^\dagger b_k + \epsilon_C \sum_k c_k^\dagger c_k + \epsilon_D \sum_k d_k^\dagger d_k. \quad (3.14)$$

Tabela 3.1: Componentes dos vetores de hopping projetadas no plano xy .

	$\hat{\mathbf{x}}$	$\hat{\mathbf{y}}$
δ_1^B	$a_1 \sin(\alpha_1/2)$	$-a_1 \cos(\alpha_1/2)$
δ_2^B	$-a_1 \sin(\alpha_1/2)$	$-a_1 \cos(\alpha_1/2)$
δ_3^B	$a_1 \sin(\alpha_1/2)$	$a_1 \cos(\alpha_1/2) + 2a_2 \cos \beta$
δ_4^B	$-a_1 \sin(\alpha_1/2)$	$a_1 \cos(\alpha_1/2) + 2a_2 \cos \beta$
δ_1^C	0	$a_2 \cos \beta$
δ_2^C	0	$-2a_1 \cos(\alpha_1/2) - a_2 \cos \beta$
δ_1^D	$a_1 \sin(\alpha_1/2)$	$a_1 \cos(\alpha_1/2) + a_2 \cos \beta$
δ_2^D	$-a_1 \sin(\alpha_1/2)$	$a_1 \cos(\alpha_1/2) + a_2 \cos \beta$
δ_3^D	$a_1 \sin(\alpha_1/2)$	$-a_1 \cos(\alpha_1/2) - a_2 \cos \beta$
δ_4^D	$-a_1 \sin(\alpha_1/2)$	$-a_1 \cos(\alpha_1/2) - a_2 \cos \beta$

Os outros termos do Hamiltoniano com origem nas outras subredes podem ser calculados de forma análoga, o que nos permite escrever o Hamiltoniano total como

$$\begin{aligned}
H = & \sum_k (\epsilon_A a_k^\dagger + t_{AB}(k) b_k^\dagger + t_{AC}(k) c_k^\dagger + t_{AD}(k) d_k^\dagger) a_k + \\
& \sum_k (t_{BA}(k) a_k^\dagger + \epsilon_B b_k^\dagger + t_{BC}(k) c_k^\dagger + t_{BD}(k) d_k^\dagger) b_k + \\
& \sum_k (t_{CA}(k) a_k^\dagger + t_{CB}(k) b_k^\dagger + \epsilon_C c_k^\dagger + t_{CD}(k) d_k^\dagger) c_k + \\
& \sum_k (t_{DA}(k) a_k^\dagger + t_{DB}(k) b_k^\dagger + t_{DC}(k) c_k^\dagger + \epsilon_D d_k^\dagger) d_k,
\end{aligned} \tag{3.15}$$

com $t_{ji}(k)$ para $i \neq j$ e $j = B, C, D$ calculados de forma análoga aos das equações (3.11)-(3.13). A equação de Schrödinger independente do tempo para um dado k é $H_k |\Psi_k\rangle = E(k) |\Psi_k\rangle$, que nos leva à

$$\begin{aligned}
\epsilon_A \phi_A + t_{BA}(k) \phi_B + t_{DA}(k) \phi_D + t_{CA}(k) \phi_C &= E_k \phi_A, \\
t_{AB}(k) \phi_A + \epsilon_B \phi_B + t_{DB}(k) \phi_D + t_{CB}(k) \phi_C &= E_k \phi_B, \\
t_{AD}(k) \phi_A + t_{BD}(k) \phi_B + \epsilon_D \phi_D + t_{CD}(k) \phi_C &= E_k \phi_D, \\
t_{AC}(k) \phi_A + t_{BC}(k) \phi_B + t_{DC}(k) \phi_D + \epsilon_C \phi_C &= E_k \phi_C,
\end{aligned} \tag{3.16}$$

que pode ser reescrita em forma matricial $H_k \psi_k = E_k \psi_k$, onde

$$H_k = \begin{pmatrix} \epsilon_A & t_{BA}(k) & t_{DA}(k) & t_{CA}(k) \\ t_{AB}(k) & \epsilon_B & t_{DB}(k) & t_{CB}(k) \\ t_{AD}(k) & t_{BD}(k) & \epsilon_D & t_{CD}(k) \\ t_{AC}(k) & t_{BC}(k) & t_{DC}(k) & \epsilon_C \end{pmatrix}, \text{ e } \psi_k = \begin{pmatrix} \phi_A \\ \phi_B \\ \phi_D \\ \phi_C \end{pmatrix}. \tag{3.17}$$

É interessante notar que as simetrias da rede cristalina do fosforeno fornecem os valores dos parâmetros $t_{ji}(k)$ (com $i \neq j$) em termos de t_{Aj} , com $j = B, C, D$. Na Fig. 3.4(b) a operação $y \rightarrow -y$ deixa a rede invariante, o que nos leva às seguintes relações

quando comparamos com Fig. 3.4(a): $t_{BD}(k_x, k_y, k_z) = t_{AC}(k_x, -k_y, k_z)$, $t_{BC}(k_x, k_y, k_z) = t_{AD}(k_x, -k_y, k_z)$. Da mesma forma, a operação $z \rightarrow -z$ (veja Fig. 3.4(c)) nos leva a $t_{DC}(k_x, k_y, k_z) = t_{AB}(k_x, k_y, -k_z)$. Uma vez que $t_{AC}(k_x, -k_y, k_z) = t_{AC}^*(k_x, k_y, k_z)$, $t_{AD}^*(k) = t_{AD}(k)$ e $k_z = 0$, obtemos as seguintes relações: $t_{BD}(k) = t_{AC}^*(k)$, $t_{BC}(k) = t_{AD}(k)$, $t_{DC}(k) = t_{AB}(k)$. Adicionalmente, a relação $t_{ij} = t_{ji}^*$ é sempre válida para $i, j = A, B, C$ e D .

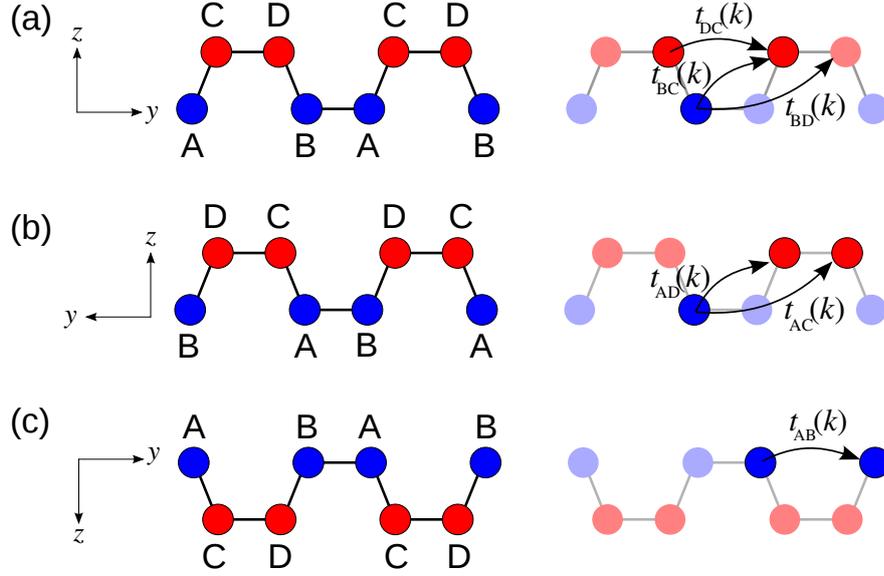


Figura 3.4: Simetrias das subredes do fosforeno. As estruturas em (b) e (c) são obtidas através das transformações $y \rightarrow -y$ e $z \rightarrow -z$ na estrutura em (a), respectivamente.

Dessa forma, o Hamiltoniano final para um dado k é dado por

$$H_k = \begin{pmatrix} \epsilon_A & t_{AB}^*(k) & t_{AD}(k) & t_{AC}^*(k) \\ t_{AB}(k) & \epsilon_B & t_{AC}(k) & t_{AD}(k) \\ t_{AD}(k) & t_{AC}^*(k) & \epsilon_D & t_{AB}^*(k) \\ t_{AC}(k) & t_{AD}(k) & t_{AB}(k) & \epsilon_C \end{pmatrix}, \quad (3.18)$$

com autoestado dado por $[\phi_A, \phi_B, \phi_D, \phi_C]^T$. Por vezes, é conveniente escrever o Hamiltoniano em uma base na qual faz-se claro a equivalência entre subredes específicas para uma dada configuração do sistema. Para mostrar o significado dessa afirmação de uma maneira mais clara, estudamos a ação da transformação unitária U sobre o sistema, onde

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.19)$$

Uma vez que U é real, pode ser verificado facilmente que a $U^\dagger U = U^T U = I$, onde U^T é a matrix transposta de U e I é a matrix identidade. O novo Hamiltoniano, $H'_k = U^\dagger H_k U$,

e o novo autoestado, $\psi'_k = U\psi_k$, são dados por

$$H'_k = \begin{pmatrix} \frac{\epsilon_A + \epsilon_D}{2} + t_{AD} & t_{AB}^* + t_{AC}^* & \frac{\epsilon_A - \epsilon_D}{2} & 0 \\ t_{AB} + t_{AC} & \frac{\epsilon_B + \epsilon_C}{2} + t_{AD} & 0 & \frac{\epsilon_B - \epsilon_C}{2} \\ \frac{\epsilon_A - \epsilon_D}{2} & 0 & \frac{\epsilon_A + \epsilon_D}{2} - t_{AD} & t_{AB}^* - t_{AC}^* \\ 0 & \frac{\epsilon_B - \epsilon_C}{2} & t_{AB} - t_{AC} & \frac{\epsilon_B + \epsilon_C}{2} - t_{AD} \end{pmatrix}, \text{ e } \psi'_k = \begin{pmatrix} \phi_A + \phi_D \\ \phi_B + \phi_C \\ \phi_A - \phi_D \\ \phi_B - \phi_C \end{pmatrix}, \quad (3.20)$$

respectivamente. Assumindo $\epsilon_i = V$, onde $i = A, B, C, D$, que é uma escolha natural para um sistema livre de potenciais externos, desde que apenas átomos de fósforo constituem a estrutura, o Hamiltoniano e o autoestado para um dado k podem ser reescritos como,

$$H'_k = \begin{pmatrix} H_k^+ & 0 \\ 0 & H_k^- \end{pmatrix}, \text{ e } \psi'_k = \begin{pmatrix} \Psi_k^+ \\ \Psi_k^- \end{pmatrix}, \quad (3.21)$$

onde

$$H_k^\pm = \begin{pmatrix} V \pm t_{AD} & t_{AB}^* \pm t_{AC}^* \\ t_{AB} \pm t_{AC} & V \pm t_{AD} \end{pmatrix}, \text{ e } \Psi_k^\pm = \begin{pmatrix} \phi_A \pm \phi_D \\ \phi_B \pm \phi_C \end{pmatrix}. \quad (3.22)$$

Dessa forma, o problema de quatro bandas pode ser reduzido a dois problemas de duas bandas. Tal redução só é possível devido as simetrias da rede cristalina do fosforeno consequentes do grupo C_{2h} (veja Ref. [77]). A Eq. (3.22) faz evidente a simetria entre as subredes A/B e, separadamente, C/D .

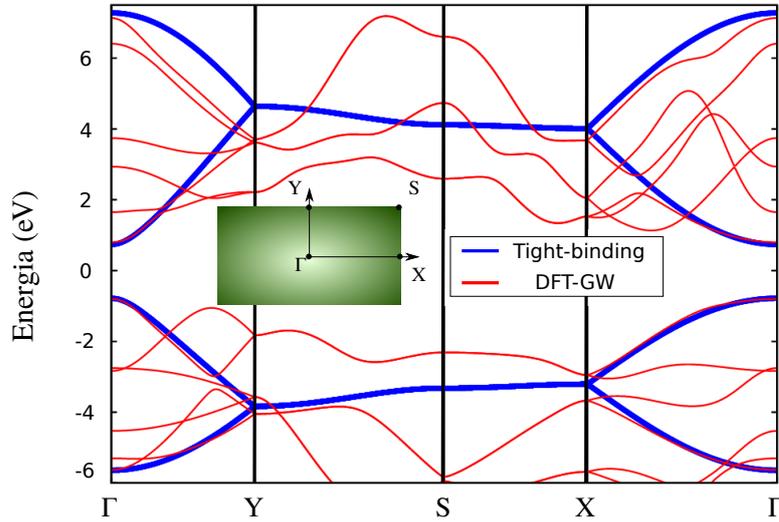


Figura 3.5: Relação de dispersão de uma monocamada de fósforo negro ao longo das direções de alta simetria da zona de Brillouin, representada pelo retângulo verde. As curvas azuis são os resultados do modelo *tight-binding* de cinco *hoppings* que exibe boa concordância com os resultados *ab-initio*, calculados através da aproximação GW, (curvas vermelhas) para energias próximas ao nível de Fermi. Figura adaptada da Ref. [26].

Diagonalizando o Hamiltoniano H_k^\pm obtemos as energias

$$\begin{aligned}
E_s^\pm(k) &= V \pm 4t_4 \cos(k_x d_1) \cos(k_y d_2) \\
&+ s \{ 4[t_1^2 + t_3^2 + 2t_1 t_3 \cos(2k_y d_2)] \cos^2(k_x d_1) \\
&\quad + [t_2^2 + t_5^2 + 2t_2 t_5 \cos(2k_y d_2)] \\
&\pm 4t_3 [t_2 \cos(k_y d_2) + t_5 \cos(3k_y d_2)] \cos(k_x d_1) \\
&\quad \pm 4t_1 [t_2 + t_5] \cos(k_x d_1) \cos(k_y d_2) \}^{1/2}, \tag{3.23}
\end{aligned}$$

onde $s = \mp$ referindo-se às bandas de valência e de condução, $d_1 = a_1 \sin(\alpha_1/2)$ e $d_2 = a_1 \cos(\alpha_1/2) + a_2 \cos(\beta)$. A relação de dispersão é apresentada na Fig. 3.5 (curvas azuis), onde as quatro bandas em torno do ponto Γ referem-se às bandas de condução e de valência dos Hamiltonianos H_k^\pm , sendo as duas bandas mais próximas de $E = 0$ eV correspondentes aos autovalores de H_k^+ e as mais distantes aos de H_k^- . As curvas vermelhas são os resultados *ab-initio* que foram obtidos através da aproximação *GW* [26]. Tal aproximação consiste no cálculo explícito da autoenergia de correlação $\Sigma = iGW$ através da função de Green, G , e do potencial blindado, W , através das funções de onda obtidas da aproximação GGA no contexto da DFT. É importante comentar que a aproximação GGA, que é rotineiramente utilizada no cálculo da estrutura de bandas de materiais, gera resultados cujas características espectrais são essencialmente as mesmas, com exceção do *gap* entre as bandas de condução e valência, que também aparece no ponto Γ porém com um valor muito menor que o observado experimentalmente. A aproximação *GW*, por outro lado, apresenta valores para os *gaps* de energias razoavelmente próximos aos experimentais. Adicionalmente, embora outras aproximações reportem *gaps* similares ao do método *GW*, tal como os cálculos baseados em funcionais híbridos no contexto do HSE06 (1.51 eV)[79], a aplicação da mesma aproximação ao caso do *bulk* leva a um *gap* muito maior que o esperado (0.82 eV)[9], enquanto que o ajustamento do funcional para uma melhor descrição para o *bulk* reduz o valor do *gap* da monocamada (1.16 eV).

Observa-se que os resultados *tight-binding* descrevem bem as bandas *GW* para energias em torno do ponto Γ e nas proximidades do nível de Fermi (Veja Fig. 3.5). Uma vez que o fosforeno é um semicondutor, o modelo *tight-binding* deve descrever bem a física desse material para baixas dopagens, ou seja, para pequenas densidade de carga (positiva ou negativa) adicionadas ao material. Adicionalmente, observa-se que o modelo descreve bem as diferentes curvaturas das bandas mais próximas à região do *gap* e, portanto, é uma ótima aproximação para a descrição das propriedades advindas da anisotropia do material. Matematicamente, a anisotropia na relação de dispersão mostra-se através da diferença entre os fatores que multiplicam k_x e k_y nos argumentos dos cossenos na Eq. (3.23), ou seja, de d_1 e d_2 . As consequências de tais características juntamente com as propriedades eletrônicas de nanoestruturas de fosforeno podem ser estudadas de uma maneira mais simples através do modelo do contínuo, que é uma aproximação válida para pequenos valores de k (em torno do ponto Γ). Tal aproximação, que possibilita o estudo de sistemas com um grande número de sítios atômicos analiticamente, será desenvolvida

nas próximas seções.

3.3 Aproximação do contínuo

Como discutido no Capítulo 2, o fosforeno é um material semiconductor. Dessa forma, o material não dopado (*undoped*) possui um nível de Fermi na região do *gap*, fazendo com que a banda de valência (condução) esteja completamente ocupada (desocupada) à temperatura nula, como esboçado na Fig. 3.6(a). Nessa configuração, espera-se que o sistema comporte-se como um isolante, uma vez que não existem mais estados disponíveis na banda de valência, devido ao bloqueio de Pauli, e ao *gap* de energias, que não permite a ocupação de estados na região correspondente. Entretanto, para semicondutores de *gap* pequeno quando comparado ao de um isolante real, tal como o h-BN que possui um *gap* de ≈ 5 eV, existe a possibilidade de que alguns elétrons ocupem a banda de condução para maiores temperaturas, com uma ocupação da banda de condução proporcional a $\exp(-E_g/2k_B T)$, onde E_g é o *gap* do material, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura[80]. Embora induza um excesso de portadores de carga na banda de condução, fazendo com que a condutividade do semiconductor cresça exponencialmente, o controle da dopagem com a temperatura não é atraente para fins de aplicações em dispositivos, uma vez que espera-se que os mesmos operem em temperatura ambiente, idealmente.

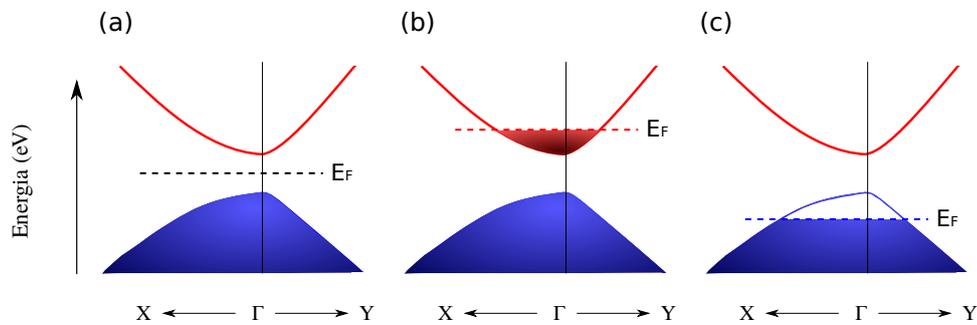


Figura 3.6: Dispersão de baixas energias do fosforeno (a) não dopado (*undoped*), (b) negativamente dopado (*n-doped*) e (c) positivamente dopado (*p-doped*). O contínuo de estados azuis representam os buraco, enquanto que os vermelhos representam elétrons.

As propriedades eletrônicas do fosforeno são sensíveis à aplicação de campos externos e à dopagem, o que faz com que o controle da dopagem do material seja de extrema importância para aplicações em eletrônica e em optoeletrônica. Um excesso de portadores de carga pode ser induzido eletricamente ou quimicamente através da introdução de uma impureza doadora (*donor*) ou um aceitadora (*acceptor*) durante a síntese[81]. Concentrações de carga da ordem de 10^{13} cm^{-2} são rotineiramente alcançadas em laboratório no caso do fosforeno[48]. Uma amostra dopada negativamente (*n-doped*) apresenta excesso de potadores de carga negativa, enquanto que uma amostra dopada positivamente (*p-doped*)

apresenta excesso de portadores de carga positiva (Fig. 3.6(b) e (c), respectivamente). Em ambos os casos, para as concentrações geralmente induzidas em laboratório, os elétrons ou os buracos em excesso possuem energias nas vizinhanças do *gap*, como esboçado nas Fig. 3.6(b) e (c), podendo apresentar comprimentos de onda apenas dentro de uma faixa limitada pelos valores de momenta correspondentes ao intervalo de energias. Uma vez que o fundo a banda de condução e o topo da banda de valência ocorrem no ponto Γ (centro da zona de Brillouin) os momenta correspondentes são pequenos, fazendo com que os comprimentos de onda associados sejam grandes. Dessa forma, a descrição da dinâmica de elétrons e buracos no limite de longos comprimentos de onda é de fundamental importância. Entretanto, espera-se que tal descrição seja válida somente para amostras suficientemente grandes, uma vez que essas são as que podem suportar excitações de longos comprimentos de onda. Devido ao grande número de sítios atômicos, a característica discreta da rede é visualmente perdida, fazendo com que cada átomo individual perca-se em um contínuo de átomos. Dessa forma, a aproximação de longos comprimentos de onda é também conhecida como modelo do contínuo.

No caso do fosforeno, tal aproximação pode ser obtida no contexto do modelo *tight-binding* através da expansão dos fatores de estrutura, Eqs. (3.11)-(3.13), para pequenos valores de k_x e k_y [29, 30, 32]. Assumindo contribuições somente até segunda ordem k , obtemos

$$t_{AB}(k) = \delta_{AB} + \eta_{AB}k_x^2 + \gamma_{AB}k_y^2 + i\chi_{AB}k_y, \quad (3.24a)$$

$$t_{AC}(k) = \delta_{AC} + \eta_{AC}k_x^2 + \gamma_{AC}k_y^2 + i\chi_{AC}k_y, \quad (3.24b)$$

$$t_{AD}(k) = \delta_{AD} + \eta_{AD}k_x^2 + \gamma_{AD}k_y^2, \quad (3.24c)$$

onde as constantes assumem os seguintes valores: $\delta_{AB} = -2.85$ eV, $\delta_{AC} = 3.61$ eV, $\delta_{AD} = -0.42$ eV, $\eta_{AB} = 3.91$ eV·Å², $\eta_{AC} = 0$ eV·Å², $\eta_{AD} = 0.58$ eV·Å², $\gamma_{AB} = 4.41$ eV·Å², $\gamma_{AC} = -0.53$ eV·Å², $\gamma_{AD} = 1.01$ eV·Å², $\chi_{AB} = 2.41$ eV·Å e $\chi_{AC} = 2.84$ eV·Å². Portanto, o Hamiltoniano de longos comprimentos de onda para a monocamada de fosforeno levando em conta somente a contribuição de baixas energias descrita por H_k^+ na Eq. (3.22), é dado por

$$H_k^+ = \begin{pmatrix} u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 & \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 + i\chi k_y \\ \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 - i\chi k_y & u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 \end{pmatrix}, \quad (3.25)$$

onde as relações entre essas constantes e os coeficientes das Eqs. (3.24a)-(3.24c) são dados por $u_0 = \delta_{AA} + \delta_{AD}$, $\eta_x = \eta_{AA} + \eta_{AD}$, $\eta_y = \gamma_{AA} + \gamma_{AD}$, $\delta = \delta_{AB} + \delta_{AC}$, $\gamma_x = \eta_{AB} + \eta_{AC}$, $\gamma_y = \gamma_{AB} + \gamma_{AC}$, e $\chi = \chi_{AB} + \chi_{AC}$. As bandas de energias obtidas através da diagonalização do Hamiltoniano 3.25 são

$$E_k^\pm = u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 \pm \sqrt{(\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2)^2 + (\chi k_y)^2}, \quad (3.26)$$

onde o sinal positivo (negativo) refere-se a banda de condução (valência). A Fig. 3.7 apresenta uma comparação entre as dispersões obtidas pelo modelo *tight-binding* e pelo modelo do contínuo, representadas pelas curvas sólidas e tracejadas, respectivamente. As

bandas de condução (CB) e valência (VB) são representadas pelas curvas vermelhas e azuis, e foram obtidas através das Eqs. (3.23) e (3.26) assumindo o sinal + e -, respectivamente. Observa-se que o modelo do contínuo é uma ótima aproximação para as bandas de baixa energia no intervalo de ≈ -2.0 - 1.5 eV além de proporcionar uma descrição analítica através da simplicidade do Hamiltoniano de duas bandas (3.25). A dispersão dada pela Eq. (3.26) mostra que, embora o fosforeno seja um material com uma estrutura de bandas anisotrópica, ela não corresponde exatamente ao espectro de um sistema anisotrópico simples com dispersão elíptica devido ao termo χ . Entretanto, como será discutido na seção seguinte, uma dispersão anisotrópica simples pode ser obtida através de uma aproximação adicional.

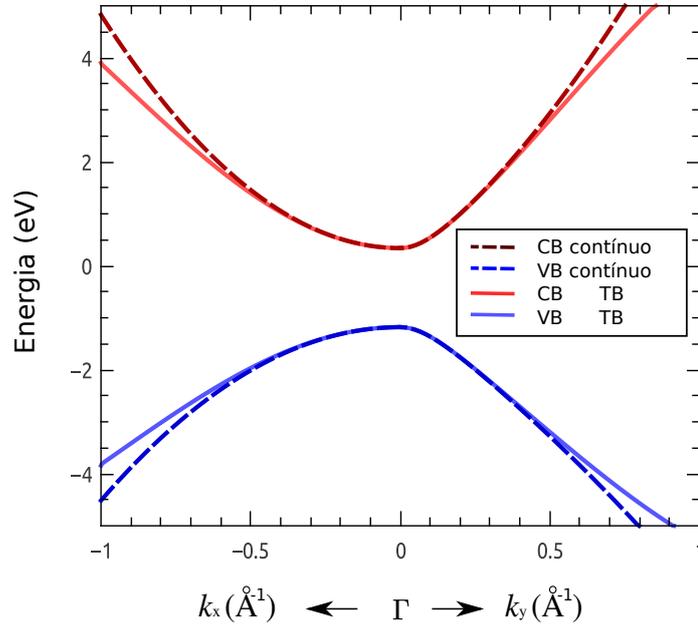


Figura 3.7: Comparação entre as bandas de energias obtidas do modelo *tight-binding* (curvas sólidas) e da aproximação de longos comprimentos de onda (curvas tracejadas). As bandas de condução (CB) e de valência (VB) são representadas por curvas vermelhas e azuis, respectivamente.

Por fim, os autoestados do sistema podem ser obtidos de um forma simples reescrevendo o Hamiltoniano (3.25) na seguinte forma

$$H_k^+ = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & \epsilon_2 e^{i\theta_k} \\ \epsilon_2 e^{-i\theta_k} & \epsilon_1 \end{pmatrix}, \quad (3.27)$$

onde $\epsilon_1 = u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2$, $\epsilon_2 = \sqrt{(\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2)^2 + (\chi k_y)^2}$ e $\theta_k = \arctan(\chi k_y / (\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2))$. Assim, a equação de Schrödinger, $H_k^+ \psi_k^+ = E_k^+ \psi_k^+$, leva ao seguinte par de equações

$$\begin{aligned} \epsilon_1 \phi_1 + \epsilon_2 e^{i\theta_k} \phi_2 &= E_k^+ \phi_1, \\ \epsilon_2 e^{-i\theta_k} \phi_1 + \epsilon_1 \phi_2 &= E_k^+ \phi_2, \end{aligned} \quad (3.28)$$

onde $\phi_1 = \phi_A + \phi_D$ e $\phi_2 = \phi_B + \phi_C$ são as componente do espinor $\psi_k^+ = (\phi_1 \ \phi_2)^T$ (veja a Eq. (3.22)). A equação acima tem a seguinte solução

$$\psi_k^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ se^{i\theta_k} \end{pmatrix}, \quad (3.29)$$

onde $s = \pm$, com sinais positivos (negativos) referindo-se aos elétrons (buracos). Essa expressão é formalmente similar ao autoestado do grafeno[1], porém com uma diferença fundamental: θ_k no caso do fosforeno não corresponde necessariamente ao ângulo polar associado com o vetor momento. De fato, os valores de θ_k são limitados dentro do intervalo $-\theta_c < \theta_k < \theta_c$, onde $\theta_c < \pi/2$ é o valor crítico dependente da energia correspondendo à $k_x = 0$. Da definição de θ_k observa-se que, com o aumento da energia, θ_c aproxima-se de seu valor máximo e então decresce até zero. Uma consequência de tal comportamento é o fato de que, embora o pseudospin possa ser definido para portadores de carga no fosforeno para um certo intervalo de energias, a fase de Berry é sempre nula[32].

3.4 Aproximação da massa efetiva

Podemos calcular as massas efetivas referentes às bandas descritas através da Eq. (3.26) utilizando a expressão $\hbar^2/m_i^j = \partial^2 E_k^j / \partial k_i^2$, onde $j = \pm$ referindo-se aos estados de elétrons e buracos, respectivamente, e $i = x, y$, referindo-se às direções ao longo do plano. Dessa forma, encontram-se as seguintes expressões

$$m_x^e = \frac{\hbar^2}{2(\eta_x + \gamma_x)}, \quad m_y^e = \frac{\hbar^2}{2(\eta_y + \gamma_y + \chi^2/(2\delta))}, \quad (3.30)$$

para elétrons, nas direções x e y , e

$$m_x^h = \frac{\hbar^2}{2(\eta_x - \gamma_x)}, \quad m_y^h = \frac{\hbar^2}{2(\eta_y - \gamma_y - \chi^2/(2\delta))}, \quad (3.31)$$

para buracos nas direções x e y . Portanto, as massas efetivas resultam em $m_x^e = 0.846m_0$, $m_y^e = 0.166m_0$, $m_x^h = 1.14m_0$ e $m_y^h = 0.182m_0$, onde m_0 é a massa do elétron. Por fim, utilizamos essas massa efetivas para escrever a dispersão de elétrons e buracos como

$$E_k^e = u_0 + \delta + \frac{\hbar^2}{2m_x^e} k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2m_y^e} k_y^2, \quad E_k^h = u_0 - \delta + \frac{\hbar^2}{2m_x^h} k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2m_y^h} k_y^2, \quad (3.32)$$

claramente apresentando uma dispersão elíptica simples. Embora seja menos abrangente que a aproximação de longos comprimentos de onda, resultados relevantes advindos da anisotropia do fosforeno podem ser obtidos aproximadamente através do modelo de massas efetivas[32, 82]. Como um exemplo prático, podemos fazer as seguintes transformações para elétrons: $k_x \rightarrow q_x \sqrt{m_x^e/m_d}$ e $k_y \rightarrow q_y \sqrt{m_y^e/m_d}$, onde $m_d = \sqrt{m_x^e m_y^e}$. Assim, a dispersão dos elétrons torna-se

$$E_k^e = u_0 + \delta + \frac{\hbar^2}{2m_d} (q_x^2 + q_y^2), \quad (3.33)$$

que é puramente isotrópica. Conseqüentemente, podemos tirar proveito das propriedades previamente calculadas para um gás de elétrons 2D.

Os níveis de Landau de uma monocamada de fósforo negro, por exemplo, torna-se:

$$E_n = u_0 + \delta + \hbar\omega_e \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (3.34)$$

onde $\omega_e = eB/m_d = eB/\sqrt{m_x^e m_y^e}$, com uma expressão similar para buracos. Figura 3.8(a) mostra uma comparação entre os níveis de Landau de uma monocamada de fósforo negro obtidos do modelo *tight-binding* (pontos) e da aproximação da massa efetiva (curvas tracejadas vermelhas). Tais resultados apresentam excelente concordância para os seis primeiros níveis $n = 1, \dots, 6$ [32].

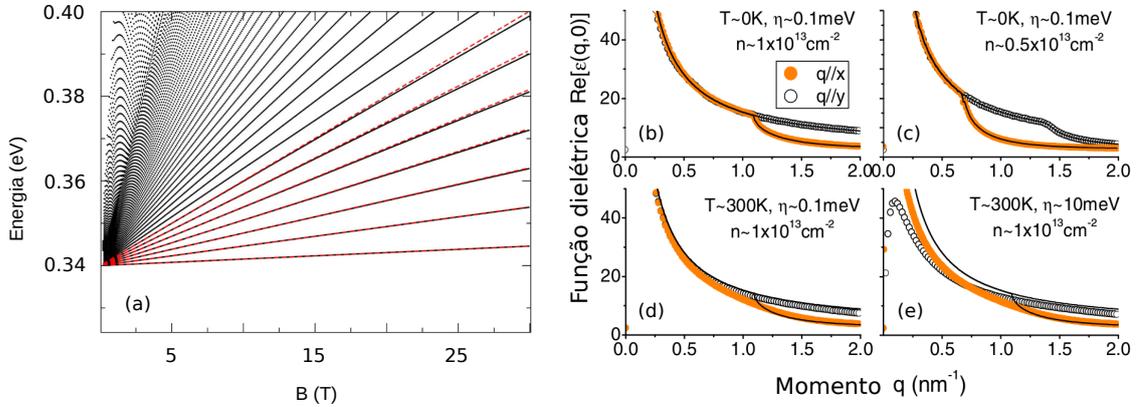


Figura 3.8: (a) Comparação entre os níveis de Landau do fosforeno calculado através do modelo *tight-binding* (pontos) e da aproximação de massa efetiva (curvas vermelhas tracejadas). Comparações entre as funções dielétricas estáticas do fosforeno obtidas numericamente (símbolos) e através da aproximação da massa efetiva são apresentadas nos painéis (b) - (e) para diferentes temperaturas e concentração de portadores de carga. Figuras adaptadas das Ref. [32, 82].

De forma a destacar ainda mais o potencial dessa aproximação, apresentamos resultados de cálculos mais sofisticados, tais como os do efeito de blindagem devido à interação entre os elétrons no contexto da RPA (*Random Phase Approximation*)[83]. A função dielétrica do gás de elétrons é dada por

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + v_c(q)\Pi(\mathbf{q}, \omega), \quad (3.35)$$

onde $v_c(q) = 2\pi e^2/q$ é a interação Coulombiana em duas dimensões e $\Pi(\mathbf{q}, \omega)$ é a polarizabilidade 2D. Para um gás de elétrons em duas dimensões na RPA, utilizando as transformações $q_x \rightarrow \bar{q}_x \sqrt{m_x^e/m_d}$ e $q_y \rightarrow \bar{q}_y \sqrt{m_y^e/m_d}$, como comentado anteriormente, obtemos a seguinte expressão no caso estático ($\omega = 0$)

$$\Pi(\mathbf{q}) = \frac{\sqrt{m_x^e m_y^e}}{\pi \hbar^2} \left(1 - \Theta(\hbar^2 q_x^2/m_x^e + \hbar^2 q_y^2/m_y^e - 8E_F) \sqrt{1 - \frac{8E_F/\hbar^2}{q_x^2/m_x^e + q_y^2/m_y^e}} \right), \quad (3.36)$$

onde Θ é a função de Heaviside. A Fig. 3.8 compara a função dielétrica estática, $\epsilon(\mathbf{q}, 0)$, obtida numericamente (símbolos) com a da aproximação da massa efetiva, Eqs. (3.35)-(3.36), que é representada pelas curvas sólidas. O parâmetro η modela o amortecimento (*damping*) da polarizabilidade calculada numericamente. Observa-se das Figs. 3.8 (b)-3.8(e), que o resultado analítico descreve bem as características da função dielétrica estática para diferentes temperaturas, em particular para $T = 0$ K, e concentrações de portadores de cargas[82].

4.1 Introdução

Seguindo o exemplo das nanofitas de grafeno[84, 85, 86], espera-se que o espectro eletrônico e as propriedades de transporte de nanofitas de fosforeno de pequena espessura possam ser significativamente distintas do caso de uma amostra infinita. Estudos recentes das nanofitas de fosforeno têm se baseado no modelo *tight-binding*[77, 78, 87] e nas simulações de primeiros princípios[24, 25, 88] que, apesar de serem razoavelmente precisas para estruturas pequenas, podem tornar-se computacionalmente caras para estruturas maiores. Adicionalmente, modelos puramente computacionais podem não ser apropriados para a interpretação da física fundamental por trás dos resultados, o que é de grande relevância para o desenvolvimento teórico do campo. Portanto, neste capítulo investigamos a dispersão eletrônica de nanofitas de fosforeno no contexto do modelo do contínuo baseado no Hamiltoniano para longos comprimentos de onda apresentado no capítulo anterior. Obtemos as condições de contorno que descrevem o comportamento da função envelope do sistema e consideramos o efeito das diferentes bordas (i.e. *zz* e *ac*) no espectro. As bandas de energias obtidas analiticamente são comparadas com aquelas obtidas através do modelo *tight-binding* de cinco parâmetros de hopping.

4.2 Modelo Teórico

Nesta seção, apresentamos as ferramentas teóricas utilizadas para a obtenção das bandas de energia das nanofitas discutidas nas seções seguintes. Baseado no Hamiltoniano de duas bandas descrito no capítulo anterior, o Hamiltoniano do contínuo para a descrição dos portadores de carga de baixa energia em uma monocamada de fosforeno em torno do ponto Γ é dado pela seguinte expressão no espaço dos momenta:

$$\mathcal{H}' = \begin{pmatrix} u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 & \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 + i\chi k_y \\ \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 - i\chi k_y & u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 \end{pmatrix}, \quad (4.1)$$

que atua no espinor de duas componentes $\Psi' = [\phi_1 \ \phi_2]^T$, onde $\phi_1 = \phi_A + \phi_D$ e $\phi_2 = \phi_B + \phi_C$, e as funções $\phi_{A,B,C,D}$ são as amplitudes de probabilidade de se encontrar elétrons nos sítios atômicos A , B , C and D , respectivamente, que são relacionados com os quatro átomos de fósforo contidos na célula unitária da monocamada de fósforo negro (FN) [26]. A transformação unitária

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \quad (4.2)$$

transforma o Hamiltoniano (4.1) em uma forma mais simples dada por

$$U^\dagger \mathcal{H}' U = \mathcal{H} = \begin{pmatrix} \alpha + \beta k_x^2 + \gamma k_y^2 & i\chi k_y \\ -i\chi k_y & \bar{\alpha} + \bar{\beta} k_x^2 + \bar{\gamma} k_y^2 \end{pmatrix}, \quad (4.3)$$

com autoestados

$$U\Psi' = \Psi = \begin{pmatrix} \phi_+ \\ \phi_- \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \phi_A + \phi_D + \phi_C + \phi_B \\ \phi_A + \phi_D - \phi_C - \phi_B \end{pmatrix}, \quad (4.4)$$

onde as coordenadas x e y correspondem às direções zz e ac , respectivamente, como ilustrado na Fig. 4.1(a). É importante notar que essa é uma aproximação de longos comprimentos de onda derivada do modelo *tight-binding* que concorda com cálculos *ab-initio* (veja Ref. [26]) que difere do modelo obtido por outros autores que utilizaram o método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ [27, 28]. O modelo *tight-binding* apresenta de forma explícita a dependência das componentes dos autoestados com as amplitudes das subredes, o nos permite escrever os autoestados para o Hamiltoniano de duas bandas, Eq. (4.3), na forma da Eq. (4.4), como apresentado em Ref. [32]. Aqui α ($\bar{\alpha}$) = $u_0 + \delta$ ($u_0 - \delta$), β ($\bar{\beta}$) = $\eta_x + \gamma_x$ ($\eta_x - \gamma_x$), γ ($\bar{\gamma}$) = $\eta_y + \gamma_y$ ($\eta_y - \gamma_y$), com $u_0 = -0.42$ eV, $\eta_x = 0.58$ eV·Å², $\eta_y = 1.01$ eV·Å², $\delta = 0.76$ eV, $\chi = 5.25$ eV·Å, $\gamma_x = 3.93$ eV·Å² and $\gamma_y = 3.79$ eV·Å². Esses parâmetros são os mesmo utilizados na Ref. [32] e eles incluem a contribuição dos cinco parâmetros de *hopping* do modelo *tight-binding* de quatro bandas e da geometria de sua rede cristalina. Nesse sentido, tais parâmetros incorporam a ligação direta entre os modelos *tight-binding* e o do contínuo. Note que $E_c = \alpha = 0.34$ eV ($E_v = \bar{\alpha} = -1.18$ eV) é o mínimo(máximo) da banda de condução (valência) o que resulta em um *gap* de energia de $E_g = 1.52$ eV. Tal *gap* é consistente com medidas experimentais[9], e simulações de primeiros princípios[24, 26, 44].

Observe que o Hamiltoniano descrito pela Eq. (4.1) e, conseqüentemente, a descrição teórica considerada neste capítulo, são obtidas considerando-se as simetrias da rede cristalina do fósforo negro (grupo D_{2h})[77] que nos permite reduzir o modelo de quatro bandas para um modelo de duas.

A equação de autovalor $H\Psi = E\Psi$ nos leva a duas equações diferenciais de segunda order acopladas, dadas por

$$(\alpha - \beta \partial_x^2 - \gamma \partial_y^2) \phi_+ + \chi \partial_y \phi_- = E \phi_+, \quad (4.5a)$$

$$(\bar{\alpha} - \bar{\beta} \partial_x^2 - \bar{\gamma} \partial_y^2) \phi_- - \chi \partial_y \phi_+ = E \phi_-. \quad (4.5b)$$

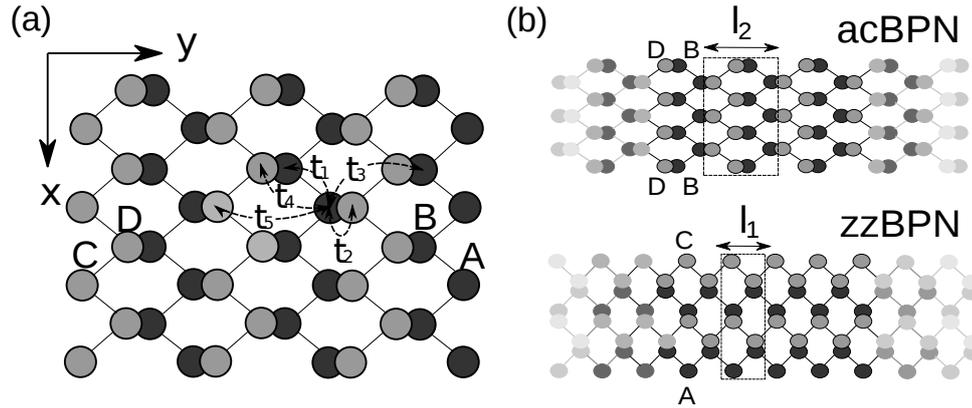


Figura 4.1: (a) monocamada de fosforeno, enfatizando a orientação do sistema e os quatro átomos da base. As subredes A e B (C e D) estão parte inferior (superior) da monocamada, sendo essas representadas por átomos pretos (cinzas), respectivamente. $t_{1,2,3,4,5}$ são os cinco parâmetro de *hopping* do modelo *tight-binding*. (b) Nanofitas de fosforeno com bordas ac (cima) e zz (baixo). Os parâmetro de rede das nanofitas zz e ac são $l_1 = 3.31 \text{ \AA}$ e $l_2 = 4.19 \text{ \AA}$, respectivamente.

Nas seções seguintes, encontraremos as soluções das equações diferenciais acima e estudaremos duas configurações diferentes, cada uma correspondendo a um tipo de borda específica: ac (Sec. 4.3) e zz (Sec. 4.4).

De forma a checar a validade dos resultados obtidos via modelo do contínuo, calculamos o espectro de energias do modelo *tight-binding* computacionalmente através de um pacote desenvolvido na linguagem de programação python para cálculos de propriedades eletrônicas e de transporte em modelo *tight-binding* chamado Kwant[89].

4.3 Nanofitas *Armchair*

A geometria de uma nanofita de fosforeno com bordas ac (acBPN, do inglês *armchair black phosphorus nanoribbon*) é ilustrada na parte superior da Fig. 4.1(b), onde $l_2 = 4.19 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede da célula unitária escolhida ao longo do eixo y , onde a rede é limitada ao longo da direção x caracterizando uma espessura W . Os átomos de Fósforo em uma acBPN são arranjados de forma que os tipos de subredes nas terminações são: (i) A e C em uma das borda e B e D na outra, ou (ii) A e C (B e D) presentes em ambas as bordas. Em ambos os casos, levando em consideração as simetrias entre as subredes A/D e B/C consequentes do grupo de invariância D_{2h} da rede cristalina do Fósforo negro, um par de átomos de subredes não equivalentes estão sempre faltando em ambas as bordas. De forma a descrever uma nanofita ac, assumimos que o sistema tem invariância translacional somente ao longo da direção y (veja Fig. 4.1(a)). Dessa forma,

pode-se escrever $\phi \rightarrow \phi e^{ik_y y}$, e as Eqs. (4.5a) e (4.5b) transformam-se em

$$(\alpha - \beta \partial_x^2 + \gamma k_y^2) \phi_+ + i \chi k_y \phi_- = E \phi_+, \quad (4.6a)$$

$$(\bar{\alpha} - \bar{\beta} \partial_x^2 + \bar{\gamma} k_y^2) \phi_- - i \chi k_y \phi_+ = E \phi_-. \quad (4.6b)$$

Desacoplando o sistema de equações diferenciais, nós chegamos à uma equação diferencial de quarta ordem para a componente ϕ_+

$$(a \partial_x^4 + b \partial_x^2 + c) \phi_+ = 0, \quad (4.7)$$

e ϕ_- pode ser obtida da relação

$$\phi_- = -\frac{i}{\chi k_y} (\beta \partial_x^2 + \epsilon) \phi_+, \quad (4.8)$$

com $a = \bar{\beta} \beta$, $b = \epsilon \bar{\beta} + \bar{\epsilon} \beta$, $c = \epsilon \bar{\epsilon} - \chi^2 k_y^2$, $\epsilon = E - \alpha - \gamma k_y^2$, e $\bar{\epsilon} = E - \bar{\alpha} - \bar{\gamma} k_y^2$. A solução geral da Eq. (4.7) tem a seguinte forma

$$\phi_+ = \delta_1 e^{zx} + \delta_2 e^{-zx} + \bar{\delta}_1 e^{\bar{z}x} + \bar{\delta}_2 e^{-\bar{z}x}, \quad (4.9)$$

onde os coeficientes das exponenciais são

$$z = \sqrt{\sqrt{\left(\frac{b}{2a}\right)^2 - \frac{c}{a}} - \left(\frac{b}{2a}\right)}, \quad (4.10a)$$

$$\bar{z} = \sqrt{-\sqrt{\left(\frac{b}{2a}\right)^2 - \frac{c}{a}} - \left(\frac{b}{2a}\right)}. \quad (4.10b)$$

A equação (4.9) possui quatro constantes (δ 's) a serem determinadas pelas condições de contorno. Substituindo a Eq. (4.9) na relação entre a primeira e a segunda componente da função de onda (Eq. (4.8)), encontramos

$$\phi_- = \Delta_1 e^{zx} + \Delta_2 e^{-zx} + \bar{\Delta}_1 e^{\bar{z}x} + \bar{\Delta}_2 e^{-\bar{z}x}, \quad (4.11)$$

com

$$\Delta_j = \zeta \delta_j, \quad \text{and} \quad \bar{\Delta}_j = \bar{\zeta} \bar{\delta}_j, \quad (4.12)$$

para $j = 1, 2$, sendo $\zeta = -(i/\chi k_y)(\epsilon + \beta z^2)$ e $\bar{\zeta} = -(i/\chi k_y)(\bar{\epsilon} + \beta \bar{z}^2)$. Vamos admitir que a nanofita é limitada à região $0 \leq x \leq W$. Dessa forma, podemos escrever as seguintes relações nos contornos do sistema

$$\begin{aligned} \phi_+(0) &= \delta_1 + \delta_2 + \bar{\delta}_1 + \bar{\delta}_2, \\ \phi_+(W) &= \delta_1 e^{zW} + \delta_2 e^{-zW} + \bar{\delta}_1 e^{\bar{z}W} + \bar{\delta}_2 e^{-\bar{z}W}, \\ \phi_-(0) &= \zeta(\delta_1 + \delta_2) + \bar{\zeta}(\bar{\delta}_1 + \bar{\delta}_2), \\ \phi_-(W) &= \zeta(\delta_1 e^{zW} + \delta_2 e^{-zW}) + \bar{\zeta}(\bar{\delta}_1 e^{\bar{z}W} + \bar{\delta}_2 e^{-\bar{z}W}). \end{aligned} \quad (4.13)$$

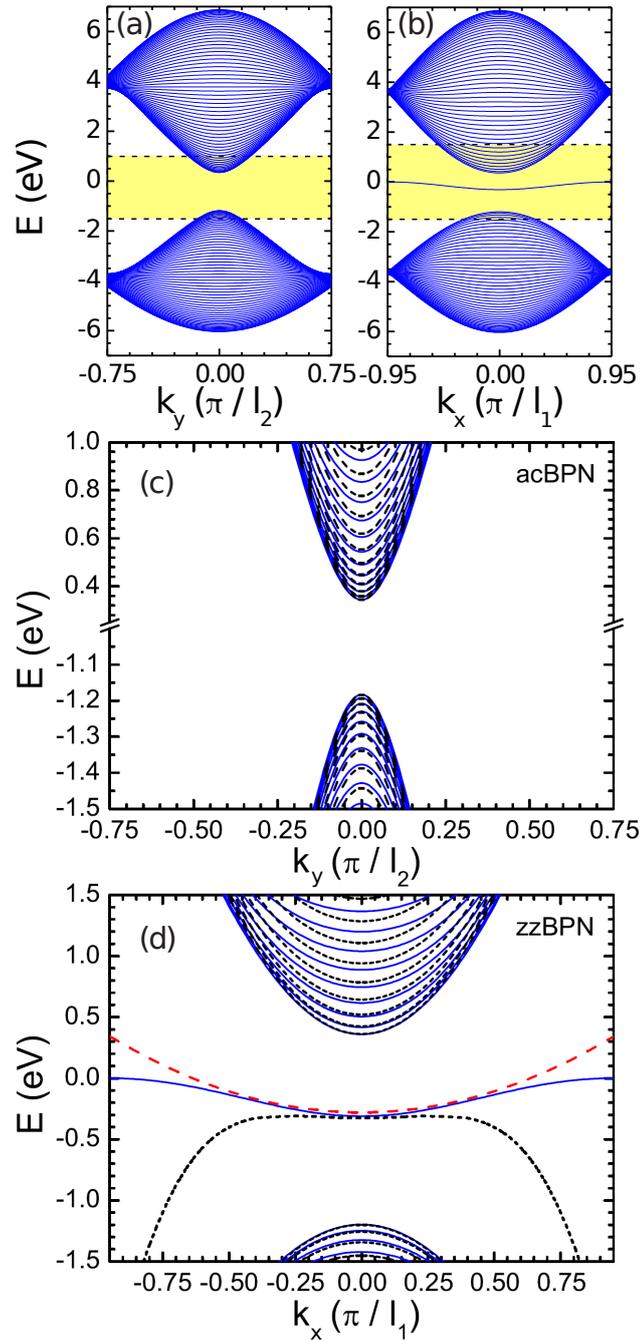


Figura 4.2: Estrutura de bandas de nanofitas de fosforeno com bordas (a, c) ac e (b, d) zz com $W = 101 \text{ \AA}$. As bandas de energia em (a) e (b) foram obtidas através do modelo *tight-binding*. Uma comparação entre as bandas de energia obtidas utilizando o modelo *tight-binding* (curvas sólidas azuis) e a aproximação do contínuo (curvas tracejadas pretas) é apresentada em (c) e (d) para nanofitas ac e zz, respectivamente, para valores de energia dentro da região amarela em (a) e (b) em torno de $E = 0 \text{ eV}$. A curva vermelha tracejada no espectro da nanofita zz representa a aproximação de segunda ordem para o estado de borda obtido na Ref. [77].

Eliminando δ_1 e δ_2 das equações acima (4.13), resulta em

$$\begin{aligned} (\bar{\delta}_1 + \bar{\delta}_2)(\bar{\zeta} - \zeta) &= (1 - \zeta)\mathcal{A}(0) - (1 + \zeta)\mathcal{B}(0), \\ (\bar{\delta}_1 e^{\bar{z}W} + \bar{\delta}_2 e^{-\bar{z}W})(\bar{\zeta} - \zeta) &= (1 - \zeta)\mathcal{A}(W) - (1 + \zeta)\mathcal{B}(W), \end{aligned} \quad (4.14)$$

onde definimos $\mathcal{A}(x) = \sum_{i=A,D} \phi_i(x)$ e $\mathcal{B}(x) = \sum_{i=B,C} \phi_i(x)$, fazendo uso da simetria entre subredes A/D and B/C . Desde que, para bordas ac, sempre observamos a ausência de um par de átomos de subredes inequivalentes em ambas as bordas, podemos impor condições de contorno com a seguinte forma

$$\mathcal{A}(x=0) = \mathcal{A}(x=W) = \mathcal{B}(x=0) = \mathcal{B}(x=W) = 0. \quad (4.15)$$

Condições de contorno similares foram definidas para nanofitas de grafeno por L. Brey *et al.*[84]. De acordo com os autores, as condições de contorno apropriadas para nanofitas de grafeno com bordas ac são tais que as funções de onda anulam-se em ambas as subredes em ambas as bordas, ou seja a amplitude de probabilidade nos dímeros $A - B$ presentes nas bordas do grafeno é tomada como sendo nula, desde que o grafeno é descrito pela superposição de duas subredes triangulares rotuladas por A e B . No caso de uma acBPN, não somente as amplitudes nos átomos nas bordas anulam-se mas também nos correspondentes parceiros simétricos. Aplicando as condições de contorno na Eq. (4.14), obtemos o seguinte par de equações algébricas

$$\begin{cases} (\bar{\delta}_1 + \bar{\delta}_2)(\zeta - \bar{\zeta}) = 0, \\ (\bar{\delta}_1 e^{\bar{z}W} + \bar{\delta}_2 e^{-\bar{z}W})(\zeta - \bar{\zeta}) = 0. \end{cases} \quad (4.16)$$

Neste ponto, temos que analisar duas situações diferentes: $\bar{\zeta} \neq \zeta$ e $\bar{\zeta} = \zeta$, o que equivale a considerar $z \neq \bar{z}$ e $z = \bar{z}$, respectivamente. Assumindo $z = \bar{z}$ na Eq. (4.13), encontramos $(\delta_1 + \bar{\delta}_1) \sinh(zW) = 0$. Através da plotagem da função $\sinh(zW)$, é possível notar que não existem pontos dentro da zona de Brillouin para o qual a mesma anule-se e, portanto, encontramos que $\delta_1 + \bar{\delta}_1 = 0$. Consequentemente, para esse caso especial, encontramos soluções triviais $\phi_{\pm} = 0$, o que resulta na ausência de qualquer informação adicional à descrição baseada no modelo do contínuo e, portanto, são inúteis para os nossos propósitos. Dessa forma, devemos impor a condição $\bar{\zeta} \neq \zeta$ de forma a encontrar soluções não-triviais. Aplicando essa condição à Eq. (4.16), chegamos imediatamente a $\exp(2\bar{z}W) = 1$ e consequentemente à $2\bar{z}W = 2in\pi$. Se \bar{z} é imaginário puro, podemos tomar $\bar{z} = ik_n$, com $k_n = n\pi/W$ e $n = 1, 2, 3, \dots$, resultando na seguinte relação de dispersão para elétrons e buracos

$$E_n = u_0 + \eta_x k_n^2 + \eta_y k_y^2 \pm \sqrt{(\delta + \gamma_y k_y^2 + \gamma_x k_n^2)^2 + \chi^2 k_y^2}, \quad (4.17)$$

onde o sinal positivo (negativo) refere-se à banda de condução (valência). A relação acima corresponde às soluções de *Bulk* da Ref. [32] para $k_n \leftrightarrow k_x$ no limite $W \rightarrow \infty$. A figura 4.2(a) mostra a estrutura de bandas para uma nanofita ac com espessura $W = 10$, 1 nm, medida com relação ao centro da primeira zona de Brillouin e obtida através do

modelo *tight-binding*. O espectro destacado na região amarela da Fig. 4.2(a) é ampliada na Fig. 4.2(c) de forma a comparar os resultados do modelo *tight-binding* (curvas sólidas) e da aproximação de longos comprimentos de onda (curvas tracejadas). A excelente concordância entre os resultados demonstram que as condições de contorno baseadas em simetrias são capazes de descrever as principais características dos estados eletrônicos de baixa energia de uma acBPN com grande precisão. Observe da Fig. 4.2(a) que para altas energias, a curvatura dos níveis de energia tornam-se negativas. Tal comportamento não é capturado pelo nosso modelo teórico, uma vez que mudanças de curvatura não podem ser descritas através de um modelo de segunda ordem, e pode não está associado com as condições de contorno específicas que apresentamos aqui. Desde que o nosso modelo é derivado da aproximação do contínuo reportada na Ref. [32], ambas aproximações têm o mesmo limite de validade de aproximadamente -2.0 eV to 1.5 eV, quando comparado com os resultados *tight-binding*. Uma incompatibilidade semelhante é observada no caso das nanofitas de grafeno, tal que as soluções analíticas baseadas nas condições de contorno descrita por Brey[84] não fitam bem o modelo *tight-binding* para altas energias[85, 86].

Através da análise do conjunto de equações (4.13), observa-se que reescrevendo-as em termos de δ_i e z , e $i = 1, 2$, as mesmas levam à $\exp(2zW) = 1$, resultando em um z imaginário puro, como obtido no primeiro caso. Entretanto, a parte real de z nunca anula-se, resultando consequentemente em $\exp(2zW) \neq 1$. Assim, devemos assumir $\delta_1 = \delta_2 = 0$ de forma à eliminar essa escolha e obter soluções matematicamente consistentes. O que nunca é o caso do coeficiente \bar{z} , desde que sua parte real é sempre nula para valores de E e k_y dentro da região do *Bulk*.

As funções de onda para uma acBPN correspondentes aos estados de *bulk*, são combinações lineares de todos os possíveis modos

$$\psi = \sum_n A_n \left(\frac{1}{\bar{\zeta}_n} \right) e^{ik_y y} \sin \left(\frac{n\pi}{W} x \right), \quad (4.18)$$

com $\bar{\zeta}_n = -(i/\chi k_y)(\epsilon_n - \beta k_n^2)$ onde A_n são os coeficiente de normalização. O índice n indica o número de modos da função de onda confinada. Na Fig. 4.3(a), plotamos a função de onda correspondente ao primeiro modo de energia $n = 1$ para vetores de onda próximos à $k_y = 0$, ou seja, o estado eletrônico correspondente ao mínimo da banda de condução. Uma comparação entre as amplitudes de probabilidade obtidas do modelo *tight-binding* (painel superior) e da aproximação do contínuo (painel inferior) é apresentada. A densidade de probabilidade é proporcional aos raios dos discos azuis nos resultados do modelo *tight-binding* e os átomos de mesma cor representam sítios atômicos de subredes equivalentes, sendo os sítios *B/C* (*A/D*) representados pelos átomos vermelhos (azuis). Para propósitos de visualização, consideramos uma acBPN com espessura arbitrária no modelo *tight-binding* ao invés do valor de W considerado no modelo do contínuo, de tal forma que um menor número de sítios atômicos é observado ao longo da direção transversal. De ambos os resultados, podemos notar que a função de onda é localizada na região central da nanofita, ou seja, esse estado está confinado na região de *bulk* da

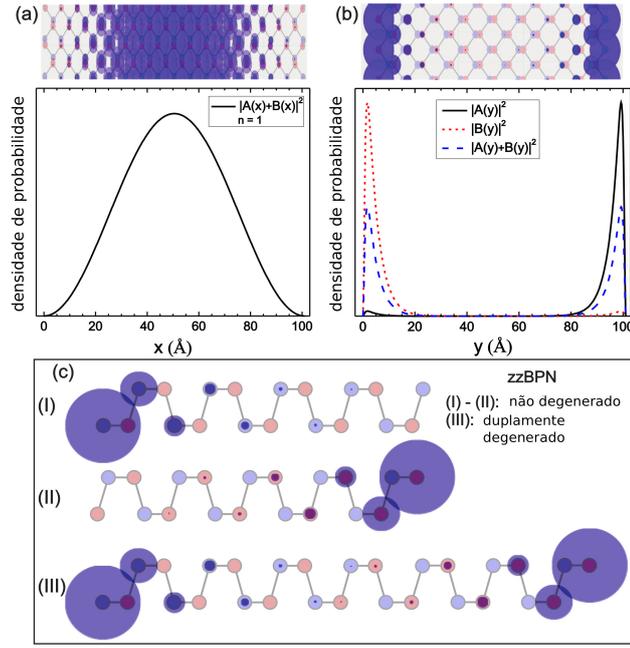


Figura 4.3: Densidade de probabilidade para (a) acBPN e (b) zzBPN, com energias $E \approx 0.39$ eV e $E \approx -0.3$ eV, respectivamente, obtidas do modelo *tight-binding* (cima) e da aproximação do contínuo (baixo). Tais energias correspondem ao mínimo do estado de bordas para o caso zz, e o mínimo da banda de condução para o caso ac considerando $k_y = 0$. Os discos azuis nos resultados do modelo *tight-binding* denotam a densidade de probabilidade em cada átomo. Subredes A e D (B e C) são representadas por átomos vermelhos (azuis). (c) Vista esquemática da seção transversão ao longo das localizações no espaço real das amplitudes de probabilidade para três combinações de terminações zz (I) - (III). Paineis (I) e (II) mostram a densidade de probabilidade dos dois estados de borda não degenerados sendo o elétron localizado em uma borda, onde o painel (III) representa uma situação degenerada.

nanofita. Um comportamento análogo é observado na nanofita de grafeno com bordas ac como reportado na literatura[84, 85, 86]. Portanto, podemos verificar que as condições de contorno para nanofitas de fosforeno com bordas ac descrevem apropriadamente a estrutura de bandas no regime de baixas energias com uma excelente concordância com os resultados *tight-binding*. Adicionalmente, pode-se verificar facilmente que a densidade de probabilidade nos sítios atômicos das bordas nos resultados do modelo *tight-binding* estão em concordância com as condições de contorno dadas pela Eq. (4.15)

4.4 Nanofitas Zigzag

A geometria de nanofitas de fosforeno com bordas zz (zzBPN, do inglês *zigzag black phosphorus nanoribbon*) é ilustrada na parte inferior da Fig. 4.1(b), onde $l_1 = 3.31$ Å é o parâmetro de rede da nanofita. Nesse caso as bordas são paralelas ao eixo x enquanto

a espessura finita igual a W produz um confinamento dos estados eletrônicos ao longo da direção y . Similar ao caso das nanofitas de grafeno[84], as zzBPN possuem apenas um átomo de fósforo por célula unitária em cada borda. Tais átomos são arranjos de forma que duas configurações de bordas são possíveis, dependendo da espessura da nanofita: ambas as bordas são compostas de átomos de subredes não equivalentes, ou cada borda é formada por átomos de subredes não equivalentes. A primeira configuração não será considerada em nossos cálculos, desde que iria gerar zzBPN com uma borda zz imperfeita (conhecidas como *cliff* [25] ou *beard*[77]) que é sujeita a reconstrução. Trabalho teóricos[90] e experimentais[91] demonstraram características interessante consequentes da relaxação e passivação das bordas de nanofitas de grafeno, que proporcionam maneiras adicionais de modificar suas estruturas eletrônicas. Analogamente, cálculos recentes de primeiros princípios em nanofitas de foforeno tem reportado a passivação por átomos de hidrogênio[24] e a funcionalização por diferentes grupos[88], tais como H, F, Cl, OH, O, S, e Se, para estabilizar as estruturas removendo as ligações pendentes nas bordas. A estrutura da zzBPN considerada neste trabalho é esboçada na Fig. 4.1(b), onde a mesma contém somente átomos da subrede A na borda inferior, e somente átomos da subrede C na borda oposta.

De acordo com a Fig. 4.1, as nanofitas zz são translacionalmente invariantes ao longo da direção x , o que garante que a função de onda pode ser reescrita na forma $\phi \rightarrow \phi e^{ik_x x}$. Nesse caso, as Eqs. (4.5a) e (4.5b) tornam-se

$$(\gamma \partial_y^2 + \epsilon) \phi_+ = \chi \partial_y \phi_-, \quad (4.19a)$$

$$(\bar{\gamma} \partial_y^2 + \bar{\epsilon}) \phi_- = -\chi \partial_y \phi_+, \quad (4.19b)$$

onde $\epsilon = E - \alpha - \beta k_x^2$ e $\bar{\epsilon} = E - \bar{\alpha} - \bar{\beta} k_x^2$. Desacoplando o sistema acima, obtemos para a componente ϕ_+

$$(a \partial_y^4 + b \partial_y^2 + c) \phi_+ = 0, \quad (4.20)$$

com $a = \bar{\gamma} \gamma$, $b = \epsilon \bar{\gamma} + \bar{\epsilon} \gamma + \chi^2$ e $c = \bar{\epsilon} \epsilon$. As soluções gerais podem ser escritas como

$$\phi_+ = \delta_1 e^{zy} + \delta_2 e^{-zy} + \bar{\delta}_1 e^{\bar{z}y} + \bar{\delta}_2 e^{-\bar{z}y}, \quad (4.21a)$$

$$\phi_- = \Delta_1 e^{zy} + \Delta_2 e^{-zy} + \bar{\Delta}_1 e^{\bar{z}y} + \bar{\Delta}_2 e^{-\bar{z}y}, \quad (4.21b)$$

com z and \bar{z} dadas pelas Eqs. (4.10a) e (4.10b), respectivamente. As relações entre os coeficientes presentes em ϕ_+ and ϕ_- são dadas por

$$\Delta_1 = \zeta \delta_1, \quad \Delta_2 = -\zeta \delta_2, \quad \bar{\Delta}_1 = \bar{\zeta} \bar{\delta}_1, \quad \bar{\Delta}_2 = -\bar{\zeta} \bar{\delta}_2, \quad (4.22)$$

onde

$$\zeta = \frac{1}{\chi z} (\epsilon + \gamma z^2), \quad \bar{\zeta} = \frac{1}{\chi \bar{z}} (\bar{\epsilon} + \gamma \bar{z}^2). \quad (4.23)$$

Através do cálculo dos valores das funções ϕ_+ e ϕ_- em ambas as bordas, ou seja, em $y = 0$ e $y = W$, para uma nanofita de espessura W , o conjunto de equações resultantes

torna-se

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ \zeta & -\zeta & \bar{\zeta} & -\bar{\zeta} \\ e^{zW} & e^{-zW} & e^{\bar{z}W} & e^{-\bar{z}W} \\ \zeta e^{zW} & -\zeta e^{-zW} & \bar{\zeta} e^{\bar{z}W} & -\bar{\zeta} e^{-\bar{z}W} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta_1 \\ \delta_2 \\ \bar{\delta}_1 \\ \bar{\delta}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \phi_+(0) \\ \phi_-(0) \\ \phi_+(W) \\ \phi_-(W) \end{bmatrix}. \quad (4.24)$$

Levando em consideração a simetria entre as subredes equivalentes em subcamadas diferentes, ou seja, nos sítios A/D e B/C , podemos reescrever ϕ_+ e ϕ_- como $\phi_+(y) = \mathcal{A}(y) + \mathcal{B}(y)$ e $\phi_-(y) = \mathcal{A}(y) - \mathcal{B}(y)$, sendo $\mathcal{A}(y) = \sum_{i=A,D} \phi_i(y)$ e $\mathcal{B}(y) = \sum_{i=B,C} \phi_i(y)$, como considerado na seção das nanofitas ac. Adicionalmente, pode-se verificar facilmente que as diferentes configurações das terminações das bordas implicam em diferentes condições de contorno, que devem reproduzir os resultados do modelo tight-binding. Como mencionado, consideramos a configuração apresentada na parte inferior da Fig. 4.1(b), onde os átomos da borda superior (inferior) são da subrede C (A). Em nanofitas de grafeno com bordas zz, a condição de contorno correta é que as funções de onda anulem-se em uma única subrede em cada borda [1, 84, 85, 86]. No presente caso, as condições de contorno apropriadas baseadas na simetrias entre as subredes A/D e B/C é que as funções de onda das subredes acopladas cujos átomos não estão presentes nas bordas anulem-se. Por exemplo, as condições de contorno para a nanofita mostrada na Fig. 4.1(b) são

$$\mathcal{A}(y = 0) = \mathcal{B}(y = W) = 0. \quad (4.25)$$

Tais condições de contorno permitem a existência de estados de superfície fortemente localizados nas bordas, que são não-nulos apenas para as subredes acopladas presentes nas bordas. Como um consequência da Eq. (4.25), a matriz coluna do lado direito da Eq. (4.24) pode reescrita como $[1 \ -1 \ 1 \ 1]^T$, onde assumimos, por simetria, que $\mathcal{A}(y = W) = \mathcal{B}(y = 0)$ e que seus valores são iguais a 1, por simplicidade. Assim, utilizando tais condições, as soluções do sistema de equações lineares não homogêneo (4.24) são

$$\delta_1 = \frac{1}{\Omega} [\bar{\zeta}(e^{\bar{z}W} - 1) - (e^{\bar{z}W} + 1)], \quad (4.26a)$$

$$\bar{\delta}_1 = \frac{1}{\Omega} [\zeta(1 - e^{zW}) + (1 + e^{zW})], \quad (4.26b)$$

$$\delta_2 = e^{zW} \delta_1, \quad \bar{\delta}_2 = e^{\bar{z}W} \bar{\delta}_1, \quad (4.26c)$$

com

$$\Omega = \bar{\zeta}(e^{zW} + 1)(e^{\bar{z}W} - 1) - \zeta(e^{\bar{z}W} + 1)(e^{zW} - 1). \quad (4.27)$$

Desde que as condições de contorno (Eq. (4.25)) são aplicadas nas funções $\mathcal{A}(y)$ e $\mathcal{B}(y)$, é mais conveniente reescrevê-las utilizando as definições (4.21a) e (4.21b), tal que

$$2\mathcal{A}(y) = \delta_1(1 + \zeta)e^{zy} + \delta_2(1 - \zeta)e^{-zy} + \bar{\delta}_1(1 + \bar{\zeta})e^{\bar{z}y} + \bar{\delta}_2(1 - \bar{\zeta})e^{-\bar{z}y}, \quad (4.28a)$$

$$2\mathcal{B}(y) = \delta_1(1 - \zeta)e^{zy} + \delta_2(1 + \zeta)e^{-zy} + \bar{\delta}_1(1 - \bar{\zeta})e^{\bar{z}y} + \bar{\delta}_2(1 + \bar{\zeta})e^{-\bar{z}y}. \quad (4.28b)$$

Aplicando a Eq. (4.25) nas equações acima, obtemos após algumas manipulações algébricas as seguintes expressões

$$0 = (\delta_1 + e^{-zW} \delta_2)((1 + \zeta) + (1 - \zeta)e^{zW}) + (\bar{\delta}_1 + e^{-\bar{z}W} \bar{\delta}_2)((1 + \bar{\zeta}) + (1 - \bar{\zeta})e^{\bar{z}W}), \quad (4.29a)$$

$$0 = (\delta_1 - e^{-zW} \delta_2)((1 + \zeta) - (1 - \zeta)e^{zW}) + (\bar{\delta}_1 - e^{-\bar{z}W} \bar{\delta}_2)((1 + \bar{\zeta}) - (1 - \bar{\zeta})e^{\bar{z}W}). \quad (4.29b)$$

Eliminando os coeficientes δ_1 e $\bar{\delta}_1$ através da inserção da Eq. (4.26c) em Eqs. (4.29a) e (4.29b), nos permite reescrever os conjunto de equações acima como

$$0 = \delta_2[(1 + \zeta)e^{-zW} + (1 - \zeta)] + \bar{\delta}_2[(1 + \bar{\zeta})e^{-\bar{z}W} + (1 - \bar{\zeta})]. \quad (4.30)$$

Obtivemos uma única equação transcendental para o espectro completo das zzBPN, diferente do caso ac, no qual nós encontramos apenas uma expressão explícita para as energias do estados de *bulk*, como demonstrado na Eq. (4.17). De forma a resolver a Eq. (4.30) numericamente, impomos o seguinte vínculo: $\bar{\delta}_2 + \delta_2 = 0$. Esse *ansatz* pode ser justificado pelo fato de que, desde que δ_2 e $\bar{\delta}_2$ são funções de E e de k_x , ele ira gerar uma segunda equação consistente com a equação transcendental resultante, Eq. (4.30), depois da substituição $\delta_2 = -\bar{\delta}_2$. Para ser mais específico, vínculos da forma geral $\bar{\delta}_2 + \mu\delta_2 = 0$, onde μ é uma constante, são os únicos vínculos que criam uma segunda equação que é consistente com a Eq. (4.30) resultante. A escolha particular $\mu = 1$ é tomada de forma a fitar o mínimo da banda *quasi-flat* (no ponto Γ) com aquela obtida do modelo *tight-binding*. Em conclusão, o vínculo $\delta_1 + \delta_2 = 0$ não foi matematicamente derivado de uma condição anterior e, de fato, foi imposto afim de reproduzir os estados eletrônicos de uma zzBPN do modelo *tight-binding*. Adicionalmente, esse é o vínculo mais simples encontrado de forma a fitar os resultados corretos.

Similar ao caso da acBPN, podemos escrever a relação de dispersão para os estados de *bulk* do caso zz como

$$E_n = u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_n^2 \pm \sqrt{(\delta + \gamma_y k_n^2 + \gamma_x k_x^2)^2 + \chi^2 k_n^2}, \quad (4.31)$$

onde $k_n = n\pi/W$ e $n = 1, 2, 3, \dots$

A figura 4.2(b) mostra a relação de dispersão para uma zzBPN obtida através do modelo *tight-binding* assumindo $W = 101 \text{ \AA}$. A região destacada (retângulo amarelo delimitado por curvas pontilhadas) é apresentada na Fig. 4.2(d) para uma melhor comparação entre os resultados obtidos através do modelo *tight-binding* (curvas azuis sólidas) e da aproximação do contínuo (curvas pretas tracejadas). Nossos resultados analíticos para os estados de *bulk* mostram uma ótima concordância com os resultados do modelo *tight-binding* que melhoram para nanofitas de maiores espessuras. Adicionalmente, diferente do caso ac, os resultados do modelo *tight-binding* para zzBPN apresentados nas Figs. 4.2(b) e 4.2(d) exibem um estado adicional entre as bandas de valência e de condução, que

corresponde aos estados localizados nas bordas da nanofita. Tal característica adicional surge naturalmente na descrição analítica como uma consequência das condições de contorno, como mostrado na Fig. 4.2(d), e diverge do resultado *tight-binding* para valores de k_x distantes do ponto Γ . O intervalo de valores de k_x para o qual ambos os modelos exibem uma boa concordância corresponde àqueles valores de momenta para os quais o estado de borda do modelo contínuo é uma boa aproximação para o estado de borda do modelo *tight-binding* mostra na Fig. 4.2(d). Baseado nesses resultados, nós estimamos o limite de validade de comprimentos de onda do modelo analítico como $\lambda \gtrsim 3.31$ nm. Para propósitos de comparação, para um *doping* moderado de $\approx 2 \times 10^{12}$ cm⁻² leva a um comprimento de onda de Fermi de ≈ 18 nm em um semiconductor bidimensional tal como o fosforeno[92].

De forma a analisar os resultados analíticos para o estado de bordas em mais detalhes, nós comparamos o resultado obtido através do modelo do contínuo com estudos reportados recentemente por Ezawa na Ref. [77] para a banda *quasi-flat* no modelo da rede *honeycomb* anisotrópica. Baseado no conhecimento prévio da existência de tal estado, Ezawa estudou as mudanças na estrutura de bandas de uma rede *honeycomb* através da alteração dos parâmetros de *hopping* de primeiros vizinhos e estimou perturbativamente uma expressão analítica para o espectro de energias da banda *quasi-flat*. Tal expressão pode ser escrita como $E(k_x) = -(4t_1t_4/t_2)[1 + \cos(k_xl_1)]$, onde $4t_1t_4/t_2 \approx -0.14$ eV. Expandindo essa relação até a segunda ordem em k para uma comparação direta com os nossos resultados analíticos, obtemos $E(k_x) \approx -0.28[1 - (k_xl_1/2)^2]$. O resultado da Ref. [77] (curvas vermelhas tracejadas na Fig. 4.2(d)), tem a vantagem que fitar melhor o resultado *tight-binding* para uma faixa maior de momenta, porém, o mesmo foi obtido através do conhecimento prévio da existência de tal estado, enquanto que o mesmo surge naturalmente das condições de contorno. Nosso resultado pode ser melhorado através da expansão do modelo do contínuo para ordens mais altas de valores de k ($k^3 + \dots$), ao invés do dado pela Eq. (4.3). Entretanto, o novo Hamiltoniano do modelo do contínuo resultaria em equações mais complicadas desnecessariamente, desde que os nossos resultados mostraram que o presente modelo é suficiente para descrever as principais características das nanofitas de fosforeno para valores de momenta alcançados experimentalmente.

A figura 4.3(b) mostra a densidade de probabilidade para os estados de borda de uma zzBPN obtida através do modelo *tight-binding* (painel superior na Fig. 4.3(b)) e da aproximação do contínuo (painel inferior na Fig. 4.3(b)). Esses resultados confirmam que tais estados correspondem a estados localizados nas bordas da nanofita. No resultado *tight-binding*, consideramos uma nanofita com uma espessura arbitrariamente menor de forma a ter uma representação mais clara com poucos átomos de fósforo na direção transversal da fita. Similarmente aos resultados das acBPN mostrados na Fig. 4.3(a), os tamanhos dos discos estão relacionados com densidade de probabilidade em cada sítio atômico. Dos resultados do modelo do contínuo (painel inferior na Fig. 4.3(b)), observa-se que $|\mathcal{A}(y)|^2$ é localizada próximo à borda $y = W$ (curva preta sólida), enquanto que $|\mathcal{B}(y)|^2$ é confi-

nado em torno de $y = 0$ (curva vermelha pontilhada), como esperado pelas condições de contorno Eq. (4.25). Dessa forma, a densidade de probabilidade total $|\mathcal{A}(y) + \mathcal{B}(y)|^2$ é distribuída ao longo de ambas as bordas (curva azul tracejada). Também pode-se observar que a densidade de probabilidade total obtida do modelo *tight-binding*, como mostrada no painel superior da Fig. 4.3(b), exibe estados bem localizados nas bordas. Além disso, pode-se verificar que a densidade de probabilidade por sítio atômico para $y = W$ é não nula apenas para as subredes A e D (representadas por átomos azuis), enquanto que as densidades são não nulas somente nas subredes B e C nas bordas opostas em $y = 0$. Tal resultado suporta as condições de contorno baseadas nas simetrias das subredes propostas aqui. Adicionalmente, a figura 4.3(c) apresenta as densidades de probabilidade para três combinações não equivalentes de terminações zz no fosforeno, rotuladas por (I), (II) e (III). (I) e (II) representam duas terminações diferentes para a configuração *zz-beard*, enquanto que o painel (III) mostra nanofitas de fosforeno com bordas zz - zz com átomos das bordas pertencentes à diferentes grupos de subredes (azul e vermelho) diferente do caso anterior. Essas figuras mostram quais das possíveis terminações zz exibem estados de borda degenerados ou não degenerados.

4.5 Lei de escala para os *gaps* de nanofitas de fosforeno

Um propriedade eletrônica relevante para propósitos de aplicações em optoeletrônica e efeitos de confinamento está relacionada à lei de escala para os *gap*'s de energia com a espessura da nanofita, como investigado previamente na literatura para materiais 2D, por exemplo: Nanofitas de grafeno[1, 2, 84, 85, 86, 93, 94], nanofitas de Nitreto de Boro[95, 96], nanofitas de Siliceno[97, 98, 99, 100] e nanofitas de fosforeno[84, 85, 87]. Estudos recentes baseados em cálculos de primeiros princípios indicaram que os *gaps* das nanofitas de fosforeno possuem leis de escala diferentes dependendo dos tipos de bordas e, portanto, sugerem o seu uso como uma ferramenta conveniente para a identificação de amostras com diferentes terminações com espessuras similares. Aqui, demonstramos analiticamente a dependência do *gap* com respeito à espessura da nanofita para o caso zz E_g^{ZZ} e ac E_g^{AC} . Calculamos o *gap* através do espectros de energias (Eqs. (4.17) e (4.31) selecionando os valores no ponto Γ e tomando a diferença do níveis $n = 1$ das bandas de condução e valência, dados por

$$E_g^{AC}(W) = 2 \left(\delta + \frac{\gamma_x \pi^2}{W^2} \right), \quad (4.32a)$$

$$E_g^{ZZ}(W) = 2 \sqrt{\left(\delta + \frac{\gamma_y \pi^2}{W^2} \right)^2 + \left(\frac{\chi \pi}{W} \right)^2}, \quad (4.32b)$$

Na figura 4.4, plotamos os *gap*'s para os resultados do modelo do contínuo (curvas) e do modelo *tight-binding* (símbolos) para nanofitas zz e ac para diferentes espessuras

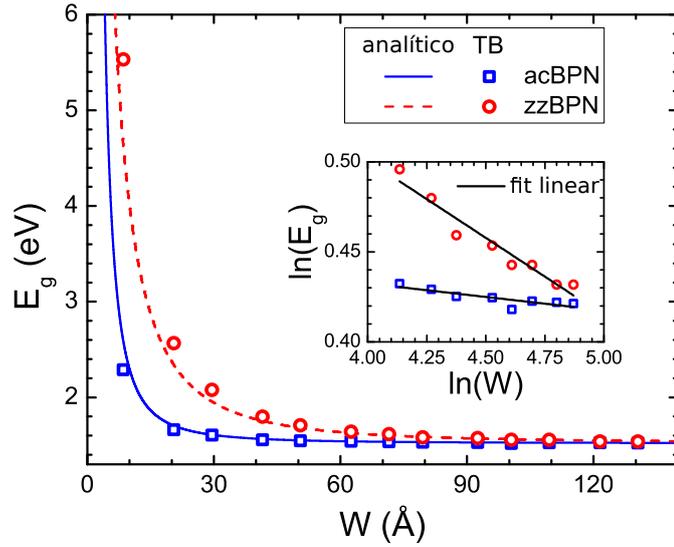


Figura 4.4: Comparação entre os *gap*'s de energia obtidos utilizando o modelo *tight-binding* (símbolos) e derivados do modelo do contínuo (curvas) com função da espessura da nanofita W para os casos ac (quadrados azuis e curva sólida azul) e zz (círculos vermelhos e curva vermelha tracejada). O *inset* mostra os *gap*'s de energia em escala logarítmica, onde as curvas sólidas pretas representam o *fit* linear dos resultados *tight-binding*.

das fitas, de forma a se fazer uma comparação direta entre as duas aproximações para diferentes tipos de bordas. Podemos concluir que E_g tem claramente um comportamento diferente para os dois tipos de bordas discutidos e que para grandes valores de W , o *gap* das nanofitas zz comportam-se como $\approx 1/W$, enquanto que os das nanofitas ac comportam-se como $\approx 1/W^2$. Esse comportamento é observado de uma maneira bem clara no *inset* da Fig. 4.4, onde plotamos os *gap*'s como função das espessuras em escala logarítmica. Duas retas com diferentes inclinações fitam os resultados *tight-binding* para grandes espessuras, como esperado, desde que $\ln(E_g^{AC}) \propto -2\ln(W)$ e $\ln(E_g^{ZZ}) \propto -\ln(W)$. Os resultados analíticos estão em concordância com os do modelo *tight-binding*, especialmente para nanofitas com grande espessura onde a aproximação do contínuo descreve portadores de carga no fosforeno com grande precisão. As leis de escala dos *gap*'s observadas nos resultados podem ser interpretadas através de dispersões relativísticas e não relativísticas para elétrons e buracos nas nanofitas ac e zz, respectivamente.

chapterMulticamadas de fosforo negro

4.6 Introdução

Recentemente, a estrutura de bandas do fosforeno pôde ser obtida através de várias modelagens teóricas[15, 17, 26, 29, 31, 32, 85]. A maioria desses trabalhos consideraram monocamadas ou bicamadas de fosforeno, devido às crescentes demandas computacionais com o acréscimo do número de camadas. Neste capítulo, estendemos os modelos *tight-*

binding[26, 31] e contínuo[32] propostos anteriormente para considerar filmes de fosforeno com um número arbitrário de camadas. Mostraremos que o sistema de N camadas acopladas pode ser aproximadamente mapeado em N sistemas de monocamadas desacopladas. Expressões para as bandas de baixa energia de elétrons e buracos, assim como suas massas efetivas são derivadas. Esses resultados permitem o cálculo direto dos níveis de Landau do sistema, como será discutido.

4.7 Modelo *tight-binding*

4.7.1 Monocamada de fosforeno

A Figura 4.5 ilustra a estrutura cristalina ortorrômbica de um sistema de N camadas de fósforo negro, destacando a orientação dos eixos adotada neste trabalho e a ordem de empilhamento (*stacking*) das camadas (Fig. 4.5(a)). As quatro subredes não equivalentes na célula unitária e o parâmetro de rede na direção fora do plano são esboçados na Fig. 4.5(b) e 4.5(c), respectivamente. Os átomos de fósforo nas diferentes subcamadas são representados por cores diferentes: As subredes A e B (C e D) na subcamada inferior (superior) são representadas por símbolos azuis (vermelhos).

O Hamiltoniano proposto na Ref. [31] para a monocamada de fosforeno, dentro da aproximação *tight-binding* que leva em conta dez parâmetros de *hopping*, no espaço dos momenta é dado por

$$H_{mono} = \begin{pmatrix} H_0 & H_2 \\ H_2 & H_0 \end{pmatrix}, \quad (4.33)$$

com as seguintes definições

$$H_0 = \begin{pmatrix} t_{AA}(k) & t_{AB}(k) \\ t_{AB}^*(k) & t_{AA}(k) \end{pmatrix}, \quad (4.34a)$$

$$H_2 = \begin{pmatrix} t_{AD}(k) & t_{AC}(k) \\ t_{AC}^*(k) & t_{AD}(k) \end{pmatrix}, \quad (4.34b)$$

Onde os fatores de estrutura são dados no Apêndice A, assim como uma vista esquemática dos parâmetros de *hopping*, contantes de rede e ângulos de ligação é mostrada nas Figs. 5.1(a) e 5.1(b). Os autoestados do Hamiltoniano (4.33) são espinores de quatro componentes $\Phi = [\phi_A \ \phi_B \ \phi_D \ \phi_C]^T$, onde as funções $\phi_{A,B,C,D}$ são as amplitudes de probabilidade para elétrons nos sítios atômicos A , B , C e D . Seguindo os passos do capítulo 3, podemos aplicar uma transformação unitária para reescrever o Hamiltoniano da monocamada em uma mais simples. O novo Hamiltoniano e autoestados são dados por

$$H'_k = \begin{pmatrix} H_k^+ & 0 \\ 0 & H_k^- \end{pmatrix}, \quad \text{and} \quad \psi'_k = \begin{pmatrix} \Psi_k^+ \\ \Psi_k^- \end{pmatrix}, \quad (4.35)$$

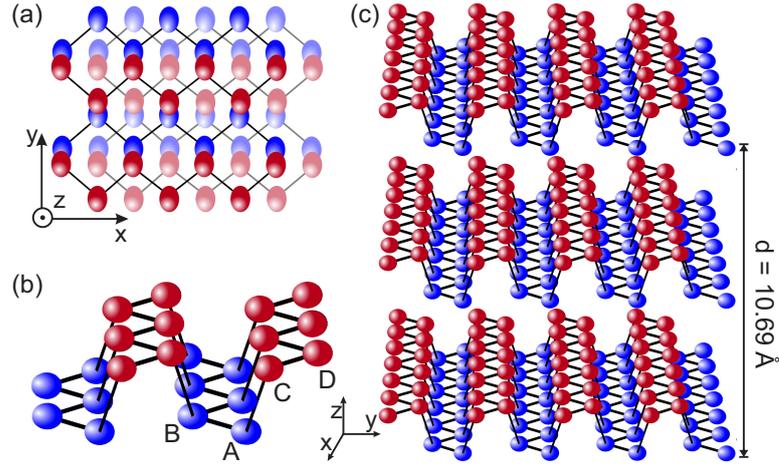


Figura 4.5: Esboço da estrutura de um sistema de N camadas de fosforeno, onde os átomos de Fósforo em diferentes subcamadas são representados por cores diferentes em cada monocada. (a) Vista superior de um sistema de N camadas, destacando o *stacking* AB e a orientação da rede cristalina adotada neste trabalho. (b) Vista lateral de uma monocamada de fosforeno, indicando as quatro subredes: A e B na subcamada inferior, e C e D na subcamada superior. (c) Vista lateral de um sistema de N camadas, onde $d = 10.69 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede na direção perpendicular ao plano (z -direction).

onde

$$H_k^\pm = H_0 \pm H_2, \quad \text{and} \quad \Psi_k^\pm = \begin{pmatrix} \phi_A \pm \phi_D \\ \phi_B \pm \phi_C \end{pmatrix}. \quad (4.36)$$

Diagonalizando o Hamiltoniano da Eq. (4.36), obtemos as seguintes bandas de energia

$$E_s^\pm(k) = t_{AA}(k) \pm t_{AD}(k) + s|t_{AB}(k) \pm t_{AC}(k)|, \quad (4.37)$$

onde $s = \pm$ denotam as bandas de valência (+) e de condução (-). Uma análise mais detalhada da Eq. (4.37) revela que as bandas associadas à $E_s^+(k)$ possuem energias menores do que as bandas associadas com $E_s^-(k)$. Na Fig. 4.6(a), nós plotamos a banda de menor energia ($E_s^+(k)$) dada pela Eq. (4.37) com uma curva sólida azul. Portanto, o *gap* de energia para a monocamada de fosforeno é: $E_g^{mono} = 2|t_{AB}(0) + t_{AC}(0)| \approx 1.838 \text{ eV}$.

4.7.2 Bicamada de fosforeno

No caso da bicamada, temos que incorporar o acoplamento entre as camadas adjacentes, que são separadas por uma distância de $\approx 3.214 \text{ \AA}$ e considerar oito subredes. Uma esquematização dos quatro *hoppings* intercamada é mostrado na Fig. 5.1(c) no apêndice A. Os termos de *hoppings* adicionais foram previamente calculados em Ref. [32] no contexto do modelo *tight-binding* de cinco parâmetros de *hoppings*. A generalização para o modelo *tight-binding* de dez *hoppings* é obtida facilmente, desde que ambas as aproximações possuem as mesmas definições para os *hoppings* intercamada, diferenciando somente pelos

valores dos parâmetros [26, 31]. Portanto, de acordo com a Ref. [32], podemos escrever o Hamiltoniano e os autoestados para a bicamada de fosforeno como

$$H_{bi} = \begin{pmatrix} H & H_c \\ H_c^\dagger & H \end{pmatrix}, \quad \text{and} \quad \Psi_{bi} = \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix}, \quad (4.38)$$

com $\Phi_i = [\phi_{A,i} \quad \phi_{B,i} \quad \phi_{D,i} \quad \phi_{C,i}]^T$, onde $i = 1, 2$ é o índice da camada. H é o Hamiltoniano associado à cada camada de fosforeno e H_c contém a contribuição dos *hoppings* entre sítios atômicos localizados em camadas adjacentes, que é dado por

$$H_c = \begin{pmatrix} 0 & H_3 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \text{with} \quad H_3 = \begin{pmatrix} t_{AD'}(k) & t_{AC'}(k) \\ t_{AC'}^*(k) & t_{AD'}(k) \end{pmatrix}. \quad (4.39)$$

Os fatores de estrutura presentes em H_3 são definidos no apêndice A.

Similar ao caso da monocamada de fosforeno, podemos fazer uma transformação unitária para reescrever o Hamiltoniano da bicamada (4.38) em uma forma mais simples, de forma a evitar as oito equações acopladas que surgem da equação de autovalores. Assumindo uma voltagem perpendicular ao plano da bicamada de forma que a energia *on site* dos átomos de fósforo da camada superior (inferior) seja $\Delta/2$ ($-\Delta/2$) e aplicando a transformação unitária apresentada no apêndice B, chegamos ao seguinte Hamiltoniano para a bicamada de fosforeno

$$H_k^\pm = \begin{pmatrix} H_0 \pm H_2 + H_3/2 & \Delta/2 \\ \Delta/2 & H_0 \pm H_2 - H_3/2 \end{pmatrix}, \quad (4.40)$$

onde o Hamiltoniano H_k^+ (H_k^-) descreve as bandas de menores (maiores) energias. Os autoestados de H_k^\pm são

$$\Psi_k^\pm = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (\phi_{A,1} \pm \phi_{D,1}) + i(\phi_{A,2} \pm \phi_{D,2}) \\ (\phi_{B,1} \pm \phi_{C,1}) + i(\phi_{B,2} \pm \phi_{C,2}) \\ (\phi_{A,1} \pm \phi_{D,1}) - i(\phi_{A,2} \pm \phi_{D,2}) \\ (\phi_{B,1} \pm \phi_{C,1}) - i(\phi_{B,2} \pm \phi_{C,2}) \end{pmatrix}, \quad (4.41)$$

Portanto, diagonalizando o Hamiltoniano (4.40), obtemos as seguintes expressões para as bandas de energia próximas ao nível de Fermi

$$E_c = \frac{\epsilon_1^+ + \epsilon_2^+ + \epsilon_1^- + \epsilon_2^-}{2} \pm \sqrt{\left[\frac{\epsilon_1^+ + \epsilon_2^+ - \epsilon_1^- - \epsilon_2^-}{2} \right]^2 + \left(\frac{\Delta}{2} \right)^2}, \quad (4.42a)$$

$$E_v = \frac{\epsilon_1^+ - \epsilon_2^+ + \epsilon_1^- - \epsilon_2^-}{2} \pm \sqrt{\left[\frac{\epsilon_1^+ - \epsilon_2^+ - \epsilon_1^- + \epsilon_2^-}{2} \right]^2 + \left(\frac{\Delta}{2} \right)^2}, \quad (4.42b)$$

correspondendo às bandas de condução (E_c) e valência (E_v), onde as funções do vetor de onda ϵ_i^\pm , com $i = 1, 2$, são definidas por

$$\epsilon_1^\pm = t_{AA}(k) + t_{AD}(k) \pm t_{AD'}(k)/2, \quad (4.43a)$$

$$\epsilon_2^\pm = |t_{AB}(k) + t_{AC}(k) \pm t_{AC'}(k)/2|. \quad (4.43b)$$

O gráfico das bandas de energia dadas pelas Eqs. (4.42a) e (4.42b) é representado pelas curvas sólidas azuis na Fig. 4.6(b). O *gap* de energias para a bicamada é dado por $E_g^{bi} = 2|t_{AB}(0) + t_{AC}(0) - t_{AC'}(0)/2| \approx 1.126$ eV. Note que para o caso de uma voltagem nula ($\Delta = 0$), o Hamiltoniano da bicamada (4.40) tem a mesma forma do Hamiltoniano da monocamada (4.35), exceto pelos elementos diagonais modificados pela presença do acoplamento entre as camadas H_3 .

4.7.3 N camadas de fosforeno

Nesta seção, generalizamos as discussões prévias para o caso de N camadas de fosforeno. As camadas são empilhadas de acordo com a configuração esboçada na Fig. 4.5(a), que é conhecido na literatura como *staging* AB [41, 101]. O Hamiltoniano para o sistema de N camadas segue como uma generalização natural do Hamiltoniano (4.38), dado por

$$H_N = \begin{pmatrix} H & H_c & & & \\ H_c^\dagger & H & H_c & & \\ & H_c^\dagger & H & H_c & \\ & & & \ddots & \\ & & & & H_c \\ & & & & H_c^\dagger & H \end{pmatrix}_{N \times N}, \quad (4.44)$$

que atua no espinor

$$\Psi_N = \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ \vdots \\ \Phi_N \end{pmatrix}_{N \times 1}, \quad \text{with} \quad \Phi_i = \begin{pmatrix} \phi_{A,i} \\ \phi_{B,i} \\ \phi_{D,i} \\ \phi_{C,i} \end{pmatrix}. \quad (4.45)$$

Pode-se observar que o Hamiltoniano (4.44) é uma matriz tridiagonal formada por blocos 4×4 , desde que consideramos apenas o acoplamento de camadas adjacentes, caso contrário os elementos fora das segundas diagonais seriam não nulos. A diagonal principal de H_N é composta de Hamiltonianos de monocamada, similares à Eq. (4.33), e as diagonais adjacentes são populadas pelos blocos H_c que contém os termos de interação conectando camadas adjacentes, similar ao caso da matriz de acoplamento do caso da bicamada dada pela Eq. (4.39). Isso corresponde ao caso do sistema de N camadas de fosforeno acopladas livre de interações com fontes externas, como por exemplos campos elétricos e magnéticos, que podem ser facilmente incorporado no formalismo presente através da teoria da perturbação.

A equação de autovalores $H_N \Psi_N = E \Psi_N$ é equivalente a um conjunto de equações com a forma

$$H_c^\dagger \Phi_{i-1} + (H - E) \Phi_i + H_c \Phi_{i+1} = 0, \quad (4.46)$$

obedecendo as condições de contorno $\Phi_0 = \Phi_{N+1} = 0$. $i = 1, 2, \dots, N$ é o índice da camada. A Eq. (4.46) pode ser reescrita como o seguinte par de equações para cada i

$$(H_0 - E)\psi_{AB,i} + H_2\psi_{DC,i} + H_3\psi_{DC,i+1} = 0, \quad (4.47a)$$

$$(H_0 - E)\psi_{DC,i} + H_2\psi_{AB,i} + H_3\psi_{AB,i-1} = 0, \quad (4.47b)$$

Onde os dois conjuntos de espinores de duas componentes são definidos por $\psi_{AB,i} = [\phi_{A,i} \ \phi_{B,i}]^T$ e $\psi_{DC,i} = [\phi_{D,i} \ \phi_{C,i}]^T$. Portanto, separamos as amplitudes de probabilidades de cada subcamada de cada monocamada i , ou seja $\psi_{AB,i}$ ($\psi_{DC,i}$) contém separadamente as amplitudes para a subcamada inferior (superior) da i -ésima monocamada. Antes de proceder, é necessário comentar sobre alguns pontos importantes relacionados às amplitudes de probabilidades das subredes e aos níveis de energia do sistema de N camadas. Assim, iremos exemplificar essas características através dos casos da monocamada e da bicamada.

Como discutido previamente na Sec. 4.7.1, o Hamiltoniano H_k^+ (H_k^-) está associado com os níveis menos (mais) energéticos em torno do nível de Fermi. Podemos interpretar essa característica através da análise dos autoestados associados à cada subHamiltoniano. O auto estado Ψ_k^+ (Ψ_k^-) do subHamiltoniano H_k^+ (H_k^-) é dado pela soma (diferença) das amplitudes de probabilidade das subredes equivalentes para cada componentes, ou seja $\Psi_k^\pm = \psi_{AB} \pm \psi_{DC}$. Em outras palavras, as bandas de energias mais baixas (altas) estão associadas com os estados ligados (antiligados) entre cada subcamada. Significando $\psi_{AB} + \psi_{DC}$ ($\psi_{AB} - \psi_{DC}$). Isso é análogo ao caso da molécula de Hidrogênio, onde o estado ligado possui energia menor que o estado antiligado. Assim, usamos a nomenclatura ligação e antiligação no contexto do fosforeno como uma analogia com a teoria do orbital molecular.

Características similares são também observadas para o caso da bicamada (veja as Eqs. (4.40) e (4.41)). O Hamiltoniano que descreve excitações de baixa (alta) energia, H_k^+ (H_k^-), possui autoestados que são estados ligados (antiligados) entre cada subcamada na camada adjacente, como pode ser observado na Eq. (4.41). Entretanto, para o caso da bicamada, observa-se uma característica adicional: Os autoestados não são constituídos apenas ligações e antiligações entre subcamadas em cada monocamada, mas também de ligações e antiligações entre as camadas adjacentes. Aqui, os estados ligados entre camadas diferentes $[(\psi_{AB,1} + \psi_{DC,1}) + i(\psi_{AB,2} + \psi_{DC,2})]$ exibem energias menores que os antiligados $[(\psi_{AB,1} + \psi_{DC,1}) - i(\psi_{AB,2} + \psi_{DC,2})]$. Dessa forma, podemos inferir a existência de quatro bandas de energia nas proximidades do nível de Fermi, o que está de acordo com os resultados das seções anteriores e a Fig. 4.6(b).

Esse argumento pode ser generalizado para o caso das multicamadas de fosforeno. As bandas de energias mais baixas nas proximidades do *gap* são descritas por ligações de $\psi_{AB,i}$ e $\psi_{DC,i}$ para cada camada i , ou seja $\psi_{AB,i} + \psi_{DC,i}$, enquanto que as bandas de energias mais elevadas são descritas por antiligações de $\psi_{AB,i}$ e $\psi_{DC,i}$ para cada camada i , ou seja $\psi_{AB,i} - \psi_{DC,i}$. Essa relação entre as bandas de energia e a ligação entre os estados

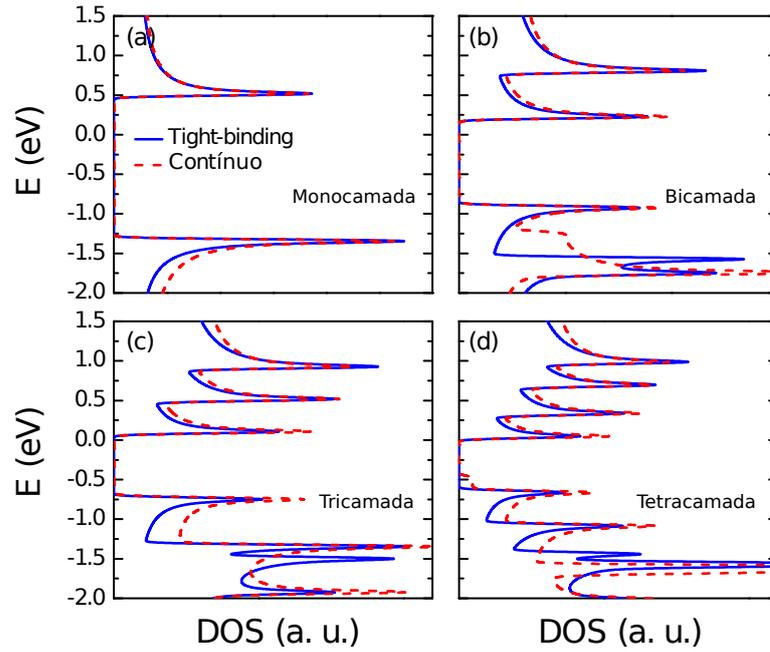


Figura 4.7: Densidade de estados (DOS) para a (a) monocamada, (b) bicamada, (c) tricamada e (d) tetracamada e fosforeno obtida através do modelo *tight-binding* (curvas sólidas azuis) e da aproximação do contínuo (curvas tracejadas vermelhas), respectivamente. Nós utilizamos a definição $f(E) = e^{-(E-E_0)^2/\Gamma^2}$ com um fator de abertura $\Gamma = 0.025$ para suavizar os níveis de energias descontínuos.

possibilidade da aplicação de um campo elétrico perpendicular ao sistema, assumindo que o campo afete a energia de cada monocamada no sistema de multicamadas igualmente, não quebrando a simetria das subredes. Com essas considerações em mente, chegamos às relações

$$\psi_{AB,i} \approx \psi_{DC,i} \approx \frac{1}{2}\phi_i. \quad (4.49)$$

Assim, podemos reescrever a Eq. (4.48) considerando essa aproximação em termos dos orbitais ligantes, resultando no seguinte conjunto de equações para $i = 1, 2, \dots, N$

$$(H_0 + H_2 - E)\phi_i + \frac{1}{2}H_3(\phi_{i-1} + \phi_{i+1}) = 0, \quad (4.50)$$

obedecendo as condições de contorno $\phi_0 = \phi_{N+1} = 0$. Essas condições de contorno são satisfeitas pelo seguinte *ansatz*: $\phi_j = A \sin(jn\pi/(N+1))$, onde A é um espinor de duas componentes e depende somente de k_x e k_y . Considerando o *ansatz*, pode-se verificar facilmente que a seguinte identidade é válida: $\phi_{i-1} + \phi_{i+1} = 2 \cos(n\pi/(N+1))\phi_i$, onde utilizamos a seguinte identidade trigonométrica $\sin(a \pm b) = \sin(a) \cos(b) \pm \sin(b) \cos(a)$.

Substituindo o *ansatz* na Eq. (4.50), obtemos

$$\left[H_0 + H_2 + \cos\left(\frac{n\pi}{N+1}\right) H_3 \right] \phi_i = E\phi_i, \quad (4.51)$$

onde $\phi_i = \phi_i^n$ e $n = 1, 2, \dots, N$. Assim, podemos concluir que o *ansatz* diagonaliza o Hamiltoniano para o sistema de N camadas de fosforeno preservando a simetria das

subredes no modelo *tight-binding*. Portanto, transformamos o problema complicado da diagonalização de uma matrix tridiagonal de ordem N , compostas de blocos de ordem 4, para N problemas de ordem 2 para o caso das excitações de baixas energias. Existem mais N blocos de ordem 2 correspondentes às excitações de altas energias. Os autovalores do Hamiltoniano (4.51) são facilmente encontrados e assumem a seguinte forma

$$E_n^\pm(k, N) = t_{AA}(k) + t_{AD}(k) + \cos\left(\frac{n\pi}{N+1}\right) t_{AD'}(k) \pm \left| t_{AB}(k) + t_{AC}(k) + \cos\left(\frac{n\pi}{N+1}\right) t_{AC'}(k) \right|. \quad (4.52)$$

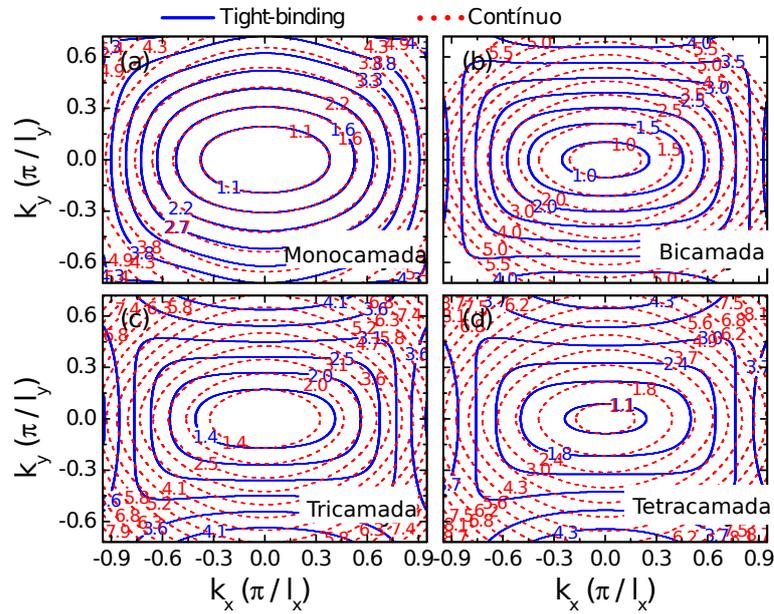


Figura 4.8: Contornos de energia constantes para as bandas de condução mais baixas no espaço dos momenta para (a) monocamada, (b) bicamada, (c) tricamada e (d) tetracamada obtidos do modelo *tight-binding* (curvas sólidas azuis) e da aproximação do contínuo (curvas vermelhas tracejadas). $l_x = 2a_1 \sin(\alpha_1/2)$ e $l_y = 2[a_1 \cos(\alpha_1/2) + a_2 \cos(\beta)]$ são os parâmetros de rede ao longo das direções x (zz) e y (ac), respectivamente.

Nas Figs. 4.6 e 4.7, mostramos a estrutura de bandas e a densidade de estados para (a) a monocamada, (b) bicamada, (c) tricamada e (d) tetracamada de fosforeno obtidas da equação Eq. (4.52) (curvas sólidas azuis) com $N = 1, 2, 3$ e 4 , respectivamente. O cálculo da densidade de estados mostrada na Fig. 4.7 é feito através da superposição dos estados de energias individuais que nós alargamos utilizando a Gaussiana $f(E) = e^{-(E-E_0)^2/\Gamma^2}$ com um fator de alargamento $\Gamma = 0.025$ eV. O número de picos e a forma da densidade de estados na Fig. 4.7 enfatiza as principais características da estrutura de bandas da Fig. 4.6. Adicionalmente, de forma a explorar o limite de validade do modelo do contínuo, calculamos os contornos de energias constantes (Fig. 4.8) para as bandas de condução menos energéticas no espaço dos momenta para ambos os modelos. Como esperado, observa-se

que a curva de energia contante possui uma forma elíptica devido à anisotropia do fosforeno. Como já mencionado, pode-se observar que para maiores energias, a concordância entre os modelo torna-se mais pobre. Assim, há uma boa concordância com os resultados encontrados na literatura[26], mostrando que a aproximação de simetria das subrede adotada (Eq. (4.49)) é uma consideração apropriada para a descrição de multicamadas de fosforeno.

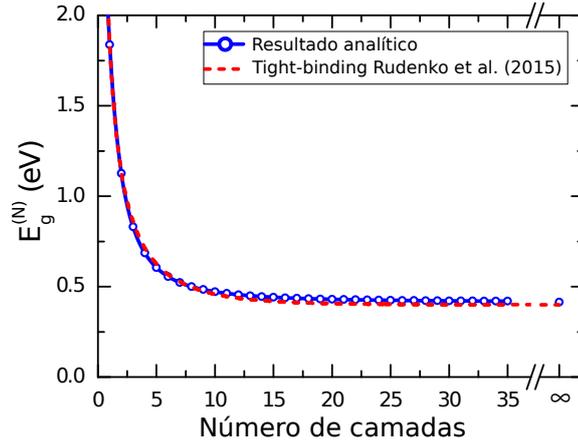


Figura 4.9: *Gap* de energia como função do número de camadas. Os símbolos destacam o comportamento da expressão analítica (4.54) para valores inteiros do número de camadas N . As curvas tracejadas vermelhas são os resultados obtidos por Rudenko et al.[31].

O *gap* expressado explicitamente em termos do número de camadas N pode ser facilmente calculado da Eq. (4.52), resultando em

$$E_g^N = 2 \left| t_{AB}(0) + t_{AC}(0) + \cos\left(\frac{N\pi}{N+1}\right) t_{AC'}(0) \right|, \quad (4.53)$$

onde os estados com $n = N$ são os de menor energia. Através da identidade $\cos(N\pi/(N+1)) = -\cos(\pi/(N+1))$ e reconhecendo que $E_g^{mono} = 2|t_{AB}(0) + t_{AC}(0)|$ é o *gap* da monocamada, podemos reescrever a equação acima Eq. (4.53) como

$$E_g^N = \left| E_g^{mono} - 2 \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right) t_{AC'}(0) \right|. \quad (4.54)$$

A figura 4.9 exibe o *gap* de energias como função do número de camadas obtido através da Eq. (4.54). Uma comparação com os resultados obtidos recentemente por Rudenko et al.[31] baseados na análise computacional do modelo *tight-binding* (curva tracejada vermelha na Fig. 4.9) mostra uma concordância excelente com o nosso resultado analítico e confirma que a aproximação de simetria das subredes assumida aqui é possivelmente exata no contexto do modelo *tight-binding*. É importante mencionar que, até onde se sabe, a dependência do *gap* de energias com o número de camadas nunca foi deduzida analiticamente como uma consequência natural de um modelo teórico que descreve bem as propriedades eletrônicas de um sistema de multicamadas. Várias aproximações foram

adotadas de forma a contornar os difíceis cálculos impostos pelo modelo *tight-binding* de dez *hoppings* de forma a obter uma única expressão para a dependência do *gap*, que é de grande importância para a descrição de transições óticas[23]. A maioria dos trabalhos precedentes[85, 17, 26, 86, 31] simplesmente fitavam numericamente os resultados obtidos através de cálculos de primeiros princípios. A aproximação analítica usual para tratar esse problema consistia na suposição de um modelo *tight-binding quasi-1D* ao longo da direção z , onde cada camada de fosforeno era associada com um sítio atômico do Hamiltoniano e a energia de acoplamento entre as camadas estaria ligada ao parâmetro de *hopping* da cadeia 1D[23, 103]. A falta de informação sobre o parâmetro de *hopping*, ou seja, sobre o “acoplamento intercâmara”, era contornada pela fitagem de resultados *ab-initio* ou informações experimentais. Aqui, a Eq. (4.54) foi obtida através de uma diagonalização rigorosa do Hamiltoniano (4.44). No limite de um grande número de camadas de fosforeno ($N \rightarrow \infty$), ou seja, no limite do *bulk*, o *gap* (4.54) tende ao valor 0.414 eV (veja o último ponto na Fig. 4.9), que é consistente com os valores obtidos previamente através de cálculos de primeiros princípios[102] (≈ 0.43 eV) e do modelo *tight-binding* [26, 31] (≈ 0.40 eV).

Analizaremos agora alguns casos particulares ($N = 2$ e $N = 3$) para ilustrar explicitamente nossa aproximação para as multicamadas. Para o caso da bicamada ($N = 2$), os subhamiltonianos (4.51) tornam-se

$$H_0 + H_2 + \cos\left(\frac{\pi}{3}\right) H_3, \quad (4.55a)$$

$$H_0 + H_2 + \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) H_3, \quad (4.55b)$$

o que nos leva a

$$H_{bi} = \begin{pmatrix} H_0 + H_2 + H_3/2 & 0 \\ 0 & H_0 + H_2 - H_3/2 \end{pmatrix}, \quad (4.56)$$

que é exatamente o mesmo Hamiltoniano (Eq. (4.40)) encontrado previamente para excitações de baixa energia e *bias* nula ($\Delta = 0$). Tendo em mente que a Eq. (4.40) é exata no contexto do modelo *tight-binding*, isso nos indica novamente que a aproximação de simetria das subredes é exata para o caso de *bias* nula. Para a tricamada ($N = 3$), temos

$$H_0 + H_2 + \cos\left(\frac{\pi}{4}\right) H_3, \quad (4.57a)$$

$$H_0 + H_2 + \cos\left(\frac{2\pi}{4}\right) H_3, \quad (4.57b)$$

$$H_0 + H_2 + \cos\left(\frac{3\pi}{4}\right) H_3. \quad (4.57c)$$

Assim, o Hamiltoniano efetivo para excitações de baixa energia na tricamada de fosforeno torna-se

$$H_{tri} = \begin{pmatrix} H_0 + H_2 + H_3/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & H_0 + H_2 & 0 \\ 0 & 0 & H_0 + H_2 - H_3/\sqrt{2} \end{pmatrix}. \quad (4.58)$$

É interessante notar que o Hamiltoniano para a tricamada de fosforeno (4.58) é composto por um Hamiltoniano de monocamada e um de “bicamada” exceto pelo fator de $1/\sqrt{2}$ ao invés de $1/2$ nos termos de acoplamento intercamada. Isso implica que algumas das bandas da tricamada são idênticas às bandas da monocamada, como pode também ser observado nas Figs. 4.6(a) e 4.6(c). A mesma característica é também observada no caso das multicamadas sempre que o número de camadas é ímpar. Um subhamiltoniano para o caso de N camadas, $H_n = H_0 + H_2 + \cos(n\pi/(N+1))H_3$, é um Hamiltoniano de monocamada somente quando $\cos(n\pi/(N+1)) = 0$ para algum n [veja a Eq. (4.36)]. Quando o número de camadas é ímpar, ou seja $N = 2m+1$ com $m = 1, 2, \dots$, encontramos que $n = m+1$ gera um Hamiltoniano de monocamada. Por exemplo, no caso da tricamada, temos $m = 1$, implicando que o subhamiltoniano para $n = 2$ é do tipo monocamada. Portanto, sempre podemos encontrar um Hamiltoniano do tipo monocamada $H_{n=m+1}$. Por outro lado, se o número de camadas é par, ou seja $N = 2m$, a condição para a existência de um Hamiltoniano de monocamada seria $n = m + 1/2$. Entretanto, tal condição nunca é satisfeita, desde que m e n são ambos inteiros. Em conclusão, o Hamiltoniano de N camadas é composto de $N/2$ Hamiltoniano de bicamada se N é par, e $(N-1)/2$ Hamiltonianos de bicamada e um de monocamada se N for ímpar.

Características similares são observada para as bandas de alta energia, mas agora a base é constituída de orbitais antiligantes para cada monocamada, ao invés de estados ligantes, como discutido anteriormente. Assim, devemos assumir uma aproximação de antisimetria das subredes, tal como: $\psi_{AB,i} \approx -\psi_{DC,i} \approx \bar{\phi}_i/2$, onde $\bar{\phi}_i = \psi_{AB,i} - \psi_{DC,i}$ são os orbitais antiligantes. Portanto, podemos generalizar os nossos resultados afirmando que o Hamiltoniano do sistema de N camadas de fosforeno para qualquer intervalo de energia no contexto do modelo *tight-binding* de dez *hoppings* tem forma diagonal no qual cada subhamiltoniano é dado por

$$H_n^\pm = H_0 \pm H_2 \pm \cos\left(\frac{n\pi}{N+1}\right) H_3, \quad (4.59)$$

onde o sinal $+$ ($-$) corresponde às bandas menos (mais) energéticas e $n = 1, 2, \dots, N$ é o índice das subbandas.

4.8 Aproximação do contínuo

Apesar da enorme simplificação alcançada até então para o Hamiltoniano de N camadas de fosforeno (4.44), dada pela Eq. (4.59), os fatores de estrutura do modelo *tight-binding* de dez *hoppings* ainda são bastante complicados para uma investigação analítica das propriedades eletrônicas em torno do ponto Γ . Assim, uma simplificação adicional é desejada de forma a tornar o modelo resultante mais favorável para cálculos analíticos. Com a aproximação do contínuo, um simples modelo analítico pode ser derivado através da expansão dos fatores de estrutura até segunda ordem em k . Foi mostrado recentemente no contexto da aproximação de cinco parâmetros de *hopping* [29, 32] que essa aproximação

do contínuo é apropriada para a descrição da física de sistemas com um grande número de sítios atômicos, levando a resultados bem precisos dentro do limite de validade do modelo. Adicionalmente, sua aplicabilidade não é restrita ao caso da monocamada, mas pode ser estendida para o caso de multicamadas, sendo essa uma aproximação que exige menos computacionalmente do que o modelo *tight-binding* e cálculos de primeiros princípios.

Expandindo os fatores de estrutura, dados no apêndice A, em torno do ponto Γ até segunda ordem em k , obtemos as seguintes expressões

$$t_{AA} = \delta_{AA} + \eta_{AA}k_x^2 + \gamma_{AA}k_y^2, \quad (4.60a)$$

$$t_{AB} = \delta_{AB} + \eta_{AB}k_x^2 + \gamma_{AB}k_y^2 + i\chi_{AB}k_y, \quad (4.60b)$$

$$t_{AC} = \delta_{AC} + \eta_{AC}k_x^2 + \gamma_{AC}k_y^2 + i\chi_{AC}k_y, \quad (4.60c)$$

$$t_{AD} = \delta_{AD} + \eta_{AD}k_x^2 + \gamma_{AD}k_y^2, \quad (4.60d)$$

para termos intracamada e

$$t_{AC'} = \delta_{AC'} + \eta_{AC'}k_x^2 + \gamma_{AC'}k_y^2 + i\chi_{AC}k_y, \quad (4.61a)$$

$$t_{AD'} = \delta_{AD'} + \eta_{AD'}k_x^2 + \gamma_{AD'}k_y^2, \quad (4.61b)$$

para as contribuições intercâmara. Os valores dos coeficientes dos fatores de estrutura expandidos (Eqs. (4.60a)-(4.61b)) para ambos os modelos de dez e de cinco parâmetros de *hoppings* são dados na Tabela 5.1.

Comparando ambos os modelos, o de cinco[29, 32] e o de dez parâmetros de *hoppings*, nota-se que os fatores de estrutura aproximados no modelo do contínuo (Eqs. (4.60a)-(4.61b)) possuem a mesma forma em ambos os modelos, e consequentemente os Hamiltonianos em ambos os modelos também possuem estruturas similares na aproximação de longos comprimentos de onda. Assim, todas as contribuições complicadas devido aos *hoppings* extra são traduzidas em valores diferentes dos coeficientes de estrutura. Portanto, as propriedades eletrônicas derivadas pelo modelo do contínuo de ambos os modelos são qualitativamente equivalentes. Esse é um ponto importante, desde que vários trabalhos relevantes da teoria do fosforeno foram baseados na aproximação do contínuo de cinco *hoppings*[29, 32], e aqui mostramos que esses resultados continuam qualitativamente válidos.

4.8.1 Monocamada de fosforeno

O Hamiltoniano de longos comprimentos de onda para a monocamada de fosforeno baseado na descrição de dez *hoppings* para a contribuição de baixas energias descrita por H_k^+ é dada por

$$H_k^+ = \begin{pmatrix} u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 & \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 + i\chi k_y \\ \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 - i\chi k_y & u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 \end{pmatrix}, \quad (4.62)$$

Tabela 4.1: Coeficientes dos fatores de estrutura para as aproximações de contínuo baseadas nos modelos de dez e de cinco *hoppings*.

	10- <i>hopping</i>	5- <i>hopping</i>	unidades
δ_{AA}	-0.338	0.00	eV
δ_{AB}	-2.912	-2.85	eV
δ_{AC}	3.831	3.61	eV
δ_{AD}	-0.076	-0.42	eV
$\delta_{AC'}$	0.712	0.41	eV
$\delta_{AD'}$	-0.132	-0.06	eV
η_{AA}	1.161	0.00	eV·Å ²
η_{AB}	2.05	3.91	eV·Å ²
η_{AC}	0.460	0.00	eV·Å ²
η_{AD}	0.104	0.58	eV·Å ²
$\eta_{AC'}$	-0.9765	-0.56	eV·Å ²
$\eta_{AD'}$	2.699	3.31	eV·Å ²
γ_{AA}	-1.563	0.00	eV·Å ²
γ_{AB}	3.607	4.41	eV·Å ²
γ_{AC}	-1.572	-0.53	eV·Å ²
γ_{AD}	0.179	1.01	eV·Å ²
$\gamma_{AC'}$	2.443	1.08	eV·Å ²
$\gamma_{AD'}$	0.364	0.14	eV·Å ²
χ_{AB}	3.688	2.41	eV·Å
χ_{AC}	2.208	2.84	eV·Å
$\chi_{AC'}$	2.071	1.09	eV·Å

que tem exatamente a mesma forma que o Hamiltoniano correspondente do caso do modelo de cinco *hoppings*[29, 32], exceto pelos valores das constantes. Para ambos os modelos, as relações entre essas constantes e os coeficientes da Tabela 5.1 são dados por $u_0 = \delta_{AA} + \delta_{AD}$, $\eta_x = \eta_{AA} + \eta_{AD}$, $\eta_y = \gamma_{AA} + \gamma_{AD}$, $\delta = \delta_{AB} + \delta_{AC}$, $\gamma_x = \eta_{AB} + \eta_{AC}$, $\gamma_y = \gamma_{AB} + \gamma_{AC}$, e $\chi = \chi_{AB} + \chi_{AC}$. Diagonalizando o Hamiltoniano (4.62), obtemos a relação de dispersão para elétrons e buracos

$$E_k^{\pm} = u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 \pm \sqrt{(\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2)^2 + \chi^2 k_y^2}, \quad (4.63)$$

onde o sinal positivo (negativo) está associado com a banda de condução (valência). Essa descrição leva a um *gap* de $E_g = 2\delta \approx 1.838$ eV que é consistente com a Ref. [31].

4.8.2 Bicamada de fosforeno

Analogamente ao caso da monocamada, podemos escrever o Hamiltoniano de longos comprimentos de onda para os níveis mais baixos da bicamada de fosforeno como

$$H_0 + H_2 \pm H_3/2 = \begin{pmatrix} u_0^\pm + \eta_x^\pm k_x^2 + \eta_y^\pm k_y^2 & \delta^\pm + \gamma_x^\pm k_x^2 + \gamma_y^\pm k_y^2 + i\chi^\pm k_y \\ \delta^\pm + \gamma_x^\pm k_x^2 + \gamma_y^\pm k_y^2 - i\chi^\pm k_y & u_0^\pm + \eta_x^\pm k_x^2 + \eta_y^\pm k_y^2 \end{pmatrix}, \quad (4.64)$$

onde $u_0^\pm = u_0 \pm \delta_{AD'}/2$, $\eta_x^\pm = \eta_x \pm \eta_{AD'}/2$, $\eta_y^\pm = \eta_y \pm \gamma_{AD'}/2$, $\delta^\pm = \delta \pm \delta_{AC'}/2$, $\gamma_x^\pm = \gamma_x \pm \eta_{AC'}/2$, $\gamma_y^\pm = \gamma_y \pm \gamma_{AC'}/2$, e $\chi^\pm = \chi \pm \chi_{AC'}/2$. Observa-se claramente que o Hamiltoniano de baixas energias para a bicamada (4.64) tem exatamente a mesma estrutura do Hamiltoniano da monocamada (4.62) para o caso de *bias* nula no limite do contínuo, diferindo somente pelos valores dos coeficientes para cada elemento matricial. As bandas de baixa energia obtidas da Eq. (4.64) em torno do ponto Γ são dadas pelas Eqs. (4.42a) e (4.42b) com

$$\epsilon_1^\pm = u_0^\pm + \eta_x^\pm k_x^2 + \eta_y^\pm k_y^2 \quad (4.65a)$$

$$\epsilon_2^\pm = \sqrt{(\delta^\pm + \gamma_x^\pm k_x^2 + \gamma_y^\pm k_y^2)^2 + (\chi^\pm k_y)^2} \quad (4.65b)$$

Para o caso de *bias* nula ($\Delta = 0$), os níveis de energia são dados por $\epsilon_1^\pm + s\epsilon_2^\pm$, ou seja

$$E_s^\pm = u_0^\pm + \eta_x^\pm k_x^2 + \eta_y^\pm k_y^2 + s\sqrt{(\delta^\pm + \gamma_x^\pm k_x^2 + \gamma_y^\pm k_y^2)^2 + (\chi^\pm k_y)^2}, \quad (4.66)$$

com $s = \pm$, onde o sinal positivo (negativo) denota a banda de condução (valência). A Eq. (4.66) tem exatamente a mesma estrutura das bandas de energia da monocamada Eq. (4.63), como esperado.

4.8.3 N camadas de fosforeno

Como podemos antecipar das várias subseções, o Hamiltoniano para o caso de N camadas na aproximação do contínuo deve ser composto de N blocos de Hamiltonianos do tipo monocamada com os respectivos coeficientes modificados. Portanto, podemos escrever os Hamiltonianos de baixa energia na aproximação do contínuo como

$$\begin{pmatrix} u_0^n + \eta_x^n k_x^2 + \eta_y^n k_y^2 & \delta^n + \gamma_x^n k_x^2 + \gamma_y^n k_y^2 + i\chi^n k_y \\ \delta^n + \gamma_x^n k_x^2 + \gamma_y^n k_y^2 - i\chi^n k_y & u_0^n + \eta_x^n k_x^2 + \eta_y^n k_y^2 \end{pmatrix}, \quad (4.67)$$

com $u_0^n = u_0 + \lambda_n \delta_{AD'}$, $\eta_x^n = \eta_x + \lambda_n \eta_{AD'}$, $\eta_y^n = \eta_y + \lambda_n \gamma_{AD'}$, $\delta^n = \delta + \lambda_n \delta_{AC'}$, $\gamma_x^n = \gamma_x + \lambda_n \eta_{AC'}$, $\gamma_y^n = \gamma_y + \lambda_n \gamma_{AC'}$, and $\chi^n = \chi + \lambda_n \chi_{AC'}$, where $\lambda_n = \cos(n\pi/(N+1))$. Assim, reduzimos o problema de N camadas de fosforeno à N problemas de monocamada com os coeficiente que dependem do número de camadas.

Assumindo o limite $N \rightarrow \infty$, ou seja no regime do *bulk*, podemos escrever

$$\phi_i \propto \sin\left(i\frac{n\pi}{N+1}\right) = \sin\left(id\frac{n\pi}{d(N+1)}\right), \quad (4.68)$$

onde $d \approx 10.69 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede ao longo da direção z para o *stacking* AB [41, 101] (veja a Fig. 4.5(c)). Reescrevendo a Eq. (4.68) como $\phi_i \propto \sin(k_z z)$, com $z = id$ e $k_z = n\pi/d(N+1)$, podemos obter a estrutura de bandas em termo de k_z e considerar termos até segunda ordem no contexto do modelo do contínuo. É importante enfatizar que a aproximação de longos comprimentos de onda para o caso do *bulk* é válida somente para pequenos valores de k_z , que significa $n\pi/(N+1) \ll 1$. Entretanto, as bandas menos energéticas ocorrem para $n = N$, de forma que a desigualdade não pode ser satisfeita. Esse problema pode ser facilmente contornado através da seguinte identidade $\cos(N\pi/(N+1)) = -\cos(\pi/(N+1))$, que evita inconsistências no modelo do contínuo. Dessa forma, podemos escrever as bandas de menores energias como

$$E_s^n = \bar{u}_0 + \bar{\eta}_x k_x^2 + \bar{\eta}_y k_y^2 + \bar{\eta}_z k_z^2 + s \sqrt{(\bar{\delta} + \bar{\gamma}_x k_x^2 + \bar{\gamma}_y k_y^2 + \bar{\gamma}_z k_z^2)^2 + (\bar{\chi} k_y)^2}, \quad (4.69)$$

onde $\bar{u}_0 = u_0 - \delta_{AD'}$, $\bar{\eta}_x = \eta_x - \eta_{AD'}$, $\bar{\eta}_y = \eta_y - \gamma_{AD'}$, $\bar{\delta} = \delta - \delta_{AC'}$, $\bar{\gamma}_x = \gamma_x - \eta_{AC'}$, $\bar{\gamma}_y = \gamma_y - \gamma_{AC'}$, $\bar{\chi} = \chi - \chi_{AC'}$, $\bar{\eta}_z = \delta_{AD'} d^2/2$ e $\bar{\gamma}_z = \delta_{AC'} d^2/2$.

Para determinar o intervalo de validade do modelo do contínuo, plotamos os espectros de energias e a densidade de estados para elétrons e buracos (curvas vermelhas tracejadas) sobrepostas aos resultados do modelo *tight-binding* (curvas sólidas azuis) nas Figs. 4.6 e 4.7 para a (a) monocamada, (b) bicamada, (c) tricamada e (d) tetracamada, respectivamente, utilizando as Eqs. (4.63) para $N = 1$, (4.66) para $N = 2$ e (4.69) para $N = 3$ e 4. Uma comparação entre os contornos de energia constante das bandas de condução mais próximas ao nível de Fermi é mostrada na Fig. 4.8. Esse resultado mostra uma boa concordância entre ambos os modelos, em particular ao longo da direção $\Gamma - Y$ nas estruturas de bandas para elétrons e buracos.

Do espectro Eq. (4.69), podemos estimar as massa efetivas dos elétrons ($s = +1$) e buracos ($s = -1$) ao longo da direção z

$$m_z^{e,h} = \frac{\hbar^2}{2(\bar{\eta}_z \pm \bar{\gamma}_z)}. \quad (4.70)$$

Os valores resultantes são $m_z^e \approx 0.115m_0$ e $m_z^h \approx 0.158m_0$, onde a massa do elétron livre é m_0 . Experimentos de ressonância ciclotron[104, 105, 106] no Fósforo negro determinaram as massas efetivas na direção z para elétrons e buracos como $m_z^e \approx 0.128m_0$ e $m_z^h \approx 0.280m_0$, respectivamente. Portanto, as massas efetivas encontradas aqui através da aproximação de longos comprimentos de onda são consistentes com as medidas experimentais[104, 105, 106] e também com valores previstos teóricamente reportados nas Refs. [106, 48], onde as discrepâncias são possivelmente associadas com as pequenas diferenças na constantes de rede na direção z . Alguns trabalhos teóricos[103, 107] adotaram médias de valores experimentais[104] e teóricos[48], assumindo $m_z^e = 0.2m_0$ e $m_z^h = 0.4m_0$ para as massa efetivas, respectivamente. Podemos observar das Eqs. (4.69) e (4.70) que

as propriedades do Fósforo negro na direção z são mais similares às propriedades ao longo da direção x do que ao longo da direção y , desde que não existem termos lineares em k_z .

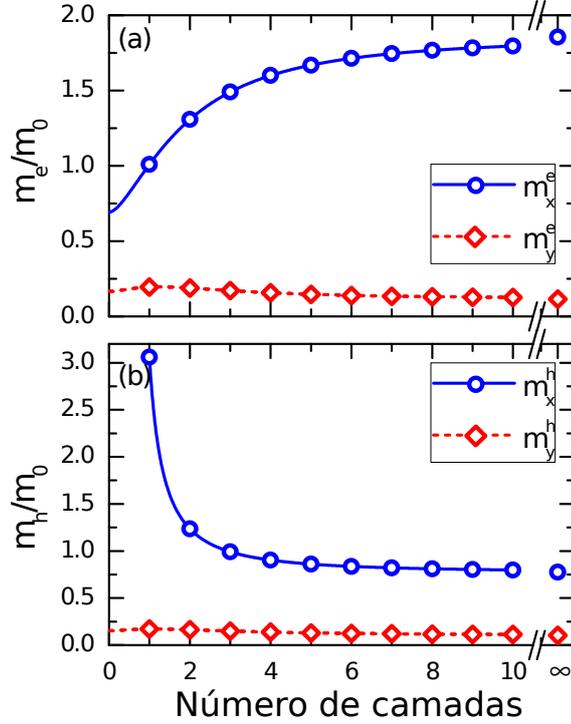


Figura 4.10: Massas efetivas em unidades da massa do elétron livre (m_0) ao longo das direções x (curvas sólidas) e y (curvas tracejadas) para (a) elétrons e (b) buracos como função do número de camadas. O comportamento da expressão analítica (4.71) para valores inteiros de N são representados por símbolos.

Podemos também investigar como as massas efetivas ao longo da direção x e y mudam com o número de camadas. De acordo com a Ref. [32], pode-se estimar as massas efetivas para a n -ésima subbanda no sistema de N camadas de fosforeno de uma maneira similar ao caso da monocamada[32], que nos leva a

$$m_x^{e,h} = \frac{\hbar^2}{2(\eta_x^n \pm \gamma_x^n)}, \quad m_y^{e,h} = \frac{\hbar^2}{2(\eta_x^n \pm \gamma_x^n \pm (\chi^n)^2/2\delta^n)}, \quad (4.71)$$

onde os coeficientes dependem do índice das camadas. A Fig. 4.10 é um *plot* das massas efetivas em unidades de m_0 ao longo das direções x e y para (e) elétrons e (h) buracos como função do número de camadas. Observa-se que as massas efetivas $m_x^{e,h}$ ao longo da direção x são mais sensíveis a mudanças com respeito ao número de camadas do que $m_y^{e,h}$. No limite $N \rightarrow \infty$, as massas efetivas para elétrons e buracos em ambas as direções do plano convergem para os valores do *bulk*: $m_x^e \approx 1.855m_0$, $m_x^h \approx 0.774m_0$, $m_y^e \approx 0.115m_0$ e $m_y^h \approx 0.104m_0$, respectivamente. Trabalhos recentes[107, 108] em multicamadas de fosforeno no contexto do método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ assumiram as seguintes massas efetivas $m_x^e \approx 0.7m_0$, $m_x^h \approx 1.0m_0$, e $m_y^e = m_y^h \approx 0.08m_0$ através de médias entre valores experimentais e teóricos[104, 105, 106], que são bem próximos aos valores da monocamada[32].

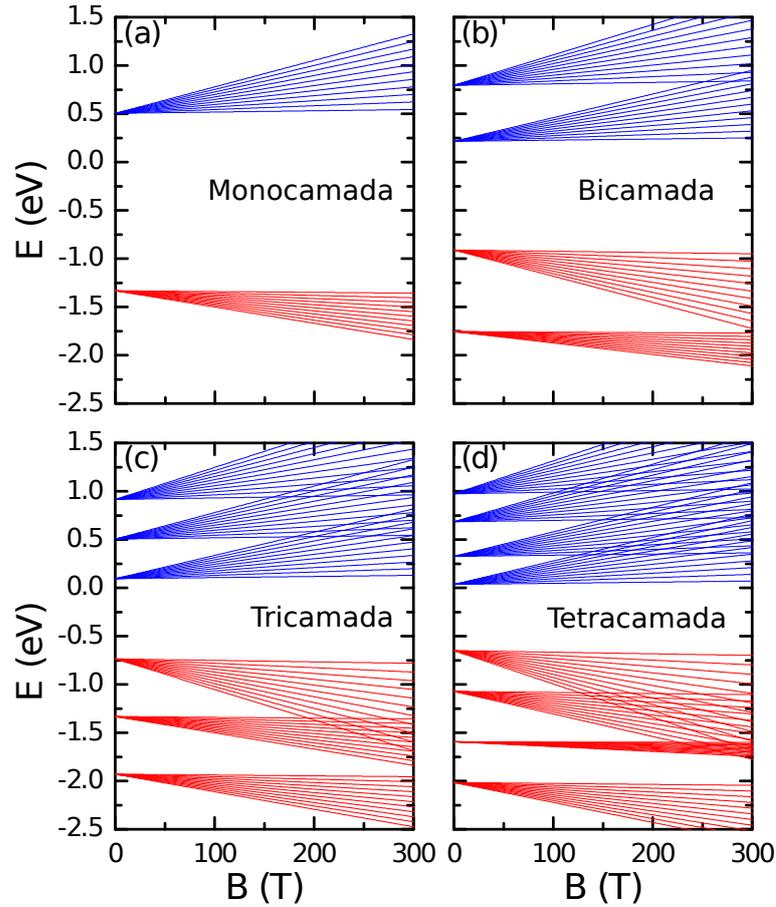


Figura 4.11: Níveis de Landau para elétrons (curvas azuis) e buracos (curvas vermelhas) como função do campo magnético para a (a) monocamada, (b) bicamada, (c) tricamada e (d) tetracamada de fosforeno. Os primeiros onze níveis menos energéticos ($n = 0, 1, \dots, 10$) para cada subbandas são apresentados.

4.9 Níveis de Landau

De forma a exemplificar a física do modelo analítico desenvolvido aqui, discutiremos a influência de um campo magnético externo e uniforme perpendicular ao plano xy ($\mathbf{B} = B\hat{z}$), e obteremos os níveis de Landau para o sistema de multicamadas. Considerando a substituição de Peierls $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - e\mathbf{A}$ no Hamiltoniano do contínuo (4.67) e utilizando o gauge de Landau $\mathbf{A} = (-By, 0, 0)$, podemos generalizar a expressão dos níveis de Landau para o caso de multicamadas no modelo das massas efetivas da mesma forma que na Ref. [32], escrevendo

$$E_{e,h}^n = u_0^n \pm \delta^n \pm \hbar\omega_{e,h} (n + 1/2) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_z^{e,h}}, \quad (4.72)$$

com a frequência definida por

$$\omega_{e,h} = \frac{eB}{\sqrt{m_x^{e,h} m_y^{e,h}}}, \quad (4.73)$$

onde as massas efetivas são dadas pela Eq. (4.71) e o sinal $+$ ($-$) corresponde aos ramos dos elétrons e (buracos h). Iremos desconsiderar os efeitos causados pelo termo $\hbar^2 k_z^2 / 2m_z^{e,h}$, sem perda de generalidade, uma vez que o mesmo causa apenas um deslocamento dos níveis de energia de cada subbanda. Observe que o espectro obtido da Eq. (4.72) possui uma dependência linear em B , similarmente ao caso do gás de elétrons 2D, ou seja a dispersão é tipicamente não relativística. Na Fig. 4.11, mostramos o espectro dos níveis de Landau para elétrons (curvas azuis) e buracos (curvas vermelhas) como função do campo magnético para a (a) monocamada, (b) bicamada, (c) tricamada e (d) tetracamada. Observa-se que todas as subbandas para elétrons e buracos crescem linearmente com diferentes inclinações devido à dependência das massas com os níveis e cruzam-se para valores extremamente altos de campos magnéticos. Resultados similares para multicamadas de fosforeno no contexto do método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ foram reportados na Ref. [107].

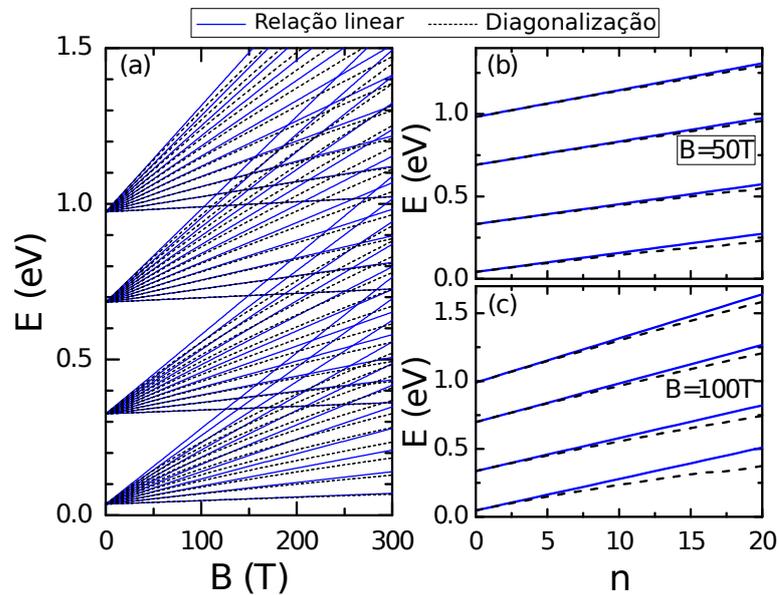


Figura 4.12: Níveis de Landau para elétrons em tetracamada de fosforeno ($N = 4$) como função de (b) um campo magnético perpendicular e (b, c) do índice do nível de Landau n com diferentes campos magnéticos. Um comparação entre as bandas de energia obtidas utilizando a dispersão linear Eq. (4.72) (curvas sólidas azuis) e através da diagonalização do Hamiltoniano (4.67) com o campo magnético (curva tracejada preta) é apresentada. Somente os onze primeiros níveis de Landau menos energeticos foram considerados.

De forma a checar a validade dos resultados analíticos obtidos através da Eq. (4.72), plotamos na Fig. 4.12 os níveis de energia para a tetracamada de fosforeno obtidos através da dispersão linear Eq. (4.72) (curvas sólidas azuis) e da diagonalização do Hamiltoniano (4.67) com um campo magnético perpendicular (curvas tracejadas pretas). O painel (a) mostra um *plot* dos níveis de Landau como função de B e nos painéis (b) e (c) apresentamos os níveis de Landau em função do índice n para $B = 50\text{T}$ e $B = 100\text{T}$, respectivamente. Como mostrado na Fig. 4.12(a), a aproximação linear descreve o comportamento

dos níveis até mesmo para grandes valores de campo magnético. Observa-se um pequeno desvio da dependência linear para grandes campos e índices n para cada subbanda. Isso é uma consequência do acoplamento interbanda que depende de χ que corresponde aos elementos fora da diagonal da Eq. (4.67). As Figs. 4.12(b) e 4.12(c) confirmam a boa concordância entre esses resultados até mesmo para grandes valores do índice n . Observa-se também dos painéis 4.12(b) e 4.12(c) que os níveis de Landau são igualmente espaçados e apresentam uma clara dependência linear em n . Portanto, a excelente concordância entre esses resultados demonstram que a relação linear para os níveis de Landau (4.72) são capazes de descrever precisamente as características principais para índices associados à bandas de baixas energias e até mesmo para grandes campos magnéticos. A validade da aproximação linear para elétrons e buracos foi também discutida nas Refs. [27, 32, 107] e, de acordo com os autores, os níveis de Landau obedecem a mesma relação para campos magnéticos $\lesssim 50$ T.

Em conclusão, estudamos as propriedades eletrônicas de nanofitas e de multicamadas de fósforo negro através do modelo *tight-binding* e da aproximação de longos comprimentos de onda. Com isso, foram desenvolvidos modelos teóricos para a descrição de tais sistemas. Em particular, estudamos as propriedades eletrônicas de nanofitas de fosforeno através de um Hamiltoniano de duas bandas na aproximação de longos comprimentos de onda. Propomos condições de contorno baseadas nas simetrias entre as subredes do cristal afim de descrever as propriedades eletrônicas de nanofitas com bordas *armchair* e *zigzag* em conjunto com o modelo do contínuo. Os resultados analíticos foram comparados com os resultados obtidos do modelo *tight-binding* de cinco parâmetros de *hopping*, mostrando que ambas as aproximações levam à resultados similares para um dado intervalo de valores de comprimento de ondas. Estimamos esse intervalo de valores e mostramos que está na mesma ordem dos valores obtidos experimentalmente em semicondutores. Também mostramos que os estados de superfície das nanofitas *zigzag* surgem naturalmente desse modelo analítico como uma consequência das condições de contorno. Adicionalmente, calculamos analiticamente os *gap*'s de energia para nanofitas *armchair* e *zigzag* e mostramos que eles obedecem leis de escala diferentes, com uma tendência $\approx 1/W$ ($\approx 1/W^2$) para o caso *zigzag* (*armchair*). O modelo analítico desenvolvido mostra a possibilidade da utilização dessa aproximação para se obter resultados quantitativamente precisos especialmente para nanoestruturas de fosforeno grandes, o que seria computacionalmente caro utilizando-se o modelo *tight-binding*.

Recentemente, as propriedades eletrônicas das nanofitas de fosforeno foram calculadas através de um modelo *tight-binding* mais preciso que envolve a definição de dez parâmetros de *hopping* para a monocamada de fosforeno, como reportado em Ref. [78]. Os resultados mostraram características qualitativamente similares com os apresentados nesta tese, apesar do maior grau de precisão do modelo. Entretanto, a única consequência direta no modelo do contínuo é a alteração dos valores das constantes δ , γ_x , γ_y , η_x , η_y , χ , u_0 (como discutido no capítulo de multicamadas de fosforeno), consequente da adição de um maior número de *hoppings* no sistema. Assim, desde que as condições de contorno para as nanofitas propostas neste trabalho depende somente dos tipos de subredes nas terminações

das nanofitas e não do modelo adotado, concluímos que os resultados principais obtidos nesta tese, as condições de contorno corretas para cada tipo de borda, não são afetadas.

Estudamos também as propriedades eletrônicas de multicamadas de fosforeno e derivamos analiticamente um modelo para o sistema de multicamadas, baseado em um modelo *tight-binding* recentemente proposto que utiliza dez parâmetros de *hopping* intracamada e quatro intercamada. Mostramos que a decomposição em N Hamiltonianos efetivos de ordem 2 surge naturalmente do problema de N camadas acopladas, mapeando o problema complicado do Hamiltoniano de ordem N em um sistema de N monocamadas desacopladas. Através das simetrias entre as subredes A/D e B/C , separamos os Hamiltonianos das bandas de baixas e altas energias, associando cada caso com ligações e antiligações entre pseudo espinores, respectivamente. Verificamos que as bandas de baixas e altas energias são descritas por $\psi_{AB,i} + \psi_{DC,i}$ e $\psi_{AB,i} - \psi_{DC,i}$ em cada camada i . Utilizando o modelo *tight-binding* desacoplado para a multicamada de fosforeno, expandimos os fatores de estrutura em torno do ponto Γ para obter uma aproximação de longos comprimentos de onda para o sistema. Isso permitiu a obtenção das relações de dispersão para elétrons e buracos na vizinhança do nível de Fermi, assim como expressões gerais para o *gap* de energia e massas efetivas com uma dependência explícita com o número de camadas N . Nossos resultados mostraram que o modelo do contínuo apresenta boa concordância com resultados prévios baseados em cálculos de primeiros princípios e aproximação *tight-binding* reportado na literatura por Rudenko et al.[26, 31], reproduzindo fielmente a estrutura de bandas próxima ao nível de Fermi. Adicionalmente, no limite do *bulk* ($N \rightarrow \infty$, ou seja, Fósforo negro), encontramos que o *gap* de energia é de ≈ 0.414 eV no contexto da aproximação do contínuo. Esse resultado é consistente com os valores obtidos previamente através de cálculos *ab-initio*[102] (≈ 0.43 eV) e do modelo *tight-binding*[26, 31] (≈ 0.40 eV). Como um exemplo de aplicação do modelo, consideramos o caso de um campo magnético perpendicular ao sistema de N camadas e encontramos expressões gerais para os níveis de Landau para elétrons e buracos.

Portanto, a análise analítica desenvolvida nesta tese captura a física essencial de nanoestruturas baseadas em multicamadas de fosforeno, apropriada para uma investigação de sistemas de grandes dimensões, desde que os nossos resultados apresentam grande precisão para sistemas com um grande número de sítios atômicos, o que seria computacionalmente caro do ponto de vista dos modelos baseados em cálculos de primeiros princípios e do modelo *tight-binding*.

Apêndice A

Fatores de estrutura do modelo *tight-binding* de dez-*hoppings*

Aqui, iremos derivar os fatores de estrutura correspondentes aos elementos matriciais do Hamiltoniano do modelo *tight-binding* de 10 *hoppings*. Tal modelo foi proposto na Ref. [31]. A figura 5.1(a) mostra um esboço das subredes que compõem a célula unitária do fosforeno, enfatizando os comprimentos e ângulos de ligação entre os átomos de Fósforo, onde $a_1 = 2.22\text{\AA}$ ($a_2 = 2.24\text{\AA}$) é a distância entre os vizinhos mais próximos nas subredes A e B ou C e D (A e C ou B e D), $\alpha_1 = 96.5^\circ$, $\alpha_2 = 101.9^\circ$, e $\beta = 72^\circ$. As Figs. 5.1(b) e 5.1(c) indicam os 10 *hoppings* intracamada t_i e os 4 *hoppings* intercamada t_i^\perp , respectivamente. As energias de *hopping* são apresentadas na Tabela 5.

No que segue, iremos mostrar como se calcula a expressão para t_{AB} , uma vez que os outros termos t_{AA} , t_{AC} , t_{AD} , $t_{AC'}$ and $t_{AD'}$ podem ser obtidos através de uma forma análoga. O termo t_{AB} corresponde a todos os termos envolvendo as energias entre $A - B$ e $C - D$. Portanto, através da análise da Fig. 5.1(b), temos

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{AB} &= \sum_{i,j} t_{ij} (a_i^\dagger b_j + d_i^\dagger c_j) + h.c. = t_1 \sum_{i,j} (a_i^\dagger b_j + d_i^\dagger c_j) \\ &\quad + t_4 \sum_{i,j} (a_i^\dagger b_j + d_i^\dagger c_j) + t_8 \sum_{i,j} (a_i^\dagger b_j + d_i^\dagger c_j) + h.c. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Rotulando t_1 , t_4 e t_8 por t_n , cada parte da Eq. (5.1) pode ser calculada como

$$\begin{aligned} t_n \sum_{i,j} (a_i^\dagger b_j + d_i^\dagger c_j) &= \frac{t_n}{N} \sum_{i,j,k,k'} (a_k^\dagger b_{k'} + d_k^\dagger c_{k'}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j} \\ &= \frac{t_n}{N} \sum_{i,j,k,k'} (a_k^\dagger b_{k'} + d_k^\dagger c_{k'}) e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\cdot\vec{r}_j} \\ &= \sum_k \left(t_n \sum_{m_n} e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_m} \right) (a_k^\dagger b_k + d_k^\dagger c_k), \end{aligned} \quad (5.2)$$

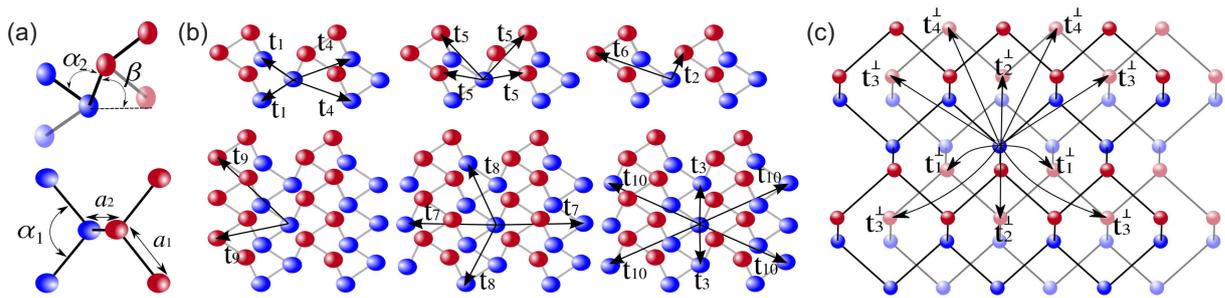


Figura 5.1: Estrutura cristalina das multicamadas de Fósforo negro com os parâmetros utilizados no modelo *tight-binding*. (a) definição dos comprimentos e ângulos de ligação. (b) e (c) mostram esquematicamente os hoppings intracamada e intercamada, respectivamente.

onde \sum_{m_n} denota uma soma sobre todos os \vec{r}_j vizinhos de \vec{r}_i ligados pelo *hopping* t_n e $\vec{\delta}_i = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ corresponde ao vetor posição relativo aos sítios atômicos i e j . Assim, segue a seguinte expressão

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{AB} = & \sum_k \left(t_1 \sum_{m_1} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_{m_1}} + t_4 \sum_{m_4} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_{m_4}} + t_8 \sum_{m_8} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_{m_8}} \right) \\ & \times (a_k^\dagger b_k + d_k^\dagger c_k) + h.c. = \sum_k t_{AB}(k) (a_k^\dagger b_k + d_k^\dagger c_k) + h.c. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Substituindo os vetores posições, calculados de acordo com a Fig. 5.1, na Eq. (5.3), encontramos

$$\begin{aligned} t_{AB}(k) = & 2t_1 \cos [a_1 \sin(\alpha_1/2)k_x] e^{-ia_1 \cos(\alpha_1/2)k_y} \\ & + 2t_4 \cos [a_1 \sin(\alpha_1/2)k_x] e^{i[2a_2 \cos \beta + a_1 \cos(\alpha_1/2)]k_y} \\ & + 2t_8 \cos [3a_1 \sin(\alpha_1/2)k_x] e^{-ia_1 \cos(\alpha_1/2)k_y}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

De forma análoga, podemos obter os fatores de estrutura intracamada restantes (t_{AA} , t_{AC}

Tabela 5.1: parâmetros de *hopping* intracamada (t_i) e intercamada (t_i^\perp).

Parâmetro	Valor (eV)	Parâmetro	Valor (eV)
t_1	-1.486	t_2	3.729
t_3	-0.252	t_4	-0.071
t_5	0.019	t_6	0.186
t_7	-0.063	t_8	0.101
t_9	-0.042	t_{10}	0.073
t_1^\perp	0.524	t_2^\perp	0.180
t_3^\perp	-0.123	t_4^\perp	-0.168

e t_{AD}) e as intercadas ($t_{AD'}$ e $t_{AC'}$), resultando nas seguintes expressões

$$\begin{aligned}
t_{AA}(k) &= 2t_3 \cos [2a_1 \sin(\alpha_1/2)k_x] \\
&\quad + 2t_7 \cos \{ [2a_1 \cos(\alpha_1/2) + 2a_2 \cos \beta] k_y \} \\
&\quad + 4t_{10} \cos [2a_1 \sin(\alpha_1/2)k_x] \\
&\quad \times \cos \{ [2a_1 \cos(\alpha_1/2) + 2a_2 \cos \beta] k_y \}, \tag{5.5a}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
t_{AC}(k) &= t_2 e^{ia_2 \cos(\beta)k_y} + t_6 e^{-i[a_2 \cos \beta + 2a_1 \cos(\alpha_1/2)]k_y} \\
&\quad + 2t_9 \cos [2a_1 \sin(\alpha_1/2)k_x] e^{-i[a_2 \cos \beta + 2a_1 \cos(\alpha_1/2)]k_y}, \tag{5.5b}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
t_{AD}(k) &= 4t_5 \cos [a_1 \sin(\alpha_1/2)k_x] \\
&\quad \times \cos \{ [a_1 \cos(\alpha_1/2) + a_2 \cos \beta] k_y \}, \tag{5.5c}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
t_{AD'}(k) &= \{ 4t_3^\perp \cos [2a_1 \sin(\alpha_1/2)k_x] + 2t_2^\perp \} \\
&\quad \times \cos \{ [a_1 \sin(\alpha_1/2) + a_2 \cos(\beta)] k_y \}, \tag{5.5d}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
t_{AC'}(k) &= \{ 2t_1^\perp e^{ia_2 \cos(\beta)k_y} + 2t_4^\perp e^{-i[2a_1 \sin(\alpha_1/2) + a_2 \cos(\beta)]k_y} \} \\
&\quad \times \cos [2a_1 \sin(\alpha_1/2)k_x]. \tag{5.5e}
\end{aligned}$$

Apêndice B

Transformação unitária para a bicamada de Fósforo negro

De forma a obter o Hamiltoniano (5.8), podemos aplicar a seguinte transformação unitária no Hamiltoniano da bicamada Eq. (5.6):

$$U = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{1} \\ \mathbf{1} & \mathbf{1} & -\mathbf{1} & -\mathbf{1} \\ -i\mathbf{1} & i\mathbf{1} & -i\mathbf{1} & i\mathbf{1} \\ -i\mathbf{1} & i\mathbf{1} & i\mathbf{1} & -i\mathbf{1} \end{pmatrix}, \quad (5.6)$$

onde $\mathbf{1}$ denota a matriz unidade 2×2 . Portanto, obtemos

$$UH_{bi}U^\dagger = \begin{pmatrix} H_0 + H_2 + H_3/2 & \Delta/2 & 0 & iH_3/2 \\ \Delta/2 & H_0 + H_2 - H_3/2 & -iH_3/2 & 0 \\ 0 & iH_3/2 & H_0 - H_2 - H_3/2 & \Delta/2 \\ -iH_3/2 & 0 & \Delta/2 & H_0 - H_2 + H_3/2 \end{pmatrix}, \quad (5.7)$$

Na Sec. 4.7.2, utilizamos a transformação acima e desprezamos os termos da diagonal secundária, que é uma excelente aproximação de acordo com os resultados da Ref. [32].

Apêndice C

Publicações relacionadas

- D. J. P. de Sousa, L. V. de Castro, D. R. da Costa, J. Milton Pereira Jr. *Boundary conditions for phosphorene nanoribbons in the continuum approach*. Physical Review B **94**, 235415 (2016). DOI:10.1103/PhysRevB.94.235415

PHYSICAL REVIEW B **94**, 235415 (2016)

Boundary conditions for phosphorene nanoribbons in the continuum approach

D. J. P. de Sousa,^{*} L. V. de Castro,[†] D. R. da Costa,[‡] and J. Milton Pereira, Jr.[§]

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, Campus do Pici, Fortaleza, Ceará 60455-900, Brazil

(Received 4 June 2016; revised manuscript received 14 November 2016; published 14 December 2016)

We investigate the energy spectrum of single-layer black phosphorene nanoribbons (BPNs) by means of a low-energy expansion of a recently proposed tight-binding model that describes electron and hole bands close to the Fermi energy level. Using the continuum approach, we propose boundary conditions based on sublattice symmetries for BPNs with zigzag and armchair edges and show that our results for the energy spectra exhibit good agreement with those obtained by using the five-parameter tight-binding model. We also explore the behavior of the energy gap versus the nanoribbon width W . Our findings demonstrate that band gaps of armchair BPNs scale as $1/W^2$, while zigzag BPNs exhibit a $1/W$ tendency. We analyze the different possible combinations of the zigzag edges that result in twofold degenerate and nondegenerate edge states. Furthermore, we obtain expressions for the wave functions and discuss the limit of validity of such an analytical model.

DOI: [10.1103/PhysRevB.94.235415](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.235415)

- D. J. P. de Sousa, L. V. de Castro, D. R. da Costa, J. Milton Pereira Jr. and Tony Low. *Multilayered black phosphorus: From a tight-binding to a continuum description*. Physical Review B **96**, 155427 (2017). DOI:10.1103/PhysRevB.96.155427

PHYSICAL REVIEW B **96**, 155427 (2017)

Multilayered black phosphorus: From a tight-binding to a continuum description

D. J. P. de Sousa,^{1,*} L. V. de Castro,^{1,†} D. R. da Costa,^{1,2,‡} J. Milton Pereira Jr.,^{1,§} and Tony Low^{2,||}

¹*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, Campus do Pici, 60455-900 Fortaleza, Ceará, Brazil*

²*Department of Electrical & Computer Engineering, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota 55455, USA*

(Received 14 July 2017; revised manuscript received 20 September 2017; published 10 October 2017)

We investigate the electronic properties of N -layer black phosphorus by means of an analytical method based on a recently proposed tight-binding Hamiltonian involving 14 hopping parameters. The method provides simple and accurate general expressions for the Hamiltonian of N -layer phosphorene, which are suitable for the study of electronic transport and optical properties of such systems, and the results show the features that emerge as the number of layers increases. In addition, we show that the N -layer problem can be translated into N effective monolayer problems in the long wavelength approximation and, within this analytical picture, we obtain expressions for the energy gap and the effective masses for electrons and holes along the N -layer black phosphorus plane directions as a function of the number of layers, as well as for the Landau levels as a function of perpendicular magnetic field.

DOI: [10.1103/PhysRevB.96.155427](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.155427)

Apêndice D

Trabalhos em andamento

- D. J. P. de Sousa, L. S. R. Cavalcante, Andrey Chaves, J. Milton Pereira Jr. and Tony Low. *Effects of the bias-induced topological phase transition on the plasmon behavior of bilayer black phosphorus.*

Effects of the bias-induced topological phase transition on the plasmon behavior of bilayer black phosphorus

D. J. P. de Sousa,^{1,*} L. S. R. Cavalcante,^{1,†} Andrey Chaves,^{1,‡} J. Milton Pereira Jr.,^{1,§} and Tony Low^{2,¶}

¹*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará,
Caixa Postal 6030, Campus do Pici, 60455-900 Fortaleza, Ceará, Brazil*

²*Department of Electrical and Computer Engineering,
University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota 55455, USA*

(Dated: July 13, 2018)

In this letter, we investigate the plasmon spectrum in biased bilayer black phosphorus by means of a two-band Hamiltonian that describes well the band structure of this system. The model agrees with the tight-binding approach for biases Δ ranging at the vicinity of the gap closing critical value Δ_c . It is shown that this model is suitable for describing the bias-driven formation of Dirac cones in phosphorene systems with great accuracy. We calculate the dielectric and the energy loss function and demonstrate the appearance of acoustic-like plasmon modes caused by the formation of Dirac spectrum and show how the changes from a disc to a ring topology of the two dimensional Fermi surface affects the absorption properties of multilayer black phosphorus systems.

-
- J. D. S. Forte, D. J. P. de Sousa and J. Milton Pereira Jr.. *Dirac spectrum in gated multilayer black phosphorus nanoribbons.*

Dirac spectrum in gated multilayer black phosphorus nanoribbons

J. D. S. Forte,^{1,*} D. J. P. de Sousa,^{1,†} and J. Milton Pereira Jr.^{1,‡}

¹*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará,
Caixa Postal 6030, Campus do Pici, 60455-900 Fortaleza, Ceará, Brazil*

(Dated: June 19, 2018)

We investigate the effects of a perpendicular electric field applied to multilayer phosphorene nanoribbons with zigzag and armchair edges. Within the context of the tight-binding model, we explore the electronic properties of these systems giving emphasis to the appearance of Dirac-like spectra, a transition that occurs when the gate density associated with the applied displacement field is greater than the critical value n_c . We show that the confinement properties and the screening effects in such systems play an important role on the determination of n_c , suggesting a scheme to determine the thickness, width and edge orientation of multilayered phosphorene nanoribbons.

Referências Bibliográficas

- [1] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [2] M. I. Katsnelson, *Graphene: Carbon in Two Dimensions* (Cambridge University Press, 2012).
- [3] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Nature Physics* **2**, 620 (2006).
- [4] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, *Nature* **499**, 419 (2013).
- [5] P. De Padova, C. Ottaviani, C. Quaresima, B. Olivieri, P. Imperatori, E. Salomon, T. Angot, L. Quagliano, C. Romano, A. Vona, M. Muniz-Miranda, A. Generosi, B. Paci, and G. L. Lay, *2D Materials* **1**, 021003 (2014).
- [6] M. E. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio, and G. L. Lay, *New Jour. of Phys.* **16**, 095002 (2014).
- [7] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 147 (2011).
- [8] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen, and Y. Zhang, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 372 (2014).
- [9] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek, and P. D. Ye, *ACS Nano* **8**, 4033 (2014).
- [10] F. Xia, H. Wang, and Y. Jia, *Nat. Commun.* **5**, 4458 (2014).
- [11] S. P. Koenig, R. A. Doganov, H. Schmidt, A. H. Castro Neto, and B. Özyilmaz, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 103106 (2014).
- [12] A. Castellanos-Gomez, L. Vicarelli, E. Prada, J. O. Island, K. L. Narasimha-Acharya, S. I. Blanter, D. J. Groenendijk, M. Buscema, G. A. Steele, J. V. Alvarez,

- H. W. Zandbergen, J. J. Palacios, and H. S. J. van der Zant, *2D Materials* **1**, 025001 (2014).
- [13] A. S. Rodin, A. Carvalho, and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 176801 (2014).
- [14] T. Low, R. Roldán, H. Wang, F. Xia, P. Avouris, L. M. Moreno, and F. Guinea, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 106802 (2014).
- [15] V. Tran, R. Soklaski, Y. Liang, and L. Yang, *Phys. Rev. B* **89**, 235319 (2014).
- [16] A. Castellanos-Gomez, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**(21), 4280 (2015).
- [17] K. Dolui and S. Y. Quek, *Sci. Rep.* **5**, 11699 (2015).
- [18] S. Das, W. Zhang, M. Demarteau, A. Hoffmann, M. Dubey, and A. Roelofs, *Nano Lett.* **14**(10), 5733 (2014).
- [19] H. Yuan, X. Liu, F. Afshinmanesh, W. Li, G. Xu, J. Sun, B. Lian, A. G. Curto, G. Ye, Y. Hikita, Z. Shen, S.-C Zhang, X. Chen, M. Brongersma, H. Y. Hwang, and Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 707 (2015).
- [20] Q. Liu, X. Zhang, L. B. Abdalla, A. Fazzio, and A. Zunger, *Nano Lett.* **15**, 1222 (2015).
- [21] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek, and P. D. Ye, *ACS Nano* **8**, 4033 (2014).
- [22] A. Castellanos-Gomez, L. Vicarelli, E. Prada, J. O. Island, K. L. Narasimha-Acharya, S. I. Blanter, D. J. Groenendijk, M. Buscema, G. A. Steele, J. V. Alvarez, H. W. Zandbergen, J. J. Palacios, and H. S. J. van der Zant, *2D Mater.* **1**, 025001 (2014).
- [23] G. Zhang, S. Huang, Andrey Chaves, C. Song, V. O. Özçelik, Tony Low, and H. Yan, *Nat. Commun.* **8**, 14071 (2017).
- [24] V. Tran and L. Yang, *Phys. Rev. B* **89**, 245407 (2014).
- [25] A. Carvalho, A. S. Rodin, and A. H. Castro Neto, *Europhys. Lett.* **108**, 47005 (2014).
- [26] A. N. Rudenko and M. I. Katsnelson *Phys. Rev. B* **89**, 201408(R) (2014).
- [27] X. Y. Zhou, R. Zhang, J. P. Sun, Y. L. Zou, D. Zhang, W. K. Lou, F. Cheng, G. H. Zhou, F. Zhai, and K. Chang, *Sci. Rep.* **5**, 12295 (2015).
- [28] P. Li and I. Appelbaum, *Phys. Rev. B* **90**, 115439 (2014).

- [29] D. J. P. de Sousa, L. V. de Castro, D. R. da Costa, and J. Milton Pereira, Jr. Phys. Rev. B **94**, 235415 (2016).
- [30] D. J. P. de Sousa, L. V. de Castro, D. R. da Costa, J. Milton Pereira, Jr., and Tony Low Phys. Rev. B **96**, 155427 (2017).
- [31] A. N. Rudenko, S. Yuan, and M. I. Katsnelson Phys. Rev. B **92**, 085419 (2015).
- [32] J. M. Pereira and M. I. Katsnelson, Phys. Rev. B **92**, 075437 (2015).
- [33] A.K.Geim and I.V.Grigorieva, Nature (London) **499**, 419 (2013).
- [34] P. Avouris, T. F. Heinz, and T. Low, *2D Materials: Properties and Devices* (Cambridge University Press, Cambridge, 2017)
- [35] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, Nature **499**, 419 (2013).
- [36] S. Appalakondaiah, G. Vaitheeswaran, S. Lebègue, N. E. Christensen, and A. Svane, Phys. Rev. B **86**, 035105 (2012).
- [37] Meysam Akhtar, George Anderson, Rong Zhao, Adel Alruqi, Joanna E. Mroczkowska, Gamini Sumanasekera and Jacek B. Jasinski, npj 2D Materials and Applications **1**, 5 (2017) .
- [38] R. J. Wu, M. Topsakal, Tony Low, M. C. Robbins, N. Haratipour, J. S. Jeong, R. M. Wentzcovitch, S. J. Koester and K. Andre Mkhoyan, Journal of Vacuum Science and Technology A **33**, 060604 (2015).
- [39] Q. Wei and X. Peng, Appl. Phys. Lett. **104**, 251915 (2014).
- [40] L. Wang, A. Kutana, X. Zou, and B. I. Yakobson, Nanoscale **7**, 9746 (2015).
- [41] D. Çakır, C. Sevik, and F. M. Peeters, Phys. Rev. B **92**, 165406 (2015).
- [42] J. Guan, W. Song, L. Yang and Da. Tománek Phys. Rev. B **94**, 045414 (2016).
- [43] A. Castellanos-Gomez, Phys. Chem. Lett. **6**, 4280 (2015).
- [44] V. Tran, R. Soklaski, Y. Liang and L. Yang Phys. Rev. B **89**, 235319 (2014).
- [45] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan and T. F. Heinz Phys. Rev. Lett. **105**, 136805 (2010).
- [46] E. Cappelluti, R. Roldán, J. A. Silva-Guillén, P. Ordejón, and F. Guinea, Phys. Rev. B **88**, 075409 (2013).
- [47] G. Zhang, S. Huang, Andrey Chaves, C. Song, V. O. Özçelik, Tony Low and H. Yan, Nat. Commun. **8**, 14071 (2017).

- [48] Tony Low, A. S. Rodin, A. Carvalho, Y. Jiang, H. Wang, F. Xia and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. B* **90**, 075434 (2014).
- [49] G. O. de Sousa, D. R. da Costa, Andrey Chaves, G. A. Farias, and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **95**, 205414 (2017).
- [50] A. Manjanath, A. Samanta, T. Pandey and A. K. Singh, *Nanotechnology* **26**, 075701 (2015).
- [51] L. Kou, Y. Ma, S. C. Smith and C. Chen, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1509 (2015).
- [52] Q. Liu, X. Zhang, L. B. Abdalla, A. Fazzio and A. Zunger, *Nano Lett.* **15**, 1222 (2015).
- [53] S. S. Baik, K. S. Kim, Y. Yi and H. J. Choi, *Nano Lett.* **15**, 7788 (2015).
- [54] J. Kim, S. S. Baik, S. W. Jung, Y. Sohn, S. H. Ryu, H. J. Choi, B. Yang and K. S. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 226801 (2017).
- [55] S. Yuan, E. v. Veen, M. I. Katsnelson and R. Roldán, *Phys. Rev. B* **93**, 245433 (2016).
- [56] R. Fei, V. Tran and L. Yang, *Phys. Rev. B* **91**, 195319 (2015).
- [57] E. V. Castro, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. M. B. Lopes dos Santos, J. N., F. Guinea, A. K. Geim, and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 216802 (2007)
- [58] R. Lv, J. A. Robinson, R. E. Schaak, D. Sun, Y. Sun, T. E. Mallouk and M. Terrones, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 56 (2015).
- [59] B. Liu, M. Köpf, A. N. Abbas, X. Wang, Q. Guo, Y. Jia, F. Xia, R. Wehrich, F. Bachhuber, F. Pielhofer, H. Wang, R. Dhall, S. B. Cronin, M. Ge, X. Fang, T. Nilges, C. Zhou, *Adv. Mater.* **27**, 4423 (2017).
- [60] H. Yuan, X. Liu, F. Afshinmanesh, W. Li, G. Xu, J. Sun, B. Lian, A. G. Curto, G. Ye, Y. Hikita, Z. Shen, Shou-Cheng Zhang, X. Chen, M. Brongersma, H. Y. Hwang and Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 707 (2015).
- [61] F. Xia, H. Wang and Y. Jia, *Nat. Commun.* **5**, 4458 (2014).
- [62] S. P. Koenig, R. A. Doganov, H. Schmidt, A. H. Castro Neto and B. Özyilmaz, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 103106 (2014).
- [63] G. Fiori, F. Bonaccorso, G. Iannaccone, T. Palacios, D. Neumaier, A. Seabaugh, S. K. Banerjee and L. Colombo, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 768 (2014).

- [64] K. I. Bolotina, K. J. Sikes, Z. Jiangad, M. Klimac, G. Fudenberg, J. Honec, P. Kima and H. L. Stormerabe, *Solid State Commun.* **146**, 351 (2008).
- [65] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan and A. C. Ferrari, *Nature Photonics* **4**, 611 (2010).
- [66] M. Huang, M. Wang, C. Chen, Z. Ma, X. Li, J. Han, Y. Wu, *Adv. Mater.* **28**, 3481 (2016).
- [67] A. J. Mannix, B. Kiraly, M. C. Hersam and N. P. Guisinger, *Nature Reviews Chemistry* **1**, 0014 (2017).
- [68] Y. Liu, N. O. Weiss, X. Duan, Hung-Chieh Cheng, Y. Huang and X. Duan, *Nature Reviews Materials* **1**, 16042 (2016).
- [69] J. B. Smith, D. Hagaman and Hai-Feng Ji, *Nanotechnology* **27**, 215602 (2016).
- [70] J. R. Brent, N. Savjani, E. A. Lewis, S. J. Haigh, D. J. Lewis and P. O'Brien, *Chem. Commun.* **50**, 13338 (2014).
- [71] Z. Yang, J. Hao, S. Yuan, S. Lin, H. M. Yau, J. Dai, S. P. Lau, *Adv. Mater.* **27**, 3748 (2015).
- [72] W. Lu, H. Nan, J. Hong, Y. Chen, C. Zhu, Z. Liang, X. Ma, Z. Ni, C. Jin, Z. Zhang, *Nano Research* **7**, 853 (2014).
- [73] A. Ziletti, A. Carvalho, P. E. Trevisanutto, D. K. Campbell, D. F. Coker and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. B* **91**, 085407 (2015).
- [74] R. A. Doganov, S. P. Koenig, Y. Yeo, K. Watanabe, T. Taniguchi and B. Özyilmaz, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 083505 (2015).
- [75] V. Tayari, N. Hemsworth, I. Fasih, A. Favron, E. Gaufrès, G. Gervais, R. Martel and T. Szkopek, *Nat. Commun.* **6**, 7702 (2015).
- [76] Ahmet Avsar, Ivan J. Vera-Marun, Jun You Tan, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Antonio H. Castro Neto and Barbaros Özyilmaz, *ACS Nano*. **9**, 4138 (2015).
- [77] M. Ezawa, *New J. Phys.* **16**, 115004 (2014).
- [78] M. M. Grujić, M. Ezawa, M. Z. Tadić, and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **93**, 245413 (2016).
- [79] J. Qiao, X. Kong, Zhi-Xin Hu, F. Yang and W. Ji, *Nat. Commun.* **5**, 4475 (2014).
- [80] M. P. Marder, *Condensed matter physics* (Wiley, 2010)
- [81] A. Morita, *Appl. Phys. A* **39**, 227 (1986).

- [82] Tony Low, R. Roldán, H. Wang, F. Xia, P. Avouris, L. Martín Moreno and Francisco Guinea, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 106802 (2014).
- [83] A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum theory of many-particle systems* (Dover, 2003).
- [84] L. Brey and H. A. Fertig, *Phys.Rev.B* **73**, 235411 (2006).
- [85] K. Wakabayashi, K.-i. Sasaki, T. Nakanishi, and T. Enoki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **11**, 054504 (2010).
- [86] T. Enoki and T. Ando, *Physics and Chemistry of Graphene: Graphene to Nanographene* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2014).
- [87] E. Taghizadeh Sisakht, M. H. Zare, and F. Fazileh, *Phys. Rev. B* **91**, 085409 (2015).
- [88] X. Peng, A. Coppole, and Q. Wei, *J. Appl. Phys.* **116**, 144301 (2014).
- [89] C. W. Groth, M. Wimmer, A. R. Akhmerov, and X. Waintal, *New J. Phys.* **16**, 063065 (2014).
- [90] V. Barone, O. Hod, and G. E. Scuseria, *Nano Lett.* **6**, 2748(2006).
- [91] K. A. Ritter and J. W. Lyding, *Nat. Mater.* **8**, 235 (2009).
- [92] X. Ling, H. Wang, S. Huang, F. Xia, and M. S. Dresselhaus, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112**, 4523 (2015).
- [93] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys.Rev.Lett.* **97**, 216803 (2006).
- [94] L. Yang, C.-H. Park, Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 186801 (2007).
- [95] C.-H. Park and S. G. Louie, *Nano Lett.* **8**, 2200 (2008).
- [96] Z. Zhang and W. Guo, *Phys.Rev.B* **77**, 075403 (2008).
- [97] R. Quhe, R. Fei, Q. Liu, J. Zheng, H. Li, C. Xu, Z. Ni, Y. Wang, D. Yu, Z. Gao, and J. Lu, *Sci. Rep.* **2**, 853 (2012).
- [98] Y. Liang, Vei Wang, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 455302 (2012).
- [99] Y.-L. Songa, S. Zhang, D.-B. Lu, H.-r. Xu, Z. Wang, Y. Zhang and Z.-W. Lu, *Eur.Phys.J.B* **86**, 488 (2013).
- [100] S. M. Aghaei and I. Calizo, *J. Appl. Phys.* **118**, 104304 (2015).

-
- [101] A. Mukhopadhyay, L. Banerjee, A. Sengupta, and H. Rahaman, *J. Appl. Phys.* **118**, 224501 (2015).
- [102] L. Liang, J. Wang, W. Lin, B. G. Sumpter, V. Meunier, and M. Pan, *Nano Lett.* **14**, 6400 (2014).
- [103] C. Lin, R. Grassi, T. Low, and A. S. Helmy, *Nano Lett.* **16**, 1683 (2016).
- [104] S.-i. Narita, S.-i. Terada, S. Mori, K. Muro, Y. Akahama, and S. Endo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 3544 (1983).
- [105] Y. Akahama, S. Endo, and S.-i. Narita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 2148 (1983).
- [106] A. Morita, *Appl. Phys. A* **39**, 227 (1986).
- [107] Y. Jiang, R. Roldán, F. Guinea, and T. Low, *Phys. Rev. B* **92**, 085408 (2015).
- [108] Tony Low, A. S. Rodin, A. Carvalho, Y. Jiang, H. Wang, F. Xia, and A. H. C. Neto, *Phys. Rev. B* **90**, 075434 (2014).