



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

HEITOR ALVES DE MELO

ADIÇÃO DE PARTÍCULAS EM PONTOS
QUÂNTICOS DE FOSFORENO

FORTALEZA

2019

HEITOR ALVES DE MELO

ADIÇÃO DE PARTÍCULAS EM PONTOS
QUÂNTICOS DE FOSFORENO

Tese apresentada a Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Jeanlex Soares de Sousa.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M485a Melo, Heitor Alves de

Adição de Partículas em Pontos Quânticos de Fosforeno/ Heitor Alves de Melo.-2019
84 f.: il.color.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa
de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Jeanlex Soares de Sousa.

1. Pontos Quânticos; 2. Fosforeno. 3. Bloqueio de Coulomb. 4. Hartree-Fock.
5. Adição de Partículas. I. Título

CDD: **530**

HEITOR ALVES DE MELO

ADIÇÃO DE PARTÍCULAS EM PONTOS QUÂNTICOS DE FOSFORENO

Tese apresentada a Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 20/12/2019.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Jeanlex Soares de Souza (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Prof. Dr. Raimundo Nogueira Costa Filho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Ewerton Wagner Santos Caetano
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

Prof^a. Dr^a. Silvia Helena Roberto de Sena
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia
Afro-Brasileira (UNILAB)

*À minha Família:
pai (em memória), mãe, filhos, irmão,
sobrinhos.
Àqueles que lutam por um mundo melhor.*

Agradecimentos

Escrever esta tese foi, sem a menor dúvida, a coisa mais difícil que já fiz até agora, e acredito que devo os agradecimentos mais sinceros a quem quer que tenha dado alguma colaboração para que eu a tenha terminado e mantido, ainda, um mínimo de minha sanidade. Então vejamos, expresso sincera gratidão a todos os que cito a seguir:

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Jeanlex Soares de Sousa, não só por me proporcionar a realização deste e de outros trabalhos, mas, também, pelo apoio, pelos conselhos e pela amizade que construímos durante esses anos em que trabalhamos juntos.

À coordenação do curso de Pós-graduação, na pessoa do Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira, pelo apoio necessário à realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho e a todo o grupo administrativo do Departamento de Física da UFC, pelo esforço incansável para promover o desenvolvimento do nosso departamento.

A todos os professores que conheci e com os quais aprendi muito durante a graduação, o mestrado e o doutorado.

Aos amigos do grupo de semicondutores: Diego Rabelo, Jorge André, Jorge Luiz, Jorge Capuan, Antônio Vinnie, Florêncio, e Estefferson Torres, pelos anos de boa convivência, respeito e, principalmente, pelos bons momentos compartilhados no meio acadêmico.

Aos meu Amigos que me seguiram da graduação até o doutorado: Marcelo, Roberto Narmor e Anderson Magno, por me ensinarem o significado de amizade, tenho vocês como meus irmãos.

Ao Meu irmão, Henrique, pelos valiosos conselhos, discussões e ideias trocadas sobre Matemática e pelo incentivo à minha carreira profissional.

Ao meu pai, Raimundo, pois sua personalidade rude e seu jeito severo e rigoroso de educar serviram para moldar minha personalidade, por isso gostaria de agradecê-lo pela pessoa que sou hoje.

À minha mãe, Florença (Dona Flora), paraibana de caráter “forjado no cabo da

enxada”, por sua valentia em não desistir de lutar pela vida e sua determinação de assistir a mais uma conquista de um filho, que serviram de incentivo e exemplo para mim.

À minha filha, Letícia, minha pequena princesa, que me tornou forte pra lutar. Infelizmente, o tempo de nossa convivência foi roubado, um pouco, pela Tese, no entanto, isso só fez aumentar a vontade de estarmos juntos cada vez mais.

À CAPES, pelo indispensável apoio financeiro.

E, finalmente, a todos que colaboraram, diretamente ou indiretamente, para a concretização deste trabalho, meu muitíssimo obrigado.

O mundo não é um mar de rosas; é um lugar sujo, um lugar cruel, que não quer saber o quanto você é “durão”. Ele vai colocar você de joelhos e você vai ficar de joelhos para sempre, se você deixar. Você, eu, ninguém vai bater tão forte como a vida, mas não se trata de bater forte, trata-se do quanto você aguenta apanhar e seguir em frente, do quanto você é capaz de aguentar e continuar tentando. É assim que se consegue vencer. Agora, se você sabe do seu valor, então vá atrás do que você merece, mas é preciso estar preparado para apanhar. E nada de apontar dedos, dizer que você não consegue por causa “dele” ou “dela”, ou de quem quer que seja. Só covardes fazem isso, e você não é covarde, você é melhor que isso.

(Rocky Balboa, Rocky VI, um filme de Sylvester Stallone, adaptado)

Resumo

Neste trabalho, calculamos os espectros de energia adicional de pontos quânticos de fosforeno em condições realistas, focalizando no papel do tamanho do ponto quântico, passivação da borda, número de camadas, e constante dielétrica do substrato onde os pontos são depositados. Em nosso modelo teórico obtivemos os estados de partícula única usando o método de *tight-binding*. Esses estados são usados para construir os determinantes de Slater, representando a função de onda total do sistema de N elétrons. A energia total do sistema é calculada de acordo com a teoria de Hartee-Fock. Obtivemos consistentemente energias adicionais maiores que a energia térmica $k_B T$. Isso sugere que o bloqueio de Coulomb em temperatura ambiente pode ser observado em pontos quânticos de fosforeno, dependendo da relação entre o tamanho do ponto quântico, constante dielétrica do substrato e o estado de passivação das bordas do ponto quântico: quanto maior o tamanho do ponto quântico, menor a constante dielétrica do substrato permitindo o bloqueio de Coulomb em temperatura ambiente. Por outro lado, observar o bloqueio de Coulomb em pontos menores depende do estado de passivação das bordas. Se as bordas estiverem totalmente passivadas, o bloqueio de Coulomb é observado para qualquer substrato com até $\epsilon_{sub} = 30$. Se as bordas não são passivadas, o Bloqueio de Coulomb só poderá ser observado para até $\epsilon_{sub} = 15$. Espera-se que este papel dramático desempenhado pelo substrato tenha impacto não apenas no desenvolvimento de aplicações de armazenamento de cargas em pontos quânticos de fosforeno mas também em aplicações ópticas, onde os efeitos de blindagem dielétrica desempenham um papel importante. Por fim, enfatizamos que a vantagem da nossa metodologia vai além da simplicidade de implementação. Permite-nos prever valores precisos das energias de carregamento de pontos quânticos de fosforeno.

Palavras-chave: Pontos Quânticos, Fosforeno, Bloqueio de Coulomb.

Abstract

In this work, we calculate the additional energy spectra of phosphorene quantum dots under realistic conditions, focusing on the role of quantum dot size, edge passivation, number of layers, and substrate dielectric constant where the dots are deposited. In our theoretical model we obtain single-particle states using the tight-binding method. These states are used to construct the Slater determinants, representing the total wave function of the N -electron system. The total energy of the system is calculated according to the Hartree-Fock theory. We consistently obtained additional energies higher than the thermal energy $k_B T$. This suggests that Coulomb blockade at room temperature can be observed in phosphorene quantum dots, depending on trade-off between quantum dot size, dielectric constant of the substrate, and passivation state of the quantum dots edges: the larger the size of the quantum dot, the smaller is the dielectric constant of the substrate that allows for Coulomb blockade at room temperature. On the other hand, observing Coulomb blockade in smaller dots depends on the passivation state of the edges. If the edges are fully passivated, Coulomb blockade is observed for any substrate with up to $\epsilon_{sub} = 30$. If the edges are unpassivated, Coulomb blockade can only be observed for up to $\epsilon_{sub} = 15$. This dramatic role of the substrate is expected to impact not only the development of charge storage applications of phosphorene quantum dots, but also optical applications, where dielectric screening effects plays a major role. Finally, we emphasize that the advantage of our methodology goes beyond simplicity of implementation. It allows us to predict accurate values of phosphorene quantum dot charge energies.

Keywords: Quantum Dots, Phosphorene, Coulomb Blockade.

Lista de Figuras

- 1 a) Representação da estrutura cristalina FN, modulado por bordas *arm-chair* na direção x e *zigzag* na direção y , b) Vista superior do fosforeno e c) Estrutura de bandas do FN, obtida pelo método de DFT sem correção (linha pontilhada) e com correção GW (linha sólida), o topo da banda de valência é definido como zero. Figura extraída da referência [6]. p. 18
- 2 Caracterização morfológica de PQFs. a) Imagem de TEM de PQFs, b) Imagem de AFM de PQFs, c) Análise estatística dos tamanhos PQFs medidos a partir de imagens de TEM, d) Análise estatística das alturas dos PQFs medidas por AFM, e) e f) Perfis de altura ao longo das linhas brancas em b) [50]. p. 23
- 3 a) Fotografia e ilustração do dispositivo de memória flexível fabricado, b) as características do dispositivo de memória flexível baseado em PQFs. Figura extraída e modifica da referência [50] p. 24
- 4 Síntese e caracterização dos PQFs: a) imagem de TEM, b) image de AFM, c) análise estatística dos tamanhos laterais PQFs determinados por TEM, d) análise estatística das alturas dos PQFs determinadas pela AFM, e) perfis de altura ao longo das linhas vermelhas em b) e f) espectro XPS. Figura extraída e modifica da referência [47] p. 25
- 5 Representação esquemática do laser à fibra dopado com Érbio. Figura extraída da referência [48]. p. 26
- 6 Representação esquemática dos Determinantes a) simplesmente excitado e b) duplamente excitado. p. 35
- 7 a) Representação esquemática de um SET baseado no PQ e (b) diagrama de energia de um PQ no regime do BC. Figura extraída e modificada da referência [35]. p. 39

8	Estrutura atômica de PQFs com uma camada com diâmetros de (a) 10 nm, (b) 7 nm, e (c) 3 nm. O centro de cada estrutura é marcado com uma cruz. Os esquemas de cores indicam o número de coordenação de cada átomo, assumindo um raio de corte de 0.425 nm [18].	p. 41
9	(a) Uma ponta do STM é posicionada acima do PQ, e uma diferença de tensão é aplicada entre a ponta e o substrato. (b) Condutância dI/dV em função da tensão. A posição do pico depende da energia de carregamento μ_n e a separação entre os picos depende do espectro de energia adicional $\Delta_{n,n+1}$. (c) PQs de 3 nm de diâmetro com e sem saturação nas ligações pendentes. (d) - (e) Preenchimento dos estados de única partícula de PQs saturados e não saturados para vários estados de carregamento. .	p. 42
10	Espectros de energia de partícula única para PQFN com um, duas e três camadas com $D = 4,5$ nm. O quadrado das funções de onda se referem aos quatro estados mais baixos nas bandas de condução e de valência.	p. 49
11	Combinação linear do quadrado das funções de onda de quatro estados de defeito mais baixos para PQFs com uma, duas e três camadas com $D = 4,5$ nm.	p. 50
12	Energia direta entre as cargas (ee,hh,dd) no estado fundamental em função do tamanho para a monocamada (mc), bicamada (bc) e tricamada (tc) de PQFs (a) saturados e (b) não saturados. Dependência da constante dielétrica sobre as energias (c) direta, (d) de troca, e polarização (e) de elétrons e buracos em um PQ com 4,5 nm de diâmetro.	p. 52
13	Energia de carregamento de um PQs de 4,5 nm em função da constante dielétrica do substrato. As setas mostram a direção do aumento do número de partículas. Curvas pretas (vermelhas) representam energias de carregamento sem (com) correção da autoenergia.	p. 55
14	Espectros de energia adicional de PQs saturados e não saturados com diâmetro de 4,5 nm depositados em diferentes substratos.	p. 56
15	Energia adicional média $\bar{\Delta}$ (até oito elétrons) em função do tamanho dos PQFs com multicamadas em diferentes substratos.	p. 58

16	Diagrama mostrando a combinação do tamanho dos PQFs com uma camada e constantes dielétricas de substratos para os quais se espera que ocorra o BC em temperatura ambiente. A energia de corte adotada é $\bar{\Delta} = 0,15$ eV.	p. 59
17	Comparação dos espectros de energia adicional de PQs não saturados com uma camada com 2 nm e 3 nm de diâmetro.	p. 61

Lista de Tabelas

- 1 Polarização $2D$ das folhas de fosforeno com diferentes número de camadas. p. 47

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	Introdução	p. 17
1.1	Propriedades Fundamentais do FN/Fosforeno	p. 17
1.2	Fabricação dos Pontos Quânticos de Fosforeno	p. 20
1.2.1	Técnica <i>Top-Down</i>	p. 20
1.2.2	Técnica <i>Bottom-Up</i>	p. 21
1.3	Aplicações Tecnológicas dos PQFs	p. 22
1.3.1	Dispositivo de Memória	p. 22
1.3.2	Biomedicina	p. 24
1.3.3	Lasers à Fibra Ultrarrápida	p. 25
1.3.4	Conversão de Energia Solar	p. 26
1.4	Síntese da Tese	p. 27
2	Fundamentação Teórica	p. 28
2.1	O Determinante de Slater	p. 28
2.2	Energia Total	p. 30
2.2.1	Método de HF Restrito para Camada Fechada	p. 32
2.2.2	Método de HF não restrito Para Camada Aberta	p. 33
2.3	Determinantes Excitados	p. 34
2.4	As Regras de Slater-Condon	p. 36

2.5	Energia de Correlação	p. 38
2.6	Transistor de Único Elétron	p. 39
3	Metodologia Empregada	p. 40
3.1	Processo de Carregamento e Espectros de Energia Adicional em PQs .	p. 41
3.2	Estrutura Eletrônica de Partícula Única	p. 43
3.3	Cálculo da Energia Total	p. 43
3.4	Modelo de Blindagem Dielétrica	p. 46
3.5	Correção da Auto-energia	p. 47
4	Resultados e Discussão	p. 48
4.1	Estados de Partícula Única	p. 48
4.2	Energia de Carregamento	p. 50
4.3	Ocorrência de Bloqueio de Coulomb	p. 59
4.4	Comparação com a DFT	p. 60
5	Conclusões	p. 64
	Referências	p. 66

1 *Introdução*

Recentemente a produção de poucas camadas de fósforo negro (FN) atraiu muita atenção da comunidade científica devido às suas propriedades físicas e químicas potencialmente úteis para a nanoeletrônica [1–4]. O FN combina as características dos semicondutores tradicionais de *gap* direto e a excitante física dos sistemas bidimensionais (2D). Diferentemente do grafeno, o FN com poucas camadas possui um grande *gap* de energia, variando entre 0,3 eV e 2,0 eV, que pode ser ajustado através do número de camadas empilhadas [5–9]. Essas propriedades inspiraram a demonstração de muitas aplicações, como transistores de efeito de campo (FET) [4, 10], detectores [11], moduladores [12] e sensores [13]. A possibilidade de desenvolver uma tecnologia baseada em FN desencadeou um grande número de estudos para entender e controlar suas propriedades. Por exemplo, recentemente foi demonstrado que o FN exibe, dependendo do substrato onde é depositado, uma grande energia de ligação do éxciton [14, 15]. de Sousa *et al.* calculou a estrutura fina do éxciton em pontos quânticos de FN (PQFNs) com uma camada depositados em diferentes substratos. Para pontos quânticos (PQs) largos o suficiente para reproduzir as propriedades da camada infinita, ele demonstrou que a diferença nos picos de fotoluminescência (PL) de dois estudos independentes de Zhang *et al.* (1,67 eV) [16] e Li (1,73 eV) [17] se deve à interação dos portadores na camada de fosforeno com o substrato [18]. De fato, vários estudos fundamentais mostraram que o material dielétrico tem forte influência nas interações entre as partículas em sistemas bidimensionais [19–23]. Essa interação pode ser ajustada para produzir uma engenharia de empilhamento de materiais bidimensionais [24].

1.1 Propriedades Fundamentais do FN/Fosforeno

O fósforo negro (FN) é o alótropo de fósforo mais estável, sua estrutura cristalina é uma rede ortorrômbica com 8 átomos na célula unitária [25], o FN é um material que tem sua estrutura formada por camadas de átomos de fósforos, mantidas por forças de

Van der Waals, dessa forma permitindo que suas camadas possam ser isoladas através do processo de exfoliação mecânica [4, 8, 10, 17] ou exfoliação na fase líquida [10, 26–33]. semelhante a relação entre a grafite e grafeno, o FN com uma camada é conhecido como fosforeno [5, 33–36]. De acordo com a Figs. 1 (a) e 1 (b) cada átomo de fósforo está ligado a três vizinhos por ligação covalente, e estão dispostos ao longo da folha de forma rugosa, devido a hibridação sp^3 . Formando uma rede de “favo de mel” com bordas *armchair* na direção x e *zigzag* na direção y semelhante ao grafeno.

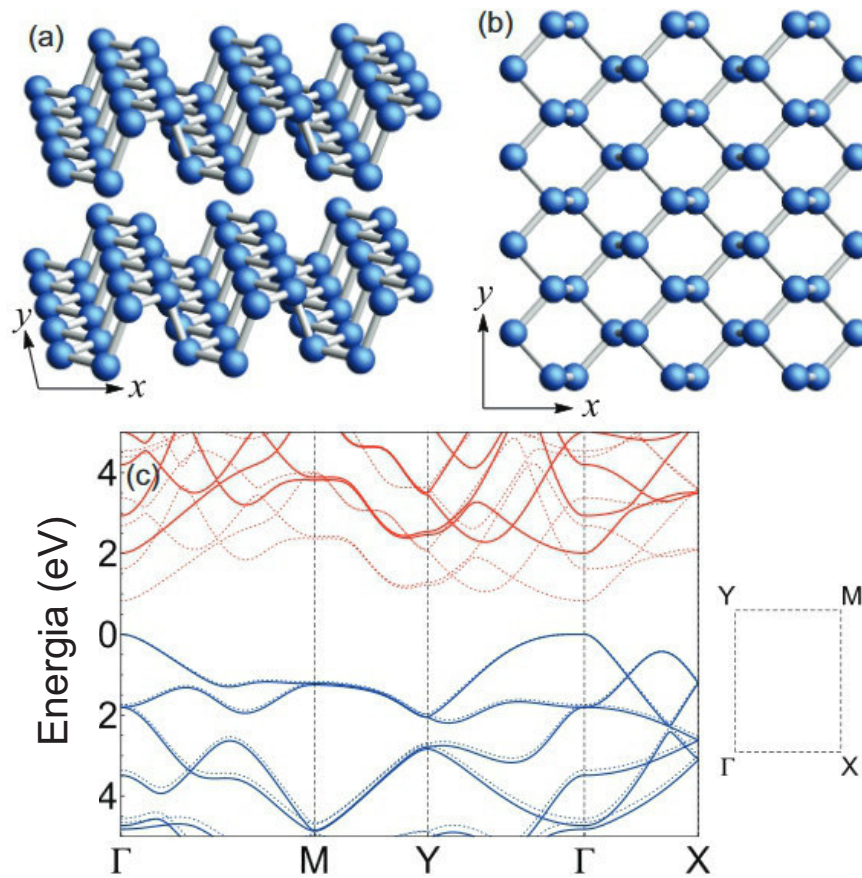


Figura 1: a) Representação da estrutura cristalina FN, modulado por bordas *armchair* na direção x e *zigzag* na direção y , b) Vista superior do fosforeno e c) Estrutura de bandas do FN, obtida pelo método de DFT sem correção (linha pontilhada) e com correção GW (linha sólida), o topo da banda de valência é definido como zero. Figura extraída da referência [6].

O fosforeno possui propriedades bastante diferentes em comparação com grafeno e os dicalcogenetos de metais de transição (DMTs), uma dessas propriedades é anisotropia, a Fig. 1(c) mostra a estrutura de bandas do fosforeno, obtida por Tran *et al.* [6] pelo método da teoria do funcional da densidade (DFT) sem correção (linha pontilhada) e com a correção GW (linha sólida). O *gap* de energia está localizado no ponto Γ da primeira zona de Brillouin. Portanto, o fosforeno é classificado como um semiconductor de *gap*

direto. Além disso, o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência são altamente anisotrópica, pois não há simetria em relação ao ponto Γ [2, 14]. Deste modo, a massa efetiva de elétrons e buracos são bastante anisotrópicas [1, 37]. Estudos recentes mostram que a forte energia de ligação dos éxcitons no fosforeno pode suportar campos elétricos superiores à 200 kV/cm e devido a anisotropia na estrutura de bandas, os éxcitons são alongados na direção *armchair*, onde a massa efetiva é menor [14, 38].

Outra propriedade bastante importante é sua alta mobilidade de portadores, esta é responsável pelas propriedades eletrônicas exclusivas do fosforeno. Em trabalhos iniciais com FET, o fosforeno demonstrou uma mobilidade de buracos maior que 1.000 cm²/Vs, e este valor teoricamente é previsto para aumentar até 10.000 cm²/Vs [37]. Recentemente, estudos envolvendo fosforeno encapsulado por nitreto de boro hexagonal (h-NB) com duas camadas, mostrou uma mobilidade de portador de 6.000 cm²/Vs, onde o efeito Hall quântico foi claramente observado [3, 10]. Em comparação com outros materiais 2D, o fosforeno apresenta uma mobilidade de portadores intermediária entre os DMTs (~ 1.000 cm²/Vs) [39] e grafeno (~ 40.000 cm²/Vs) [40].

Provavelmente, a propriedade mais fascinante do fosforeno seja seu *gap* de energia ajustável, que torna o fosforeno um semiconductor ideal para aplicações em FET [4, 10], detectores [11], moduladores [12] e sensores [13]. Vários estudos experimentais sobre o *gap* de energia do FN foram realizados recentemente. Curiosamente, esses experimentos mostram resultados diferentes com base nas técnicas utilizadas. Por exemplo, com o microscópio de tunelamento com varredura (STM) o *gap* de energia do fosforeno é 2,05 eV [41]. Enquanto a espectroscopia de fotoluminescência de excitação mostra que o *gap* óptico (energia que determina o início das transições verticais entre as bandas de valência e condução) e o *gap* da quasipartícula do fosforeno são $1,3 \pm 0,02$ e $2,2 \pm 0,1$ eV, respectivamente [42]. A espectroscopia de absorção, que é insensível a defeitos e impurezas, no entanto, fornece 1,73 eV (0,83 eV) para o fosforeno (FN com três camadas) [17]. Embora diferentes valores de *gap* de energia do FN podem ser obtidos com diferentes técnicas, a tendência crescente do *gap* de energia do *bulk* para fosforeno aparece em todos os casos, isso pode ser explicado da seguinte forma, o empilhamento de camadas altera o grau de confinamento de partículas na estrutura de FN, resultando em uma alteração no valor do *gap* de energia.

Estudos teóricos comprovam que o *gap* de energia diminui com o aumento do número de camadas [5–9, 41]. De acordo com o cálculo da DFT com a correção GW não autoconsistente de Tran *et al.*, o *gap* de energia do *bulk* de FN ($n \rightarrow \infty$) é $\sim 0,3$ eV, enquanto

para o fosforeno $\sim 2,0$ eV [6]. No entanto, os cálculos da DFT com correção GW (sem correção) de Liang *et al.* resultaram em valores menores de 1,94 (0,82) eV para o fosforeno e 0,43 (0,03) eV para o *bulk* de FN [41]. Recentemente Rudenko *et al.* reportou o valor de 1,85 eV (0,35 eV) para o *gap* de energia de fosforeno (*bulk* de FN) [5]. Embora a abordagem de Rudenko *et al.* não reproduza o valor do *gap* de energia experimental medido com STM, sua correção GW apresenta aspectos qualitativamente correto que serve como base para cálculo do *gap* de energia, e pode ser melhorado através de um tratamento autoconsistente, infelizmente ausente no seu trabalho. Essa aparente inconsistência entre os três resultados acerca do valor do *gap* de energia, pode ser explicada pelo uso de diferentes modelos de aproximações para as interações de Coulomb. Por fim, para explicar a dependência do *gap* de energia em relação ao número de camadas, Rudenko *et al.* desenvolveu uma parametrização *tight-binding* (TB) que se tornou a base para a investigação teórica de várias estruturas de FN [34, 43].

1.2 Fabricação dos Pontos Quânticos de Fosforeno

Uma tendência natural da pesquisa sobre o fosforeno é a fabricação e investigação das propriedades dos pontos quânticos de fosforeno (PQFs). Espera-se que os PQFs exibam fenômenos físicos e químicos interessantes, misturando as características dos pontos quânticos coloidais (por exemplo, confinamento quântico dependente do tamanho e funcionalização da superfície) com as propriedades dos sistemas bidimensionais.

Existe uma grande variedade de métodos para produzir PQFs. Esses métodos podem ser classificados em dois campos: *top-down*, quando retiramos camadas de uma amostra, a esfoliação mecânica e a esfoliação líquida são exemplos; e *bottom-up*, quando adicionamos camadas em um substrato, o método de deposição de vapor químico (CVD) é um exemplo.

1.2.1 Técnica *Top-Down*

Na esfoliação mecânica o fosforeno é separado mecanicamente do *bulk* de FN com uma fita adesiva, em seguida é transferida para a superfície de um substrato/sólido, onde é então limpo com acetona, álcool isopropílico e metanol para remover qualquer resíduo de fita adesiva. Finalmente, a amostra esfoliada precisa ser aquecida a 180°C para remover o resíduo de solvente [4]. Os PQFs esfoliados apresentam uma taxa de corrente ON/OFF de $\sim 10^5$ [10, 17] e alta mobilidade de $984\text{cm}^2/\text{Vs}$ [10, 17]. Apesar da excelente capacidade de produzir PQFs, a esfoliação mecânica não é adequada para

aplicações industriais, servindo apenas para estudos acadêmicos. Além disso, é relatado que as amostras esfoliadas mecanicamente, são suscetíveis à exposição ambiental, levando a uma degradação irreversível dos PQFs [8].

O método de esfoliação líquida têm se demonstrado bastante promissor, devido a grande quantidade e qualidade das nanoestruturas obtidas, como nanofolhas e PQs, essa técnica é de baixo custo e as amostras obtidas podem ser aplicadas em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. O processo de obtenção do PQFs é basicamente dividido em três etapas: (i) dispersão do material em meio líquido, (ii) esfoliação via sonicação e (iii) centrifugação. Durante o processo de sonicação, a amostra é exposta a frequências ultrassônicas que esfoliam o material. A tensão superficial entre o material esfoliado e o meio líquido é minimizado, produzindo uma grande quantidade de amostras [10, 26–29].

O método de esfoliação líquida apresenta inúmeras variações, entre elas, a versão mais popular e comum adota uma fase orgânica como solvente. Entre os melhores solventes já utilizados destacam-se o N-metil-2-pirrolidona (NMP) [33], dimetilformamida (DMF) [30], dimetilsulfóxido (DMSO) [30], isopropanol (IPA) [31], N-ciclohexil-2-pirrolidona (CHP) [32], etc. A esfoliação líquida em um solvente orgânico como o NMP permite a esfoliação do FN em grande escala. No entanto, o rendimento da produção é geralmente baixo e o fosforeno obtido não é estável em outros solventes convencionais, dificultando assim as aplicações do fosforeno. No entanto, utilizando NMP como solvente orgânico, Guo *et al.* apresentou um método baseado na esfoliação líquida, onde as amostras produzidas apresentaram uma excelente estabilidade em água, tamanho controlável e produção em grande escala [44].

1.2.2 Técnica *Bottom-Up*

O método CVD é a técnica mais comum de se obter excelentes filmes finos de materiais 2D em escala industrial. CVD pode ser definido como formação de um filme fino sólido pela deposição atômica ou molecular, em uma superfície aquecida, sendo o sólido oriundo de uma reação química onde os precursores (compostos que contém o elemento ou molécula que será a base de construção do filme) estão em fase de vapor [45]. Embora CVD sendo bem sucedido para o crescimento de DMTs e grafeno, não parece ser uma abordagem confiável para o crescimento do fosforeno principalmente devido à ausência de um substrato adequado para depositar o fosforeno [46].

1.3 Aplicações Tecnológicas dos PQFs

Aplicações tecnológicas de PQFs também foram previstas e testadas. Por exemplo, os PQFs foram fabricados e empregados em memórias não voláteis [33], biomedicina [47], lasers à fibra ultrarrápida [48] e conversão de energia solar [49].

1.3.1 Dispositivo de Memória

Embora os processos de esfoliação líquida tenham sido utilizados com sucesso na obtenção de nanocristais (NCs) de FN, ainda é um desafio produzir nanoestruturas de FN com alta eficiência. Várias abordagens têm sido propostas para este fim, entre elas, recentemente Zhang *et al.* [50] propôs um modelo simplificado do método de esfoliação líquida para sintetizar PQFs. A morfologia dos PQFs sintetizados é mostrada nas Figs. 2(a) por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e 2(b) por microscopia de força atômica (AFM). Os PQFs apresentaram tamanho lateral de 4.9 ± 1.6 nm (Fig. 2(c)), alturas de 2.7 e 1.6 nm (Figs. 2(e) e 2(f)), correspondendo a PQFs com cerca de 5 e 3 camadas, respectivamente. A análise estatística do AFM forneceu espessuras de 1.9 ± 0.9 nm (Fig. 2(d)), isto é, cerca de 4 ± 2 camadas. Trabalhos anteriores, relataram que estas nanoestruturas exibem propriedades únicas de condução e, portanto, podem ser usados em dispositivos de armazenamento [51, 52]. Como prova, uma mistura do polímero polivinilpirrolidona (PVP) com PQFNs (PQFNs-PVP) foi usada como camada ativa para a fabricação de um dispositivo de memória flexível, regravável, não volátil, de boa estabilidade e com alta relação de corrente *ON/OFF* de aproximadamente 6.0×10^4 quando submetido a uma tensão de 0.2 V, que é significativamente maior do que *C*₆₀-PVP [53], e *MoS*₂-PVP [54], a Fig. 3(a) mostra a estrutura desse dispositivo de memória, que é composta de poli(tereftalato de etileno)(PET)/Au/BPQD-PVP/Ag. Conforme mostrado na Fig. 3(b), o dispositivo baseado em PQFNs-PVP exibe comportamento elétrico biestável [53]. Inicialmente o estado de alta resistência (HRS) (estado *OFF*) é obtido quando uma voltagem negativa de até -1.2 V é aplicada (estágio 1), então a corrente aumenta abruptamente, transformando o estado HRS no estado de baixa resistência (LRS) (estado *ON*) (estágio 2). Com a baixa voltagem de operação, o dispositivo de memória apresenta uma baixa potência. Essa transição de HRS para LRS é equivalente ao processo de escrita no dispositivo de memória digital. O dispositivo mostra boa estabilidade no estado LRS quando a voltagem é varrida nos estágios 3, 4 e 5, indicando um efeito não volátil da memória. O estado HRS pode ser recuperado aplicando uma tensão reversa de 2.8 V (estágio 6) que equivale ao processo de limpeza no dispositivo de memória digital e permanece nesse

estado durante todo o estágio 7. Durante o ciclo (estágios 1 a 7), o estado LRS pode ser mantida mesmo sem tensão, mas uma tensão positiva adequada pode alternar o estado LRS para HRS. Este recurso permite a aplicação do nanocompósito PQFNs-PVP como material eletricamente biestável para dispositivos de memória flash.

Embora o exato mecanismo de escrita/limpeza da memória não volátil produzido por Zhang *et al.* não tenha sido descrito, Lino *et al.* [35] teorizou que seu princípio de funcionamento é muito semelhante ao modelo do transistor de único elétron (SET), além disso, ele também demonstrou que as energias de carregamento de pequenos PQFs são muito maiores que a energia térmica $k_B T$ e devem, portanto, exibir efeitos de bloqueio de Coulomb (CB). Em particular, o CB em materiais bidimensionais só foi medido em pontos quânticos de grafeno e nanofitas [55, 56], e evidências experimentais do CB em nanoestruturas baseadas em fosforeno ainda estão para ser relatadas.

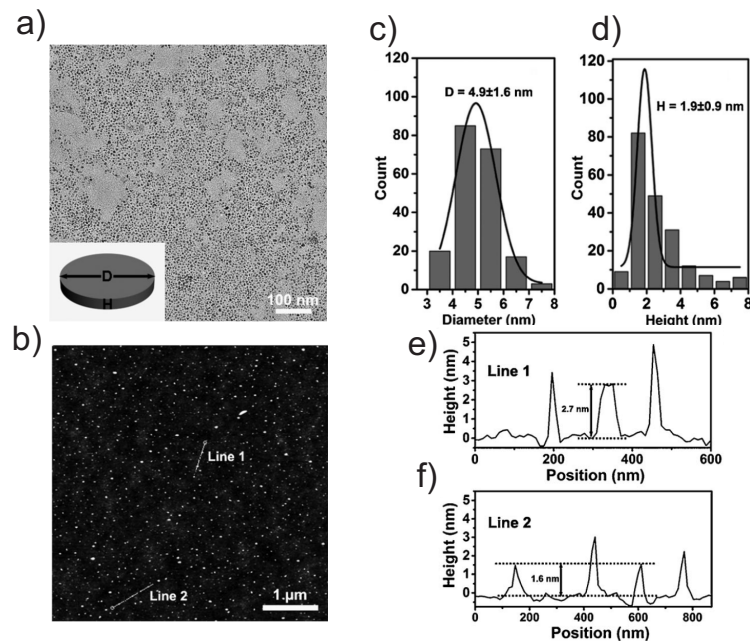


Figura 2: Caracterização morfológica de PQFs. a) Imagem de TEM de PQFs, b) Imagem de AFM de PQFs, c) Análise estatística dos tamanhos PQFs medidos a partir de imagens de TEM, d) Análise estatística das alturas dos PQFs medidas por AFM, e) e f) Perfis de altura ao longo das linhas brancas em b) [50].

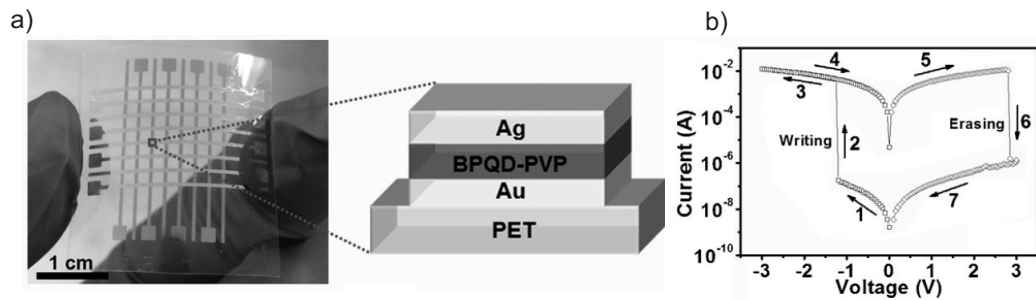


Figura 3: a) Fotografia e ilustração do dispositivo de memória flexível fabricado, b) as características do dispositivo de memória flexível baseado em PQFs. Figura extraída e modificada da referência [50]

1.3.2 Biomedicina

Outra recente abordagem foi proposta por Sun *et al.* [47], que obteve PQFs ultra-pequenos, as Figs. 4(a) e 4(b) mostram respectivamente a morfologia dos PQFs obtidas por imagens de TEM e AFM. A análise estatística (Figs. 4(c) e 4(d)) forneceu um tamanho lateral de aproximadamente 2.6 ± 1.8 nm e uma espessura de cerca de 1.5 ± 0.6 nm, correspondendo ao empilhamento de 2 ± 1 camadas de fosforeno, e alturas de 0.8 nm, 1.3 nm e 1.8 nm (Fig. 4(e)). A composição química dos PQFs foi determinada pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), na Fig. 4(f) os estados de dupletos $2p^{3/2}$ (129.3 eV) e $2p^{1/2}$ (130.2 eV) são características da estrutura cristalina do FN. Além disso, as sub-bandas correspondendo ao fósforo oxidado, observados em trabalhos anteriores [27], apareceram em 133.9 eV. O FN é sensível à água, oxigênio e pode ser oxidada sob irradiação de luz visível. A oxidação é, portanto, inevitável, ela pode influenciar as propriedades elétricas, no entanto, os experimentos mostraram que a oxidação na superfície não levou a uma diminuição do desempenho fototérmico dos PQFs [47]. Além disso, os PQFs também exibiram um alto coeficiente de extinção (medida do valor máximo de absorção de ondas eletromagnéticas em um determinado comprimento de onda) $\alpha = 14.8 \text{ Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$ e uma eficiência de conversão térmica de aproximadamente de 28.4%, sendo significamente maior do que alguns agentes fototérmicos comerciais [57, 58]. Desta forma, os PQFs apresentam um grande potencial como agente fototérmico. Além disso, de acordo com os experimentos, os PQFs possuem uma boa fotoestabilidade, maior estabilidade em meio fisiológico, e não foi observado toxicidade para diferentes tipos de células. Devido a essas propriedades, os PQFs são bastante promissores em aplicações na biomedicina, especialmente na terapia fototérmica do câncer.

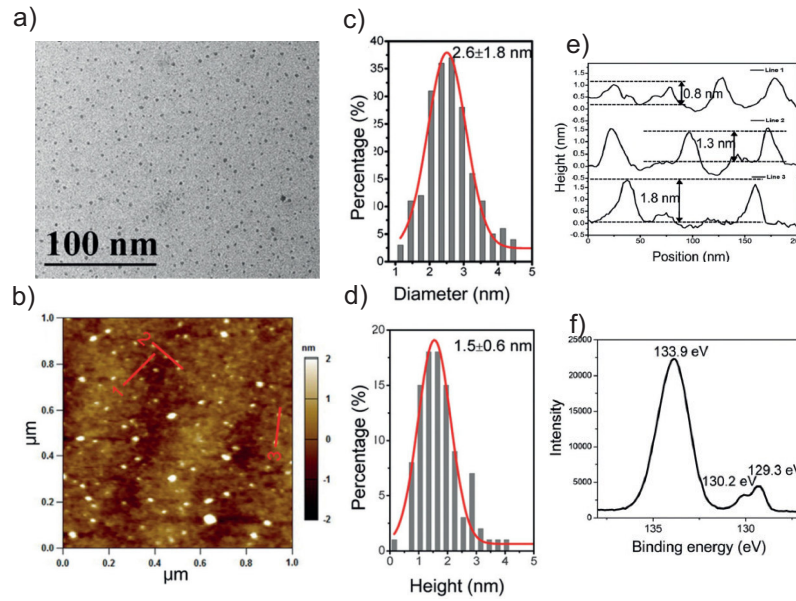


Figura 4: Síntese e caracterização dos PQFs: a) imagem de TEM, b) image de AFM, c) análise estatística dos tamanhos laterais PQFs determinados por TEM, d) análise estatística das alturas dos PQFs determinadas pela AFM, e) perfis de altura ao longo das linhas vermelhas em b) e f) espectro XPS. Figura extraída e modificada da referência [47]

1.3.3 Lasers à Fibra Ultrarrápida

O método de esfoliação líquida em NMP apresentada por Du *et al.* resultou em PQFs ultrapequenos, com larguras média de 2.6 ± 0.9 nm, semelhante aos relatados anteriormente [47, 50], mas com espessuras de apenas 1-2 camadas [48]. Em tais estruturas, o fenômeno de absorção saturável foi observado na região espectral em $1.56 \mu\text{m}$, indicando que os PQFs sinterizados podem ser usados como um travamento de modos ultrarrápido, como prova, os PQFs foram depositados em uma microfibras para funcionar como um absorvedor saturável (SA) em laser à fibra por meio de interação de campo evanescente. Recentemente um dispositivo de laser à fibra ultrarrápida foi desenvolvido por Du *et al.*, o laser é composto por componentes integrados na fibra monomodo (SMF), como mostrado na Fig. 5. O amplificador consiste em uma fibra de 0.7 m de comprimento dopada com Érbio (EDF), além do amplificador, a cavidade inclui um acoplador (WDM), integrado com um isolador óptico independente de polarização, utilizado para conectar o laser de bombeamento à fibra dopada e para assegurar a circulação unidirecional do sinal na cavidade laser. Finalmente, um acoplador de saída com razão de acoplamento de saída de 10% e controladores de polarização (PC_1 e PC_2). O comprimento total da cavidade é de ~ 37.8 m de fibra padrão. A cavidade resultante tem uma dispersão de $\sim -0.6 \text{ ps}^2$, garantindo o funcionamento do laser no regime sóliton-médio [59].

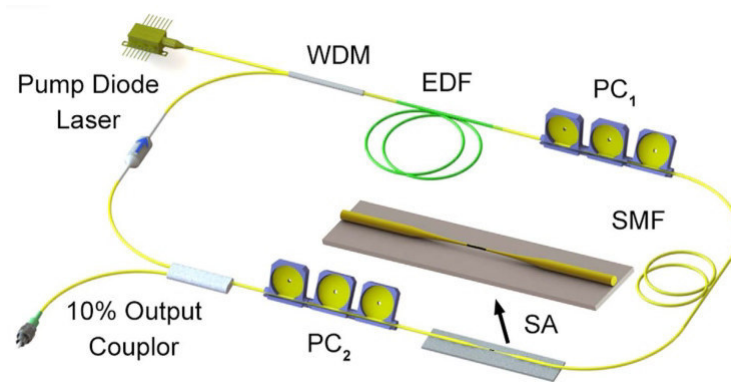


Figura 5: Representação esquemática do laser à fibra dopado com Érbio. Figura extraída da referência [48].

Apesar de sua simples engenharia, o laser à fibra emite pulsos de alta qualidade, com flutuações relativamente pequena, indicando que esse material pode ser um candidato promissor para dispositivos ópticos ultrarrápidos, suas propriedades óticas exclusivas prometem moldar o futuro da tecnologia fotônica.

1.3.4 Conversão de Energia Solar

Do ponto de vista teórico, afim de explorar o desempenho fotovoltaico, recentemente Rajbanshi *et al.* investigou as propriedades eletrônicas dos nanocompósitos híbridos de PQFs-Fulereo [49]. A ênfase deste estudo estar na influência do tamanho dos PQFs no desempenho fotovoltaico quando acoplado ao aceitador fulereo. Para modelar os nanocompósitos PQFs-Fulereo, inicialmente a folha de fosforeno foi construída usando uma célula unitária com quatro átomos de P. Em seguida os PQFs sintetizados são passivados com hidrogênio [60]. O método de *tight-binding* baseado no funcional de densidade (DFTB), bem como a sua extensão com carga corrigida autoconsistente (SCC-DFTB) são as abordagens mais confiável para explicar a estrutura eletrônica dos nanocompósitos de PQFs-Fulereo como uma função do tamanho dos PQs [49, 61]. A eficiência de fotoconversão pode aumenta em comparação com sistemas compostos não interagentes se o fulereo for covalentemente ligado aos PQs [62]. Entretanto, para obter nanocompósitos ligados covalentemente, deve-se substituir o átomo de hidrogênio passivante com o grupo $-NH_2$ [47].

A eficiência de uma célula fotovoltaica depende da energia de ligação do éxciton E_b e, crucialmente, da dinâmica de transferência de portadores nos nanocompósitos de PQFs-

Fulereno. Tanto do ponto de vista qualitativo quanto do quantitativo os nanocompósitos de PQFs-Fulereno parecem ser um material promisso para a conversão de energia solar, com transferência de carga extremamente rápida e uma baixa taxa de recombinação [49].

1.4 Síntese da Tese

A tese foi estruturada da seguinte forma: no capítulo 1, as propriedades, fabricação e aplicações do fosforeno foram apresentadas, em seguida no capítulo 2, apresentaremos o método de Hartree-Fock para os casos: (i) não restrito para camada aberta e (ii) restrito para camada fechada, os determinantes excitados e por fim as regras de Slater-Condon que são essenciais para a obtenção analítica das expressões das energias de carregamento e adicional. No capítulo 3, apresentaremos nossa metodologia empregada para a investigação do processo de adição de partículas em PQFs. No capítulo 4, iremos mostrar os resultados do estudo do processo de adição de partículas em PQFs em condições realistas, onde destacaremos a importância do tamanho do PQ, passivação da borda e substrato, demonstraremos que tais parâmetros são críticos para a observação do CB em temperatura ambiente, enquanto que o substrato é mais importante que o tamanho do ponto, especialmente no caso em que as ligações pendentes não são passivadas. No capítulo 5, apresentaremos nossas principais conclusões e perspectivas sobre os resultados que encontramos aqui e, por fim, no anexo, temos a publicação aceita em periódicos.

2 *Fundamentação Teórica*

No método de Hartree a função de onda para um sistema de N elétrons era descrita como um produto de funções de onda de partícula única. [63], no entanto Slater e Fock, independentemente, perceberam que o método de Hartree não respeitava a antissimetria da função de onda [64–66]. Foi, então, que Slater sugeriu que a função de onda total fosse escrita como um determinante de funções de onda de partícula única, chamado determinante de Slater e, finalmente, Hartree reformulou o método para facilitar os cálculos [67, 68], desde, então, passou a ser chamado de método de Hartree-Fock (HF).

O método HF, ainda hoje, é o modelo aproximativo mais popular para a obtenção da solução da equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema de muitas partículas [69], devido as seguintes vantagens: (i) nos fornece uma boa solução aproximada para o problema de muitas partículas, e (ii) serve como ponto de partida para outros métodos, onde à solução de HF são acrescentada correções com o objetivo de se aproximar da solução exata [70, 71].

2.1 O Determinante de Slater

Partículas fermiônicas, tais como: elétrons e buracos, obedecem a estatística de Fermi-Dirac [72, 73] e o princípio de exclusão de Pauli [66]. O princípio da indistinguibilidade para os férmions exige que a função de onda global ou total que descreve um sistema de muitas partículas seja antissimétrica perante uma troca das coordenadas de duas partículas, além disso, cada orbital deve conter apenas duas partículas com *spins* antiparalelos. De acordo com a teoria do orbital molecular [74], existe uma função de onda para cada partícula e a composição destas, forma a função de onda total Φ_0 das N partículas, sendo, construída como um produto antissimétrico dos spin-orbitais moleculares $\chi(\mathbf{x})$, isto é,

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \mathcal{P}_i \{ \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_N(\mathbf{x}_N) \}, \quad (2.1)$$

sendo \mathcal{P}_i o operador que gera a i -ésima permutação dos índices de \mathbf{x} e p_i é o número de trocas necessárias para obter essa permutação. Em princípio, as dependências com relação às partes espaciais e de *spin* dos *spin*-moleculares pode ser separadas escrevendo-se

$$\chi_a(\mathbf{x}_1) = \begin{cases} \phi_p(\mathbf{r}_1)\alpha(1) \\ \text{ou} \\ \phi_p(\mathbf{r}_1)\beta(1) \end{cases}, \quad (2.2)$$

onde α e β representam, respectivamente, *spins* “para cima” e “para baixo” e os ϕ 's são funções somente das coordenadas espaciais de um elétron, chamadas orbitais moleculares.

Os *spin*-orbitais são ortonormais, isto é,

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \int \chi_a^*(\mathbf{x}_1) \chi_b(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = \delta_{ab}, \quad (2.3)$$

e o fator $1/\sqrt{N!}$ que aparece na Eq. (2.1) é uma constante de normalização para Φ_0 .

$$\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} 1 = 1. \quad (2.4)$$

Como a antissimetria é uma característica dos determinantes, uma forma conveniente é expandir a função de onda total num conjunto completo de funções determinantes, conhecido como determinantes de Slater [64]. Entretanto, uma “aproximação razoável” consiste em utilizar um único determinante, de acordo com este modelo, a função de onda de muitas partículas é escrita como

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.5)$$

Esse determinante de Slater tem N partículas ocupando N *spin*-orbitais ($\chi_j, \chi_j, \dots, \chi_k$) sem especificar em qual orbital cada partícula está. Além disso, as partículas estão relacionados as linhas, por exemplo: linha um (\mathbf{x}_1), linha dois (\mathbf{x}_2), etc., e os *spin*-orbitais estão relacionados as colunas: coluna um (χ_i), coluna dois (χ_j), etc. A simplificação introduzida pela aproximação do único determinante, nos permite substituir o problema de se encontrar uma função de onda que depende das coordenadas de N partículas pelo problema

de se encontrar N funções de onda de uma única partícula. Às vezes, é mais conveniente introduzir uma notação simplificada para um determinante de Slater normalizado, portanto, a partir de agora, escreveremos o determinante de Slater como

$$\Phi_0 = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\cdots\chi_k(\mathbf{x}_N)\rangle = |\chi_i\chi_j\cdots\chi_k\rangle. \quad (2.6)$$

A antissimetrização do produto da Hartree para obter um determinante de Slater introduz efeitos de troca, assim chamados porque surgem da exigência de que a densidade de probabilidade, $|\Phi_0|^2$, deve ser invariante sob a troca de coordenadas (espaciais e *spin*) de dois elétrons. Em particular, um determinante de Slater incorpora a correlação de troca, isso significa que o movimento de dois elétrons com *spins* paralelos são correlacionados. Desde que o movimento de dois elétrons antiparalelos permaneça não correlacionado, costuma-se referir um único determinante de Slater como uma função de onda não correlacionada.

2.2 Energia Total

O hamiltoniano eletrônico que descreve o sistema de N partículas fermiônicas é dado por

$$\mathcal{H} = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o\epsilon r_{ij}}, \quad (2.7)$$

onde $-\hbar^2/2m\nabla_i^2$ é o operador energia cinética da i -ésima partícula, m a massa efetiva, $V(r)$ o potencial de confinamento, e a carga da partícula, ϵ a constante dielétrica do material semiconductor e finalmente r_{ij} a distância entre pares de partículas. O operador hamiltoniano \mathcal{H} pode ser separado em uma parte onde só aparecem operadores de uma partícula \mathcal{O}_1 e outra onde aparecem operadores de duas partículas \mathcal{O}_2 . Assim, podemos escrever $\mathcal{H} = \mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2$, onde

$$\mathcal{O}_1 = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (2.8)$$

com

$$h(i) = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r), \quad (2.9)$$

e

$$\mathcal{O}_2 = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_{ij}}. \quad (2.10)$$

O valor médio dos operadores \mathcal{O}_1 e \mathcal{O}_2 são, respectivamente, dados por

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{O}_1 | \Phi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle, \quad (2.11)$$

e

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^N (\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle), \quad (2.12)$$

definindo a notação,

$$\langle ab || ba \rangle = \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle, \quad (2.13)$$

podemos escrever

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^N \langle ab || ba \rangle, \quad (2.14)$$

na Eq. (2.13) o termo $\langle ab | ab \rangle$ é a integral direta entre duas partículas e o termo $\langle ab | ba \rangle$ não tem análogo clássico e, é conhecido como integral de troca, em muitas situações é mais comum expressar as integrais direta e troca, respectivamente, como:

$$J_{ab} = \langle ab | ab \rangle = \int \int \chi_a^*(i) \chi_b^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_a(i) \chi_b(j) dr_i dr_j, \quad (2.15)$$

e

$$K_{ab} = \langle ab | ba \rangle = \int \int \chi_a^*(i) \chi_b^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b(i) \chi_a(j) dr_i dr_j. \quad (2.16)$$

Essas energias possuem as seguintes propriedades,

$$J_{ab} = J_{ba} = J_{ab}^* = J_{ba}^*; \quad K_{ab} = K_{ba} = K_{ab}^* = K_{ba}^*; \quad \text{e} \quad J_{aa} = K_{aa}. \quad (2.17)$$

As energias J_{ab} e K_{ab} satisfazem a seguinte desigualdade,

$$0 \leq K_{ab} \leq J_{ab} \leq \frac{1}{2}(J_{aa} + J_{bb}), \quad (2.18)$$

de acordo com as Eqs. (2.11) e (2.14), finalmente escrevemos o valor esperado do operador \mathcal{H} como

$$E = \langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_0 \rangle = \sum_a^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b}^N \langle ab || ab \rangle. \quad (2.19)$$

2.2.1 Método de HF Restrito para Camada Fechada

No método de HF restrito, os spinores α (*spin* para cima) e β (*spin* para baixo) são restritos às mesmas funções espaciais. Nesse caso, um conjunto de *spin*-orbitais tem a forma dada pela Eq. (2.2). No sistema de camada fechada, consideramos N um número par de partículas, com $n = N/2$ *spin*-orbitais duplamente ocupados. De tal forma que a soma sobre os *spin*-orbitais ocupados inclui uma soma igual sobre *spin*ores α e β , isto é,

$$\sum_{Total}^N \rightarrow \sum_{\alpha}^{N/2} + \sum_{\beta}^{N/2}, \quad (2.20)$$

A interação de troca só existe entre partículas de *spins* paralelos, por essa razão é conveniente definir o operador Fock para o sistema de camada fechada como

$$f(h_1) = h(r_1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1), \quad (2.21)$$

onde os operadores direta e troca são definidos, respectivamente, por

$$J_a(1) = \int dr_2 \chi_a^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2), \quad (2.22)$$

e

$$K_a(1)\chi_i(1) = \left[\int dr_2 \chi_a^*(2) r_{12}^{-1} \chi_i(2) \right] \chi_a(1). \quad (2.23)$$

Assim, a equação de HF para o sistema restrito para camada fechada é escrita como

$$\begin{aligned} f(r_1)\chi_j(r_1) &= h(r_1)\chi_j(r_1) + \left[2 \sum_{\alpha}^{N/2} \int dr_2 \chi_{\alpha}(r_2) r_{12}^{-1} \chi_{\alpha}^*(r_2) \right] \chi_j(r_1) \\ &\quad - \left[\sum_{\alpha}^{N/2} \int dr_2 \psi_{\alpha}^*(r_2) r_{12}^{-1} \chi_j(r_2) \right] \chi_{\alpha}(r_1) = \epsilon_j \chi_j(r_1), \end{aligned} \quad (2.24)$$

e a energia de HF para o sistema para camadas fechadas é dada por

$$\begin{aligned} E_0 = \langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_0 \rangle &= 2 \sum_a \langle a | h | a \rangle + \sum_{a,b} 2 \langle aa | bb \rangle - \langle ab | ba \rangle \\ &= 2 \sum_a h_{aa} + \sum_{a,b} 2J_{ab} - K_{ab}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

2.2.2 Método de HF não restrito Para Camada Aberta

Agora vamos considerar um conjunto de *spin*-orbitais não restrito, onde partículas de *spin* α e partículas de *spin* β podem ser descritas por diferentes funções espaciais, ou seja,

$$\chi_i(\mathbf{x}_1) = \begin{cases} \chi_j^{\alpha}(\mathbf{r})\alpha(1) \\ \text{ou} \\ \chi_j^{\beta}(\mathbf{r})\beta(1) \end{cases}. \quad (2.26)$$

Dessa forma obtemos equações que são análogas à Eq. (2.24), dados por

$$f^{\alpha} \chi_j^{\alpha}(1) = \epsilon_j^{\alpha} \chi_j^{\alpha}(1), \quad (2.27)$$

$$f^{\beta} \chi_j^{\beta}(1) = \epsilon_j^{\beta} \chi_j^{\beta}(1), \quad (2.28)$$

conhecidas como equações de HF para o sistema não restrito, onde operadores espaciais de Fock f^{α} e f^{β} , agora, são definidos por

$$f^\alpha(1) = h(1) + \sum_a^{N^\alpha} [J_a^\alpha(1) - K_a^{\alpha(1)}] + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(1), \quad (2.29)$$

$$f^\beta(1) = h(1) + \sum_a^{N^\beta} [J_a^\beta(1) - K_a^{\beta(1)}] + \sum_a^{N^\alpha} J_a^\alpha(1), \quad (2.30)$$

De acordo com as Eqs. (2.29) e (2.30), as interações efetivas de uma partícula de *spin* $\alpha(\beta)$ inclui as interações direta e de troca com todos os outras partículas de *spin* $\alpha(\beta)$, mais a interação de direta com partículas de *spin* $\beta(\alpha)$.

A energia total é escrita, considerando as contribuições de todos os termos de energia,

$$E_0 = \sum_a^{N^\alpha} h_{aa}^\alpha + \sum_a^{N^\beta} h_{aa}^\beta + \frac{1}{2} \sum_a^{N^\alpha} \sum_b^{N^\alpha} (J_{ab}^{\alpha\alpha} - K_{ab}^{\alpha\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_a^{N^\beta} \sum_b^{N^\beta} (J_{ab}^{\beta\beta} - K_{ab}^{\beta\beta}) + \sum_a^{N^\alpha} \sum_b^{N^\beta} J_{ab}^{\alpha\beta}. \quad (2.31)$$

Os somatórios com limite superior N^α são as somas sobre os orbitais ocupados χ_a^α ou χ_b^α . Uma convenção semelhante vale para orbitais ocupados por partículas com *spin* β . O fator 1/2 no terceiro e quarto termo elimina a dupla contagem no somatório, isto é, quando $a = b$. A autointeração desaparece, desde que $J_{aa}^{\alpha\alpha} - K_{aa}^{\alpha\alpha} = J_{aa}^{\beta\beta} - K_{aa}^{\beta\beta} = 0$.

2.3 Determinantes Excitados

Uma limitação do método de HF se deve à suposição de que a função de onda que descreve o sistema pode ser representada por um único determinante de Slater. Na verdade, uma função de onda antissimétrica geral pode ser escrita em termos de um conjunto completo de determinantes, conhecido como determinantes excitados.

O método de HF produz um conjunto $\{\chi_i\}$ de $2k$ *spin*-orbitais. O estado fundamental de HF, $|\Phi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_a\chi_b \cdots \chi_N\rangle$ é a melhor aproximação, no sentido variacional, para o estado fundamental do sistema. Entretanto, este é apenas um de muitos determinantes que podem ser formado colocando N elétrons em $2k$ *spin*-orbitais. O número total de determinantes é dado pela expressão binomial,

$$\binom{2k}{N} = \frac{(2k)!}{N!(2k-N)!}, \quad (2.32)$$

o estado fundamental de HF é apenas um desses determinantes. Uma maneira conveniente

de descrever esses vários determinantes é considerar como eles diferem do determinante de referência $|\Phi_0\rangle$ (estado fundamental de HF). Conforme ilustrado na ver Fig. 6(a), um determinante simplesmente excitado é aquele no qual um elétron, inicialmente ocupando χ_a no determinante de referência é promovido para um *spin*-orbital virtual χ_r , isto é, $|\psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_b\cdots\chi_N\rangle$. Um determinante duplamente excitado é aquele no qual dois elétrons, inicialmente ocupando χ_a e χ_b no determinante de referência, são promovidos para *spin*-orbitais χ_r e χ_s , ver Fig. 6(b). Portanto, todos os possíveis determinantes podem ser classificados como representando excitações simples, duplas, triplas, quádruplas, etc. A importância desses determinantes na representação dos verdadeiros estados excitados vai diminuindo com o grau de excitação, pois os orbitais moleculares foram obtidos para o estado de referência. Esses outros determinantes podem representar aproximações para outros estados excitados, ou podem ser usados em combinações lineares com o determinante de referência para um melhor descrição do estado fundamental ou dos estados excitados.

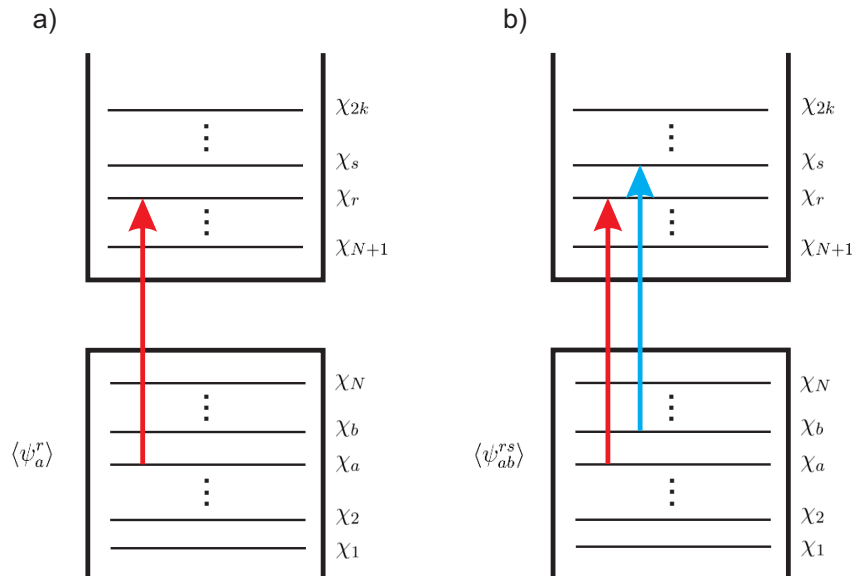


Figura 6: Representação esquemática dos Determinantes a) simplesmente excitado e b) duplamente excitado.

O conjunto de determinantes excitados podem ser usados como função de base multi-elétrônicas, dessa forma, a função de onda exata para qualquer estado do sistema é dada por

$$|\Phi\rangle = c_0 |\psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{a<b,r<s} c_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c,r<s<t} c_{abc}^{rst} |\psi_{abc}^{rst}\rangle + \cdots \quad (2.33)$$

Infelizmente, o procedimento descrito acima não pode ser implementado na prática porque não podemos trabalhar com bases infinitas. A alternativa óbvia é trabalhar com um conjunto finito de *spin*-orbitais, mas, dessa forma, o conjunto de determinantes não forma uma base completa. Entretanto, diagonalizar a matriz do hamiltoniano formada por tal conjunto leva a resultados que são exatos dentro do subespaço coberto pelo $2k$ *spin*-orbitais, ou dentro do subespaço multieletrônico cobertos pelos possíveis determinantes. Mesmo para sistemas pequenos, o número de determinantes é muito grande. Esse procedimento é chamado de interação de configuração (CI).

2.4 As Regras de Slater-Condon

As integrais envolvendo os operadores \mathcal{O}_1 e \mathcal{O}_2 possuem soluções numéricas estabelecidas para um e dois elétrons, mas ao escrever a função de onda $|\Phi\rangle$, conforme descrito na Seç. 2.3, surgem termos que representam excitações triplas e quádruplas. As integrais que representam excitações triplas e quádruplas não possuem soluções conhecidas, para calcular essas integrais vamos apresentar as regras de Slater-Condon [69]. Essas regras garantem que ao gerar as configurações de estado estas não se repitam, simplificando e calculando só as configurações necessárias, além de substituir as integrais de três e quatro elétrons por integrais de um e dois elétrons.

Consideremos os seguintes determinantes de Slater.

$$|\Phi\rangle = |\chi_a(1), \chi_b(2), \dots\rangle, \quad (2.34)$$

e

$$|\Phi'\rangle = |\chi'_a(1), \chi'_b(2), \dots\rangle, \quad (2.35)$$

por conveniência, nossa análise será de acordo com o número de orbitais em que os determinantes $|\Phi\rangle$ e $|\Phi'\rangle$ são diferentes. Como os *spin*-orbitais presentes em $|\Phi\rangle$ e $|\Phi'\rangle$ podem ser tanto ocupados como virtuais vamos denotá-los por a, b, c, \dots . As regras de Slater-Condon para os operadores \mathcal{O}_1 e \mathcal{O}_2 são

Caso 1: os determinantes $|\Phi\rangle$ e $|\Phi'\rangle$ são iguais, portanto, temos:

$$\langle \Phi | \mathcal{O}_1 | \Phi \rangle = \sum_a^N \langle a | h | a \rangle, \quad (2.36)$$

e

$$\langle \Phi | \mathcal{O}_2 | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a,b \neq a}^N \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a,b}^N \langle ab || ab \rangle. \quad (2.37)$$

Caso 2: agora considere o caso em que o determinante $|\Phi\rangle$ difere do determinante $|\Phi'\rangle$ por um *spin*-orbital, ou seja, uma partícula foi excitada do χ_a para χ_r , então,

$$|\Phi | \mathcal{O}_1 | \Phi_a^r \rangle = \langle a | h | r \rangle, \quad (2.38)$$

e

$$\langle \Phi | \mathcal{O}_2 | \Phi_a^r \rangle = \sum_{b \neq a}^N \langle ab | rb \rangle - \langle ab | br \rangle = \sum_b^N \langle ab || rb \rangle. \quad (2.39)$$

Caso 3: Agora considere o caso em que o determinante $|\Phi\rangle$ difere do determinante $|\Phi'\rangle$ por dois *spin*-orbital, a primeira partícula foi excitada do χ_a para χ_r e a segunda partícula χ_b para χ_s , então,

$$\langle \Phi | \mathcal{O}_1 | \Phi_{ab}^{rs} \rangle = 0, \quad (2.40)$$

e

$$\langle \Phi | \mathcal{O}_2 | \Phi_{ab}^{rs} \rangle = \langle ab | rs \rangle - \langle ab | sr \rangle = \langle ab || rs \rangle. \quad (2.41)$$

Para determinantes com excitações mais altas temos:

$$\langle \Phi | \mathcal{O}_2 | \Phi_{abc}^{rst} \rangle = \langle \Phi | \mathcal{O}_2 | \Phi_{abcd}^{rstu} \rangle = \dots = 0, \quad (2.42)$$

porque nesses casos os determinantes diferem por três ou mais *spin*-orbitais.

O resultados acima podem ser resumidos na afirmação de que somente determinantes duplamente excitados interagem diretamente com o determinante do estado fundamental de HF. É importante salientar que elementos de matriz entre determinantes duplamente

excitados e determinantes simplesmente, triplamente ou quadruplamente excitados não são necessariamente nulos, porque podem diferir por dois *spin*-orbitais ou menos. Isso completa as regras de Slater-Condon para o elementos de matriz do determinante de Slater.

2.5 Energia de Correlação

Em um sistema real, cada elétron contribui com um potencial que influencia a energia cinética dos outros elétrons. Porém no caso de HF, pelas partículas serem independentes, a princípio, é como se cada partícula estivesse em um campo médio e não possui a contribuição de como a interação entre os elétrons altera a sua energia cinética. Essa contribuição é chamada de energia de correlação (E_{corr}). Embora a E_{corr} seja frequentemente pequena em comparação com a energia total do sistema, ela é essencial para a descrição dos processos eletrônicos e a sua exclusão pode levar a resultados irreais.

É comum a utilização do método de HF para estimar a energia de correlação quando se conhece a energia exata do sistema, através da diferença entre a energia exata e energia de HF [75], ou seja,

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (2.43)$$

A maneira de como determinar a energia de correlação é um dos grandes problemas atuais que se estende para métodos mais sofisticados como por exemplo a DFT, que utilizam métodos aproximativos para estimar as energias de troca e de correlação. Algumas aproximações consistem em misturar estimativas obtidas pelo método de HF com outras que provém da teoria de muitos corpos. Métodos moleculares mais tradicionais utilizam o método de HF como partida, sendo uma boa aproximação em alguns casos. Entretanto é possível incluir, ainda que por meios aproximativos, correções na energia de correlação através de expansões perturbativas, o que permite soluções mais realísticas.

2.6 Transistor de Único Elétron

O princípio de funcionamento do transistor de único elétron (SET) é inteiramente baseado no BC. A Fig. 7(a) mostra um SET que controla o transporte de cargas através de um PQ. O transporte de elétrons através de PQs é estudado, conectando o PQ a dois reservatórios denominados de Fonte (F) e Dreno (D). A condutância através do PQ depende do alinhamento relativo do potencial químico da fonte (μ_F), do dreno (μ_D) e do PQ (μ_N), onde a energia total do PQ é controlado pelo número de elétrons (N) confinado e pela voltagem da porta (V_P). A Fig. 7 (b) mostra um diagrama de energia para um PQ no regime do BC, considerando baixas temperaturas e pequena voltagem V_{FD} . O efeito origina-se quando quando um elétron tunela para o PQ acarretando um aumentando U na energia, quando U excede a energia de Fermi da fonte e a energia térmica $k_B T$, um segundo elétron será impedido de tunelar, no entanto, variando-se a tensão V_P é possível deslocar o nível de energia $E_0 + U$ para dentro da janela de transporte TW do sistema, provocando uma condução de corrente da fonte para o dreno.

Podemos resumir a teoria de funcionamento do SET em três condições fundamentais (i) a energia adicional de um elétron deve ser muito maior que a energia térmica ($E_A \gg k_B T$), (ii) a voltagem V_{FD} deve apresentar uma intensidade de forma obedecer a $eV_{FD} < E_A$ e (iii) o acoplamento de tunelamento entre o PQ e os condutores tem que ser pequeno para garantir um longo tempo de vida Δt dos elétrons no PQ de tal forma que a incerteza na energia $\Delta E \approx \hbar/\Delta t$ não deve exceder a energia adicional.

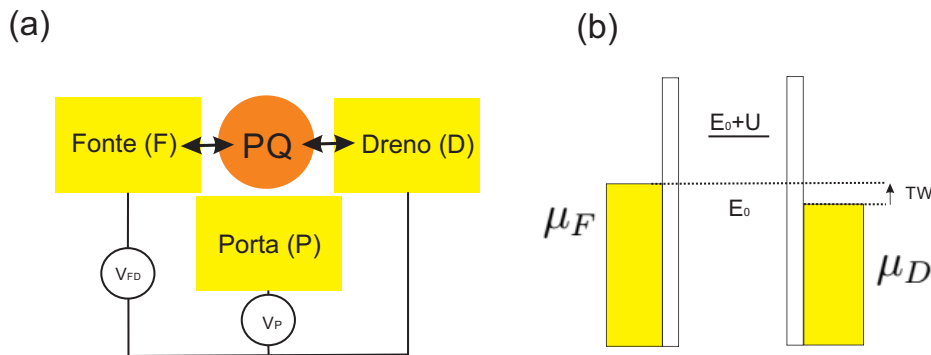


Figura 7: a) Representação esquemática de um SET baseado no PQ e (b) diagrama de energia de um PQ no regime do BC. Figura extraída e modificada da referência [35].

3 *Metodologia Empregada*

Uma investigação teórica do efeito causado pela adição de elétrons em PQFs, baseada na DFT dentro da aproximação GGA, foi recentemente apresentada por Lino *et al.* [35]. Ele baseou-se em amostras experimentais obtidas pelo método de esfoliação líquida [47,48,50], mas os átomos situados fora de um círculo com um determinado diâmetro (2 nm e 3 nm) foram removidos e as ligações pendentes foram saturadas com hidrogênio, resultando em estruturas quase circulares com bordas não uniformes, semelhante aos PQFs da Fig. 8 investigados por de Sousa *et al.* [18]. Em trabalhos anteriores sobre PQs, foi relatado que a energia adicional exibe fortes flutuações quando o número de partículas aumenta (N) [76], e Lino *et al.* constatou que a energia adicional é inversamente proporcional ao diâmetro e o número de camadas dos PQFs, por exemplo, para as monocamadas com diâmetros 2 nm e 3 nm a energia média E_A é 0.4 eV (com N até 7) e 0.3 eV (com N até 14) e para as bicamadas com diâmetros 2 nm e 3 nm a E_A é em torno de 0.25 eV (com N até 13) e 0.2 eV (com N até 15) respectivamente. Dessa forma, a energia adicional média E_A é muito maior do que a energia térmica $K_B T$, satisfazendo a condição $E_A \gg K_B T$ da teoria do FET para a observação do BC. Os picos observados no espectro da energia adicional geralmente ocorrem para um número par de elétrons no PQs, com picos mais altos em valores de N , no qual a camada atômica é fechada. Por exemplo, nos PQs em forma de discos verticais investigados por Tarucha *et al.* os picos na energia adicional são em $N = 2, 6, 12$, além de alguns picos intermediários com valores pares de N [77]. Além disso, a forma e o efeito de bordas nas funções de onda também desempenha uma papel importante no espectro da energia adicional. Infelizmente, o cálculo da estrutura eletrônica de PQs sobre substratos dielétricos é uma tarefa desafiadora para os métodos baseados em DFT. Como a energia de carregamento de um sistema é determinada principalmente pelas interações de Coulomb entre as partículas confinadas, novos métodos para descrever o papel do substrato nos espectros de energia adicional de PQs feitos de materiais 2D são necessários.

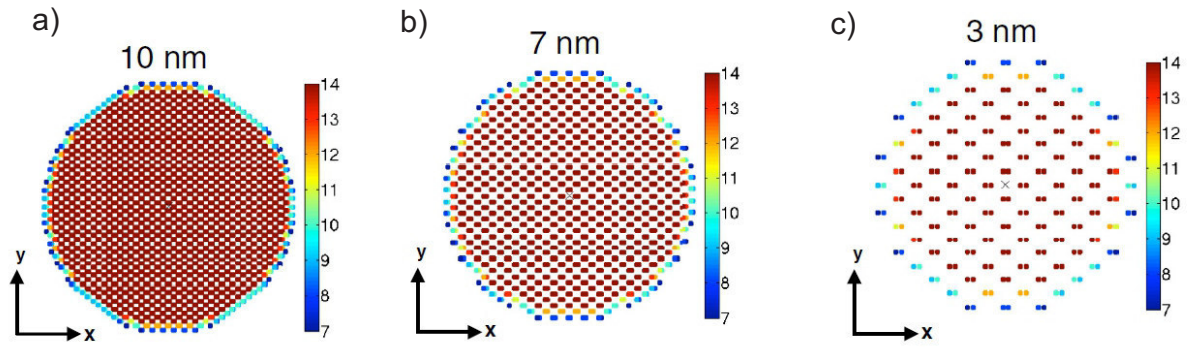


Figura 8: Estrutura atômica de PQFs com uma camada com diâmetros de (a) 10 nm, (b) 7 nm, e (c) 3 nm. O centro de cada estrutura é marcado com uma cruz. Os esquemas de cores indicam o número de coordenação de cada átomo, assumindo um raio de corte de 0.425 nm [18].

3.1 Processo de Carregamento e Espectros de Energia Adicional em PQs

O processo de carregamento de partículas no PQ está descrito na Fig. 9, onde consideramos que após as partículas serem adicionadas/removidas ao/do PQ, o sistema rapidamente se torna termolizado ao seu estado fundamental, de modo que as partículas preencham os estados desocupados de acordo com a regra de Hund. Flutuações térmicas são desconsideradas. A adição/remoção de elétrons em um PQ neutro (também considerado como o sistema de referência com N elétrons) pode ser medida pelo microscópio de tunelamento por varredura (STM) [41, 78–80]. A condutância dI/dV em função da voltagem V aplicada entre a ponta do STM e o substrato exibe picos cujas posições e separações entre picos dependem do espectro das energias de carregamento e adicional do PQ. Quando os elétrons são adicionados ou removidos, a energia total do sistema é modificada. A energia de carregamento μ_n é a energia necessária para adicionar um elétron a um PQ que já contém $n - 1$ elétrons. Essa quantidade é calculada como [76, 81–84]

$$\mu_n = E(n) - E(n - 1), \quad (3.1)$$

onde $E(n)$ é a energia total do PQ contendo n elétrons. A energia adicional $\Delta_{n,n+1}$ indica quanta energia a mais é necessária para adicionar o elétron de ordem $n + 1$ em comparação com a energia para adicionar o elétron de ordem n . Isso é dado por

$$\Delta_{n,n+1}^{(e)} = \mu_{n+1} - \mu_n. \quad (3.2)$$

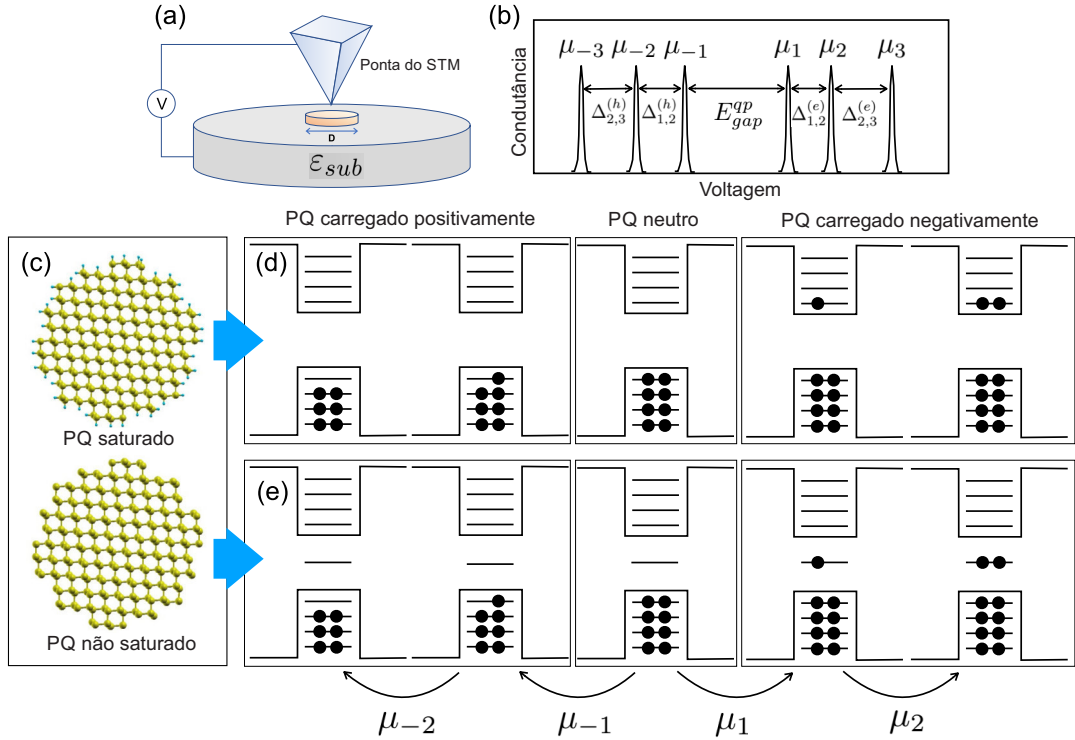


Figura 9: (a) Uma ponta do STM é posicionada acima do PQ, e uma diferença de tensão é aplicada entre a ponta e o substrato. (b) Condutância dI/dV em função da tensão. A posição do pico depende da energia de carregamento μ_n e a separação entre os picos depende do espectro de energia adicional $\Delta_{n,n+1}$. (c) PQs de 3 nm de diâmetro com e sem saturação nas ligações pendentes. (d) - (e) Preenchimento dos estados de única partícula de PQs saturados e não saturados para vários estados de carregamento.

A definição acima também pode ser usada para determinar as energias de carregamento para buracos. Nesse caso, μ_{-1} é a energia para adicionar um buraco ao PQ neutro. A diferença $E_{gap}^{qp} = \mu_1 - \mu_{-1}$ é o *gap* da quasipartícula, isto é, a energia necessária para remover um elétron do orbital mais alto ocupado h_1 e colocá-lo no orbital mais baixo desocupado e_1 de um PQ idêntico a uma distância infinita, de tal forma que o elétron e o buraco não interagem [81, 83, 84]. Analogamente, a energia adicional para buracos é definida como

$$\Delta_{n,n-1}^{(h)} = \mu_{-n} - \mu_{-(n+1)}. \quad (3.3)$$

A determinação das energias de carregamento de PQs depende do cálculo da energia total de um sistema contendo N elétrons. Isso pode ser feito por alguns métodos como: métodos *ab initio* baseados em DFT [18], pseudopotencial semi-empírico [81,82,85] e teoria da massa efetiva [76]. Aqui, primeiro calculamos os estados de única partícula dos PQs usando o método de *tight-binding* (TB). Esses estados são então usados para construir os

determinantes de Slater, representando a função de onda total dos sistemas de N elétrons. A energia total do sistema é calculada de acordo com a teoria de Hartree-Fock [69].

3.2 Estrutura Eletrônica de Partícula Única

Os PQFs circulares foram formados gerando uma larga folha de fosforeno (até três camadas adotando o empilhamento AB) com direção *armchair* (*zigzag*) paralela ao eixo x (y). O espectro de energia dos PQFs foi calculado resolvendo a equação de Schrödinger representada em uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), de tal forma que o hamiltoniano efetivo é

$$\hat{H} = \sum_i \epsilon_i |i\rangle \langle i| + \sum_{i,j} t_{i,j} |i\rangle \langle j|. \quad (3.4)$$

O índice generalizado $i = \{\mathbf{R}_i, \alpha, \nu\}$ representa o orbital ν da espécie atômica α no sítio atômico \mathbf{R}_i , ϵ_i representa a energia do i -ésimo sítio, e $t_{i,j}$ representa o parâmetro de *hopping* (também conhecido com largura das bandas) entre os sítios de ordem i e j . Quanto ao parâmetro de *hopping* e constantes de rede, adotamos os parâmetros de Rudenko *et al.* [5], equipado a partir de cálculos de estrutura de banda do fosforeno baseado na correção GW. PQs construídos como descrito acima exibem estados de interface devido à presença de ligações pendentes nas bordas do PQ. Uma vez que não sabemos se existe algum método experimental para saturar essas ligações pendentes, estudaremos ambas configurações de PQ não saturados e saturados. No primeiro caso, os elétrons extra são adicionados aos estados no meio do *gap*. No segundo caso, os elétrons extras são adicionados à banda de condução dos PQs. Para isso, ignoramos os estados de borda e assumimos que as funções de onda e a diferença de energia entre os níveis adjacentes de alguns estados da banda de condução dos PQs saturados e não saturados são quase idênticas.

3.3 Cálculo da Energia Total

Para um PQ neutro com N elétrons, as funções de onda do estado fundamental dos PQs neutro e carregado (com um buraco ou elétron) são dados pelos seguintes determinantes de Slater.

$$\Phi_{N-1}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N-1}) = \mathcal{A} [\psi_1(\mathbf{r}_1), \bar{\psi}_1(\mathbf{r}_2), \dots, \psi_{vbm}(\mathbf{r}_{N-1})], \quad (3.5)$$

$$\Phi_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \mathcal{A} [\psi_1(\mathbf{r}_1), \bar{\psi}_1(\mathbf{r}_2), \dots, \psi_{vbm}(\mathbf{r}_{N-1}) \bar{\psi}_{vbm}(\mathbf{r}_N)], \quad (3.6)$$

$$\Phi_{N+1}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1}) = \mathcal{A} [\psi_1(\mathbf{r}_1), \bar{\psi}_1(\mathbf{r}_2), \dots, \psi_{vbm}(\mathbf{r}_{N-1}) \bar{\psi}_{vbm}(\mathbf{r}_N) \psi_{vbm}(\mathbf{r}_{N+1})], \quad (3.7)$$

onde $\psi_i(\bar{\psi}_i)$ representa o estado de partícula única com *spin up* (*down*) do PQ. \mathcal{A} é o operador antissimetização, vbm (cbm) significa máximo de banda de valência (mínimo da banda de condução). No formalismo de Hartree-Fock, a energia total do sistema Φ_N é dado por [69]:

$$E_N = \langle \Phi_N | \hat{H}_T(N) | \Phi_N \rangle, \quad (3.8)$$

onde $\langle \Phi_N | \Phi_N \rangle = 1$, e \hat{H}_T é o hamiltoniano do sistema de N elétrons:

$$\hat{H}_T(N) = \sum_i^N \hat{h}_i + \sum_{i=j}^N \sum_{j>i}^N V_{ee}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (3.9)$$

onde $\hat{h}_i = -(\hbar^2/2m)\nabla_i^2 + V(\mathbf{r})$ é o hamiltoniano de partícula única do i -ésimo elétron, e V_{ee} é o potencial de interação elétron-elétron. Com o auxílio das regras de Slater-Condon para calcular o valor esperado dos operadores de uma e duas partículas atuando sobre as funções de onda construídas como determinantes do Slater [69]. Podemos determinar expressões para as energias adicionais em função do número de elétrons/buracos:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= e_1, \\ \mu_2 &= e_1 + J_{e_1, e_1}, \\ \mu_3 &= e_2 + 2J_{e_1, e_2} - K_{e_1, e_2}, \\ \mu_4 &= e_2 + 2J_{e_1, e_2} + J_{e_2, e_2} - K_{e_1, e_2}, \\ \mu_5 &= e_3 + 2J_{e_1, e_3} + 2J_{e_2, e_3} - K_{e_1, e_3} - K_{e_2, e_3}, \\ \mu_6 &= e_3 + 2J_{e_1, e_3} + 2J_{e_2, e_3} + J_{e_3, e_3} - K_{e_1, e_3} - K_{e_2, e_3}, \\ \mu_7 &= e_4 + 2J_{e_1, e_4} + 2J_{e_2, e_4} - K_{e_1, e_4} - K_{e_2, e_4} - K_{e_3, e_4}, \\ \mu_8 &= e_4 + 2J_{e_1, e_4} + 2J_{e_2, e_4} + 2J_{e_3, e_4} + J_{e_4, e_4} - K_{e_1, e_4} - K_{e_2, e_4} - K_{e_3, e_4}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned}
\mu_{-1} &= -h_1, \\
\mu_{-2} &= -h_1 - J_{h_1, h_1}, \\
\mu_{-3} &= -h_2 - 2J_{h_1, h_2} + K_{h_1, h_2}, \\
\mu_{-4} &= -h_2 - 2J_{h_1, h_2} - J_{h_2, h_2} + K_{h_1, h_2}, \\
\mu_{-5} &= -h_3 - 2J_{h_1, h_3} - J_{h_2, h_3} + K_{h_1, h_2} + K_{h_2, h_3}, \\
\mu_{-6} &= -h_3 - 2J_{h_1, h_3} - 2J_{h_2, h_3} - J_{h_3, h_3} + K_{h_1, h_3} + K_{h_2, h_3}, \\
\mu_{-7} &= -h_4 - 2J_{h_1, h_4} - 2J_{h_2, h_4} - 2J_{h_3, h_4} + K_{h_1, h_4} + K_{h_2, h_4} + K_{h_3, h_4}, \\
\mu_{-8} &= -h_4 - 2J_{h_1, h_4} - 2J_{h_2, h_4} - 2J_{h_3, h_4} - J_{h_4, h_4} + K_{h_1, h_4} + K_{h_2, h_4} + K_{h_3, h_4}.
\end{aligned} \tag{3.11}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{1,2}^{(e)} &= J_{e_1, e_1}, \\
\Delta_{2,3}^{(e)} &= (e_2 - e_1) + (2J_{e_1, e_2} - J_{e_1, e_1}) - K_{e_1, e_2}, \\
\Delta_{3,4}^{(e)} &= J_{e_2, e_2}, \\
\Delta_{4,5}^{(e)} &= (e_3 - e_2) + (2J_{e_1, e_3} - 2J_{e_2, e_3} - 2J_{e_1, e_2} - J_{e_2, e_2}) + (K_{e_1, e_2} - K_{e_1, e_3} - K_{e_2, e_3}), \\
\Delta_{5,6}^{(e)} &= J_{e_3, e_3}, \\
\Delta_{6,7}^{(e)} &= (e_4 - e_3) + (2J_{e_1, e_4} + 2J_{e_2, e_4} + 2J_{e_3, e_4} - 2J_{e_1, e_3} - 2J_{e_2, e_3} - J_{e_3, e_3}) + (K_{e_1, e_3} \\
&\quad + K_{e_2, e_3} - K_{e_1, e_4} - K_{e_2, e_4} - K_{e_3, e_4}), \\
\Delta_{7,8}^{(e)} &= J_{e_4, e_4}.
\end{aligned} \tag{3.12}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{1,2}^{(h)} &= -J_{h_1, h_1}, \\
\Delta_{2,3}^{(h)} &= -(h_2 - h_1) - (2J_{h_1, h_2} - J_{h_1, h_1}) + K_{h_1, h_2}, \\
\Delta_{3,4}^{(h)} &= J_{h_2, h_2}, \\
\Delta_{4,5}^{(h)} &= (h_3 - h_2) - (2J_{h_1, h_3} + 2J_{h_2, h_3} - 2J_{h_1, h_2} - J_{h_2, h_2}) - (K_{h_1, h_2} - K_{h_1, h_3} - K_{h_2, h_3}), \\
\Delta_{5,6}^{(h)} &= J_{h_3, h_3}, \\
\Delta_{6,7}^{(h)} &= -(h_4 - h_3) - (2J_{h_1, h_4} + 2J_{h_2, h_4} - 2J_{h_1, h_2} - 2J_{h_1, h_3} - 2J_{h_2, h_3} - J_{h_3, h_3}) + (K_{h_1, h_3} \\
&\quad + K_{h_2, h_3} - K_{h_1, h_4} - K_{h_2, h_4} - K_{h_3, h_4}), \\
\Delta_{7,8}^{(h)} &= J_{h_4, h_4}.
\end{aligned} \tag{3.13}$$

As quantidades $J_{i,j}$ e $K_{i,j}$ representam as integrais de direta e de troca, respectivamente:

$$J_{i,j} = \int \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) V_{ee} |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (3.14)$$

$$K_{i,j} = \int \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) V_{ee} |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (3.15)$$

3.4 Modelo de Blindagem Dielétrica

O potencial de interação elétron-elétron $V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ é dada por

$$V_{ee} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\pi}{(1 + \epsilon_{sub})r_0} \left[H_0 \left(\frac{r}{r_0} \right) - Y_0 \left(\frac{r}{r_0} \right) \right], \quad (3.16)$$

onde adotamos o modelo de Rodin *et al.* para a interação de Coulomb entre as cargas confinadas no material bidimensional impressado entre uma substrato com constante dielétrica ϵ_{sub} e o vácuo [19]. r é a distância entre as partículas, $r_0 = 2\pi\alpha_{2D}/\kappa$, $\kappa = (1 + \epsilon_{sub})/2$, H_0 e Y_0 são as função de Struve e Neumann, α_{2D} representa a polarizabilidade das multicamadas $2D$. Essa quantidade é obtida seguindo o método descrito por Berkelbach *et al.* [21], que calculou a componente real da permissividade dielétrica ϵ como função da distância d entre as camadas de uma única folha de fosforeno.

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi\alpha_{2D}}{L_z}, \quad (3.17)$$

onde L_z é o tamanho da célula unitária na direção z (perpendicular às multicamadas das folhas). L_z é largo o suficiente para impedir a interação entre as camadas de FN e suas múltiplas cópias impostas por condições de contorno periódicas. A função dielétrica das multicamadas de folhas de FN foi calculado usando a DFT dentro da aproximação do gradiente generalizado (GGA) e os pseudopotenciais com conservação de norma de Troullier-Martins, conforme implementado no código SIESTA [86, 87]. Utilizamos um conjunto de bases conhecido como dupla zeta com polarização (DZP). A finura do *grid* de integração do espaço real foi definida por uma energia mínima de corte de 180 Ry. O intervalo de cada orbital é determinado por uma energia orbital de confinamento de 0.01 Ry. As geometrias são consideradas otimizadas quando a componente residual da força for menor que 0.04 eV/Å. Devido ao conhecido problema de subestimação do *gap* do DFT, aplicamos o “operador tesoura” de tal forma que o *gap* de partícula única em função do número de camadas refletiu os valores obtidos pelos cálculos GW de Rudenko

et al. [5]. A polarizabilidade $2D$ como função do número de camadas está mostrado na Tab. 1. Nosso cálculo da monocamada resultou em $\alpha_{2D} = 4.72\text{\AA}$, que está de acordo com $\alpha_{2D} = 4.1\text{\AA}$ calculado por Rodin *et al.* [19].

Tabela 1: Polarização $2D$ das folhas de fosforeno com diferentes número de camadas.

N	$L_z(\text{\AA})$	$Re[\epsilon(0)]$	$\alpha_{2D}(\text{\AA})$
1	25.26	3.35	4.72
			4.10 [19]
2	25.32	6.28	10.64
3	28.92	8.64	17.59

3.5 Correção da Auto-energia

A descontinuidade dielétrica entre o PQ e o material envolto (vácuo em acima e substrato dielétrico em abaixo) modifica os estados e_i e h_i de partícula única de tal forma que eles devem ser corrigidos para incluir sua autoenergia de polarização como

$$e_i \rightarrow e_i + \Sigma_{e_i}^{pol}, \quad (3.18)$$

$$h_i \rightarrow h_i + \Sigma_{h_i}^{pol}. \quad (3.19)$$

O método geral para o cálculo da polarização foi descrito por Franceschetti *et al.* [81,82] como

$$\Sigma_{\alpha}^{pol} = e \int \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) V_s(\mathbf{r}) \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.20)$$

onde $V_s(\mathbf{r}) = \lim_{r' \rightarrow r} [G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - G_{bulk}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]$, e $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ é a função de Green associado com o sistema e $G_{bulk}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ é a função de Green do material *bulk* de FN.

4 *Resultados e Discussão*

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos ao investigarmos o processo de adição de partículas em PQFs com um, duas e três camadas. Os cálculos foram realizados considerando os casos em que as bordas do PQ são passivadas e não passivadas. Mostraremos que a energia adicional E_A é muito maior do que a energia térmica $K_B T$, satisfazendo a condição $E_A \gg K_B T$ para a observação do BC em temperatura ambiente. No entanto a observação do BC também depende outros fatores como: tamanho do PQ, constante dielétrica do substrato e grau de passivação das bordas dos PQFs. Finalmente compararemos os valores da energia adicional obtidos pelo método de HF com os valores obtidos pela DFT. De qualquer forma, espera-se que as duas abordagens concordem para o caso em que os PQs estão no vácuo.

4.1 Estados de Partícula Única

Os estados de energia de partícula única de PQFs com uma, duas e três camadas são mostrados na Fig. 10. O espectro de energia muda dramaticamente com o aumento do número de camadas (N_L). Como o *gap* de energia é inversamente proporcional ao número N_L . Perto do fundo da banda de condução, a diferença de energia entre os estados adjacentes também diminui com N_L , mas a tendência oposta é observada perto do topo da banda de valência. Uma característica interessante é a mudança na simetria do estado h_4 induzida pelo empilhamento de camadas. Para a monocamada, esse estado tem um nodo na direção x , enquanto que para o bicamada e tricamada esse estado tem três nodos na direção y . Essa mudança de simetria é uma consequência da renormalização das massas efetivas causada pelo empilhamento de múltiplas camadas [88]. Finalmente, a anisotropia da estrutura de banda FN dá origem as massas efetivas anisotrópicas. Isso quebra a simetria radial do hamiltoniano, de tal forma que os orbitais resultantes não podem ser rotulados de acordo com sua nomenclatura de momento angular s, p, d, f.

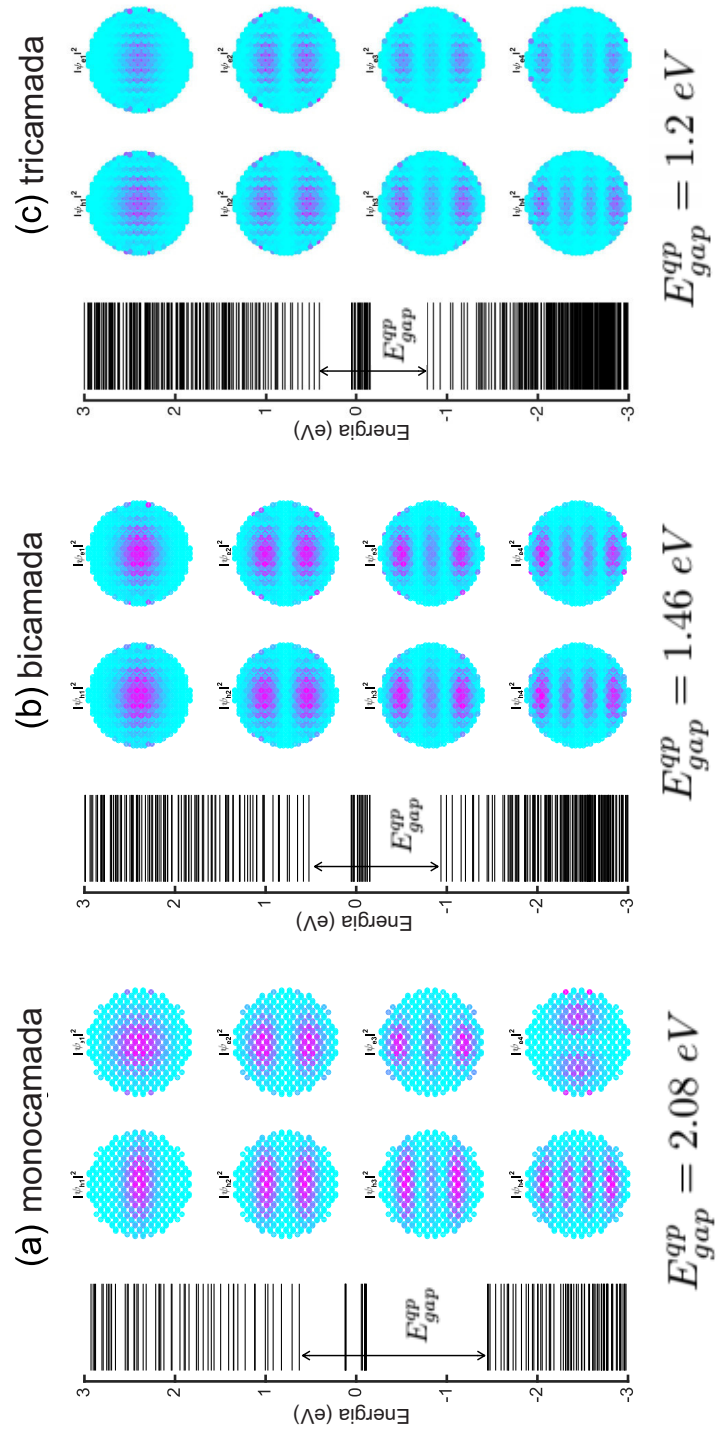


Figura 10: Espectros de energia de partícula única para PQFN com um, duas e três camadas com $D = 4,5$ nm. O quadrado das funções de onda se referem aos quatro estados mais baixos nas bandas de condução e de valência.

A densidade de probabilidade dos estados de defeito na Fig. 10 são mostradas na Fig. 11. Isso foi calculado como uma combinação linear do quadrado da função de onda dos quatro estados de defeito mais baixos de partícula única mostrados na Fig. 10. Podemos ver que elétrons confinados em estados defeituosos estão presos em ligações pendentes na borda dos PQs.

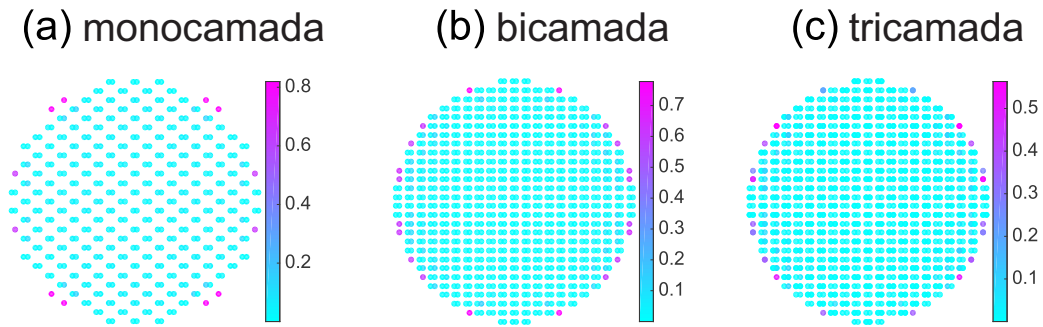


Figura 11: Combinação linear do quadrado das funções de onda de quatro estados de defeito mais baixos para PQFs com uma, duas e três camadas com $D = 4,5$ nm.

4.2 Energia de Carregamento

Na medida que os elétrons são adicionados a um PQ, eles preenchem os estados desocupados de partícula única. Devido à interação direta com outras cargas confinadas, a energia eletrostática total também aumenta. A energia total dos PQs carregados pode ser escrita como

$$E(n) = \sum n_i \left(e_i + \Sigma_i^{pol} \right) + J(n) + K(n), \quad (4.1)$$

onde n_i , e_i , e Σ_i^{pol} representam a ocupação, energia e polarização da autoenergia do i -ésimo estado, respectivamente. $J(n)$ e $K(n)$ representam as energias eletrostática e de troca do sistema. A energia de carregamento μ_n , definida como a diferença de energia entre dois estados carregados, ainda depende da energia de partícula única e_i sendo ocupado pelo n -ésimo elétron. A energia adicional $\Delta_{n,n+1}$, definida como a diferença entre duas energias de carregamento consecutivas, depende apenas da diferença de energia entre os estados de partícula única adjacentes $e_i - e_{i-1}$ (i é o índice do estado de partícula única) e das integrais direta J_{ij} e de troca K_{ij} entre i -ésimo e j -ésimo estados da quasipartícula. Para entender o fenômeno de carregamento, é instrutivo estudar essas contribuições energéticas individuais.

A Fig. 12 mostra a energia de interação entre partículas confinadas (elétrons e buracos) para multicamada saturada depositado em diferentes substratos. A interação direta entre elétrons (buracos) J_{11}^{ee} (J_{11}^{hh}) diminui com o aumento do tamanho dos PQs e da constante dielétrica do substrato. A repulsão coulombiana entre os elétrons é mais fraca do que entre os buracos, e a diferença entre a repulsão e-e e h-h diminui com o aumento do número de camadas (N_L). A razão disso pode ser entendido inspecionando as funções de onda do estado fundamental do elétron e do buraco (ver Fig. 10). Devido à interação entre as distintas massas efetivas (e sua anisotropia) em cada banda, a função de onda do elétron é espacialmente distribuída em uma área maior que a de buracos, fazendo com que a repulsão entre os buracos seja mais forte do que entre os elétrons. O aumento do número de camadas (N_L) faz com que a distribuição espacial da função de onda do buraco seja semelhante à do elétron. Como consequência, a repulsão entre os buracos torna-se quase idêntica à repulsão entre elétrons em PQs com duas e três camadas.

Aumentando o N_L temos mais espaço para acomodar as cargas confinadas, resultando em uma redução na repulsão entre partículas. A taxa da repulsão entre e-e (h-h) para PQs isolados com monocamada (mc), bicamada (bc) e tricamada (tc) com 5 nm de diâmetro são $J_{ee}^{bc}/J_{ee}^{mc} = 0,64$ ($J_{hh}^{bc}/J_{hh}^{mc} = 0,60$) e $J_{ee}^{tc}/J_{ee}^{mc} = 0,47$ ($J_{hh}^{tc}/J_{hh}^{mc} = 0,43$). A taxa de repulsão entre as bandas de valência e condução são $J_{hh}^{mc}/J_{ee}^{mc} = 1,05$, $J_{hh}^{bc}/J_{ee}^{bc} = 0,99$ e $J_{hh}^{tc}/J_{ee}^{tc} = 0,98$. Na monocamada, a repulsão entre os elétrons é mais fraca que a repulsão entre os buracos. Quando o N_L aumenta, a repulsão entre os elétrons se torna mais forte que a repulsão entre os buracos. Se aqueles PQs são depositados em um substrato com $\epsilon_{sub} = 11,6$ (Si), as taxas tornam-se $J_{ee}^{bc}/J_{ee}^{mc} = 0,78$ ($J_{hh}^{bc}/J_{hh}^{mc} = 0,70$) e $J_{ee}^{tc}/J_{ee}^{mc} = 0,65$ ($J_{hh}^{tc}/J_{hh}^{mc} = 0,57$) para a bicamada e tricamada, respectivamente. A taxa de repulsão entre as bandas de valência e condução são $J_{hh}^{mc}/J_{ee}^{mc} = 1,1$, $J_{hh}^{bc}/J_{ee}^{bc} = 0,98$ e $J_{hh}^{tc}/J_{ee}^{tc} = 0,97$. Concluímos que o efeito do substrato aumenta a repulsão entre as partículas nos PQs com multicamadas em comparação com a repulsão na monocamada, mas a repulsão comparativa de partículas nas bandas de condução e de valência é a mesma dos PQs isolados. Quanto à interação das partículas nos estados excitados, observamos a seguinte tendência para os elétrons $J_{11}^{ee} > J_{44}^{ee} > J_{22}^{ee} > J_{33}^{ee}$, e para os buracos $J_{11}^{hh} > J_{22}^{hh} > J_{33}^{hh} > J_{44}^{hh}$, independentemente do tamanho do PQ e da constante dielétrica do substrato.

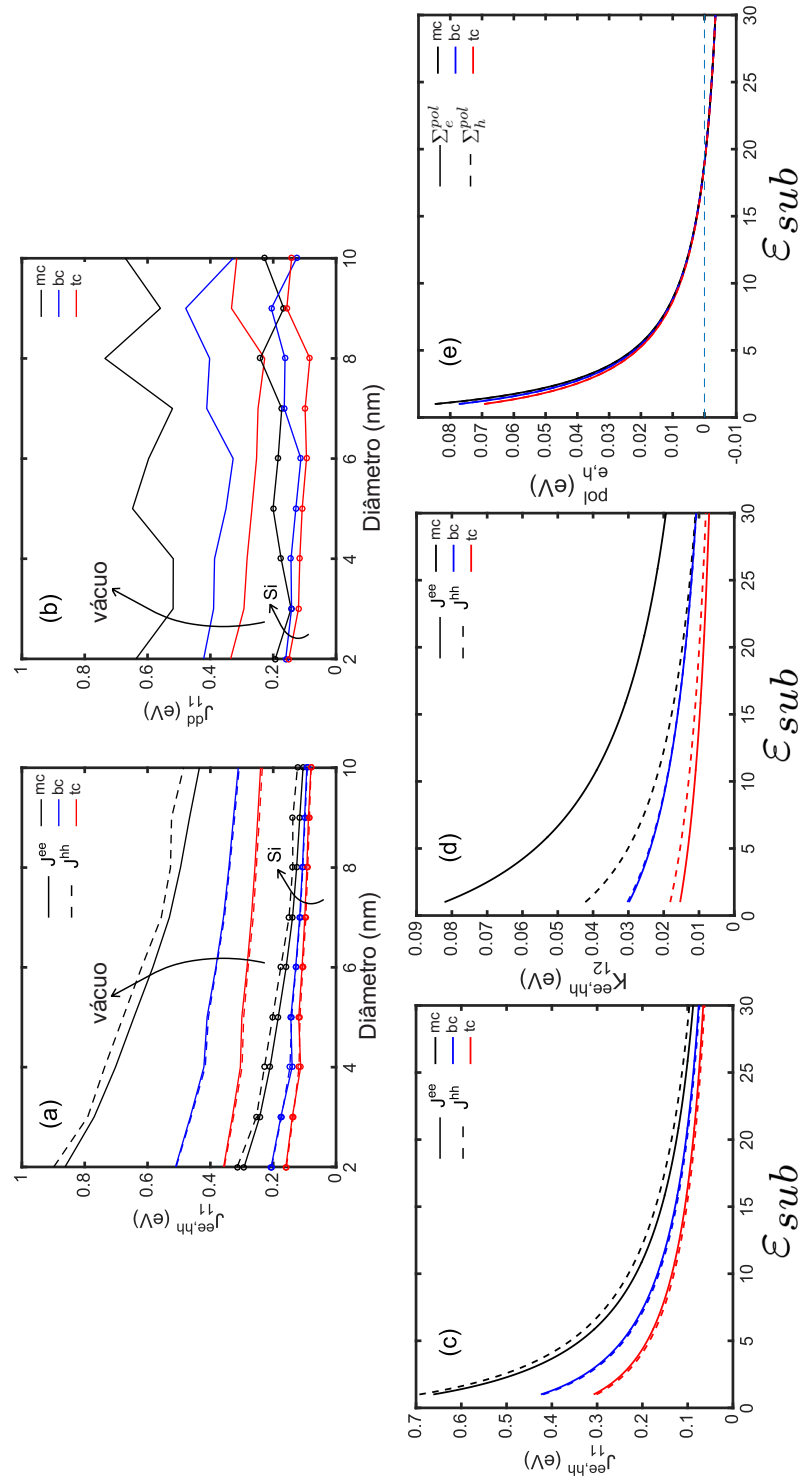


Figura 12: Energia direta entre as cargas (ee, hh, dd) no estado fundamental em função do tamanho para a monocamada (mc), bicamada (bc) e tricamada (tc) de PQFs (a) saturados e (b) não saturados. Dependência da constante dielétrica sobre as energias (c) direta, (d) de troca, e polarização (e) de elétrons e buracos em um PQ com 4,5 nm de diâmetro.

É importante notar que a interação direta em PQs bidimensionais é muito maior que em PQs coloidais [81]. Por exemplo Franceschetti et al. estudou os PQs isolados de InAs de diferentes tamanhos com o método pseudopotencial semi-empírico [82]. Ele determinou que $J_{ee} \approx 0,18$ eV para PQs com diâmetro de 3 nm. Para o mesmo tamanho, encontramos uma interação quatro vezes maior para a monocamada, e duas vezes maior para o PQ com tricamada.

Em PQs não saturados, elétrons adicionais ficam presos em estados de defeito (ver Fig. 9). Assim, é importante estudar a repulsão entre as partículas naqueles estados, que são rotulados como d_n , onde n aumenta da energia mais baixa para a mais alta. A interação direta entre as partículas confinadas no menor estado de defeito é mostrada na Fig. 12(b). Como no caso das bandas de condução e de valência, a repulsão nos estados de defeito diminui quando o N_L aumenta. A interação direta não exhibe nenhuma dependência com tamanho do PQ, com exceção de algumas oscilações em torno de um valor médio. Para PQs isolados, encontramos $\langle J_{11}^{dd} \rangle \approx 0,6$ eV, $\langle J_{11}^{dd} \rangle \approx 0,4$ eV e $\langle J_{11}^{dd} \rangle \approx 0,35$ eV para PQs com uma, duas e três camadas, respectivamente. Para PQs depositados em Si , a repulsão de Coulomb para monocamada, bicamada e tricamada torna-se quase idêntico $\langle J_{11}^{dd} \rangle \leq 0,2$ eV. A interação direta entre partículas confinadas em estados de defeitos mais alto (não mostrado aqui) é numericamente comparável e exhibe um comportamento semelhante para J_{11}^{dd} . A ausência da dependência do tamanho do PQ na interação direta nos defeitos é causada pelo fato de que as partículas são confinadas em estados localizados nas bordas dos PQs (ver Fig. 11), e não em toda área dos PQs. As oscilações se devem ao fato do distinto arranjo espacial das ligações pendentes como aumento do tamanho do PQ.

A dependência da energia direta com a constante dielétrica do substrato ϵ_{sub} das partículas ocupando o estado mais baixo das bandas de condução e de valência das multicamadas de PQs com 4,5 nm de diâmetro é mostrado na Fig. 12(c). A repulsão entre partículas reduz quando ϵ_{sub} aumenta. Para PQ com uma camada, reduz de 0,7 eV (isolado) para 0,1 eV quando depositado em um substrato com $\epsilon_{sub} = 30$. Para PQs com três camadas, reduz de 0,3 eV (isolado) para 0,06 eV para a mesma faixa de constantes dielétricas. A energia de troca entre as partículas que ocupam os dois estados mais baixos em cada banda também é mostrada na Fig. 12(d), mas essa quantidade é aproximadamente 90% menor que a energia direta para todos os casos investigados neste trabalho. Já que a principal contribuição das energias adicionais vem da energia direta, Fig. 12(d) mostra que o tipo de substrato é crucial para determinar o comportamento de $\Delta_{n,n+1}^{(e,h)}$.

As autoenergias dos estados e_1 e h_1 como função da constante dielétrica do substrato são mostradas na Fig. 12(e). Σ_i^{pol} diminui quando ϵ_{sub} aumenta, e se torna negativo para $\epsilon_{sub} \geq 18$. Σ_i^{pol} também diminui quando N_L aumenta. Mas esse é um efeito pequeno mesmo para substratos com constantes dielétricas muito baixas. Além disso, obtivemos que Σ_i^{pol} é independente do tamanho (até 10 nm de diâmetro) e do estado (até o terceiro estado excitado em ambas as bandas de condução e valência), fornecendo uma mudança de energia para todos os estados de partícula única. Como no caso dos PQs de InAs, é quase idêntico para elétrons e buracos [82]. Curiosamente, as autoenergias de polarização nos PQs de InAs são muito maiores do que nos PQFs. Para PQs isolados (no vácuo), $\Sigma^{pol} \approx 0.3$ eV para InAs e $\Sigma^{pol} \approx 0,09$ eV para PQFs com uma camada.

A correção da autoenergia, como descrita na seção 3.5, resulta em consequências interessantes: modifica as energias de carregamento, mas tem efeito insignificante sobre as energias adicionais. Ela também causa uma renormalização no *gap* da quasipartícula de PQs e folhas infinitas de FN com um número arbitrário de camadas. Em um trabalho recente, de Sousa et al. calculou as propriedades excitônicas dependentes do tamanho do PQFs com uma camada e mostrou que PQs com aproximadamente 10 nm de tamanho (o maior tamanho considerado nesse trabalho) exibe as mesmas propriedades de folhas de fosforeno com camada infinita [18]. Devido ao fato de Σ^{pol} ser independente do tamanho, os resultados mostrados na Fig. 12(e) sugerem que o *gap* da quasipartícula de folhas isoladas de fosforeno com monocamada aumenta em aproximadamente 0,18 eV. A parametrização de TB adotada fornece um *gap* da quasipartícula não polarizado de $E_{gap}^{qp,0} = 1,84$ eV para a folha com monocamada [5]. O valor corrigido da autoenergia torna-se $E_{gap}^{qp} = 2,02$ eV. Este valor está de acordo com o valor de $E_{gap}^{qp} = 2,05$ eV do fosforeno com uma camada medido com STM por Liang *et al.* [41]. Essa renormalização depende tanto do N_L quanto do substrato onde eles são depositados.

A Fig. 13 (painéis da esquerda) mostra os espectros da energia de carregamento de um PQ saturado em função da constante dielétrica do substrato. As energias de carregamento dependem de vários fatores como tamanho do PQs, número de partículas confinadas no PQs, constante dielétrica do substrato, e N_L . Os efeitos da autoenergia são responsáveis por uma pequena correção nas energias de carregamento. Sem essa correção, a energia de carregamento dos primeiros elétrons seria inalterada, independentemente da constante dielétrica do substrato. Devido à existência dos estados de defeitos no meio do *gap*, as energias de carregamento dos elétrons nos PQs não saturados são consideravelmente menores em PQs saturados, enquanto as energias de carregamento dos buracos são iguais para ambos PQs saturados e não saturados, como mostrado nos painéis da direita

da Fig. 13.

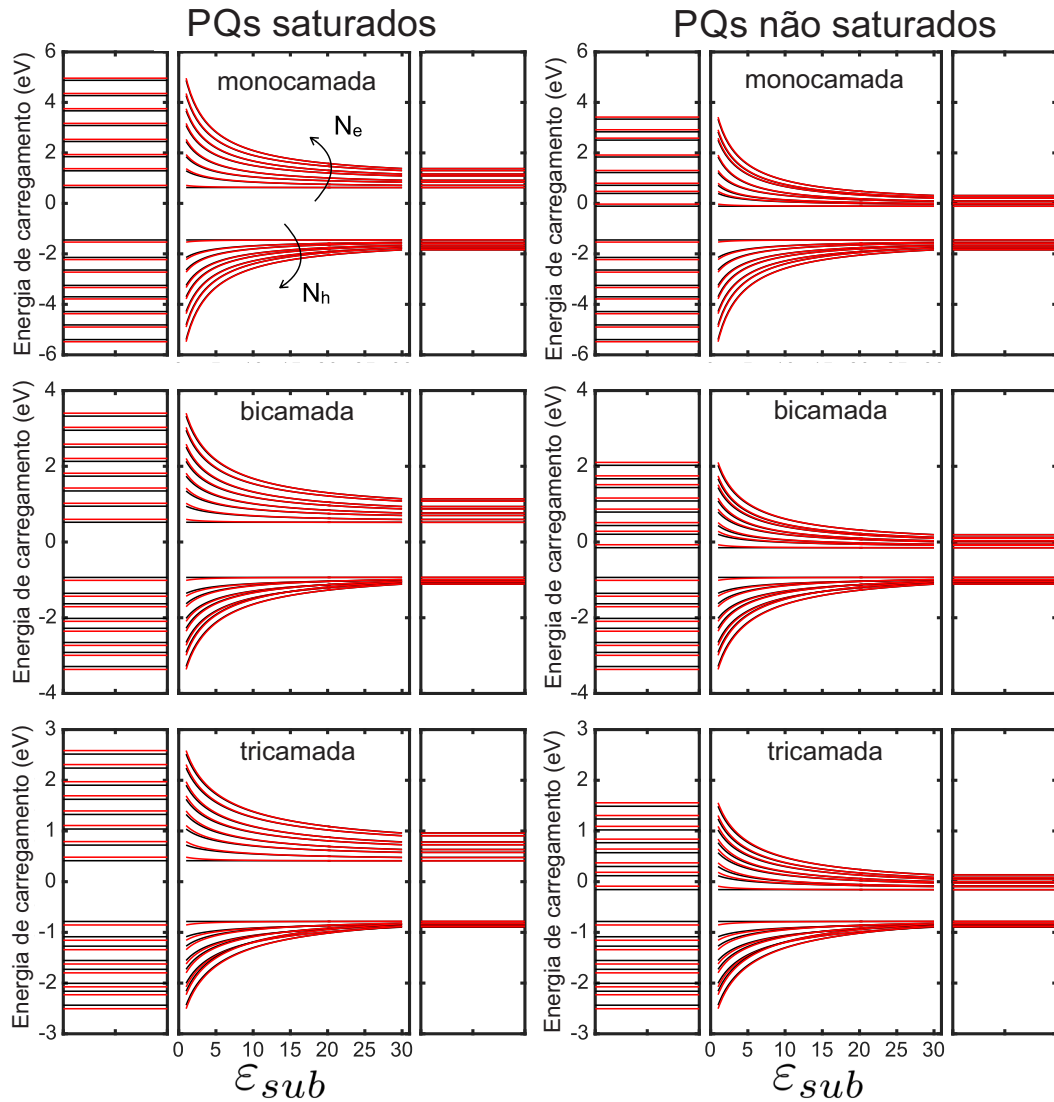


Figura 13: Energia de carregamento de um PQs de 4,5 nm em função da constante dielétrica do substrato. As setas mostram a direção do aumento do número de partículas. Curvas pretas (vermelhas) representam energias de carregamento sem (com) correção da autoenergia.

Os espectros de energia adicional de PQs com 4,5nm de diâmetro no vácuo e depositado em dois substratos de importância tecnológica (SiO_2 e Si) são mostrados nas Figs. 14(a)-(c). No vácuo, a energia adicional média $\bar{\Delta} = \langle \Delta_{n,n+1} \rangle$ de PQs com uma camada é aproximadamente 0,6 eV. Quando depositado sobre o substrato, $\bar{\Delta}$ reduz para aproximadamente 0,35 eV e 0,2 eV no SiO_2 e Si , respectivamente. As energias adicionais de PQs com multicamadas são sempre menores que as de monocamada. A diferença entre as energias adicionais de PQs com duas e três camadas são aproximadamente 0,1 eV no vácuo, e diminui quando a constante dielétrica do substrato aumenta. Para Si , essa

diferença é menor que 0,025 eV. Isso vale para PQs saturados e não saturados. Para PQs saturados, as energias adicionais são consideravelmente maiores que a energia térmica ($k_B T \approx 0,026$ eV) em temperatura ambiente, mesmo para substratos com constantes dielétricas tão altas quanto Si , pelo menos para os PQs com uma camada. Por uma questão de comparação, também calculamos as energias de carregamento de PQs com multicamadas com tamanho de 10 nm. A energia adicional média $\bar{\Delta}$ de PQs isolados é de aproximadamente 0,35 eV (uma camada), 0,26 eV (duas camadas), e 0,21 eV (três camadas). Para os PQs depositados em Si , a energia adicional média varia entre 0,07 e 0,08 eV, para qualquer número de camadas.

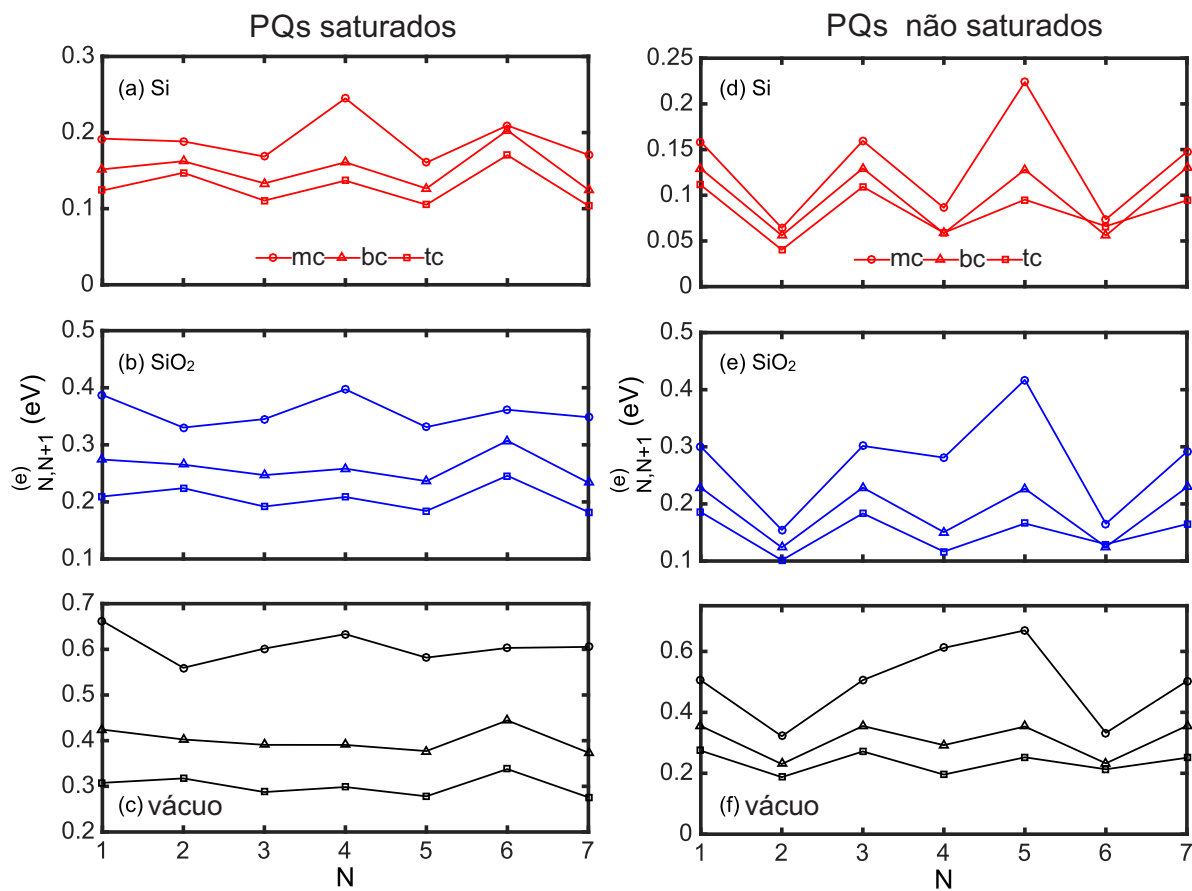


Figura 14: Espectros de energia adicional de PQs saturados e não saturados com diâmetro de 4, 5 nm depositados em diferentes substratos.

As Figs. 14(d)-(f) mostram os espectros de energia adicional de um PQ não saturado depositado em diferentes substratos. Eles exibem as mesmas características gerais dos saturados. A diferença essencial é a amplitude dessas oscilações. Nos PQs saturados, elétrons ocupam estados da banda de condução que estão espacialmente distribuídos por toda a área do PQ, fazendo $\Delta_{n,n+1}$ depender principalmente do tamanho do PQ, N_L , e do tipo de substrato. Em PQs não saturados, os elétrons adicionais são confinados

em estados de defeito espacialmente localizados. As expressões analíticas das energias de carregamento mostram que $\Delta_{m,n}^{(e)} = J_{n/2,n/2}^{dd}$ (para $n = m + 1$ e m ímpar), isto é, quando as camadas atômicas estão completamente preenchidas. Devido à natureza localizada dos estados de defeitos, a repulsão de Coulomb entre os elétrons que ocupam estados de defeito $J_{mn}^{dd} = J^{dd}$ são praticamente idênticas. O mesmo é verdade para as energias de troca $K_{mn}^{dd} = K^{dd}$. Para as camadas atômicas desocupadas sendo preenchidas, temos $\Delta_{m,n}^{(e)} \approx (d_n - d_m) + J^{dd} - K^{dd}$ (para $n = m + 1$ e m par). Se assumirmos que a diferença de energia entre os estados adjacentes mais baixos $d_n - d_m = \delta$ é quase constante, nós obtemos energias adicionais que flutuam dentro do intervalo $J^{dd} \leq \Delta_{n,n+1} \leq \delta + J^{dd} - K^{dd}$. Como mostrado na Fig. 12(b), J^{dd} (e a interação de troca também) é quase independente do tamanho do PQ. Assim, não se espera uma grande diferença entre energias adicionais de elétrons em PQs não saturados de tamanhos diferentes. A mesma análise vale para PQs saturados, mas, contrariamente aos PQs não saturados, $\bar{\Delta}$ deve exibir dependência do tamanho porque todas as contribuições energéticas δ , J^{ee} , e K^{ee} são dependentes do tamanho.

A dependência da $\bar{\Delta}$ em função tamanho para PQs saturados, mostrados em Fig. 15 segue uma lei de escala do tipo $\bar{\Delta} \propto R^{-\gamma}$ ($\gamma > 0$), onde R é raio do PQ. Esse comportamento ocorre porque todas as principais contribuições de $\bar{\Delta}$ são dependentes do tamanho. Essas contribuições são (i) a diferença de energia entre estados adjacentes na banda de condução cuja dependência do tamanho é $R^{-\alpha}$ ($\alpha \leq 2$, dependendo do modelo de confinamento), as energias (ii) direta, e (iii) de troca cuja dependência do tamanho é $R^{-\beta}$ ($\beta \leq 1$). A $\bar{\Delta}$ também diminui com o aumento do número de camadas, e a diferença de energias adicionais entre a monocamada, bicamada e tricamada diminui com o tamanho do PQ e constante dielétrica. Para um PQ isolado com 10 nm de diâmetro, $\bar{\Delta}$ é 0,35 eV, 0,26 eV, e 0,21 eV para o caso da monocamada, bicamada e tricamada, respectivamente. Para o mesmo PQ depositado em SiO_2 , $\bar{\Delta}$ diminui para 0,18 eV, 0,15 eV, 0,13 eV, respectivamente. Para Si como substrato, $\bar{\Delta}$ torna-se tão pequeno quanto 0,08 eV para todos os casos.

Para PQs não saturados, a $\bar{\Delta}$ é inversamente proporcional a N_L , e parece exibir uma fraca dependência do tamanho para diâmetros até 5 nm. Para tamanhos maiores, a $\bar{\Delta}$ flutua em torno de um valor médio, sem exibir qualquer dependência perceptível de tamanho. A $\bar{\Delta}$ para PQs não saturados são menores que os saturados, exceto para grandes diâmetros, onde flutuações podem ocasionalmente torná-lo maior do que o valor de PQs saturados. A ausência da dependência do tamanho é causada pela natureza localizada dos estados de defeito, para os quais nem a diferença de energia entre os estados nem

as energias direta e de troca entre os estados de defeito são quantidades dependentes do tamanho.

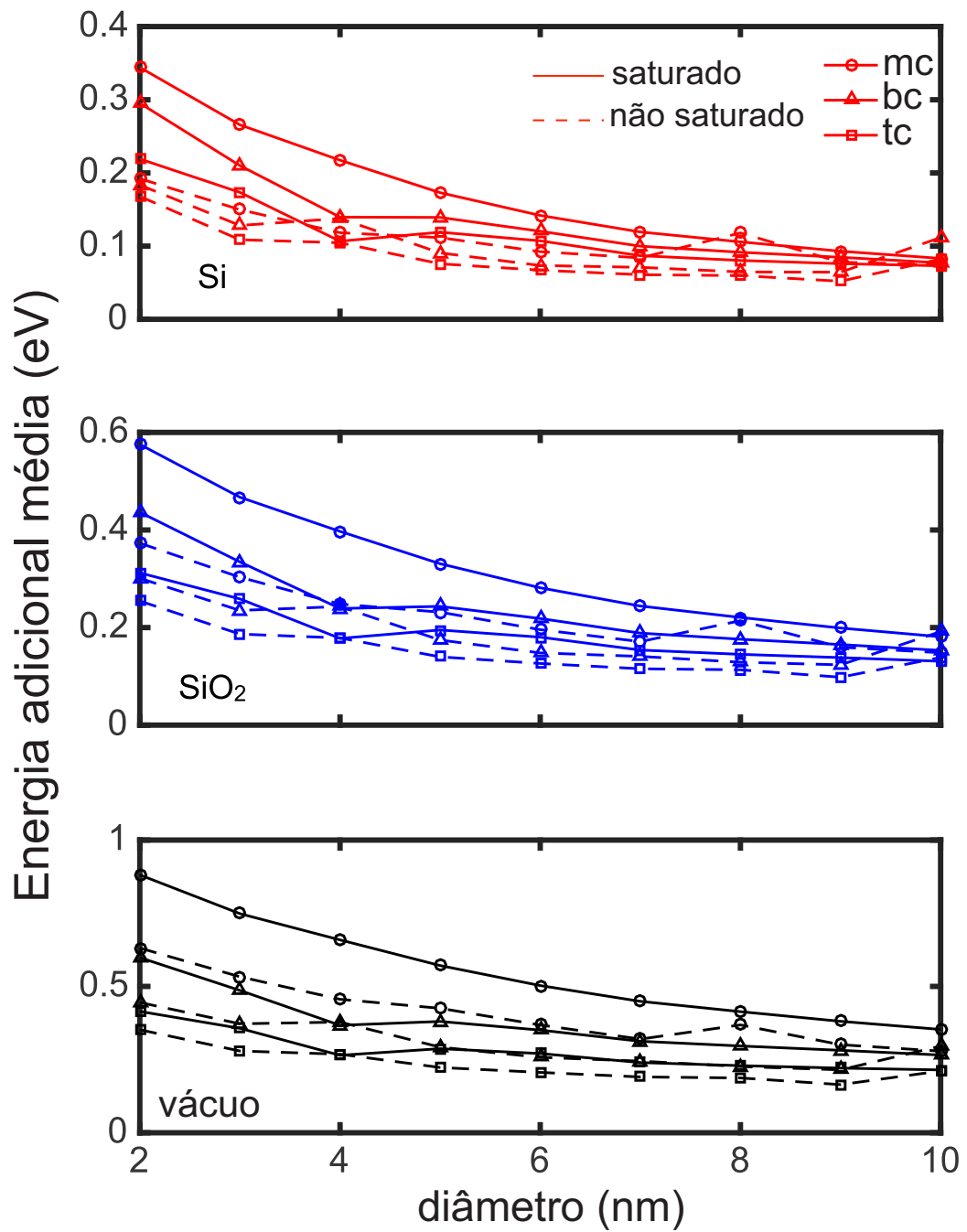


Figura 15: Energia adicional média $\bar{\Delta}$ (até oito elétrons) em função do tamanho dos PQFs com multicamadas em diferentes substratos.

4.3 Ocorrência de Bloqueio de Coulomb

Nosso cálculo mostra que as energias adicionais dos PQFs são inversamente proporcionais ao número de camadas, constante dielétrica do substrato, independentemente do estado de saturação das ligações pendentes nas bordas do PQ. A dependência do tamanho aparece apenas se as ligações pendentes estiverem saturados. Se a saturação das ligações pendentes for parcial, espera-se um comportamento misto entre os casos saturados e não saturados. Mostrou-se também que, devido à geometria bidimensional dos PQs, as interações direta e de troca são maiores em comparação com PQs tridimensionais, elevando as energias de carregamento muito acima da energia térmica $k_B T$, mesmo em temperatura ambiente.

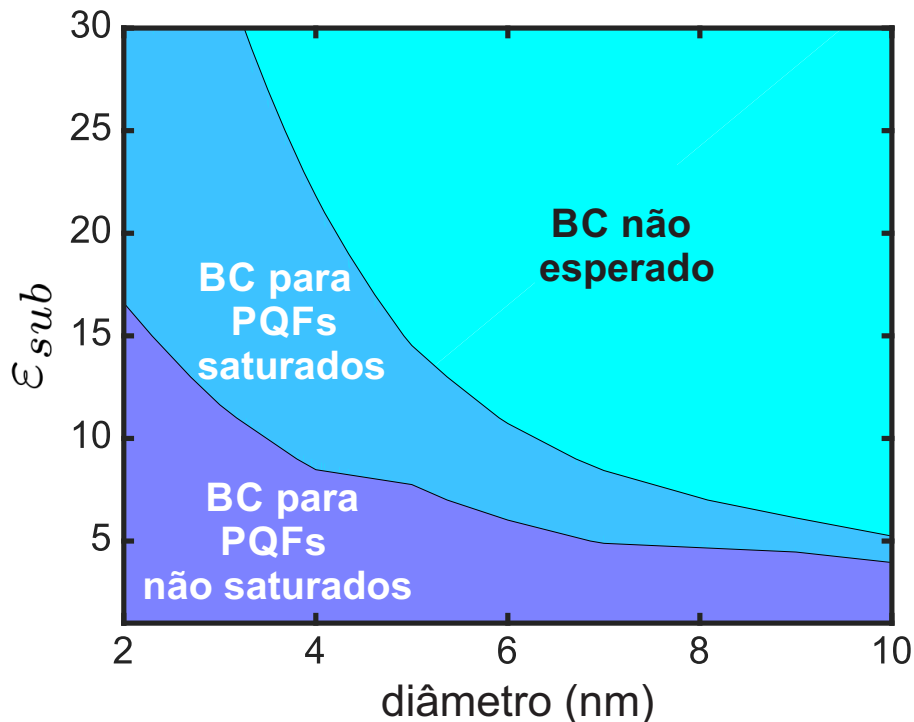


Figura 16: Diagrama mostrando a combinação do tamanho dos PQFs com uma camada e constantes dielétricas de substratos para os quais se espera que ocorra o BC em temperatura ambiente. A energia de corte adotada é $\bar{\Delta} = 0,15$ eV.

Essas altas energias adicionais são evidência de que os PQFs são bons candidatos para o desenvolvimento do SET, cujo o princípio de funcionamento é regido pelo efeito BC. Existem duas condições fundamentais para observar o BC no transporte elétrico através de pequenos PQs: (i) a energia adicional de um elétron deve ser muito maior que a energia térmica e (ii) o acoplamento de tunelamento entre o PQ e os condutores tem que ser pequeno para garantir um longo tempo de vida Δt dos elétrons no PQ de

tal forma que a incerteza na energia $\Delta E \approx \hbar/\Delta t$ não deve exceder a energia adicional. A primeira depende apenas das propriedades eletrônicas dos PQs, enquanto a segunda depende do *design* do dispositivo. Se considerarmos que $6k_B T \approx 0,15$ eV é uma energia de corte segura acima da qual o BC pode ocorrer em temperatura ambiente, nossos resultados mostram que a obtenção $\bar{\Delta} \approx 0,15$ eV depende em grande parte de vários fatores. O substrato parece ser mais relevante que o tamanho PQ, dependendo do grau de passivação das ligações pendentes. Como mostrado na Fig. 15, se o substrato tiver constante dielétrica baixa o suficiente $\epsilon_{sub} \leq SiO_2$, pode-se observar o CB em PQs tão largos quanto 10 nm com até três camadas. Resumimos a combinação do tamanho dos PQs com uma camada e as constantes dielétricas do substrato para os quais se espera que o BC ocorra em um diagrama mostrado na Fig. 16. Para minúsculos PQFs saturados até 3 nm, o BC é esperado para substratos com constante dielétrica até $\epsilon_{sub} \approx 30$. Para PQFs não saturados, esta faixa de ϵ_{sub} é mais estreita. Se ϵ_{sub} é baixa o suficiente, o BC pode ser observado em PQFs com tamanhos maiores que 10 nm para ambos os casos saturados e não saturados.

4.4 Comparação com a DFT

O cálculo dos espectros de energia adicional de PQs depositados nos substratos é uma tarefa desafiadora para métodos baseados em DFT, e o método aproximado conforme apresentado neste trabalho é uma alternativa promissora para calcular o efeito do substrato. De qualquer forma, espera-se que as duas abordagens concordem para o caso em que os PQs estão no vácuo. Para realizar esta comparação, é importante entender e minimizar as diferenças entre o presente método e o que pode ser feito dentro da estrutura da DFT.

Em um trabalho anterior, Lino *et al.* calculou os espectros de energia adicional de pequenos PQFs com a DFT [35]. Ele saturou as ligações pendentes nas bordas do PQ com átomos de hidrogênio. Ele também realizou uma etapa de otimização de geometria após a adição de cada elétron. A saturação das ligações pendentes aumenta um pouco os tamanhos do PQ em comparação com o caso não saturado. Métodos complicados para eliminar os estados de defeitos dentro do formalismo TB foram propostos, mas eles são complicados ou não confiáveis. A otimização da geometria altera a distância entre os átomos, em comparação com as posições atômicas iniciais. No entanto, o esquema de TB adotado foi parametrizado para distâncias interatômicas fixas [5]. Assim, para comparar os resultados obtidos com o presente método baseado em HF com o aqueles

obtidos com a DFT, eliminamos dos cálculos da DFT todos os recursos que não puderam ser reproduzidos pelo nosso método: saturação de ligações pendentes e otimização de geometria.

A Fig. 17 compara os espectros de energia adicional calculados com os métodos da DFT e de HF para PQs não saturados com uma camada. Os cálculos de DFT foram realizados conforme descrito na Sec. 3.4. Os resultados de ambos os métodos exibem uma semelhança geral, com o método baseado em HF, fornecendo energias adicionais que são, em média, 0,2 eV maiores que a DFT. Como um comportamento geral, as energias adicionais permanecem flutuando em torno de um valor médio, na medida que o número de elétrons confinados aumentam. As energias adicionais médias $\Delta_{N,N+1}^{(e)}$ calculadas com o método de HF são 0,63 eV e 0,53 eV para PQs com 2 nm e 3 nm, respectivamente. As energias adicionais médias calculadas com a DFT $\Delta_{N,N+1}^{(e)}$ são 0,46 eV e 0,32 eV para PQs com 2 nm e 3 nm, respectivamente.

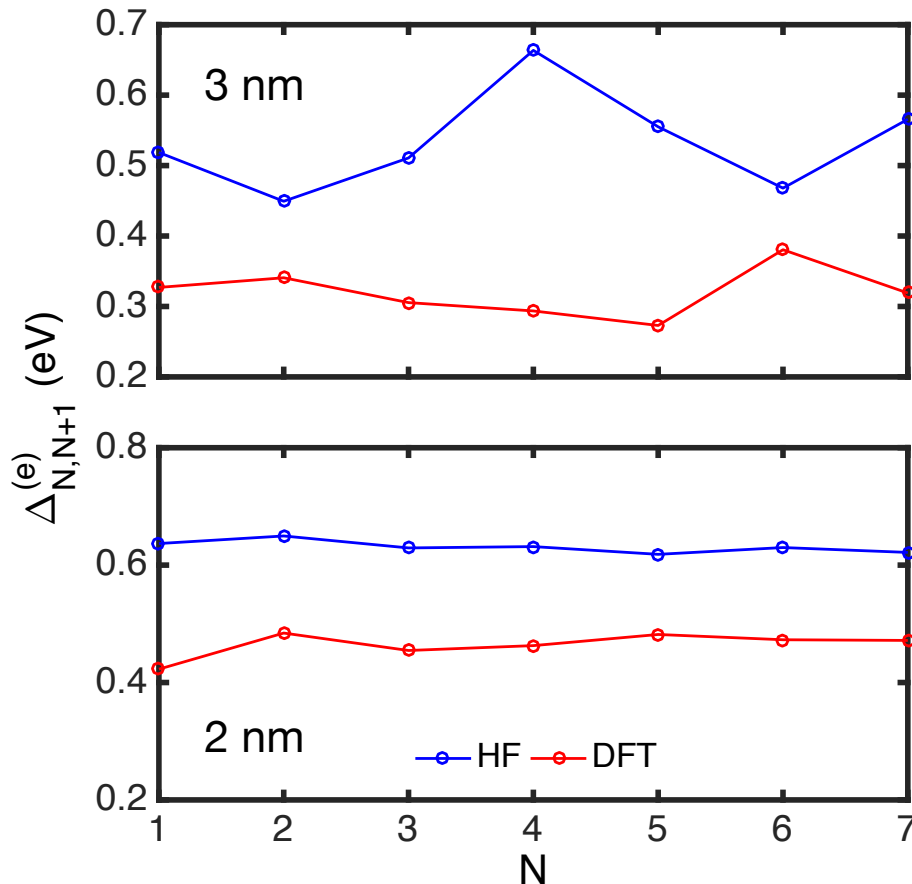


Figura 17: Comparação dos espectros de energia adicional de PQs não saturados com uma camada com 2 nm e 3 nm de diâmetro.

Em princípio, resultados mais precisos poderiam ser obtidos usando métodos pós-HF [89, 90]. No entanto, espera-se que forneçam apenas pequenas correções à custa de

esforços computacionais muito maiores. Por exemplo, He *et al.* investigou os efeitos de carregamento múltiplo em PQs de *InAs/GaAs* usando CI. Ele investigou a convergência da energia total de um ponto contendo seis partículas (elétrons ou buracos) aumentando o número de estados de partícula única incluídos na base da CI, e encontrou correções menores que 0,1%. Tais correções na energia total se anulam mutuamente no cálculo das energias de carregamento $\mu_n = E(n) - E(n - 1)$.

A diferença de energia média de 0,2 eV entre as energias adicionais calculadas com os métodos de HF e da DFT é explicada da seguinte forma. Por um lado, a DFT inclui efeitos de correlação na solução autoconsistente da equação de Kohn-Sham, enquanto o nosso método de HF não autoconsistente não inclui efeitos de correlação. A correlação ajusta a densidade eletrônica total para acomodar a repulsão entre as partículas, reduzindo a componente da energia de Hartree da energia total. Por outro lado, a DFT é conhecido por subestimar severamente as energias da quasipartícula. Por exemplo, sabe-se que a DFT-GGA-PBE subestima o *gap* de energia do fosforeno com única camada em mais de 1 eV em comparação com aproximação G_0W_0 [6].

Em ambos os métodos, as energias de carregamento e adicional foram calculadas usando Eqs. 3.1 e 3.2, respectivamente. Assim, qualquer diferença entre os métodos depende completamente de como as energias totais são calculadas. Lembramos que o *gap* da quasipartícula E_{gap}^{qp} do sistema de N elétrons é definido como a diferença entre a energia de ionização $I_N = E(N - 1) - E(N)$ e a afinidade eletrônica $A_N = E(N) - E(N + 1)$ [83], tal que $E_{gap}^{qp} = I_N - A_N = E(N + 1) - 2E(N) + E(N - 1)$. Essa expressão tem a mesma estrutura das energias adicionais $\Delta_{N,N+1}^{(e)}$ na Eq. 3.2, onde a referência do número de elétrons N aumenta um por um para imitar o processo de carregamento. Então, $\Delta_{N,N+1}^{(e)}$ essencialmente calcula o *gap* da quasipartícula de sistemas carregados negativamente com um número crescente de elétrons.

É bem conhecido que mesmo quando a DFT-GGA atua como uma boa aproximação das propriedades do estado fundamental, ele subestima a I_N e superestima a A_N por aproximadamente $\Sigma_N/2$ [91], tal que nós temos

$$E_{gap,N}^{qp} = E_{gap,N}^{KS} + \Sigma_N, \quad (4.2)$$

onde $E_{gap,N}^{KS} = e_L^{KS}(N) - e_H^{KS}(N)$ é o *gap* de energia de Kohn-Sham do sistema de referência com N elétrons, $e_L^{KS}(N)$ e $e_H^{KS}(N)$ representam as energias dos orbitais moleculares mais baixo desocupado e mais alto ocupado, calculados pela equação de Kohn-Sham (KS), e

Σ_N é a correção da autoenergia. Σ_N também pode ser considerado como uma medida da variação finita do potencial de troca e correlação $v_{xc}(\mathbf{r})$ estendido em toda parte no sólido devido a uma variação infinitesimal da densidade $n(\mathbf{r})$:

$$\Sigma_N = \left(\frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \Big|_{N+1} - \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \Big|_N \right) + O\left(\frac{1}{N}\right). \quad (4.3)$$

Foi demonstrado que Σ_N pode ser da ordem de 1,0 eV para pequenos nanocristais de $Si_{1-x}Ge_x$ [84]. Para o fosforeno com um, duas e três camadas, Σ_N é da ordem de 1,1 eV, 0,8 eV e 0,8 eV, respectivamente [6]. Existem abordagens mais sofisticadas para lidar com troca e correlação, por exemplo, resolver a equação de Dyson dentro da aproximação GW, permite calcular o *gap* real da quasipartícula dos sistemas diretamente a partir do *gap* de energia de KS. É aí que a vantagem do nosso método se destaca. Nosso esquema de TB adotado foi parametrizado a partir de uma estrutura de banda corrigida pela aproximação GW [5]. Assim, nosso *gap* da quasipartículas baseado no método de HF do sistema de referência com N elétrons (sistema neutro) incorpora a correção Σ_N que é subestimada pelo nosso cálculo da DFT-GGA. Isso também vale para sistemas carregados. As considerações acima explicam porque nosso cálculo baseado no método HF fornece energias adicionais maiores em comparação com o cálculo baseado na DFT, como mostrado na Fig. 17.

5 Conclusões

Calculamos os espectros de energia adicional de PQFs com multicamadas para vários tamanhos de pontos e constantes dielétricas dos substratos onde eles são depositados. Nós também investigamos o papel da passivação das bordas sobre os espectros de energia adicional. Obtivemos consistentemente energias adicionais maiores do que a energia térmica $k_B T$. Isso sugere que o BC em temperatura ambiente pode ser observado em PQFs, dependendo da relação entre o tamanho do ponto, a constante dielétrica do substrato e o estado de passivação das bordas do PQ: quanto maior o tamanho do ponto, menor a constante dielétrica do substrato permitindo o BC em temperatura ambiente. Por outro lado, observar o BC em pontos menores depende do estado de passivação das bordas. Se as bordas estiverem totalmente passivadas, o BC é observado para qualquer substrato com ϵ_{sub} até 30. Se as bordas não são passivadas, o BC só poderá ser observado para ϵ_{sub} até 15. Espera-se que esse papel do substrato tenha impacto não apenas no desenvolvimento de aplicações de armazenamento de carga em PQFs, mas também aplicações ópticas, onde os efeitos de blindagem dielétrica desempenha um papel importante. Uma característica marcante do FN é a anisotropia da estrutura da banda. Embora os efeitos do BC sejam dominados pela interação de Coulomb, na verdade, desempenha algum papel nos espectros de energia adicional. Como mostrado na Eq. 3.12, quando um elétron é adicionado a um nível de energia completamente vazio, existe a contribuição de $e_m - e_n$, onde e_m é a energia do estado vazio sendo preenchido, e e_n a energia do estado preenchido. Em um ponto quântico feito de materiais isotrópicos, os estados mais baixos exibem simetrias s, p, d com degenerações de 2, 4, 6, respectivamente. Assim, o preenchimento desse PQ com oito elétrons envolve apenas três orbitais, com o orbital d sendo apenas parcialmente preenchido. No caso dos PQFs, esses elétrons ocupam os quatro estados de partícula única mais baixos não degenerados. Espera-se que os espectros de energia adicional de ambos os casos sejam muito diferentes. Além de considerações energéticas, há também um aspecto dinâmico no efeito do BC. Assim, o transporte através dos PQFs dependerá fortemente de como os condutores estão conectados aos PQFs e suas formas. Por fim, enfatizamos que a vantagem da nossa metodologia vai além da simplicidade de implementação. Permite-nos

prever valores precisos das energias de carregamento de PQFs. Nossas previsões podem ser testadas experimentalmente com métodos bem estabelecidos, como STM [78–80].

Referências

- [1] CASTELLANOS-GOMEZ, A.; VICARELLI, L.; PRADA, E.; ISLAND, J. O.; NARASIMHA-ACHARYA, K. L.; BLANTER, S. I.; GROENENDIJK, D. J.; BUSCEMA, M.; STEELE, G. A.; ALVAREZ, J. V. Isolation and characterization of few-layer black phosphorus. *2D Materials* **1**, 25001 (2014).
- [2] XIA, F.; WANG, H.; JIA, Y. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nat. Commun.* **5**, 4458 (2014).
- [3] LING, X.; WANG, H.; HUANG, S.; XIA, F.; Dresselhaus, M.S. The renaissance of blackphosphorus. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **112**, 4523 (2015).
- [4] LIU, H.; NEAL, A. T.; ZHU, Z.; TOMANEK, D.; YE, P. D. Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility. *ACS Nano* **8**, 4033, (2014).
- [5] RUDENKO, A. N.; YUAN, S.; KATSNELSON, M. I. Toward a realistic description of multilayer black phosphorus: From GW approximation to large-scale tight-binding simulations. *Phys. Rev. B* **92**, 085419 (2015).
- [6] TRAN, V.; SOKLASKI, R.; LIANG, Y.; YANG, L. Layer-Controlled Band Gap and Anisotropic Excitons in Phosphorene. *Phys. Rev. B* **89**, 235319 (2014).
- [7] SUN J.; LEE, H. -W.; PASTA, M.; YUAN, H.; ZHENG, G.; SUN, Y.; LI, Y.; AND CUI Y. A phosphorene-graphene hybrid material as a highcapacity anode for sodium-ion batteries. *Nat. Nanotechnology* **10**, 980 (2015).
- [8] KOU, L.; CHEN, C.; SMITH, S. C. Phosphorene: Fabrication, Properties, and Applications. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2794 (2015).
- [9] DAI, J.; ZENG, X. C. Bilayer phosphorene: Effect of stacking order on bandgap and its potential applications in thin-film solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1289 (2014).
- [10] LI, L.; YU, Y.; JUN YE, G.; GE, Q.; OU, X.; WU, H.; FENG, D.; CHEN, X. H.; ZHANG, H. Black phosphorus field-effect transistors. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 372 (2014).
- [11] CUI, S.; PU, H.; WELLS, S. A.; WEN, Z.; MAO, S.; CHANG, J.; HERSAM, M.C.; CHEN, J. Ultrahigh sensitivity and layer-dependent sensing performance of phosphorene-based gas sensors. *Nat. Commun.* **6**, 8632 (2015).
- [12] ZHENG, J.; TANG, X.; YANG, Z.; LIANG, Z.; CHEN, Y.; WANG, K.; SONG, Y.; ZHANG, Y.; JI, J.; LIU, Y.; FAN, D.; ZHANG, H. Optical modulation: Few layer phosphorene decorated microfiber for all optical thresholding and optical modulation, *Adv. Opt. Mater.* **5**, 1700026 (2017).

- [13] KOU, K.; FRAUENHEIM, T.; CHEN, C. Phosphorene as a superior gas sensor: Selective adsorption and distinct I-V response. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2675 (2014).
- [14] CHAVES, A.; LOW, T.; AVOURIS, P.; ÇAKLR, D.; PEETERS, F. M. Anisotropic exciton Stark shift in black phosphorus. *Phys. Rev. B* **91**, 155311 (2015).
- [15] ZHANG, G.; CHAVES, A.; HUANG, S.; WANG, F.; XING, Q.; LOW, T.; AND YAN, H. Determination of layer-dependent exciton binding energies in few-layer black phosphorus. *Sci. Adv.* **4**, 3 (2018).
- [16] ZHANG, G.; CHAVES, A.; HUANG, S.; SONG, C.; LOW, T.; YAN, H. Infrared fingerprints of few-layer black phosphorus. *Nat. Commun.* **8**, 14071 (2017).
- [17] LI, L.; KIM, J.; JIN, C.; YE, G. J.; QIU, D. Y.; DA JORNADA, F. H.; SHI, Z.; CHEN, J.; ZHANG, Z.; YANG, F.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; REN, W.; LOUIE, S.G.; CHEN, X. H.; ZANG, Y.; WANG, F. Direct observation of the layer-dependent electronic structure in phosphorene. *Nat. Nano* **12**, 25 (2017).
- [18] de SOUSA, J. S.; LINO, M. A.; da COSTA, D. R.; CHAVES, A.; PEREIRA Jr J. M.; FARIAS G. A. Substrate effects on the exciton fine structure of black phosphorus quantum dots. *Phys. Rev. B* **96**, 035122 (2017).
- [19] RODIN, A. S.; CARVALHO, A.; CASTRO NETO, A. H. Excitons in anisotropic 2D semiconducting crystals. *Phys. Rev. B* **90**, 075429 (2014).
- [20] CUDAZZO, P.; TOKATLY, I. V.; RUBIO, A. Dielectric screening in two-dimensional insulators: Implications for excitonic and impurity states in graphane. *Phys. Rev. B* **84**, 085406 (2011).
- [21] BERKELBACH, T. C.; HYBERTSEN, M. S.; REICHMAN, D. R. Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition Metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B* **88**, 045318 (2013).
- [22] LATINI, S.; OLSEN, T.; THYGESEN, K. S. Excitons in van der Waals heterostructures: The important role of dielectric screening. *Phys. Rev. B* **92**, 245123 (2015).
- [23] OLSEN, T.; LATINI, S.; RASMUSSEN, F.; THYGESEN, K. S. Simple Screened Hydrogen Model of Excitons in Two-Dimensional Materials. *Phys. Rev. Lett.* **116**, 056401 (2016).
- [24] RAJA, A.; CHAVES, A.; YU, J.; AREFE, G.; HILL, H. M.; RIGOSI, A. F.; BERKELBACH, T. C.; NAGLER, P.; SCHÜLLER, C.; KORN, T.; NUCKOLLS, C.; HONE, J.; BRUS, L. E.; HEINZ, T. F.; REICHMAN, D. R.; CHERNIKOV, A. Coulomb engineering of the bandgap and excitons in two-dimensional materials, *Nat. Commun.* **8**, 15251 (2017).
- [25] HULTGREN, R.; GINGRICH, N. S.; WARREN, B. E. The Atomic Distribution in Red and Black Phosphorus and the Crystal Structure of Black Phosphorus. *J. Chem. Phys.* **3**, 351 (1935).
- [26] BRENT, J. R.; SAVJANI, N.; LEWIS, E. A.; HAIGH, S. J.; LEWIS, D. J.; O'BRIEN, P. Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus. *Chem. Comm.* **50**, 13338 (2014).

- [27] KANG, J.; WOOD, J. D.; WELLS, S. A.; LEE, J.-H.; LIU, X.; CHEN, K.-S.; HER-SAM, M. C. Solvent Exfoliation of Electronic-Grade, Two-Dimensional Black Phosphorus. *ACS Nano* **9**, 3596 (2015).
- [28] LATE, D. J. Liquid exfoliation of black phosphorus nanosheets and its application as humidity sensor. *Microporous Mesoporous Mater.* **225**, 494 (2016).
- [29] LIN, S.; CHUI, Y.; LI, Y.; LAU, S. P. Liquid-phase exfoliation of black phosphorus and its applications. *FlatChem* **2**, 17 (2017).
- [30] YASAEI, P.; KUMAR, B.; FOROOZAN, T.; WANG, C.; ASADI, M.; TUSCHEL, D.; INDACOCHEA, J. E.; KLIE, R. F.; SALEHI-KHOJIN, A. High Quality Black Phosphorus Atomic Layers by Liquid Phase Exfoliation High Quality Black Phosphorus Atomic Layers by Liquid Phase Exfoliation. *Adv. Mater.* **27**, 1887 (2015).
- [31] WOOMER, A. H.; FARNSWORTH, T. W.; HU, J.; WELLS, R. A.; DONLEY, C. L.; WARREN, S. C. Phosphorene: Synthesis, Scale-Up, and Quantitative Optical Spectroscopy. *Acs Nano* **9**, 8869 (2015).
- [32] HABLON, D.; BACKES, C.; DOHERTY, E.; CUCINOTTA, C. S.; BERNER, N. C.; BOLAND, C.; LEE, K.; HAVERY, A.; LYNCH, P.; GHOLAMVAND, Z.; ZHANG, S. F.; WANG, K. P.; MOYNIHAN, G.; POKLE, A.; RAASSE, Q. M.; MCEVOY, N.; BLAU, W. J.; WANG, J.; ABELLAN, G.; HAUKE, F.; HIRSCH, A.; SANVITO, S.; O'REGAN, D. D.; DUESBERG, G. S.; NICOLOSI, V.; COLEMAN, J. N. Liquid exfoliation of solvent-stabilized few-layer black phosphorus for applications beyond electronics. *Nat. Commun.* **6**, 8563 (2015).
- [33] ZHANG, X.; XIE, H. M.; LIU, Z. D.; TAN, C. L.; LUO, Z. M.; LI, H.; LIN, J. D.; SUN, L. Q.; CHEN, W.; XU, Z. C.; XIE, L. H.; HUANG, W.; ZHANG, H. Black phosphorus quantum dots. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 3653 (2015).
- [34] de SOUSA, D. J. P.; DE CASTRO, L. V.; DE COSTA, D. R.; PEREIRA JR, J. M. Boundary conditions for phosphorene nanoribbons in the continuum approach. *Phys. Rev. B* **94**, 235415 (2016).
- [35] LINO, M. A.; de SOUSA, J. S.; da COSTA, D. R.; CHAVES A.; PEREIRA, J. M. Charging energy spectrum of black phosphorus quantum dots. *J. Phys. D* **50**, 305103 (2017).
- [36] KIM, J.; HUH, M.; JUNG, S. W.; RYU, S. H.; SOHN, Y.; KIM, K. S. Electronic band structure of surface-doped black phosphorus. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **219**, 86 (2017).
- [37] QIAO, KONG, X.; HU, Z. X.; YANG, F.; JI, W. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nat. Commun.* **5**, 4475 (2014).
- [38] CHAVES, A.; MAYERS, M. Z.; PEETERS, F. M.; REICHMAN, D. R. Theoretical investigation of electron-hole complexes in anisotropic two-dimensional materials. *Phys. Rev. B* **93**, 115314 (2016).

- [39] ASHIMA, R.; NITYASAGAR, J.; DIMPLE; ABIR, D. S. A comprehensive study on carrier mobility and artificial photosynthetic properties in group VI B transition metal dichalcogenide monolayers. *J. Mater. Chem. A*, **6**, 8693 (2018).
- [40] HWANG, E. H.; ADAM, S.; DAS SARMA, S. Carrier transport in two-dimensional graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 186806 (2007).
- [41] LIANG, L. ; WANG, J.; LIN, W.; SUMPTER, B. G. ; MEUNIER, V.; PAN, M. Electronic bandgap and edge reconstruction in phosphorene materials. *Nano Lett.* **14**, 6400 (2014).
- [42] WANG, X.; JONES, A. M.; SEYLER, K. L.; TRAN, V.; JIA, V.; JIA, Y.; ZHAO, H.; WANG, H.; YANG, L.; XU, C.; XIA, F. Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus. *Nat. Nano* **10**, 517 (2015).
- [43] PEREIRA JR, J. M.; KATSNELSON, M. I. Landau levels of single-layer and bilayer phosphorene. *Phys. Rev. B* **92**, 075437 (2015).
- [44] GUO, Z.; ZHANG, H.; LU, S.; WANG, Z.; TANG, S.; SHAO, J.; SUN, Z.; XIE, H.; WANG, H.; YU, X. -F.; CHU, P. K. From Black Phosphorus to Phosphorene: Basic Solvent Exfoliation, Evolution of Raman Scattering, and Applications to Ultrafast Photonics. *Adv. Funct. Mater.* **25**, (2015).
- [45] SMITH, J. B.; HAGAMAN, D.; JI, H.-F. Growth of 2D black phosphorus Film from chemical vapor deposition. *Nanotechnology* **27**, 215602 (2016).
- [46] YU, J.; LI, J.; ZHANG, W.; CHANG, H. Synthesis of high quality two-dimensional materials via chemical vapor deposition. *Chem. Sci.* **6**, 6705, (2015).
- [47] SUN, Z.; XIE, H.; TANG, S.; YU, X. -F., GUO, Z.; SHAO, J.; ZHANG, H.; HUANG, H.; WANG H.; CHU, P. K. Ultrasmall Black Phosphorus Quantum Dots: Synthesis and Use as Photothermal Agents. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 11526 (2015).
- [48] DU, J.; ZHANG, M.; GUO, Z.; CHEN, J.; ZHU, X.; HU, G.; PENG, P.; ZHENG, P.; ZHENG, Z.; ZHANG, H. Phosphorene quantum dot saturable absorbers for ultrafast fiber lasers. *Sci. Rep.* **7**, 42357 (2017).
- [49] RAJBANSHI, B.; KAR, M.; SARKAR, P.; SARKAR, P. Phosphorene quantum dot-fullerene nanocomposites for solar energy conversion: An unexplored inorganic-organic nanohybrid with novel photovoltaic properties. *Chem. Phys. Lett.* **685**, 16 (2017).
- [50] ZHANG, X.; XIE, H.; LIU, Z.; TAN, C.; LUO, Z.; LI, H.; LIN, J.; SHU, L.; CHEN, W.; XU, Z.; XIE, L.; HUANG, W.; ZHANG, H. Black Phosphorus Quantum Dots. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 3653 (2015).
- [51] OUYANG, J.; CHU, C. -W.; SZMANDA, C. R.; MA, L.; YANG, Y. Programmable polymer thin film and non-volatile memory device. *Nat. Mater.* **3**, 918 (2004).

- [52] ZHUANG, X. -D.; CHEN, Y.; LIU, G.; LI, P. -P.; ZHUM C. -X.; KANG, E. -T.; NOEH, K. -G.; ZHANG, B.; ZHU, J. -H.; LI, Y. -X. Conjugated-polymer-functionalized graphene oxide: synthesis and nonvolatile rewritable memory effect. *Adv. Mater.* **22**, 1731 (2010).
- [53] PAUL, S.; KANWAL, S.; CHHCWALLA, M. Memory effect in thin films of insulating polymer and C_{60} nanocomposites. *Nanotechnology* **17**, 145 (2006).
- [54] LIU, J.; ZENG, Z.; CAO, X.; LU, GU, WANG, L. -H.; FRAN, Q. -L.; HUANG, W.; ZHANG, H. Preparation of MoS_2 -Polyvinylpyrrolidone Nanocomposites for Flexible Nonvolatile Rewritable Memory Devices with Reduced Graphene Oxide Electrodes. *Small* **8**, 3517 (2012).
- [55] SOLS, F.; GUINEA, F.; AND CASTRO NETO, A. H.; Coulomb Blockade in Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 166803 (2007).
- [56] STAMPFER, C.; GÜTTINGER, J.; MOLITOR, F.; GRAF, D.; IHN, T.; AND ENSSLIN, K.; Tunable Coulomb blockade in nanostructured graphene. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 012102 (2008).
- [57] HESSEL, C. M.; PATTANI, V. P.; RASCH, M.; PANTHANI, M. G.; KOO, B.; TUNNELL, J. W.; KORGEL, B. A. Copper selenide nanocrystals for photothermal therapy. *Nano Lett.* **11**, 2560 (2011).
- [58] WANG, B.; WANG, J. H.; LIU, Q.; HUANG, H.; CHEN, M.; LI, K.; LI, C.; YU, X. F.; CHU, P. K. Rose-bengal-conjugated gold nanorods for in vivo photodynamic and photothermal oral cancer therapies. *Biomaterials* **35**, 1954 (2014).
- [59] NOSKE, D. U., PANDIT, N., TAYLOR, J. R. Source of spectral and temporal instability in soliton fiber lasers. *Opt. Lett.* **17**, 1515 (1992).
- [60] NIU, X.; LI, Y.; SHU, H.; WANG, J. Anomalous size dependence of optical properties in black phosphorus quantum dots. *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 370, (2016).
- [61] ELSTENER, D.; POREZAG, D.; JUNGNICHEL, G.; ELSNER, J.; HAUGK, M.; FRAUENHEIM, T.; SUHAI, S.; SEIFERT, G. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Phys. Rev. B* **58**, 7260 (1998).
- [62] CHABAN, V. V.; PREZHDO, V. V.; PREZHADO, O. V. Covalent linking greatly enhances photoinduced electron transfer in fullerene-quantum dot nanocomposites: time-domain ab initio study. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 1 (2012).
- [63] HARTREE, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [64] SLATER, J. C. Note on Hartree's Method. *Phys. Rev.* **35**, 210 (1930).
- [65] FOCK, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Physik* **61**, 126 (1930).
- [66] PAULI, W. Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. *Z. Phys.* **31**, 765 (1925).

- [67] SLATER, J. C. Electronic Energy Bands in Metals. *Phys. Rev.* **45**, 794 (1934).
- [68] SLATER, J. C. The Electronic Structure of Metals. *Rev. Mod. Phys.* **6**, 209 (1934).
- [69] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, 1st ed. McGraw Hill Pub. Comp. New York, (1982).
- [70] ROOHTAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [71] POPLE, J. A.; NESBET, R. K. Self-Consistent Orbitals for Radicals. *J. Chem. Phys.* **22**, 571 (1954).
- [72] FERMI, E. Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico. *Rend. Lincei.* **3**, 145 (1926).
- [73] DIRAC, P. A. M. On the Theory of Quantum Mechanics. *Proceedings of the Royal Society A* **112**, 762 (1926).
- [74] VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional, Livraria da Física, São Paulo (2004).
- [75] LÖWDIN, P. O. Correlation Problem in Many-Electron Quantum Mechanics I. Review of Different Approaches and Discussion of Some Current Ideas. *Adv. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959).
- [76] THEAN, A. V.; LEBURTON, J. -P. Stark effect and single-electron charging in silicon nanocrystal quantum dots. *J. Appl. Phys.* **89**, 2808 (2001).
- [77] TARUCHA, S.; AUSTING, D. G.; HONDA, T.; VAN DER, H. R. J.; KOUENHOVEN, L. P. Shell Filling and Spin Effects in a Few Electron Quantum Dot. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3613 (1999.)
- [78] BANIN, U.; CAO, Y.; KATZ, D.; MILLO, O. Identification of atomic-like electronic states in indium arsenide nanocrystal quantum dots. *Nature* **400**, 542 (1999).
- [79] CAO, S.; TANG, J.; GAO, Y.; SUN, Y.; QIU, K.; ZHAO, Y.; HE, M.; SHI, J.-A.; GU, L. ; WILLIAMS, D. A.; SHENG, W.; JIN, K; XU, X. Longitudinal wave function control in single quantum dots with an applied magnetic field. *Sci. Rep.* **5**, 8041 (2014).
- [80] CHENG, J.-Y.; FISHER, B. L.; GUISENGER, N. P.; LILLEY, C. M. Atomically manufactured nickel-silicon quantum dots displaying robust resonant tunneling and negative differential resistance. *npj Quantum Materials* **2**, 25 (2017).
- [81] FRANCESCHETTI, A.; ZUNGER, A. Addition energies and quasiparticle gap of CdSe nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1731 (2000).
- [82] FRANCESCHETTI, A.; WILLIAMSON, A.; ZUNGER A. Addition Spectra of Quantum Dots: The Role of Dielectric Mismatch. *J. Phys. Chem. B* **104**, 3398 (2000).
- [83] MELNIKOV, D. V.; CHELIKOWSKY, J. R. Electron affinities and ionization energies in Si and Ge nanocrystals. *Phys. Rev. B* **69**, 113305 (2004).

- [84] DE OLIVEIRA, E. L. ; ALBUQUERQUE, E. L.; DE SOUSA, J. S.; FARIAS, G. A. Excitons in $Si_{1-x}Ge_x$ nanocrystals: Ab Initio Calculations. *J. Appl. Phys.* **103**, 103716 (2008).
- [85] An, J. M.; FRANCESCHETTI, A.; ZUNGER, A. Electron and Hole Addition Energies in PbSe Quantum Dots. *Phys. Rev. B* **76**, 045401 (2007).
- [86] ORDEJÓN, P.; ARTACHO, E.; SOLER, J. M. Self-Consistent order-n density-functional calculations for very large systems. *Phys. Rev. B* **53**, R10441 (1996).
- [87] SOLER, J. M.; ARTACHO, E.; GALE, J. D.; GARCIA, A.; JUNQUERA, J.; ORDEJÓN, P.; SANCHEZ-PORTAL, D. The SIESTA method for ab initio order-n materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 2745 (2002).
- [88] AMEEN, T. A.; ILATIKHAMENEH, H.; KLIMECK, G.; RAHMAN, R. Few-layer phosphorene: An ideal 2D material for tunnel transistors. *Sci. Rep.* **6**, 28515 (2016).
- [89] HE, L.; ZUNGER, A. Multiple charging of InAs/GaAs quantum dots by electrons or holes: Addition energies and ground-state configurations. *Phys. Rev. B* **73**, 115324 (2006).
- [90] WU, Z.; LI, J.; LI, J.; YIN, H.; LIU, Y. Tuning of few-electron states and optical absorption anisotropy in GaAs quantum rings. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 30048 (2017).
- [91] KRONIK, L.; STEIN, T.; REFAELY-ABRAMSON, S.; BAER, R. Excitation gaps of finite-sized systems from optimally tuned range-separated hybrid functionals. *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 1515 (2012).

Conditions for the occurrence of Coulomb blockade in phosphorene quantum dots at room temperature

H. A. Melo, D. R. da Costa, A. Chaves, J. M. Pereira Jr., G. A. Farias, and J. S. de Sousa^{*}
*Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física,
Caixa Postal 6030, 60440-900 Fortaleza, Ceará, Brazil*

M. A. Lino

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Física, 64049-550 Teresina, Piauí, Brazil

We study the addition energy spectra of phosphorene quantum dots focusing on the role of dot size, edges passivation, number of layers and dielectric constant of the substrate where the dots are deposited. We show that for sufficiently low dielectric constants ($\varepsilon_{sub} < 4$), Coulomb blockade can be observed in dot sizes larger than 10 nm, for both passivated and unpassivated edges. For higher dielectric constants (up to $\varepsilon_{sub} = 30$), Coulomb blockade demands smaller dot sizes, but this depends whether the edges are passivated or not. This dramatic role played by the substrate is expected to impact on the development of application based on phosphorene quantum dots.

I. INTRODUCTION

The production of single (few) layers of black phosphorus (BP), also known as phosphorene, attracted much attention from the scientific community because of its physical and chemical properties that are potentially useful for nanoelectronics [1-4]. Phosphorene combines characteristics of traditional direct gap semiconductors and the exciting physics of two-dimensional systems. Different from graphene, few-layer phosphorene has a large band gap, varying between 0.3 eV and 2.0 eV, that can be tuned by the number of stacked layers [5-9]. These properties inspired the demonstration of many different applications like field effect transistors [4, 10], detectors [11], modulators [12] and sensors [13]. The possibility of developing a phosphorene based technology triggered a huge number of studies to understand and control its properties. For example, it was recently shown that phosphorene exhibits, depending on the substrate where it is deposited, very large exciton binding energies [14, 15]. de Sousa *et al.* calculated the exciton fine structure of monolayer phosphorene quantum dots deposited on different substrates. For QDs large enough to reproduce the properties of infinite layer, they demonstrated that difference in the photoluminescence peaks of two independent studies of Zhang (1.67 eV) [16] and Li (1.73 eV) [17] are due to the interaction of carriers in the phosphorene layer with the substrate [18]. In fact, several fundamental studies have shown that the dielectric surroundings have strong influence in the inter-particle interaction in two-dimensional systems [19-23]. This interaction can be tuned to produce Coulomb engineered stacks of two dimensional materials [24].

A natural direction of the research on phosphorene is the fabrication and investigation of the properties of phosphorene quantum dots (PQDs). It is expected that

PQDs exhibit interesting physical and chemical phenomena mixing the characteristics of colloidal quantum dots (e.g. size-dependent quantum confinement and surface functionalization) with the properties of two-dimensional systems. PQDs can be fabricated by wet exfoliation methods which allow reasonable control of the size of QDs. Studies on the fabrication of PQDs reported fairly circular shapes with varying number of layer and sizes ranging between 1 nm and 15 nm, depending on the fabrication method [25-29]. In particular, Vishnoi *et al.* [29] reported the production of stable blue-emitting PQDs, and wavelength-dependent photoluminescence (PL). They also reported photoluminescence quenching by electron donors and acceptors. The absence of size dependence in the PL and PL quenching suggests that the QDs surface may have dangling bonds that are partially saturated by these donors/acceptors molecules.

Technological applications of PQDs have also been envisioned and tested. For example, PQDs have been fabricated and employed in ultrafast fiber lasers [30], solar energy conversion [31] and in non-volatile memories [25]. In the latter application, Zhang *et al.* fabricated low power non-volatile memory and measured the charge storage properties of the device. They reported a high ON/OFF current ratio of the order of 10^4 at reading voltages of only 0.2 V, which is significantly higher than C₆₀ and MoS₂ based PVP devices. Although the exact write/erase mechanism of the nonvolatile memories produced by Zhang *et al.* were not described, Lino *et al.* [32] hypothesized that their working principle is very similar to the single (few) electron transistor (SET) device model, and demonstrated that the charging energies of small PQDs are much larger than the thermal energy $k_B T$ and should exhibit Coulomb blockade effects. In particular, Coulomb blockade in two-dimensional materials has only been measured in graphene quantum dots and nanoribbons [33, 34], and experimental evidences of Coulomb blockade in phosphorene-based nanostructures are yet to be reported. Constrained by the limi-

* jeanlex@fisica.ufc.br

tations of the density functional theory (DFT), Lino *et al.* focused on small and isolated PQDs, while in practical applications the dots are deposited in a substrate. However, the substrate-induced dielectric screening between charge carriers in the two-dimensional layer (either QDs or infinite phosphorene sheets) is too strong to be disregarded [18]. Unfortunately, the calculation of the electronic structure of QDs sitting on dielectric substrates is a challenging task for DFT-based methods. As the charging energy of a system is determined mainly by the Coulomb interaction among confined particles, new methods to describe for the role of substrate in the addition energy spectra of QDs made of two-dimensional materials are necessary.

In this work, we calculate the addition energy spectra of PQDs in realistic conditions, focusing on the role of QD size, edges passivation, and substrate, covering a wide range of substrate dielectric constants of materials relevant to nanoelectronics. We demonstrate that these parameters are critical for the observation of Coulomb blockade at room temperature, whereas substrate is more important than dot size, specially in the case where dangling bonds are not passivated. We also map the range of QD sizes and substrate dielectric constants for which Coulomb blockade is expected to occur.

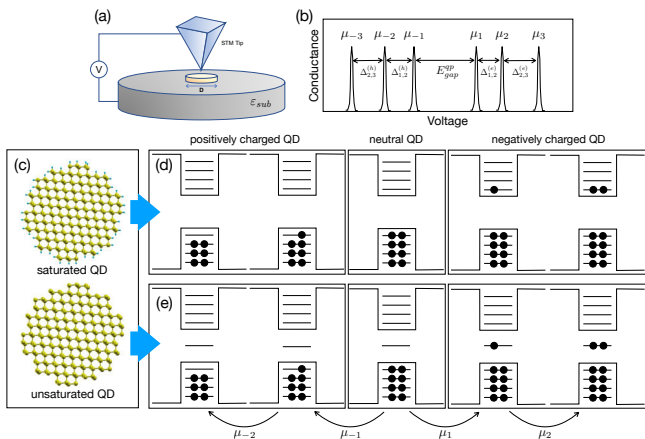


FIG. 1. Schematics of QD charging spectroscopy. (a) An STM tip is positioned above the QD, and a voltage difference is applied between tip and substrate. (b) Conductance dI/dV as a function of the voltage. The peaks position depends on the charging energies μ_n , and the inter-peaks separation depends on the addition energy spectra $\Delta_{n,n+1}$. (c) QD of 3 nm of diameter with and without saturation of dangling bonds. (d-e) Filling of the single particle states of saturated and unsaturated QDs for several charging states.

II. METHODOLOGY

A. QD charging process and addition energy spectra

The QD charging process is depicted in Figure 1, where it is assumed that after particles are added/removed to/from the QD, the system quickly thermalizes to its ground state, such that the added particles fill unoccupied single particle states according to Hund's rule. Thermal fluctuations are disregarded. The addition/removal of electrons in a neutral QD (also regard as the reference system with N electrons) can be measured by scanning tunneling spectroscopy (STM) [35–38]. The conductance dI/dV as a function of the voltage V applied between the STM tip and substrate exhibits peaks whose positions and inter-peaks separations depend on the charging energy and addition energy spectrum of the QD. As electrons are either added or removed the total energy of the confined system is modified. The charging energy μ_n is the energy needed to add one electron to a QD already containing $n - 1$ electrons. This quantity is calculated as [39–44]:

$$\mu_n = E(n) - E(n - 1) \quad (1)$$

where $E(n)$ is the total energy of the QD containing n electrons. The addition energy $\Delta_{n,n+1}$ indicates how much more energy is needed to add the $(n + 1)_{th}$ electron compared to the energy to add the n_{th} electron. This is given by:

$$\Delta_{n,n+1}^{(e)} = \mu_{n+1} - \mu_n. \quad (2)$$

The above definition can also be used to determine the charging energies for holes. In this sense, μ_{-1} is the energy to add one hole to the neutral QD. The difference $E_{gap}^{qp} = \mu_1 - \mu_{-1}$ is the quasiparticle gap i.e., the energy necessary to remove one electron from the highest occupied orbital h_1 and place it in the lowest unoccupied orbital e_1 of an identical QD at an infinite distance, such that the electron and hole do not interact [39, 41, 42]. Analogously, the addition energy for holes is defined as $\Delta_{n,n+1}^{(h)} = \mu_{-n} - \mu_{-(n+1)}$.

The determination of the charging energies of QDs depend on the calculation of the total energy of a system containing N electrons. This can be done by a number of methods like DFT-based *ab initio* methods [18], semi-empirical pseudopotential [39, 40, 45] and effective mass theory [43]. Here, we first calculated the single particle states of the QDs using a tight-binding (TB) method. These states are then used to construct Slater determinants representing the total wavefunction of the N -electrons systems. The total energy of the system is calculated according to Hartree-Fock theory [46].

B. Single-particle electronic structure

Circular PQDs were formed by generating a large sheet of phosphorene (up to three layers adopting AB stacking) with armchair (zigzag) direction aligned to the x (y) axis. The energy spectrum of the PQDs was calculated by solving Schrodinger equation represented in a linear combination of atomic orbital (LCAO) basis, such that the effective Hamiltonian reads $\hat{H} = \sum_i \epsilon_i |i\rangle\langle i| + \sum_{i,j} t_{i,j} |i\rangle\langle j|$. The generalized index $i = \{\vec{R}_i, \alpha, \nu\}$ represents the orbital ν of the atomic species α at the atomic site \vec{R}_i . ϵ_i represents the onsite energy of the i -th site, and $t_{i,j}$ represents the hopping parameter between i -th and j -th sites. As for the hopping parameters and lattice constants, we adopted the parameters of Rudenko *et al.* [9], fitted from phosphorene band structure calculations based on state-of-the-art GW method. QDs constructed as described

above exhibit interface states due to presence of dangling bonds in the QD borders. Since an experimental method to saturate those dangling bonds may still lack, we will study both unsaturated and saturated QD configurations. In the former case, the extra electrons are added to the mid-gap edge states. In the latter case, the extra electrons are added to the conduction band of the QDs. For this, we ignore the edge states, and assume that the wavefunctions and energy difference between adjacent levels of the lowest few conduction band states of saturated and unsaturated QDs are nearly identical.

C. Total energy calculation

For a neutral QD with N electrons, the ground state wavefunctions of a neutral and charged QDs (with either one hole or electron) are given by the following Slater determinants:

$$\Phi_{N-1}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-1}) = \mathcal{A}[\psi_1(\vec{r}_1), \bar{\psi}_1(\vec{r}_2), \dots, \psi_{vbm}(\vec{r}_{N-1})] \quad (3)$$

$$\Phi_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \mathcal{A}[\psi_1(\vec{r}_1), \bar{\psi}_1(\vec{r}_2), \dots, \psi_{vbm}(\vec{r}_{N-1}), \bar{\psi}_{vbm}(\vec{r}_N)] \quad (4)$$

$$\Phi_{N+1}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = \mathcal{A}[\psi_1(\vec{r}_1), \bar{\psi}_1(\vec{r}_2), \dots, \psi_{vbm}(\vec{r}_{N-1}), \bar{\psi}_{vbm}(\vec{r}_N), \psi_{cbm}(\vec{r}_{N+1})].$$

where ψ_i ($\bar{\psi}_i$) represents the single particle states with spin up (down) of the QD, \mathcal{A} is the anti-symmetrisation operator, and vbm (cbm) stands for valence band maximum (conduction band minimum). In the Hartree-Fock formalism, the total energy of the state Φ_N is given by [46]:

$$E_N = \langle \Phi_N | \hat{H}_T(N) | \Phi_N \rangle \quad (5)$$

where $\langle \Phi_N | \Phi_N \rangle = 1$, and \hat{H}_T is the Hamiltonian of N interacting electrons:

$$\hat{H}_T(N) = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N V_{ee}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|), \quad (6)$$

where $\hat{h}_i = -(\hbar^2/2m)\nabla_i^2 + V(\vec{r})$ is the single particle Hamiltonian of the i -th electron, and V_{ee} is the electron-electron interaction potential. With the help the Slater-Condon rules to evaluate the expected values of one- and two-body operators action on wavefunctions constructed as Slater determinants [46], one can determine close formulae for the addition energies as a function of the number of electrons/holes:

$$\begin{aligned}
\mu_1 &= e_1 \\
\mu_2 &= e_1 + J_{e_1, e_1} \\
\mu_3 &= e_2 + 2J_{e_1, e_2} - K_{e_1, e_2} \\
\mu_4 &= e_2 + 2J_{e_1, e_2} + J_{e_2, e_2} - K_{e_1, e_2} \\
\mu_5 &= e_3 + 2J_{e_1, e_3} + 2J_{e_2, e_3} - K_{e_1, e_3} - K_{e_2, e_3} \\
\mu_6 &= e_3 + 2J_{e_1, e_3} + 2J_{e_2, e_3} + J_{e_3, e_3} - K_{e_1, e_3} - K_{e_2, e_3} \\
\mu_7 &= e_4 + 2J_{e_1, e_4} + 2J_{e_2, e_4} + 2J_{e_3, e_4} - K_{e_1, e_4} - K_{e_2, e_4} - K_{e_3, e_4} \\
\mu_8 &= e_4 + 2J_{e_1, e_4} + 2J_{e_2, e_4} + 2J_{e_3, e_4} + J_{e_4, e_4} - K_{e_1, e_4} - K_{e_2, e_4} - K_{e_3, e_4}
\end{aligned} \tag{7}$$

$$\begin{aligned}
\mu_{-1} &= -h_1 \\
\mu_{-2} &= -h_1 - J_{h_1, h_1} \\
\mu_{-3} &= -h_2 - 2J_{h_1, h_2} + K_{h_1, h_2} \\
\mu_{-4} &= -h_2 - 2J_{h_1, h_2} - J_{h_2, h_2} + K_{h_1, h_2} \\
\mu_{-5} &= -h_3 - 2J_{h_1, h_3} - 2J_{h_2, h_3} + K_{h_1, h_2} + K_{h_2, h_3} \\
\mu_{-6} &= -h_3 - 2J_{h_1, h_3} - 2J_{h_2, h_3} - J_{h_3, h_3} + K_{h_1, h_3} + K_{h_2, h_3} \\
\mu_{-7} &= -h_4 - 2J_{h_1, h_4} - 2J_{h_2, h_4} - 2J_{h_3, h_4} + K_{h_1, h_4} + K_{h_2, h_4} + K_{h_3, h_4} \\
\mu_{-8} &= -h_4 - 2J_{h_1, h_4} - 2J_{h_2, h_4} - 2J_{h_3, h_4} - J_{h_4, h_4} + K_{h_1, h_4} + K_{h_2, h_4} + K_{h_3, h_4}
\end{aligned} \tag{8}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{1,2}^{(e)} &= J_{e_1, e_1} \\
\Delta_{2,3}^{(e)} &= (e_2 - e_1) + (2J_{e_1, e_2} - J_{e_1, e_1}) - K_{e_1, e_2} \\
\Delta_{3,4}^{(e)} &= J_{e_2, e_2} \\
\Delta_{4,5}^{(e)} &= (e_3 - e_2) + (2J_{e_1, e_3} + 2J_{e_2, e_3} - 2J_{e_1, e_2} - J_{e_2, e_2}) + (K_{e_1, e_2} - K_{e_1, e_3} - K_{e_2, e_3}) \\
\Delta_{5,6}^{(e)} &= J_{e_3, e_3} \\
\Delta_{6,7}^{(e)} &= (e_4 - e_3) + (2J_{e_1, e_4} + 2J_{e_2, e_4} + 2J_{e_3, e_4} - 2J_{e_1, e_3} - 2J_{e_2, e_3} - J_{e_3, e_3}) \\
&\quad + (K_{e_1, e_3} + K_{e_2, e_3} - K_{e_1, e_4} - K_{e_2, e_4} - K_{e_3, e_4}) \\
\Delta_{7,8}^{(e)} &= J_{e_4, e_4}
\end{aligned} \tag{9}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{1,2}^{(h)} &= -J_{h_1, h_1} \\
\Delta_{2,3}^{(h)} &= -(h_2 - h_1) - (2J_{h_1, h_2} - J_{h_1, h_1}) + K_{h_1, h_2} \\
\Delta_{3,4}^{(h)} &= -J_{h_2, h_2} \\
\Delta_{4,5}^{(h)} &= -(h_3 - h_2) - (2J_{h_1, h_3} + 2J_{h_2, h_3} - 2J_{h_1, h_2} - J_{h_2, h_2}) - (K_{h_1, h_2} - K_{h_1, h_3} - K_{h_2, h_3}) \\
\Delta_{5,6}^{(h)} &= -J_{h_3, h_3} \\
\Delta_{6,7}^{(h)} &= -(h_4 - h_3) - (2J_{h_1, h_4} + 2J_{h_2, h_4} + 2J_{h_3, h_4} - 2J_{h_1, h_3} - 2J_{h_2, h_3} - J_{h_3, h_3}) \\
&\quad - (K_{h_1, h_3} + K_{h_2, h_3} - K_{h_1, h_4} - K_{h_2, h_4} - K_{h_3, h_4}) \\
\Delta_{7,8}^{(h)} &= -J_{e_4, e_4}
\end{aligned} \tag{10}$$

The quantities $J_{i,j}$ and $K_{i,j}$ represent the direct Coulomb and exchange energies, respectively:

$$J_{i,j} = \iint \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j^*(\vec{r}_2) V_{ee}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \psi_i(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (11)$$

$$K_{i,j} = \iint \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j^*(\vec{r}_2) V_{ee}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \psi_j(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (12)$$

D. Dielectric screening model

The electron-electron interaction potential $V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ is given by:

$$V_{ee}(r) = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\pi}{(1 + \epsilon_{sub})r_0} \left[H_0\left(\frac{r}{r_0}\right) - Y_0\left(\frac{r}{r_0}\right) \right], \quad (13)$$

where we adopted the model of Rodin *et al.* for the Coulomb interaction between charges confined in a two-dimensional material sandwiched between a substrate with dielectric constant ϵ_{sub} and vacuum [19]. r is the distance between particles, $r_0 = 2\pi\alpha_{2D}/\kappa$, $\kappa = (1 + \epsilon_{sub})/2$, H_0 and Y_0 are the Struve and Neumann functions, and α_{2D} represents the 2D polarizability of the multilayers. This quantity is obtained following the method described by Berkelbach *et al.* [21], who calculated the real component of static dielectric permittivity ϵ as a function of the interlayer distance d of a single phosphorene sheet:

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi\alpha_{2D}}{L_z}, \quad (14)$$

where L_z is the unit cell size in z direction (perpendicular to the multilayer sheets). L_z is large enough to prevent interaction among BP sheets and their multiple copies imposed by periodic boundary conditions. The dielectric function of multilayer BP sheets was calculated using the Density Functional Theory (DFT) within the Generalized Gradient Approximation (GGA) and norm-conserving Troullier-Martins pseudopotentials, as implemented in SIESTA code [47, 48]. We used double-zeta basis set (DZP) composed of numerical atomic orbitals of finite range augmented by polarization functions. The fineness of the real-space grid integration was defined by a minimal energy cutoff of 180 Ry. The range of each orbital is determined by an orbital energy confinement of 0.01 Ry. The geometries were considered optimized when the residual force components were less than 0.04 eV/Å. Due to the well known problem of gap underestimation of DFT, we applied the scissors operator such that the single particle gap as function of the number of layers reflected the values obtained by the GW calculations of Rudenko *et al.* [9]. The 2D polarizability as function of the number of layers is shown in Table I. Our monolayer calculation resulted in $\alpha_{2D} = 4.72$ Å, which is in good agreement with $\alpha_{2D} = 4.1$ Å calculated by Rodin *et al.* [19].

TABLE I. 2D polarizability of phosphorene sheets with different numbers of layers.

N	L_z (Å)	$Re[\epsilon(0)]$	α_{2D} (Å)
1	25.26	3.35	4.72
			4.10 [19]
2	25.32	6.28	10.64
3	28.92	8.64	17.59

E. Self-energy correction

The dielectric discontinuity between the QD and the surrounding materials (vacuum above, and dielectric substrate below) modifies the single particle states e_i and h_i such that they must be corrected to include their polarization self-energy as

$$e_i \rightarrow e_i + \Sigma_{e_i}^{pol} \quad (15)$$

$$h_i \rightarrow h_i - \Sigma_{h_i}^{pol}. \quad (16)$$

The general method to calculate the polarization was described by Franceschetti *et al.* [39, 40] as

$$\Sigma_{\alpha}^{pol} = e \int \psi_{\alpha}^*(\vec{r}) V_S(\vec{r}) \psi_{\alpha}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (17)$$

where $V_S(\vec{r}) = \lim_{\vec{r}' \rightarrow \vec{r}} [G(\vec{r}, \vec{r}') - G_{bulk}(\vec{r}, \vec{r}')]$, and $G(\vec{r}, \vec{r}')$ is the Green's function associated with the system, and $G_{bulk}(\vec{r}, \vec{r}')$ is the Green's function of the bulk BP.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Single-particle states

The single-particle energy states of mono-, bi- and tri-layer PQDs are shown in Figure 2. The energy spectra changes dramatically with the increase of the number of layers (N_L). As in infinite BP layers, the band gap is inversely proportional to N_L . Near the conduction band edge, the energy difference between adjacent states also decreases with N_L , but the opposite trend is observed near the valence band edge. One interesting feature is the change in the symmetry of the e_4 state induced by the stacking of layers. For the monolayer, this state has a node in x direction, while for the bi- and tri-layer this state has three nodes in y direction. This change of symmetry is a consequence of the renormalization of the effective masses caused by the stacking of multiple layers [49]. Finally, the anisotropy of BP band structure gives rise of anisotropic effective masses. This breaks the radial symmetry of the Hamiltonian, such that the resulting orbitals cannot be labeled according to their angular momentum nomenclature s, p, d, f.

The averaged defect wavefunctions of the QDs shown in Figure 2 are shown in Figure 3. This was calculated as the linear combination of the squared wavefunction of the lowest four single particle defect states shown in Figure 2. One can see that electrons confined in defect states are trapped in dangling bonds in the border of the QDs.

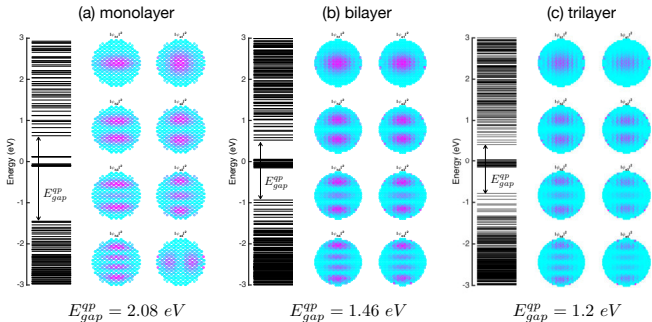


FIG. 2. Single particle energy spectra of mono, double and triple layer BPQD with $D = 4.5$ nm. The squared wavefunctions refer to the four lowest states in conduction and valence bands.

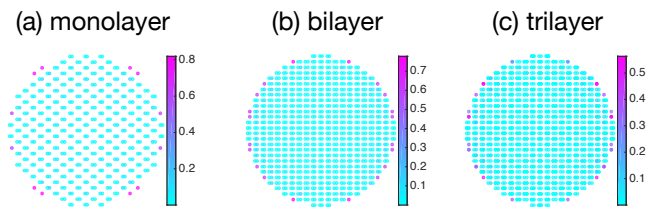


FIG. 3. Linear combination of the squared wavefunctions of the lowest four defect states of mono, double and triple layer BPQD with $D = 4.5$ nm.

B. Charging energies

As electrons are added to a QD, they fill unoccupied single particle states. Due to the Coulomb interaction with other confined charges, the total electrostatic energy is also raised. The total energy of charged QDs can be phenomenologically written as

$$E(n) = \sum n_i (e_i + \Sigma_i^{pol}) + J(n) + K(n), \quad (18)$$

where n_i , e_i and Σ_i^{pol} represent the occupancy, energy and polarization self-energy of the i_{th} state, respectively. $J(n)$ and $K(n)$ represent the total electrostatic and exchange energies of the system. The charging energies μ_n , defined as the energy difference between two charging states, still depend on the single particle energy e_i being occupied by the n_{th} electron. The addition energies

$\Delta_{n,n+1}^{(e)}$, defined as the difference between two consecutive charging energies, depend only on the energy difference between adjacent single particle states $e_i - e_{i-1}$ (i is the index of single particle states) and on the inter-particle Coulomb J_{ij} and exchange K_{ij} energies between i_{th} and j_{th} quasi-particle states. To understand the charging phenomena, it is instructive to study those individual energetic contributions.

Figure 4(a) shows the interaction energy between confined particles (electrons and holes) for saturated multilayer QDs deposited on different substrates. The Coulomb interaction between electrons (holes) J_{11}^{ee} (J_{11}^{hh}) is inversely proportional to the QD size and substrate dielectric constant. The repulsion between electrons is weaker than between holes, and this difference between e-e and h-h repulsion decreases with an increase of the number of layers N_L . The reason for this can be understood by inspecting the electron and hole ground state wavefunctions (see Figure 2). Due to the interplay between distinct effective masses (and their anisotropy) in each band, the electron wavefunction is spatially distributed in a larger area than the one of holes, making the repulsion between holes stronger than between electrons. The increase in the number of layers (N_L) makes the spatial distribution of the hole wavefunction similar to the electron one. As a consequence, the repulsion between holes becomes nearly identical to the repulsion between electrons in bi- and trilayer QDs.

Increasing N_L makes more room to accommodate confined charges, resulting in a reduction of the particles repulsion. The ratios between e-e (h-h) repulsion in isolated mono(ml)-, bi(bl)-, and tri(tl)-layer QDs with 5 nm of diameter are $J_{ee}^{bl}/J_{ee}^{ml} = 0.64$ ($J_{hh}^{bl}/J_{hh}^{ml} = 0.60$) and $J_{ee}^{tl}/J_{ee}^{ml} = 0.47$ ($J_{hh}^{tl}/J_{hh}^{ml} = 0.43$). The ratio between repulsion in valence and conduction bands are $J_{hh}^{ml}/J_{ee}^{ml} = 1.05$, $J_{hh}^{bl}/J_{ee}^{bl} = 0.99$ and $J_{hh}^{tl}/J_{ee}^{tl} = 0.98$. In the monolayer, the repulsion between electrons is weaker than the repulsion between holes. As the number of layer increases, the repulsion between electrons become stronger than the repulsion between holes. If those QDs are deposited in a substrate with $\epsilon_{sub} = 11.6$ (Si), the ratios become $J_{ee}^{bl}/J_{ee}^{ml} = 0.78$ ($J_{hh}^{bl}/J_{hh}^{ml} = 0.70$) and $J_{ee}^{tl}/J_{ee}^{ml} = 0.65$ ($J_{hh}^{tl}/J_{hh}^{ml} = 0.57$), for the bilayer and trilayer, respectively. The ratio between repulsion in valence and conduction bands are $J_{hh}^{ml}/J_{ee}^{ml} = 1.1$, $J_{hh}^{bl}/J_{ee}^{bl} = 0.98$ and $J_{hh}^{tl}/J_{ee}^{tl} = 0.97$. We conclude that the effect of the substrate enhances the inter-particle repulsion in multilayer QDs as compared to the repulsion in the monolayer, but the comparative repulsion of particles in the conduction and valence bands is the same of the isolated QDs. As for the interaction of particles in excited states, we observed the following trend for electrons $J_{11}^{ee} > J_{44}^{ee} > J_{22}^{ee} > J_{33}^{ee}$, and for holes $J_{11}^{hh} > J_{22}^{hh} > J_{33}^{hh} > J_{44}^{hh}$, regardless of QD size and substrate dielectric constant.

It is important to note that the Coulomb interaction in two-dimensional QDs is much higher than in colloidal QDs [39]. For example, Franceschetti et al. stud-

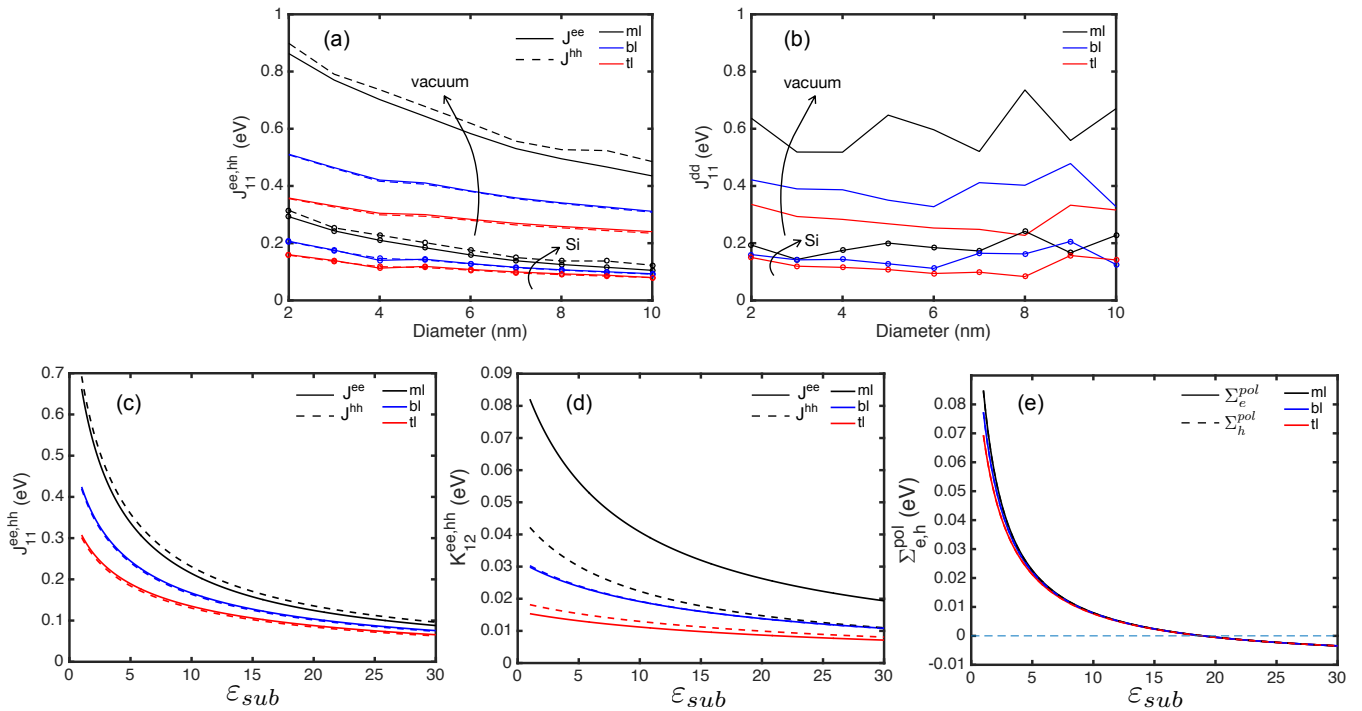


FIG. 4. Size-dependent Coulomb energy between charges (ee, hh, dd) in the ground state of *saturated* (a) and *unsaturated* (b) mono(ml)-, bi(bl)-, and tri(tl)-layer PQDs. Substrate dependence of the Coulomb (c), exchange (d) and polarization self energies (e) of electrons and holes in a QD with 4.5 nm of diameter.

ied isolated InAs QDs of different sizes with the semi-empirical pseudopotential method [40]. They determined that $J_{ee} \approx 0.18$ eV for QDs with diameter of 3 nm. For the same size, we found an interaction four times larger in a monolayer QD, and two times larger for the trilayer QD.

In unsaturated QDs, additional electrons are trapped in defect states (see Figure 1). Thus it is important to study the inter-particle repulsion in those states, which are labeled as d_n , where n increases from lower to higher energies. The Coulomb interaction between particles confined in the lowest defect state is shown in Figure 4(b). As in the case of conduction and valence bands, the repulsion in the defect states reduces as N_L increases. The Coulomb interaction does not exhibit any dependence with QD size, except for some oscillations around a mean value. For isolated QDs, we obtained $\langle J_{11}^{dd} \rangle \approx 0.6$ eV, $\langle J_{11}^{dd} \rangle \approx 0.4$ eV and $\langle J_{11}^{dd} \rangle \approx 0.35$ eV for the mono-, bi- and trilayer QDs, respectively. For QDs deposited on Si, the Coulomb repulsion in mono-, bi- and trilayers becomes nearly identical $\langle J_{11}^{dd} \rangle \leq 0.2$ eV. The Coulomb interaction between particle confined in upper defect states (not shown here) is numerically comparable and displays similar behavior to J_{11}^{dd} . The absence of size dependence in the Coulomb interaction in defects is caused by the fact that the particles are confined in localized states at the edges of the QDs (see Figure 3), and not on the whole QD area. The oscillations are due to the fact that the

distinct spatial arrangement of dangling bonds as the QD size increases.

The dependence of Coulomb energy on the dielectric constant of the substrate ϵ_{sub} of particles occupying the lowest state of the conduction and valence bands of multilayer QDs with 4.5 nm of diameter is shown in Figure 4(c). The inter-particle repulsion reduces as ϵ_{sub} increases. For the monolayer QD, it reduces from 0.7 eV (isolated) to 0.1 when deposited in a substrate with $\epsilon_{sub} = 30$. For trilayer QDs, it reduces from 0.3 eV to 0.06 eV for the same range of dielectric constants. The exchange energy between particles occupying the two lowest states in each band is also shown in Figure 4(c) but this quantity is approximately 90% smaller than the Coulomb energy for all cases investigated in this work. Since the main contribution of the addition energies comes from Coulomb energy, Figure 4(c) shows that the type of substrate is crucial to determine the behavior of $\Delta_{n, n+1}^{(e, h)}$.

The self energies of e_1 and h_1 states as function of the dielectric constant of the substrate are shown in Figure 4(e). Σ_i^{pol} is inversely proportional to ϵ_{sub} , and becomes negative for $\epsilon_{sub} \geq 18$. Σ_i^{pol} is also inversely proportional to N_L . But this is a small effect even for substrates with very low dielectric constants. Besides, we obtained that Σ_i^{pol} is size- (up to 10 nm of diameter) and state-independent (up to the third excited state in both

conduction and valence bands), providing a rigid energy shift for all single particle states. As in the case of InAs QDs, Σ^{pol} is nearly identical for electrons and holes [40]. Interestingly, the polarization self-energies in the InAs QDs are much larger than in PQDs. For isolated QDs (in vacuum), $\Sigma^{pol} \approx 0.3$ eV in InAs and $\Sigma^{pol} \approx 0.09$ eV in monolayer PQDs.

The self-energy correction, as described above, results in interesting consequences: it modifies the charging energies, but has negligible effect on the addition energies. It also causes a re-normalization of the quasi-particle gaps of QDs and infinite BP sheets with arbitrary number of layers. In a recent work, de Sousa *et al.* calculated the size-dependent excitonic properties of monolayer PQDs and shown that QD sizes of approximately 10 nm (the largest size considered in that work) display the same properties of infinite monolayer phosphorene sheets [18]. Due to the fact the Σ^{pol} is size-independent, the results shown in Figure 4(e) suggests that quasi-particle gap of isolated monolayer phosphorene sheets increase by approximately 0.18 eV. The adopted TB parameterization gives a non-polarized quasi-particle gap of $E_{gap}^{qp,0} = 1.84$ eV for the monolayer sheet [9]. The self-energy corrected value becomes $E_{gap}^{qp} = 2.02$ eV. This value is in good agreement with the value of $E_{gap}^{qp} = 2.05$ eV of monolayer phosphorene measured with STM by Liang *et al.* [38]. This re-normalization depends both on N_L and on the substrate where they are deposited.

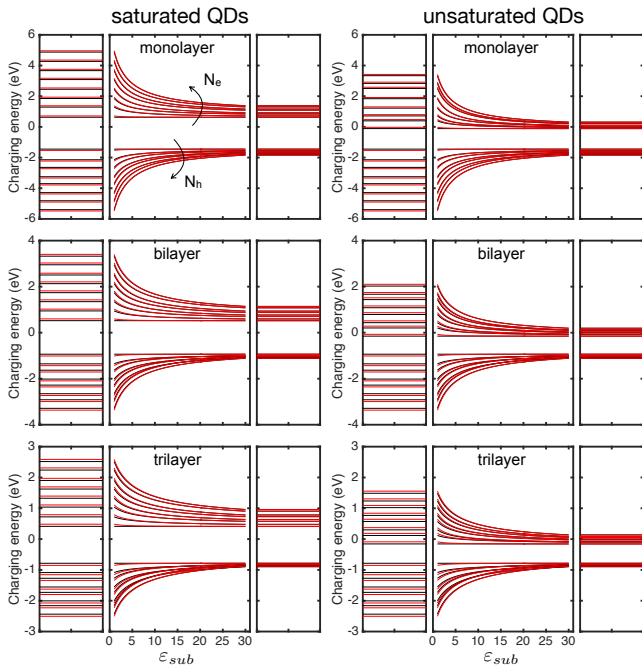


FIG. 5. Charging energies of a 4.5 nm QD as function of the dielectric constant of the substrate. The arrows show the direction of the increasing number of particles. Black (red) curves represent charging energies without (with) self-energy correction.

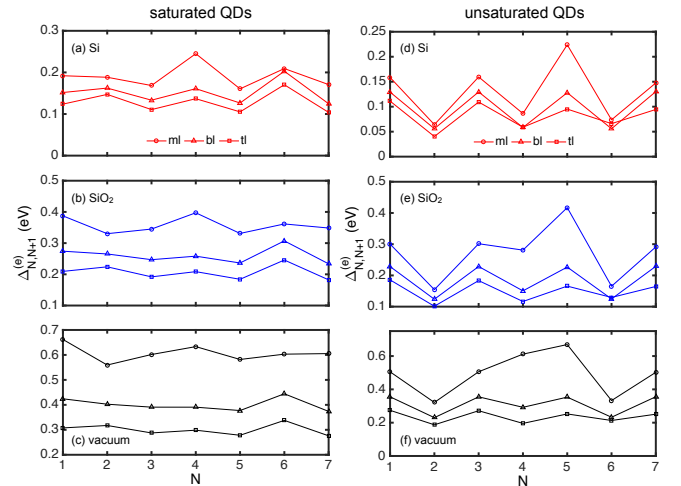


FIG. 6. Addition energy spectra of saturated and unsaturated QDs of 4.5 nm of diameter deposited on different substrates.

Figure 5 (left panels) shows the charging energy spectra of a saturated QD as a function of the dielectric function of the substrate. The charging energies strongly depend on a number of factors like QD size, the number of particles confined in the QD, dielectric constant of the substrate, and N_L . Self-energy effects are responsible for a small correction of the charging energies. Without this correction, the charging energy of the first electrons would be unaltered, regardless of the dielectric constant of the substrate. Due to existence of mid-gap defects states, the electron charging energies of unsaturated QDs are considerably smaller than for saturated QDs, while the charging energies for holes are equal for both saturated and unsaturated QDs, as shown in the right panels of Figure 5.

The addition energy spectra of QDs with 4.5 nm of diameter in vacuum and deposited in two substrates of technological importance (SiO_2 and Si) are shown in Figures 6(a)-(c). In vacuum, the average addition energy $\bar{\Delta} = \langle \Delta_{n,n+1} \rangle$ of monolayer QDs is approximately 0.6 eV. When deposited on substrates, $\bar{\Delta}$ reduces to approximately 0.35 eV and 0.2 eV in SiO_2 and Si, respectively. The addition energies in multilayer QDs are always smaller than in monolayer ones. The difference between addition energies of bilayer and trilayer QDs is approximately 0.1 eV in vacuum, and it decreases as the dielectric constant of the substrate increases. For Si, this difference is less than 0.025 eV. This holds for both saturated and unsaturated QDs. For saturated QDs, the addition energies are considerably larger than the thermal energy at room temperature ($k_B T \approx 0.026$ eV), even for substrates with dielectric constants as high as Si, at least for monolayer QDs. For the sake of comparison, we also calculated the charging energies of multilayer QDs as large as 10 nm. The average addition energy $\bar{\Delta}$ of isolated QDs is approximately 0.35 eV (monolayer), 0.26

eV (bilayer) and 0.21 eV (trilayer). For QDs deposited in Si, the average addition energy ranges between 0.07 and 0.08 eV, for all number of layers.

Figures 6(d)-(f) show the addition energy spectra of an unsaturated QD deposited in different substrates. It displays the same general characteristics of the saturated ones. The essential difference is the amplitude of those oscillations. In the saturated QDs, electrons occupy conduction band states that are spatially distributed over the whole QD area, making $\Delta_{n,n+1}$ to depend mainly on the QD size, N_L and type of substrate. In unsaturated QDs, the added electrons are confined in spatially localized defect states. The analytical expressions of the charging energies shows that $\Delta_{m,n}^{(e)} = J_{n/2,n/2}^{dd}$ (for $n = m + 1$ and m odd), i.e., when shells are being completely filled. Due to the localized nature of the defect states, the Coulomb repulsion between electrons occupying defect states $J_{mn}^{dd} = J^{dd}$ are nearly identical. The same is true for the exchange energies $K_{mn}^{dd} = K^{dd}$. For unoccupied shells being filled, one has $\Delta_{m,n}^{(e)} \approx (d_n - d_m) + J^{dd} - K^{dd}$ (for $n = m + 1$ and m even). If we assume that energy difference between the lowest adjacent states $d_n - d_m = \delta$ is nearly constant, we obtain that the addition energies fluctuate within the interval $J^{dd} \leq \Delta_{n,n+1} \leq \delta + J^{dd} - K^{dd}$. As shown in Figure 4(b), J^{dd} (and exchange interaction as well) is nearly independent on the QD size. Thus, it is not expected a large difference between addition energies of electrons in unsaturated QDs of different sizes. The same analysis holds for saturated QDs but, oppositely to unsaturated QDs, $\bar{\Delta}$ must exhibit size dependence because all the energetic contributions δ , J^{ee} and K^{ee} are size-dependent.

The size dependence of $\bar{\Delta}$ for saturated QDs, shown in Figure 7, follows a scaling law of the type $\bar{\Delta} \propto R^{-\gamma}$ ($\gamma > 0$), where R is the QD radius. This behavior occurs because all major contributions of $\bar{\Delta}$ are size-dependent. These contributions are (i) the energy difference between adjacent states in the conduction band whose size dependence is $R^{-\alpha}$ ($\alpha \leq 2$, depending on the confinement model), (ii) the Coulomb and (iii) exchange energies whose size dependence is $R^{-\beta}$ ($\beta \leq 1$). $\bar{\Delta}$ is also inversely proportional to the number of layers, and the difference between layers reduces with the QD size and dielectric constant. For an isolated QD with 10 nm of diameter, $\bar{\Delta}$ is 0.35 eV, 0.26 eV and 0.21 eV for the mono-, bi and trilayer cases, respectively. For the same QD deposited in SiO_2 , $\bar{\Delta}$ reduces to 0.18 eV, 0.15 eV and 0.13 eV, respectively. For Si as the substrate, $\bar{\Delta}$ becomes as low as 0.08 eV for all cases.

For unsaturated QDs, $\bar{\Delta}$ is inversely proportional to N_L , and seems to exhibit very weak size dependence for diameters up to 5 nm. For larger sizes, $\bar{\Delta}$ fluctuates around a mean value, without displaying any noticeable size dependence. $\bar{\Delta}$ for unsaturated QDs are smaller than of saturated ones, except for large diameters, where fluctuations may occasionally make it larger than the value of saturated QDs. The absence of size dependence is caused by the localized nature of defect

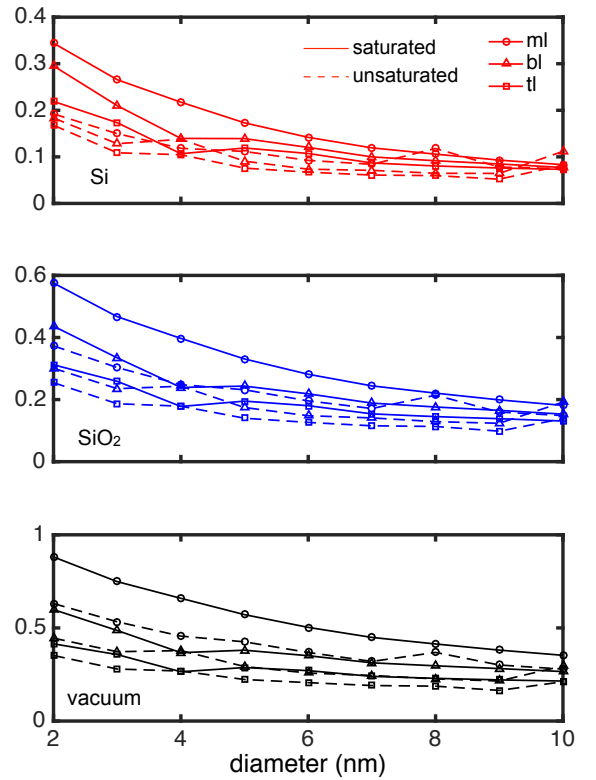


FIG. 7. Size dependence of the average addition energy (up to eight electrons) $\bar{\Delta}$ of multilayer PQDs on different substrates.

states, for which neither the inter-states energy difference nor the Coulomb and exchange energies between defect states are size-dependent quantities.

C. Occurrence of Coulomb blockade

Our calculations show that the addition energies of PQDs is inversely proportional to the number of layers, dielectric constant of the substrate, regardless the saturation state of dangling bonds in the QD borders. Size dependence appears only if dangling bonds are saturated. If the saturation of the dangling bonds is partial, it is expected a mixed behavior between saturated and unsaturated cases. It was also shown that, due to the two-dimensional geometry of the QDs, the Coulomb and exchange interactions are enhanced as compared to the tridimensional QDs, raising the charging energies much above the thermal energy $k_B T$ even at room temperature.

Such high addition energies are evidence that PQDs are good candidates for the development of single electron transistors (SET) whose working principle is governed by the Coulomb blockade (CB) effect. There are two fundamental conditions to observe CB in the electrical transport through small quantum islands: (i) the

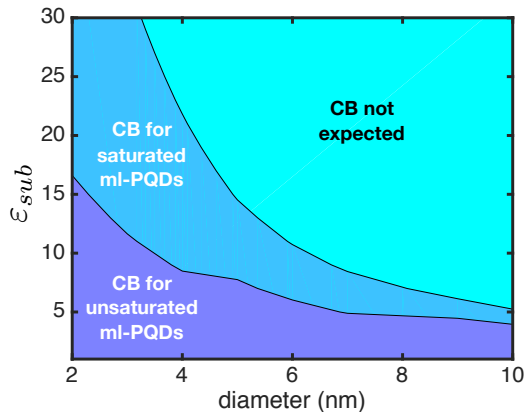


FIG. 8. Diagram showing the combination of monolayer PQD sizes and dielectric constants of substrates for which Coulomb blockade at room temperature is expected to occur. The adopted cut-off energy is $\Delta = 0.15$ eV.

single electron addition energy must be much larger than the thermal energy, (ii) the tunnel coupling between the quantum islands and the leads has to be small to ensure a long lifetime Δt of the electrons in the quantum island such that the uncertainty in energy $\Delta E \approx \hbar/\Delta t$ must not exceed the addition energy. The former depends only on the electronic properties of the quantum islands, while the later depends on the design of the device. If we consider that $6k_B T \approx 0.15$ eV is a safe cut-off energy above which CB may occur at room temperature, our results show that obtaining $\Delta \approx 0.15$ eV largely depends on several factors. The substrate seems to be more relevant than QD size, depending on the degree of passivation of the dangling bonds. As shown in Figure 7, if the substrate has low enough dielectric constant ($\epsilon_{sub} \leq \epsilon_{SiO_2}$), one can observe Coulomb blockade in QDs as large 10 nm with up to three layers. We summarize the combination of monolayer QD sizes and substrate dielectric constants for which CB is expected to occur with the diagram shown in Figure 8. For tiny saturated PQDs up to 3 nm, CB is expected for substrates with dielectric constant up to $\epsilon_{sub} = 30$. For unsaturated PQDs, this range of ϵ_{sub} is much narrower. If ϵ_{sub} is low enough, CB can be observed in QDs with sizes larger than 10 nm for both saturated and unsaturated cases.

D. Comparison with DFT

The calculation of the addition energy spectra of QDs deposited on substrates is a challenging task for DFT based methods, and approximated methods like the one presented in this manuscript is a promising alternative to calculate the effect of substrates. Anyhow, it is expected that the two approaches agree for the case where QDs are in vacuum. In order to perform this comparison, it is important to understand and minimize the differences

between the present method and what can be done within DFT framework.

In a previous work, Lino *et al.* calculated the addition energy spectra of small PQDs with DFT [32]. They saturated the dangling bonds in the QD edges with hydrogen atoms. They also performed a geometry optimization step after the addition of each electron. The saturation of dangling bonds enlarges a little bit the QD sizes as compared to the unsaturated case. Complicated methods to eliminate defects states within TB formalism have been proposed, but they are either complicated or not reliable. Geometry optimization changes the distance between atoms, compared to the initial atomic positions. However, the adopted TB scheme were parameterized for fixed interatomic distances [9]. Thus, in order to compare the results obtained with the present HF based method with the ones obtained with DFT, we eliminate from DFT calculations all features that could not be reproduced by our method: saturation of dangling bonds and geometry optimization.

Figure 9 compares the addition energy spectra, calculated with DFT and HF methods, of unsaturated monolayer QDs. The DFT calculations were performed as described in Section III D. The results of both methods exhibit a general resemblance, with the HF-based method providing addition energies that are, in average, 0.2 eV larger than the DFT one. As a general behavior, the addition energies remains fluctuating around a mean value, as the number of confined electrons increases. The HF-computed average addition energies $\langle \Delta_{N,N+1}^{(e)} \rangle$ is 0.63 eV and 0.53 eV for QDs with 2 nm and 3 nm, respectively. The DFT-computed mean addition energies $\langle \Delta_{N,N+1}^{(e)} \rangle$ is 0.46 eV and 0.32 eV for QDs with 2 nm and 3 nm, respectively.

The difference between calculations are explained as follows. In one hand, DFT includes correlation effects in the self-consistent solution of Kohn-Sham equation, while our non self-consistent HF method does include correlation effects at all. Correlation adjusts the total electron density to accommodate inter-particle repulsion, reducing the Hartree energy component of the total energy. On the other hand, DFT is known to severely underestimate quasi-particle energies. For example, it is known that DFT-GGA-PBE underestimates the band gap of single layer phosphorene by more than 1 eV as compared to G_0W_0 approximation [5].

In both methods, the charging and addition energies were calculated using Equations 1 and 2, respectively. Thus, any difference between methods completely depends on how the total energies are calculated. We remind that the quasi-particle gap E_{gap}^{qp} of N electrons systems is defined as the difference between the ionization energy $I_N = E(N-1) - E(N)$ and the electron affinity $A_N = E(N) - E(N+1)$ [41], such that $E_{gap}^{qp} = I_N - A_N = E(N+1) - 2E(N) + E(N-1)$. This expression has the same structure of the addition energies $\Delta_{N,N+1}^{(e)}$ in Equation 2, where the reference number of electrons N increase one by one to mimic the charg-

ing process. Thus, $\Delta_{N,N+1}^{(e)}$ essentially calculates quasiparticle gaps of negatively charged systems with an increasing number of electrons.

It is well known that even when DFT-GGA act as a good approximation of ground state properties, it underestimates I_N and overestimates A_N by approximately $\Sigma_N/2$ [50], such that we have

$$E_{gap,N}^{qp} = E_{gap,N}^{KS} + \Sigma_N, \quad (19)$$

where $E_{gap,N}^{KS} = e_L^{KS}(N) - e_H^{KS}(N)$ is the Kohn-Sham band gap of the reference system with N electrons, $e_L^{KS}(N)$ and $e_H^{KS}(N)$ represent the energies of the lowest unoccupied and highest occupied molecular orbitals as calculated by Kohn-Sham (KS) equation, and Σ_N is the self-energy correction. Σ_N can also be regarded as a measure of the finite variation of the exchange-correlation potential $v_{xc}(\vec{r})$ extended everywhere in the solid due to an infinitesimal variation of the density $n(\vec{r})$:

$$\Sigma_N = \left(\frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \Big|_{N+1} - \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \Big|_N \right) + O\left(\frac{1}{N}\right). \quad (20)$$

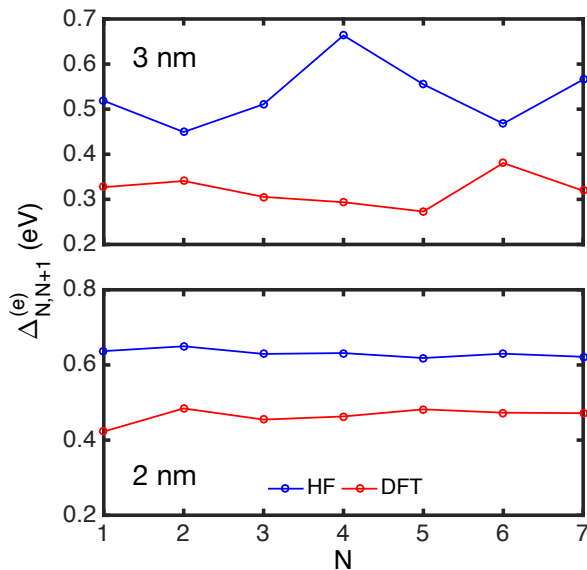


FIG. 9. Comparison of the addition energy spectra of unsaturated monolayer QDs with 2 nm and 3 nm of diameter.

It has been shown that Σ_N can be of the order of 1.0 eV for small $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nanocrystals [42]. For mono-, bi-

and trilayer phosphorene, Σ is of the order of 1.1 eV, 0.8 eV and 0.8 eV, respectively [5]. More sophisticated approaches to deal with exchange and correlation, eg. solving Dyson equation within GW approximation, allows us to calculate the actual quasiparticle gaps of systems directly from the KS gap. This is where the advantage of our method stands out. Our adopted TB scheme was parameterized from a state-of-the-art GW corrected band structure [9]. Thus, our HF-based quasiparticle gap of the reference system with N electrons (neutral system) embed the Σ_N correction that is underestimated by our DFT-GGA calculation. This also holds for charged systems. The above considerations explain why our HF-based calculation provides larger of the addition energies as compared to the DFT-based calculation, as shown Figure 9.

IV. CONCLUSIONS

In conclusion, we calculated the addition energy spectra of multilayer PQDs for wide range of dot sizes and dielectric constants of the substrates where they are deposited. We also investigated the role of edges passivation on the addition energy spectra. We consistently obtained addition energies higher than the thermal energy $k_B T$. This suggests that Coulomb blockade at room temperature can be observed in PQDs, depending on trade-off between dot size, dielectric constant of the substrate and passivation state of the QD edges: the larger the dot size, the smaller is the dielectric constant of the substrate that allows for CB at room temperature. On the other hand, observing CB in smaller dots depends on the passivation state of the edges. If the edges are fully passivated, CB is observed for any substrate with ϵ_{sub} up to 30. If edges are unpassivated, CB can only be observed for ϵ_{sub} up to 15. This dramatic role of the substrate is expected to impact not only in the development of charge storage applications of PQDs, but also in optical applications, where dielectric screening effects plays a major role. Finally, we emphasize that the advantage of our methodology goes beyond simplicity of implementation. It allows to predict accurate values of the charging energies of PQDs. Our predictions can be tested experimentally with well established methods like scanning tunneling spectroscopy [35-37].

Acknowledgements The authors acknowledge the financial support from the Brazilian agencies CNPq and CAPES.

[1] 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, H. S. J. vander Zant, Isolation and characterization of few-layer black phosphorus, *2D Materials* **1**, 025001 (2014).

- [2] F. Xia, H. Wang, Y. Jia, Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics, *Nat Commun.* **5**, 4458 (2014).
- [3] X. Ling, H. Wang, S. Huang, F. Xia, M. S. Dresselhaus, The renaissance of black phosphorus, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **112**, 4523 (2015).
- [4] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek, P. D. Ye, Phosphorene: An unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility, *ACS Nano* **8**, 4033 (2014).
- [5] V. Tran, R. Soklaski, Y. Liang, L. Yang, Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus, *Phys. Rev. B* **89**, 235319 (2014).
- [6] J. Sun, H.-W. Lee, M. Pasta, H. Yuan, G. Zheng, Y. Sun, Y. Li, and Y. Cui, A phosphorene-graphene hybrid material as a high-capacity anode for sodium-ion batteries, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 980 (2015).
- [7] L. Kou, C. Chen, and S. C. Smith, Phosphorene: Fabrication, Properties, and Applications, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2794 (2015).
- [8] J. Dai and X. C. Zeng, Bilayer Phosphorene: Effect of Stacking Order on Bandgap and Its Potential Applications in Thin-Film Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1289 (2014).
- [9] A. N. Rudenko, S. Yuan, and M. I. Katsnelson, Toward a realistic description of multilayer black phosphorus: From GW approximation to large-scale tight-binding simulations, *Phys. Rev. B* **92**, 085419 (2015).
- [10] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen, and Y. Zhang, Black phosphorus field-effect transistors, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 372, (2014).
- [11] S. Cui, H. Pu, S. A. Wells, Z. Wen, S. Mao, J. Chang, M. C. Hersam, J. Chen, Ultrahigh sensitivity and layer-dependent sensing performance of phosphorene-based gas sensors, *Nat. Commun.* **6**, 8632 (2015).
- [12] J. Zheng, X. Tang, Z. Yang, Z. Liang, Y. Chen, K. Wang, Y. Song, Y. Zhang, J. Ji, Y. Liu, D. Fan, H. Zhang, Optical Modulation: Few Layer Phosphorene Decorated Microfiber for All Optical Thresholding and Optical Modulation, *Adv. Opt. Mat.* **5**, 1700026 (2017).
- [13] L. Kou, T. Frauenheim, C. Chen, Phosphorene as a Superior Gas Sensor: Selective Adsorption and Distinct I-V Response., *J. Phys Chem Lett.* **5**, 2675 (2014).
- [14] A. Chaves, T. Low, P. Avouris, D. Çakir, and F. M. Peeters, Anisotropic exciton Stark shift in black phosphorus, *Phys. Rev. B* **91**, 155311 (2015).
- [15] G. Zhang, A. Chaves, S. Huang, F. Wang, Q. Xing, T. Low, H. Yan, Determination of layer-dependent exciton binding energies in few-layer black phosphorus, *Science Advances* **4**, eaap9977 (2018).
- [16] G. Zhang, A. Chaves, S. Huang, C. Song, T. Low, and H. Yan, Infrared fingerprints of few-layer black phosphorus, *Nat. Comm.* **8**, 14071 (2017).
- [17] L. Li, J. Kim, C. Jin, G. J. Ye, D. Y. Qiu, F. H. da Jornada, Z. Shi, L. Chen, Z. Zhang, F. Yang, K. Watanabe, T. Taniguchi, W. Ren, S. G. Louie, X. H. Chen, Y. Zhang, and F. Wang, Direct observation of the layer-dependent electronic structure in phosphorene, *Nat. Nanotech.* **12**, 21 (2017).
- [18] J. S. de Sousa, M. A. Lino, D. R. da Costa, A. Chaves, J. M. Pereira, Jr., G. A. Farias, Substrate effects on the exciton fine structure of black phosphorus quantum dots, *Phys. Rev. B* **96**, 035122 (2017).
- [19] A. S. Rodin, A. Carvalho, and A. H. Castro Neto, Excitons in anisotropic two-dimensional semiconducting crystals, *Phys. Rev. B* **90**, 075429 (2014).
- [20] P. Cudazzo, I. V. Tokatly, and A. Rubio, Dielectric screening in two-dimensional insulators: Implications for excitonic and impurity states in graphane, *Phys. Rev. B* **84**, 085406 (2011).
- [21] T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, and D. R. Reichman, Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides, *Phys. Rev. B* **88**, 045318 (2013).
- [22] S. Latini, T. Olsen, and K. S. Thygesen, Excitons in van der Waals heterostructures: The important role of dielectric screening, *Phys. Rev. B* **92**, 245123 (2015).
- [23] T. Olsen, S. Latini, F. Rasmussen, K. S. Thygesen, Simple Screened Hydrogen Model of Excitons in Two-Dimensional Materials, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 056401 (2016).
- [24] A. Raja, A. Chaves, J. Yu, G. Arefe, H. M. Hill, A. F. Rigosi, T. C. Berkelbach, P. Nagler, C. Schüller, T. Korn, C. Nuckolls, J. Hone, L. E. Brus, T. F. Heinz, D. R. Reichman, A. Chernikov, Coulomb engineering of the bandgap and excitons in two-dimensional materials, *Nat. Commun.* **8**, 15251 (2017).
- [25] X. Zhang, H. Xie, Z. Liu, C. Tan, Z. Luo, H. Li, J. Lin, L. Sun, W. Chen, Z. Xu, L. Xie, W. Huang, and H. Zhang, Black Phosphorus Quantum Dots, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 3653 (2015).
- [26] Z. Sofer, D. Bousa, J. Luxa, V. Mazanek, and M. Pumera, Few-layer black phosphorus nanoparticles, *Chem. Comm.* **52**, 1563 (2016).
- [27] Z. Sun, H. Xie, S. Tang, X.-F. Yu, Z. Guo, J. Shao, H. Zhang, H. Huang, H. Wang, and P. K. Chu, Ultrasmall Black Phosphorus Quantum Dots: Synthesis and Use as Photothermal Agents, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 11526 (2015).
- [28] Y. Xu, Z. Wang, Z. Guo, H. Huang, Q. Xiao, H. Zhang, and X.-F. Yu, Quantum Dots: Solvothermal Synthesis and Ultrafast Photonics of Black Phosphorus Quantum Dots, *Adv. Optical Mater.* **4**, 1223, (2016).
- [29] P. Vishnoi, M. Mazumder, M. Barua, S. K. Pati, C. N. R. Rao, Phosphorene quantum dots, *Chem. Phys. Lett.* **699**, 223 (2018).
- [30] J. Du, M. Zhang, Z. Guo, J. Chen, X. Zhu, G. Hu, P. Peng, Z. Zheng, H. Zhang, Phosphorene quantum dot saturable absorbers for ultrafast fiber lasers, *Sci. Rep.* **7**, 42357 (2017).
- [31] B. Rajbanshi, M. Kar, P. Sarkar, P. Sarkar, Phosphorene quantum dot-fullerene nanocomposites for solar energy conversion: An unexplored inorganic-organic nanohybrid with novel photovoltaic properties, *Chem. Phys. Lett.* **685**, 16 (2017).
- [32] M. A. Lino, J. S. de Sousa, D. R. da Costa, A. Chaves, J. M. Pereira, G. A. Farias, Charging energy spectrum of black phosphorus quantum dots, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 305103 (2017).
- [33] F. Sols, F. Guinea, A. H. Castro Neto, Coulomb Blockade in Graphene Nanoribbons, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 166803 (2007).
- [34] C. Stampfer, J. Güttinger, F. Molitor, D. Graf, T. Ihn, K. Ensslin, Tunable Coulomb blockade in nanostructured graphene, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 012102 (2008).
- [35] U. Banin, Y. Cao, D. Katz, O. Millo, Identification of atomic-like electronic states in indium arsenide nanocrystal quantum dots, *Nature* **400**, 542 (1999).
- [36] S. Cao, J. Tang, Y. Gao, Y. Sun, K. Qiu, Y. Zhao, M. He,

- J.-A. Shi, L. Gu, D. A. Williams, W. Sheng, K. Jin, X. Xu, Longitudinal wave function control in single quantum dots with an applied magnetic field, *Sci. Rep.* **5**, 8041 (2014).
- [37] J.-Y. Cheng, B. L. Fisher, N. P. Guisinger, C. M. Lilley, Atomically manufactured nickel-silicon quantum dots displaying robust resonant tunneling and negative differential resistance, *npj Quantum Materials* **2**, 25 (2017).
- [38] L. Liang, J. Wang, W. Lin, B. G. Sumpter, V. Meunier, M. Pan, Electronic Bandgap and Edge Reconstruction in Phosphorene Materials, *Nano Lett.* **14**, 6400 (2014).
- [39] A. Franceschetti, A. Zunger, Addition energies and quasiparticle gap of CdSe nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1731 (2000).
- [40] A. Franceschetti, A. Williamson, A. Zunger, Addition Spectra of Quantum Dots: the Role of Dielectric Mismatch, *J. Phys. Chem. B* **104**, 3398 (2000).
- [41] D. V. Melnikov, J. R. Chelikowsky, Electron affinities and ionization energies in Si and Ge nanocrystals, *Phys. Rev. B* **69**, 113305 (2004).
- [42] E. L. de Oliveira, E. L. Albuquerque, J. S. de Sousa, G. A. Farias, Excitons in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nanocrystals: Ab initio calculations, *J. Appl. Phys.* **103**, 103716 (2008).
- [43] A. V. Thean, J.-P. Leburton, Stark effect and single-electron charging in silicon nanocrystal quantum dots, *J. Appl. Phys.* **89**, 2808 (2001).
- [44] L. He, A. Zunger, Multiple charging of InAs/GaAs quantum dots by electrons or holes: Addition energies and ground-state configurations, *Phys. Rev. B* **73**, 115324 (2006).
- [45] J. M. An, A. Franceschetti, A. Zunger, Electron and hole addition energies in PbSe quantum dots, *Phys. Rev. B* **76**, 045401 (2007).
- [46] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, 1996.
- [47] P. Ordejón, E. Artacho, J. M. Soler, Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems, *Phys. Rev. B* **53**, R10441 (1996).
- [48] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sanchez-Portal, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, *J. Phys.: Condens.Matter.* **14**, 2745 (2002).
- [49] T. A. Ameen, H. Ilatikhameneh, G. Klimeck, R. Rahman, Few-layer Phosphorene: An Ideal 2D Material For Tunnel Transistors, *Sci. Rep.* **6**, 28515 (2016).
- [50] L. Kronik, T. Stein, S. Refaely-Abramson, R. Baer, Excitation Gaps of Finite-Sized Systems from Optimally Tuned Range-Separated Hybrid Functionals, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 1515 (2012).