



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

DANIEL QUEIROZ BARBOSA

**ÉXCITONS INTER-CAMADA EM HETEROESTRUTURAS DE VAN DER WAALS
NA PRESENÇA DE UM CAMPO ELÉTRICO PERPENDICULAR**

FORTALEZA

2018

DANIEL QUEIROZ BARBOSA

ÉXCITONS INTER-CAMADA EM HETEROESTRUTURAS DE VAN DER WAALS NA
PRESENÇA DE UM CAMPO ELÉTRICO PERPENDICULAR

Monografia de Bacharelado apresentada à
Coordenação da Graduação do Curso de Física,
da Universidade Federal do Ceará, como requi-
sito parcial para a obtenção do Título de Bacha-
rel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Andrey Chaves.

FORTALEZA
2018

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

- B196É Barbosa, Daniel Queiroz.
Éxcitons inter-camada em heteroestruturas de van der Waals na presença de um campo elétrico perpendicular / Daniel Queiroz Barbosa. – 2018.
41 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Física, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Andrey Chaves.
1. Éxcitons inter-camada. 2. van der Waals. 3. Heteroestruturas. 4. Efeito Stark. I. Título.

CDD 530

DANIEL QUEIROZ BARBOSA

ÉXCITONS INTER-CAMADA EM HETEROESTRUTURAS DE VAN DER WAALS NA
PRESENÇA DE UM CAMPO ELÉTRICO PERPENDICULAR

Monografia de Bacharelado apresentada à
Coordenação da Graduação do Curso de Física,
da Universidade Federal do Ceará, como requi-
sito parcial para a obtenção do Título de Bacha-
rel em Física.

Aprovada em 03/12/2018.

BANCA EXAMINADORA

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

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

Prof. Dr. Ricardo Renan Landim de Carvalho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos Meus Pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Andrey Chaves, por sua confiança, disponibilidade e imensa paciência, sem os quais não seria possível a conclusão deste trabalho.

Aos professores Saulo Davi e Carlos Alberto, por terem me orientado em algum momento ao longo dessa jornada, por contribuírem na minha formação com experiências e ensinamentos que levarei sempre comigo.

Aos corpo docente do Departamento de Física da UFC, em especial aos professores, Carlos Lenz, Carlos William, Humberto Carmona, José Ramos, Renan Landim, Roberto Maluf. Por sempre me receberem em suas salas, sempre dispostos a ajudar com qualquer que seja o assunto.

Aos professores Jeanlex Soares e Renan Landim por aceitarem o convite para participar da Banca Examinadora.

A minha família, especialmente a minha mãe Regina, meu pai Nilson e minha namorada Sibebe. Por todo apoio financeiro e emocional, por me fazer seguir em frente, motivando e acolhendo-me em todos os momentos.

Aos meus colegas de classe, especialmente aqueles que levo uma grande amizade, Kaique Billota, Pablo Motta, Johnathas D'arf, Antônio Ednaldo, Cleo Silva, João Henrique, Alyson Freitas. Obrigado por todas as discussões acaloradas, por todas as risadas que tornaram o curso um pouco mais leve.

Agradeço ao departamento de física da UFC, por sua excelência e todos os seus seguidores.

Por fim, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) pela ajuda de custo ao logo de minha graduação.

RESUMO

Éxciton é uma quasi-partícula formada pelo estado ligado do par elétron-buraco que surge em semicondutores quando um elétron na banda de valência é excitado para a banda de condução. Neste trabalho, estudamos a energia de ligação de éxcitons intercamadas (que ocorrem quando o par e-h está em camadas diferentes no espaço real) que se formam em heteroestruturas semicondutoras bidimensionais. Investigamos 3 sistemas diferentes para obter informações sobre o comportamento da energia de ligação do éxciton como uma função de um campo elétrico externo aplicado na direção perpendicular ao plano das camadas. Primeiramente analisamos uma heterobicamada formada por $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$, e depois as heterotricamadas formadas por $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ e $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$.

Consideramos que, devido a blindagem dielétrica, a interação do par elétron-buraco não será mais o potencial de Coulomb. A fim de achar a forma desse potencial, resolvemos a equação de Poisson em um meio com N interfaces, cada uma representando a junção entre as camadas de materiais. Utilizamos o modelo de massa efetiva e o modelo *tight-binding* para construir o Hamiltoniano do éxciton em cada sistema. Em seguida diagonalizamos esse Hamiltoniano para obter a energia de ligação do éxciton. Análisamos também o comportamento das funções de onda, estando principalmente interessados na sobreposição dessas funções, a qual está diretamente relacionada a probabilidade de recombinação do éxciton e, conseqüentemente, à intensidade de fotoluminescência.

Palavras-chave: Éxcitons inter-camada. van der Waals. Heteroestruturas. Efeito Stark.

ABSTRACT

Excitons are quasi-particles formed by a bound electron-hole pair that appear in semiconductors when an electron in the valence band is excited to the conduction band. In this work, we study the binding energy of interlayer excitons (which occur when the e-h pair is located in different layers in real space) which appear in two dimensional semiconducting heterostructures. We investigate three different systems to probe the exciton binding energy as a function of an external perpendicular electric field. First, we analyse a heterobilayer consisting of $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$, and heterotrilayers consisting of $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ and $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$. In our model, the heterostructures are encapsulated by hexagonal boron nitride and the medium between the layers is vacuum.

Due to dielectric screening, the interaction potential between the electron-hole pair is no longer Coulombian. In order to find this potential we solve the Poisson equation in a medium with N interfaces. We use the effective mass and the tight-binding models to construct the exciton Hamiltonian in each system. Finally, we study the behavior of the exciton wave function, focusing on their degree of overlap.

Keywords: Interlayer excitons. van der Waals. Heterostructure. Stark effect.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Formas alotrópicas do carbono. a) Grafite, composto por várias camadas do grafeno. b) Grafeno, obtido após esfoliação do grafite. c) Fulereo. d) Nanotubo de carbono. REF <https://graphene.nus.edu.sg/research/graphene/> 13
- Figura 2 – Imagem ilustrativa da banda de conducao (CB, do ingles *conduction band*) e a banda de valencia (VB, do ingles *valence band*) para dois casos a) mostra o VBM e o CBM para uma banda de energia arbitraria em algum ponto da zona de Brillouin, a distancia entre esses dois extremos e conhecida como gap de energia. b) Estrutura de banda do grafeno, a linha em ciano representa a banda de valencia e a linha em vermelho a banda de conducao. No ponto K da zona de Brillouin o gap de energia e zero. 14
- Figura 3 – Número de artigos publicados do ano de 2010 a 2017 com MoS₂ e fósforo negro. Fonte: Base de dados Web of Science. 16
- Figura 4 – O esquema ilustra diferentes métodos de esfoliação para a obtenção de uma monocamada. a) Funcionalização baseada em oxidação e expansão de materiais de camada. b) Esfoliação devido a intercalação de oxidante, há uma expansão em solvente ou gás. c) Esfoliação com ajuda de sonicação. d) Esfoliação por força de cisalhamento. e) esfoliação realizada através do processo de moagem. f) Esfoliação devido a troca iônica. g) Exfoliação devido a gravura [20] 17
- Figura 5 – Ilustração de uma heteroestrutura. a) temos um bloco de GaAs no centro e um bloco de AlGaAs nas laterais formando um “sanduíche”. b) Bandas de energia de uma heteroestrutura como função do material. As linhas em ciano e preto correspondem as bandas do AlGaAs e GaAs, respectivamente. Além disso é mostrado o *band offset*, isto é, o alinhamento relativo da banda de condução. 18
- Figura 6 – Construindo uma heteroestrutura, se considerarmos cristais bidimensionais análogos a blocos de lego (painel direito), a construção de uma grande variedade de estrutura em camadas se torna possível [32]. 19
- Figura 7 – Ilustração da estrutura cristalina do MX₂ visto de lado (a) e de cima (b). 20

- Figura 8 – A figura a) ilustra a transição de um elétron (em vermelho) com vetor de onda k_e que recebe energia suficiente para passar da VB para a CB, a banda de valência fica agora com um vazio do elétron que saiu, o buraco (azul) é representado em azul na figura. Já a figura b) representa a banda do buraco (VB) para ele o ponto de menor energia é o top da banda de valência. Figuras adaptadas de [34]. 22
- Figura 9 – a) Em um bulk as linhas de campo passam por um único material com constante dielétrica ϵ . b) em materiais bidimensionais as linhas de campo passam por regiões com diferentes permissividade elétrica. Quando essa permissividade do meio externo é menor que a do meio no qual o exciton é formado a blindagem dielétrica diminui e como consequência a interação elétron (vermelho) buraco (azul) é maior. c) A figura mostra o exciton intercâmara (ILE) para o caso de uma bicamada de MX_2 24
- Figura 10 –Esboço de uma série de interfaces entre as camadas com constante dielétrica ϵ_n dada para cada material. Um carga (e) é colocada no centro da c -ésima camada que gera um potencial de Coulomb, este obedece uma equação de Poisson com dependência espacial da constante dielétrica. 27
- Figura 11 –a) Gráfico da Energia de ligação do exciton como uma função do campo elétrico para uma heteroestrutura formada por $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$. b) Uma regressão linear foi feita afim de encontrar o momentum de dipolo intrínseco do elétron. Podemos notar também o efeito Stark linear do exciton intercâmara em uma heteroestrutura formada por $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$. A regressão linear foi feito para valores em que o campo é menor que $45\text{mV}/\text{Å}$ 32
- Figura 12 –Os gráficos a e b representam os resultados para a heteroestrutura formada por $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ enquanto os gráficos c e d mostram os resultados obtidos para uma heteroestrutura formada por $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$. a)Energia de ligação do exciton como função do campo elétrico perpendicular ao plano das camadas para os nove estados possíveis. O estado de menor energia é degenerado e formado pelo exciton intercâmara onde o elétron ocupa o MoS_2 e o buraco ocupa o WSe_2 e é degenerado. b) A linha vermelha mostra ma regressão linear que foi feita afim de comparar o momentum de dipolo intrínseco do ILE, obtivemos um valor de $\approx 5,6e\text{Å}$, relativamente próximo do valor esperado de $6,3e\text{Å}$. c)Energia de ligação do exciton como uma função do campo elétrico para a heteroestrutura $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$. d)Novamente, a linha em vermelho mostra uma regressão linear para valores de campo acima de $12\text{mV}/\text{Å}$. Foi obtido um valor de $\approx 5.4e\text{Å}$ 33

Figura 13 – Em vermelho a função de onda do elétron e em preto a função de onda do buraco para a) bicamada de $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ — da esquerda para direita. b) Heteroestrutura formada por $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$. c) Heteroestrutura formada por $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 34

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Grafeno	12
1.1.1	Estrutura de Banda do grafeno	13
1.2	Semicondutores bidimensionais	15
1.2.1	Heteroestruturas	18
1.2.2	Dicalcogenetos metal de transição (TMDs)	19
1.2.3	Modelo da massa efetiva	20
1.2.4	Éxcitons	22
2	MODELO TEÓRICO	25
2.1	Potencial de interação elétron-buraco	26
2.2	Hamiltoniano do exciton	28
3	RESULTADOS	32
4	CONCLUSÃO	35
	REFERÊNCIAS	37

1 INTRODUÇÃO

Neste trabalho, pretendemos abordar um assunto atual, que está em uma crescente na comunidade física e tem relativa expectativa quanto a sua aplicabilidade tecnológica. Estudamos heteroestruturas bidimensionais, neste contexto investigamos o comportamento de éxcitons intercamada (ILE, do inglês *interlayer excitons*) [1, 2] e como sua energia de ligação varia como função de um campo elétrico aplicado perpendicular ao plano das camadas.

Este capítulo introdutório será dividido em algumas seções, as quais trazem o embasamento teórico necessário para progredirmos para o próximo capítulo onde, de fato, abordaremos o nosso modelo e o aplicaremos em heteroestruturas de van der Waals (vdWHs, do inglês *van der Waals heterostructure*). Dos assuntos nas próximas subseções, a começar pelo grafeno que é considerado o pai dos materiais bidimensionais, abordaremos brevemente sua história que se inicia mais de meio século antes de sua descoberta. Trataremos de semicondutores, principalmente Heteroestruturas de van der Waals (vdWHs, do inglês *van der Waals Heterostructure*), em seguida, abordaremos o modelo de massa efetiva para atacar problemas em heteroestruturas semicondutoras. Por fim, falaremos de éxcitons, explicando suas principais características.

1.1 Grafeno

Antes de todo o sucesso dos materiais bidimensionais, uma espécie de amadurecimento foi necessária para que os físicos entendessem como um material 2-D poderia existir. Tal incerteza pode ter tido início na década de 1930-40, período em que o físico inglês Rudolf Ernest e o físico russo Lev Davidovich Landau publicaram [3, 4], de forma independente, dois artigos em 1935 e 1937, respectivamente, mostrando que cristais bidimensionais eram termodinamicamente instáveis, sendo provavelmente inconcebíveis. Dez anos depois, Philip Russell Wallace, um físico teórico canadense, publicou um estudo onde tratava a estrutura eletrônica e dispersão de energia do que hoje conhecemos como grafeno [5], porém, Wallace utilizou a monocamada do grafeno como um modelo teórico para calcular a estrutura de banda do grafite. Nos cinquenta anos seguintes ao trabalho de Wallace, alguns estudos pontuais a respeito do grafite foram desenvolvidos, no entanto, ainda não havia a maturidade suficiente para arquitetar o grafeno.

O início do século XXI foi surpreendente para os físicos da matéria condensada, com o desenvolvimento da pesquisa de Konstantin Sergeevich Novoselov e Andre Konstantin Geim mostrando que não só é possível esfoliar camadas de grafite para formar um material bidi-

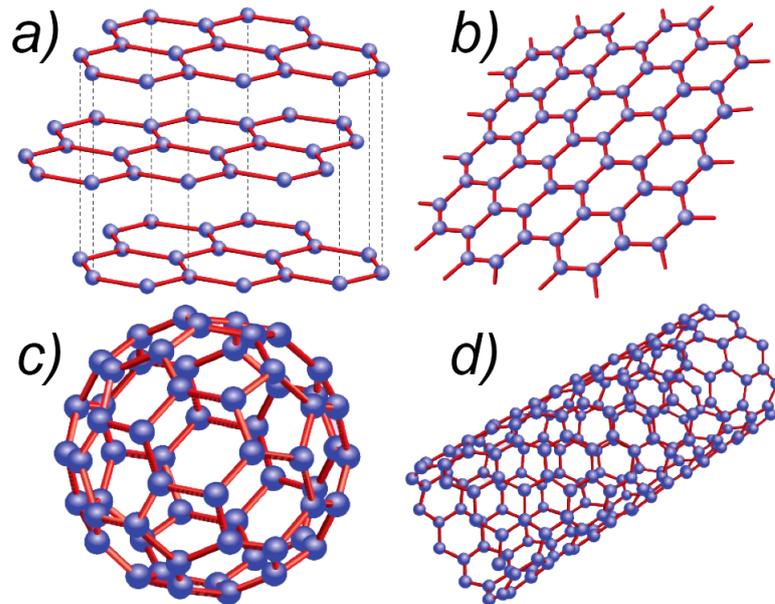


Figura 1: Formas alotrópicas do carbono. a) Grafite, composto por várias camadas do grafeno. b) Grafeno, obtido após esfoliação do grafite. c) Fulereno. d) Nanotubo de carbono. REF <https://graphene.nus.edu.sg/research/graphene/>

mensional estável [6], como esse material também exibe propriedades fascinantes. O artigo de Novoselov e Geim é considerado a redescoberta do grafeno [7]. A esta altura, com a descoberta de materiais como o fulereno (Fig. 1c) em 1985 por Harold Walter Kroto et al [8], e sintetizado pela primeira vez em 1990 por Wolfgang Krätschme [9], a maturidade para aceitar a ideia de um material bidimensional que outrora faltou, já se faz presente — a figura 1 ilustra as formas alotrópicas do carbono citadas aqui, a saber grafeno, fulereno e nanotubos.

Com o passar dos anos, o potencial do grafeno foi se mostrando cada vez mais surpreendente, características como alta condutividade elétrica e térmica [6, 10, 11], boa transparência [12], grande resistência mecânica [13] e, além disso, aplicações no ramo de dispositivos microeletrônicos e optoeletrônicos, armazenamento de energia — como baterias, célula solares e outros [14, 15, 16] — fazem com que ele seja visto com um supermaterial. Em 2005, apenas um ano após sua descoberta, foi mostrado [17] que a mesma técnica usada para isolar o grafeno pode ser aplicada para obter outros materiais bidimensionais, incluindo o disulfeto de molibidênio MoS_2 — um semicondutor que é objeto de estudo deste trabalho.

1.1.1 Estrutura de Banda do grafeno

Quando falamos das possíveis aplicações de um material, é impossível não levar em conta a estrutura da banda de energia do mesmo. Acontece que em sólidos cristalinos, os átomos se encontram suficiente próximos uns aos outros, de modo que um átomo interage com elétrons e núcleos adjacentes. O princípio da exclusão de Wolfgang Pauli garante que dois elétrons (férmions) não podem ter os mesmos números quânticos (estado) em uma molécula. Em

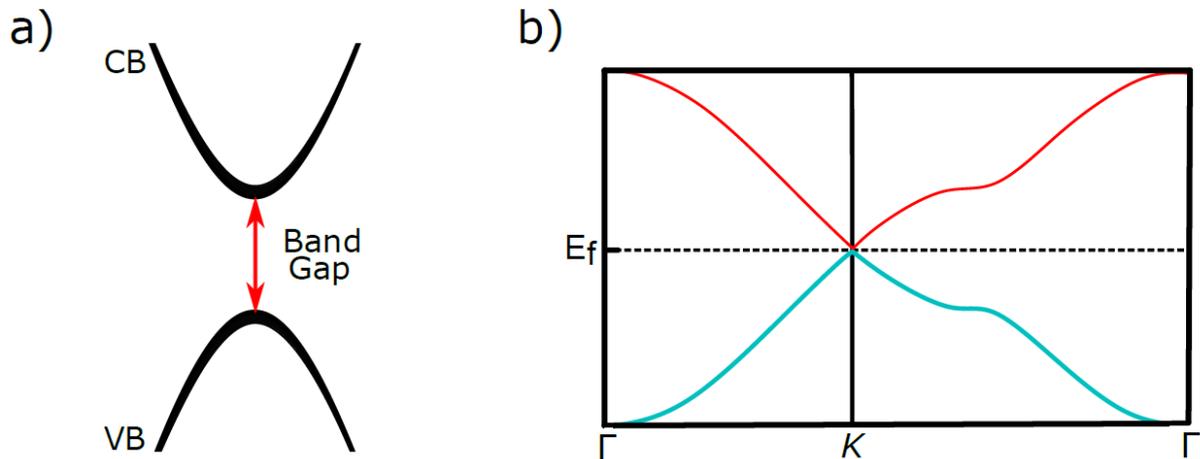


Figura 2: Imagem ilustrativa da banda de condução (CB, do inglês *conduction band*) e a banda de valência (VB, do inglês *valence band*) para dois casos a) mostra o VBM e o CBM para uma banda de energia arbitraria em algum ponto da zona de Brillouin, a distancia entre esses dois extremos e conhecida como gap de energia. b) Estrutura de banda do grafeno, a linha em ciano representa a banda de valência e a linha em vermelho a banda de condução. No ponto K da zona de Brillouin o gap de energia é zero.

um cristal com N átomos, cada orbital atômico é então dividido em uma série de orbitais moleculares — todos com diferente energia — dando origem assim a uma faixa de energias permitidas, e a combinação de todas essas faixas é o que chamamos de estrutura de banda de um material. A banda de energia é como uma impressão digital dos cristais; algumas características importantes podem ser previstas através da verificação da mesma, e com ela podemos saber se o material é um condutor, semimetal, semi-condutor ou isolante, por exemplo. Geralmente estamos interessados no máximo (de energia) da banda de valência (VBM, do inglês *valence band maximum*) e no mínimo da banda de condução (CBM, do inglês *conduction band minimum*) em algum ponto da zona de Brillouin, não por acaso, esses dois pontos definem uma grandeza física muito importante no qual denominamos de gap de energia (Figura 2a), a faixa de energia que separa os dois extremos é chamado de região proibida, pois não pode haver elétrons com uma energia neste intervalo.

A figura 2a representa um tipo de gap, o gap direto, que ocorre quando o CBM e o VBM estão sobre o mesmo ponto da zona de Brillouin. É possível que esses extremos estejam em pontos distintos da zona de Brillouin; neste caso dizemos que há um gap indireto de energia. No grafeno, o VBM e o CBM têm a mesma energia (se tocam) no ponto k (fig. 2b). Assim, dizemos que o gap de energia do grafeno é nulo, e isso o caracteriza como um semi-metal (metais tem suas CBM e VBM sobrepostas). Apesar da alta mobilidade eletrônica e as características ímpares já descrita neste texto, os efeitos de um gap nulo fazem com que o grafeno, embora tenha uma corrente eletrônica bem mais rápida que a do silício, não consiga o substituir em dispositivos eletrônicos, tais como transistores — a maioria dos transistores

são feitos de silício puro. Fisicamente, a ausência do gap de energia não nos permite confinar elétrons em uma direção específica. Na prática, essa carência faz com que outros materiais bidimensionais como silicene e germanene, por exemplo, emergjam como possíveis concorrentes do grafeno no domínio sobre os materiais 2d.

1.2 Semicondutores bidimensionais

Os materiais semicondutores têm sido uma classe de materiais extensivamente estudada. Seu grande poder surge também quando os mesmos formam uma heteroestrutura semicondutora — tema da próxima seção. Quando estão à temperatura $T = 0K$, esses materiais tem suas bandas de energias preenchidas até a última banda (VB) e a banda seguinte (CB) totalmente vazia. Semicondutores são caracterizados por um gap de energia relativamente pequeno, isso os torna excelentes condutores mediante alguma excitação. A ampla aplicabilidade faz com que o interesse nesses materiais cresça a cada ano. A figura 3 mostra o número de artigos por ano sobre MoS₂ e fósforo negro publicados do ano de 2010 a 2017.

Durante muitos anos, a maior parte das pesquisas (quase todas) em materiais bidimensionais estiveram concentradas nas propriedades do grafeno, até 2010 quando Mark e Splendiani demonstraram, de forma independente que, no MoS₂, além das propriedades ópticas que evoluem a partir dos efeitos de confinamento em uma superfície, ocorre uma transição de gap indireto (quando em bulk) para um gap direto (quando em monocamada) e há forte emissão em experimentos de fotoluminescência (PL, do inglês *photoluminescence*) [18, 19]. Esses artigos estimularam a comunidade física e grande empenho foi feito para explicar a forte emissão em experimentos PL.

Atualmente há um acervo de milhares de materiais bidimensionais. Em princípio, todos esses materiais podem ser facilmente esfoliados até atingirem uma camada de poucos átomos de espessura, isso nos permite verdadeiramente trabalhar com materiais em escala atômica. Detínhamos um modelo puramente teórico que se concretizou com a descoberta de uma família de materiais bidimensionais que exibem fenômenos físicos muito distintos dos seus respectivos materiais volumétricos (bulk). Dentre esses materiais, estão os semicondutores como o fósforo negro (BP, do inglês *black phosphorus*) e MX₂, onde M é um metal de transição (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Re) e X é um calcogênio (X = S, Se, Te).

Em geral, há três principais classes de materiais que podem ser preparadas com um único ou poucos (menos de 10) átomos de largura. Sólidos feitos de camadas de van der Waals (vdW), sólidos iônicos em camadas, e a terceira classe são os materiais chamados non-layered materials. Nosso interesse está voltado para os chamados sólidos de vdW. Esses sólidos, em geral, possuem ligações covalentes ou iônicas entre átomos de mesma camada e ligações de van der Waals entre átomos de camadas vizinhas. Como exemplo desses materiais, temos o

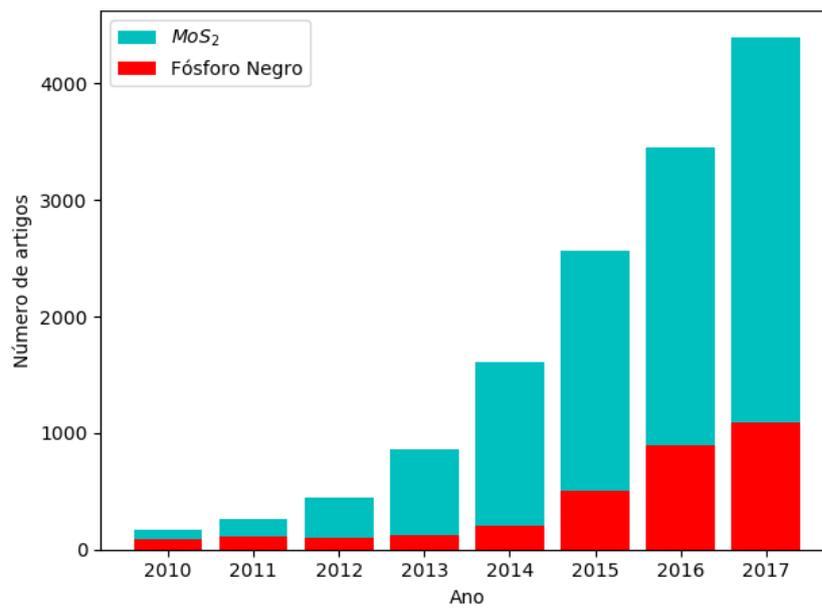


Figura 3: Número de artigos publicados do ano de 2010 a 2017 com MoS₂ e fósforo negro. Fonte: Base de dados Web of Science.

grafite, BP, dicalcogenetos metal de transição (TMD, do inglês *transition metal dichalcogenide*) e nitreto de boro hexagonal (h-BN, do inglês *hexagonal boron nitride*).

Uma consequência da fraca interação de vdW (se comparada as interações covalentes ou iônica), é que essas ligações estão mais susceptíveis a sofrer alguma perturbação, sendo assim, a esfoliação de suas camadas é viabilizada. A esfoliação desses materiais é a maneira mais eficiente de conseguir uma monocamada, entretanto, não existe um método universal que possa ser utilizado para esfoliar camadas de todos os cristais. Todos os bulks apresentam diferenças em suas composições e na estrutura da monocamada, por isso se comportam de maneiras diferentes durante a esfoliação [20].

Desde a descoberta do grafeno, muitos métodos foram desenvolvidos para otimizar a esfoliação e até mesmo suprir a necessidade de esfoliar as novas estruturas que foram surgindo, dentre eles estão o método de Hummer [21], intercalação de metal alcalino (*alkali metal intercalation-assisted exfoliation*) [22, 23, 24], intercalação de oxidantes (*oxidants intercalation-assisted exfoliation*) [25, 26], esfoliação eletroquímica [27], esfoliação com auxílio de moléculas [28, 29], entre outros. Todas essas técnicas são divididas em três grupos, sendo eles, esfoliação química por dispersão em solvente, esfoliação mecânica e esfoliação através da intercalação de molécula e camadas. A figura 4 mostra um esquema com esses métodos. Essas técnicas são amplamente usadas para preparar e extrair camadas dos sólidos de van de Waals. A esfoliação mecânica é tida como a abordagem mais eficiente, visto que o processo é menos destrutivo que os demais [30].

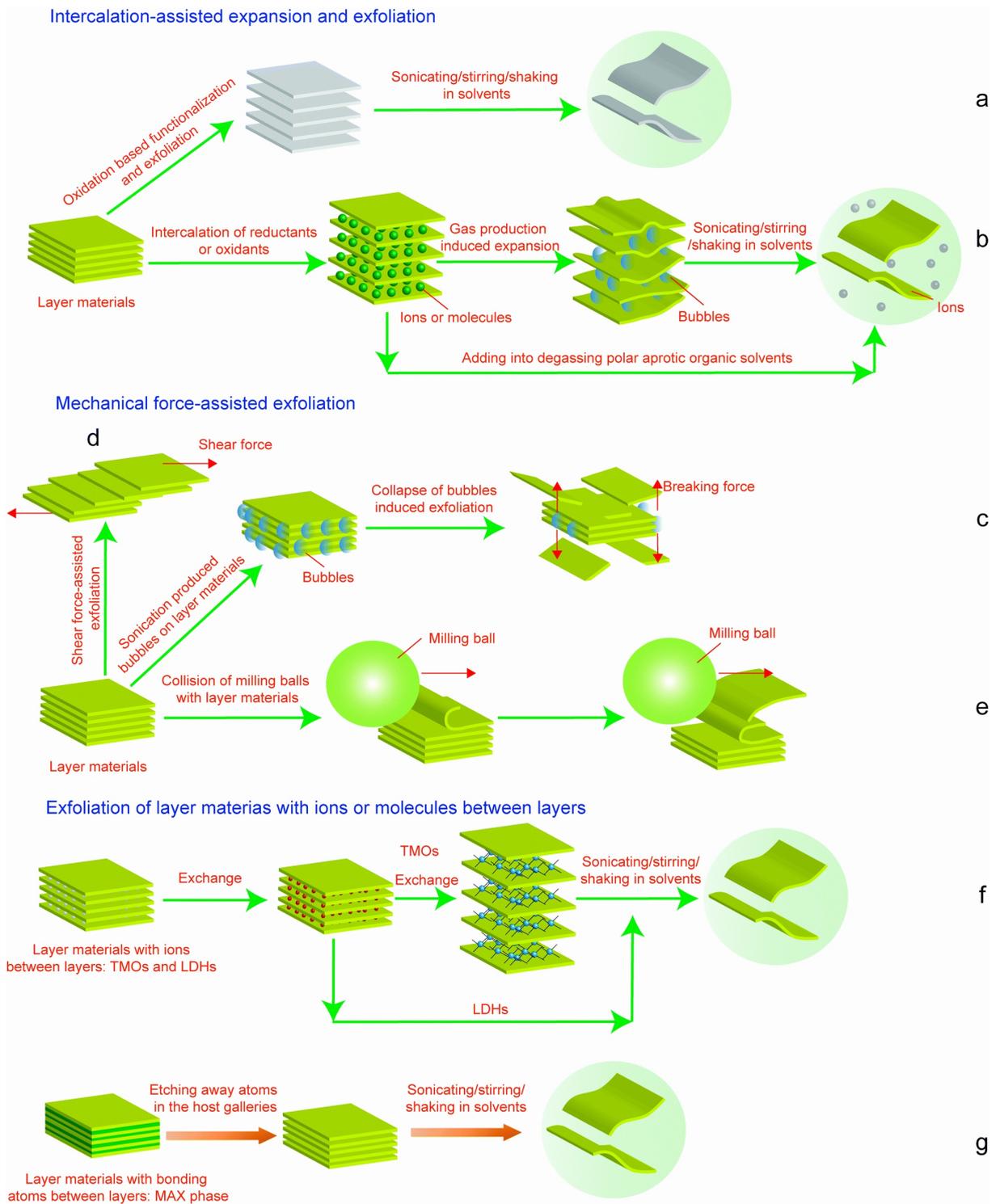


Figura 4: O esquema ilustra diferentes métodos de esfoliação para a obtenção de uma monocamada. a) Funcionalização baseada em oxidação e expansão de materiais de camada. b) Esfoliação devido a intercalação de oxidante, há uma expansão em solvente ou gás. c) Esfoliação com ajuda de sonicação. d) Esfoliação por força de cisalhamento. e) esfoliação realizada através do processo de moagem. f) Esfoliação devido a troca iônica. g) Exfoliação devido a gravura [20]

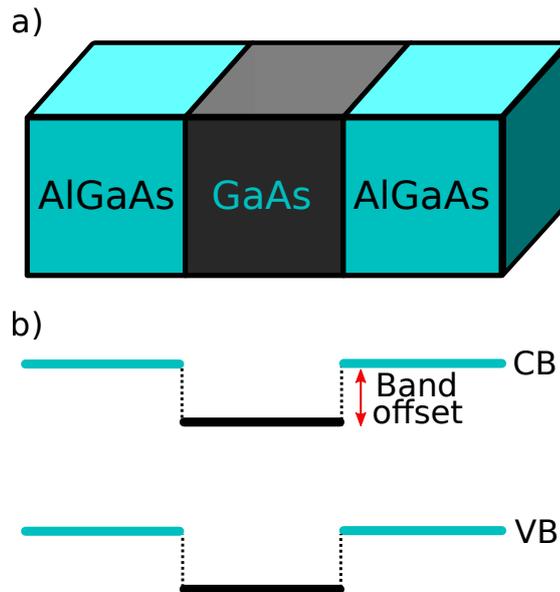


Figura 5: Ilustração de uma heteroestrutura. a) temos um bloco de GaAs no centro e um bloco de AlGaAs nas laterais formando um “sanduíche”. b) Bandas de energia de uma heteroestrutura como função do material. As linhas em ciano e preto correspondem as bandas do AlGaAs e GaAs, respectivamente. Além disso é mostrado o *band offset*, isto é, o alinhamento relativo da banda de condução.

1.2.1 Heteroestruturas

Uma heteroestrutura é formada pela combinação de dois ou mais semicondutores diferentes, por exemplo, podemos citar o material AlGaAs e usá-lo para fazer um “sanduíche” com um semiconductor que tenha menor gap de energia, como é o caso do GaAs. Desse modo teríamos uma estrutura da forma AlGaAs/GaAs/AlGaAs, a figura 5a ilustra esse exemplo, enquanto a figura 5b mostra os efeitos de uma heteroestrutura na banda de energia de forma qualitativa, o alinhamento relativo entre as bandas de condução dos materiais é chamado de *band offset*. Essas heteroestruturas tem grande aplicações tecnológicas como: célula solares, lasers, supercomputadores, sensores ópticos e etc.

Assim como em materiais 3-D, também é possível formar heteroestruturas com materiais 2-D, não fosse suficiente todos os fenômenos que ocorrem em poucas camadas desses materiais, quando formamos uma heteroestrutura os fenômenos físicos ficam ainda mais interessantes. Ao juntarmos esses materiais colocando-os em uma mesma pilha vertical (a figura 6 exemplifica a construção de uma heteroestrutura com materiais bidimensionais) uma infinidade de oportunidades surgem. As camadas ficarão ligadas umas às outras através da atração de van der Waals e formarão uma heteroestrutura, Esse método permite uma combinação muito maior que qualquer outro método de crescimento de cristais. Quando são empilhados dessa forma, a sinergia entre os materiais é muito importante. Inicialmente pode acontecer uma redistribuição de carga e um cristal também pode induzir mudanças estruturais nos cristais vizinhos. Uma das

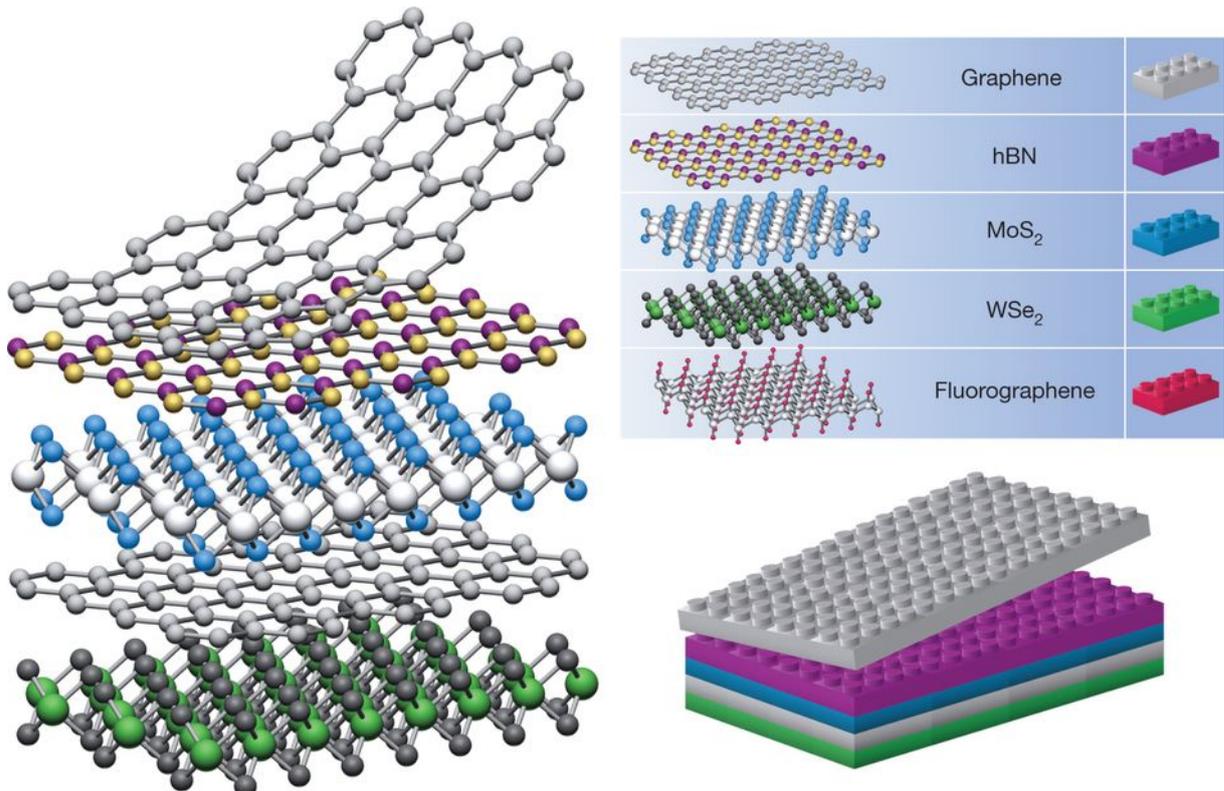


Figura 6: Construindo uma heteroestrutura, se considerarmos cristais bidimensionais análogos a blocos de lego (painel direito), a construção de uma grande variedade de estrutura em camadas se torna possível [32].

formas de se controlar essas mudanças é mudando a orientação relativa entre as camadas [31].

1.2.2 Dicalcogenetos metal de transição (TMDs)

Os TMDs representam uma grande família de materiais com a fórmula MX_2 , todos eles possuem uma estrutura hexagonal. A Fig. 7 ilustra a estrutura de um TMD. É importante enfatizar que as monocamadas de TMDs não possuem um único átomo de espessura, sendo composto pelo empilhamento de três camadas (X-M-X, Fig. 7a), porém uma monocamada de MX_2 ainda segue fazendo parte da classe de materiais em duas dimensões. Esses materiais exibem um gap indireto quando em bulk e sofrem uma transição para gap direto quando em única camada. Quando as camadas desses materiais são empilhadas, novas propriedades físicas e funcionalidades emergem dessa combinação, como o alinhamento de bandas, que pode resultar em um material com alinhamento de banda tipo II, isto é, o máximo da banda de condução e o mínimo da banda de valência estão em camadas distintas. As vdWH também apresenta forte acoplamento entre camadas sendo possível criar vários novos dispositivos eletrônicos/optoeletrônicos como: transistores de túneis, barristers, fotodetectores, LEDs e eletrônicos flexíveis [33].

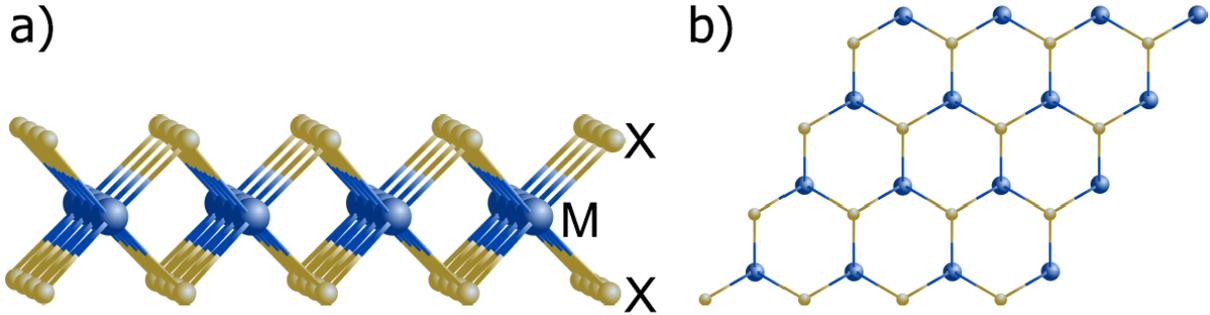


Figura 7: Ilustração da estrutura cristalina do MX_2 visto de lado (a) e de cima (b).

1.2.3 Modelo da massa efetiva

O movimento de elétrons em uma rede cristalina pode ser bem diferente do movimento de um elétron livre, no primeiro caso, o elétron está sujeito ao potencial periódico da rede. Utilizamos da massa efetiva para modelar o comportamento do elétron na rede, simplificamos seu comportamento como sendo um elétron livre com uma massa efetiva que representaremos por m^* . Essa massa pode ser bem diferente da massa do elétron (m_0), e pode ou não ser anisotrópica — esse caráter ficará explícito quando escrevermos a massa efetiva na sua forma tensorial — e pode até mesmo ser negativa. Em uma heteroestrutura semicondutora, cada material possui uma massa efetiva diferente. Na prática, desejamos então fazer o estudo de elétrons que se movem em uma rede cristalina utilizando um modelo que descreve uma quasi-partícula que tem a mesma carga do elétron, se comporta como um elétron livre (isto é, não sente a presença do potencial periódico da rede atômica) e com massa efetiva m^* . Toda a informação do potencial está contida nesta massa efetiva.

Consideremos o teorema de Bloch, o qual afirma que os autoestados do Hamiltoniano sujeito a um potencial periódico é da forma $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_k(\mathbf{r})$, onde $u_k(\mathbf{r})$ é uma função com a mesma periodicidade da rede [34]. Substituindo $\psi(\mathbf{r})$ na equação de Schrödinger para um potencial periódico, temos

$$\left[\frac{1}{2m}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) \right] u_k(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})u_k(\mathbf{r}), \quad (1.1)$$

que pode ser reescrito como

$$(H_0 + H_1)u_k(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})u_k(\mathbf{r}), \quad (1.2)$$

onde

$$H_0 = \frac{1}{2m}\mathbf{p}^2 + V(\mathbf{r}) \quad (1.3)$$

e

$$H_1 = \frac{\hbar}{m} \mathbf{p} \cdot \mathbf{k} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (1.4)$$

sendo H_0 o Hamiltoniano do sistema não perturbado cujos autoestados $u_0^n(\mathbf{k})$ têm autoenergias $E^n(0)$ e trataremos o termo H_1 como uma perturbação. Da teoria da perturbação, a correção da energia até segunda ordem é dada por

$$E^n(\mathbf{k}) = E^n(0) + \langle u_0^n | H_1 | u_0^n \rangle + \sum_{l \neq n} \frac{|\langle u_0^l | H_1 | u_0^n \rangle|^2}{E^n(0) - E^l(0)}, \quad (1.5)$$

onde as somas se estendem por todos os estados. Substituindo a equação para H_1 dado pela Eq. (1.4) na Eq. (1.5), temos

$$E^n(\mathbf{k}) = E^n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{l \neq n} \frac{|\mathbf{k} \cdot \langle u_0^l | \mathbf{p} | u_0^n \rangle|^2}{E^n(0) - E^l(0)}, \quad (1.6)$$

a Eq. (1.6) ainda pode ser reescrita da seguinte forma:

$$E^n(\mathbf{k}) = E^n(0) + \frac{\hbar^2}{2} k_\alpha \left(\frac{1}{m_{\alpha,\beta}^*} \right) k_\beta, \quad (1.7)$$

onde $m_{\alpha,\beta}^*$ é o tensor de massa efetiva, definido por

$$m_{\alpha,\beta}^* = \left[\frac{\delta_{\alpha,\beta}}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{l \neq n} \frac{\langle u_0^l | p_\alpha | u_0^n \rangle \langle u_0^n | p_\beta | u_0^l \rangle}{E^n(0) - E^l(0)} \right]. \quad (1.8)$$

De fato, se conhecermos a estrutura de banda do material, podemos fazer a expansão em série de Taylor da n -ésima banda de energia em torno do ponto $k = 0$ para obter a massa efetiva através de um modo bem mais simples:

$$E^n(\mathbf{k}) = E^n(0) + \frac{\partial E^n}{\partial k_\alpha} k_\alpha + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E^n}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} k_\alpha k_\beta, \quad (1.9)$$

note que estamos fazendo o uso da notação de Einstein, isto é, notação no qual dois índices repetidos representa uma soma (e.g. $\frac{\partial E^n}{\partial k_\alpha} k_\alpha = \sum_\alpha \frac{\partial E^n}{\partial k_\alpha} k_\alpha$). Comparando o termo quadrático da Eq. (1.9) com a Eq. (1.7), é fácil ver

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 E^n}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} k_\alpha k_\beta = \frac{1}{2} k_\alpha \left(\frac{\partial^2 E^n}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \right) k_\beta = \frac{\hbar^2}{2} k_\alpha \left(\frac{1}{m_{\alpha,\beta}^*} \right) k_\beta, \quad (1.10)$$

e finalmente

$$m_{\alpha,\beta}^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E^n}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}}. \quad (1.11)$$

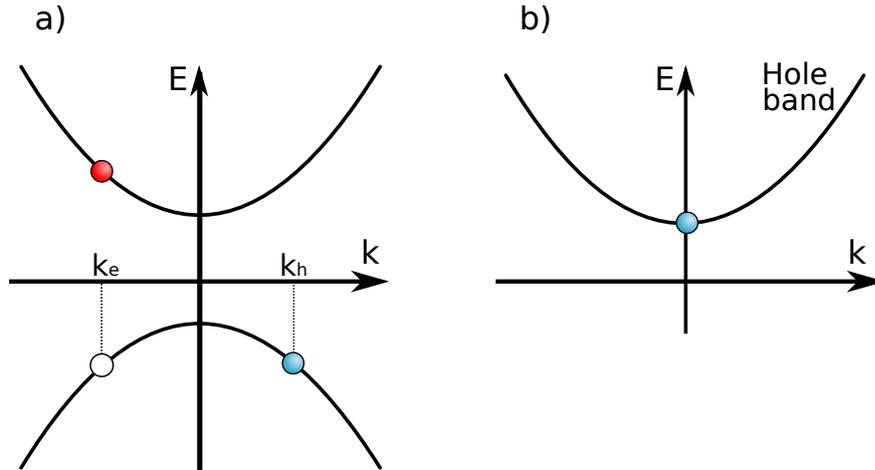


Figura 8: A figura a) ilustra a transição de um elétron (em vermelho) com vetor de onda k_e que recebe energia suficiente para passar da VB para a CB, a banda de valência fica agora com um vazio do elétron que saiu, o buraco (azul) é representado em azul na figura. Já a figura b) representa a banda do buraco (VB) para ele o ponto de menor energia é o top da banda de valência. Figuras adaptadas de [34].

A Eq. (1.11) mostra que a massa efetiva de cada banda e em cada direção não necessariamente será a mesma, como foi dito no início desta seção.

1.2.4 Éxcitons

Na seção 1.2 quando abordamos semicondutores, falamos que os mesmos podem se tornar ótimos condutores mediante alguma excitação. De fato, esses materiais podem ser excitados (um foton que é absorvido ou aumentando sua temperatura são exemplos de excitação) de maneira que um elétron recebe energia suficiente para sair da banda de valência para a banda de condução, esses elétrons passam agora a contribuir para a condutividade do material. O mínimo de energia que um elétron na VB deve receber para que haja a transição para a próxima banda (CB) é a energia do gap entre as bandas. Quando essa transição ocorre, a banda de valência perde um elétron e a banda de condução ganha um elétron (Fig. 8) que irá interagir com todos os outros elétrons que sobraram na banda de valência. Descrever o movimento dos elétrons na banda de valência com um elétron faltando pode ser uma tarefa extremamente difícil.

Uma maneira mais simples de resolver esse problema é considerar o movimento da VB com um elétron faltando como sendo o movimento de uma quasi partícula no qual chamamos de buraco. Vamos Considere a situação mostrada na figura 8 onde um elétron com vetor de onda k_e é excitado de modo que saia da VB para o CB. No estado inicial, quando a banda de valência está totalmente ocupada, o momentum total do sistema é dado pela equação 1.12

$$\sum \mathbf{k}_i = \sum_{\mathbf{k}_i \neq \mathbf{k}_e} \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_e, \quad (1.12)$$

após o elétron sofrer a transição, o vetor de onda total do sistema que perdeu o elétron é dado por

$$\sum_{\mathbf{k}_i \neq \mathbf{k}_e} \mathbf{k}_i = -\mathbf{k}_e. \quad (1.13)$$

Dizemos que o estado da VB com ausência do elétron é chamado de buraco e possui vetor de onda $\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e$. A energia do estado com ausência do elétron é positiva se comparado a energia do estado inicial, ou seja, a energia do buraco é

$$E_h(\mathbf{k}_h) = -E_e(\mathbf{k}_e). \quad (1.14)$$

Próximo do topo da VB, conforme \mathbf{k} cresce (ou decresce) a energia do elétron diminui, porém, da Eq. (1.14), podemos ver que, o ponto de menor energia na banda do buraco é o VBM. As relações acima também nos permitem dizer que $\mathbf{v}_e = \mathbf{v}_h$, pois

$$\begin{aligned} \hbar \mathbf{v}_h &= \nabla_{\mathbf{k}_h} E_h \\ &= -\nabla_{\mathbf{k}_e} (-E_e) \\ &= \hbar \mathbf{v}_e. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Finalmente, podemos mostrar que o buraco tem carga positiva de módulo igual a do elétron, ou seja, $q_h = e$. Se consideramos forças eletromagnéticas agindo sobre o sistema, podemos escrever a equação do movimento como

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}_e}{dt} = -e \left(\mathbf{F} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_e \times \mathbf{B} \right), \quad (1.16)$$

onde \mathbf{F} é campo elétrico, substituindo $\mathbf{k}_e = -\mathbf{k}_h$ e $\mathbf{v}_e = \mathbf{v}_h$, obtemos a equação que descreve o movimento do buraco

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}_h}{dt} = e \left(\mathbf{F} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_h \times \mathbf{B} \right), \quad (1.17)$$

É importante notar que da Eq. (1.11) implica em uma massa efetiva negativa para o buraco. Isso faz com que o estado com mínima energia para o buraco seja no topo da banda de valência. A figura 8b mostra como o buraco se comporta na banda de valência. O éxciton é uma quasi-partícula neutra e devido a atração coulombiana entre o elétron e o buraco sua função de onda é uma função do tipo átomo de hidrogênio. A teoria da massa efetiva desempenham um papel importante na descrição teórica do éxcito. A sua massa efetiva muito pequena contribui para que sua energia de ligação seja muito menor que a de um átomo de hidrogênio. Há também outros tipos de éxciton, mais complexos que os descritos até aqui, como éxcitons carregados (trions) [35, 36, 37], biéxcitons [38] e dark éxcitons que é hoje um importante campo de pesquisa [39, 40]. Porém o estudos desses éxcitons fogem do escopo desse trabalho, que

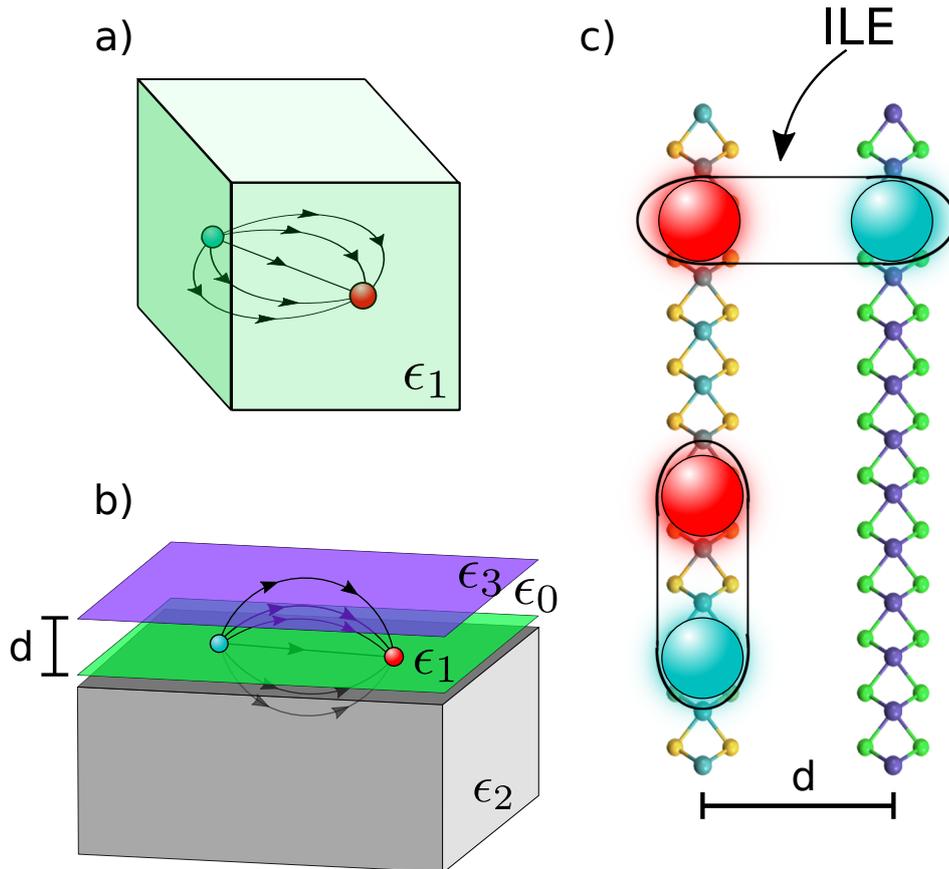


Figura 9: a) Em um bulk as linhas de campo passam por um único material com constante dielétrica ϵ . b) em materiais bidimensionais as linhas de campo passam por regiões com diferentes permissividade elétrica. Quando essa permissividade do meio externo é menor que a do meio no qual o exciton é formado a blindagem dielétrica diminui e como consequência a interação elétron (vermelho) buraco (azul) é maior. c) A figura mostra o exciton intercâmara (ILE) para o caso de uma bicamada de MX_2 .

tem como objetivo o estudo da energia de ligação de (bright) éxcitons em uma heterobcamada e heterotricamada.

Éxcitons também surgem em monocamadas semicondutoras e, mesmo em uma monocama podem surgir vários tipos de excitons, entretanto, o interesse deste trabalho está em excitons que surgem em heteroestruturas de van der Waals (vdWHBs, do inglês *van der Waals Heterobilayers*). Quando essas vdWHBs são formadas por TMDs, um novo paradigma na física desses excitons emerge. Devido a sua blindagem dielétrica reduzida e forte confinamento, Fig. 9a e b uma grande atração Coulombiana gera um extraordinário fenômeno de muitos corpos, dando origem assim a diferentes tipos de excitons, como excitons intercâmara — um estado ligado do par elétron-buraco que estão separados no espaço real, e excitons intracamada, a figura 9c ilustra os dois casos.

2 MODELO TEÓRICO

Quando semicondutores bidimensionais são empilhadas de acordo com a Fig 6, éxcitons podem surgir de maneira indireta no espaço real, como discutido na sessão anterior. Estes estão previstos teoricamente para ocorrer em TMDs com bandas de alinhamento tipo II [41]. Por muito tempo se imaginava que éxcitons dominavam as respostas ópticas em semicondutores, foram observados ILE em BP [42] e pouco tempo depois em TMDs [2, 43] através de experimentos com fotoluminescência (PL). Esse experimento consiste em observar a emissão de luz de um cristal após o mesmo ter absorvido fótons (excitação).

Para calcular a energia de ligação de um ILE nós vamos usar um modelo teórico muito parecido com o método *tight-binding*, no qual consideramos inicialmente a estrutura de banda de uma monocamada e então vamos adicionando as interações com camadas vizinhas. Para N camadas do nosso material, as bandas de condução e de valência são divididas em $2N$ sub-bandas devido a interação entre as camadas. Em seguida, calcularemos o potencial eletrostático resolvendo a equação de Poisson. Esses resultados nos levam a uma matriz de transferência, onde podemos, de fato, calcular o potencial gerado. Com esse potencial podemos montar o Hamiltoniano do éxciton e diagonalizá-lo para obter sua energia de ligação.

Vamos começar nossa tarefa resolvendo a equação Shrödinger para uma monocamada, em seguida para o caso de N camadas e mostrar que o comportamento da banda de energia se assemelha ao de um poço quadrado infinito [39]. Temos

$$H_{1j}|\varphi_{1j}\rangle = E_{1j}|\varphi_{1j}\rangle, \quad (2.1)$$

onde E_{1j} é o auto valor energia e $j = (c, v)$ determina a banda de condução ou valência, respectivamente. Para duas camadas, o Hamiltoniano pode ser escrito como

$$H_{2j} = \begin{bmatrix} H_{1j} & \gamma_j \\ \gamma_j & H_{1j} \end{bmatrix},$$

que tem autovalores $E_{2j} = E_{1j} \pm \gamma_j$ onde γ_j é uma constante de acoplamento entre as camadas — semelhante ao parâmetro de *Hopping* no modelo *tight-binding*. De maneira análoga, podemos escrever o Hamiltoniano para um sistema com N camadas.

$$H_{Nj} = \begin{bmatrix} H_{1j} & \gamma_j & 0 & \cdots & 0 \\ \gamma_j & H_{1j} & \gamma_j & \cdots & 0 \\ 0 & \gamma_j & H_{1j} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & H_{1j} \end{bmatrix},$$

aqui, por simplicidade, estamos considerando apenas interação entre as camadas vizinhas mais próximas. A matriz acima é um caso especial da matriz de Toeplitz, e tem N autovalores correspondentes dado por

$$E_{Nj} = E_{1j} - 2\gamma_j \cos \frac{n\pi}{N+1} \quad (2.2)$$

em que $n = 1, 2, 3, \dots, N$ nos dá os n autovalores esperados. Desse modo, a energia de transição da sub-banda de valência n para a sub-banda de condução n é:

$$\begin{aligned} E_{nn}^N &= E_c - E_v \\ &= E_{g0} - 2(\gamma_c - \gamma_v) \cos \frac{n\pi}{N+1}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

onde $E_{g0} = E_{1c} - E_{1v}$ é o gap de energia de uma monocamada. Agora vamos supor que estamos tratando do limite de várias camadas, ou seja, N muito grande. Neste caso, a expansão em série de Taylor da Eq. (2.3) nos dá

$$E_{nn}^N = E_{g0} - 2(\gamma_c - \gamma_v) + \frac{(\gamma_c - \gamma_v)\pi n^2}{(N+1)^2}, \quad (2.4)$$

que é uma expressão do tipo: $E_{nn}^N = a + bn^2$ onde $a = E_{g0} - 2(\gamma_c - \gamma_v)$ é independente do número de camadas N e $b = (\gamma_c - \gamma_v)\pi / [(N+1)^2]$ são parâmetros que podem ser ajustados aos valores experimentais. Essa dependência da energia com o número quântico n na forma n^2 também é vista no poço quadrado infinito, o que sugere que a energia do nosso sistema com N camadas pode ser tratada como sendo a energia de vários poços infinitos, daí a motivação para modelar nosso sistema como sendo poços infinitos acoplados, cada um representando uma das camadas da vdWH.

2.1 Potencial de interação elétron-buraco

Vamos assumir um conjunto de N camadas empilhadas na direção z , cada qual separada por um material dielétrico ε_n ($n = 1, 2, \dots, N+1$) separados por N interfaces nos pontos $z = d_n$ ($n = 1, 2, \dots, N-1$), como mostrado na Fig. 10. Colocaremos uma carga no centro da c -ésima camada, tomaremos esse ponto como origem de nosso sistema. Desejamos calcular o potencial gerado por esta carga em uma camada t qualquer, ou seja, teremos um

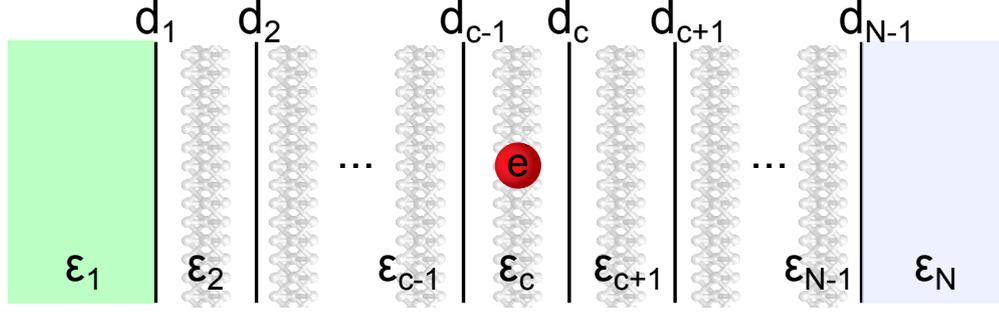


Figura 10: Esboço de uma série de interfaces entre as camadas com constante dielétrica ε_n dada para cada material. Um carga (e) é colocada no centro da c -ésima camada que gera um potencial de Coulomb, este obedece uma equação de Poisson com dependência espacial da constante dielétrica.

exciton diretamente ligado no espaço se $t = c$ e indiretamente ligado (ILE) se $t \neq c$. Para a camada n , a equação de Poisson ($\varepsilon_n \nabla^2 \Phi_{n,c} = \rho$) pode ser escrita como

$$\varepsilon_n^{\parallel} \nabla_{\parallel}^2 \Phi_{n,c} + \varepsilon_n^{\perp} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = q_n, \quad (2.5)$$

onde $q_n = -e\delta_{n,c}\delta(\vec{r})$ nos diz que a carga fonte está localizada no centro da c -ésima camada, como havíamos dito, também estamos supondo que tal carga seja um elétron, por isso o sinal negativo. Além disso, nos beneficiamos do caráter discreto da direção z e reescreveremos a equação em uma parte paralela aos planos das camadas e outra perpendicular a esses planos.

A solução para o potencial eletrostático em qualquer camada é [44]

$$\Phi(\rho, z) = \frac{e}{4\pi\varepsilon_c\varepsilon_0} \int_0^{\infty} \{J_0(k\rho)[A_n(k)e^{kz} + B_n(k)e^{-kz} + e^{-k|z|}\delta_{n,c}]\} dk. \quad (2.6)$$

O potencial e-h é $V_{eh}^{t,c} = e\Phi_{t,c}$ e pode ser escrito de forma mais compacta

$$V_{eh}^{t,c}(\rho) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int_0^{\infty} \frac{J_0(\rho k)}{\varepsilon_{t,c}} dk, \quad (2.7)$$

onde chamamos de função de blindagem dielétrica efetiva para o buraco na t -ésima camada (e elétron na c -ésima camada), a uma distancia z_t da carga é $\varepsilon_{t,c}(k) = \varepsilon_c [A_t(k)e^{kz_t} + B_t(k)e^{-kz_t} + \delta_{t,c}]^{-1}$. Note que essa expressão também funciona para $t = c$, ou seja, é válida para excitons diretos e indiretos. Nosso objetivo agora é calcular $A_t(k)$ e $B_t(k)$. Das condições de contorno nas $N - 1$ interfaces temos: o potencial $V_{eh}^{t,c}(\rho)$ deve ser contínuo em cada interface, bem como sua derivada. Além disso, B_1 e A_N são identicamente nulos para evitar divergências em $z \rightarrow \pm\infty$. Assim, temos um total de $2N$ equações. Nós podemos representar cada par dessas condições

de contorno na forma matricial

$$M_n \begin{pmatrix} A_{n+1} \\ B_{n+1} \end{pmatrix} = \bar{M}_n \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} e^{kd_{c-1}} \\ \varepsilon_c e^{kd_{c-1}} \end{pmatrix} \delta_{n,c-1} + \begin{pmatrix} e^{-kd_c} \\ -\varepsilon_c e^{-kd_c} \end{pmatrix} \delta_{n,c}, \quad (2.8)$$

onde,

$$\bar{M}_n = \begin{bmatrix} e^{kd_n} & e^{-kd_n} \\ \varepsilon_n e^{kd_n} & -\varepsilon_n e^{-kd_n} \end{bmatrix}, \quad M_n = \begin{bmatrix} e^{kd_n} & e^{-kd_n} \\ \varepsilon_{n+1} e^{kd_n} & -\varepsilon_{n+1} e^{-kd_n} \end{bmatrix},$$

e, combinando todas condições de contorno, encontramos

$$\begin{pmatrix} 0 \\ B_N \end{pmatrix} = \mathcal{M} \begin{pmatrix} A_1 \\ 0 \end{pmatrix} - \mathcal{M}' \begin{pmatrix} e^{kd_{c-1}} \\ \varepsilon_c e^{kd_{c-1}} \end{pmatrix} + \mathcal{M}'' \begin{pmatrix} e^{-kd_c} \\ -\varepsilon_c e^{-kd_c} \end{pmatrix}, \quad (2.9)$$

onde $\mathcal{M} = M_{N-1}^{-1} \bar{M}_{N-1} \cdots M_1^{-1} \bar{M}_1$, $\mathcal{M}' = M_{N-1}^{-1} \bar{M}_{N-1} \cdots M_c^{-1} \bar{M}_c M_{c-1}^{-1}$, e $\mathcal{M}'' = M_{N-1}^{-1} \bar{M}_{N-1} \cdots M_{c+1}^{-1} \bar{M}_{c+1} M_c^{-1}$. Isso nos permite resolver para A_1

$$A_1 = \frac{(\mathcal{M}'_{11} + \varepsilon_c \mathcal{M}'_{12}) e^{kd_{c-1}} - (\mathcal{M}''_{11} - \varepsilon_c \mathcal{M}''_{12}) e^{-kd_c}}{\mathcal{M}_{11}}. \quad (2.10)$$

2.2 Hamiltoniano do exciton

Com o intuito de calcular a energia de ligação do exciton, iremos escrever seu Hamiltoniano (H_{exc}). Novamente, estamos na situação em que temos N interfaces e com a direção z discretizado.

$$H\Psi_{i,j}(\boldsymbol{\rho}_e, \boldsymbol{\rho}_h, z_e, z_h) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 \Psi_{i,j} - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 \Psi_{i,j} + V(\boldsymbol{\rho}_e - \boldsymbol{\rho}_h) \Psi_{i,j}, \quad (2.11)$$

onde estamos usando e e h para nos referir os operadores que atuam nas coordenadas do elétron e buraco (*hole*, em inglês), respectivamente. Além disso, por questão de conveniência, estamos omitindo o argumento de $\Psi(\boldsymbol{\rho}_e, \boldsymbol{\rho}_h, z_e, z_h)$ no lado direito da Eq. (2.11), continuaremos com essa notação no desenvolvimento que se segue. Podemos reescrever nosso Hamiltoniano como uma parte no plano da camada e outra perpendicular a este plano, parecido com o que fizemos na seção anterior

$$H\Psi_{i,j}(\boldsymbol{\rho}_e, \boldsymbol{\rho}_h, z_e, z_h) = - \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\parallel,e}^2 + \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_{\parallel,h}^2 + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} + \frac{\hbar^2}{2m_h} \frac{\partial^2}{\partial z_h^2} - V(\boldsymbol{\rho}_e - \boldsymbol{\rho}_h) \right] \Psi_{i,j}. \quad (2.12)$$

que pode ser escrita como

$$H\Psi_{ij} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\parallel,e}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_{\parallel,h}^2 + V(\boldsymbol{\rho}_e - \boldsymbol{\rho}_h) \right] \Psi_{i,j} + t_e(\Psi_{i+1,j} + \Psi_{i-1,j}) + t_h(\Psi_{i,j+1} + \Psi_{i,j-1}). \quad (2.13)$$

Na Eq (2.13) t_e e t_h são os parâmetros de *hopping*, seus valores podem ser encontrados na literatura [45]. Podemos transformar agora para as coordenadas relativa ao centro de massa, nos dando

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\parallel,e}^2 \Psi_{i,j}(\boldsymbol{\rho}_e, \boldsymbol{\rho}_h) - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_{\parallel,h}^2 \Psi_{i,j}(\boldsymbol{\rho}_e, \boldsymbol{\rho}_h) = -\frac{\hbar^2}{2\mu^{ij}} \nabla_{\parallel}^2 \Psi_{i,j}(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}) - \frac{\hbar^2}{2M^{ij}} \nabla_{\parallel,R}^2 \Psi_{i,j}(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}), \quad (2.14)$$

Agora, podemos unir a Eq. (2.13) e Eq. (2.14) e escrever nosso Hamiltoniano na forma

$$H\Psi_{i,j}(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}) = H_{ij}\Psi_{ij} + t_e(\Psi_{i+1,j} + \Psi_{i-1,j}) + t_h(\Psi_{i,j+1} + \Psi_{i,j-1}), \quad (2.15)$$

onde $H_{ij} = -(\hbar^2/2\mu^{ij})\nabla_{\parallel}^2 + V_{ij}$, este será resolvido para seus autovalores (E_{ij}) que, por sua vez, o substituirão no Hamiltoniano do éxciton. Como o potencial não depende de \mathbf{R} o momentum do centro de massa corresponde a energia cinética e vamos assumir como sendo zero. Para o caso de uma HB, nosso Hamiltoniano é escrito na forma

$$H\Psi_{i,j} = H_{i,j}\Psi_{i,j} + t_e(\Psi_{i+1,j} + \Psi_{i-1,j}) + t_h(\Psi_{i,j+1} + \Psi_{i,j-1}) - P^\perp F(\delta_{i,j-1} - \delta_{i-1,j})\Psi_{i,j}, \quad (2.16)$$

onde P^\perp é o momento de dipolo na direção perpendicular ao plano das camadas e F é o módulo do campo elétrico que aponta na direção perpendicular aos planos. Finalmente, podemos escrever nosso Hamiltoniano do éxciton na forma matricial

$$H_{exc} = \begin{bmatrix} E_{11} + V_h & -t_h & -t_e & 0 \\ -t_h & E_{12} - P^\perp F & 0 & -t_e \\ -t_e & 0 & E_{21} + V_h + V_e + P^\perp F & -t_h \\ 0 & -t_e & -t_h & E_{22} + V_e \end{bmatrix}, \quad (2.17)$$

onde os termos $V_{e(h)}$ representa o band offset para o elétron(buraco). Nosso objetivo agora é diagonalizar esse Hamiltoniano para obter a energia de ligação do éxciton. O mesmo vale para Hamiltoniano do éxciton nas tricamadas de $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ e $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$, Podemos fazer um procedimento análogo para encontrar seu Hamiltoniano. No caso da heteroestrutura

composta por $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$, temos

$$\mathcal{H}_{exc} = \begin{bmatrix} \mathcal{H}_1 & \mathcal{H}_e & \mathbf{0} \\ \mathcal{H}_e & \mathcal{H}_2 & \mathcal{H}_e \\ \mathbf{0} & \mathcal{H}_e & \mathcal{H}_3 \end{bmatrix}, \quad (2.18)$$

onde $\mathbf{0}$ representa uma matrix nula de ordem 3×3 e,

$$\mathcal{H}_e = \begin{bmatrix} t_e & 0 & 0 \\ 0 & t_e & 0 \\ 0 & 0 & t_e \end{bmatrix}, \quad \mathcal{H}_1 = \begin{bmatrix} E_{11} + V_h & t_h & 0 \\ t_h & E_{12} - P^\perp F & t_h \\ 0 & t_h & E_{13} + V_h - 2P^\perp F \end{bmatrix}, \quad (2.19)$$

$$\mathcal{H}_2 = \begin{bmatrix} E_{21} + V_e + V_h + P^\perp F & t_h & 0 \\ t_h & E_{22} + V_e & t_h \\ 0 & t_h & E_{23} + V_e + V_h - P^\perp F \end{bmatrix}, \quad (2.20)$$

e

$$\mathcal{H}_3 = \begin{bmatrix} E_{31} + V_h + 2P^\perp F & t_h & 0 \\ t_h & E_{32} - P^\perp F & t_h \\ 0 & t_h & E_{33} + V_h \end{bmatrix}. \quad (2.21)$$

Analogamente, para o caso $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ encontraremos o Hamiltoniano na forma:

$$\mathcal{H}'_{exc} = \begin{bmatrix} \mathcal{H}'_1 & \mathcal{H}_e & \mathbf{0} \\ \mathcal{H}_e & \mathcal{H}'_2 & \mathcal{H}_e \\ \mathbf{0} & \mathcal{H}_e & \mathcal{H}'_3 \end{bmatrix}, \quad (2.22)$$

onde $\mathbf{0}$ e \mathcal{H}_e são os mesmos definidos para a heteroestrutura anterior e

$$\mathcal{H}'_1 = \begin{bmatrix} E'_{11} + V_e & t_h & 0 \\ t_h & E'_{12} + V_e + V_h - P^\perp F & t_h \\ 0 & t_h & E'_{13} + V_e - 2P^\perp F \end{bmatrix}, \quad (2.23)$$

$$\mathcal{H}'_2 = \begin{bmatrix} E'_{21} + P^\perp F & t_h & 0 \\ t_h & E'_{22} + V_h & t_h \\ 0 & t_h & E'_{23} - P^\perp F \end{bmatrix}, \quad (2.24)$$

$$\mathcal{H}'_3 = \begin{bmatrix} E'_{31} + V_e + 2P^\perp F & t_h & 0 \\ t_h & E'_{32} + V_e + V_h + P^\perp F & t_h \\ 0 & t_h & E'_{33} + V_e \end{bmatrix}. \quad (2.25)$$

Aqui, estamos usando a plica para distinguir os termos no Hamiltoniano para as duas configurações de heterotricamadas.

3 RESULTADOS

Inicialmente, calculamos a energia de ligação do éxciton em uma heteroestrutura composta uma camada de dissulfeto de molibdênio e uma camada de disseleneto de tungstênio ($\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$). Obtivemos também a sobreposições das funções de onda (do elétron e buraco) e plotamos como um mapa de cor que pode ser visto na Fig. 11a. Onde cores mais escuras representam maior sobreposição das funções de onda do elétron e do buraco. Os valores variam de ≈ 0 (branco) à ≈ 1 (azul escuro).

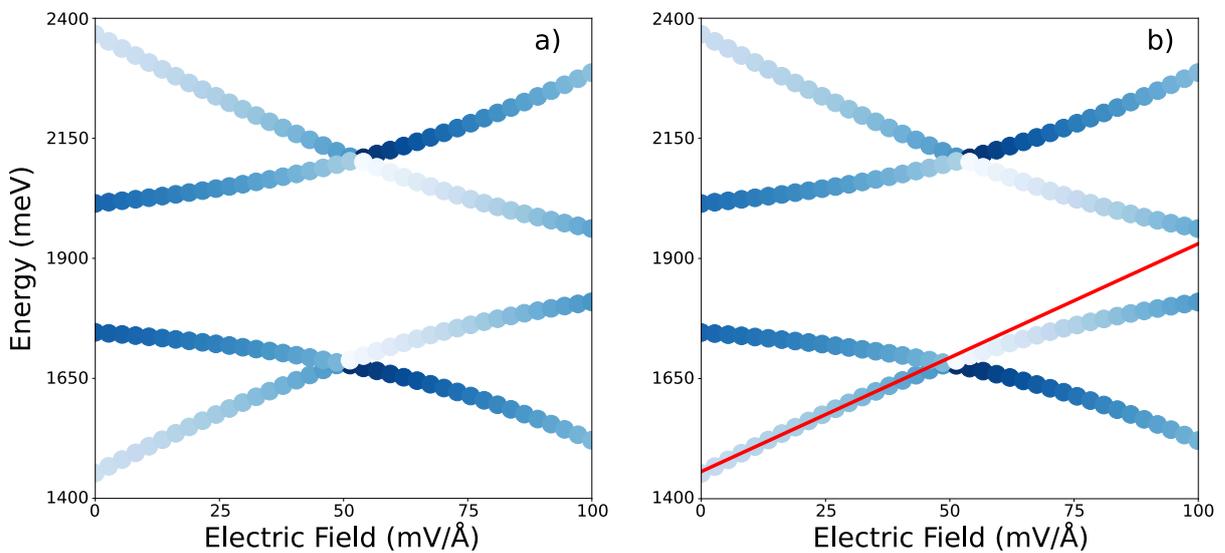


Figura 11: a) Gráfico da Energia de ligação do éxciton como uma função do campo elétrico para uma heteroestrutura formada por $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$. b) Uma regressão linear foi feita afim de encontrar o momentum de dipolo intrínseco do elétron. Podemos notar também o efeito Stark linear do éxciton intercâmara em uma heteroestrutura formada por $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$. A regressão linear foi feito para valores em que o campo é menor que $45\text{mV}/\text{Å}$.

Da figura 11a podemos ver que o aumento do campo equaliza a distribuição de elétrons e buracos nas camadas e aumenta o *overlap* (sobreposição das funções de onda) no caso do ILE. Esses éxcitons são os estados de menor e maior energia inicialmente, sendo o primeiro um estado em que o elétron está na camada do MoS_2 e o buraco WSe_2 . Já o estado de maior energia também é um exciton intercâmara, e sabemos que neste caso o elétron está na camada de WSe_2 e o buraco na camada do MoS_2 . Além disso, notamos o efeito Stark linear quanticamente confinado para o exciton intercâmara, fizemos uma regressão linear no regime em que o campo elétrico é menor que $45\text{mV}/\text{Å}$, o resultado é exibido na figura 11b. O coeficiente angular dessa curva nos dá o momentum de dipolo intrínseco do exciton, a saber, para o caso na figura o coeficiente foi de $\approx 4,75e\text{Å}$, relativamente próximo do valor teórico esperado, este que é dado por $P = ed = 6,3e\text{Å}$. É claro que, desde que este valor de $6,3e\text{Å}$ é obtido de uma teoria

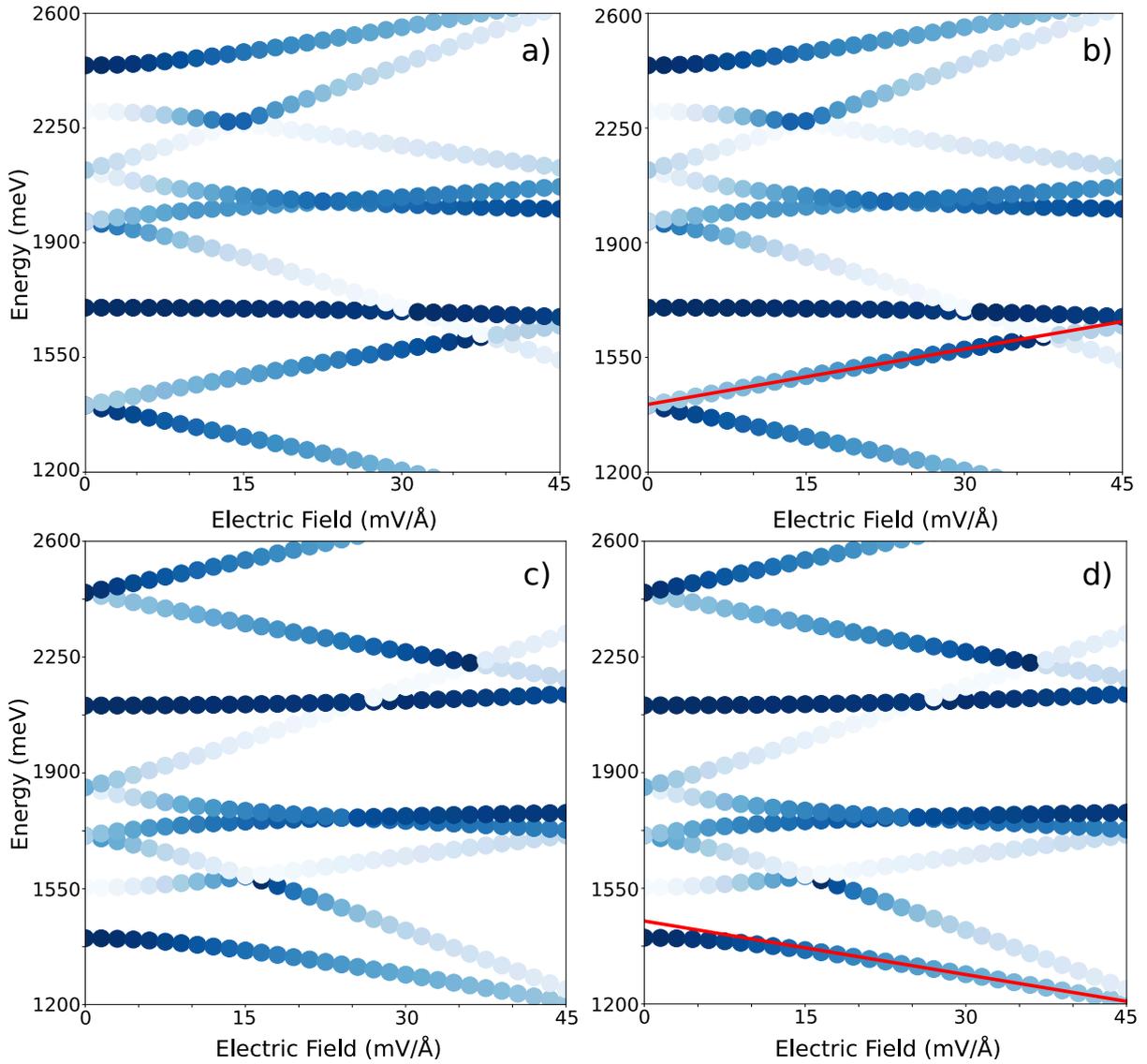


Figura 12: Os gráficos a e b representam os resultados para a heteroestrutura formada por MoS₂/WSe₂/MoS₂ enquanto os gráficos c e d mostram os resultados obtidos para uma heteroestrutura formada por WSe₂/MoS₂/WSe₂. a) Energia de ligação do éxciton como função do campo elétrico perpendicular ao plano das camadas para os nove estados possíveis. O estado de menor energia é degenerado e formado pelo éxciton intercâmara onde o elétron ocupa o MoS₂ e o buraco ocupa o WSe₂ e é degenerado. b) A linha vermelha mostra a regressão linear que foi feita afim de comparar o momentum de dipolo intrínseco do ILE, obtivemos um valor de $\approx 5,6e\text{\AA}$, relativamente próximo do valor esperado de $6,3e\text{\AA}$. c) Energia de ligação do éxciton como uma função do campo elétrico para a heteroestrutura WSe₂/MoS₂/WSe₂. d) Novamente, a linha em vermelho mostra uma regressão linear para valores de campo acima de $12mV/\text{\AA}$. Foi obtido um valor de $\approx 5.4e\text{\AA}$.

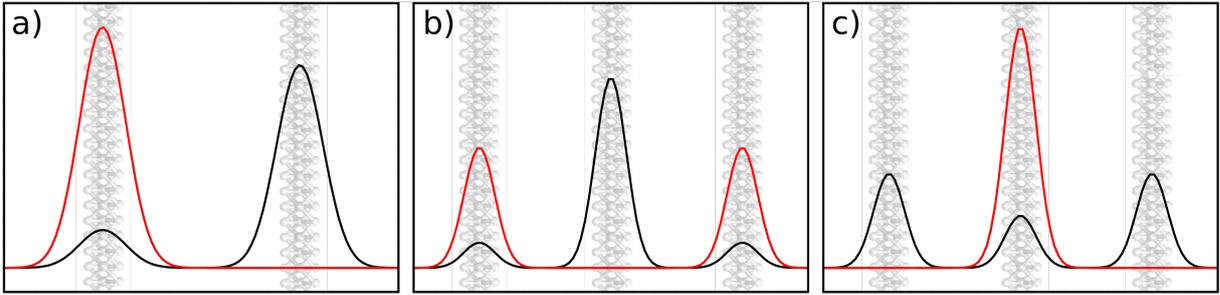


Figura 13: Em vermelho a função de onda do elétron e em preto a função de onda do buraco para a) bicamada de $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ —da esquerda para direita. b) Heteroestrutura formada por $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$. c) Heteroestrutura formada por $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$.

clássica, onde o elétron e o buraco seriam partículas pontuais, esse valor está dentro de uma margem de erro aceitável.

Em seguida, calculamos a energia de ligação do exciton para o caso de uma heteroestrutura formada por $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$, bem como as sobreposições das funções de onda e novamente plotamos um mapa de cor que é mostrado na Fig. 12a. Podemos ver que o estado para o exciton intercâmara que tem menor energia é um estado degenerado e composto por e(h) na camada $\text{MoS}_2(\text{WSe}_2)$. Também podemos notar o efeito Stark no ILE de menor energia (12 b), onde novamente fizemos uma regressão linear para estimar o o momento de dipolo intrínseco do éxciton obtemos um coeficiente de $\approx 5,6e\text{\AA}$ que é relativamente próximo do valor teórico esperado de que também é $P = 6,3e\text{\AA}$ é importante notar que esse será o valor do momentum de dipolo do ILE de menor energia para todos os casos.

Fizemos um procedimento análogo para o caso da heteroestrutura formada por $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ o gráfico está representado na figura 12c e d. Da regressão linear conseguimos um valor para o momentum de dipolo intrínseco de $\approx 5.4e\text{\AA}$ novamente um valor próximo do valor teórico esperado.

Com o objetivo de saber qual heteroestrutura terá —no estado fundamental— maior sobreposição das funções de onda na ausência do campo elétrico, ou seja, queremos inferir sobre qual heteroestrutura tem maior probabilidade de ocorrência do ILE no estado fundamental, fizemos o gráfico das funções de onda do elétron e do buraco em função da camada como mostra a figura 13.

Quando $\mathbf{F} = 0$ a sobreposição do estado fundamental para a bicamada formada por $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ e tricamadas de $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ e $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ foram de 15%, 20% e 22%, respectivamente. Notando que para heteroestrutura composta por $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ há duas sobreposições, cada qual com o valor de 20%. Este resultado indica que o ILE é mais provável de ocorrer em uma tricamada se comparado à bicamada, confirmando o resultado já descrito em [46].

4 CONCLUSÃO

O capítulo inicial deste trabalho nos serviu como base para a compreensão dos modelos teóricos que vieram posteriormente, nos fornecendo os conceitos que permitiram entender o desenvolvimento do trabalho como um todo. Nele vimos heteroestrutura semicondutoras bem como alguma de suas aplicações, o modelo de massa efetiva, sendo este de extrema importância para obtenção de nossos resultados, e éxcitons intercamada — quasi-partícula que desempenha um papel central neste texto. No capítulo seguinte abordamos o modelo teórico que nos permitiu modelar nosso problema e extrair os resultados que vieram a seguir. A partir de uma construção muito parecida com o modelo tight binding chegamos a expressão 2.4 que mostrava o comportamento da energia como uma função quadrática do número quântico n , esta que nos serviu de motivação para modelar nossas heteroestruturas de van der Waals como poços infinitos acoplados. Na seção seguinte, vimos que o potencial de interação do elétron-buraco não seria mais o potencial de Coulomb e para a obtenção deste teríamos que resolver a equação de Poisson que dependia espacialmente da constante dielétrica ϵ_n entre as interfaces. Encerrando o capítulo escrevemos o Hamiltoniano do éxciton para a bicamada e as duas configurações de tricamadas que apresentamos no texto.

No capítulo anterior exibimos nossos resultados sobre o comportamento da energia de ligação de éxcitons intercamadas em vdWHs na presença de um campo elétrico \mathbf{F} perpendicular ao plano das camadas. Observamos, das figuras 11 e 12 o efeito Stark confinado e fizemos uma regressão linear para os valores que o campo é menor que $45mV$ afim de obter a inclinação de reta que melhor se ajusta a variação da energia com o campo externo, tal valor corresponde ao momentum de dipolo intrínseco do ILE e obtivemos um resultado de aproximadamente $4.75e\text{\AA}$, um pouco distante do valor esperado em primeira aproximação ($6.3e\text{\AA}$). É importante analisar que é impossível encontrar um valor como este pois, o mesmo é obtido de uma abordagem clássica que consideram elétrons e buracos como cargas pontuais e, portanto, completamente localizada em uma das camadas, algo que não é verdade em nosso modelo. Já para os arranjos feitos por três camadas nós obtemos valores mais próximos do esperado sendo aproximadamente $5,6e\text{\AA}$ e $5.4e\text{\AA}$ para as vdWHs formadas respectivamente por $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ e $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$. Neste mesmos gráficos é ainda possível analisar a sobreposição das funções de onda como uma função do campo elétrico e podemos perceber que a aplicação do campo equaliza a distribuição de e e h nas camadas e, dependendo do momentum de dipolo essa sobreposição pode aumentar ou diminuir com o aumento do campo.

Por fim, analisamos a sobreposição das funções de onda do e e h em função das camadas para cada uma das três configurações já descritas. Os resultados da figura 13 nos

permite concluir que, das configurações que analisamos, temos maior probabilidade de encontrar ILE em tricamadas, estas que tem sobreposições de funções de onda próximo a 20% enquanto a bicamada tem sobreposição de aproximadamente 15%.

REFERÊNCIAS

- [1] Simone Latini, Kirsten T Winther, Thomas Olsen, and Kristian S Thygesen. Interlayer excitons and band alignment in mos₂/hbn/wse₂ van der waals heterostructures. *Nano letters*, 17(2):938–945, 2017.
- [2] Pasqual Rivera, John R Schaibley, Aaron M Jones, Jason S Ross, Sanfeng Wu, Grant Aivazian, Philip Klement, Kyle Seyler, Genevieve Clark, Nirmal J Ghimire, et al. Observation of long-lived interlayer excitons in monolayer mose₂-wse₂ heterostructures. *Nature communications*, 6:6242, 2015.
- [3] Rudolf Peierls. Quelques proprietes typiques des corps solides. *Ann. I. H. Poincare*, 5:177, 1935.
- [4] Lev Davidovich Landau. Zur theorie der phasenumwandlungen ii. *Phys. Z. Sowjetunion*, 11:26, 1937.
- [5] Philip Richard Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9):622, 1947.
- [6] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, DA Jiang, Y_ Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [7] John W May. Platinum surface leed rings. *Surface Science*, 17:267–270, 1969.
- [8] Harold W Kroto, James R Heath, Sean C O’Brien, Robert F Curl, and Richard E Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042):162, 1985.
- [9] Wolfgang Krätschmer, Lowell D Lamb, K Fostiropoulos, and Donald R Huffman. Solid c₆₀: a new form of carbon. *Nature*, 347(6291):354, 1990.
- [10] Jian-Hao Chen, Chaun Jang, Shudong Xiao, Masa Ishigami, and Michael S Fuhrer. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on sio₂. *Nature nanotechnology*, 3(4):206, 2008.
- [11] Alexander A Balandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8(3):902–907, 2008.
- [12] Rahul Raveendran Nair, Peter Blake, Alexander N Grigorenko, Konstantin S Novoselov, Tim J Booth, Tobias Stauber, Nuno MR Peres, and Andre K Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881):1308–1308, 2008.
- [13] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W Kysar, and James Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887):385–388, 2008.
- [14] Qiong Wu, Yuxi Xu, Zhiyi Yao, Anran Liu, and Gaoquan Shi. Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films. *ACS nano*, 4(4):1963–1970, 2010.

- [15] Meryl D Stoller, Sungjin Park, Yanwu Zhu, Jinho An, and Rodney S Ruoff. Graphene-based ultracapacitors. *Nano letters*, 8(10):3498–3502, 2008.
- [16] EunJoo Yoo, Jedeok Kim, Eiji Hosono, Hao-shen Zhou, Tetsuichi Kudo, and Itaru Honma. Large reversible li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries. *Nano letters*, 8(8):2277–2282, 2008.
- [17] KS Novoselov, D Jiang, F Schedin, TJ Booth, VV Khotkevich, SV Morozov, and AK Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30):10451–10453, 2005.
- [18] Andrea Splendiani, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu Li, Jonghwan Kim, Chi-Yung Chim, Giulia Galli, and Feng Wang. Emerging photoluminescence in monolayer mos₂. *Nano letters*, 10(4):1271–1275, 2010.
- [19] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F Heinz. Atomically thin mos₂: a new direct-gap semiconductor. *Physical review letters*, 105(13):136805, 2010.
- [20] Xingke Cai, Yuting Luo, Bilu Liu, and Hui-Ming Cheng. Preparation of 2d material dispersions and their applications. *Chemical Society Reviews*, 47(16):6224–6266, 2018.
- [21] William S Hummers Jr and Richard E Offeman. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, 80(6):1339–1339, 1958.
- [22] Goki Eda, Hisato Yamaguchi, Damien Voiry, Takeshi Fujita, Mingwei Chen, and Manish Chhowalla. Photoluminescence from chemically exfoliated mos₂. *Nano letters*, 11(12):5111–5116, 2011.
- [23] Patrick L Cullen, Kathleen M Cox, Mohammed K Bin Subhan, Loren Picco, Oliver D Payton, David J Buckley, Thomas S Miller, Stephen A Hodge, Neal T Skipper, Vasiliki Tileli, et al. Ionic solutions of two-dimensional materials. *Nature chemistry*, 9(3):244, 2017.
- [24] MA Py and RR Haering. Structural destabilization induced by lithium intercalation in mos₂ and related compounds. *Canadian Journal of Physics*, 61(1):76–84, 1983.
- [25] Fujio Okino and Neil Bartlett. Hexafluoroarsenates of graphite from its interaction with asf₅, asf₆, and o₂ asf₆ and the structure of c₁₄ asf₆. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (14):2081–2090, 1993.
- [26] Chih-Jen Shih, Aravind Vijayaraghavan, Rajasekar Krishnan, Richa Sharma, Jae-Hee Han, Moon-Ho Ham, Zhong Jin, Shangchao Lin, Geraldine LC Paulus, Nigel Forest Reuel, et al. Bi-and trilayer graphene solutions. *Nature Nanotechnology*, 6(7):439, 2011.
- [27] Zhiyuan Zeng, Zongyou Yin, Xiao Huang, Hai Li, Qiyuan He, Gang Lu, Freddy Boey, and Hua Zhang. Single-layer semiconducting nanosheets: High-yield preparation and device fabrication. *Angewandte Chemie*, 123(47):11289–11293, 2011.
- [28] Guijian Guan, Shuangyuan Zhang, Shuhua Liu, Yongqing Cai, Michelle Low, Choon Peng Teng, In Yee Phang, Yuan Cheng, Koh Leng Duei, Bharathi Madurai Srinivasan, et al. Protein induces layer-by-layer exfoliation of transition metal dichalcogenides. *Journal of the American Chemical Society*, 137(19):6152–6155, 2015.

- [29] Stephen A Hodge, David J Buckley, Hin Chun Yau, Neal T Skipper, Christopher A Howard, and Milo SP Shaffer. Chemical routes to discharging graphenides. *Nanoscale*, 9(9):3150–3158, 2017.
- [30] Sheneve Z Butler, Shawna M Hollen, Linyou Cao, Yi Cui, Jay A Gupta, Humberto R Gutiérrez, Tony F Heinz, Seung Sae Hong, Jiaying Huang, Ariel F Ismach, et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS nano*, 7(4):2898–2926, 2013.
- [31] KS Novoselov, A Mishchenko, A Carvalho, and AH Castro Neto. 2d materials and van der waals heterostructures. *Science*, 353(6298):aac9439, 2016.
- [32] Andre K Geim and Irina V Grigorieva. Van der waals heterostructures. *Nature*, 499(7459):419, 2013.
- [33] Wonbong Choi, Nitin Choudhary, Gang Hee Han, Juhong Park, Deji Akinwande, and Young Hee Lee. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*, 20(3):116–130, 2017.
- [34] Jasprit Singh. *Physics of Semiconductors and their Heterostructures*. McGraw-Hill College, 1993.
- [35] Timothy C Berkelbach, Mark S Hybertsen, and David R Reichman. Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides. *Physical Review B*, 88(4):045318, 2013.
- [36] Jason S Ross, Sanfeng Wu, Hongyi Yu, Nirmal J Ghimire, Aaron M Jones, Grant Aivazian, Jiaqiang Yan, David G Mandrus, Di Xiao, Wang Yao, et al. Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor. *Nature communications*, 4:1474, 2013.
- [37] Kin Fai Mak, Keliang He, Changgu Lee, Gwan Hyoung Lee, James Hone, Tony F Heinz, and Jie Shan. Tightly bound trions in monolayer mos 2. *Nature materials*, 12(3):207, 2013.
- [38] Yumeng You, Xiao-Xiao Zhang, Timothy C Berkelbach, Mark S Hybertsen, David R Reichman, and Tony F Heinz. Observation of biexcitons in monolayer wse 2. *Nature Physics*, 11(6):477, 2015.
- [39] You Zhou, Giovanni Scuri, Dominik S Wild, Alexander A High, Alan Dibos, Luis A Jauregui, Chi Shu, Kristiaan De Greve, Kateryna Pistunova, Andrew Y Joe, et al. Probing dark excitons in atomically thin semiconductors via near-field coupling to surface plasmon polaritons. *Nature nanotechnology*, 12(9):856, 2017.
- [40] Thomas Mueller and Ermin Malic. Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. *npj 2D Materials and Applications*, 2(1):29, 2018.
- [41] V Ongun Özçelik, Javad G Azadani, Ce Yang, Steven J Koester, and Tony Low. Band alignment of two-dimensional semiconductors for designing heterostructures with momentum space matching. *Physical Review B*, 94(3):035125, 2016.

- [42] Shuang Zhang, Jiong Yang, Renjing Xu, Fan Wang, Weifeng Li, Muhammad Ghufuran, Yong-Wei Zhang, Zongfu Yu, Gang Zhang, Qinghua Qin, et al. Extraordinary photoluminescence and strong temperature/angle-dependent raman responses in few-layer phosphorene. *ACS nano*, 8(9):9590–9596, 2014.
- [43] Philipp Nagler, Gerd Plechinger, Mariana V Ballottin, Anatolie Mitioğlu, Sebastian Meier, Nicola Paradiso, Christoph Strunk, Alexey Chernikov, Peter CM Christianen, Christian Schüller, et al. Interlayer exciton dynamics in a dichalcogenide monolayer heterostructure. *2D Materials*, 4(2):025112, 2017.
- [44] LSR Cavalcante, A Chaves, B Van Duppen, FM Peeters, and DR Reichman. Electrostatics of electron-hole interactions in van der waals heterostructures. *Physical Review B*, 97(12):125427, 2018.
- [45] Shiang Fang, Stephen Carr, Miguel A Cazalilla, and Efthimios Kaxiras. Electronic structure theory of strained two-dimensional materials with hexagonal symmetry. *Physical Review B*, 98(7):075106, 2018.
- [46] Chanyeol Choi, Jiahui Huang, Hung-Chieh Cheng, Hyunseok Kim, Abhinav Kumar Vinod, Sang-Hoon Bae, V Ongun Özçelik, Roberto Grassi, Jongjae Chae, Shu-Wei Huang, et al. Enhanced interlayer neutral excitons and trions in trilayer van der waals heterostructures. *npj 2D Materials and Applications*, 2(1):30, 2018.