



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

DANIEL QUEIROZ BARBOSA

**ÉXCITONS INTRA- E INTER-CAMADA EM HETEROESTRUTURAS DE VAN DER
WAALS CONTROLADOS POR CAMPO ELÉTRICO PERPENDICULAR**

FORTALEZA

2021

DANIEL QUEIROZ BARBOSA

ÉXCITONS INTRA- E INTER-CAMADA EM HETEROESTRUTURAS DE VAN DER
WAALS CONTROLADOS POR CAMPO ELÉTRICO PERPENDICULAR

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

Orientador: Prof. Dr. Andrey Chaves.

FORTALEZA
2021

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

-
- B196É Daniel Queiroz Barbosa.
Éxcitons intra- e inter-camada em heteroestruturas de van der Waals controlados por campo elétrico perpendicular / Daniel Queiroz Barbosa. – Fortaleza, 2021.
65.:il.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Fortaleza, 2021.
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.
Orientação: Prof. Dr. Andrey Chaves.
1. Éxcitons inter-camada. 2. Éxcitons. 3. Heteroestruturas de van der Waals. 4. Efeito Stark. I. Título.

CDD 530

DANIEL QUEIROZ BARBOSA

ÉXCITONS INTRA- E INTER-CAMADA EM HETEROESTRUTURAS DE VAN DER
WAALS CONTROLADOS POR CAMPO ELÉTRICO PERPENDICULAR

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

Aprovada em 22/04/2021.

BANCA EXAMINADORA

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

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

Prof. Dr. Teldo Anderson da Silva Pereira
Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT)

“The ponderous instrument of synthesis, so effective in Newton’s hands, has never since been grasped by one who could use it for such purposes; and we gaze at it with admiring curiosity, as on some gigantic implement of war, which stands idle among the memorials of ancient days, and makes us wonder what manner of man he was who could wield as a weapon what we can hardly lift as a burden.”

William Whewell

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Andrey Chaves, por todo apoio e debate concedido ao longo dos últimos anos, fundamental para a síntese desse trabalho. Aos professores Diego Rabelo e Teldo Anderson, por suas contribuições a este trabalho. A todos os professores que participaram da minha formação.

Agradeço aos meus pais e amigos, por todo apoio emocional que me foi concedido, especialmente a Maria Lúcia, pelos momentos divertidos que são necessários durante grandes jornadas como esta.

Finalmente, agradeço à CNPq por todo suporte financeiro ao longo dos últimos dois anos. A UFC, por toda estrutura fornecida desde a época da graduação. A capes, por todo apoio a pós graduação no país.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Um sólido de van der Waals se caracteriza pelo empilhamento de várias camadas atômicas de materiais bidimensionais que interagem entre si através da força de van der Waals. Já é possível isolar essas camadas e empilhá-las junto a camadas de materiais diferentes para formar o que chamamos de heteroestrutura de van der Waals. Éxcitons, quasipartículas formadas pelo estado ligado do par elétron-buraco ($e - h$), surgem em semicondutores quando um elétron na banda de valência é excitado para a banda de condução. Em heteroestruturas de van der Waals, éxcitons intercamada podem se formar quando o estado ligado do par $e - h$ está em camadas diferentes no espaço real. Acessar e controlar os éxcitons intercamada e sua relação com os éxcitons intracamada convencionais é fundamental para o desenvolvimento de novas tecnologias que requerem longo tempo de vida e alta energia de éxcitons, como fotodetectores e células solares. Neste trabalho consideramos heterobicamadas e heterotricamadas, formadas por dicalcogenetos de metais de transição, em diferentes configurações. Investigamos o comportamento da energia de ligação e da distribuição espacial de éxcitons como uma função de um campo elétrico externo, na direção perpendicular ao plano das camadas. Primeiramente, encontramos uma expressão analítica para as funções dielétricas em bicamadas e tricamadas, encapsuladas ou não por outros materiais. Devido à 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, representando as interfaces entre as diferentes camadas. Em seguida, investigamos heterobicamadas e heterotricamadas formadas por MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 e WSe_2 , em diferentes configurações, dentre elas, sistemas simétricos com relação ao plano da camada central, e sistemas assimétricos, onde o substrato e a camada acima da heteroestrutura são compostas de materiais diferentes. Utilizamos um modelo híbrido entre a aproximação 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. Analisamos também o comportamento das funções de onda, estando principalmente interessados na sobreposição dessas funções.

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

ABSTRACT

A van der Waals solid is characterized by the vertical stacking of atomic layers that interact with each other through van der Waals forces. It is already possible to isolate layers and to stack them with other layered materials in order to form a so-called van der Waals heterostructure. Excitons are quasiparticles formed by a bound electron-hole ($e - h$) pair that appear in semiconductors when an electron in the valence band is excited to the conduction band. Interlayer excitons can be created in van der Waals heterostructures when the $e - h$ pair is located in different layers in real space. Accessing and controlling interlayer excitons and their interplay with conventional intralayer excitons is crucial to develop novel technologies which require long lifetimes and high energy excitons such as photodetectors and solar cells. In this work, we consider transition metal dichalcogenides heterobilayers and heterotrayers in different configurations. We investigate the behavior of the exciton binding energy as well as the exciton probability distribution as a function of an external electric field applied perpendicularly to the plane of the stacked layers. First, we find an analytical expression for the dielectric functions in bilayers and trayers systems, encapsulated or not by other materials. Due to the dielectric screening, the interaction potential between the electron-hole pair is no longer the Coulomb potential. In order to find this potential, we solve the Poisson equation in a medium with N interfaces, which represent the interfaces between different layers. Then, we investigate MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂ heterobilayers and heterotrayers in different symmetric and asymmetric (where the substrate and the layer above the heterostructure are composed of different materials) configurations with respect to the central layer plane. We use a hybrid model involving the effective mass approach and the tight-binding model to construct the exciton Hamiltonian for each system. Finally, we study the behavior of the exciton wave functions, focusing mainly on their degree of electron-hole 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) Fulerenos. d) Nanotubo de carbono. https://graphene.nus.edu.sg/research/graphene/	14
Figura 2 – Ilustração da estrutura cristalina do MX_2 visto de lado (a) e de cima (b).	15
Figura 3 – Estrutura de bandas para o <i>bulk</i> (esquerda), quadricamada e bicamada (centro) e monocamada (direita) do MoS_2 [21]. O <i>gap</i> é indicado por uma seta, na figura. Podemos ver que o MoS_2 sofre uma transição de <i>gap</i> indireto para <i>gap</i> direto no ponto <i>K</i> da zona de Brillouin.	15
Figura 4 – Potencial periódico de uma rede de átomos unidimensional com parâmetro de rede <i>a</i>	17
Figura 5 – Representação qualitativa de uma estrutura de bandas de uma rede unidimensional de átomos, variando a energia de interação entre orbitais vizinhos. Fortes interações levam a uma banda mais dispersa (curva verde).	18
Figura 6 – Imagem ilustrativa da banda de condução e a banda de valência para dois casos. a) Máximo da banda de valência e mínimo da banda de condução, para um material arbitrário em algum ponto da zona de Brillouin, a distância entre esses dois extremos é conhecida como <i>gap</i> 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, não há <i>gap</i> de energia.	18
Figura 7 – Número de artigos publicados nos anos de 2010 a 2017 envolvendo MoS_2 e fósforo negro. Fonte: Base de dados Web of Science.	20
Figura 8 – 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, onde 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. Figura adaptada da REF. [24]	22

Figura 9 – a) Transição de um elétron (em vermelho) com vetor de onda k_e que recebe energia suficiente para passar da banda de valência para a banda de condução. A banda de valência fica agora com um vazio do elétron que saiu. O buraco é representado em azul na figura. b) Banda do buraco: para ele, o ponto de menor energia é o top da banda de valência. Figuras adaptadas de [36].	23
Figura 10 –a) Em um <i>bulk</i> , as linhas de campo passam por um único material com constante dielétrica ϵ . b) Em materiais 2D, as linhas de campo passam por regiões com diferentes permissividades elétricas. Quando essa permissividade do meio externo é menor que a do meio no qual o éxciton é formado, a blindagem dielétrica diminui e como consequência a interação elétron (vermelho) buraco (azul) é maior. c) A figura mostra os éxcitons intercâmara (ILE) e intracâmara para o caso de uma bicâmara de MX_2	24
Figura 11 –Ilustração de uma heteroestrutura semicondutora. a) Bloco de GaAs no centro e blocos de AlGaAs nas laterais, formando um “sanduíche”. b) Bandas de energia de uma heteroestrutura ao longo do material. As linhas em ciano e preto correspondem às bandas do AlGaAs e GaAs, respectivamente. Além disso, é mostrado o <i>band offset</i> , o alinhamento relativo da banda de condução, que nos permite ter maior controle sobre o fluxo eletrônico.	25
Figura 12 –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. Figura adaptada da REF. [45].	26
Figura 13 –Diagrama de bandas de um semicondutor. A verdadeira curva de dispersão é aproximada por uma parábola —linhas tracejadas. A banda do elétron tem maior curvatura, o que implica em uma menor massa efetiva. A região cinza representa o <i>gap</i> de energias proibidas.	31
Figura 14 –Esboço de uma série de interfaces entre as camadas com constante dielétrica ϵ_n dada para cada material. Uma carga (e) é colocada no centro da c -ésima camada, e gera um potencial de Coulomb, que pode ser obtido a partir da solução de Poisson, considerando a dependência espacial da constante dielétrica. Figura adaptada de REF. [56]	34

Figura 15 – Ilustração do ILE com $c = 3$ e $t = 2$ em uma heteroestrutura simétrica com respeito ao plano da camada central. a) As Eqs. (2.34) ou (2.36) não nos permitem calcular a função dielétrica $\varepsilon_{2,3}$. Afim de contornar esse problema, fazemos uma rotação de um ângulo π em torno do eixo do elétron. b) Representação bidimensional do sistema rotacionado. Devido à simetria da estrutura, é fácil ver que $\varepsilon_{2,3} = \varepsilon_{2,1}$	40
Figura 16 – a) Ilustração de uma heteroestrutura assimétrica com respeito ao plano da camada central. b) Representação bidimensional da estrutura em a). c) Sistema rotacionado e sob as transformações de índices, Eq. (2.38)	41
Figura 17 – Gráfico da energia de ligação dos éxcitons em função do campo elétrico para heteroestruturas na configuração padrão. a) Bicamada $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$. b) Tricamada $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$. c) Tricamada $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$	43
Figura 18 – Gráfico da energia de ligação dos éxcitons em função do campo elétrico para heteroestruturas com empilhamento AA' . a) Tricamada $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$. b) Tricamada $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$	43
Figura 19 – Distribuição das funções de onda no espaço real. Alinhamento AA . a) HB composta por $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$, com sobreposição de $\approx 3.33\%$. b) Heterotricamada composta por $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$, com sobreposição de $\approx 4.11\%$	44
Figura 20 – Gráfico da energia de ligação dos éxcitons em função do campo elétrico para heteroestruturas na configuração padrão. a) Bicamada $\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$. b) Tricamada $\text{WS}_2/\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$. c) Tricamada $\text{MoSe}_2/\text{WS}_2/\text{MoSe}_2$	45
Figura 21 – Distribuição das funções de onda no espaço real. a) HB composta por $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$, as funções têm sobreposição de $\approx 86.3\%$. b) Tricamada $\text{WS}_2/\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$, sobreposição de $\approx 42.5\%$. c) Tricamada $\text{MoSe}_2/\text{WS}_2/\text{MoSe}_2$, sobreposição de $\approx 36.7\%$	45
Figura 22 – Gráfico da energia de ligação dos éxcitons em função do campo elétrico para heteroestruturas $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$. Transição indireta $\Gamma-K$. a) Bicamada $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$. b) Tricamada $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$. c) Tricamada $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$	46
Figura 23 – Distribuição das funções de onda no espaço real para heteroestruturas formadas por $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$. a) HB composta por $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$, sobreposição de $\approx 17.5\%$. Transição indireta $\Gamma-K$. b) Heterotricamada composta por $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$, sobreposição de $\approx 23.7\%$. c) Heterotricamada composta por $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$, com sobreposição de $\approx 13\%$	47
Figura 24 – Distância média de elétrons e buracos como função de um campo elétrico perpendicular. HBs formadas por (a) $\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$, (b) $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$, (c) $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$. 47	

Figura 25 –Energia dos éxcitons em vdWHs do tipo Y/HB/vácuo, com Y = vácuo, h-BN, Al ₂ O ₃ , metal e um material genérico com $\epsilon = 18$. Os sistemas são MoSe ₂ /WS ₂ (a), MoSe ₂ /WSe ₂ (b), MoS ₂ /WSe ₂ (c). Todos na ausência de campos externos.	48
Figura 26 –Energia dos éxcitons em vdWHs do tipo Y/HT/vácuo, com Y = vácuo, h-BN, Al ₂ O ₃ , metal e um material genérico com $\epsilon = 18$. Todos na ausência de campos externos. A combinação de materiais é WS ₂ /MoSe ₂ /WS ₂ (a), WSe ₂ /MoSe ₂ /WSe ₂ (b), WSe ₂ /MoS ₂ /WSe ₂ (c). As energias em (I), (II), ..., (VI) serão analisadas adiante como função de um campo elétrico $\mathbf{F} = F\mathbf{z}$. . .	49
Figura 27 –Energias dos éxcitons em estados das regiões (I), (II), ..., (VI), como mostra a Fig. 26. Heterotricamadas formadas por a) WS ₂ /MoSe ₂ /WS ₂ , b) WSe ₂ /MoSe ₂ /WSe ₂ e c) WSe ₂ /MoS ₂ /WSe ₂	50

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Grafeno e Novos Materiais Bidimensionais	13
1.1.1	Estrutura de Bandas	16
1.2	Semicondutores Bidimensionais	19
1.2.1	Éxcitons	21
1.2.2	Heteroestruturas	25
1.3	Efeito Stark Linear	27
1.4	Modelo da Massa Efetiva	28
2	MODELO TEÓRICO	32
2.1	Hamiltoniano para éxcitons em heteroestruturas de van der Waals	32
2.2	Potencial de interação elétron-buraco	33
2.3	Hamiltoniano do Éxciton	35
2.4	Expressão Analítica Para a Função Dielétrica	38
2.4.1	Caso Simétrico	39
2.4.2	Caso Assimétrico	40
3	RESULTADOS	42
3.1	Heteroestruturas Compostas por MoSe₂/WSe₂	42
3.2	Heteroestruturas Compostas por MoSe₂/WS₂	44
3.3	Heteroestruturas Compostas por MoS₂/WSe₂	45
3.4	Distância Média dos Dipolos	46
3.5	Heteroestruturas Assimétricas	48
3.5.1	Heterobicamada	48
3.5.2	Heterotricamada	48
4	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	51
	REFERÊNCIAS	53
	APÊNDICE A - TEORIA DA PERTURBAÇÃO	58
A.1	Teoria da Perturbação Não Degenerada	58
A.2	Teoria da Perturbação Degenerada	60
	APÊNDICE B - MÉTODO DA MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA	63

1 INTRODUÇÃO

Neste trabalho, pretendemos abordar um assunto da vanguarda, que está atraindo interesse crescente na comunidade física atual e tem relativa expectativa quanto a sua aplicabilidade tecnológica. Estudamos heteroestruturas bidimensionais (2D), o comportamento de éxcitons intercamada (ILE, do inglês *interlayer excitons*) [1, 2] e como a energia de seus estados, que se manifestam como picos em experimentos de fotoluminescência [3, 4] varia como função de um campo elétrico perpendicular ao plano das camadas. Este capítulo traz o embasamento teórico necessário para prosseguir para o próximo capítulo onde, de fato, abordaremos o nosso modelo, para o caso específico de heteroestruturas semicondutoras 2D. Começaremos pelo grafeno, que é considerado o pai dos materiais 2D, abordaremos brevemente sua história, que se inicia mais de meio século antes de sua descoberta. Em seguida, trataremos de semicondutores 2D, principalmente heteroestruturas de van der Waals (vdWHs, do inglês *van der Waals Heterostructure*) e então, abordaremos o modelo de massa efetiva para atacar problemas em heteroestruturas semicondutoras. Por fim, falaremos de éxcitons, explicando suas principais características.

1.1 Grafeno e Novos Materiais Bidimensionais

Antes de todo o sucesso dos materiais bidimensionais, uma espécie de amadurecimento foi necessária para que os físicos entendessem como um material 2D 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 [5, 6], de forma independente, dois artigos em 1935 e 1937, respectivamente, mostrando que cristais 2D 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 [7], porém, Wallace utilizou a monocamada do grafeno como um modelo teórico para calcular a estrutura de banda do grafite — ver Figs. 1a) e 1b). Nos cinquenta anos seguintes ao trabalho de Wallace, alguns estudos pontuais a respeito do grafite foram desenvolvidos, no entanto, acreditava-se ser possível isolar, de fato, uma monocamada de 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 estável [8], como esse material também exibe propriedades fascinantes. O artigo de Novoselov e

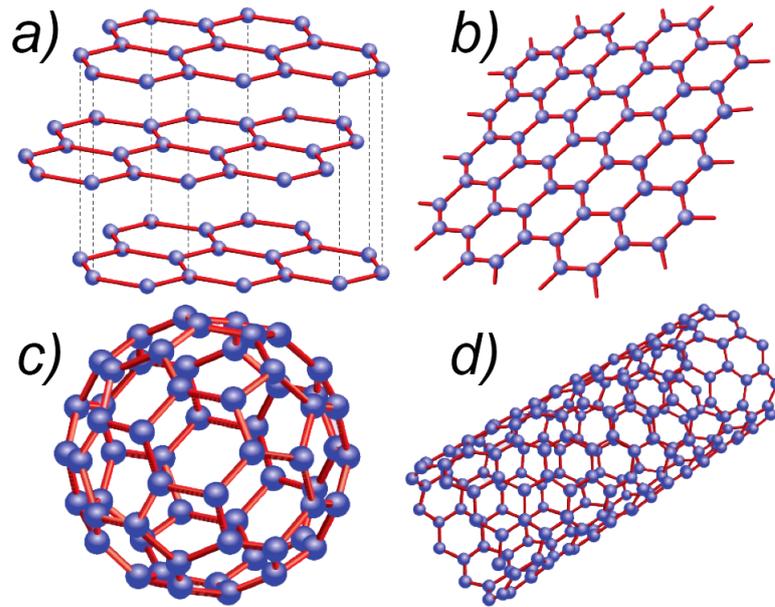


Figura 1: Formas alotrópicas do carbono. a) Grafite, composto por várias camadas do grafeno. b) Grafeno, obtido após esfoliação do grafite. c) Fulereño. d) Nanotubo de carbono. <https://graphene.nus.edu.sg/research/graphene/>

Geim é considerado a redescoberta do grafeno [9]. A essa altura, com a descoberta de materiais como o fulereño (Fig. 1c) em 1985 por Harold Walter Kroto et al [10], e sintetizado pela primeira vez em 1990 por Wolfgang Krätschme [11] e como os nanotubos de carbono, ilustrado na Fig 1d), a maturidade para aceitar a ideia de um material 2D que outrora faltou, já se faz presente. A Fig. 1 ilustra as formas alotrópicas do carbono conhecidas hoje.

Com o passar dos anos, o potencial tecnológico do grafeno foi se mostrando cada vez mais surpreendente. Características como alta condutividade elétrica e térmica [8, 12, 13], boa transparência [14], grande resistência mecânica [15] e, além disso, a expectativa de se ter aplicações no ramo de dispositivos microeletrônicos e optoeletrônicos, armazenamento de energia —como baterias, célula solares e outros [16, 17, 18] — fazem com que ele seja visto com um supermaterial.

Em 2005, apenas um ano após sua descoberta, foi mostrado [19] que a mesma técnica usada para isolar o grafeno pode ser aplicada para obter outros materiais 2D, como germaneno, siliceno e dicalcogenetos de metais de transição (TMDs, do inglês *Transition Metal Dichalcogenides*) incluindo o dissulfeto de molibdênio, MoS_2 —um semicondutor que é objeto de estudo deste trabalho.

Os TMDs representam uma grande família de materiais com a fórmula MX_2 . Grande parte deles possuem uma fase cristalina com estrutura hexagonal, como ilustrado na Fig. 2. É importante enfatizar que as monocamadas de TMDs não possuem um único átomo de espessura, sendo compostas pelo empilhamento de três camadas atômicas do tipo $X-M-X$, conforme ilustrado na Fig. 2a). Porém uma monocamada de MX_2 ainda segue fazendo parte

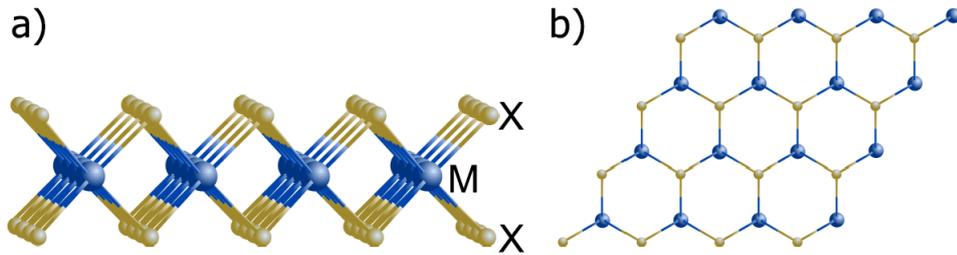


Figura 2: Ilustração da estrutura cristalina do MX_2 visto de lado (a) e de cima (b).

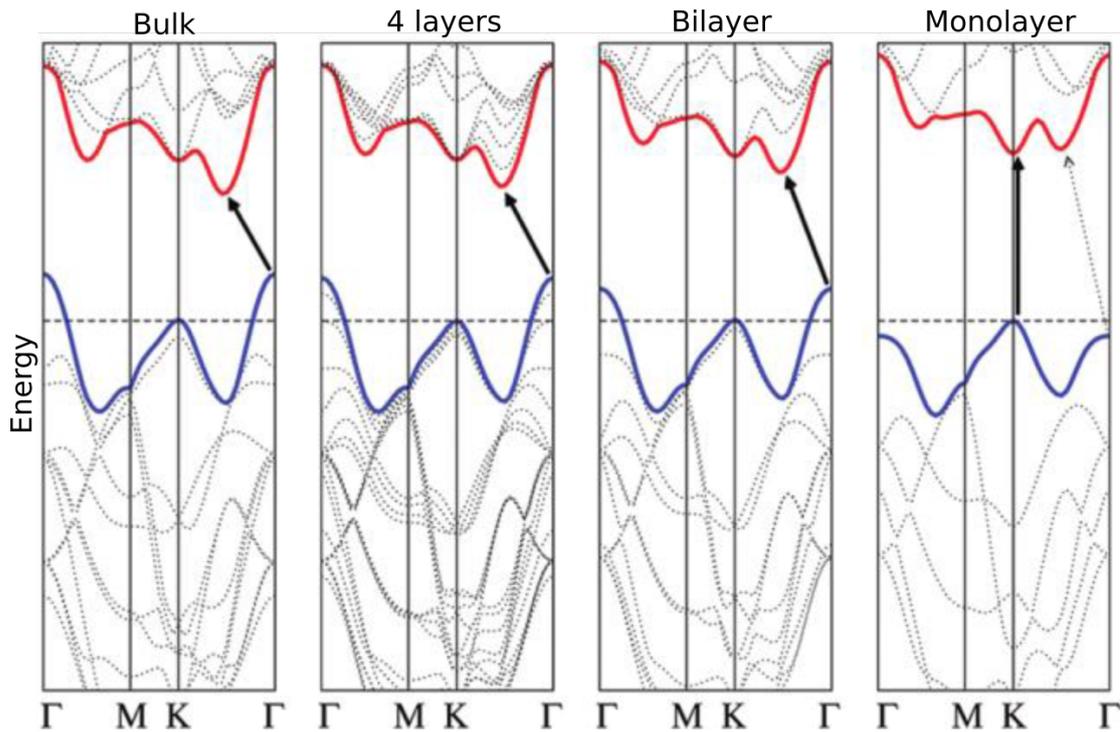


Figura 3: Estrutura de bandas para o *bulk* (esquerda), quadricamada e bicamada (centro) e monocamada (direita) do MoS_2 [21]. O *gap* é indicado por uma seta, na figura. Podemos ver que o MoS_2 sofre uma transição de *gap* indireto para *gap* direto no ponto K da zona de Brillouin.

da classe de materiais em duas dimensões. Como ilustrado na Fig 3, esses materiais exibem um *gap* indireto quando em *bulk* e sofrem uma transição pra um *gap* direto quando em única camada — a física dos *gaps* de energia na estrutura de bandas de sólidos será discutida na próxima seção. Quando as camadas de dois TMDs diferentes são empilhadas, novas propriedades físicas e funcionalidades emergem dessa combinação. Essas heteroestruturas têm suas camadas ligadas através da força de van der Waals, sendo possível criar vários novos dispositivos eletrônicos/optoeletrônicos como: transistores de túneis, fotodetectores, LEDs e eletrônicos flexíveis [20].

1.1.1 Estrutura de Bandas

A estrutura de bandas é uma representação dos níveis de energia eletrônicos permitidos em um sólido cristalino. A banda de energia é como uma impressão digital dos cristais. Algumas características importantes podem ser previstas através da verificação das bandas: podemos saber, por exemplo, se o material é um condutor, semimetal, semicondutor ou isolante, analisando a diferença de energia entre extremos das bandas de valência e condução. Condutores tem suas bandas de valência e condução sobrepostas, já em semimetais, as bandas de energia apenas se tocam em algum ponto de simetria, em ambos não há *gap* de energia. Em semicondutores e isolantes há um *gap* de energia separando as bandas de valência e de condução. Além disso, a curvatura das bandas reflete a mobilidade eletrônica através dessas bandas.

Sabemos que um único átomo tem seus níveis de energia discreto. Acontece que em sólidos cristalinos, os átomos se encontram suficientemente 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 um cristal com N átomos, cada orbital atômico é então dividido em uma série de níveis — todos com diferentes energias — dando origem assim a uma faixa de energias permitidas. A combinação de todas essas faixas é o que chamamos de estrutura de bandas de um material.

Vamos considerar uma cadeia unidimensional de N átomos idênticos e periodicamente espaçados, como mostra a Fig. 4. Note que cada átomo pode ser descrito como um poço quântico, já que o elétron pode estar em um estado ligado com qualquer átomo da rede. Suponha que a função de onda para um elétron completamente localizado no n -ésimo estado seja $|n\rangle$. Para poços não interagentes $H|n\rangle = E_0|n\rangle$.

Considerando a interação entre átomos vizinhos, o autoestado $|n\rangle$ deixa de ser uma autofunção do Hamiltoniano. Podemos fazer a seguinte aproximação, conhecida na literatura como aproximação *tight-binding*:

$$H|n\rangle \approx E_0|n\rangle - \beta|n+1\rangle - \beta|n-1\rangle, \quad (1.1)$$

onde β é a energia de interação com átomos vizinhos. Como a rede tem periodicidade a , o Hamiltoniano é invariante sobre translação com mesmo período da rede, e assim têm-se que

$$[\tau(a), H] = 0, \quad (1.2)$$

onde $\tau(a)$ é o operador de translação [22]. Para um sistema discreto, vale

$$\tau(a)|n\rangle = |n+1\rangle, \quad (1.3)$$

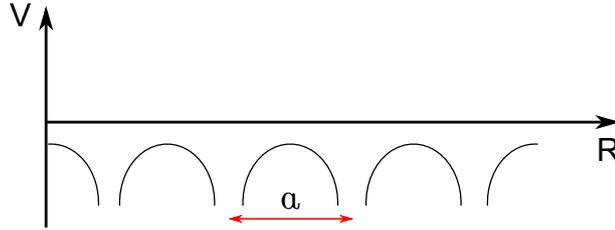


Figura 4: Potencial periódico de uma rede de átomos unidimensional com parâmetro de rede a .

o que significa que $|n\rangle$ também não é autoestado de $\tau(a)$.

A Eq. (1.2) indica que deve haver autoestados simultâneos de $\tau(a)$ e H . Podemos mostrar que a função de onda da rede $|\theta\rangle$, escrita como

$$|\theta\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta} |n\rangle, \quad (1.4)$$

com $-\pi < \theta < \pi$, é autoestado desses operadores:

$$\begin{aligned} H|\theta\rangle &= E_0 \sum_n e^{in\theta} |n\rangle - \beta \sum_n e^{in\theta} |n+1\rangle - \beta \sum_n e^{in\theta} |n-1\rangle, \\ &= [E_0 - \beta \cos(\theta)] |\theta\rangle. \end{aligned} \quad (1.5)$$

a simplificação na ultima linha só é possível porque a rede é infinita. O parâmetro está relacionado com o vetor de onda do elétron na forma $\theta = ka$. Logo

$$E(k) = E_0 - \beta \cos(ka), \quad (1.6)$$

onde mostra-se que os possíveis estados formam uma banda de energias, como ilustrado na Fig. 5. O período de repetição dessa banda é conhecido na literatura como primeira zona de Brillouin, que vai de $-\pi/a$ a π/a . Note que uma energia de interação (*hopping*) maior leva a uma banda com curvatura mais intensa.

Quando falamos das possíveis aplicações de um material, é impossível não levar em conta a estrutura das bandas de energia do mesmo. Geralmente estamos interessados no máximo (de energia) da banda de valência e no mínimo da banda de condução em algum ponto da zona de Brillouin. Não por acaso, esses dois pontos definem uma grandeza física muito importante, conhecida na literatura como *gap* de energia (Figura 6a) ou região proibida, pois não pode haver elétrons com energias nessa faixa.

A Fig. 6a) representa um tipo de *gap*, o *gap* direto, que ocorre quando o máximo da banda de condução e o mínimo da banda de valência 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 máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução têm a mesma energia (se tocam) no ponto K , como

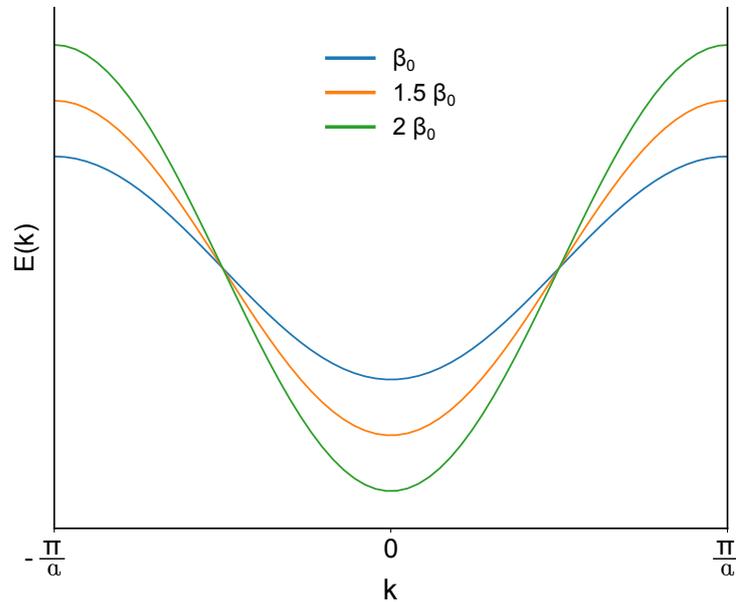


Figura 5: Representação qualitativa de uma estrutura de bandas de uma rede unidimensional de átomos, variando a energia de interação entre orbitais vizinhos. Fortes interações levam a uma banda mais dispersa (curva verde).

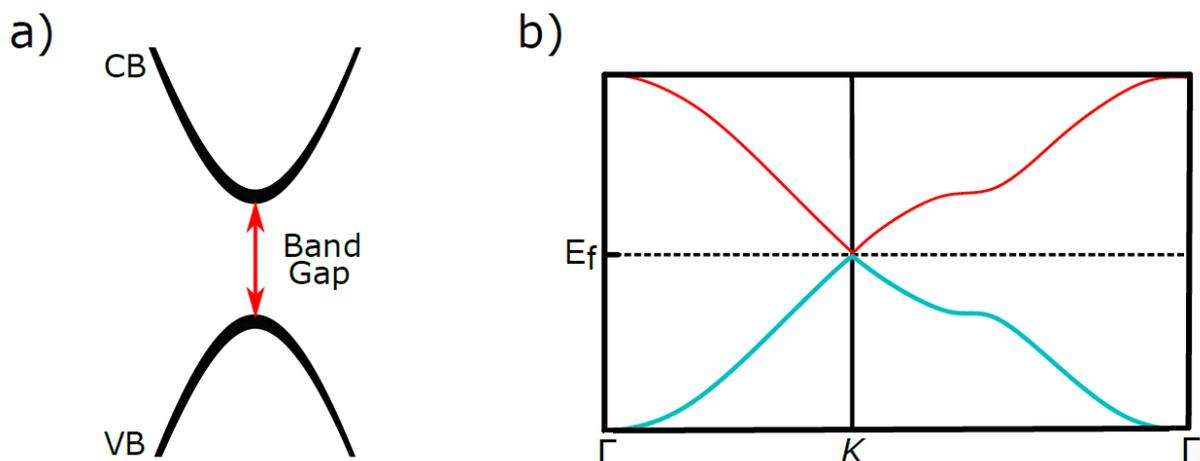


Figura 6: Imagem ilustrativa da banda de condução e a banda de valência para dois casos. a) Máximo da banda de valência e mínimo da banda de condução, para um material arbitrário em algum ponto da zona de Brillouin, a distância entre esses dois extremos é conhecida como *gap* de energia. b) Estrutura 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, não há *gap* de energia.

ilustrado na Fig. 6b). Nesse caso, dizemos que o *gap* de energia do grafeno é nulo e isso o caracteriza como um semimetal (metais têm suas bandas de valência e condução sobrepostas, enquanto em semimetais essas bandas apenas se tocam em algum ponto de simetria da zona de Brillouin). Já os TMDs tem seus *gaps* de energia passando de indireto, em *bulk*, para direto, na monocamada, como discutido anteriormente e ilustrado na Fig. 3.

Apesar da alta mobilidade eletrônica e as características ímpares já descritas neste texto, os efeitos de um *gap* nulo fazem com que o grafeno, embora tenha uma mobilidade eletrônica bem mais rápida que a do silício, não consiga substituir em dispositivos eletrônicos, tais como transistores — atualmente, a maioria dos transistores são feitos de silício. Fisicamente, a ausência do *gap* de energia não nos permite confinar ou cessar o movimento de elétrons em uma direção específica. Na prática, essa carência faz com que semicondutores 2D como siliceno, germaneno e TMDs, por exemplo, suplementem o grafeno em aplicações na área de eletrônica e optoeletrônica. Devido ao seu *gap* de energia, semicondutores permitem um maior controle do fluxo e confinamento eletrônico, tornando-os ótimos materiais para aplicações em optoeletrônica.

1.2 Semicondutores Bidimensionais

Os materiais semicondutores têm sido extensivamente estudados e grande parte desses estudos é direcionado a heteroestruturas semicondutoras —tema da próxima seção. Quando estão à temperatura $T = 0K$, esses materiais têm suas bandas de energias preenchidas até a banda de valência e a banda seguinte, de condução, totalmente vazia, não permitindo o fluxo eletrônico. Ao receberem uma pequena quantidade de energia, elétrons passam da banda de valência para a banda de condução, tornam-se mais condutores e permitem o fluxo de corrente eletrônica. Sendo assim, semicondutores possuem uma condutividade controlável. Sua ampla aplicabilidade faz com que o interesse nesses materiais cresça a cada ano. A Fig. 7 mostra o número de artigos por ano sobre MoS₂ e fósforo negro, dois semicondutores 2D, publicados entre os anos de 2010 à 2017.

Durante muitos anos, a maior parte das pesquisas em materiais 2D esteve concentrada nas propriedades do grafeno. Em 2010 Mak e Splendiani demonstraram, de forma independente, que 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*) no MoS₂ [21, 23]. Esses artigos estimularam a comunidade de físicos da matéria condensada e um grande empenho foi feito para explicar a forte emissão em experimentos de PL.

Atualmente, há um acervo de mais de centenas de materiais 2D conhecidos; todos

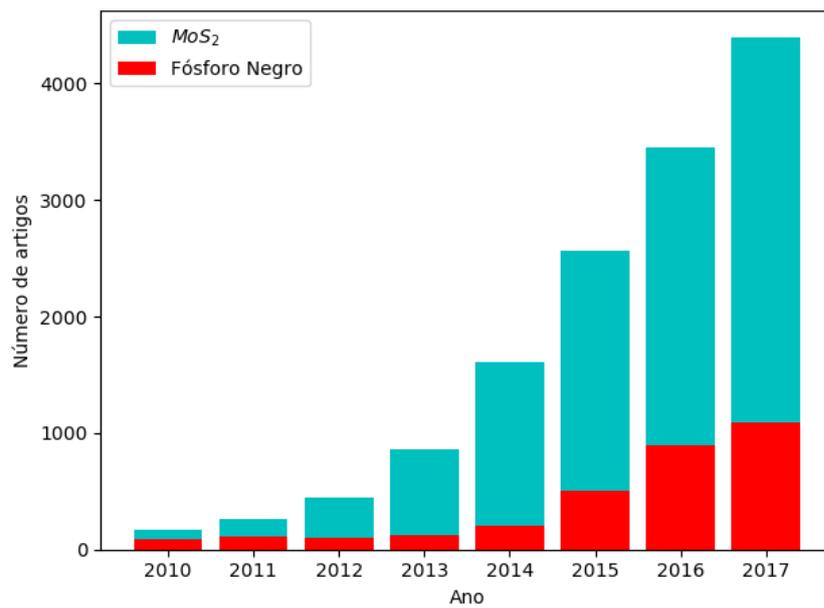


Figura 7: Número de artigos publicados nos anos de 2010 a 2017 envolvendo MoS₂ e fósforo negro. Fonte: Base de dados Web of Science.

esses materiais podem ser facilmente esfoliados até atingirem uma camada de poucos átomos de espessura. Isso nos permite verdadeiramente trabalhar com materiais que têm a espessura de poucos átomos. Dentre esses materiais, estão semicondutores como o fósforo negro (BP, do inglês *black phosphorus*) e MX₂, onde M é um metal de transição (M = Mo, W, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Re) e X é um calcogênio (X = S, Se, Te), os quais já mencionamos anteriormente. 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 de 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, 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 grafite, BP, TMD 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 [24].

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 fo-

ram surgindo. Dentre eles estão o método de Hummer [25], intercalação de metal alcalino (*alkali metal intercalation-assisted exfoliation*) [26, 27, 28], intercalação de oxidantes (*oxidants intercalation-assisted exfoliation*) [29, 30], esfoliação eletroquímica [31], esfoliação com auxílio de moléculas [32, 33], 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 Fig. 8 mostra um esquema com esses métodos. Essas técnicas são amplamente usadas para preparar e extrair camadas dos sólidos de van de Waals. Apesar disso, ela é menos adequada para reprodução em larga escala, leva a amostras menores e, atualmente, tem fins mais científicos que tecnológicos. Materiais 2D já são uma realidade e podem ser fabricados com métodos relativamente baratos de produção como, por exemplo, a esfoliação mecânica [34] que também é tida como a abordagem mais eficiente, visto que o processo é menos destrutivo que os demais [35].

1.2.1 Éxcitons

Na Seção 1.2, quando abordamos semicondutores, falamos que os mesmos podem passar a conduzir corrente elétrica mediante alguma excitação. De fato, esses materiais podem ser excitados (um fóton que é absorvido ou o aumento de 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 e esses elétrons passam agora a contribuir para a condutividade do material. O mínimo de energia que um elétron na banda de valência deve receber para que haja a transição para a próxima banda (banda de condução) 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 que irá interagir com todos os outros elétrons que sobraram na banda de valência, como ilustrado na Fig. 9.

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 desses elétrons como sendo o movimento de uma quasipartícula a qual chamamos de buraco. Vamos considerar a situação mostrada na Fig. 9, onde um elétron com vetor de onda \mathbf{k}_e é excitado de modo que saia da banda de valência para a banda de condução. No estado inicial, quando a banda de valência está totalmente ocupada, o momentum total do sistema é dado pela Eq. (1.7)

$$\sum \mathbf{k}_i = \sum_{\mathbf{k}_i \neq \mathbf{k}_e} \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_e. \quad (1.7)$$

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

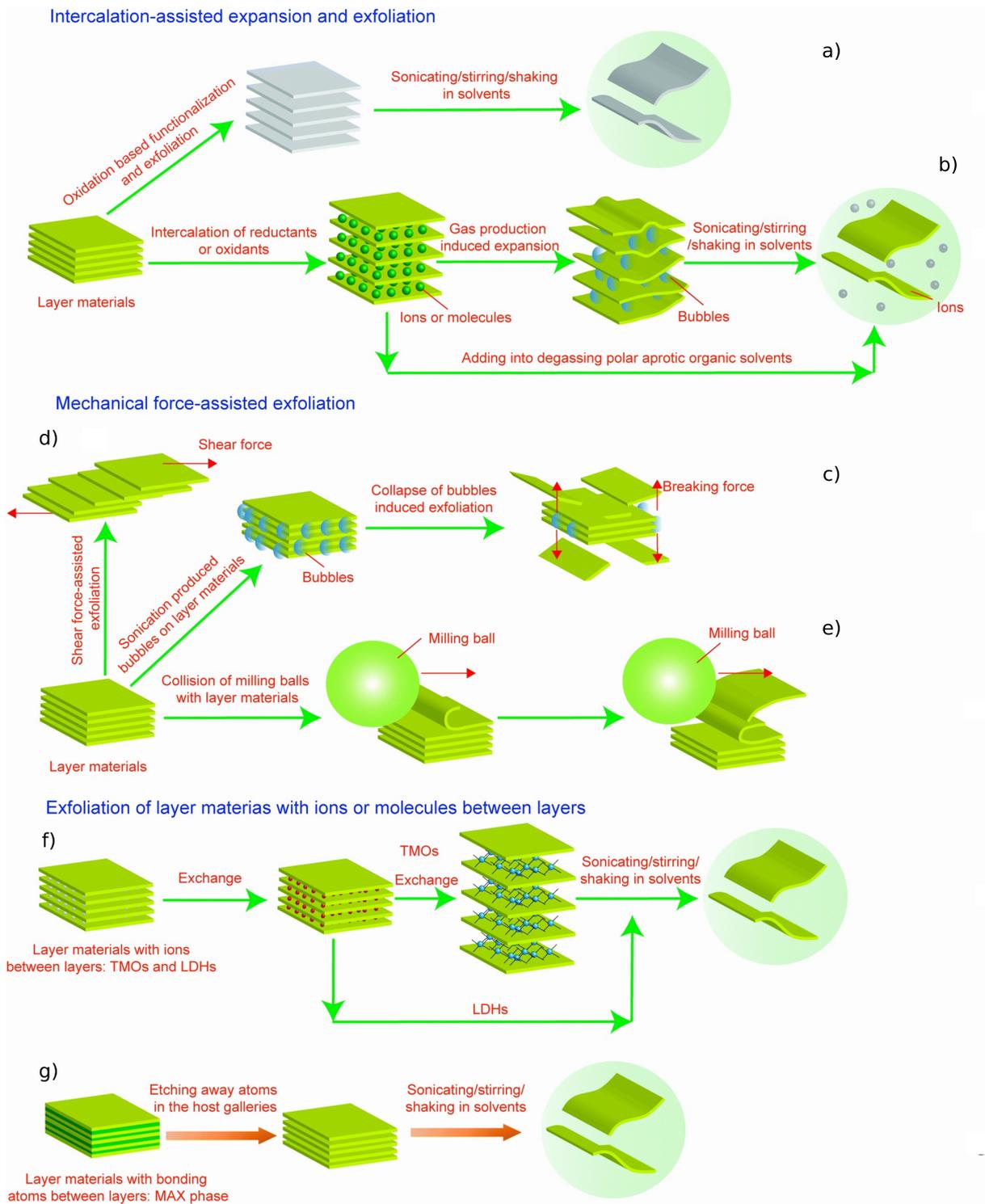


Figura 8: O esquema ilustra diferentes métodos de esfoliação para a obtenção de uma monocamada. a) Funcionalização baseada em oxidação e expansão de materiais de camada. b) Esfoliação devido a intercalação de oxidante, onde há uma expansão em solvente ou gás. c) Esfoliação com ajuda de sonicação. d) Esfoliação por força de cisalhamento. e) Esfoliação realizada através do processo de moagem. f) Esfoliação devido a troca iônica. g) Esfoliação devido a gravura. Figura adaptada da REF. [24]

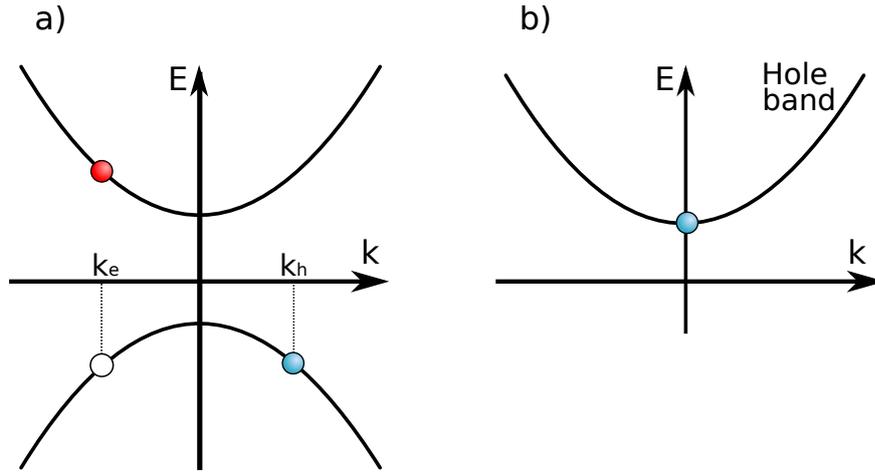


Figura 9: a) Transição de um elétron (em vermelho) com vetor de onda k_e que recebe energia suficiente para passar da banda de valência para a banda de condução. A banda de valência fica agora com um vazio do elétron que saiu. O buraco é representado em azul na figura. b) Banda do buraco: para ele, o ponto de menor energia é o top da banda de valência. Figuras adaptadas de [36].

por

$$\sum_{\mathbf{k}_i \neq \mathbf{k}_e} \mathbf{k}_i = -\mathbf{k}_e. \quad (1.8)$$

Dizemos que o estado da banda de valência 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

$$E_h(\mathbf{k}_h) = -E_e(\mathbf{k}_e). \quad (1.9)$$

Próximo do topo da banda de valência, conforme k cresce (ou decresce) a energia do elétron diminui, porém, da Eq. (1.9), podemos ver que o ponto de menor energia na banda do buraco é o máximo da banda de valência. As relações acima também nos permitem dizer que a velocidade de grupo do elétron e buraco são iguais, $\mathbf{v}_e = \mathbf{v}_h$, pois

$$\begin{aligned} \hbar \mathbf{v}_h &= \nabla_{\mathbf{k}_h} E_h, \\ &= -\nabla_{\mathbf{k}_e} (-E_e), \\ &= \hbar \mathbf{v}_e, \end{aligned} \quad (1.10)$$

sendo $E = \hbar^2 k^2 / (2m)$.

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

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}_e}{dt} = -e \left(\mathbf{F} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_e \times \mathbf{B} \right), \quad (1.11)$$

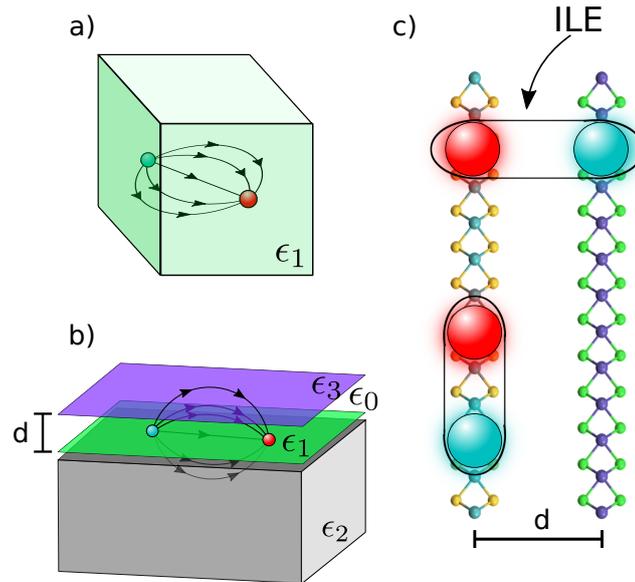


Figura 10: a) Em um *bulk*, as linhas de campo passam por um único material com constante dielétrica ϵ . b) Em materiais 2D, as linhas de campo passam por regiões com diferentes permissividades elétricas. Quando essa permissividade do meio externo é menor que a do meio no qual o éxciton é formado, a blindagem dielétrica diminui e como consequência a interação elétron (vermelho) buraco (azul) é maior. c) A figura mostra os éxcitons intercamada (ILE) e intracamada para o caso de uma bicamada de MX_2 .

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:

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}_h}{dt} = e \left(\mathbf{F} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_h \times \mathbf{B} \right). \quad (1.12)$$

A Fig. 9b) mostra como o buraco se comporta na banda de valência. Para ele, o ponto de menor energia se encontra no topo da banda de valência, logo, ele “enxerga” a banda de modo invertido.

Há também outros tipos de éxcitons, mais complexos que os descritos até aqui, como éxcitons carregados (trions) [37, 38, 39], biéxcitons [40] e *dark* éxcitons, que hoje formam um importante campo de pesquisa [41, 42]. Porém, o estudo desses éxcitons foge do escopo desse trabalho, que tem como objetivo o estudo da energia de ligação de éxcitons intercamada e intracamada, ambos com energias da ordem de centenas de meV , como veremos a seguir, em heterobicamadas e heterotricamadas de vdW.

Os primeiros estudos com heteroestruturas semicondutoras feitas com TMDs revelaram um novo tipo de éxciton. O alinhamento de bandas tipo II em heteroestruturas bidimensionais de TMDs favorecem energeticamente um novo tipo de éxciton, o ILE. Devido à blindagem dielétrica reduzida e forte confinamento nessas heterojuções, como ilustrados na Figs. 10a) e 10b), uma grande atração Coulombiana resulta em éxcitons com alta energia e longo tempo de vida. Uma representação do ILE é feito na Fig. 10c).

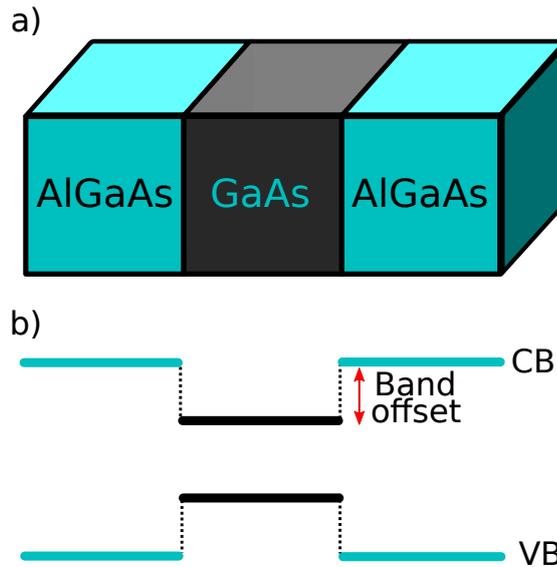


Figura 11: Ilustração de uma heteroestrutura semicondutora. a) Bloco de GaAs no centro e blocos de AlGaAs nas laterais, formando um “sanduíche”. b) Bandas de energia de uma heteroestrutura ao longo do material. As linhas em ciano e preto correspondem às bandas do AlGaAs e GaAs, respectivamente. Além disso, é mostrado o *band offset*, o alinhamento relativo da banda de condução, que nos permite ter maior controle sobre o fluxo eletrônico.

1.2.2 Heteroestruturas

Uma heteroestrutura ou heterojunção 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 semicondutor que tenha menor gap de energia, como é o caso do GaAs. Desse modo teríamos uma estrutura da forma AlGaAs/GaAs/AlGaAs, como ilustrado na Fig. 11a). A Fig. 11b) 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 têm grandes aplicações tecnológicas como célula solares, lasers, supercomputadores, sensores ópticos e etc [43].

Assim como em materiais 3D, também é possível formar heteroestruturas com materiais 2D. Não fosse suficiente todos os fenômenos que ocorrem em poucas camadas desses materiais, quando formamos uma heteroestrutura os fenômenos físicos ficam ainda mais interessantes. A Fig. 12 exemplifica a construção de uma heteroestrutura com materiais bidimensionais. Ao juntarmos esses materiais, colocando-os em uma mesma pilha vertical, uma infinidade de oportunidades surge. 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 formas de se controlar essas mudanças é mudando a orientação relativa entre as camadas [44].

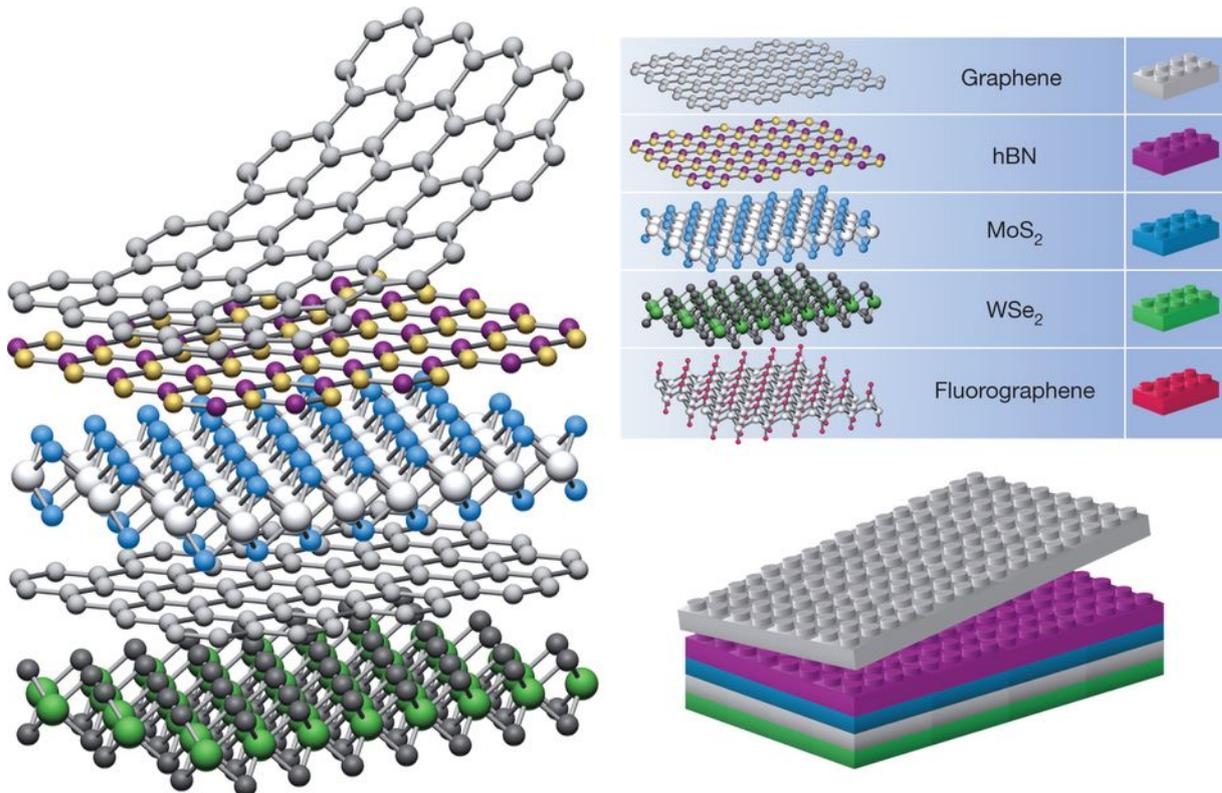


Figura 12: Construindo uma heteroestrutura, se considerarmos cristais bidimensionais análogos a blocos de lego (painel direito), a construção de uma grande variedade de estrutura em camadas se torna possível. Figura adaptada da REF. [45].

Heteroestruturas semicondutoras formadas por materiais 2D são bem diferentes das tradicionais heteroestruturas semicondutoras feitas de materiais 3D. Quando duas ou mais camadas com períodos de rede ligeiramente diferentes são postas em contato, cada camada age simultaneamente como interface e, ao mesmo tempo, como material volumétrico, reduzindo o deslocamento elétrico dentro de cada camada. Ainda assim, a transferência de carga entre as camadas pode ser muito grande, induzindo campos elétricos e oferecendo possibilidades interessantes na engenharia de estrutura de bandas[46].

Atualmente, os TMDs são os materiais 2D mais estudado depois do grafeno. Além disso, a vdWH mais simples e mais estudada é o empilhamento vertical de duas monocamadas semicondutoras de TMDs. Na monocamada desses materiais, mesmo à temperatura ambiente, a resposta ótica é dominada por éxcitons. Semicondutores TMDs são propensos a exibir fenômenos de muitos corpos, como supercondutividade, ondas de densidade de spin (SDW, do inglês *Spin Density Wave*) e cargas (CDW, do inglês *Charge Density Wave*)[44]. Entretanto, o foco deste trabalho está no estudo das energias de ligação de éxcitons que surgem em heterobi-camadas e heterotricamadas semicondutoras formadas por TMDs.

1.3 Efeito Stark Linear

Em 1913, Johannes Stark [47] observou uma divisão em estados excitados do átomo de hidrogênio. O efeito foi explicado em 1926 por Erwin Schrödinger [48]. Antes disso, inspirado pelo efeito Zeeman, Woldemar Voigt utilizou mecânica clássica para calcular efeitos de um campo elétrico em elétrons quasi-elasticamente ligados [49].

O efeito Stark é um deslocamento na energia ou, em estados degenerados, a divisão desse estado em dois. Este efeito é uma resposta do sistema a um campo elétrico é dito como o análogo elétrico do efeito Zeeman. Sua descoberta teve grande contribuição para o desenvolvimento da mecânica quântica e J. Stark recebeu o prêmio Nobel em 1919.

Nesta seção, estamos interessados em discutir o efeito Stark linear, que acontece quando a variação da energia do sistema depende linearmente do campo elétrico. O efeito se origina da interação de uma distribuição de carga com um campo elétrico externo. Neste caso, para campos elétricos (\mathbf{F}) pequeno o suficiente, a energia de interação de uma distribuição de carga é dada por [50]

$$V_{int} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{F}, \quad (1.13)$$

onde $\boldsymbol{\mu}$ é o momento de dipolo. Esse operador pode ser usado como uma perturbação ($H' = V_{int}$) para aproximar o efeito Stark em primeira e segunda ordem. Consideremos um átomo em um estado com grau de degenerescência g . A aproximação em primeira ordem na energia é dado pelos autovalores da matriz H'_g , como mostrado no apêndice A. Os elementos da matriz podem ser escritos na forma geral

$${}_g\langle k^{(0)} | V_{int} | m^{(0)} \rangle_g = -\mathbf{F} \cdot {}_g\langle k^{(0)} | \boldsymbol{\mu} | m^{(0)} \rangle_g, \quad (1.14)$$

onde $k, m = 1, 2, \dots, g$ é a base do subespaço degenerado. Se escrevermos $\boldsymbol{\mu} = -er$ e, sem perda de generalidade, $\mathbf{F} = F\mathbf{z}$, temos

$${}_g\langle k^{(0)} | V_{int} | m^{(0)} \rangle_g = eF {}_g\langle k^{(0)} | r \cos \theta | m^{(0)} \rangle_g. \quad (1.15)$$

O Hamiltoniano da perturbação tem paridade ímpar. Elementos não nulos da matriz de perturbação são aqueles entre estados de paridade diferente. Em outras palavras, átomos ou moléculas que possuem simetria de inversão não têm momento de dipolo elétrico permanente e não é possível a observação do efeito Stark linear. Neste caso, a recíproca é verdadeira: se um átomo ou molécula tiver momento de dipolo permanente, então podemos concluir que a paridade não é uma propriedade obedecida pelo átomo [51]. Átomos que apresentam essa “violação” na paridade geralmente indicam fraca interação nuclear e são geralmente estudados em experimentos de colisão em alta energia.

Quando observarmos a energia de ligação de éxcitons, veremos que vários estados exibem um momento de dipolo permanente, ou seja, veremos um comportamento linear da energia como função do campo elétrico. Em outros casos, veremos um comportamento parabólico da energia como uma função do campo elétrico (F) perpendicular. Neste caso, dizemos que o elétron não tem momento de dipolo permanente e o estado varia com F^2 , ou seja, a correção de segunda ordem em teoria da perturbação é quem domina o efeito Stark.

1.4 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. Para modelar o comportamento do elétron na rede, simplificamos seu comportamento como sendo aproximadamente o de um elétron livre com uma massa efetiva que representaremos por m^* . Essa massa pode ser bem diferente da massa do elétron (m_0), e ela 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 fazer o estudo de elétrons que se move em uma rede cristalina utilizando um modelo que descreve uma quasipartícula que tem a mesma carga do elétron, se comporta como um elétron livre 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 [36]. Substituindo $\psi(\mathbf{r})$ na equação de Schrödinger para um potencial periódico, temos:

$$\left[\frac{1}{2m}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) \right] u_k(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})u_k(\mathbf{r}), \quad (1.16)$$

que pode ser reescrito como

$$(H_0 + H')u_k(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})u_k(\mathbf{r}), \quad (1.17)$$

onde

$$H_0 = \frac{1}{2m}\mathbf{p}^2 + V(\mathbf{r}) \quad (1.18)$$

e

$$H' = \frac{\hbar}{m}\mathbf{p} \cdot \mathbf{k} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (1.19)$$

sendo H_0 o Hamiltoniano do sistema não perturbado cujo autoestados $u_n^{(0)}(\mathbf{k})$ têm autoenergias $E_n^{(0)}$ e trataremos o termo H' como uma perturbação. Da teoria da perturbação, a correção da

energia até segunda ordem é dada pela Eq. (A.12):

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n^{(0)} + \langle u_n^{(0)} | H' | u_n^{(0)} \rangle + \sum_{l \neq n} \frac{|\langle u_n^{(0)} | H' | u_l^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}}, \quad (1.20)$$

onde as somas se estendem por todos os estados. Substituindo a equação para H' dado pela Eq. (1.19) na Eq. (1.20), temos:

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n^{(0)} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{l \neq n} \frac{|\mathbf{k} \cdot \langle u_l^{(0)} | \mathbf{p} | u_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}}. \quad (1.21)$$

A Eq. (1.21) ainda pode ser reescrita da seguinte forma:

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n^{(0)} + \frac{\hbar^2}{2} k_\alpha \left(\frac{1}{m_{\alpha,\beta}^*} \right) k_\beta, \quad (1.22)$$

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

$$m_{\alpha,\beta}^* = \left[\frac{\delta_{\alpha,\beta}}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{l \neq n} \frac{\langle u_l^{(0)} | p_\alpha | u_n^{(0)} \rangle \langle u_n^{(0)} | p_\beta | u_l^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} \right]. \quad (1.23)$$

Se já conhecermos a estrutura de banda do material à priori, 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:

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(0) + \frac{\partial E_n}{\partial k_\alpha} k_\alpha + \frac{1}{2} k_\alpha \frac{\partial^2 E_n}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} k_\beta, \quad (1.24)$$

onde estamos fazendo o uso da notação de Einstein, de modo que 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. (1.24) com a Eq. (1.22), obtemos

$$\frac{1}{2} k_\alpha \left(\frac{\partial^2 E_n}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \right) k_\beta = \frac{\hbar^2}{2} k_\alpha \left(\frac{1}{m_{\alpha,\beta}^*} \right) k_\beta, \quad (1.25)$$

e, finalmente:

$$m_{\alpha,\beta}^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E_n}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}}. \quad (1.26)$$

A Eq. (1.26) mostra claramente que a massa efetiva de bandas diferentes e em direções diferentes não necessariamente será a mesma, como foi dito no início desta seção. Além de implicar em uma massa efetiva negativa para o buraco, fazendo com que o estado com mínima energia para o buraco seja no topo da banda de valência.

O termo de segunda ordem na Eq. (1.22) pode ser entendido como a relação de dispersão para um Hamiltoniano onde o potencial periódico não está explícito[52]. A massa da

partícula deve ser calculada via Eq. (1.23) ou, de forma equivalente, pela Eq. (1.26).

Se lembrarmos que a energia de um elétron livre é dado pela forma $E(k) = p^2/2m = \hbar^2 k^2/2m$, a aproximação que foi feita nesta seção pode ser ilustrada conforme na Fig. 13, que mostra qualitativamente a estrutura de bandas de um semiconductor, com as bandas de condução e valência em vermelho e azul, respectivamente. Entre as bandas há o *gap* de energia. A verdadeira curva de dispersão foi aproximada por uma parábola resultante de uma expansão em série de Taylor (linhas tracejadas). Isso é possível pois os extremos dessas bandas se assemelham a parábolas dentro de um limite suficientemente pequeno, como pode ser visto na estrutura de bandas real mostrada na Fig. 3. A Eq. (1.26) nos diz que a massa efetiva é inversamente proporcional a derivada segunda da energia em relação a K . Em outras palavras, uma maior curvatura (banda do elétron, especificamente para a Fig. 13) implica em uma menor massa efetiva em comparação com uma banda que é aproximada por uma parábola com menor curvatura (curva tracejada em azul).

A massa efetiva não tem relação com a massa real, como mostrado, é apenas um artifício matemático que nos permite, se conhecendo as curvas de dispersão, aproximar o movimento de um elétron, sujeito a um potencial periódico, como sendo o movimento de um elétron livre, com massa dada pela Eq. (1.26). Desse modo, podemos estudar a propagação da função de onda dos elétrons em heteroestrutura semicondutoras. Essa aproximação é conhecida na literatura como “aproximação da massa efetiva”.

O éxciton é uma quasipartícula neutra que, devido à atração Coulombiana entre o elétron e o buraco, tem como função de onda uma função que lembra a de um átomo de hidrogênio. A aproximação da massa efetiva desempenha um papel importante na descrição teórica do éxciton em nosso modelo. A sua massa efetiva muito pequena contribui para que sua energia de ligação seja muito menor que a de um átomo de hidrogênio.

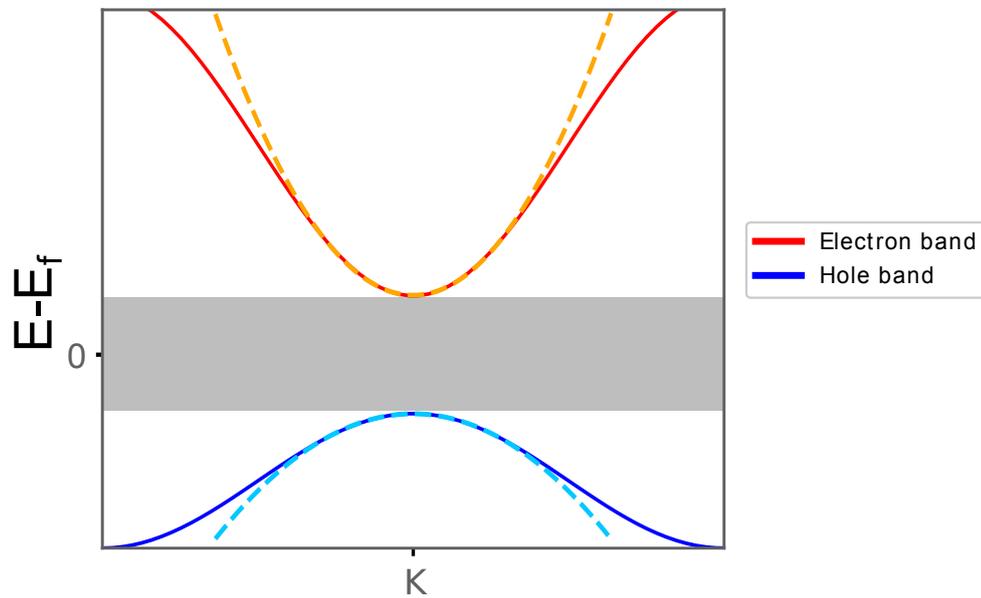


Figura 13: Diagrama de bandas de um semiconductor. A verdadeira curva de dispersão é aproximada por uma parábola —linhas tracejadas. A banda do elétron tem maior curvatura, o que implica em uma menor massa efetiva. A região cinza representa o *gap* de energias proibidas.

2 MODELO TEÓRICO

Quando semicondutores 2D com alinhamento de banda tipo II são empilhados como ilustrado na Fig. 12, éxcitons podem surgir de maneira indireta no espaço real[53], como discutido na sessão anterior. Foram observados ILE em BP [54] e pouco tempo depois em TMDs [2, 55] através de experimentos com fotoluminescência. Esse experimento consiste em observar a emissão de luz de um cristal após o mesmo ter absorvido fótons.

Neste capítulo, construiremos o Hamiltoniano que descreve o comportamento de éxcitons em heteroestruturas semicondutoras, separando-o em duas partes. Na primeira, calculamos o potencial de interação do par elétron-buraco resolvendo a equação de Poisson para uma carga em uma heteroestrutura com N interfaces como ilustrado na Fig. 14. Em seguida, calculamos a parte cinética do Hamiltoniano, utilizando a teoria da massa efetiva.

2.1 Hamiltoniano para éxcitons em heteroestruturas de van der Waals

Para calcular a energia de ligação de um ILE, vamos usar um modelo teórico muito parecido com o método *tight-binding*, no qual consideramos inicialmente a estrutura de bandas de uma monocamada e então vamos adicionando termos de acoplamento com camadas vizinhas. Para N camadas do nosso material, as bandas de condução e de valência são divididas em $2N$ sub-bandas devido à interação entre as camadas. Em seguida, calcularemos o potencial eletrostático gerado por uma carga na camada c , resolvendo a equação de Poisson. As condições de contorno do potencial nos levam a uma matriz de transferência, onde podemos, de fato, calcular o potencial completo gerado pela carga. Com esse potencial, podemos montar o Hamiltoniano do éxciton e diagonalizar o mesmo, 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. Com algumas aproximações, podemos modelar nosso sistema como sendo um poço quadrado infinito ao longo da direção perpendicular às camadas [41]. Assim,

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

onde E_{1j} é o autovalor de energia referente a potenciais no próprio plano e $j = (c, v)$ determina a banda de condução ou valência, respectivamente. Para duas camadas, o Hamiltoniano pode ser aproximado como:

$$H_{2j} = \begin{pmatrix} H_{1j} & \gamma_j \\ \gamma_j & H_{1j} \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

O Hamiltoniano da Eq. (2.2) 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, como sendo

$$H_{Nj} = \begin{pmatrix} H_{1j} & \gamma_j & 0 & \cdots & 0 \\ \gamma_j & H_{1j} & \gamma_j & \cdots & 0 \\ 0 & \gamma_j & H_{1j} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & H_{1j} \end{pmatrix}, \quad (2.3)$$

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

$$E_{Nj} = E_{1j} - 2\gamma_j \cos \frac{n\pi}{N+1}, \quad (2.4)$$

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

$$\begin{aligned} E_{nn}^N &= E_c - E_v \\ &= E_{g0} - 2(\gamma_c - \gamma_v) \cos \frac{n\pi}{N+1}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

onde $E_{g0} = E_{1c} - E_{1v}$ é o *gap* de energia de uma monocamada.

2.2 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 ($n = 0, 1, \dots, N-1$) separados por $N-1$ interfaces nos pontos $z = d_n$ ($n = 0, 1, \dots, N-2$), como mostrado na Fig. 14. Estamos supondo uma carga no centro da c -ésima. Desejamos calcular o potencial gerado por essa carga em uma camada t qualquer, ou seja, teremos um éxciton intracamada se $t = c$ e intercamada (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

$$\varepsilon_n^{\parallel} \nabla_{\parallel}^2 \Phi_{n,c} + \varepsilon_n^{\perp} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = q_n, \quad (2.6)$$

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 já foi 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 reescrevemos 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 n é [56]

$$\Phi_{n,c}(\rho, z) = \frac{e}{4\pi\varepsilon_c\varepsilon_0} \int_0^{\infty} \{J_0(k\rho)[A_n(k)e^{kz} + B_n(k)e^{-kz} + e^{-k|z-z_n|}\delta_{n,c}]\} dk. \quad (2.7)$$

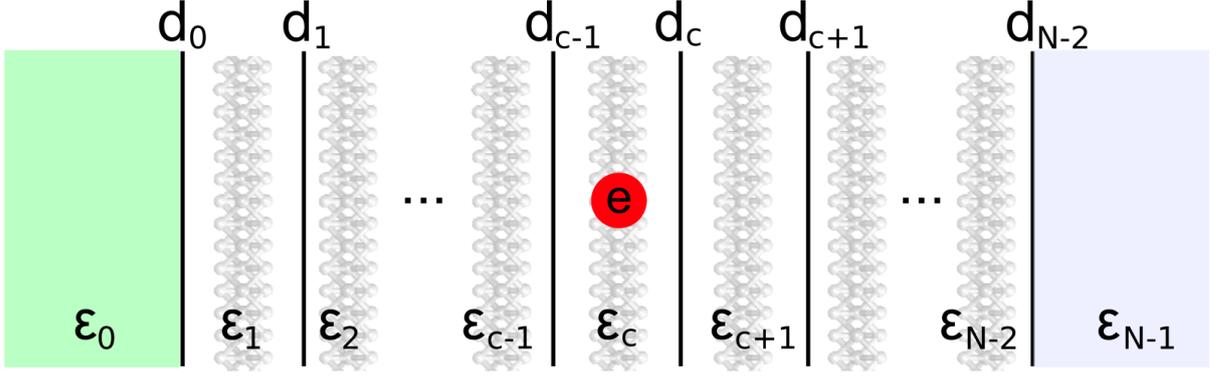


Figura 14: Esboço de uma série de interfaces entre as camadas com constante dielétrica ϵ_n dada para cada material. Uma carga (e) é colocada no centro da c -ésima camada, e gera um potencial de Coulomb, que pode ser obtido a partir da solução de Poisson, considerando a dependência espacial da constante dielétrica. Figura adaptada de REF. [56]

O potencial de interação $e - h$ é $\phi_{t,c} = e\Phi_{t,c}$ e pode ser escrito de forma mais compacta:

$$\phi_{t,c}(\rho) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty \frac{J_0(\rho k)}{\epsilon_{t,c}} dk, \quad (2.8)$$

onde a função de blindagem dielétrica efetiva, para o buraco na t -ésima camada (e elétron na c -ésima camada), a uma distância z_t da carga é $\epsilon_{t,c}(k) = \epsilon_c [A_t(k)e^{kz_t} + B_t(k)e^{-kz_t} + \delta_{t,c}]^{-1}$. Note que essa expressão também funciona para $t = c$, ou seja, é válida para éxcitons intracamada e intercâmara. Nosso objetivo passa a ser encontrar os coeficientes $A_t(k)$ e $B_t(k)$. Baseado nas equações de Maxwell, para as condições de contorno nas $N - 1$ interfaces, devemos ter o potencial $\phi_{t,c}(\rho)$ contínuo em cada interface, bem como sua derivada. Além disso, B_0 e A_{N-1} são identicamente nulos para evitar divergências em $z \rightarrow \pm\infty$. Para mais detalhes, ver apêndice B. Isso nos dá um total de $2(N - 1)$ equações. Nós podemos representar cada par dessas condições de contorno utilizando notação matricial. Considerando o elétron no centro de nosso sistema, ou seja, $z_c = 0$ na Eq. B.10, que implica $s_{c-1} = -1$ e $s_c = 1$, temos

$$M_n \begin{pmatrix} A_{n+1} \\ B_{n+1} \end{pmatrix} = \bar{M}_n \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} e^{kd_{c-1}} \\ \epsilon_c e^{kd_{c-1}} \end{pmatrix} \delta_{n,c-1} + \begin{pmatrix} e^{-kd_c} \\ -\epsilon_c e^{-kd_c} \end{pmatrix} \delta_{n,c}, \quad (2.9)$$

note que d_{c-1} agora é negativo. Além disso,

$$M_n \equiv \begin{pmatrix} e^{kd_n} & e^{-kd_n} \\ \epsilon_{n+1} e^{kd_n} & -\epsilon_{n+1} e^{-kd_n} \end{pmatrix}, \quad \bar{M}_n \equiv \begin{pmatrix} e^{kd_n} & e^{-kd_n} \\ \epsilon_n e^{kd_n} & -\epsilon_n e^{-kd_n} \end{pmatrix}. \quad (2.10)$$

Combinando todas condições de contorno —veja apêndice B— encontramos

$$\begin{pmatrix} 0 \\ B_{N-1} \end{pmatrix} = \mathcal{M} \begin{pmatrix} A_0 \\ 0 \end{pmatrix} - \mathcal{M}' \begin{pmatrix} e^{kd_{c-1}} \\ \epsilon_c e^{kd_{c-1}} \end{pmatrix} + \mathcal{M}'' \begin{pmatrix} e^{-kd_c} \\ -\epsilon_c e^{-kd_c} \end{pmatrix}, \quad (2.11)$$

onde $\mathcal{M} = \mathcal{M}^{(N-2)} = M_{N-2}^{-1} \bar{M}_{N-2} \cdots M_0^{-1} \bar{M}_0$, $\mathcal{M}' = M_{N-2}^{-1} \bar{M}_{N-2} \cdots M_c^{-1} \bar{M}_c M_{c-1}^{-1}$, e

$\mathcal{M}'' = M_{N-2}^{-1} \bar{M}_{N-2} \cdots M_{c+1}^{-1} \bar{M}_{c+1} M_c^{-1}$. Isso nos permite resolver para A_0 :

$$A_0 = \frac{(\mathcal{M}'_{11} + \varepsilon_c \mathcal{M}'_{12}) e^{kd_{c-1}} - (\mathcal{M}''_{11} - \varepsilon_c \mathcal{M}'_{12}) e^{-kd_c}}{\mathcal{M}_{11}}. \quad (2.12)$$

De posse de A_0 , a Eq. (2.9) é usada para encontrar $(A_n \ B_n)$ em uma n -ésima camada qualquer.

2.3 Hamiltoniano do Éxciton

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

$$H\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 \Psi - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 \Psi + V(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) \Psi. \quad (2.13)$$

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. (2.13). Continuaremos com essa notação no desenvolvimento que se segue. Podemos separar nosso Hamiltoniano como uma parte no plano da camada e outra perpendicular a este plano, parecido com o que fizemos na seção anterior:

$$H\Psi_{i,j}(\boldsymbol{\rho}_e, \boldsymbol{\rho}_h, z_e, z_h) = - \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\parallel,e}^2 + \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_{\parallel,h}^2 + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} + \frac{\hbar^2}{2m_h} \frac{\partial^2}{\partial z_h^2} - V_{i,j}(\boldsymbol{\rho}_e - \boldsymbol{\rho}_h) \right] \Psi_{i,j}, \quad (2.14)$$

onde os subíndices $i(j)$ representam um elétron (buraco) na camada $i(j)$ e estamos usando e e h para nos referir os operadores que atuam nas coordenadas do elétron e buraco, respectivamente. A Eq. (2.14) pode ser escrita como

$$H\Psi_{ij} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\parallel,e}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_{\parallel,h}^2 + V(\boldsymbol{\rho}_e - \boldsymbol{\rho}_h) \right] \Psi_{i,j} + t_e(\Psi_{i+1,j} + \Psi_{i-1,j}) + t_h(\Psi_{i,j+1} + \Psi_{i,j-1}), \quad (2.15)$$

sendo t_e e t_h os parâmetros de hoppings para o elétron e buraco, respectivamente.

Fazendo uma transformação para coordenadas relativa e do centro de massa, obtemos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\parallel,e}^2 \Psi_{i,j}(\boldsymbol{\rho}_e, \boldsymbol{\rho}_h) - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_{\parallel,h}^2 \Psi_{i,j}(\boldsymbol{\rho}_e, \boldsymbol{\rho}_h) = -\frac{\hbar^2}{2\mu^{ij}} \nabla_{\parallel}^2 \Psi_{i,j}(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}) - \frac{\hbar^2}{2M^{ij}} \nabla_{\parallel,R}^2 \Psi_{i,j}(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}), \quad (2.16)$$

onde $\mu^{ij} = \mu_e^i \mu_h^j / (\mu_e^i + \mu_h^j)$ é a massa reduzida e $M^{ij} = \mu_e^i + \mu_h^j$ a massa total do sistema [57]. Podemos unir as Eqs. (2.15) e (2.16) e reescrever nosso Hamiltoniano:

$$H\Psi_{i,j}(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}) = H_{ij} \Psi_{ij} + t_e(\Psi_{i+1,j} + \Psi_{i-1,j}) + t_h(\Psi_{i,j+1} + \Psi_{i,j-1}), \quad (2.17)$$

onde

$$H_{ij} = -(\hbar^2/2\mu^{ij})\nabla_{\parallel}^2 + V_{ij}, \quad (2.18)$$

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 à energia cinética do éxciton e vamos assumi-la como sendo zero. Fisicamente estamos tomando o referencial do centro-de-massa como a origem de nosso sistema. Para o caso de uma heterobcamada, nosso Hamiltoniano é descrito por

$$H\Psi_{i,j} = H_{i,j}\Psi_{i,j} + t_e(\Psi_{i+1,j} + \Psi_{i-1,j}) + t_h(\Psi_{i,j+1} + \Psi_{i,j-1}) - P^{\perp}F(\delta_{i,j-1} - \delta_{i-1,j})\Psi_{i,j}. \quad (2.19)$$

Aqui, P^{\perp} é o momento de dipolo na direção perpendicular (z) ao plano das camadas. F é o módulo do campo elétrico que também aponta na direção z e $i, j = 1, 2$, representam as camadas onde se encontram elétron e buraco. Finalmente, podemos escrever o Hamiltoniano do éxciton para a bicamada na forma matricial

$$H_{exc} = \begin{bmatrix} E_{11} + V_h & -t_h & -t_e & 0 \\ -t_h & E_{12} - P^{\perp}F & 0 & -t_e \\ -t_e & 0 & E_{21} + V_h + V_e + P^{\perp}F & -t_h \\ 0 & -t_e & -t_h & E_{22} + V_e \end{bmatrix}, \quad (2.20)$$

onde os termos $V_{e(h)}$ representam o *band offset* para o elétron (buraco), ou seja, a diferença entre os mínimos (máximos) das bandas de condução (valência) entre os materiais adjacentes. Nosso objetivo agora é diagonalizar esse Hamiltoniano, para obter a energia de ligação do éxciton.

Vamos fazer um procedimento análogo para a tricamada. Desta vez, os índices da posição do elétron e buraco podem assumir os valores $i, j = 1, 2, 3$. Desse modo, o Hamiltoniano para a tricamada é dado por

$$H\Psi_{i,j} = H_{i,j}\Psi_{i,j} + t_e(\Psi_{i+1,j} + \Psi_{i-1,j}) + t_h(\Psi_{i,j+1} + \Psi_{i,j-1}) - P^{\perp}F(\delta_{i,j-1} - \delta_{i-1,j})\Psi_{i,j} - 2P^{\perp}F(\delta_{i,j-2} - \delta_{i-2,j})\Psi_{i,j}, \quad (2.21)$$

ou, na forma matricial

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

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

$$\mathcal{H}_e = \begin{bmatrix} t_e & 0 & 0 \\ 0 & t_e & 0 \\ 0 & 0 & t_e \end{bmatrix}, \quad \mathcal{H}_1^i = \begin{bmatrix} E_{11} + V_h & t_h & 0 \\ t_h & E_{12} - P^\perp F & t_h \\ 0 & t_h & E_{13} + V_h - 2P^\perp F \end{bmatrix}, \quad (2.23)$$

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

e

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

Neste caso, o superíndice i na matriz indica que o mínimo da banda de condução se encontra sobre os materiais na lateral, ou seja, energeticamente o elétron tem maior probabilidade de ser encontrado nas camadas ímpares (1 e 3). Para heterotricamadas onde o mínimo da banda de condução é sobre a camada central e, portanto, o elétron tem maior probabilidade de ser encontrado na camada par, representamos com um superíndice p no Hamiltoniano. Logo, escrevemos

$$\mathcal{H}_1^p = \begin{bmatrix} E'_{11} + V_e & t_h & 0 \\ t_h & E'_{12} + V_e + V_h - P^\perp F & t_h \\ 0 & t_h & E'_{13} + V_e - 2P^\perp F \end{bmatrix}, \quad (2.26)$$

$$\mathcal{H}_2^p = \begin{bmatrix} E'_{21} + P^\perp F & t_h & 0 \\ t_h & E'_{22} + V_h & t_h \\ 0 & t_h & E'_{23} - P^\perp F \end{bmatrix}, \quad (2.27)$$

$$\mathcal{H}_3^p = \begin{bmatrix} E'_{31} + V_e + 2P^\perp F & t_h & 0 \\ t_h & E'_{32} + V_e + V_h + P^\perp F & t_h \\ 0 & t_h & E'_{33} + V_e \end{bmatrix}. \quad (2.28)$$

Podemos relacionar os Hamiltonianos H^i e H^p , na ausência de campos externos, conforme a Eq. (2.17) ou tomando $F = 0$ na Eq. (2.21), fazendo a transformação

$$H^p = (V_e + V_h)\delta_{kk} - H^i, \quad (2.29)$$

porém, os termos de energia, E_{ij} e E'_{ij} , não estão relacionados, devendo ser calculados de acordo com a Eq. (2.18).

2.4 Expressão Analítica Para a Função Dielétrica

Nesta seção, encontraremos expressões analíticas para as funções dielétricas $\varepsilon_{t,c}(k)$ calculadas para heterobicamadas e heterotricamadas em diferentes configurações espaciais de éxcitons. É preciso já deixar claro que a expressão se torna cada vez mais complicada à medida que mais camadas vão sendo adicionadas ao sistema. Para as estruturas tratadas nesse trabalho, a função dielétrica pode ser escrita na forma:

$$\varepsilon_{t,c}^{(N)}(k) = \epsilon_c \frac{\eta^{(N)}(k)}{\eta_{t,c}^{(N)}(k)}, \quad (2.30)$$

onde o superíndice N indica a quantidade de camadas encapsuladas, os subíndices t e c representam o índice da camada para o buraco e elétron, respectivamente. A função $\eta^{(N)}(k)$ foi obtida computacionalmente e é independente da posição do éxciton no sistema, conforme

$$\eta^{(N)}(k) = \frac{\varepsilon_0 \sum_{a_1, \dots, a_N=0}^1 \left\{ (e^{2d_{a_1}} f_{a_2, \dots, a_N})^k \prod_{n=0}^N [\varepsilon_n + \varepsilon_{n+1} (1 - 2\Gamma_{n,0,0,0}^{a_1, \dots, a_N})] \right\}}{e^{-2d_0 k} (\varepsilon_0 + \varepsilon_1) - (\varepsilon_0 - \varepsilon_1)}, \quad (2.31)$$

onde nós usamos as funções de índices f_{a_1, a_2, \dots, a_m} e $\Gamma_{n,q,r,s}^{a_1, a_2, \dots, a_m}$, que são definidas como:

$$f_{a_1, a_2, \dots, a_m} \equiv \begin{cases} \exp [2(d_{a_1+1} + d_{a_2+2} + \dots + d_{a_m+m})], & m \geq 1 \\ 1, & m = 0, \end{cases} \quad (2.32)$$

e

$$\Gamma_{n,q,r,s}^{a_1, a_2, \dots, a_m} \equiv \begin{cases} \delta_{n,q} \delta_r^{a_1} + \delta_{n,q+1} \delta_1^{a_1+a_2} + \delta_{n,q+2} \delta_1^{a_2+a_3} + \\ \dots + \delta_{n,q+m-1} \delta_1^{a_{m-1}+a_m} + \delta_{n,q+m} \delta_s^{a_m}, & m > 1 \\ \delta_{n,q} \delta_r^{a_1} + \delta_{n,q+1} \delta_s^{a_1}, & m = 1 \\ \delta_{n,q} \delta_{n,r}, & m = 0. \end{cases} \quad (2.33)$$

As Eqs. (2.33) e (2.32) não carregam nenhum significado físico em seus índices, seus objetivos residem inteiramente em tornar a expressão para a função dielétrica mais compacta.

A função $\eta_{t,c}^{(N)}(k)$ muda dependendo da configuração espacial do éxciton. Vamos começar fixando a posição do elétron em $c = 1$. Assim, as diferentes configurações de éxcitons podem ser encontradas alterando a posição do buraco (t). Neste caso, temos:

$$\eta_{t,1}^{(N)}(q) = \sum_{a_1, \dots, a_{N-t}=t-1}^t \left\{ (f_{a_1, \dots, a_{N-t}})^q e^{2w_{t,1}q} \prod_{n=t}^N [\varepsilon_n + \varepsilon_{n+1} (1 - 2\Gamma_{n,t,t,t-1}^{a_1, \dots, a_{N-t}})] \right. \\ \left. + e^{2d_{t,1}q} \prod_{n=t}^N [\varepsilon_n + \varepsilon_{n+1} (1 - 2\Gamma_{n,t,t-1,t-1}^{a_1, \dots, a_{N-t}})] \right\}. \quad (2.34)$$

Vamos agora considerar um único caso em que o elétron não esteja na camada

Tabela 1: Seis de nove funções dielétricas (ε) podem ser calculadas utilizando as Eqs. (2.34) e (2.36).

	$\varepsilon_{t,c}$
Podem ser calculados pelas Eqs. (2.34) e (2.36).	ε_{11} $\varepsilon_{2,1} \equiv \varepsilon_{1,2}$ $\varepsilon_{3,1} \equiv \varepsilon_{1,3}$ $\varepsilon_{2,2}$
Não podem ser calculados pelas Eqs. (2.34) e (2.36).	$\varepsilon_{3,3}$ $\varepsilon_{2,3} \equiv \varepsilon_{3,2}$

$c = 1$. Neste caso, o elétron encontra-se na camada central, $c = 2$, a equação é:

$$\varepsilon_{2,2}^{(3)}(q) = \frac{\eta^{(3)}(q)}{\eta_{2,2}^{(3)}(q)} \left[\frac{e^{-2d_0q}(\varepsilon_0 + \varepsilon_1) - (\varepsilon_0 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_0} \right], \quad (2.35)$$

onde

$$\begin{aligned} \eta_{2,2}^{(3)} = & \sum_{i=0}^1 e^{2d_iq} \left[\prod_{n=0}^1 [\varepsilon_n + \varepsilon_{n+1}(1 - 2\Gamma_{n,0,0,0}^i)] - e^{2d_1q} \prod_{n=0}^1 [\varepsilon_n + \varepsilon_{n+1}(1 - 2\Gamma_{n,0,0,1}^i)] \right] \\ & \times \sum_{j=0}^1 e^{2d_jq} \left[e^{2d_2q} \prod_{n=0}^1 [\varepsilon_n + \varepsilon_{n+1}(1 - 2\Gamma_{n,0,2,2}^j)] - \prod_{n=0}^1 [\varepsilon_n + \varepsilon_{n+1}(1 - 2\Gamma_{n,0,2,3}^j)] \right]. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Mas nós sabemos que, $\varepsilon_{t,c} = \varepsilon_{c,t}$, ou seja, as Eqs. 2.34 e 2.36 para o caso de elétrons na camada 1 e 2, respectivamente, são suficientes para determinar todos os casos da heterobcamada, porém só é possível determinar seis das nove funções dielétricas possíveis para a tricamada — ver tabela 1.

Para resolver os casos que ainda faltam, vamos separar a estrutura em dois tipos: simétrica ou assimétrica, com relação ao plano da camada central. Note que, essa definição torna impossível classificar a bicamada como um caso simétrico ou assimétrico.

2.4.1 Caso Simétrico

Quando a heterotricamada é simétrica com relação ao plano da camada central, teremos: $\varepsilon_3 = \varepsilon_1$, e $\varepsilon_4 = \varepsilon_0$. Esse último assume que o superstrato e o substrato devem ser feitos do mesmo material e que a largura da camada 3 e da camada 1, além da largura das camadas 0 e 4, são iguais entre si.

Vamos considerar um dos casos onde não é possível calcular a função dielétrica utilizando as Eqs. (2.34) ou (2.36): considere a função dielétrica $\varepsilon_{2,3}$ ($= \varepsilon_{3,2}$, veja a Tabela 1). Na Fig. 15 o elétron é representado em vermelho e o buraco em azul. Camadas com cores iguais são “cópias” uma da outra, ou seja, são compostas do mesmo material (ϵ) e têm a mesma espessura.

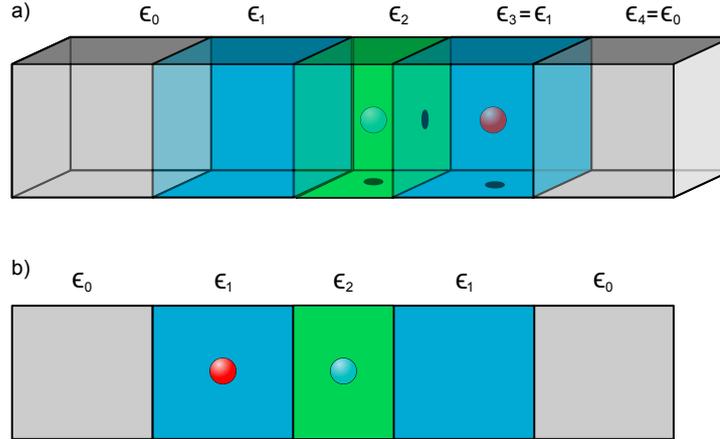


Figura 15: Ilustração do ILE com $c = 3$ e $t = 2$ em uma heteroestrutura simétrica com respeito ao plano da camada central. a) As Eqs. (2.34) ou (2.36) não nos permitem calcular a função dielétrica $\varepsilon_{2,3}$. Afim de contornar esse problema, fazemos uma rotação de um ângulo π em torno do eixo do elétron. b) Representação bidimensional do sistema rotacionado. Devido à simetria da estrutura, é fácil ver que $\varepsilon_{2,3} = \varepsilon_{2,1}$.

A Fig. 15a) ilustra a configuração espacial que dá origem a essa função dielétrica. Como não temos, a priori, as equações necessárias para calcular a função $\varepsilon_{2,3}$, vamos utilizar a simetria do sistema ao nosso favor, rotacionando a estrutura de π radianos em torno da posição do elétron, representado em vermelho — ver Fig. 15 b). Vemos que o sistema resultante é o mesmo sistema que gera a função $\varepsilon_{2,1}$, essa pode ser obtida por meio da Eq. (2.34). Portanto, concluímos que $\varepsilon_{3,2} = \varepsilon_{2,1}$ em uma heterotricamada simétrica. Além disso, como $\varepsilon_{t,c} = \varepsilon_{c,t}$, é imediato perceber que: $\varepsilon_{3,2} = \varepsilon_{2,1} = \varepsilon_{1,2} = \varepsilon_{2,3}$.

Obviamente, a simetria ilustrada na Fig. 15 também mostra que $\varepsilon_{3,3} = \varepsilon_{1,1}$. Sendo assim, de acordo com a Tabela 1, conhecemos todas as expressões analíticas para um éxciton em uma heterotricamada, encapsulada e simétrica.

2.4.2 Caso Assimétrico

Vamos considerar uma heterotricamada, encapsulada e assimétrica. A Fig. 16a) ilustra uma estrutura assimétrica. Camadas com cores diferentes representam materiais (ϵ) diferentes, além disso, note que a espessura dos materiais é independente, podendo ou não ser iguais. A Fig. 16b) é simplesmente uma representação 2D da Fig. 16a). Nela também ilustramos o eixo perpendicular ao plano das camadas. O elétron — representado em vermelho — se encontra no centro do sistema.

A Fig. 16c) representa o sistema rotacionado de π radianos em relação ao eixo do elétron, saindo da folha. Fizemos um procedimento análogo na seção anterior, porém, dessa vez, não temos a simetria para nos ajudar. Vamos escrever $\varepsilon_{2,3} = \varepsilon_{2,3}(k, d_i, \epsilon_i, w_{23})$, onde $d_i = \{d_0, d_1, d_2, d_3\}$ e $\epsilon_i = \{\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4\}$. É claro que, para um dado sistema, ϵ_i e d_i são

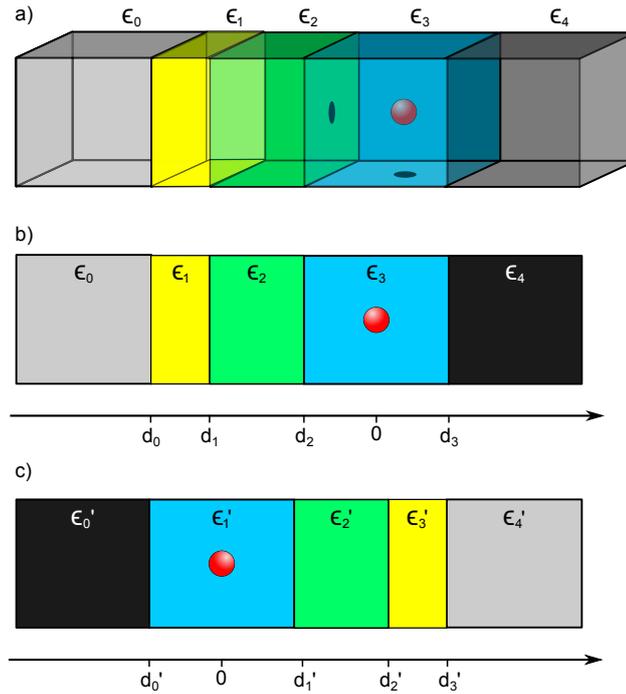


Figura 16: a) Ilustração de uma heteroestrutura assimétrica com respeito ao plano da camada central. b) Representação bidimensional da estrutura em a). c) Sistema rotacionado e sob as transformações de índices, Eq. (2.38)

todos constantes. Nosso objetivo é escrever:

$$\begin{cases} \varepsilon_{2,3}(k, d_i, \epsilon_i, w_{23}) = \varepsilon_{2,1}(k, d'_i, \epsilon'_i, w'_{21}) \\ \varepsilon_{3,3}(k, d_i, \epsilon_i) = \varepsilon_{1,1}(k, d'_i, \epsilon'_i), \end{cases} \quad (2.37)$$

ou seja, achar os parâmetros que tornem uma função desconhecida em uma função já conhecida, para todo valor de k .

A matriz de rotação será simplesmente $R = -I$, onde I representa a matriz identidade. Além disso, vamos fazer as seguintes transformações indiciais:

$$\begin{cases} d'_i = -d_{3-i} \\ \epsilon'_i = \epsilon_{4-i} \\ w'_{21} = -w_{23} \end{cases} \quad (2.38)$$

o sinal negativo na primeira e ultima Eq. de 2.38 vem da matriz de rotação.

As Eqs. 2.38 e 2.37, são suficientes para encontrar os dois casos que faltavam. Desse modo, temos todas as expressões analíticas para as funções dielétricas em um sistema assimétrico.

3 RESULTADOS

Neste capítulo, apresentamos os resultados encontrados para diversos sistemas, envolvendo heterobicamadas e heterotricamadas. Analisamos a energia de ligação para cada sistema, utilizando estruturas assimétricas e simétricas. Neste último, observamos o comportamento da energia como uma função de um campo elétrico perpendicular ao plano das camadas, bem como a sobreposição das funções de ondas, com o objetivo de inferir sobre qual sistema teria maior probabilidade da ocorrência do ILE, examinando a distribuição das funções de onda do par $e - h$ nas camadas. Além disso, investigamos a separação média de elétrons e buracos, para heterobicamadas como uma função da intensidade de um campo elétrico aplicado na direção perpendicular ao plano das camadas. Por último, verificamos o efeito da quebra de simetria para diversas heterotricamadas.

Chamaremos de “configuração padrão” o sistema composto de vdWHs com empilhamento AA , ou seja, onde a posição dos átomos de calcogênio coincide com os átomos de calcogênio das camadas vizinhas. Consideramos a distância entre as interfaces de camadas adjacentes de 6.3Å , o que é aproximado aqui como sendo também a espessura das camadas. Os materiais são encapsulados por h-BN no caso simétrico. Além disso, por padrão, consideramos transições $K - K$, isto é, assumimos elétrons e buracos no ponto K da zona de Brillouin. A direção do campo elétrico é sempre perpendicular (direção z) ao plano das camadas. Considere sempre essa configuração, até que seja dito o contrário.

Como padronização para as figuras que mostram a distribuição da função de onda no estado fundamental nas camadas, temos as camadas de molibidênio (Mo) e tungstênio (W) em azul e amarelo, respectivamente. A função de onda do elétron está em vermelho, já a do buraco é representada em preto.

3.1 Heteroestruturas Compostas por $MoSe_2/WSe_2$

Inicialmente, calculamos a energia de ligação do éxciton em uma heterobicamada (HB, do inglês *heterobilayer*) para configuração padrão, composta por uma camada de disseleneto de molibidênio e uma camada de disseleneto de tungstênio ($MoSe_2/WSe_2$) em três casos: bicamada $MoSe_2/WSe_2$ e tricamadas $WSe_2/MoSe_2/WSe_2$ e $MoSe_2/WSe_2/MoSe_2$. Obtivemos também a sobreposições das funções de onda do elétron e buraco, $\langle \psi_e | \psi_h \rangle$, e plotamos como um mapa de cores, onde o “zero” representa nenhuma sobreposição e “um” representa 100% de sobreposição (*overlap*), veja Fig. 17. Em seguida, também investigamos a bicamada e tricamada desses materiais para empilhamento AA' (onde a posição dos átomos de calcogênio de

Tabela 2: Parâmetros no modelo com heteroestruturas formadas por MoSe₂/WSe₂.

MoSe ₂ /WSe ₂	t_e	t_h	V_e	V_h
Empilhamento AA	0 meV	49 meV	0.25 eV	0.34 eV
Empilhamento AA'	3 meV	2 meV	0.26 eV	0.32 eV

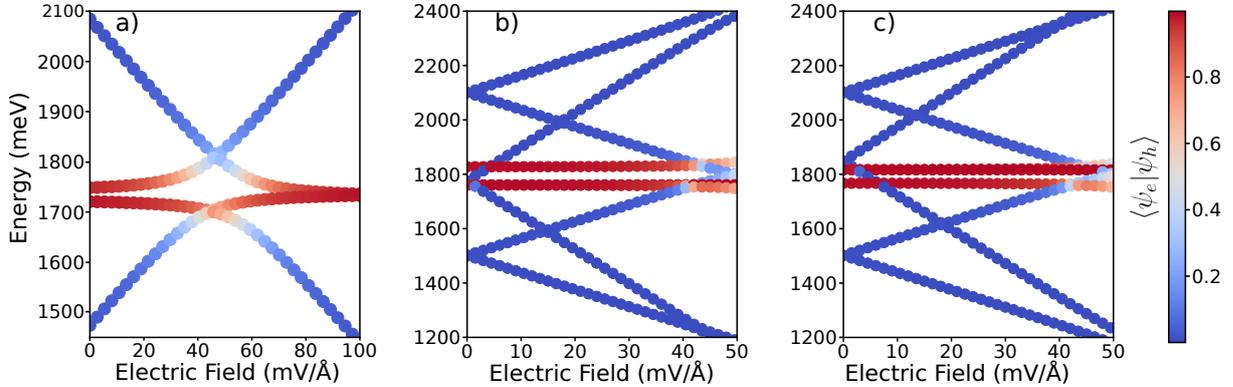


Figura 17: Gráfico da energia de ligação dos éxcitons em função do campo elétrico para heteroestruturas na configuração padrão. a) Bicamada MoSe₂/WSe₂. b) Tricamada WSe₂/MoSe₂/WSe₂. c) Tricamada MoSe₂/WSe₂/MoSe₂.

uma camada coincide com os átomos de metal de camadas adjacentes). Desta vez, plotamos o gráfico para a bicamada e a tricamada formada por WSe₂/MoSe₂/WSe₂, como mostrado na figura 18.

Os parâmetros de hopping e demais parâmetros utilizados para esses materiais podem ser encontrados em [52, 58] e estão dispostos na tabela 2.

Com o objetivo de saber qual heteroestrutura terá — no estado fundamental — maior sobreposição das funções de onda na ausência do campo elétrico, ou seja, para inferir sobre qual heteroestrutura tem maior probabilidade de ocorrência do ILE na ausência de campo externo e no estado fundamental, comparamos as funções de onda do elétron e do buraco ao longo das camadas. O resultado é exibido na Fig. 19, que mostra uma superposição ligeiramente

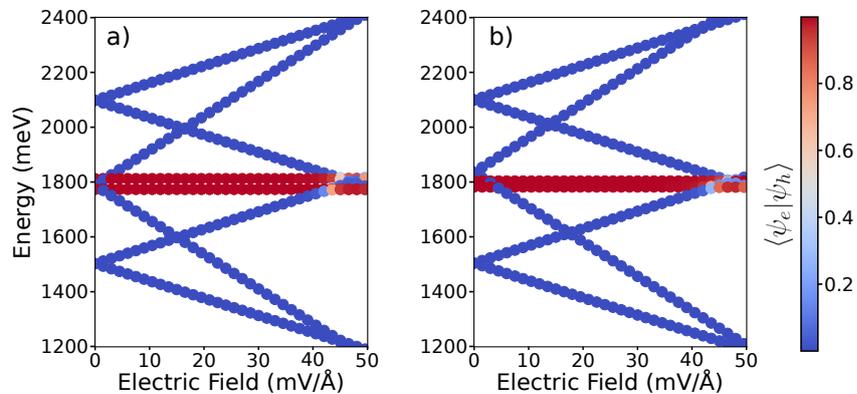


Figura 18: Gráfico da energia de ligação dos éxcitons em função do campo elétrico para heteroestruturas com empilhamento AA'. a) Tricamada WSe₂/MoSe₂/WSe₂. b) Tricamada MoSe₂/WSe₂/MoSe₂.

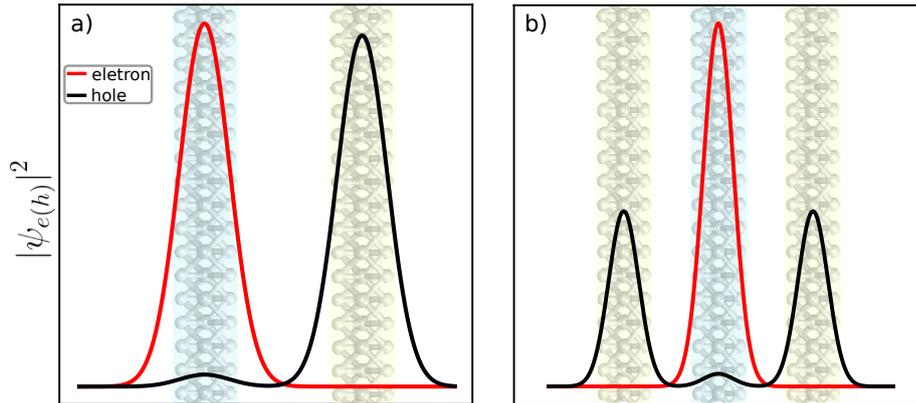


Figura 19: Distribuição das funções de onda no espaço real. Alinhamento AA. a) HB composta por $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$, com sobreposição de $\approx 3.33\%$. b) Heterotrincamada composta por $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$, com sobreposição de $\approx 4.11\%$.

maior para o caso da tricamada

A Fig. 17a) mostra que o aumento do campo equaliza a distribuição de elétrons e buracos na bicamada, além de aumentar a sobreposição do éxciton intercâmara. Entretanto, não podemos dizer o mesmo para as heterotrincamadas presentes nas Figs. 17 e 18. Também é possível notar o efeito Stark linear nessas heteroestruturas, indicando momento de dipolo permanente, como discutido na seção 1.3

Dos resultados expostos na Fig 19, o éxciton intercâmara tem uma probabilidade levemente maior de ocorrência na Heterotrincamada formada por $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2/\text{WSe}_2/\text{WSe}_2$, com uma sobreposição de 3.33% para a bicamada, contra 4.11% da tricamada. Esse resultado já é previsto na literatura[59].

3.2 Heteroestruturas Compostas por $\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$

Nesta seção, fizemos uma análise parecida com a da seção anterior, mas, dessa vez, para heteroestruturas compostas por disseleneto de molibdênio e dissulfeto de tungstênio ($\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$). A Fig. 20 mostra o gráfico da energia de ligação dos éxcitons para heterobicamadas e heterotrincamadas formadas de $\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$ na configuração padrão.

Novamente, calculamos a distribuição das funções de ondas no estado fundamental, na ausência de campo, como uma função das camadas no espaço real. A Fig 21 mostra o resultado obtido. Para nosso modelo com heteroestruturas formadas por $\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$, utilizamos os dados [60] dispostos na tabela 3.

Observando a Fig. 20a), vemos que o estado fundamental diminui com o campo

Tabela 3: Parâmetros no modelo com heteroestruturas formadas por $\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$.

$\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$	t_e	t_h	V_e	V_h
Empilhamento AA	26 meV	0 meV	0.034 eV	0.75 eV

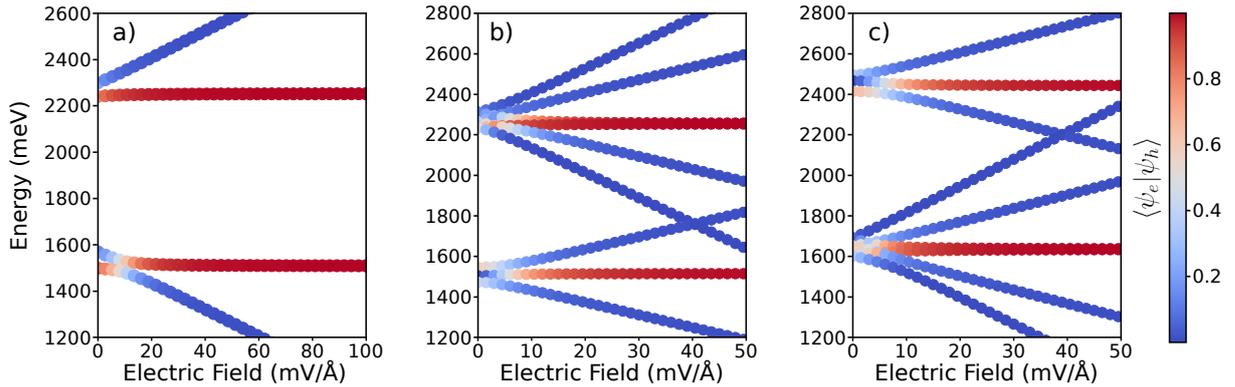


Figura 20: Gráfico da energia de ligação dos éxcitons em função do campo elétrico para heteroestruturas na configuração padrão. a) Bicamada $\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$. b) Tricamada $\text{WS}_2/\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$. c) Tricamada $\text{MoSe}_2/\text{WS}_2/\text{MoSe}_2$.

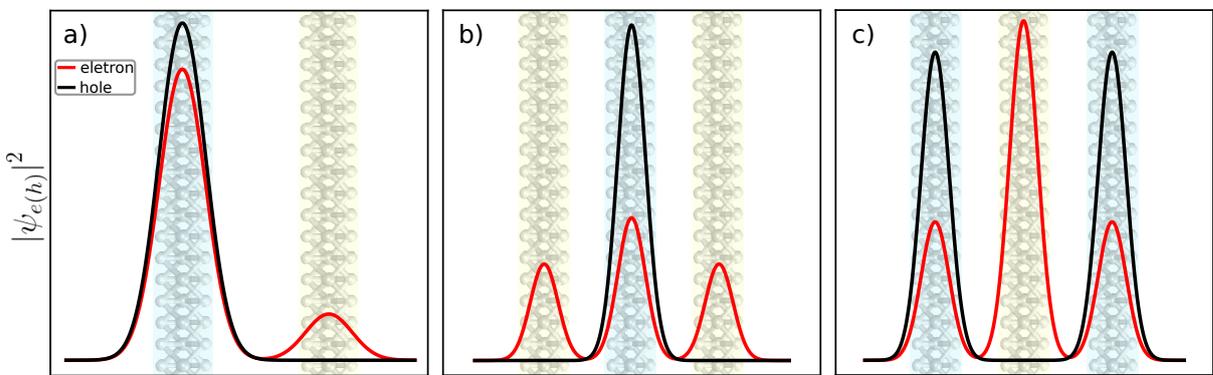


Figura 21: Distribuição das funções de onda no espaço real. a) HB composta por $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$, as funções têm sobreposição de $\approx 86.3\%$. b) Tricamada $\text{WS}_2/\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$, sobreposição de $\approx 42.5\%$. c) Tricamada $\text{MoSe}_2/\text{WS}_2/\text{MoSe}_2$, sobreposição de $\approx 36.7\%$.

elétrico aplicado. Podemos observar também que a sobreposição das funções de onda para o estado fundamental é alta para bicamada e certamente um valor considerável para as heterotricamadas. Essa característica é consistente com a Fig 21a) e 21b), que mostra uma sobreposição de $\approx 86.3\%$ e $\approx 42.5\%$ para a bicamada e tricamada formada por $\text{WS}_2/\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$, respectivamente.

Novamente a HT formada por 2 camadas de MoSe_2 têm menor sobreposição entre as três configurações. Concluímos que esse comportamento se dá devido ao *band offset* do elétron ser muito pequeno para esses materiais. Desse modo, o potencial de interação $e - h$ é suficientemente grande para que o elétron “ultrapasse” a barreira e seja mais provável de ser encontrado na mesma camada do buraco. Note que, embora a Fig 21b) mostre o pico central maior que os picos laterais, a probabilidade do elétron ser encontrado no WSe_2 ainda é maior.

3.3 Heteroestruturas Compostas por $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$

Finalmente, analisamos o caso de vdWHs formadas por dissulfeto de molibidênio e disseleneto de tungstênio. Dessa vez, entretanto, consideramos a transição indireta[61], onde

Tabela 4: Parâmetros no modelo com heteroestruturas formadas por $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$.

$\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$	t_e	t_h	V_e	V_h
Empilhamento AA	0 meV	234 meV	0.31 eV	0.44 eV

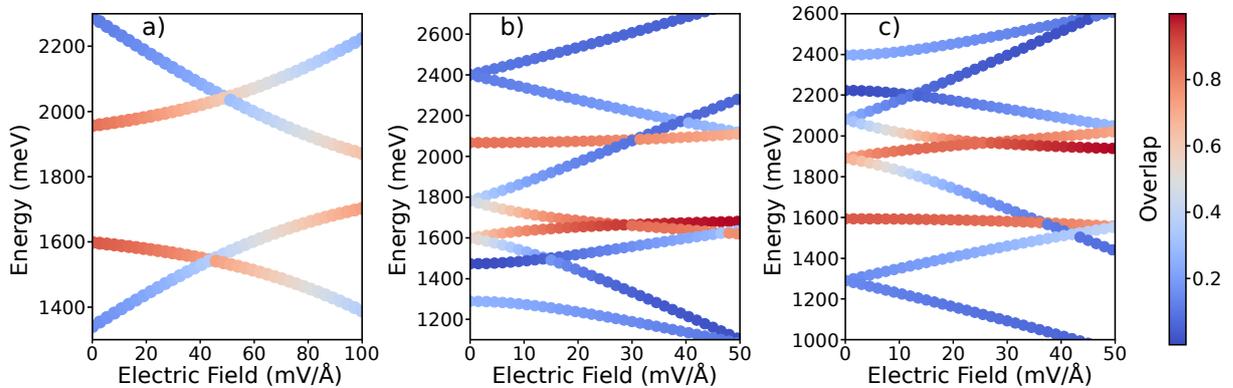


Figura 22: Gráfico da energia de ligação dos éxcitons em função do campo elétrico para heteroestruturas $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$. Transição indireta Γ - K . a) Bicamada $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$. b) Tricamada $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$. c) Tricamada $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$.

buracos se encontram no ponto Γ e elétrons no ponto K da zona de Brillouin. Os resultados estão nas Figs. 22 e 23.

A Fig. 22 mostra, novamente, uma tendência do campo equalizar a distribuição de elétrons e buracos nas camadas. Além disso, é interessante notar o comportamento do éxciton nos estados de mais baixa energia para a HT formada por $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ (Fig. 22b). Nesses estados, há um anticruzamento nos níveis mais baixos e não há momento de dipolo permanente considerável. Já na heterotricamada $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ (Fig. 22c) temos um o efeito Stark linear para os níveis mais baixos. No segundo caso, elétron e buraco estão bem separados nas camadas, tornando o termo de dipolo dominante. No primeiro, elétron e buraco estão sobrepostos o suficiente para que a contribuição de dipolo seja pequena, neste caso, o termo parabólico do efeito Stark é o dominante.

Das informações contidas na Fig. 23, novamente, a heteroestrutura que contém duas camadas de tungstênio tem maior sobreposição das funções de onda do $e-h$, com sobreposição de $\approx 23.7\%$. Já a heteroestrutura com duas camadas de molibidênio, tem menor sobreposição entre os três casos analisados nesta seção, com sobreposição de $\approx 13\%$.

Para as figuras desta seção, os parâmetros [61] utilizados em nosso modelo estão descritos na tabela 4.

3.4 Distância Média dos Dipolos

Vimos que, em nosso modelo, elétrons e buracos podem estar na mesma camada ou em camadas vizinhas, formando um ILE. Se olharmos para esses éxcitons como dipolos, podemos nos perguntar o quão eficientemente um campo elétrico na direção z altera a separação

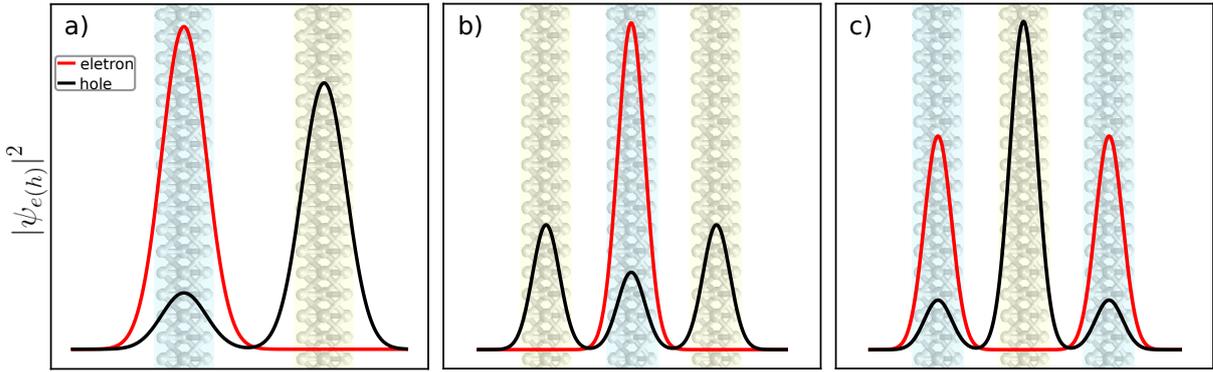


Figura 23: Distribuição das funções de onda no espaço real para heteroestruturas formadas por MoS₂/WSe₂. a) HB composta por MoS₂/WSe₂, sobreposição de $\approx 17.5\%$. Transição indireta Γ - K . b) Heterotrilaíada composta por WSe₂/MoSe₂/WSe₂, sobreposição de $\approx 23.7\%$. c) Heterotrilaíada composta por MoS₂/WSe₂/MoSe₂, com sobreposição de $\approx 13\%$.

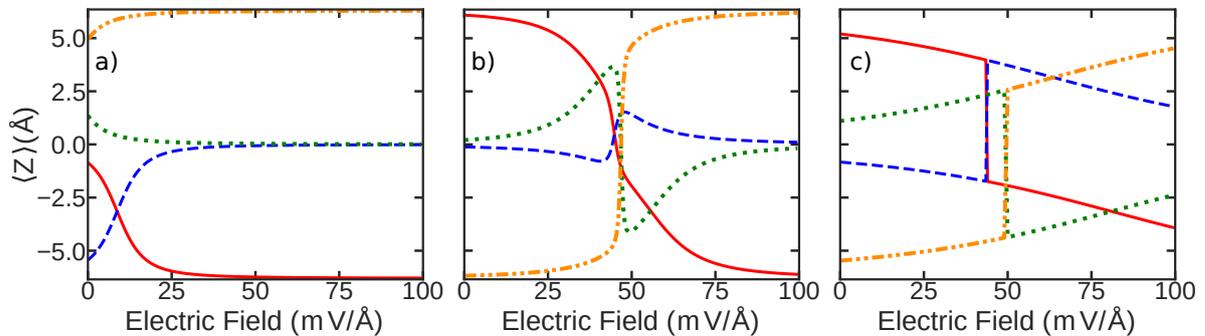


Figura 24: Distância média de elétrons e buracos como função de um campo elétrico perpendicular. HBs formadas por (a) MoSe₂/WS₂, (b) MoSe₂/WSe₂, (c) MoS₂/WSe₂.

entre os éxcitons do sistema. Essa informação é importante em sistemas com interação éxciton-éxciton, como por exemplo em óptica não linear [62]. Nesses sistemas, o momento de dipolo desempenha um papel importante.

A Fig. 24 mostra a distância média entre os estados excitônicos para várias HBs, calculado segundo a equação:

$$\langle z \rangle = \langle z_h - z_e \rangle = \sum_{i,j=1}^N |\Psi_{i,j}|^2 (z_j - z_i), \quad (3.1)$$

onde $\Psi_{i,j}$ é a componente da função de onda relacionada ao elétron (buraco) na camada i (j), como vimos na seção 2.3.

Vamos lembrar que a largura de cada camada considerada foi de 6.3\AA . Com isso em mente, vemos que as Fig. 24 a) e b) exibem estados com separação próximo da máxima permitida em nosso sistema. Porém, a Fig. 24c) mostra uma separação máxima um pouco menor, condizente com sua maior distribuição do buraco ao longo das camadas, como discutido anteriormente.

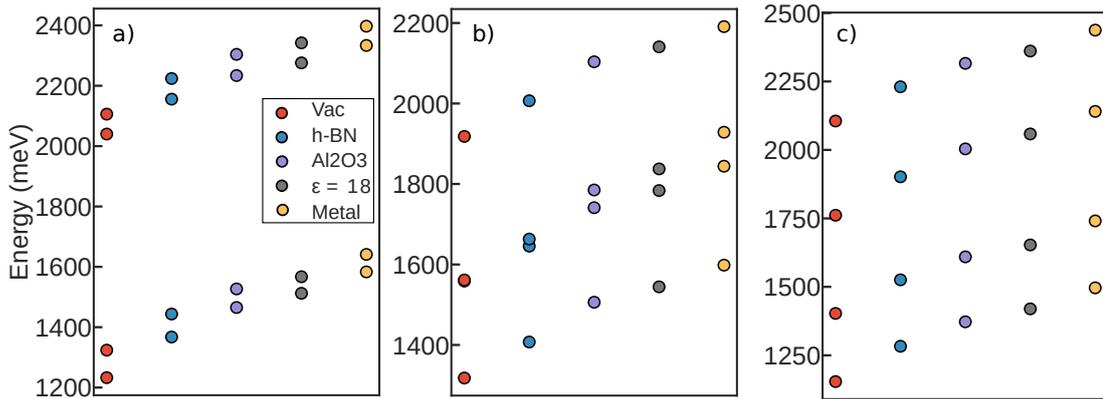


Figura 25: Energia dos éxcitons em vdWHs do tipo Y/HB/vácuo, com Y = vácuo, h-BN, Al₂O₃, metal e um material genérico com $\epsilon = 18$. Os sistemas são MoSe₂/WS₂ (a), MoSe₂/WSe₂ (b), MoS₂/WSe₂ (c). Todos na ausência de campos externos.

3.5 Heteroestruturas Assimétricas

Como já esperávamos, devido a simetria do sistema para a tricamada, temos alguns estados degenerados quando $\mathbf{F} = \mathbf{0}$, como pode ser visto nas figuras 17, 20 e 22, b) e c). Com o propósito de investigar o efeito da assimetria em heterotricamadas, ou os efeitos de diferentes substratos nas heterobcamadas, investigamos heteroestruturas do tipo Y/vdWH/vácuo, onde Y representa materiais como Al₂O₃, h-BN e metal.

3.5.1 Heterobcamada

Na heterobcamada não há simetria na direção z . Sendo assim, não deveríamos ter estados degenerados. A Fig. 25 mostra o efeito da variação do substrato na energia de várias HBs, na ausência de campos externos.

Notamos que à medida que a constante dielétrica do substrato aumenta, a energia de ligação aumenta consideravelmente. Além disso, na Fig 25 b), vemos que o estado com energia intermediária está degenerado na heteroestrutura vácuo/HB/vácuo. No início da seção, falamos que não deveriam haver estados degenerados nesses sistemas já que o sistema não possui simetria. De fato, para essa combinação específica de materiais, a energia dos éxcitons intracamada são muito parecidas, de modo que os estados sejam vistos como degenerado. A variação na constante dielétrica do substrato faz com essa degenerescência “acidental” se quebre.

3.5.2 Heterotricamada

Ao contrário da HB, sistemas formados por HTs (estudados nesse trabalho) apresentam simetria com relação ao plano da camada central do sistema. Como resultado, dois estados simétricos (e.g $\Psi_{2,1}$ e $\Psi_{2,3}$) a esse plano tem a mesma energia e são, portanto, estados degenerados.

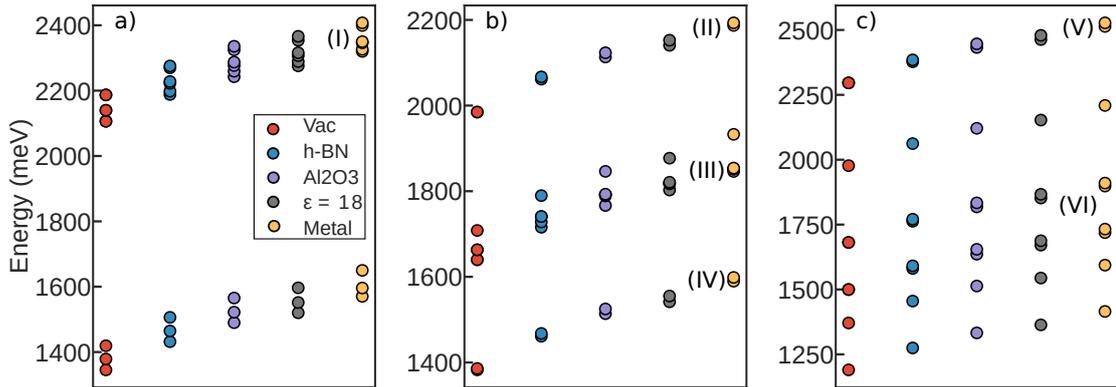


Figura 26: Energia dos éxcitons em vdWHs do tipo Y/HT/vácuo, com Y = vácuo, h-BN, Al₂O₃, metal e um material genérico com $\varepsilon = 18$. Todos na ausência de campos externos. A combinação de materiais é WS₂/MoSe₂/WS₂ (a), WSe₂/MoSe₂/WSe₂ (b), WSe₂/MoS₂/WSe₂ (c). As energias em (I), (II), ..., (VI) serão analisadas adiante como função de um campo elétrico $\mathbf{F} = F\mathbf{z}$.

Fizemos um estudo análogo ao da seção anterior, onde variamos o material do substrato e observamos a energia dos éxcitons no sistema, inicialmente na ausência de campo externo. Os resultados estão na Fig. 26.

Quando o substrato é diferente de vácuo, há uma quebra de simetria na direção z . Para sustentar essa afirmação, nós observamos a variação da energia de éxcitons em sistemas assimétricos na forma metal/HT/vácuo. Com o campo variando próximo de zero, a Fig. 27 mostra o comportamento das energias nas regiões onde houve quebra de simetria — (I), (II), (III), ..., (VI). Essas regiões são as mesmas indicadas na figura 26. Podemos ver que o campo pode recuperar a degenerescência para alguns estados. Neste caso, como o sistema não é mais simétrico, o estado degenerado não ocorre mais para valores onde o campo é nulo.

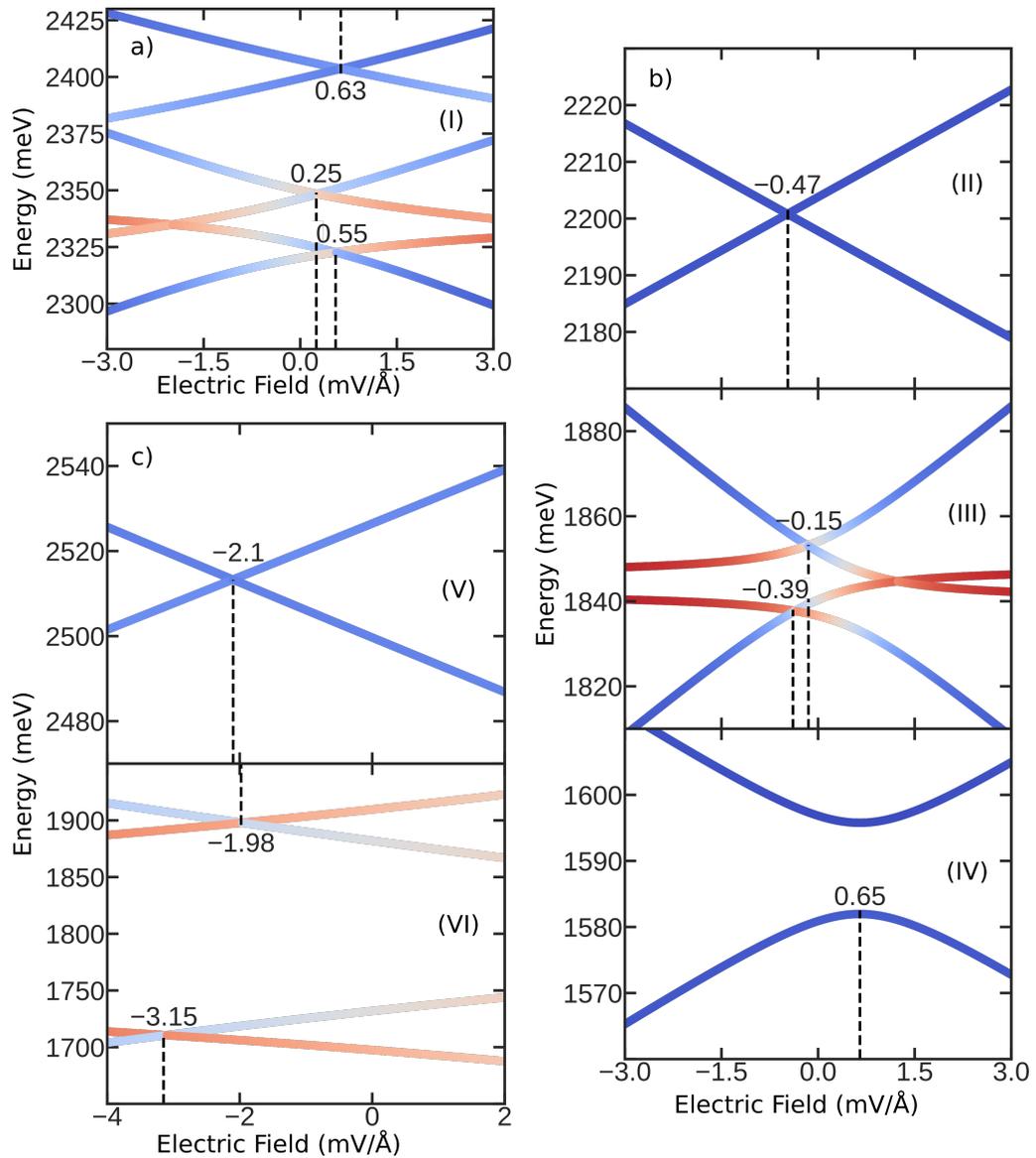


Figura 27: Energias dos éxcitons em estados das regiões (I), (II), ..., (VI), como mostra a Fig. 26. Heterotricamadas formadas por a) $\text{WS}_2/\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$, b) $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ e c) $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$.

4 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Nos capítulos iniciais deste trabalho, discutimos sobre heteroestruturas semicondutoras, bem como algumas de suas aplicações, o modelo de massa efetiva e éxcitons intercamada — quasipartícula que desempenha um papel central nesse texto. Abordamos o modelo teórico que nos permitiu modelar nosso problema e extrair os resultados que vieram a seguir. O qual assume a aproximação de massa efetiva para as coordenadas do plano e um modelo *tight-binding* para fora do plano. Vimos que o potencial de interação do elétron-buraco não seria mais o potencial de Coulomb e que, para a obtenção deste, teríamos que resolver a equação de Poisson para um sistema onde a constante dielétrica ϵ_n entre as interfaces dos materiais depende da coordenada espacial perpendicular ao plano das camadas. Encontramos o Hamiltoniano do éxciton para a bicamada e as duas configurações de tricamadas que apresentamos no texto.

Vimos que em alguns casos, o campo equaliza a distribuição de elétrons e buracos nas camadas. Em todas as heteroestruturas estudadas foi possível observar o efeito Stark linear. Esses são os casos onde está claro que há um dipolo na direção perpendicular ao plano das camadas. Em casos como o estado fundamental da heteroestrutura $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$, a variação é de forma parabólica. Isso acontece pois a sobreposição de elétrons e buracos no estado fundamental é suficientemente grande para que a contribuição de dipolo seja pequena. Neste caso, se utilizarmos teoria da perturbação para a energia desse estado, veremos que o termo de segunda ordem é dominante.

Concluimos que, com exceção do caso descrito na Seção 3.2, a probabilidade de ocorrência do ILE é maior na tricamada. Para a heterobicamada formada por $\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$, nosso modelo prevê um éxciton híbrido, que já foi confirmado na literatura [63]. Devido ao baixo *band offset* nesses materiais, o potencial de interação $e-h$ é suficientemente grande para que o elétron ultrapasse a barreira e tenha maior probabilidade de ser encontrado na camada de molibidênio, resultando na sobreposição encontrada.

As heteroestruturas formadas por duas camadas de molibidênio (Mo, camadas em azul) têm, sem exceção, sempre menor sobreposição das funções de onda.

A quebra de simetria no sistema, através de substratos e superstrato diferentes, mostra um aumento considerável na energia conforme a constante dielétrica do substrato aumenta. Além disso, para heterotricamadas, temos a quebra da degenerescência dos estados simétricos em z . Essa degenerescência pode ser controlada com a aplicação de um campo na direção z .

Até o momento, nosso modelo não está levando em consideração ângulos relativos entre as camadas. Quando as camadas adjacentes são rotacionadas, um padrão de interferência surge na rede, chamado padrão de moiré. A partir daí, um potencial periódico emerge na rede.

Efeitos exóticos tem sido reportado nesses materiais [64, 65, 66]. Pretendemos estudar estruturas de confinamento do tipo ponto e do tipo anel, induzido pelo potencial de moiré.

REFERÊNCIAS

- [1] S. Latini, K. T. Winther, T. Olsen, and K. S. Thygesen, “Interlayer excitons and band alignment in mos₂/hbn/wse₂ van der waals heterostructures,” *Nano letters*, vol. 17, no. 2, pp. 938–945, 2017.
- [2] P. Rivera, J. R. Schaibley, A. M. Jones, J. S. Ross, S. Wu, G. Aivazian, P. Klement, K. Seyler, G. Clark, N. J. Ghimire, *et al.*, “Observation of long-lived interlayer excitons in monolayer mose₂–wse₂ heterostructures,” *Nature communications*, vol. 6, p. 6242, 2015.
- [3] B. Miller, A. Steinhoff, B. Pano, J. Klein, F. Jahnke, A. Holleitner, and U. Wurstbauer, “Long-lived direct and indirect interlayer excitons in van der waals heterostructures,” *Nano letters*, vol. 17, no. 9, pp. 5229–5237, 2017.
- [4] J. Jadczak, J. Kutrowska-Girzycka, P. Kapuściński, Y. Huang, A. Wójs, and z. Bryja, “Probing of free and localized excitons and trions in atomically thin wse₂, ws₂, mose₂ and mos₂ in photoluminescence and reflectivity experiments,” *Nanotechnology*, vol. 28, no. 39, p. 395702, 2017.
- [5] R. Peierls, “Quelques proprietes typiques des corpses solides,” *Ann. I. H. Poincare*, vol. 5, p. 177, 1935.
- [6] L. D. Landau, “Zur theorie der phasenumwandlungen ii,” *Phys. Z. Sowjetunion*, vol. 11, p. 26, 1937.
- [7] P. R. Wallace, “The band theory of graphite,” *Physical Review*, vol. 71, no. 9, p. 622, 1947.
- [8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [9] J. W. May, “Platinum surface leed rings,” *Surface Science*, vol. 17, pp. 267–270, 1969.
- [10] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “C₆₀: Buckminsterfullerene,” *Nature*, vol. 318, no. 6042, p. 162, 1985.
- [11] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, “Solid c₆₀: a new form of carbon,” *Nature*, vol. 347, no. 6291, p. 354, 1990.
- [12] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, “Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on sio₂,” *Nature nanotechnology*, vol. 3, no. 4, p. 206, 2008.
- [13] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, “Superior thermal conductivity of single-layer graphene,” *Nano letters*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, 2008.
- [14] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. Peres, and A. K. Geim, “Fine structure constant defines visual transparency of graphene,” *Science*, vol. 320, no. 5881, pp. 1308–1308, 2008.

- [15] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *science*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008.
- [16] Q. Wu, Y. Xu, Z. Yao, A. Liu, and G. Shi, "Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films," *ACS nano*, vol. 4, no. 4, pp. 1963–1970, 2010.
- [17] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, "Graphene-based ultracapacitors," *Nano letters*, vol. 8, no. 10, pp. 3498–3502, 2008.
- [18] E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H.-s. Zhou, T. Kudo, and I. Honma, "Large reversible li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries," *Nano letters*, vol. 8, no. 8, pp. 2277–2282, 2008.
- [19] K. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. Booth, V. Khotkevich, S. Morozov, and A. Geim, "Two-dimensional atomic crystals," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, 2005.
- [20] W. Choi, N. Choudhary, G. H. Han, J. Park, D. Akinwande, and Y. H. Lee, "Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications," *Materials Today*, vol. 20, no. 3, pp. 116–130, 2017.
- [21] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, "Emerging photoluminescence in monolayer mos₂," *Nano letters*, vol. 10, no. 4, pp. 1271–1275, 2010.
- [22] J. Sakurai and J. Napolitano, "Modern quantum mechanics. 2-nd edition," *Person New International edition*, 2014.
- [23] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, "Atomically thin mos₂: a new direct-gap semiconductor," *Physical review letters*, vol. 105, no. 13, p. 136805, 2010.
- [24] X. Cai, Y. Luo, B. Liu, and H.-M. Cheng, "Preparation of 2d material dispersions and their applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 47, no. 16, pp. 6224–6266, 2018.
- [25] W. S. Hummers Jr and R. E. Offeman, "Preparation of graphitic oxide," *Journal of the american chemical society*, vol. 80, no. 6, pp. 1339–1339, 1958.
- [26] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, and M. Chhowalla, "Photoluminescence from chemically exfoliated mos₂," *Nano letters*, vol. 11, no. 12, pp. 5111–5116, 2011.
- [27] P. L. Cullen, K. M. Cox, M. K. B. Subhan, L. Picco, O. D. Payton, D. J. Buckley, T. S. Miller, S. A. Hodge, N. T. Skipper, V. Tileli, *et al.*, "Ionic solutions of two-dimensional materials," *Nature chemistry*, vol. 9, no. 3, p. 244, 2017.
- [28] M. Py and R. Haering, "Structural destabilization induced by lithium intercalation in mos₂ and related compounds," *Canadian Journal of Physics*, vol. 61, no. 1, pp. 76–84, 1983.
- [29] F. Okino and N. 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*, no. 14, pp. 2081–2090, 1993.

- [30] C.-J. Shih, A. Vijayaraghavan, R. Krishnan, R. Sharma, J.-H. Han, M.-H. Ham, Z. Jin, S. Lin, G. L. Paulus, N. F. Reuel, *et al.*, “Bi-and trilayer graphene solutions,” *Nature Nanotechnology*, vol. 6, no. 7, p. 439, 2011.
- [31] Z. Zeng, Z. Yin, X. Huang, H. Li, Q. He, G. Lu, F. Boey, and H. Zhang, “Single-layer semiconducting nanosheets: High-yield preparation and device fabrication,” *Angewandte Chemie*, vol. 123, no. 47, pp. 11289–11293, 2011.
- [32] G. Guan, S. Zhang, S. Liu, Y. Cai, M. Low, C. P. Teng, I. Y. Phang, Y. Cheng, K. L. Duei, B. M. Srinivasan, *et al.*, “Protein induces layer-by-layer exfoliation of transition metal dichalcogenides,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 19, pp. 6152–6155, 2015.
- [33] S. A. Hodge, D. J. Buckley, H. C. Yau, N. T. Skipper, C. A. Howard, and M. S. Shaffer, “Chemical routes to discharging graphenides,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 9, pp. 3150–3158, 2017.
- [34] A. Di Bartolomeo, “Emerging 2d materials and their van der waals heterostructures,” 2020.
- [35] S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J. A. Gupta, H. R. Gutiérrez, T. F. Heinz, S. S. Hong, J. Huang, A. F. Ismach, *et al.*, “Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene,” *ACS nano*, vol. 7, no. 4, pp. 2898–2926, 2013.
- [36] J. Singh, *Physics of Semiconductors and their Heterostructures*. McGraw-Hill College, 1993.
- [37] T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, and D. R. Reichman, “Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 4, p. 045318, 2013.
- [38] J. S. Ross, S. Wu, H. Yu, N. J. Ghimire, A. M. Jones, G. Aivazian, J. Yan, D. G. Mandrus, D. Xiao, W. Yao, *et al.*, “Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor,” *Nature communications*, vol. 4, p. 1474, 2013.
- [39] K. F. Mak, K. He, C. Lee, G. H. Lee, J. Hone, T. F. Heinz, and J. Shan, “Tightly bound trions in monolayer mos₂,” *Nature materials*, vol. 12, no. 3, p. 207, 2013.
- [40] Y. You, X.-X. Zhang, T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, D. R. Reichman, and T. F. Heinz, “Observation of biexcitons in monolayer wse₂,” *Nature Physics*, vol. 11, no. 6, p. 477, 2015.
- [41] Y. Zhou, G. Scuri, D. S. Wild, A. A. High, A. Dibos, L. A. Jauregui, C. Shu, K. De Greve, K. Pistunova, A. Y. Joe, *et al.*, “Probing dark excitons in atomically thin semiconductors via near-field coupling to surface plasmon polaritons,” *Nature nanotechnology*, vol. 12, no. 9, p. 856, 2017.
- [42] T. Mueller and E. Malic, “Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors,” *npj 2D Materials and Applications*, vol. 2, no. 1, p. 29, 2018.

- [43] S.-J. Liang, B. Cheng, X. Cui, and F. Miao, “Van der waals heterostructures for high-performance device applications: Challenges and opportunities,” *Advanced Materials*, vol. 32, no. 27, p. 1903800, 2020.
- [44] K. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. C. Neto, “2d materials and van der waals heterostructures,” *Science*, vol. 353, no. 6298, p. aac9439, 2016.
- [45] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, “Van der waals heterostructures,” *Nature*, vol. 499, no. 7459, p. 419, 2013.
- [46] X. Bao, Q. Ou, Z.-Q. Xu, Y. Zhang, Q. Bao, and H. Zhang, “Band structure engineering in 2d materials for optoelectronic applications,” *Advanced Materials Technologies*, vol. 3, no. 11, p. 1800072, 2018.
- [47] J. Stark, “Beobachtungen über den effekt des elektrischen feldes auf spektrallinien. i. que-reffekt,” *Annalen der Physik*, vol. 348, no. 7, pp. 965–982, 1914.
- [48] E. Schrodinger, “Quantization as an eigenvalue problem,” in *Annales de Physique*, vol. 79, pp. 361–376, 1926.
- [49] W. Voigt, “Über das elektrische analogon des zeemaneffectes,” *Annalen der Physik*, vol. 309, no. 1, pp. 197–208, 1901.
- [50] D. J. Griffiths, “Introduction to electrodynamics,” 2005.
- [51] D. H. McIntyre, C. A. Manogue, and J. Tate, *Quantum mechanics: a paradigms approach*, vol. 192. Pearson Boston, 2012.
- [52] A. Chaves, J. Azadani, V. O. Özçelik, R. Grassi, and T. Low, “Electrical control of excitons in van der waals heterostructures with type-ii band alignment,” *Physical Review B*, vol. 98, no. 12, p. 121302, 2018.
- [53] V. O. Özçelik, J. G. Azadani, C. Yang, S. J. Koester, and T. Low, “Band alignment of two-dimensional semiconductors for designing heterostructures with momentum space matching,” *Physical Review B*, vol. 94, no. 3, p. 035125, 2016.
- [54] S. Zhang, J. Yang, R. Xu, F. Wang, W. Li, M. Ghufuran, Y.-W. Zhang, Z. Yu, G. Zhang, Q. Qin, *et al.*, “Extraordinary photoluminescence and strong temperature/angle-dependent raman responses in few-layer phosphorene,” *ACS nano*, vol. 8, no. 9, pp. 9590–9596, 2014.
- [55] P. Nagler, G. Plechinger, M. V. Ballottin, A. Mitioglu, S. Meier, N. Paradiso, C. Strunk, A. Chernikov, P. C. Christianen, C. Schüller, *et al.*, “Interlayer exciton dynamics in a dichalcogenide monolayer heterostructure,” *2D Materials*, vol. 4, no. 2, p. 025112, 2017.
- [56] L. Cavalcante, A. Chaves, B. Van Duppen, F. Peeters, and D. Reichman, “Electrostatics of electron-hole interactions in van der waals heterostructures,” *Physical Review B*, vol. 97, no. 12, p. 125427, 2018.
- [57] H. Goldstein, C. Poole, and J. Safko, “Classical mechanics,” 2002.
- [58] S. Gao, L. Yang, and C. D. Spataru, “Interlayer coupling and gate-tunable excitons in transition metal dichalcogenide heterostructures,” *Nano letters*, vol. 17, no. 12, pp. 7809–7813, 2017.

- [59] C. Choi, J. Huang, H.-C. Cheng, H. Kim, A. K. Vinod, S.-H. Bae, V. O. Özçelik, R. Grassi, J. Chae, S.-W. Huang, *et al.*, “Enhanced interlayer neutral excitons and trions in trilayer van der waals heterostructures,” *npj 2D Materials and Applications*, vol. 2, no. 1, p. 30, 2018.
- [60] E. M. Alexeev, D. A. Ruiz-Tijerina, M. Danovich, M. J. Hamer, D. J. Terry, P. K. Nayak, S. Ahn, S. Pak, J. Lee, J. I. Sohn, *et al.*, “Resonantly hybridized excitons in moiré superlattices in van der waals heterostructures,” *Nature*, vol. 567, no. 7746, pp. 81–86, 2019.
- [61] J. Kunstmann, F. Mooshammer, P. Nagler, A. Chaves, F. Stein, N. Paradiso, G. Plechinger, C. Strunk, C. Schüller, G. Seifert, *et al.*, “Momentum-space indirect interlayer excitons in transition-metal dichalcogenide van der waals heterostructures,” *Nature Physics*, vol. 14, no. 8, pp. 801–805, 2018.
- [62] T. Hiroshima, E. Hanamura, and M. Yamanishi, “Exciton-exciton interaction and optical nonlinearity in biased semiconductor quantum wells,” *Physical Review B*, vol. 38, no. 2, p. 1241, 1988.
- [63] L. Zhang, Z. Zhang, F. Wu, D. Wang, R. Gogna, S. Hou, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Kulkarni, T. Kuo, *et al.*, “Twist-angle dependence of moiré excitons in $ws\ 2/mose\ 2$ heterobilayers,” *Nature communications*, vol. 11, no. 1, pp. 1–8, 2020.
- [64] H. Yu, G.-B. Liu, J. Tang, X. Xu, and W. Yao, “Moiré excitons: From programmable quantum emitter arrays to spin-orbit-coupled artificial lattices,” *Science advances*, vol. 3, no. 11, p. e1701696, 2017.
- [65] A. Tartakovskii, “Excitons in 2d heterostructures,” *Nature Reviews Physics*, vol. 2, no. 1, pp. 8–9, 2020.
- [66] H. Guo, X. Zhang, and G. Lu, “Shedding light on moiré excitons: A first-principles perspective,” *Science advances*, vol. 6, no. 42, p. eabc5638, 2020.
- [67] T. G. Mackay and A. Lakhtakia, “The transfer-matrix method in electromagnetics and optics,” *Synthesis Lectures on Electromagnetics*, vol. 1, no. 1, pp. 1–126, 2020.
- [68] X. Rui, X. Wang, Q. Zhou, and J. Zhang, “Transfer matrix method for multibody systems (rui method) and its applications,” *Science China Technological Sciences*, vol. 62, no. 5, pp. 712–720, 2019.
- [69] C. Jirauschek, “Accuracy of transfer matrix approaches for solving the effective mass schrödinger equation,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 45, no. 9, pp. 1059–1067, 2009.
- [70] L. D. Landau, J. Bell, M. Kearsley, L. Pitaevskii, E. Lifshitz, and J. Sykes, *Electrodynamics of continuous media*, vol. 8. elsevier, 2013.

APÊNDICE A - TEORIA DA PERTURBAÇÃO

Grande parte dos problemas reais envolvendo mecânica quântica não pode ser resolvida exatamente. A teoria da perturbação é um método aproximativo muito conhecido na literatura. O método consiste em fazer com que esses problemas reais “se pareçam” com problemas que já sabemos resolver exatamente, com uma única diferença: uma parte adicional do problema carregará esse aspecto mais realístico. Nós assumimos que essa nova parte do problema, a qual chamaremos de perturbação, é pequena. Assim, podemos fazer aproximações na solução exata.

A perturbação se integra ao Hamiltoniano de um sistema que possui solução exata. Desse modo, nosso objetivo passa a ser investigar como os autoestados e autoenergias são afetados pela adição desse termo.

A.1 Teoria da Perturbação Não Degenerada

Suponha que temos um Hamiltoniano, H_0 , que tem solução exata.

$$H_0|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle, \quad (\text{A.1})$$

o superíndice denota a ordem da solução. Neste caso, a parte do problema que tem solução exata é dita como tendo ordem zero. Agora, suponha que esse sistema foi perturbado, de modo que o novo Hamiltoniano do sistema pode ser escrito como na Eq. (A.2)

$$(H_0 + \lambda H')|n\rangle = E_n|n\rangle. \quad (\text{A.2})$$

Note que o sistema agora tem novas autoenergias e autofunções dadas por $|n\rangle$ e E_n , respectivamente. Além disso, parametrizamos a perturbação por uma constante adimensional, λ .

Como parte da teoria da perturbação, vamos assumir que as autoenergias e autofunções da Eq. (A.2) podem ser expandidas em séries de potência [51],

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \\ |n\rangle &= |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Substituindo essas séries na Eq. (A.2), podemos isolar uma equação para cada ordem do

parâmetro λ . Até a segunda ordem, temos:

$$\begin{aligned} O(\lambda^0) : & \quad (H_0 - E_n^{(0)}) |n^{(0)}\rangle = 0 \\ O(\lambda^1) : & \quad (H_0 - E_n^{(0)}) |n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - H') |n^{(0)}\rangle \\ O(\lambda^2) : & \quad (H_0 - E_n^{(0)}) |n^{(2)}\rangle = (E_n^{(1)} - H') |n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n^{(0)}\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

A primeira Eq. de (A.4) é trivial. Para solucionar a segunda, tomamos o produto interno com $\langle n^{(0)}|$, como o operador H_0 deve ser Hermitiano, ou seja, $H_0^\dagger = H_0$, obtemos

$$E_n^{(1)} = H'_{n,n} = \langle n^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle. \quad (\text{A.5})$$

Para encontrar a correção de primeira ordem para o autoestado, escrevemos $|n^{(1)}\rangle = \sum_{k=1}^{\infty} c_{n,k}^{(1)} |k^{(0)}\rangle$ e substituímos na Eq. (A.4):

$$\sum_{k \neq n} (H_0 - E_n^{(0)}) c_{n,k}^{(1)} |k^{(0)}\rangle + (H_0 - E_n^{(0)}) c_{n,n}^{(1)} |n^{(0)}\rangle = (E_n^{(1)} - H') |n^{(0)}\rangle, \quad (\text{A.6})$$

tomando o produto $\langle m^{(0)}|$ de ambos os lados e, como $\langle m^{(0)} | n^{(0)} \rangle = \delta_{m,n}$, encontramos

$$c_{n,m}^{(1)} = \frac{H'_{m,n}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}; \quad m \neq n, \quad (\text{A.7})$$

desse modo, podemos escrever

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{H'_{m,n}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m^{(0)}\rangle. \quad (\text{A.8})$$

De maneira análoga, tomamos o produto interno na última Eq. de (A.4) por $\langle n^{(0)}|$ para obter

$$0 = \langle n^{(0)} | E_n^{(1)} - H' | n^{(1)} \rangle + E_n^{(2)} \quad (\text{A.9})$$

$$\rightarrow E_n^{(2)} = -\langle n^{(0)} | H'_{n,n} - H' | \sum_{m \neq n} \frac{H'_{m,n}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m^{(0)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{H'_{n,m} H'_{m,n}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (\text{A.10})$$

Já que o primeiro termo da soma, $\sum_{m \neq n} \frac{H'_{n,n} H'_{m,n}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \delta_{m,n} = 0$. Finalmente, podemos escrever

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{n,m}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (\text{A.11})$$

De posse das Eqs. (A.5) e (A.11), podemos escrever a energia do nosso novo sistema com aproximação de até segunda ordem:

$$E_n = E_n^{(0)} + H'_{n,n} + \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{n,m}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (\text{A.12})$$

A.2 Teoria da Perturbação Degenerada

Um problema comum surge quando o Hamiltoniano de ordem 0, H_0 , possui estados degenerados. Neste caso, o denominador $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$ na Eq. (A.8) se aproxima de zero e a correção de primeira ordem diverge. O mesmo problema surge também na correção de segunda ordem da energia, Eq. (A.11).

A aproximação de primeira ordem que queremos resolver, continua sendo dada pela Eq. (A.4):

$$(H_0 - E_n^{(0)}) |n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - H') |n^{(0)}\rangle. \quad (\text{A.13})$$

Se H_0 tiver degenerescência de grau g , ou seja, teremos g estados com uma mesma energia $E_m^{(0)}$. Neste caso, o lado esquerdo da Eq. (A.13), contém uma submatriz $g \times g$ que é inteiramente nula quando $n = m$. Como ilustração, vamos supor que $g = 2$ e $E_2^{(0)} = E_3^{(0)}$, neste caso teríamos

$$H_0 - E_2^{(0)} = \begin{bmatrix} E_1^{(0)} - E_m^{(0)} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & E_4^{(0)} - E_2^{(0)} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}, \quad (\text{A.14})$$

a submatriz $g \times g$, para este exemplo, está destacada em vermelho.

No lado direito da Eq. (A.13), podemos identificar a submatriz correspondente, vamos denotá-la por $S_{E^{(1)}-H'}$

$$S_{E^{(1)}-H'} = \begin{bmatrix} E_m^{(1)} - H'_{m,m} & -H'_{m,m+1} & -H'_{m,m+2} & \cdots & -H'_{m,\gamma} \\ -H'_{m+1,m} & E_m^{(1)} - H'_{m+1,m+1} & -H'_{m+1,m+2} & \cdots & -H'_{m+1,\gamma} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -H'_{\gamma,m} & \cdots & -H'_{\gamma,\gamma-2} & -H'_{\gamma,\gamma-1} & E_m^{(1)} - H'_{\gamma,\gamma} \end{bmatrix}, \quad (\text{A.15})$$

onde $\gamma = m + g - 1$. Note também que a dimensão de $S_{E^{(1)}-H'}$ é $g \times g$. Nós conhecemos os autoestados de ordem zero, porém, como os estados são degenerados, não sabemos qual deles usar, já que todos os g estados degenerados satisfazem a equação de autovalor. Além disso, não sabemos qual combinação linear seria a correta. Para resolver isso, vamos criar um novo estado

de ordem zero, como uma combinação linear geral dos g estados degenerados, na forma

$$|m_{\text{nov}}^{(0)}\rangle \doteq \begin{pmatrix} \vdots \\ 0 \\ \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_g \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad |m^{(1)}\rangle = \begin{pmatrix} c_{m,1}^{(1)} \\ c_{m,2}^{(1)} \\ c_{m,3}^{(1)} \\ c_{m,4}^{(1)} \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (\text{A.16})$$

Podemos agora calcular ambos os lados da Eq. (A.13) para encontrar a solução. Mas, sabemos que, as propriedades do espaço de Hilbert garantem que projeções perpendiculares dos subespaços degenerados devem combinar. Em outras palavras, os subespaços degenerados de ambos os lados da Eq. (A.13) devem ser iguais. Desse modo, temos um sistema de g equações para resolver:

$$S_{E^{(1)}-H'} |m_{\text{nov}}^{(0)}\rangle_g = \mathbf{0}_{g \times 1}, \quad (\text{A.17})$$

onde definimos o estado $|m_{\text{nov}}^{(0)}\rangle_g$ como o subespaço degenerado de $|m_{\text{nov}}^{(0)}\rangle$

$$|m_{\text{nov}}^{(0)}\rangle_g \doteq \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \vdots \\ \alpha_g \end{pmatrix}. \quad (\text{A.18})$$

Olhando para a Eq. (A.15) podemos reescrever a Eq. (A.17) de forma mais natural. Definimos $H'_g = E_m^{(1)} \mathbb{1}_{g \times g} - S_{E^{(1)}-H'}$, desse modo

$$H'_g |m_{\text{nov}}^{(0)}\rangle_g = E_m^{(1)} |m_{\text{nov}}^{(0)}\rangle_g. \quad (\text{A.19})$$

A Eq. (A.19) é muito parecida com uma equação comum de autovalor. Entretanto, essa equação é limitada apenas aos estados que compõem a degenerescência do sistema [51], com o Hamiltoniano perturbado fazendo o papel do Hamiltoniano e a autovalor energia é a correção de primeira ordem que estamos procurando.

Resolvemos a Eq. (A.19) através do procedimento padrão na diagonalização de matrizes. Desse modo, obteremos g autovalores, $E_{m,k}^{(1)}$ com $k = 1, 2, \dots, g$, e g autovetores que formam uma nova base no subespaço degenerado. Nessa base, o Hamiltoniano perturbado é diagonal. Os autovalores são as correções de primeira ordem na energia para os g estados degenerados:

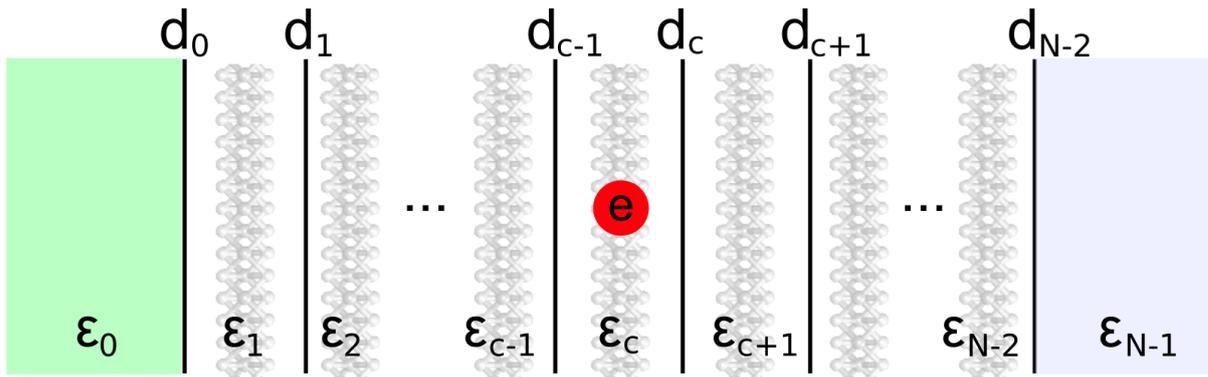
$$\begin{aligned} E_{m,1} &= E_m^{(0)} + E_{m,1}^{(1)} \\ E_{m,2} &= E_m^{(0)} + E_{m,2}^{(1)} \\ E_{m,3} &= E_m^{(0)} + E_{m,3}^{(1)} \\ &\dots \\ E_{m,g} &= E_m^{(0)} + E_{m,g}^{(1)}. \end{aligned} \tag{A.20}$$

Em resumo, para encontrar as correções de primeira ordem na energia usando teoria da perturbação em sistemas degenerados, precisamos diagonalizar o Hamiltoniano perturbado no subespaço degenerado.

APÊNDICE B - MÉTODO DA MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA

O método da matriz de transferência é uma ferramenta matemática muito utilizada para resolver sistemas eletromagnetismo, óptica, mecânica quântica, entre outros [67, 68, 69]. Em nosso trabalho esse método foi usado para resolver a equação de Poisson em um sistema unidimensional.

Vamos novamente considerar a Fig. 14, que ilustra um sistema com N camadas, empilhadas na direção z , com constantes dielétricas $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \dots, \varepsilon_{N-1}$, separadas por $N - 1$ interfaces nas posições d_0, d_1, \dots, d_{N-2} . Uma carga no centro da c -ésima camada gera um potencial no sistema, como ilustrado abaixo:



Esboço de uma série de interfaces entre as camadas com constante dielétrica ε_n dada para cada material. Uma carga (e) é colocada no centro da c -ésima camada, e gera um potencial de Coulomb, que pode ser obtido a partir da solução de Poisson, considerando a dependência espacial da constante dielétrica. Figura adaptada de REF. [56]

Precisamos resolver a equação de Poisson para uma camada n qualquer, ou seja,

$$\varepsilon_n^{\parallel} \nabla_{\parallel}^2 \Phi_{n,c} + \varepsilon_n^{\perp} \frac{\partial^2 \Phi_{n,c}}{\partial z^2} = -e \delta_{n,c} \delta(\vec{r}). \quad (\text{B.1})$$

A solução para o potencial eletrostático em um z arbitrário, gerado por uma carga na camada c é dado por

$$\Phi_{n,c}(\rho, z) = \frac{e}{4\pi\varepsilon_c\varepsilon_0} \int_0^{\infty} \{J_0(k\rho)[A_n(k)e^{kz} + B_n(k)e^{-kz} + e^{-k|z-z_n|}\delta_{n,c}]\} dk, \quad (\text{B.2})$$

o potencial de interação do elétron na camada c com o buraco na camada t é, portanto, $\phi_{t,c} = e\Phi_{t,c}$.

De acordo com o eletromagnetismo de Maxwell, devemos ter as condições de contorno para as componentes tangenciais $F_i^{\parallel} = F_{i+1}^{\parallel}$ e normais $\varepsilon_i F_i^{\perp} = \varepsilon_{i+1} F_{i+1}^{\perp}$, do campo

elétrico em cada interface [70]. Podemos reescrever essas condições como função do potencial de interação $e - h$:

$$\phi^i(\rho, z = d_i) = \phi^{i+1}(\rho, z = d_i), \quad (\text{B.3})$$

$$\varepsilon_i \partial_z \phi^i(\rho, z = d_i) = \varepsilon_{i+1} \partial_z \phi^{i+1}(\rho, z = d_i). \quad (\text{B.4})$$

Como as Eqs. em B.3 e B.4 devem ser obedecidas por quaisquer duas camadas adjacentes, em particular para as camadas na vizinhança de ε_c , assumindo que essa é a camada na qual elétron se encontra. Para a camada abaixo ($c - 1$) temos

$$\phi_{n,c}^{c-1}(\rho, z = d_{c-1}) = \phi_{n,c}^c(\rho, z = d_{c-1}), \quad (\text{B.5a})$$

$$\varepsilon_{c-1} \partial_z \phi_{n,c}^{c-1}(\rho, z = d_{c-1}) = \varepsilon_c \partial_z \phi_{n,c}^c(\rho, z = d_{c-1}). \quad (\text{B.5b})$$

Podemos utilizar o potencial dado pela Eq. B.2 junto das condições de contorno na Eq. B.5 para obter

$$A_{c-1}(k)e^{kd_{c-1}} + B_{c-1}(k)e^{-kd_{c-1}} = A_c(k)e^{kd_{c-1}} + B_c(k)e^{-kd_{c-1}} + e^{-k|d_{c-1}-z_c|}, \quad (\text{B.6a})$$

$$\varepsilon_{c-1} [A_{c-1}(k)e^{kd_{c-1}} - B_{c-1}(k)e^{-kd_{c-1}}] = \varepsilon_c [A_c(k)e^{kd_{c-1}} - B_c(k)e^{-kd_{c-1}} - s_{c-1}e^{-k|d_{c-1}-z_c|}], \quad (\text{B.6b})$$

onde $s_\alpha := \text{sgn}(z - z_c)|_{z=d_\alpha}$.

Analogamente, para a camada acima ($c+1$) da camada do elétron, podemos escrever

$$\phi_{n,c}^c(\rho, z = d_c) = \phi_{n,c}^{c+1}(\rho, z = d_c), \quad (\text{B.7a})$$

$$\varepsilon_c \partial_z \phi_{n,c}^c(\rho, z = d_c) = \varepsilon_{c+1} \partial_z \phi_{n,c}^{c+1}(\rho, z = d_c). \quad (\text{B.7b})$$

Que nos leva a

$$A_c(k)e^{kd_c} + B_c(k)e^{-kd_c} + e^{-k|d_c-z_c|} = A_{c+1}(k)e^{kd_c} + B_{c+1}(k)e^{-kd_c}, \quad (\text{B.8a})$$

$$\varepsilon_c [A_c(k)e^{kd_c} - B_c(k)e^{-kd_c} - s_c e^{-k|d_c-z_c|}] = \varepsilon_{c+1} [A_{c+1}(k)e^{kd_c} - B_{c+1}(k)e^{-kd_c}]. \quad (\text{B.8b})$$

Para camadas mais distantes da camada c , neste caso os valores de n deve ser $n = 0, 1, 2, \dots, c-2, c+1, \dots, N-2$, que implica $\delta_{n,c} = 0$ na Eq. B.2. Dessa forma, Eq. B.1 se reduz a equação de Laplace. Portanto, temos

$$A_n(k)e^{kd_n} + B_n(k)e^{-kd_n} = A_{n+1}(k)e^{kd_n} + B_{n+1}(k)e^{-kd_n}, \quad (\text{B.9a})$$

$$\varepsilon_n [A_n(k)e^{kd_n} - B_n(k)e^{-kd_n}] = \varepsilon_{n+1} [A_{n+1}(k)e^{kd_n} - B_{n+1}(k)e^{-kd_n}]. \quad (\text{B.9b})$$

As Eqs. B.6, B.8 e B.9 combinadas representam $2(N-1)$ equações que carregam

as condições de contorno para cada uma das $N - 1$ interfaces do sistema. Podemos representar cada par dessas equações, para uma dada interface $n = 0, 1, \dots, N - 2$, na forma matricial

$$M_n \begin{pmatrix} A_{n+1} \\ B_{n+1} \end{pmatrix} = \bar{M}_n \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} e^{-k|d_{c-1}-z_c|} \\ -s_n \varepsilon_c e^{-k|d_{c-1}-z_c|} \end{pmatrix} \delta_{n,c-1} + \begin{pmatrix} e^{-k|d_c-z_c|} \\ -s_n \varepsilon_c e^{-k|d_c-z_c|} \end{pmatrix} \delta_{n,c}, \quad (\text{B.10})$$

onde

$$M_n \equiv \begin{pmatrix} e^{kd_n} & e^{-kd_n} \\ \varepsilon_{n+1} e^{kd_n} & -\varepsilon_{n+1} e^{-kd_n} \end{pmatrix}, \quad \bar{M}_n \equiv \begin{pmatrix} e^{kd_n} & e^{-kd_n} \\ \varepsilon_n e^{kd_n} & -\varepsilon_n e^{-kd_n} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.11})$$

Temos $2(N-1)$ equações e $2N$ coeficientes para encontrar, sendo eles $A(B)_0, A(B)_1, \dots, A(B)_{N-1}$. Para resolver o sistema, impomos duas novas condições de contorno: $A_{N-1} = B_0 = 0$, evitando divergências em $z = \pm\infty$, já que estamos assumindo que as regiões com ε_0 e ε_{N-1} se estendem infinitamente.

Começando pela primeira interface, $n = 0$ em B.10, temos

$$M_0 \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = \bar{M}_0 \begin{pmatrix} A_0 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = M_0^{-1} \bar{M}_0 \begin{pmatrix} A_0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.12})$$

para $n = 1$

$$M_1 \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} = \bar{M}_1 \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = \bar{M}_1 M_0^{-1} \bar{M}_0 \begin{pmatrix} A_0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.13})$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} = M_1^{-1} \bar{M}_1 M_0^{-1} \bar{M}_0 \begin{pmatrix} A_0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.14})$$

e assim sucessivamente, para $n = c - 2$, teremos

$$M_{c-2} \begin{pmatrix} A_{c-1} \\ B_{c-1} \end{pmatrix} = \bar{M}_{c-2} \begin{pmatrix} A_{c-2} \\ B_{c-2} \end{pmatrix} = \bar{M}_{c-2} M_{c-3}^{-1} \dots \bar{M}_1 M_0^{-1} \bar{M}_0 \begin{pmatrix} A_0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.15})$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} A_{c-1} \\ B_{c-1} \end{pmatrix} = \mathcal{M}^{(c-2)} \begin{pmatrix} A_0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.16})$$

Onde definimos

$$\mathcal{M}^{(\beta)} := \prod_{k=0}^{\beta} M_{\beta-k}^{-1} \bar{M}_{\beta-k} = M_{\beta}^{-1} \bar{M}_{\beta} M_{\beta-1}^{-1} \bar{M}_{\beta-1} \dots M_1^{-1} \bar{M}_1 M_0^{-1} \bar{M}_0. \quad (\text{B.17})$$

Para $n = c - 1$

$$M_{c-1} \begin{pmatrix} A_c \\ B_c \end{pmatrix} = \bar{M}_{c-1} \begin{pmatrix} A_{c-1} \\ B_{c-1} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} e^{-k|d_{c-1}-z_c|} \\ -s_{c-1} \varepsilon_c e^{-k|d_{c-1}-z_c|} \end{pmatrix} \quad (\text{B.18})$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} A_c \\ B_c \end{pmatrix} = \mathcal{M}^{(c-1)} \begin{pmatrix} A_0 \\ 0 \end{pmatrix} - M_{c-1}^{-1} \begin{pmatrix} e^{-k|d_{c-1}-z_c|} \\ -s_{c-1} \varepsilon_c e^{-k|d_{c-1}-z_c|} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.19})$$

analogamente, se $n = c$, obtemos

$$M_c \begin{pmatrix} A_{c+1} \\ B_{c+1} \end{pmatrix} = \bar{M}_c \begin{pmatrix} A_c \\ B_c \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} e^{-k|d_c - z_c|} \\ -s_c \varepsilon_c e^{-k|d_c - z_c|} \end{pmatrix} \quad (\text{B.20})$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} A_{c+1} \\ B_{c+1} \end{pmatrix} = \mathcal{M}^{(c)} \begin{pmatrix} A_0 \\ 0 \end{pmatrix} - M_c^{-1} \bar{M}_c M_{c-1}^{-1} \begin{pmatrix} e^{-k|d_{c-1} - z_c|} \\ -s_{c-1} \varepsilon_c e^{-k|d_{c-1} - z_c|} \end{pmatrix} + M_c^{-1} \begin{pmatrix} e^{-k|d_c - z_c|} \\ -s_c \varepsilon_c e^{-k|d_c - z_c|} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.21})$$

Podemos continuar com esse desenvolvimento até que $n = N - 2$, assim encontramos

$$\begin{pmatrix} 0 \\ B_{N-1} \end{pmatrix} = \mathcal{M}^{(N-2)} \begin{pmatrix} A_0 \\ 0 \end{pmatrix} - \mathcal{M}' \begin{pmatrix} e^{-k|d_{c-1} - z_c|} \\ -s_{c-1} \varepsilon_c e^{-k|d_{c-1} - z_c|} \end{pmatrix} + \mathcal{M}'' \begin{pmatrix} e^{-k|d_c - z_c|} \\ -s_c \varepsilon_c e^{-k|d_c - z_c|} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.22})$$

onde definimos

$$\mathcal{M}' := \left(\prod_{k=2}^{N-c} M_{N-k}^{-1} \bar{M}_{N-k} \right) M_{c-1}^{-1}, \quad \mathcal{M}'' := \left(\prod_{k=2}^{N-(c+1)} M_{N-k}^{-1} \bar{M}_{N-k} \right) M_c^{-1}. \quad (\text{B.23})$$

Finalmente, podemos resolver a Eq. B.22 para o coeficiente A_0 . Resolvendo a primeira linha da Eq. B.22:

$$0 = \mathcal{M}_{11}^{(N-2)} A_0 - \mathcal{M}'_{11} (e^{-k|d_{c-1} - z_c|}) - \mathcal{M}'_{12} (-s_{c-1} \varepsilon_c e^{-k|d_{c-1} - z_c|}) + \mathcal{M}''_{11} (e^{-k|d_c - z_c|}) + \mathcal{M}''_{12} (-s_c \varepsilon_c e^{-k|d_c - z_c|}), \quad (\text{B.24})$$

onde os subíndices nas matrizes \mathcal{M} na Eq. B.24, e.g., \mathcal{M}'_{12} , indicam o elemento da matriz. Podemos isolar o termo A_0 na Eq. B.24 para obter

$$A_0 = \frac{(\mathcal{M}'_{11} - s_{c-1} \varepsilon_c \mathcal{M}'_{12}) e^{-k|d_{c-1} - z_c|} - (\mathcal{M}''_{11} - s_c \varepsilon_c \mathcal{M}''_{12}) e^{-k|d_c - z_c|}}{\mathcal{M}_{11}^{(N-2)}}. \quad (\text{B.25})$$

De posse de A_0 , podemos utilizar a Eq. B.10 para encontrar os coeficientes A_n e B_n para uma camada qualquer.