



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

**GABRIEL OLIVEIRA DE SOUSA**

**EXCITONS DE SUBBANDAS EM MULTICAMADAS DE FÓSFORO NEGRO**

**FORTALEZA**

**2021**

GABRIEL OLIVEIRA DE SOUSA

EXCITONS DE SUBBANDAS EM MULTICAMADAS DE FÓSFORO NEGRO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciência da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor 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 Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- S696e Sousa, Gabriel Oliveira de.  
Excitons de subbandas em multicamadas de fósforo negro / Gabriel Oliveira de Sousa. – 2021.  
71 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2021.  
Orientação: Prof. Dr. Andrey Chaves.
1. Excitons. 2. Bandas de energia. 3. Fósforo negro. 4. Semicondutores bidimensionais. I. Título.  
CDD 530
-

GABRIEL OLIVEIRA DE SOUSA

EXCITONS DE SUBBANDAS EM MULTICAMADAS DE FÓSFORO NEGRO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciência da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Aprovada em: 27 de Setembro de 2021

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Prof. Dr. João Milton Pereira Jr.  
Universidade Federal do Ceará - UFC

---

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

---

Prof. Dr. Luan Vieira de Castro  
Universidade Vale do Acaraú - UVA

---

Dr. Duarte José Pereira de Sousa  
University of Minnesota - UM

---

Prof. Dr. Teldo Anderson da Silva Pereira  
Universidade Federal do Mato Grosso - UFMT

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, eu gostaria de agradecer à Deus por sua misericórdia, amor e paciência comigo durante toda minha vida e principalmente durante os momentos difíceis dos anos de 2020 e 2021.

Agradeço aos meus pais Maria do Carmo e José Oliveira Nunes pelo apoio incondicional, e por toda a dedicação e amor por mim. Aos meus irmãos Rafael Oliveira e Lorena Oliveira pelo amor e carinho. Agradeço aos meus tios/tias, primos/primas pelo amor e carinho.

Agradeço aos amigos do GTMC Danilo, Nathanael, Sofia, Vitor, Etan, Daniel, Ícaro, Igor, Lucas, Ravenna pelos bons momentos, e em especial ao Luan, Johnathas, Duarte pela amizade e companheirismo. Agradeço ao João Paulo, Mateus, Lucas Carlson, Nicholas, Vanderlei pela amizade. Agradeço a Jeirla pela amizade e os bons momentos. Agradeço ao Lucas e a Lia pelos bons momentos dividindo um apartamento na Dinamarca e as viagens pela Europa. Agradeço à Renata pela amizade durante meu intercâmbio na Dinamarca, pelos bons momentos, em especial nossa viagem à Trolltunga na Noruega, que nos rendeu momentos engraçados.

Agradeço ao meu orientador, o professor Andrey Chaves, pois sem sua ajuda não seria possível a realização deste trabalho. Agradeço aos membros da banca João Milton, Diego Rabelo, Duarte José, Luan Vieira e o Teldo Anderson por terem aceitado o convite de participar da minha defesa e pelos comentários e sugestões acerca do presente trabalho.

Agradeço aos profs. Antti-Pekka Jauho, Kristen Kaasbjerg e Jose Caridad por me receber na Technical University of Denmark (DTU). Agradeço aos colegas da DTU, Issac, Gaetano, Susanne, Fei, Jonas, Johannes pelos bons momentos durante o almoço, jogando pebolim, e durante o *friday bar*.

Agradeço ao Tao Zheng, à Laura, e ao Tim pelas boas conversas e bons momentos durante a preparação do jantar na cozinha compartilhada no campus village DTU.

Agradeço à Olga Morgenstj por ter me recebido com muito carinho em sua casa durante o período de mudança do campus village (DTU) para um novo apartamento, e as boas conversas que tivemos.

Agradeço ao apoio financeiro fornecido pelo CNPq, sem esse apoio não seria possível a realização desse trabalho. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

Com os avanços recentes nas técnicas de fabricação de materiais bidimensionais (2D), a variedade desses materiais que se tornaram disponíveis para estudos experimentais aumentou muito nos últimos anos. A possibilidade de manipular o número de camadas nesses materiais também traz novas perspectivas para explorar as propriedades físicas de suas versões em multicamadas. Isso é interessante porque as propriedades físicas de alguns materiais 2D, como massas efetivas de quasi-partículas, energia de ligação de excitons e o *gap* de energia, podem ser ajustadas pelo número de camadas. Pode-se explorar o sistema de multicamadas de duas maneiras: o empilhamento de camadas do mesmo material ou combinando camadas de diferentes materiais. Neste trabalho, trataremos do primeiro caso, onde o material é o fósforo negro (BP).

Motivado por recentes observações experimentais de absorção de luz em poucas camadas de BP, desenvolvemos um modelo teórico para explicar a origem de uma série de picos de alta intensidade, intercalados por um par de picos de baixa intensidade, observados em experimentos de espectro de absorção de luz. O modelo consiste em descrever estados excitônicos em poucas camadas de BP através da aproximação de massa efetiva, que lida com as coordenadas no plano do elétron e do buraco, enquanto que o acoplamento intercamada se dá através de um modelo *tight-binding* unidimensional. Esse modelo fornece transições de excitons entre diferentes combinações de subbandas, criadas pelo acoplamento de camadas de BP, que leva a essa série de picos com altas e baixas intensidades, as quais estão relacionadas à força do oscilador dos estados excitônicos. Esses estados de alta e baixa intensidade são muitas vezes referidos na literatura como estados *bright* (claro) e *dark* (escuro) de excitons, respectivamente. A energia e a força do oscilador dos estados de excitons de subbandas podem ser controlados através de um campo elétrico perpendicular e do número de camadas.

Os resultados obtidos pelo modelo estão consistentes com o que é observado no experimento, além de elucidar aspectos que o experimento não considerou acerca dos estados de excitons de subbandas. Entre eles estão: a hibridização entre estados de excitons e a dependência do *shift* diamagnético com o campo elétrico para diferentes estados.

**Palavras-chave:** Excitons; Bandas de energia; Fósforo negro; Semicondutores bidimensionais.

## ABSTRACT

With the recent advances in two-dimensional (2D) materials fabrication techniques, the variety of these materials that became available for experimental studies has increased substantially over the past few years. The possibility of manipulating the number of layers in these materials also brings new perspectives to explore the physical properties of multilayer 2D materials. This is interesting because the physical properties of some 2D materials, such as the band alignment between layers, quasi-particle effective masses, and optical band gaps, can be tuned by the number of layers. One can explore such a multilayer semiconductor system in two ways: with a stack of layers of the same material, or combining layers of different materials. In this work, we consider the first case, where the material is black phosphorus (BP).

Motivated by recent experimental observations of light absorption in few-layer BP, we develop a theoretical model to explain the origin of a series of high-intensity peaks interspersed by pairs of low-intensity peaks, in the experimental absorption spectra of BP. The model consists in describing excitonic states in a few-layer of BP through the effective mass approximation, which deals with the electron and hole in-plane coordinates, along with a unidimensional tight-binding approximation that accounts for inter-layer couplings. This yields excitonic transitions between different combinations of the sub-bands created by the coupled BP layers, which leads to a series of high and low-intensity peaks that are related to the oscillator strength of the excitonic states involved. These high and low-intensity states are referred in the literature as bright and dark exciton states, respectively. The energy and oscillator strength of the sub-bands exciton states can be controlled through a perpendicular electric field and the number of layers.

The results obtained by this model are consistent with what is observed in the experiment and, in addition, they help elucidating aspects that the experiment did not consider about subband excitonic states. Among them, are the hybridization between excitonic states and the dependency of diamagnetic shift with an electric field for different states.

**Keywords:** Excitons; Energy bands; Black phosphorus; Bidimensional semiconductors.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – À esquerda, uma monocamada de grafeno e à direita, monocamadas de grafeno empilhadas para formar a grafite [25]. . . . . 16
- Figura 2 – Estrutura hexagonal de uma monocamada de TMD, onde os átomos amarelos e pretos representam átomos da família dos calcogênios e dos metais, respectivamente. (a) vista de cima e (b) vista lateral. . . . . 17
- Figura 3 – Estrutura atômica do fósforo negro (BP). (a) Poucas camadas de BP empilhadas [41] e (b) monocamada de BP com suas direções *armchair* e *zigzag* nas direções  $x$  e  $y$ , respectivamente. As direções *armchair* e *zigzag* são formadas quando átomos se organizam em uma rede do tipo favo de mel, que é o caso dos átomos de fósforo que formam a monocamada de BP. . . . . 18
- Figura 4 – Propriedades físicas do BP no plano. Dependência angular (a) condutância elétrica (corrente contínua), (b) taxa de extinção ótica (adaptado da Ref. [44]), (c) fotoluminescência fornecida por uma luz de  $\lambda = 532$  nm polarizada na direção *zigzag*, *armchair* e  $45^\circ$  (adaptado da Ref. [49]) e (d) módulo de Young. Os círculos concêntricos representam valores específicos, e variam de forma crescente com o raio [50]. . . . . 19
- Figura 5 – Estruturas de bandas do fósforo negro para a monocamada, bicamada, tricamada e o *bulk*, da esquerda para a direita respectivamente. As linhas vermelhas para os estados de condução mais baixo e o de valência mais alto servem de guia para acompanhar a mudança no *gap* à medida que o número de camadas aumenta. O *gap* de energia se situa em torno do ponto  $\Gamma$  e é mantido direto para todos os casos. O *gap* de energia depende fortemente do número de camadas [40]. . . . . 19
- Figura 6 – Comparação do *gap* de energia de uma grande variedade de materiais semicondutores 2D e convencionais dentro do espectro eletromagnético [50]. . . 20
- Figura 7 – Representação de estados eletrônicos na banda de valência sob a influência de um campo elétrico  $F$ . (a) Os estados eletrônicos ocupados (em preto) se movem fazendo com que em (b) o estado desocupado se mova efetivamente na direção oposta em uma banda com apenas um estado ocupado [55]. . . . 21



Figura 8 – Representação qualitativa dos picos de absorção que se formam logo abaixo do <i>gap</i> de energia. Em um experimento de absorção o topo da banda de valência é o zero, enquanto que o fundo da banda de condução é $E_g$ . Picos de absorção representam estados de excitons. . . . .	22
Figura 9 – Representação dos níveis de energia de excitons livres criados em um processo direto. Transições óticas são mostradas através de setas do topo da banda de valência ao estado em questão [56]. . . . .	23
Figura 10 – Representação do efeito de blindagem na interação elétron-buraco em uma monocamada e no <i>bulk</i> do BP [64]. . . . .	25
Figura 11 – Representação da transmitância $T$ (essa quantidade passa pela amostra de BP e pelo substrato) e $T_0$ (essa quantidade passa apenas pelo substrato) que compõe o coeficiente de extinção, quantidade proporcional à parte real da condutância ótica, responsável pelo espectro de absorção. Há um campo elétrico oscilante $E$ no plano da amostra devido à luz incidente [70]. . . . .	28
Figura 12 – (a) Representação das subbandas de valência e condução que surgem devido a interação entre camadas de BP, onde à esquerda estão representadas as transições de mesmo índices ( $E_{11}$ e $E_{22}$ ) e à direita as transições híbridas ( $E_{12}$ e $E_{21}$ ). (b) Parte real da condutividade ótica $\sigma$ em unidades da condutividade ótica universal $\sigma_0 = \pi e^2/2h$ para uma amostra de 6 camadas de BP, para luz com polarizações lineares que variam de $15^\circ$ a $90^\circ$ (em passos de $15^\circ$ ). $E_{11}$ e $E_{22}$ representam a primeira e a segunda transição de subbandas, enquanto que o asterisco (*) representa uma transição híbrida. (c) Gráfico polar dos valores da parte real da condutividade ótica. Os valores aumentam na direção do aumento do raio para os picos $E_{11}$ e $E_{22}$ com polarizações de $0^\circ$ a $360^\circ$ [67].	28
Figura 13 – Dependência do espectro de extinção $(1 - T/T_0)$ com o número de camadas (a-g) de BP, para o número de camadas $N = 5 - 9, 13$ e $15$ . Os picos rotulados por $E_{11}, E_{22}, E_{33}$ e $E_{44}$ denotam a primeira, segunda, terceira e a quarta transição de subbandas de mesmo índices, com os asteriscos (*) representando transições híbridas. (h) O Espectro de extinção para o <i>bulk</i> de BP. As curvas preta e vermelha representam o espectro para as polarizações nas direções <i>armchair</i> (AC) e <i>zigzag</i> (ZZ), respectivamente [67]. . . . .	29

Figura 14 – Picos de energia das transições de subbandas representados por $E_{11}, E_{22}, E_{33}$ e $E_{44}$ como função do número de camadas $N$ . As linhas sólidas representam um modelo <i>tight-binding</i> unidimensional [67]. . . . .	31
Figura 15 – A média das transições híbridas $(E_{21} + E_{12})/2$ como função da média das transições das subbandas de mesmo índices $(E_{11} + E_{22})/2$ . A linha vermelha é a igualdade entre as médias, e serve de guia aos olhos [67]. . . . .	31
Figura 16 – O espectro de extinção para uma amostra de 9 camadas de BP antes (preto) e depois (vermelho) de uma dopagem química [67]. . . . .	32
Figura 17 – Ampliação da Fig. 16 em torno dos picos representados pelos asteriscos (*) [67]. . . . .	32
Figura 18 – Diagrama mostrando a evolução das bordas da banda de energia do elétron e do buraco à medida que o número de camadas de BP empilhadas aumenta. A separação entre as subbandas é proporcional à energia de <i>hopping</i> $t_{e,h}$ entre as camadas de BP acopladas. . . . .	38
Figura 19 – Representação do sistema sob investigação para uma configuração específica do elétron (e) e do buraco (h), consistindo de $N$ camadas de BP empilhadas ao longo da direção $z$ , encapsulado por h-BN. Elétron e buraco são localizados em camadas de BP independentes, assumidas para ter espessura $L$ . Para um valor fixo de $N$ , todas as configurações possíveis para um elétron e um buraco são levados em conta no cálculo da energia dos estados de exciton. . . . .	40
Figura 20 – (a) Energia dos quatro primeiros picos de absorção observados experimentalmente (símbolos) como função do número de camadas de BP. As linhas cheias são resultados do modelo teórico apresentado nesse trabalho. Os picos de absorção como função da energia do fóton são mostrados como um <i>inset</i> . Esses picos tem um caráter de subbandas como previsto pelo modelo teórico. (b) Esboço dos possíveis estados de excitons de subbandas <i>bright</i> ( $E_{11}$ e $E_{22}$ ) e <i>dark</i> ( $E_{12}$ e $E_{21}$ ) que descrevem os picos de absorção mostrados no <i>inset</i> da Figura (a) [102]. . . . .	43

- Figura 21 – Os níveis de energia de excitons mais baixos para  $N = 5$  (a) e 10 camadas (b) como função do campo elétrico. Símbolos mais escuros representam uma forte superposição elétron-buraco. As linhas sólidas representam transições de subbandas na ausência de interação elétron-buraco associadas com cada estado de energia de excitons, fortemente deslocada para baixo em uma quantidade igual à energia de ligação do sistema interagente (símbolo) [102]. 45
- Figura 22 – Um mapa na escala de cinza da densidade de probabilidade dos autoestados de excitons  $\Psi^{(n)}$  com  $n = 1, 2, 4$  e 5 para  $N = 5$  camadas de BP em que (a-d) é feito na ausência de uma campo elétrico e (e-h) sob um campo de  $F = 20$  mV/Å. Cores escuras representam alta densidade de probabilidade. O estado  $n = 3$  é qualitativamente similar ao estado  $n = 2$  e dessa forma é omitido aqui. A linha sólida serve de guia aos olhos, e representam situações no qual elétron e buraco estão nas mesmas camadas [102]. . . . . 46
- Figura 23 – O mesmo que a Fig. 22, mas para  $N = 10$  camadas de BP e campo elétrico de  $F = 5$  mV/Å [102]. . . . . 47
- Figura 24 – Separação elétron-buraco para os seis primeiros estados de energia como função do campo elétrico em (a) 5-BP e (b) 10-BP [102]. . . . . 48
- Figura 25 – Diagrama representando *band edge* para elétron e buraco à medida que o número de camadas aumentam. A separação entre as subbandas é proporcional ao parâmetro de *hopping*  $t_{e,h}$  [102]. . . . . 50
- Figura 26 – Projeções dos estados de excitons  $\Psi^{(n)}$  para  $n = 4$  (linha sólida),  $n = 5$  (linha tracejada) e  $n = 6$  (linha pontilhada) em  $N = 10$  camadas de BP sobre os estados de subbandas (a)  $E_{22}$ , (b)  $E_{13}$  e (c)  $E_{31}$  como função do campo elétrico [102]. . . . . 50
- Figura 27 – A média das energias de estados *dark* ( $E_{21}$  e  $E_{12}$ ) como função da média das energias de estados *bright* ( $E_{22}$  e  $E_{11}$ ), dada pelos símbolos. Os diferentes símbolos estão relacionados aos diferentes meios dielétricos (como ilustrados na caixa de legenda) ao qual as  $N$ -BP ( $N = 5, 6, \dots, 10$ ) camadas estão sujeitas, onde o campo elétrico  $F = 0$ . A linha verde serve de guia para os olhos, representando uma situação na qual as duas médias são iguais [102]. . . . . 52

Figura 28 – A energia de ligação média dos estados <i>dark</i> e <i>bright</i> de excitons de subbandas como função do campo elétrico para $N = 5$ (preto) e $N = 10$ (vermelho) camadas de BP encapsuladas por hBN, tanto o substrato quanto o superestrato [102]. . . . .	53
Figura 29 – A média das energias de estados <i>dark</i> ( $E_{21}$ e $E_{12}$ ) é mostrado como função da média das energias de estados <i>bright</i> ( $E_{22}$ e $E_{11}$ ), dada pelos símbolos. Os diferentes símbolos estão relacionados aos valores do número de camadas de BP ( $N$ -BP, onde $N = 5, 7$ e $9$ ), onde estão sujeitos a diferentes valores do campo elétrico. A linha verde serve de guia para os olhos, representando uma situação na qual as duas médias são iguais [102]. . . . .	54
Figura 30 – A média das energias de estados <i>dark</i> ( $E_{21}$ e $E_{12}$ ) é mostrado como função da média das energias de estados <i>bright</i> ( $E_{22}$ e $E_{11}$ ), dada pelos símbolos. As médias das energias são calculadas para $N = 10$ camadas de BP encapsuladas por hBN, tanto substrato quanto superestrato. A hibridização dos estados tem um papel fundamental acerca da igualdade entre as médias desses estados. O símbolo azul (triângulo) são os resultados para o caso em que a hibridização não é levada em conta, o símbolo vermelho (quadrado) são para uma hibridização parcial e o símbolo preto (círculo) a hibridização completa.	55
Figura 31 – O fator diamagnético de quatro estados de energia para $N = 10$ camadas de BP em função do campo elétrico aplicado: estado fundamental (linha sólida), o quarto (traço linha pontilhado), quinto (traço linha pontilhado duplo) e sexto (linha tracejada) estados excitados. A predominância dos estados de subbandas $E_{11}$ (preto), $E_{22}$ (amarelo), $E_{13}$ (roxo) e $E_{31}$ (laranja) para cada um desses estados, depende do campo aplicado [102]. . . . .	56
Figura 32 – Representação unidimensional das posições atômicas, seguidas de (a) potencial cristalino, (b) funções de onda de átomos isolados e (b) a função de onda <i>tight-binding</i> , dada pela linha pontilhada, que surge devido a superposição dos orbitais atômicos [100]. . . . .	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energia de ligação de poucas camadas de BP para os casos em que o substrato é hBN e o superestrato é dado por: vácuo, hBN e safira. . . . .	25
--	----

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>14</b>
<b>1.1</b>	<b>Materiais bidimensionais</b> . . . . .	<b>15</b>
<b>1.2</b>	<b>Fósforo negro</b> . . . . .	<b>17</b>
<b>1.3</b>	<b>Excitons</b> . . . . .	<b>21</b>
<b>1.4</b>	<b>Massa efetiva</b> . . . . .	<b>25</b>
<b>1.5</b>	<b>Experimentos recentes de absorção em poucas camadas de BP</b> . . . . .	<b>27</b>
<b>2</b>	<b>MODELO TEÓRICO</b> . . . . .	<b>34</b>
<b>3</b>	<b>RESULTADOS</b> . . . . .	<b>43</b>
<b>3.1</b>	<b>Estados <i>dark</i> e <i>bright</i> de excitons de subbandas</b> . . . . .	<b>43</b>
<b>3.2</b>	<b>Hibridização de estados de excitons de subbandas</b> . . . . .	<b>49</b>
<b>3.3</b>	<b>Stark <i>shift</i> de excitons de subbandas</b> . . . . .	<b>51</b>
<b>3.4</b>	<b><i>Shift</i> diamagnético de excitons</b> . . . . .	<b>55</b>
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO</b> . . . . .	<b>58</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>59</b>
	<b>APÊNDICES</b> . . . . .	<b>68</b>
	<b>APÊNDICE A–EQUAÇÃO DE WANNIER</b> . . . . .	<b>68</b>
	<b>APÊNDICE B–<i>TIGHT-BINDING</i> UNIDIMENSIONAL</b> . . . . .	<b>73</b>
	<b>APÊNDICE C–ARTIGO PUBLICADO RELACIONADO À TESE</b> . . . . .	<b>77</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A Física da matéria condensada tem como objetivo o estudo da matéria nas suas mais diferentes formas. A estrutura da matéria é formada por átomos que se orientam espacialmente dando origem a materiais cristalinos ou amorfos. A disposição espacial dos átomos em materiais cristalinos é ordenada e simétrica, enquanto que em materiais amorfos os átomos estão dispostos de forma aleatória. Os materiais cristalinos podem ser classificados como sendo metal, semicondutor e isolante. Nos metais, os elétrons são livres para se moverem sobre o cristal, enquanto que nos isolantes os elétrons estão fortemente ligados aos seus átomos e, por consequência, não são permitidos transitarem através do cristal. Essa propriedade faz dos metais bons condutores de corrente elétrica e térmica, enquanto que os isolantes são mau condutores dessas correntes. Os semicondutores podem ser considerados como um caso intermediário entre metais e isolantes, de forma que os elétrons de valência não são fortemente ligados aos seus átomos de origem, podendo assim ser arrancados sem muita dificuldade, movendo-se livremente no cristal. Isso faz com que semicondutores sejam mais sensíveis a dopagem, o que significa que se pode alterar a estrutura cristalina e as propriedades físico-químicas desses semicondutores através de impurezas (átomos/moléculas adicionados, que não fazem parte da estrutura original).

As pesquisas com os primeiros semicondutores remetem a meados do século XIX [1, 2, 3], mas os primeiros estudos com semicondutores dopados só tiveram início nos anos 1940 [4, 5, 6, 7]. Os semicondutores dopados tiveram um impacto profundo em como os dispositivos eletrônicos atuais seriam fabricados. Isso se deve ao fato de que ao modificarem suas estruturas cristalinas com determinadas impurezas (por exemplo, a adição de um novo átomo no cristal), esses semicondutores ficariam ou com excesso de carga positiva (receptores) ou carga negativa (doadores). Isso teve grande influência nas propriedades óticas e de transporte eletrônico, dando início a um novo campo de estudos, o da eletrônica de semicondutores. O entendimento do comportamento do elétron em um semicondutor dopado com impurezas, resultou em uma das maiores descobertas do século XX, o desenvolvimento dos primeiros transistores [8, 9, 10, 11].

Os transistores funcionam como amplificadores e interruptores de sinais eletrônicos, dessa forma, eles foram de grande importância no desenvolvimento dos dispositivos eletrônicos nas últimas décadas. Os primeiros transistores eram compostos de Germânio (Ge) [8]. Note, porém, que as aplicações de semicondutores em dispositivos eletrônicos vão além dos famosos transistores, entre elas estão: células fotovoltaicas (dispositivo que converte energia proveniente da luz solar em energia elétrica), *LASERs* (dispositivo que emite luz através da amplificação da

luz), *LEDs* (dispositivo que emite luz quando uma corrente elétrica passa através dele), componentes eletrônicos de computadores, etc.

Devido a sua versatilidade em aplicações tecnológicas, estudos em semicondutores são de grande importância. Os estudos em semicondutores podem ser divididos em duas principais eras: a primeira era é a dos semicondutores que iremos definir como convencionais, que se estendeu dos anos de 1940 até o começo de 2000, apesar de que é possível encontrar estudos nos dias atuais; a segunda era é dos semicondutores 2Ds, que remete a poucos anos depois do surgimento do grafeno até os dias atuais. Entre os semicondutores convencionais estão: Silício, Germânio, GaAs (Arseneto de gálio) [12], InAs (Arseneto de Índio) [13], InSb (Antimoneto de Índio) [14], ZnSe (Seleneto de zinco), GaSe (Seleneto de Gálio) [15], entre outros. Entre os semicondutores 2Ds estão: Fósforo negro (BP), MoS<sub>2</sub> (disseleneto de molibdênio), WS<sub>2</sub> (disseleneto de tungstênio), MoSe<sub>2</sub> (dissulfeto de molibdênio) e WSe<sub>2</sub> (dissulfeto de tungstênio), entre outros [16, 17].

## 1.1 Materiais bidimensionais

Antes mesmo da síntese do grafeno (monocamada da grafite) já havia estudos teorizando sua estrutura e algumas de suas propriedades. Basicamente, esses estudos foram usados principalmente para a modelagem, de forma aproximada, das propriedades eletrônicas da grafite [18]. Houve até uma teoria atribuída a Landau e Peierls, de que materiais bidimensionais não seriam termodinamicamente estáveis, de forma que não seria possível obtê-los em temperatura finita [19, 20]. Mas em 2004, o grafeno foi sintetizado pela primeira vez por pesquisadores da universidade de Manchester, Andre Geim e Konstantin Novoselov [21].

O grafeno é um alótropo do carbono e é um material 2D que tem a espessura de um átomo, veja a Fig. 1. Esses átomos de carbono estão fortemente ligados no plano através de hibridização do tipo sp<sup>2</sup>. Os átomos de carbono formam uma rede hexagonal do tipo favo de mel, onde os átomos de carbono estão localizados nos vértices de cada hexágono da rede. Foi obtido através do processo de clivagem micromecânica [22, 23], que consiste em exfoliar uma amostra de grafite através de uma fita adesiva, não em qualquer amostra de grafite, mas uma amostra com as camadas bem orientadas, diferente da grafite encontrada no lápis comum. Isso só pode ser feito porque as camadas de grafeno que formam a grafite estão ligadas fracamente através da interação de Van der Waals. Por essa razão, os materiais com essa característica são comumente referidos como estruturas de Van der Waals [24].



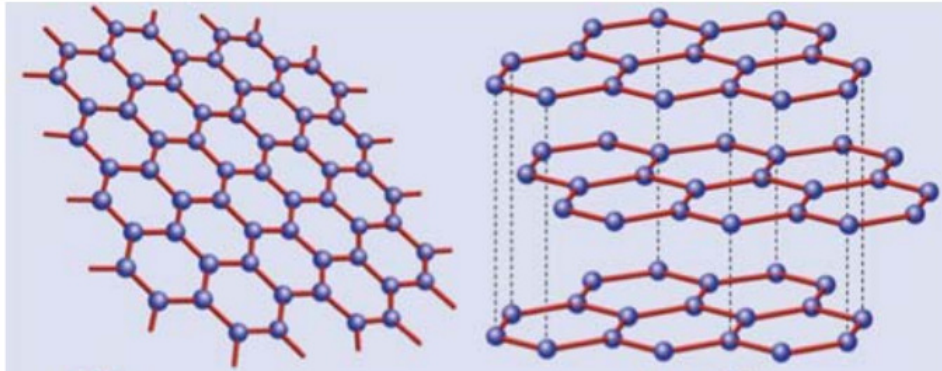


Figura 1 – À esquerda, uma monocamada de grafeno e à direita, monocamadas de grafeno empilhadas para formar a grafite [25].

Apesar de suas incríveis propriedades físicas [25], o grafeno, como qualquer outro material já estudado ou que o venha a ser, têm suas limitações. Por exemplo, por ser um ótimo condutor elétrico, existe uma grande dificuldade em "desligá-lo" (cortar o fluxo da corrente elétrica), o que dificulta sua aplicação em eletrônica. Isso vem do fato de não ser possível controlar o fluxo dos elétrons através de potenciais eletrostáticos devido ao tunelamento de Klein [26, 27]. Adicionalmente, devido a ausência de um  $gap$ <sup>1</sup> de energia igual a zero, o grafeno não é um bom material no estudo de excitons, como veremos mais adiante.

Já os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs, do inglês *Transition Metal Dichalcogenides*) formam uma família de materiais semicondutores 2D, pelo menos boa parte deles, que apresentam a fórmula:  $MX_2$ , onde M é um metal e X é um calcogênio, como ilustrado na Fig. 2. Entre os TMDs mais estudados estão:  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $WS_2$  e  $WSe_2$ . Esses materiais, assim como a grafite, são materiais compostos pelo empilhamento de "infinitas" monocamadas e, da mesma forma que o grafeno, podem ser exfoliados através da clivagem micromecânica. Na forma de *bulk*<sup>2</sup>, esses materiais apresentam  $gap$  indireto enquanto que suas versões em monocamada apresentam  $gap$  direto [28].

Assim como o grafeno, os TMDs apresentam dois pontos não equivalentes na zona de Brillouin, K e K', que são conectados por simetria de reversão temporal. Mas, diferente do grafeno, os TMDs apresentam uma quebra espontânea de simetria de inversão, o que gera uma regra de seleção óptica entre os vales K e K'. Isso significa que uma luz com uma determinada polarização (circular ou linear) pode excitar elétrons em um vale específico [29, 30]. Outra característica dos TMDs é que devido ao acoplamento spin-órbita, há uma separação das bandas

<sup>1</sup> distância entre o fundo da banda de condução ao topo da banda de valência

<sup>2</sup> termo que se refere ao volume do material, mais precisamente materiais cujo as propriedades não são influenciadas pela área de sua superfície

de diferentes spins, que são então spin-polarizadas [31].

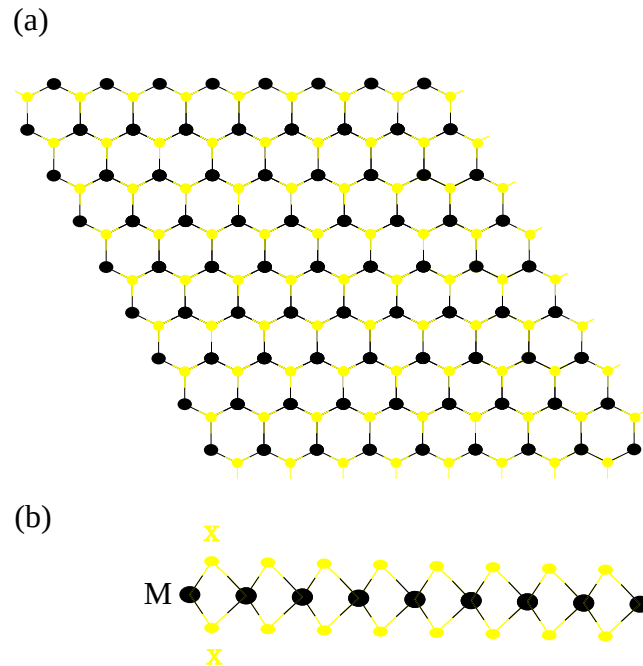


Figura 2 – Estrutura hexagonal de uma monocamada de TMD, onde os átomos amarelos e pretos representam átomos da família dos calcogênios e dos metais, respectivamente. (a) vista de cima e (b) vista lateral.

## 1.2 Fósforo negro

O fósforo negro (BP, do inglês *Black Phosphorus*) um alótropo do fósforo, é a forma mais estável desse elemento sob pressão e temperatura ambiente, e foi obtido pela primeira vez em 1914 [32]. O BP possui uma estrutura cristalina do tipo ortorrômbica, com 8 átomos na célula unitária para a *bulk* [33], e no caso de uma monocamada (estrutura favo de mel), 4 átomos na célula unitária. O BP é um semicondutor de *gap* direto [34] de cerca de 0.3 eV, que tende a se tornar metálico em altas pressões e um supercondutor [32, 34, 35, 36, 37]. Similar à grafite e aos TMDs, o BP é um material formado pelo empilhamento de muitas camadas que são mantidas por força de Van der Waals, veja Fig. 3(a), e da mesma forma, uma única camada ou poucas camadas de BP podem ser obtidas através de clivagem micromecânica, ou por algum outro método de fabricação que forneça poucas camadas [38, 39]. As propriedades optoeletrônicas e estruturais do *bulk* de BP já são conhecidas há bastante tempo, mas a obtenção de uma monocamada só foi alcançada pela primeira vez em 2014 [40]. Em uma monocamada de BP, cada átomo está ligado aos três átomos mais próximos por ligações covalentes, os quais estão dispostos de forma rugosa, que vem do fato da hibridização entre os átomos ser do tipo  $sp^3$ .

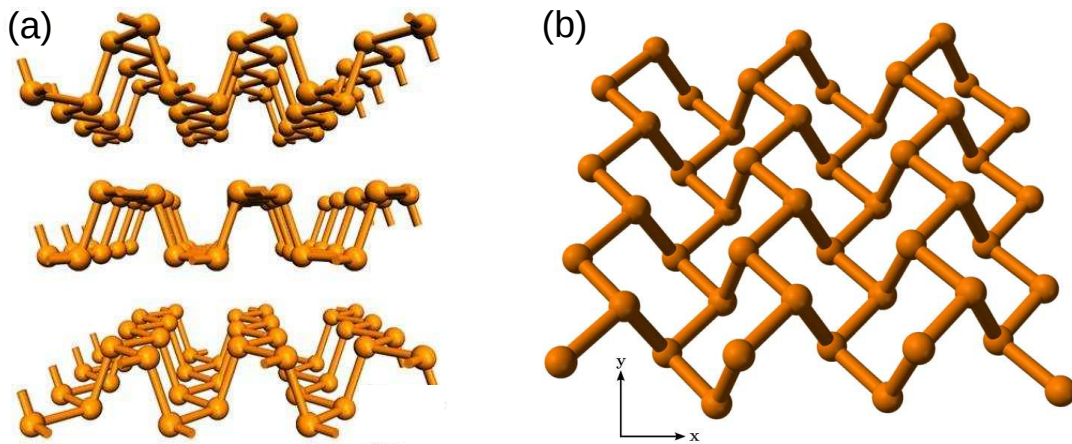


Figura 3 – Estrutura atômica do fósforo negro (BP). (a) Poucas camadas de BP empilhadas [41] e (b) monocamada de BP com suas direções *armchair* e *zigzag* nas direções  $x$  e  $y$ , respectivamente. As direções *armchair* e *zigzag* são formadas quando átomos se organizam em uma rede do tipo favo de mel, que é o caso dos átomos de fósforo que formam a monocamada de BP.

Devido à sua forma "enrugada" (*puckered*, no inglês), veja a Fig. 3(b), o BP é um material anisotrópico, o que significa que suas propriedades dependem fortemente da direção tomada no cristal de BP. Essa anisotropia apresentada pelo BP se reflete em muitas de suas propriedades, como por exemplo, na massa efetiva de portadores de carga [42], na absorção de luz [43], na condutividade (ótica, elétrica e térmica) [44, 45], na tensão mecânica [46, 47], etc. A Fig. 4 resalta o caráter anisotrópico do BP, onde Fig. 4(a) é uma medida de corrente elétrica (direta), a Fig. 4(b) é uma mediada de extinção ótica, a Fig. 4(c) é uma medida de fotoluminescência e Fig. 4(d) é uma mediada do módulo de Young. As Figs. 4(a)-(c) têm os seus máximos na direção  $x$  e os mínimos na direção  $y$ , enquanto que a Fig. 4(d) é o contrário. Outra característica que faz do BP interessante é que seu *gap* depende fortemente do número de camadas e se mantém direto em torno do ponto  $\Gamma$  na primeira zona de Brillouin para qualquer número de camadas [48], veja a Fig. 5. Essa mudança no *gap* de energia varia em um extenso espectro de energia se comparado com outros materiais lamelares ou semicondutores tradicionais, veja Fig. 6. Isso faz do BP um material extremamente atrativo do ponto de vista ótico, pois se comporta como um semicondutor mesmo para diferente número de camadas.

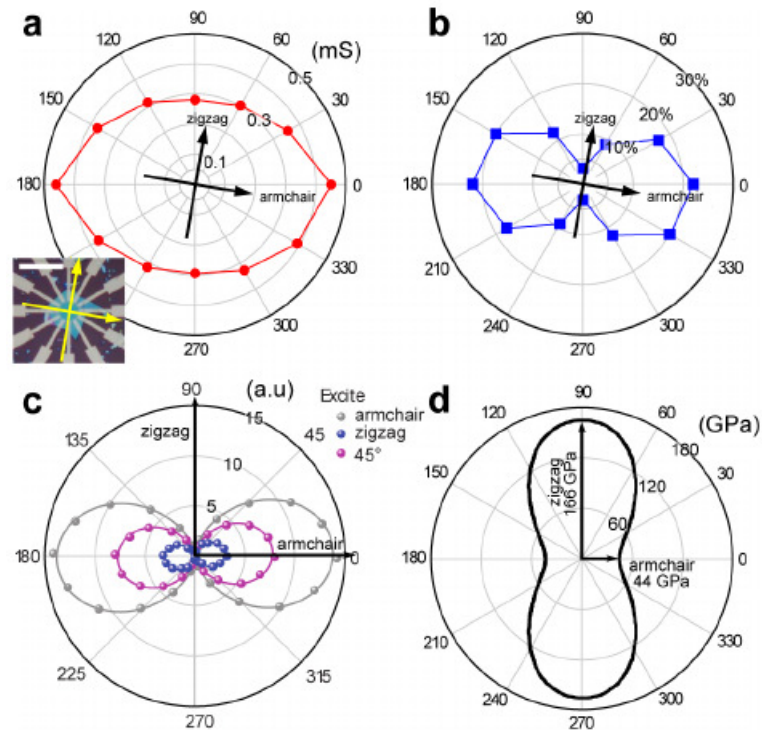


Figura 4 – Propriedades físicas do BP no plano. Dependência angular (a) condutância elétrica (corrente contínua), (b) taxa de extinção ótica (adaptado da Ref. [44]), (c) fotoluminescência fornecida por uma luz de  $\lambda = 532$  nm polarizada na direção *zigzag*, *armchair* e  $45^\circ$  (adaptado da Ref. [49]) e (d) módulo de Young. Os círculos concêntricos representam valores específicos, e variam de forma crescente com o raio [50].

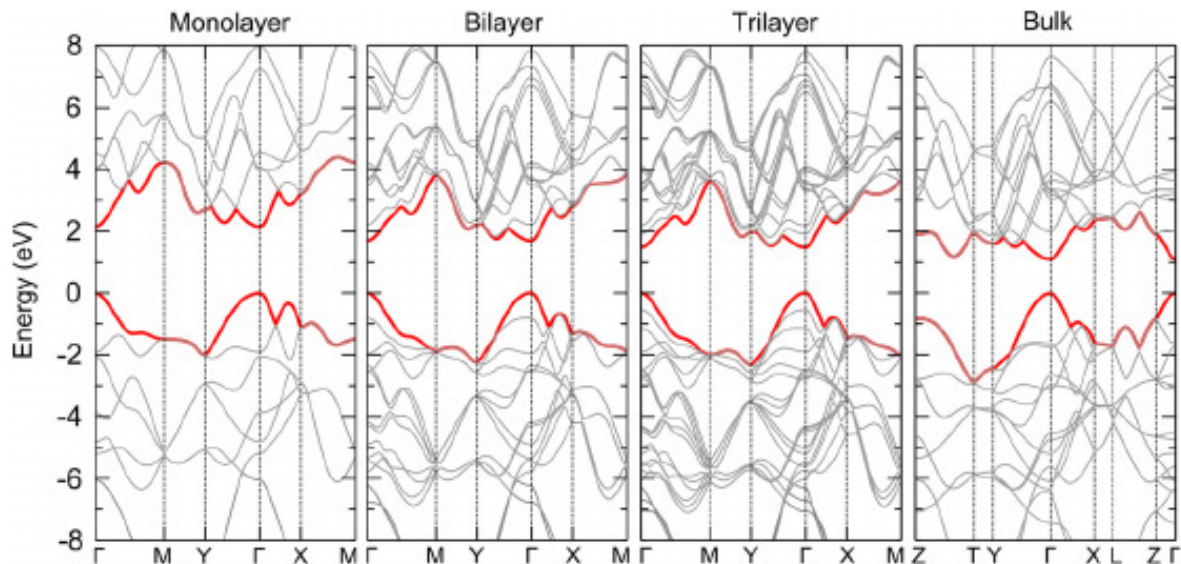


Figura 5 – Estruturas de bandas do fósforo negro para a monocamada, bicamada, tricamada e o *bulk*, da esquerda para a direita respectivamente. As linhas vermelhas para os estados de condução mais baixo e o de valência mais alto servem de guia para acompanhar a mudança no *gap* à medida que o número de camadas aumenta. O *gap* de energia se situa em torno do ponto  $\Gamma$  e é mantido direto para todos os casos. O *gap* de energia depende fortemente do número de camadas [40].

Há um problema intrínscico que surge quando amostras de BP têm sua superfície exposta ao oxigênio. Quando isso ocorre, a amostra de BP se oxida e o efeito da oxidação degrada sua superfície, e esse efeito se torna mais forte com o tempo de exposição. Isso afeta diretamente as propriedades óticas, eletrônicas e mecânicas do BP [40, 50]. Uma maneira de contornar esse problema seria evitar que a superfície da amostra de BP tenha contato com o ar, e isso é feito encapsulando a amostra de BP com algum material que não se oxida. Um dos materiais mais utilizados é o nitreto de boro hexagonal (hBN) [51, 52, 53], e é utilizado no presente trabalho junto com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Safira) [54].

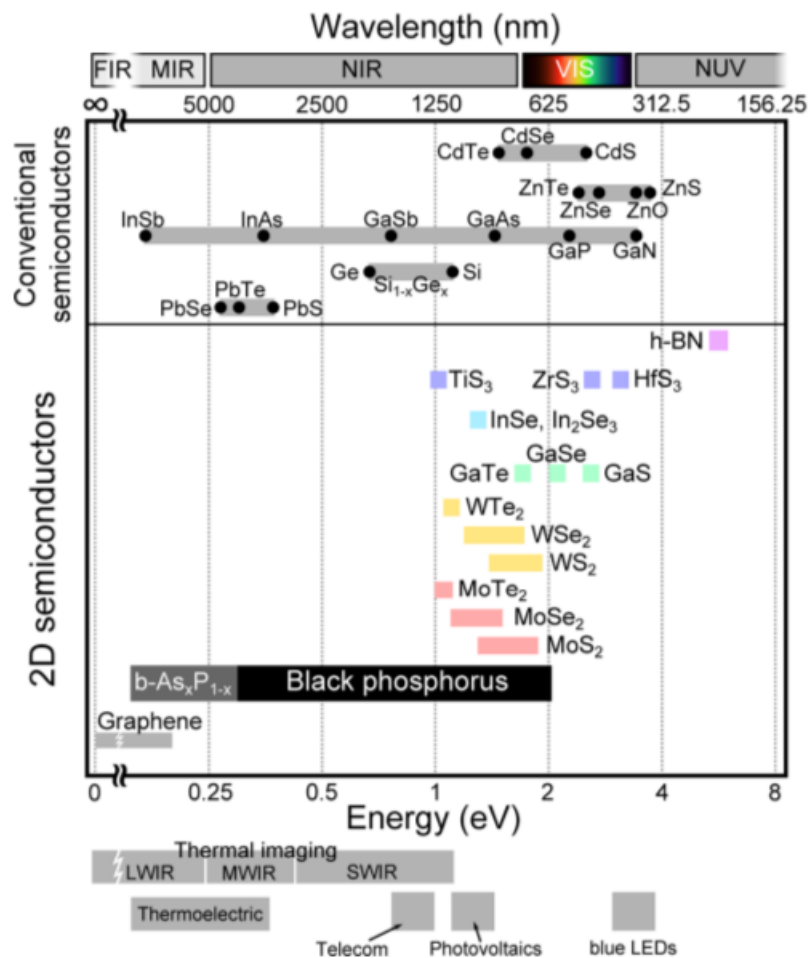


Figura 6 – Comparação do *gap* de energia de uma grande variedade de materiais semicondutores 2D e convencionais dentro do espectro eletromagnético [50].

### 1.3 Excitons

Os semicondutores apresentam *gap* de energia ( $E_g$ ) no espectro do infravermelho e do visível, como pode ser visto na Fig. 6. Um fóton com energia  $\hbar\omega$  maior que  $E_g$  pode promover (excitar) um elétron da banda de valência para a banda de condução, deixando um estado desocupado na banda de valência. Esse processo é considerado uma transição interbanda, e muitas das propriedades óticas estão relacionadas a esse tipo de transição. Se os elétrons que sobraram da banda de valência fossem submetidos a um campo elétrico, eles iriam ganhar momentum em uma determinada direção (representada pela Fig. 7(a)), de forma que o estado desocupado se movimentaria efetivamente na direção oposta no espaço recíproco. Isso significa que o movimento coletivo dos elétrons remanescentes na banda de valência se comporta como se esse estado desocupado, um "buraco" (é assim que chamaremos esse estado desocupado daqui por diante), estivesse se propagando na direção oposta, como uma carga positiva, representado pela Fig. 7(b).

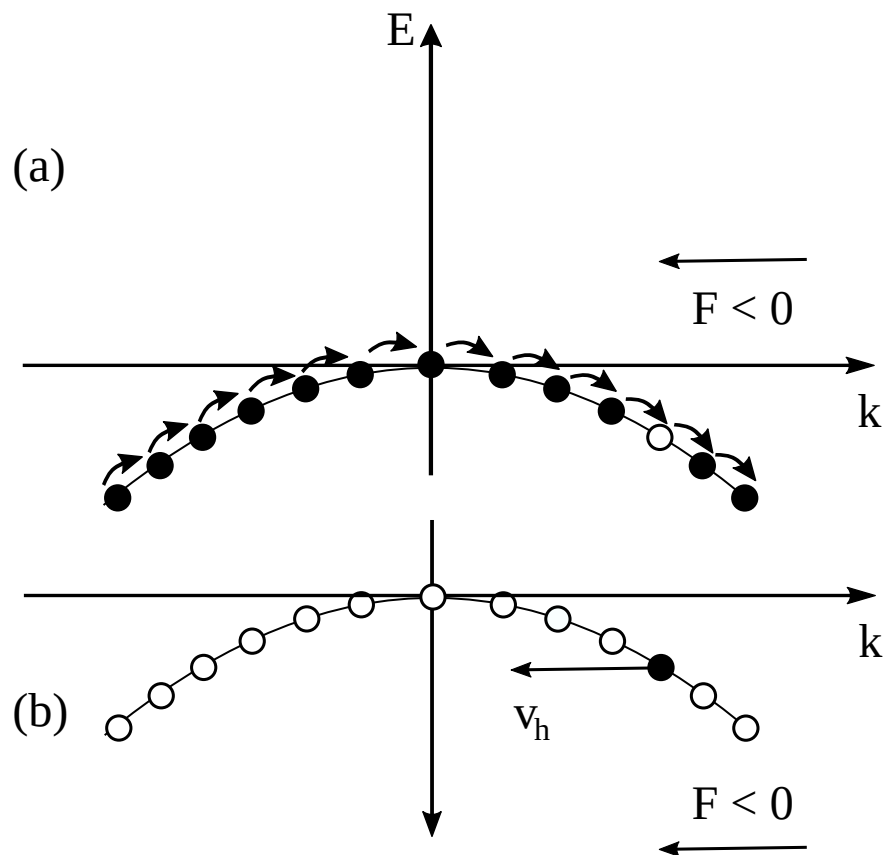


Figura 7 – Representação de estados eletrônicos na banda de valência sob a influência de um campo elétrico  $F$ . (a) Os estados eletrônicos ocupados (em preto) se movem fazendo com que em (b) o estado desocupado se mova efetivamente na direção oposta em uma banda com apenas um estado ocupado [55].



O elétron que foi promovido para a banda de condução, devido à interação da luz com a matéria, interage com o buraco através de uma força de Coulomb. Esse par elétron-buraco tem grande influência nas propriedades óticas de um semiconductor e é chamado de exciton. Excitons não transportam carga, pois são eletricamente neutros. A energia que o elétron absorve, e que leva a formação do exciton, normalmente se dá através de uma absorção ótica<sup>3</sup>, e permanece no semiconductor por um tempo finito, que está relacionado com o próprio tempo de vida do exciton. Excitons também podem ser indiretos, o que significa que o elétron promovido para a banda de condução apresenta momento diferente do que tinha na banda de valência, o que num primeiro momento parece violar o princípio da conservação do momento. Nesse processo há o surgimento de uma quasipartícula devido à quantização da vibração dos átomos da rede, que é chamada de fônon [56]. Incluindo o fônon nesse processo, o momento é conservado. O breve comentário a respeito da transição indireta é dado visando apenas um aspecto de completeza, pois o resultados apresentados no Cap. 3 se devem todos a transições diretas.

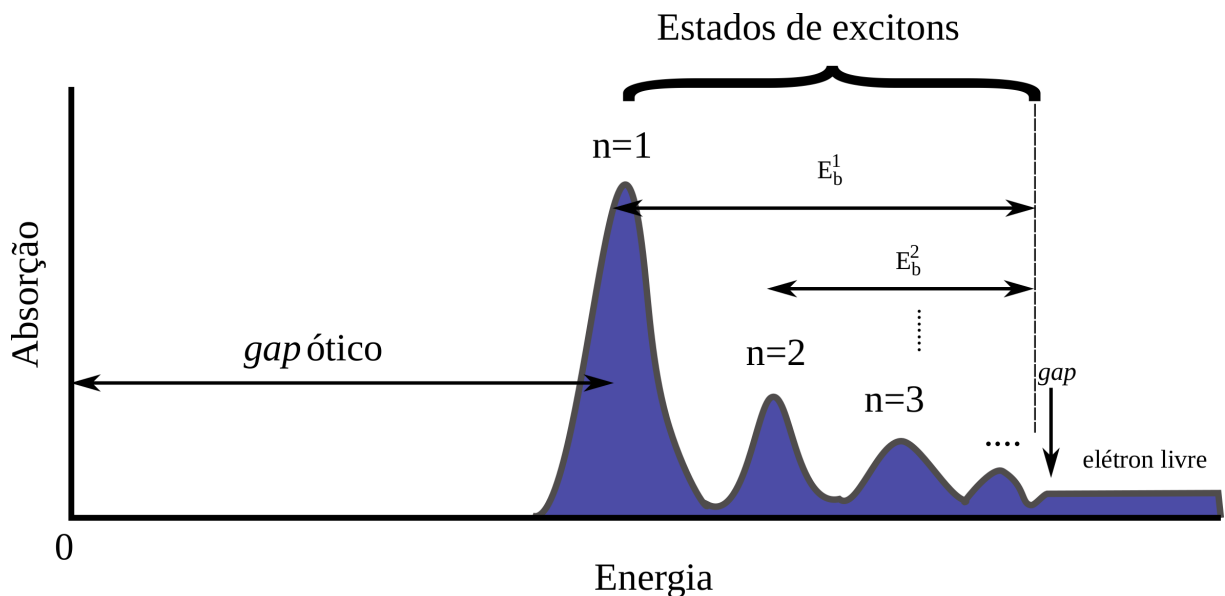


Figura 8 – Representação qualitativa dos picos de absorção que se formam logo abaixo do *gap* de energia. Em um experimento de absorção o topo da banda de valência é o zero, enquanto que o fundo da banda de condução é  $E_g$ . Picos de absorção representam estados de excitons.

Excitons podem ser detectados através de um experimento de fotoluminescência [57, 58], ou algum outro método de interação da luz com a matéria [59]. Nesses experimentos, surgem o que se chamam de picos de absorção ou emissão, veja Fig. 8, e eles aparecem sempre em torno de certos valores de energia. Tanto o formato e a altura dos picos quanto suas posições, que são as energias absorvidas, dependem fortemente do material no qual o exciton foi criado.

<sup>3</sup> o elétron conserva seu momento quando promovido para a banda de condução, e é dito ser um exciton direto

A posição desses picos de absorção surge logo abaixo do fundo da banda de condução, como ilustrado na Fig 9. As posições desses picos são nada mais do que os próprios níveis de energias dos excitons, e a suas intensidades, que é altura do pico, representam o que é comumente chamado de força do oscilador. Essa é uma grandeza adimensional que expressa a probabilidade de ocorrer transições entre níveis de energia através da absorção ou emissão de radiação eletromagnética. A energia de transição do exciton é dada por  $E_g - E_b^n$ , onde  $E_b^n$  é a energia de ligação do n-ésimo estado excitônico. Todas essas definições estão representadas no diagrama da Fig. 9. A energia de ligação é a energia necessária para desfazer a ligação elétron-buraco.

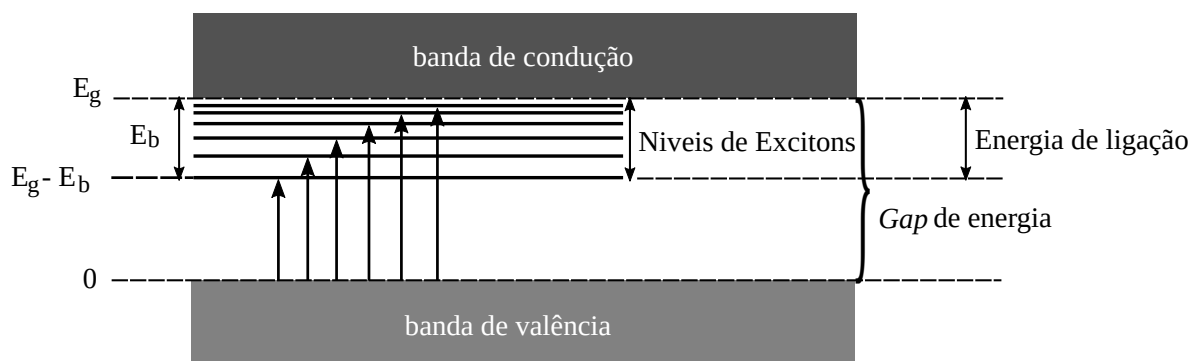


Figura 9 – Representação dos níveis de energia de excitons livres criados em um processo direto. Transições óticas são mostradas através de setas do topo da banda de valência ao estado em questão [56].

Na literatura existem dois limites para excitons: o exciton de Wannier-Mott e o exciton de Frenkel. O exciton de Wannier-Mott ocorre quando elétrons e buracos estão separados por distâncias de muitas vezes o espaçamento entre átomos vizinhos (parâmetro de rede), de forma que elétron e buraco são fracamente ligados, similar a uma ligação entre elétron e próton num átomo de Hidrogênio. Como a distância média entre o elétron e o buraco é de muitas células unitárias, a interação coulombiana entre eles é alterada, pois as cargas são blindadas pelo meio no qual estão imersas, e essa influência na interação é dada pela constante dielétrica  $\epsilon$ . Dessa forma é dito que esse exciton possui um raio grande, no qual o elétron e o buraco orbitam-se mutuamente. O exciton de Frenkel ocorre quando o elétron e o buraco estão fortemente ligados e se limitam em distância, tendo um raio de interação entre eles bem pequeno, indo desde distâncias da ordem de uma célula unitária (em um material cristalino), localizados na mesma molécula, até no mesmo átomo. Esse tipo de exciton pode ser encontrado em haletos alcalino e cristais moleculares ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ) [56]. A ligação é forte o suficiente para que o par elétron-buraco se mova de forma compacta, se propagando juntos entre os átomos do cristal, o que não é esperado para o primeiro caso. No presente trabalho, lidaremos apenas com excitons de Wannier-Mott, e a



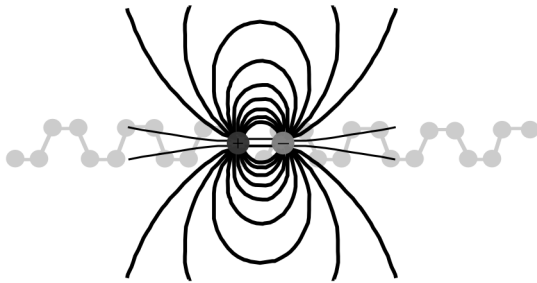
definição do exciton de Frenkel foi apresentada por questão de completeza.

Excitons ocorrem apenas em semicondutores e isolantes, devido ao *gap* de energia desses materiais. Dessa forma, vale uma análise rápida acerca de excitons nas duas principais classes de semicondutores, são elas: os semicondutores convencionais e os bidimensionais (2D), veja a Fig. 6. Semicondutores convencionais, como Si, Ge e GaAs, têm altas constantes dielétricas. Existe uma relação entre a constantes dielétricas e a interação elétron-buraco. Essa relação nos diz que quanto maior a constante dielétrica menor a interação. Como consequência, a energia de ligação entre elétron e buraco é praticamente negligenciável em comparação com as próprias flutuações térmicas (a menos que a temperatura seja muito baixa) experimentadas por semicondutores convencionais na forma de *bulk*. Isso quer dizer que excitons em semicondutores convencionais são improváveis de ocorrerem em certas temperaturas, por exemplo, em temperatura ambiente. Por outro lado, a dimensionalidade reduzida de materiais 2D cercado por um meio com constante dielétrica menor, produz uma forte interação de Coulomb entre elétrons e buracos, devido à blindagem dielétrica reduzida [60, 61]. Mas à medida que o número de camadas empilhadas aumentam (chegando no limite do *bulk*), há uma diminuição na interação coulombiana entre elétron e buraco, pois o ambiente se torna uniforme, fazendo com que a constante dielétrica do material prevaleça sobre a do meio em torno do material. Isso é representado pela Fig.10, onde a densidade de linhas representa a intensidade da interação coulombiana. Em materiais 2D, energias de ligação da ordem de centenas de meV são possíveis, permitindo assim a medição de estados de excitons à temperatura ambiente [62, 63], por meio de fotoluminescência (PL) e espectroscopia de absorção. Para um determinado material com constante dielétrica fixa, é possível alterar a energia de ligação do exciton através da mudança da constante dielétrica do ambiente. Isso se dá através do encapsulamento com diferentes materiais, como pode ser visto na Tabela 1. Essa tabela mostra os resultados para a energia de ligação do exciton em um sistema de N camadas de BP para diferentes meios dielétricos, dentre eles: vácuo, hBN e safira. Os resultados da Tabela 1 são referentes aos sistemas estudados no presente trabalho e é apresentado nesta seção como um guia no entendimento de como a energia de ligação de excitons depende do meio no qual está inserido [61].

Tabela 1 – Energia de ligação de poucas camadas de BP para os casos em que o substrato é hBN e o superestrato é dado por: vácuo, hBN e safira.

Energia de ligação para o estado fundamental (meV)					
superestrato	5-BP	6-BP	7-BP	8-BP	9-BP
Vácuo	109.86	99.09	94.25	85.06	81.29
hBN	77.39	71.78	67.11	64.40	59.46
Safira	52.13	48.92	49.69	44.82	45.35

## Monocamada



## Bulk

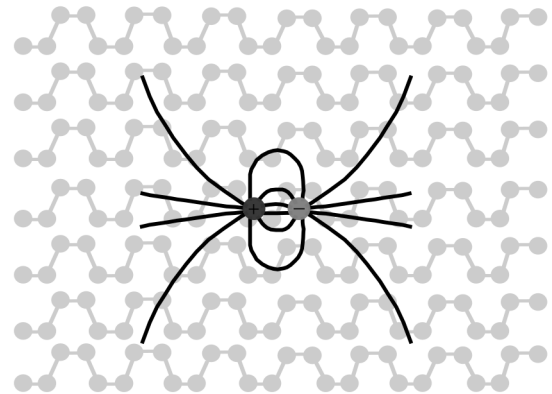


Figura 10 – Representação do efeito de blindagem na interação elétron-buraco em uma monocamada e no *bulk* do BP [64].

### 1.4 Massa efetiva

Para entender como elétrons e buracos se comportam em qualquer estrutura cristalina, é necessário investigar como essas partículas são afetadas por tais estruturas. Para isso, é importante achar uma relação entre algo que caracterize uma estrutura cristalina com alguma grandeza física que caracterize elétrons e buracos. Para esse fim vale uma breve discussão acerca da estrutura de bandas de cristais.

Nós sabemos que átomos isolados possuem níveis de energia, e quando outro átomo é trazido para a sua proximidade, passa a existir interação entre eles, resultando na alteração desses níveis de energia. Então, à medida que mais e mais átomos são trazidos para as proximidades uns dos outros, e havendo a formação de uma estrutura cristalina (periódica), os níveis de energia são modificados de tal maneira que surgem faixas contínuas de energia, espaçadas por regiões de energia proibidas. A essas faixas de energia dá-se o nome de bandas de energia, que dá a relação entre os momentos e as energias permitidas e não permitidas aos elétrons. Essas bandas de energia são classificadas em bandas de valência e condução. Para mais detalhes acerca das

bandas de energia, veja Ref. [56, 65, 66]. Elétrons podem ser representados como pacotes de onda com velocidade de grupo dado por  $v_g = \partial\omega/\partial k$ , e sabendo que  $E = \hbar\omega$ , podemos escrever:

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}. \quad (1.1)$$

Se levassemos em conta que a energia  $E$  descreve a estrutura de bandas de algum cristal, então conseguiríamos atribuir uma grandeza física que dá informação sobre a partícula, a velocidade  $v_g$ , com a estrutura de bandas (mais precisamente sua variação com respeito ao momento  $k$ ) do cristal. Adicionado a isso, se considerarmos que um elétron esteja sujeito a uma força, por exemplo, devido a um campo elétrico, a contribuição na energia pode ser escrita como  $dE = Fdx$ , onde  $dF$  é a variação da energia no intervalo  $dx$ . Considerando a Eq. (1.1), podemos escrever

$$Fdx = \hbar v_g dk \quad \therefore \quad F = \hbar \frac{dk}{dt}, \quad (1.2)$$

onde essa expressão pode ser derivada de maneira formal, veja o apêndice E da Ref. [56]. Considerando que  $p = \hbar k$ , a equação acima satisfaz a segunda lei de Newton. Para esse caso, a aceleração é dada por  $a = dv_g/dt$ , e usando a Eq. (1.1), temos

$$a = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k \partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{dk}{dt}. \quad (1.3)$$

Sabendo que  $dk/dt = F/\hbar$  da Eq. (1.2), e usando a expressão que acabamos de encontrar para a aceleração, obtemos a força como sendo

$$F = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)} a, \quad (1.4)$$

que comparada com a segunda lei de Newton na forma  $F = ma$ , nos diz que um elétron em um cristal sob a influência de uma força externa se comporta como uma partícula livre de massa

$$m = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)}, \quad (1.5)$$

onde  $m$  é chamada de massa efetiva. Mais uma vez obtemos uma grandeza física de uma partícula, a massa, em termos da estrutura de bandas de um cristal, mais precisamente da curvatura da banda de energia. Vemos que a estrutura do cristal influencia na massa do portador de carga, e é comum encontrar na literatura a massa efetiva como sendo  $m = bm_0$ , onde  $b$  é um número real

que nos dá quantas vezes a massa do elétron  $m_0$  está contida em  $m$ . Esse resultado foi obtido supondo que a energia  $E$  depende apenas do módulo de  $k$ , mas a energia pode depender também da direção de  $\mathbf{k}$ . E em geral, a massa não é um escalar, mas uma quantidade tensorial que é representada por:

$$m_{ij} = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}\right)}, \quad (1.6)$$

onde os índices  $i$  e  $j$  estão relacionados às direções espaciais  $x$ ,  $y$  e  $z$ . A Eq. (1.6) pode ser derivada de uma maneira mais formal; para mais detalhes veja Ref. [66]. Toda essa discussão também é válida para buracos e, dessa forma, pode-se tratar excitons do ponto de vista da massa efetiva. As curvaturas das bandas de condução e valência estão relacionadas diretamente com as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente.

## 1.5 Experimentos recentes de absorção em poucas camadas de BP

Nesta seção, discutiremos brevemente os resultados do experimento que motivou o presente trabalho [67]. O experimento se propõe a mostrar a influência do número de camadas de BP no espectro ótico, mais precisamente nas transições óticas entre subbandas de energia que surgem devido à interação entre as camadas empilhadas de BP. Em adição a essas transições, observa-se transições que não são esperadas para aparecer no espectro ótico. Por ser um material anisotrópico, o BP apresenta um espectro de absorção dependente das direções *zigzag* (ZZ) e *armchair* (AC) [? ? ], como veremos mais adiante. Tenha em mente que esta seção tem como objetivo apresentar de forma limitada os aspectos gerais dos resultados experimentais, servindo apenas de guia no entendimento e na motivação dos resultados apresentados no Cap. 3 desse trabalho.

As amostras de BP são depositadas em um substrato de polidimetilsiloxano (PDMS), com sua parte superior exposta ao ar, sendo que as medidas são feitas de tal maneira que a amostra não fica exposta ao ar por muito tempo. Nessa configuração, é medido o coeficiente de extinção ótico <sup>4</sup>  $(1 - T/T_0)$ , onde  $T$  e  $T_0$  são respectivamente a transmitância <sup>5</sup> com e sem a amostra de BP no substrato, como pode ser visto na Fig. 11. Vale ressaltar que para materiais da espessura de um átomo em um substrato transparente, como é o caso do experimento aqui exposto, quando

<sup>4</sup> é a medida do amortecimento da onda eletromagnética à medida que ela passa por um meio

<sup>5</sup> fração da intensidade da luz que atravessa um determinado material

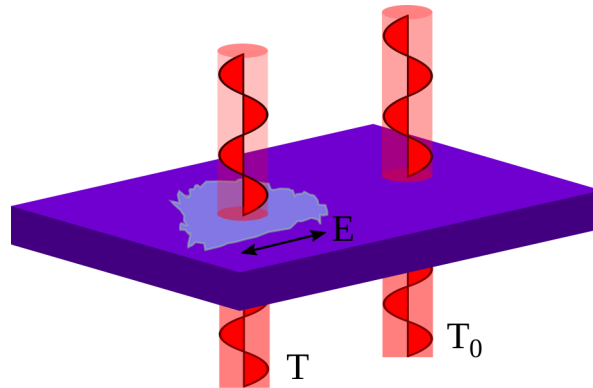


Figura 11 – Representação da transmitância  $T$  (essa quantidade passa pela amostra de BP e pelo substrato) e  $T_0$  (essa quantidade passa apenas pelo substrato) que compõe o coeficiente de extinção, quantidade proporcional à parte real da condutância ótica, responsável pelo espectro de absorção. Há um campo elétrico oscilante  $E$  no plano da amostra devido à luz incidente [70].

a parte real da condutividade ótica não é tão grande, o coeficiente de extinção é proporcional à condutividade ótica  $\sigma(\hbar\omega)$  [68, 69]. Não entraremos no mérito da técnica empregada para obter os resultados que serão visto mais adiante, caso tenha interesse a respeito, veja a Ref. [63, 67, 70, 71, 72].

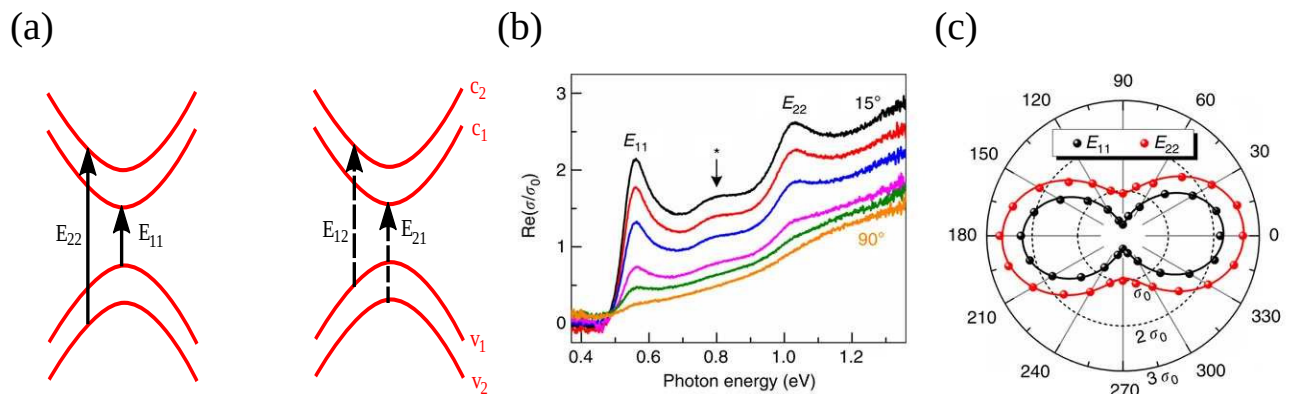


Figura 12 – (a) Representação das subbandas de valência e condução que surgem devido a interação entre camadas de BP, onde à esquerda estão representadas as transições de mesmo índices ( $E_{11}$  e  $E_{22}$ ) e à direita as transições híbridas ( $E_{12}$  e  $E_{21}$ ). (b) Parte real da condutividade ótica  $\sigma$  em unidades da condutividade ótica universal  $\sigma_0 = \pi e^2/2h$  para uma amostra de 6 camadas de BP, para luz com polarizações lineares que variam de  $15^\circ$  a  $90^\circ$  (em passos de  $15^\circ$ ).  $E_{11}$  e  $E_{22}$  representam a primeira e a segunda transição de subbandas, enquanto que o asterisco (\*) representa uma transição híbrida. (c) Gráfico polar dos valores da parte real da condutividade ótica. Os valores aumentam na direção do aumento do raio para os picos  $E_{11}$  e  $E_{22}$  com polarizações de  $0^\circ$  a  $360^\circ$  [67].

Devido ao empilhamento entre as camadas de BP, há um confinamento na direção  $z$ , e como consequência, as bandas de condução e valência se dividem em múltiplas subbandas dependendo do número de camadas. Portanto, há uma quantização das subbandas, que é semelhante aos tradicionais poços quânticos. Dessa forma, os picos que surgem no espectro de

absorção são adotados como provenientes de transições interbandas  $v_{1(2)} \rightarrow c_{1(2)}$ , onde  $v_{1(2)}$  e  $c_{1(2)}$  representam a banda de valência e a de condução de índice 1(2), respectivamente, como pode ser visto na Fig. 12 (a). A Fig. 12 (b) representa o espectro para uma amostra de 6 camadas de BP (6-BP) devido a uma luz polarizada em diferentes direções, variando de  $15^\circ$  a  $90^\circ$ . A dependência dos picos  $E_{11}$  e  $E_{22}$  com a polarização da luz é mostrado no gráfico polar na Fig. 12 (c), onde as curvas de nível representam valores da condutividade ótica  $\sigma$ .

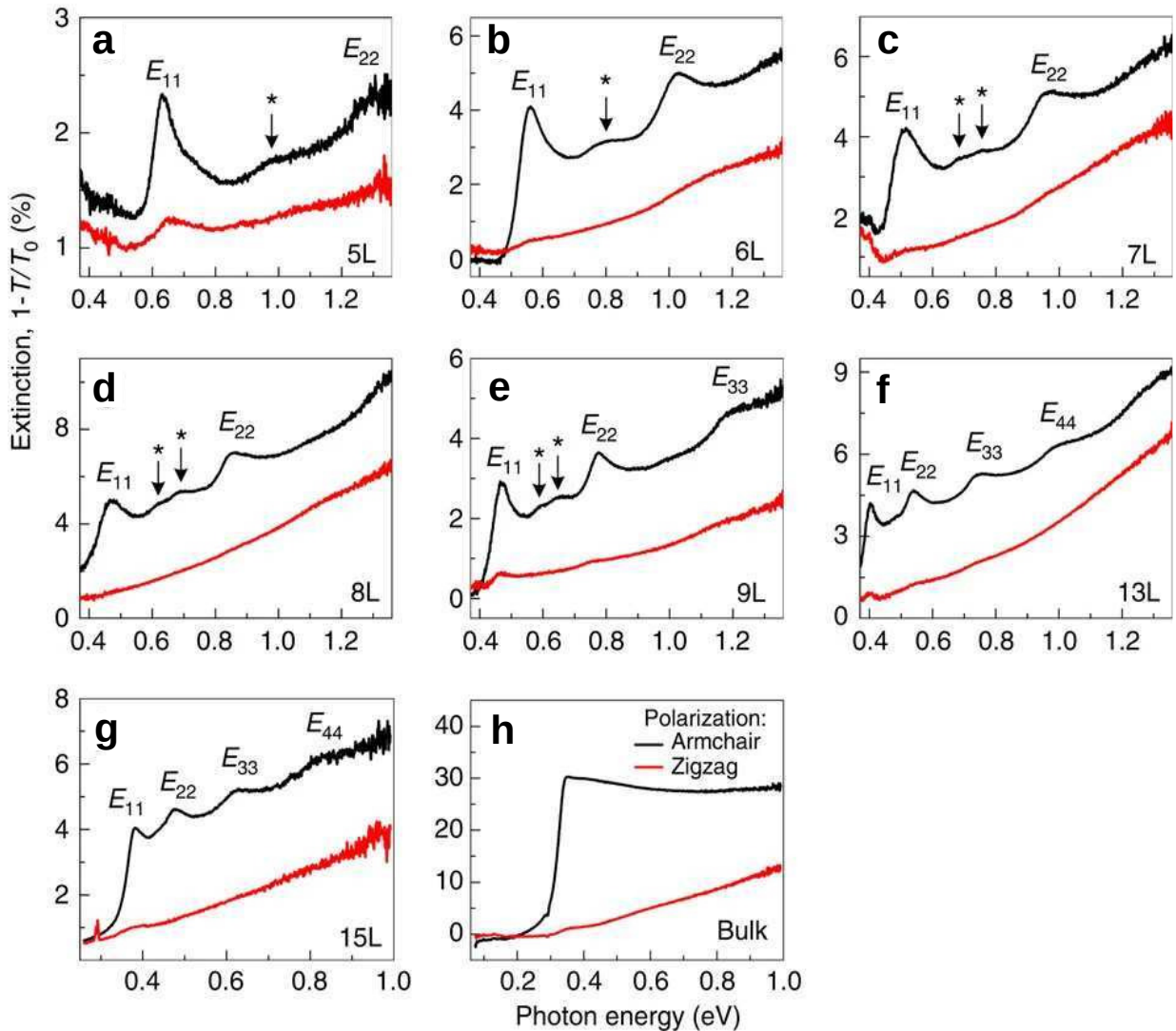


Figura 13 – Dependência do espectro de extinção ( $1 - T/T_0$ ) com o número de camadas (a-g) de BP, para o número de camadas  $N = 5 - 9, 13$  e  $15$ . Os picos rotulados por  $E_{11}, E_{22}, E_{33}$  e  $E_{44}$  denotam a primeira, segunda, terceira e a quarta transição de subbandas de mesmo índices, com os asteriscos (\*) representando transições híbridas. (h) O Espectro de extinção para o *bulk* de BP. As curvas preta e vermelha representam o espectro para as polarizações nas direções *armchair* (AC) e *zigzag* (ZZ), respectivamente [67].

A Fig. 13 mostra a dependência do espectro de absorção com o número de camadas de BP, onde o espectro na direção ZZ é inexpressivo, como pode ser visto pelas curvas vermelhas.

Se acompanharmos  $E_{11}$  à medida que o número de camadas aumenta, vemos que há um desvio monotônico para o vermelho, que varia de 0.63 eV (5 camadas) a 0.38 eV (15 camadas), e eventualmente 0.34 eV no limite do *bulk*. Em adição ao pico  $E_{11}$ , surgem uma série de picos de altas energias,  $E_{22}$ ,  $E_{33}$  e  $E_{44}$ , que compartilham da mesma dependência na polarização da luz e no desvio para o vermelho com o aumento do número de camadas. Uma característica interessante do espectro de absorção apresentado na Fig. 13, são os picos de baixa intensidade (representados por asteriscos) que surgem entre os picos  $E_{11}$  e  $E_{22}$ . Esses picos de baixa intensidade são atribuídos à transições híbridas, que são transições entre as subbandas de valência e de condução de diferentes índices, como por exemplo  $v_{1(2)} \rightarrow c_{2(1)}$  ( $E_{12(21)}$ ), como ilustrado na Fig. 12 (a).

Para um sistema de  $N$  camadas de BP, as bandas de condução e valência se dividem em  $2N$  subbandas devido à interação entre as camadas [73]. Essa interação entre as camadas mais próximas funciona como uma espécie de potencial de confinamento para um elétron/buraco que esteja em uma camada específica, podendo eventualmente saltar entre camadas próximas, revelando uma estrutura de bandas do tipo poço quântico. Dessa forma, um modelo *tight-binding* unidimensional, aplicado na direção de confinamento, é adequado para descrever as transições óticas em  $N$  camadas de BP. Portanto, a energia de transição entre subbandas de valência e condução com o mesmo índice  $n = 1, 2, 3, \dots, N$  no modelo *tight-binding* é dada por:

$$E_{nn}^N = E_{g0} - 2(\gamma_c - \gamma_v) \cos\left(\frac{n\pi}{N+1}\right), \quad (1.7)$$

onde  $E_{g0}$  é o *gap* de energia de uma monocamada de BP,  $\gamma_c$  e  $\gamma_v$  representam o acoplamento entre as camadas mais próximas para a banda de condução e valência, respectivamente. A Fig. 14 mostra os picos de energia  $E_{11}$ ,  $E_{22}$ ,  $E_{33}$  e  $E_{44}$  (símbolos) em função do número de camadas. Esses 4 picos em função do número de camadas podem ser descritos através da Eq. (1.7) com  $E_{g0} = 2.12$  eV e  $\gamma_c - \gamma_v = 0.88$  eV. Com o aumento do número de camadas, o espaçamento entre subbandas adjacentes dentro das bandas de condução e valência diminuem monotonicamente, eventualmente caindo no limite do *bulk*, onde as subbandas são tão próximas umas das outras que tornam as bandas quase contínua. Esse limite pode ser observado através do espectro na Fig. 13 (h), onde os picos não são mais visíveis, em vez disso, fazem parte de um contínuo. A Eq. (1.7) se limita a descrever apenas a dependência dos picos de transição das subbandas de mesmo índice, deixando de lado outros aspectos dos resultados experimentais, como por exemplo: o surgimento das transições híbridas e sua intensidade, a igualdade nas médias (como será visto mais adiante) e a energia de ligação, já que essas transições óticas são provenientes de excitons

[63, 75, 76, 77]. O modelo teórico desenvolvido no presente trabalho consegue capturar esses aspectos, como veremos no Cap. 3.

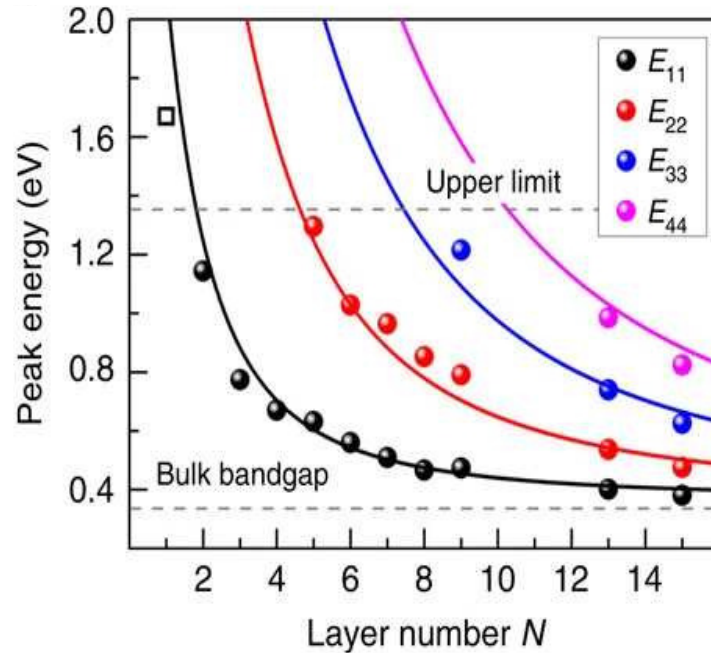


Figura 14 – Picos de energia das transições de subbandas representados por  $E_{11}$ ,  $E_{22}$ ,  $E_{33}$  e  $E_{44}$  como função do número de camadas  $N$ . As linhas sólidas representam um modelo *tight-binding* unidimensional [67].

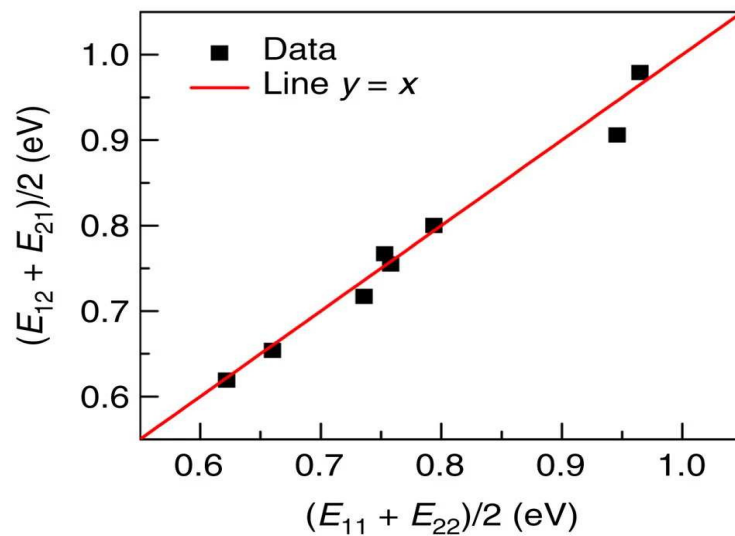


Figura 15 – A média das transições híbridas  $(E_{21} + E_{12})/2$  como função da média das transições das subbandas de mesmo índices  $(E_{11} + E_{22})/2$ . A linha vermelha é a igualdade entre as médias, e serve de guia aos olhos [67].

No diagrama de subbandas da Fig. 12 (a), é fácil ver que  $(E_{11} + E_{22})/2 = (E_{21} +$



$E_{12})/2$ . Esse resultado nos diz que a posição média dos picos  $E_{21}$  e  $E_{12}$  está no meio dos picos  $E_{11}$  e  $E_{22}$ . Isso pode ser visto na Fig. 15, que calcula a média das posições dos picos de transições híbridas  $(E_{21} + E_{12})/2$  em função de  $(E_{11} + E_{22})/2$ . A linha sólida representa a igualdade das médias  $(E_{11} + E_{22})/2 = (E_{21} + E_{12})/2$ , onde cada símbolo representa o valor das médias para um valor específico do número de camadas. A medida que os valores das médias diminuem, o número de camadas aumenta.

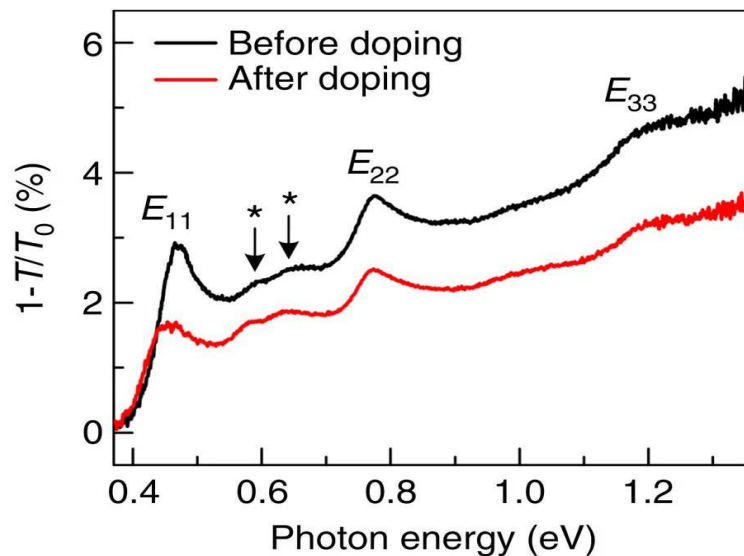


Figura 16 – O espectro de extinção para uma amostra de 9 camadas de BP antes (preto) e depois (vermelho) de uma dopagem química [67].

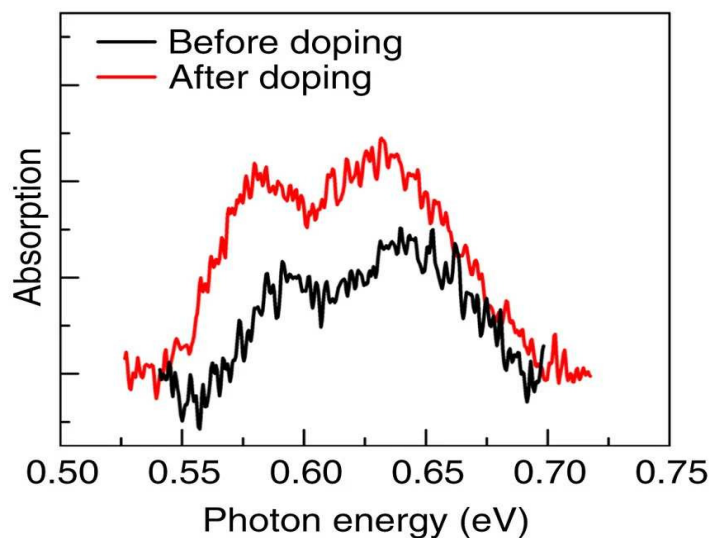


Figura 17 – Ampliação da Fig. 16 em torno dos picos representados pelos asteriscos (\*) [67].

A origem dessas transições híbridas merecem algumas considerações. Como jus-

tificamos o uso de um modelo *tight-binding* unidimensional através do paralelo entre poços quânticos e o confinamento em poucas camadas de BP devido ao empilhamento entre elas, podemos usar as propriedades óticas dos poços quânticos para explicar o surgimento dessas transições híbridas. Portanto, espera-se que transições híbridas sejam óticamente inativas em poços quânticos simétricos [78], de forma que a força do oscilador seja zero. A probabilidade de ocorrer transições óticas em poços quânticos é proporcional aos elementos da matriz de momento de dipolo elétrico, que por sua vez é proporcional à integral de superposição entre elétron e buraco, de forma que surge uma regra de seleção devido à ortogonalidade das suas funções de onda. Para poços quânticos simétricos, a regra de seleção está associada a transições que preservam o índice ( $v_n \rightarrow c_n$ ). Para transições do tipo  $v_n \rightarrow c_{n'}$  ( $n \neq n'$ ) o momento de dipolo deve ser igual à zero já que a integral de superposição é zero devido à paridade das funções de onda, tornando transições híbridas proibidas. Quando há uma quebra de simetria, por exemplo, através de um campo elétrico na direção do confinamento, as transições proibidas passam a ser observáveis em poços quânticos [79]. Isso nós leva a concluir que os resultados mostrados na Fig. 13 são provenientes da quebra de simetria na direção do empilhamento das camadas de BP (regularmente referida como direção  $z$ ) devido à dopagem não intencional do substrato e/ou o ar. Para verificar de fato o papel da dopagem, foi realizado uma dopagem de forma intencional em uma amostra composta de 9 camadas de BP. A Fig. 16 mostra o espectro de extinção antes (curva preta) e depois (curva vermelha) da dopagem. Fica claro que a intensidade dos picos responsáveis pelas transições híbridas aumentam após a dopagem, que pode ser visto mais precisamente na Fig. 17, que é a ampliação da Fig. 16 em torno dos picos representados pelos asteriscos (\*). Esses resultados nos mostram que a quebra de simetria através da dopagem pode acessar transições antes consideradas proibidas. A dopagem também leva  $E_{11}$  à sofrer um desvio para o vermelho e uma drástica queda da força do oscilador, que é entendido como a redução da superposição entre as funções de onda para estados na banda de valência e condução. O papel da degradação nas amostras de BP quando expostas ao ar no efeito da influência da dopagem nas transições híbridas também é levada em conta no experimento. Como esses resultados não interferem no objetivo desta seção, veja a Ref. [67] para mais detalhes.

A partir desse momento seremos capazes de juntar os resultados experimentais expostos aqui com os resultados que serão apresentados no Cap. 3 desta tese, e assim seremos capazes de verificar a validade do nosso modelo teórico.

## 2 MODELO TEÓRICO

Neste capítulo, nós descreveremos um modelo teórico para lidar com sistemas de multicamadas de materiais 2D. Particularmente, esse modelo é aplicado para lidar com excitons sob a influência de um campo elétrico no BP. Nós consideramos um modelo que consiste em fazer uso da aproximação da massa efetiva (AME) para lidar com as coordenadas no plano junto com um modelo *tight-binding* (TB) unidimensional, que leva em conta o acoplamento entre as camadas (coordenadas fora do plano). Esse modelo captura com sucesso as características básicas dos estados *bright* e *dark*<sup>1</sup> de excitons na presença de um campo elétrico perpendicular. A dependência da superposição elétron-buraco nas transições excitônicas, como uma medida indireta da força do oscilador, com o número de camadas e a intensidade do campo elétrico são também capturadas pelo modelo.

Em geral, para um semiconductor tridimensional (3D), o Hamiltoniano de um par elétron-buraco dentro da AME é escrito como:

$$H = \sum_{i=e,h} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_i^{\parallel}} \nabla_{\parallel,i}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_i^{\perp}} \nabla_{\perp,i}^2 + V_i(z_i) \right] + V(\vec{r}_e - \vec{r}_h), \quad (2.1)$$

onde a massa efetiva é assumida para ser diferente no plano ( $m_i^{\parallel}$ ) e fora do plano ( $m_i^{\perp}$ ), e o índice  $i = e(h)$  representa o elétron (buraco).  $V_i(z_i)$  é o potencial eletrostático que o elétron ou o buraco experimenta devido a um campo elétrico e  $V(\vec{r}_e - \vec{r}_h)$  o potencial de interação entre elétron e buraco. Considerando apenas coordenadas no plano, a energia cinética fica

$$T_{\parallel} = -\frac{\hbar^2}{2m_x^e} \frac{\partial^2}{\partial x_e^2} - \frac{\hbar^2}{2m_y^e} \frac{\partial^2}{\partial y_e^2} - \frac{\hbar^2}{2m_x^h} \frac{\partial^2}{\partial x_h^2} - \frac{\hbar^2}{2m_y^h} \frac{\partial^2}{\partial y_h^2}. \quad (2.2)$$

As coordenadas no plano podem ser escritas em termos das coordenadas relativas  $\vec{\rho} = \vec{\rho}_e - \vec{\rho}_h$  e as coordenadas do centro de massa  $\vec{R} = (m_e^{\parallel} \vec{\rho}_e + m_h^{\parallel} \vec{\rho}_h) / (m_e^{\parallel} + m_h^{\parallel})$ . As coordenadas do elétron e do buraco podem ser postas em função das coordenadas relativas, tal que  $x_{e(h)} = x_{e(h)}(\rho_x, R_x)$  e  $y_{e(h)} = y_{e(h)}(\rho_y, R_y)$ . Logo, as derivadas primeiras da coordenada  $x$  do elétron e do buraco podem ser escritas como:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial x_e} = \frac{\partial \rho_x}{\partial x_e} \frac{\partial}{\partial \rho_x} + \frac{\partial R_x}{\partial x_e} \frac{\partial}{\partial R_x} = \frac{\partial}{\partial \rho_x} + \frac{m_x^e}{(m_x^e + m_x^h)} \frac{\partial}{\partial R_x}, \\ \frac{\partial}{\partial x_h} = \frac{\partial \rho_x}{\partial x_h} \frac{\partial}{\partial \rho_x} + \frac{\partial R_x}{\partial x_h} \frac{\partial}{\partial R_x} = -\frac{\partial}{\partial \rho_x} + \frac{m_x^h}{(m_x^e + m_x^h)} \frac{\partial}{\partial R_x}, \end{array} \right. \quad (2.3)$$

<sup>1</sup> Os estados *bright* são estados que podem absorver/emitar fótons, e são ditos para serem óticamente ativos. Diferentemente, os estados *dark* não absorvem/emitem fótons, e são ditos para serem óticamente inativos. Os estados *dark* podem se tornar óticamente ativos, se tornando *bright*, com a quebra de simetria do sistema, como por exemplo um campo elétrico perpendicular ao sistema.

e suas respectivas derivadas segundas são dadas por:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2}{\partial x_e^2} = \frac{\partial^2}{\partial \rho_x^2} + \frac{m_x^e}{(m_x^e + m_x^h)} \left( \frac{\partial^2}{\partial \rho_x \partial R_x} + \frac{\partial^2}{\partial R_x \partial \rho_x} \right) + \left( \frac{m_x^e}{m_x^e + m_x^h} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial R_x^2}, \\ \frac{\partial^2}{\partial x_h^2} = \frac{\partial^2}{\partial \rho_x^2} - \frac{m_x^h}{(m_x^e + m_x^h)} \left( \frac{\partial^2}{\partial \rho_x \partial R_x} + \frac{\partial^2}{\partial R_x \partial \rho_x} \right) + \left( \frac{m_x^h}{m_x^e + m_x^h} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial R_x^2}, \end{cases} \quad (2.4)$$

onde as derivadas primeira e segunda são feitas em relação a  $x_{e(h)}$  e são facilmente reescritas para  $y_{e(h)}$ , por isso essas últimas serão omitidas aqui. As derivadas segunda que são cruzadas nas coordenadas relativas com as coordenadas do centro de massa ( $\partial^2/\partial \rho_x \partial R_x$ ) são eliminadas entre si quando estão inseridas na Eq. (2.2). Portanto, a energia cinética em termos das coordenadas relativas e das coordenadas do centro de massa pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} T_{\parallel} = & -\frac{\hbar^2}{2m_x^e} \frac{\partial^2}{\partial \rho_x^2} - \frac{\hbar^2}{2m_x^e} \left( \frac{m_x^e}{m_x^e + m_x^h} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial R_x^2} - \frac{\hbar^2}{2m_y^e} \frac{\partial^2}{\partial \rho_y^2} - \frac{\hbar^2}{2m_y^e} \left( \frac{m_y^e}{m_y^e + m_y^h} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial R_y^2} \\ & - \frac{\hbar^2}{2m_x^h} \frac{\partial^2}{\partial \rho_x^2} - \frac{\hbar^2}{2m_x^h} \left( \frac{m_x^h}{m_x^e + m_x^h} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial R_x^2} - \frac{\hbar^2}{2m_y^h} \frac{\partial^2}{\partial \rho_y^2} - \frac{\hbar^2}{2m_y^h} \left( \frac{m_y^h}{m_y^e + m_y^h} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial R_y^2}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Manipulando a Eq. (2.5), podemos reescrevê-la da seguinte forma:

$$\begin{aligned} T_{\parallel} = & -\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_x^e} + \frac{1}{m_x^h} \right) \frac{\partial^2}{\partial \rho_x^2} - \frac{\hbar^2}{2} \frac{m_x^e + m_x^h}{(m_x^e + m_x^h)^2} \frac{\partial^2}{\partial R_x^2} \\ & - \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_y^e} + \frac{1}{m_y^h} \right) \frac{\partial^2}{\partial \rho_y^2} - \frac{\hbar^2}{2} \frac{m_y^e + m_y^h}{(m_y^e + m_y^h)^2} \frac{\partial^2}{\partial R_y^2}, \end{aligned} \quad (2.6)$$

que pode ser simplificado por

$$T_{\parallel} = - \left( \frac{\hbar^2}{2\mu_x} \frac{\partial^2}{\partial \rho_x^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu_y} \frac{\partial^2}{\partial \rho_y^2} \right) - \left( \frac{\hbar^2}{2M_x} \frac{\partial^2}{\partial R_x^2} + \frac{\hbar^2}{2M_y} \frac{\partial^2}{\partial R_y^2} \right), \quad (2.7)$$

onde  $M_{x(y)} = m_{x(y)}^e + m_{x(y)}^h$  e  $1/\mu_{x(y)} = 1/m_{x(y)}^e + 1/m_{x(y)}^h$  é respectivamente a massa total e o inverso da massa reduzida do sistema elétron-buraco. Os termos de energia cinética que estão relacionados ao centro de massa podem ser ignorados, pois são considerados bons números quânticos devido à invariância translacional do sistema, então os termos no segundo parêntese da Eq. (2.7) podem ser eliminados. Portanto, a energia cinética no plano pode ser escrita de forma simplificada como:

$$T_{\parallel} = - \left( \frac{\hbar^2}{2\mu_x} \frac{\partial^2}{\partial \rho_x^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu_y} \frac{\partial^2}{\partial \rho_y^2} \right). \quad (2.8)$$

No caso de  $N$  camadas de BP, a direção fora do plano não tem simetria translacional, portanto isso requer uma representação no espaço real em termos das coordenadas discretas  $z_i$  do elétron e do buraco. Com todos esses ingredientes, podemos escrever o Hamiltoniano

para o exciton em um sistema de  $N$  camadas de BP sobre a influência de um campo elétrico perpendicular  $F$ , da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 H_{exc}\Psi_{ij}(\vec{\rho}) = & \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu_{ij}^x} \frac{\partial^2}{\partial \rho_x^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_{ij}^y} \frac{\partial^2}{\partial \rho_y^2} + V_{ij}(\rho) \right] \Psi_{ij}(\vec{\rho}) \\
 & -t_e [\Psi_{i+1j}(\vec{\rho}) + \Psi_{i-1j}(\vec{\rho})] \\
 & -t_h [\Psi_{ij+1}(\vec{\rho}) + \Psi_{ij-1}(\vec{\rho})] + eFd(i-j)\Psi_{ij}(\vec{\rho})
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

onde  $i(j) = 1, 2, \dots, N$  representa a camada ocupada pelo elétron (buraco),  $\mu_{ij}^{x(y)}$  é a massa reduzida, e  $d$  é a distância entre camadas (assumido para ser o mesmo que a espessura da camada). Na Eq. (2.9), fica claro a mistura da AME com o modelo TB, onde o primeiro termo do lado direito é a equação de Schrödinger (AME) para o par elétron-buraco, com  $V_{ij}$  sendo a interação entre eles. Os outros dois termos são as contribuições do acomplamento entre as camadas (TB), onde  $t_{e(h)}$  (o valor é dado mais adiante) é o parâmetro de *hopping* que acopla duas camadas vizinhas de BP. O último termo é a contribuição do campo elétrico que é diferente de zero quando  $F \neq 0$  ou quando o elétron e o buraco estão em diferentes camadas.

Nós assumimos uma baixa densidade de carga, tal que os efeitos de blindagem no campo elétrico através das camadas possam ser negligenciáveis [80]. O potencial de interação  $V_{ij}(\rho)$  entre um elétron na  $i$ -ésima camada e um buraco na  $j$ -ésima camada de um sistema de  $N$  camadas de BP é obtido através do método *Electrostatic Transfer Matrix* (ETM) [81], que é uma generalização do potencial de Rytova-Keldysh [82, 83], que lida com elétron e buraco na mesma camada encapsulado por um meio dielétrico. No limite de muitas camadas, por exemplo, em um material na forma de *bulk*, o método descreve o comportamento coulombiano do potencial de interação elétron-buraco, como é esperado. Há uma abordagem simplificada desse método para o presente trabalho, veja a Seção seguinte. De agora em diante, a menos que seja afirmado o contrário, nós assumiremos que a multicamada de BP é encapsulada por nitreto de boro (hBN), já que muitas amostras na literatura são feitas dessa maneira. Isto é principalmente devido ao fato de que o BP quando exposto ao ar reage com o ambiente e muda suas propriedades com o tempo [84, 85]. Na base  $(\Psi_{11} \Psi_{12} \dots \Psi_{1N} \Psi_{21} \Psi_{22} \dots \Psi_{NN})$ , o Hamiltoniano do exciton é

escrito como uma matriz de blocos

$$H_{exc} = \begin{pmatrix} A_1 & B & 0 & 0 & \dots \\ B & A_2 & B & 0 & \dots \\ 0 & B & A_3 & B & \dots \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots \\ 0 & 0 & \dots & B & A_N \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

onde os 0's estão para matrizes blocos  $N \times N$  com elementos iguais a zero,  $B$  é uma matriz diagonal  $N \times N$ , dada por:

$$B = \begin{pmatrix} -t_e & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & -t_e & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & -t_e & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & -t_e \end{pmatrix}, \quad (2.11)$$

e  $A_i$ 's são matrizes tridiagonais  $N \times N$ , dadas por:

$$A_i = \begin{pmatrix} H_{i1} + eFd(i-1) & -t_h & 0 & 0 & \dots \\ -t_h & H_{i2} + eFd(i-2) & -t_h & 0 & \dots \\ 0 & -t_h & H_{i3} + eFd(i-3) & -t_h & \dots \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots \\ 0 & 0 & \dots & -t_h & H_{iN} + eFd(i-N) \end{pmatrix}, \quad (2.12)$$

onde  $H_{ij}$  é dado por:

$$H_{ij} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{ij}^x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_{ij}^y} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + V_{ij}(\rho). \quad (2.13)$$

Esse modelo não leva em conta a possibilidade de modificação da curvatura da banda (e consequentemente a massa efetiva) ao longo das direções no plano com o aumento no número de camadas. O efeito do empilhamento de camadas de BP em nosso modelo modifica os níveis de energia do elétron e buraco, mas não sua massa efetiva. Entretanto, observa-se que as massas efetivas no BP não mudam significativamente para  $N \geq 5$  [86]. Portanto, nesse trabalho nós investigamos apenas sistemas com 5 camadas ou mais, de tal forma que nós descrevemos isto com o mesmo  $t_{e(h)}$  e a massa efetiva no plano.

A discretização das coordenadas no plano em um grid com  $N_x \times N_y$  pontos em diferenças finitas permite a diagonalização total do Hamiltoniano da Eq. (2.10), que fornece de

forma exata os autovalores do problema 3D aqui proposto. Isso é conveniente para um sistema com poucas camadas e isotrópico, onde deve-se converter  $N_x \times N_y$  em um pequeno valor  $N_r$  de pontos no grid ao longo da coordenada radial. Entretanto, à medida que  $N$  aumenta e a anisotropia da massa efetiva é levada em conta, a matriz Hamiltoniana  $N^4$  torna-se uma matriz  $N_x \times N_y \times N^4$ , que embora seja uma matriz esparsa, tem um custo computacional muito grande para ser diagonalizada. A fim de contornar esse problema, como aproximação, consideramos a equação de Wannier (coordenadas no plano) para o exciton separada das coordenadas fora do plano. Seja  $H_{ij}\Psi_{ij} = E_{ij}^{2D}\Psi_{ij}$ , então todos os termos  $H_{ij}$  em Eq. (2.12) são trocados pela energia do estado fundamental de  $E_{ij}^{2D}$  obtidas numericamente da equação de Schrödinger no plano para o Hamiltoniano  $H_{ij}$ . A maior parte do custo computacional vem dessa parte do procedimento, onde a equação de Schrödinger 2D é sistematicamente resolvida para cada combinação de  $i$  e  $j$ . Apenas estados de excitons do tipo 1s são levados em conta nos cálculos, já que esse é o estado mais relevante em um experimento de fotoluminescência (PL) e de reflectância [67]. A abordagem proposta aqui, que envolve resolver separadamente o sistema no plano e fora do plano, foi adotada de forma semelhante na última década para resolver problemas de poços quânticos em heteroestruturas semicondutoras [87, 88]. Como ilustrado na Fig. 18, à medida que

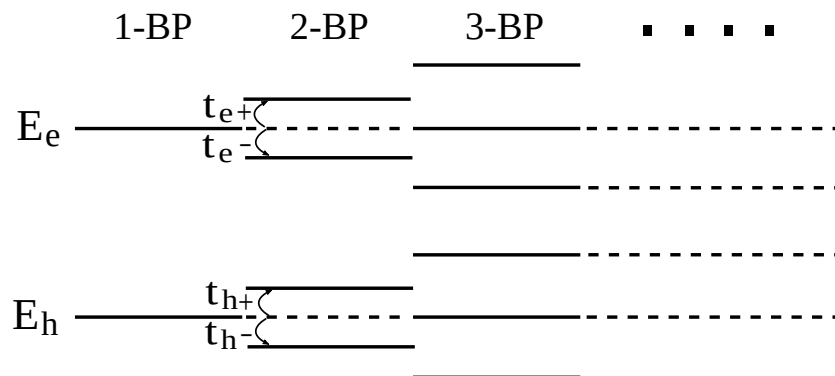


Figura 18 – Diagrama mostrando a evolução das bordas da banda de energia do elétron e do buraco à medida que o número de camadas de BP empilhadas aumenta. A separação entre as subbandas é proporcional à energia de *hopping*  $t_{e,h}$  entre as camadas de BP acopladas.

o número de camadas aumenta, as bandas de condução e de valência se dividem em subbandas, por exemplo,  $N$  subbandas para  $N$  camadas de BP. Esse resultado é análogo à divisão dos níveis de energia observados em poços quânticos acoplados. Nesse caso, para dois poços acoplados, pode-se escrever uma matriz  $2 \times 2$  com termos na diagonal principal  $E_0$  (energia do estado fundamental do poço quântico) e termos fora da diagonal  $t$ , tal que os seus autovalores são  $E_0 \pm t$ . Pode-se inferir que para três poços quânticos deve-se resolver uma matriz  $3 \times 3$  com o mesmo

valor na diagonal e fora da diagonal do caso anterior de tal forma que agora os autovalores são  $E_0, E_0 \pm \sqrt{2}t$ . Para  $N$  poços, a matriz se torna  $N \times N$  e assume a forma da matriz de Toeplitz, cujo os autovalores são dados por:

$$E_n = E_0 + 2t \cos\left(\frac{n\pi}{N+1}\right), \quad (2.14)$$

onde  $n = 1, 2, \dots, N$  é o índice dos estados de energia. O parâmetro de *hopping*  $t$  através da Eq. (2.14) é ajustado para corresponder os autovalores de uma problema de  $N$  camadas de BP, obtidos pela diagonalização do Hamiltoniano TB multicamada de BP, proposto na Ref. [86]. A Eq. (2.14) é usada para descrever a banda de condução, tal que:  $t = t_e, E_0 = E_{0e}$ , onde  $E_{0e} = E_e - E_h$  é o *gap* da monocamada do BP e a banda de valência, tal que:  $t = t_h, E_0 = E_{0h} = 0$ . A Eq. (2.14) casa com o modelo TB da Ref. [86] no ponto  $\Gamma$  da primeira zona de Brillouin para  $t_e = 0.299 \text{ eV}$ ,  $t_h = 0.499 \text{ eV}$  e  $E_{0c} = 2.12 \text{ eV}$ [86].

É instrutivo verificar como o modelo proposto até agora para  $N$  camadas de BP se comporta quando  $N \rightarrow \infty$  (limite do *bulk*). Nesse caso, na ausência da contribuição da energia das coordenadas no plano, o grupo de autoenergias (autovalores) para cada quasipartícula, dado pelos autovalores da Eq. (2.14), formaria uma banda ao longo da direção  $z$ ,  $E_{e(h)}(k_z) = E_{0e(h)} + t_{e(h)} \cos(k_z d)$ , dentro da zona de Brillouin  $-\pi/d < k_z < \pi/d$ . Na vizinhança de  $k_z = 0$ , essa expressão pode ser aproximada por uma série de Taylor  $E_{e(h)}(k_z) \approx E_{0e(h)} + 2t_{e(h)} + t_{e(h)} d^2 k_z^2$ , e essa aproximação parabólica para a energia de uma quasipartícula ao longo de  $k_z$  pode ser comparado com o modelo da massa efetiva, que fornece  $m_{e(h)}^z = \hbar^2 / 2t_{e(h)} d^2$  como a massa efetiva na direção  $z$  para a quasipartícula  $e(h)$ . Uma comparação com resultados na literatura para a massa efetiva no *bulk* de BP, concorda bem para  $d = 0.52 \text{ nm}$  e  $t_{e(h)}$  assumidos aqui [89].

### Aproximação no potencial de interação elétron-buraco

Nesta Seção, nós mostramos os passos para uma expressão analítica do potencial de interação elétron-buraco em um ambiente consistindo de  $N$  camadas empilhadas de um mesmo material, encapsulado em um ambiente com constante dielétrica arbitrária. A aproximação usada aqui é baseada no *electrostatic transfer matrix* (ETM) [81] e suporta o cálculo do potencial considerando elétron e buraco em diferentes camadas, que é tratado como um exciton intercamada. Note que essa situação não é coberta pelo potencial de Rytova-Keldysh [82, 83], onde o elétron e o buraco são considerados na mesma camada e aproximações na espessura da camada e constante dielétrica são tomadas, o que leva a uma função dielétrica linear no espaço recíproco. Pode-se



verificar que a forma linear do potencial de Rytova-Keldysh é uma aproximação particular do potencial aqui apresentado.

Considere cada camada de fósforo negro (BP) como uma lâmina com constante dielétrica  $\epsilon_2$  e espessura  $L$ , dada pela distância intercamada entre camadas de BP adjacentes. Nós restringimos a posição da carga no meio de cada lâmina, com coordenada vertical  $z_i (i = 1, 2, 3, \dots, N)$  como ilustrado na Fig. 19. O potencial  $\Phi_n$  gerado ao longo de uma das camadas de BP por uma carga colocada em uma camada  $n$  é obtido resolvendo a equação de Poisson

$$\epsilon_n^{\parallel} \nabla_{\rho, \theta} \Phi_n + \epsilon_n^{\perp} \frac{\partial^2 \Phi_n}{\partial z^2} = -e \delta(\vec{r}) \quad (2.15)$$

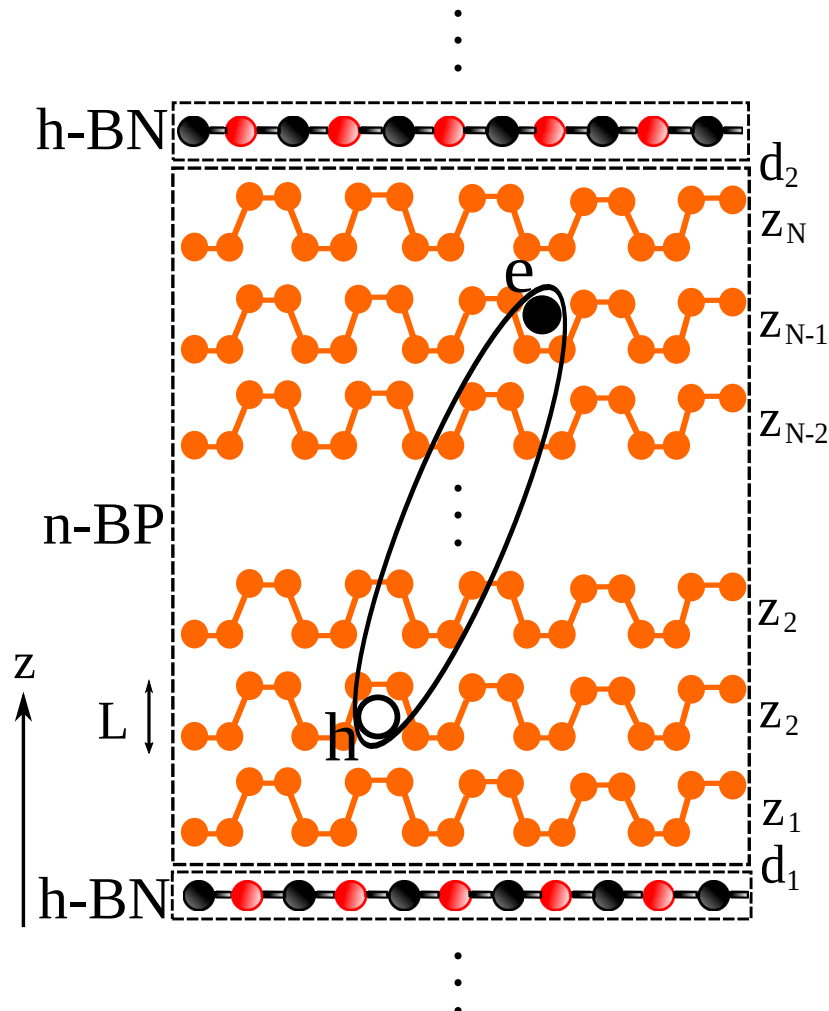


Figura 19 – Representação do sistema sob investigação para uma configuração específica do elétron (e) e do buraco (h), consistindo de  $N$  camadas de BP empilhadas ao longo da direção  $z$ , encapsulado por h-BN. Elétron e buraco são localizados em camadas de BP independentes, assumidas para ter espessura  $L$ . Para um valor fixo de  $N$ , todas as configurações possíveis para um elétron e um buraco são levados em conta no cálculo da energia dos estados de exciton.

O lado direito dessa equação só é mantido na região do BP, onde a carga está situada.

Nas camadas de nitreto de boro hexagonal (h-BN) apenas a equação de Laplace é válida, pois não há carga nessa região.

Por questão de simplicidade, consideramos  $\varepsilon_n^{\parallel} = \varepsilon_n^{\perp} = \varepsilon_n$  e tomamos  $\varepsilon_n = \sqrt[3]{\varepsilon_x \varepsilon_y \varepsilon_z}$  [40]. A solução da Eq. (2.15) em um  $z$  arbitrário para uma partícula na  $n$ -ésima camada de BP é dada por:

$$\Phi_n(\rho, z) = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_n} \int_0^{\infty} J_0(k\rho) \left[ A_2(k)e^{kz} + B_2(k)e^{-kz} + e^{k|z-z_n|} \right] dk \quad (2.16)$$

onde o índice 2 se refere à região de BP na parte do meio na Fig. 19. A solução na região de hBN é:

$$\Phi_n(\rho, z) = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_n} \int_0^{\infty} J_0(k\rho) \left[ A_{1(3)}(k)e^{kz} + B_{1(3)}(k)e^{-kz} \right] dk \quad (2.17)$$

onde o índice 1(3) se refere a região de h-BN na parte de baixo (cima) da Fig. 19.

Na interface inferior do sistema entre a região de h-BN e N-BP, as Eq. (2.16) e (2.17) devem satisfazer as seguinte condições de contorno [101]:

$$\phi_{n,m}^1(\rho, z = d_1) = \phi_{n,m}^2(\rho, z = d_1), \quad (2.18)$$

$$\varepsilon_1 \frac{\partial \phi_{n,m}^1(\rho, z = d_1)}{\partial z} = \varepsilon_2 \frac{\partial \phi_{n,m}^2(\rho, z = d_1)}{\partial z}, \quad (2.19)$$

onde  $d_1$  representa a localização da interface entre a região 1 (h-BN inferior) e 2 (N-BP), com constantes dielétrica  $\varepsilon_1 = 4.5$  e  $\varepsilon_2 = 10$ , respectivamente. Condições de contorno similares entre as regiões 2 e 3 (h-BN superior) são obtidas de maneira direta.

O método ETM será aplicado aqui em um problema de três regiões, na qual h-BN representa as regiões 1 e 3, enquanto que N-BP representa a região 2, onde assume-se que elétron e buraco devem estar. Na região 2 estão embutidas  $N$  camadas de BP, e não é necessário aplicar condições de contorno recursivamente entre as camadas de BP, como seria em uma heteroestrutura, uma vez que essas camadas são compostas pelo mesmo material.

Assumindo um elétron na camada  $n$  gerando um potencial para um buraco na camada  $m$ , a fim de obter o potencial de interação elétron-buraco na região de BP pela Eq. (2.16), é necessário encontrar as amplitudes  $A_2(k)$  e  $B_2(k)$ . Esses coeficientes dependem da posição do elétron na região 2, dado por  $z_n$ . Portanto, essas condições de contorno levam ao par de equações, entre as regiões 1 e 2, dado por:

$$A_1(k)e^{kd_1} = A_2(k)e^{kd_1} + B_2(k)e^{-kd_1} + e^{-k|d_1-z_n|}, \quad (2.20)$$

$$\varepsilon_1 A_1(k) e^{kd_1} = \varepsilon_2 A_2(k) e^{kd_1} - \varepsilon_2 B_2(k) e^{-kd_1} - s \varepsilon_2 e^{-k|d_1 - z_n|}, \quad (2.21)$$

onde  $s = \text{sgn}(z - z_n)$  e  $B_1(k)$  foi feito zero para evitar divergência no termo  $e^{-kz}$ , uma vez que a região 1 se estende até  $z \rightarrow -\infty$ . Aplicando as mesmas condições de contorno entre as regiões 2 e 3, isso nos leva ao seguinte par de equações:

$$A_2(k) e^{kd_2} + B_2(k) e^{-kd_2} + e^{-k|d_2 - z_n|} = B_3(k) e^{-kd_2}, \quad (2.22)$$

$$\varepsilon_2 A_2(k) e^{kd_2} - \varepsilon_2 B_2(k) e^{-kd_2} - s \varepsilon_2 e^{-k|d_2 - z_n|} = -\varepsilon_3 B_3(k) e^{-kd_2}, \quad (2.23)$$

onde  $A_3(k)$  foi feito zero para evitar divergência no termo  $e^{kz}$ , uma vez que a região 3 se estende até  $z \rightarrow +\infty$ . Esse grupo de equações pode ser reescrito em uma forma matricial como

$$\begin{pmatrix} e^{kd_1} & -e^{-kd_1} & -e^{-kd_1} & 0 \\ \varepsilon_1 e^{kd_1} & -\varepsilon_2 e^{kd_1} & \varepsilon_2 e^{-kd_1} & 0 \\ 0 & e^{kd_2} & e^{-kd_2} & -e^{-kd_2} \\ 0 & \varepsilon_2 e^{kd_2} & -\varepsilon_2 e^{-kd_2} & \varepsilon_3 e^{-kd_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ B_2 \\ B_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-kd_1} \\ -s \varepsilon_2 e^{-kd_1} \\ -e^{-kd_2} \\ s \varepsilon_2 e^{-kd_2} \end{pmatrix}. \quad (2.24)$$

Resolvendo essa equação matricial, obtém-se  $A_2$  e  $B_2$ , que são assim substituídos na Eq. (2.16) a fim de obter o potencial eletrostático gerado por um elétron em  $z_n$  para qualquer posição  $z$  ao longo das N-BP empilhadas. Assim como o elétron, o buraco também assume apenas valores discretos na posição em  $z$ . Portanto, o potencial real de interação elétron-buraco  $\phi_{n,m}(\rho)$  é obtido apenas tomando  $\phi_{n,m}(\rho) = \Phi_n(\rho, z \rightarrow z_m)$  na Eq. (2.16). Note que o termo entre parênteses na Eq.(2.16) pode ser reescrito como:

$$\varepsilon_{m,n}^{eff}(k) = \frac{1}{A_2(k) e^{kz_m} + B_2(k) e^{-kz_m} + e^{-k|z_m - z_n|}}, \quad (2.25)$$

que é interpretado como um blindagem dielétrica efetiva para este sistema. Nós verificamos que essa função converge para a aproximação linear do potencial de Rytova-Keldysh no limite de pequenas espessuras e  $n = m$ , e o potencial de interação elétron-buraco dado por esse procedimento aqui descrito para  $n \neq m$  tem sido demonstrado na Ref. [81] para convergir ao potencial de Coulomb entre cargas em camadas separadas à medida que a distância entre elétron e buraco aumenta.

### 3 RESULTADOS

Neste Capítulo, usaremos o modelo teórico descrito no Capítulo 2 para investigar a dependência de picos de absorção ótica com o número  $N$  de camadas de fósforo negro ( $N$ -BP) reportado recentemente em um experimento [67]. O espectro de absorção na amostra de  $N$ -BP, exibe picos com altas intensidades, acompanhados de um par de estados de energia intermediário, cuja as intensidades são significativamente baixas. No experimento, o surgimento desses picos intermediários são devidos a uma dopagem não intencional, já que não havia nenhum campo elétrico aplicado no experimento. Os primeiros (alta intensidade) e os últimos (baixa intensidade) representam *bright* e *dark* excitons, respectivamente. Os *dark* excitons tendem a se tornarem *bright* com o aumento da intensidade do campo elétrico, cujo a direção é perpendicular às camadas de BP. O modelo desenvolvido no capítulo anterior consegue capturar com boa aproximação os resultados obtidos experimentalmente [67].

#### 3.1 Estados *dark* e *bright* de excitons de subbandas

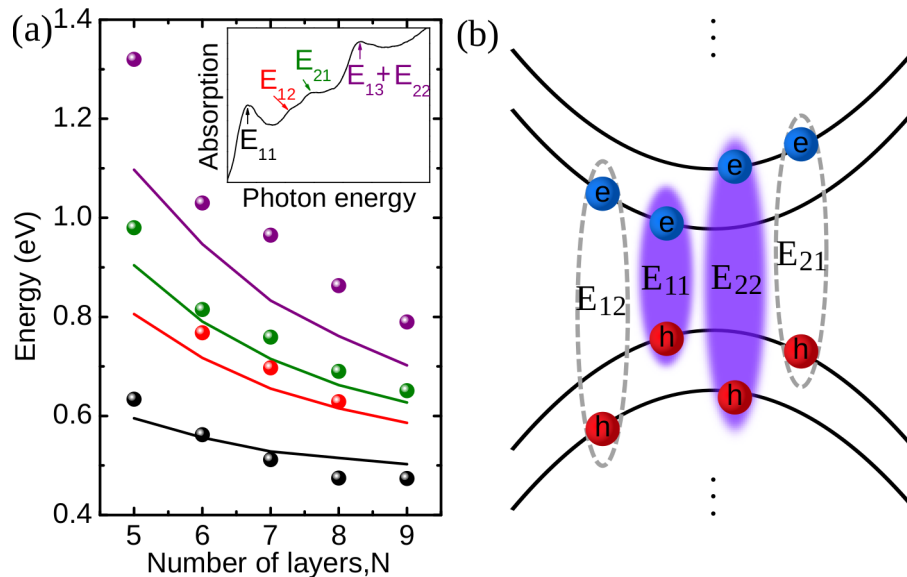


Figura 20 – (a) Energia dos quatro primeiros picos de absorção observados experimentalmente (símbolos) como função do número de camadas de BP. As linhas cheias são resultados do modelo teórico apresentado nesse trabalho. Os picos de absorção como função da energia do fóton são mostrados como um *inset*. Esses picos tem um caráter de subbandas como previsto pelo modelo teórico. (b) Esboço dos possíveis estados de excitons de subbandas *bright* ( $E_{11}$  e  $E_{22}$ ) e *dark* ( $E_{12}$  e  $E_{21}$ ) que descrevem os picos de absorção mostrados no *inset* da Figura (a) [102].

Os estados de energia de excitons são obtidos a partir da equação de autovalores  $H_{exc} \Psi^{(n)} = \varepsilon_n \Psi^{(n)}$ , onde levamos em conta toda a teoria apresentada no capítulo anterior para

$H_{exc}$ . A  $n$ -ésima autofunção  $\Psi^{(n)}$  pode ser escrita em termos das componentes  $\psi_{ij}^{(n)}$ , onde  $i$  e  $j$  representam sobre qual camada o elétron e buraco estão distribuídos, respectivamente. Os quatro autoestados mais baixos do Hamiltoniano do exciton  $H_{exc}$  como função do número de camadas são mostrados como linhas sólidas na Fig. 25(a), que exibe qualitativamente boa concordância com os resultados experimentais, representado por símbolos [67]. Cada autoestado de  $H_{exc}$  representa um exciton com energia  $\varepsilon_n$ , que é dado por uma combinação de subbandas associadas com transições entre subbandas de condução e valência, que já é conhecido no contexto de poços quânticos [90, 91], com índices  $c$  e  $v$ , respectivamente, onde  $c, v = 1, 2, \dots, N$ , como ilustrado por  $E_{cv}$  na Fig. 25(b). A superposição elétron-buraco é representada como o módulo quadrado da função de onda do exciton na origem da coordenada relativa do sistema,  $|\Psi(|\vec{r}| = 0)|^2$ . Essa quantidade é um componente relevante da força do oscilador [92], que nada mais é do que uma grandeza adimensional que expressa a probabilidade de ocorrer transições entre níveis de energia através da absorção ou emissão da radiação eletromagnética, que por sua vez determina a intensidade dos picos de absorção [93]. No contexto do Hamiltoniano discreto Eq. (2.10), é importante notar que a superposição elétron-buraco é calculada como sendo  $|\psi_{11}^{(n)}|^2 + |\psi_{22}^{(n)}|^2 + \dots + |\psi_{NN}^{(n)}|^2$ , e esta é uma combinação de todas as contribuições dos termos  $i = j$  da densidade de probabilidade do exciton para o  $n$ -ésimo autoestado de  $H_{exc}$ .

A Figura 21 mostra os níveis de energia dos excitons mais baixos em uma amostra de BP com  $N = 5$  e 10 camadas como função de um campo elétrico perpendicular. As amostras de BP para os dois casos são encapsuladas com hBN tanto como substrato quanto superestrato. Símbolos mais escuros representam alta superposição elétron-buraco, e conseqüentemente, uma alta força do oscilador. O estado fundamental demonstra-se ser reduzido por até  $\approx 100$  meV para um campo de 30 mV/Å em 5-BP. Para amostras mais espessas, campos mais baixos são suficientes para mudar o estado fundamental, devido ao fato do termo no Hamiltoniano responsável pelo campo depender tanto da sua intensidade como também do tamanho do sistema. Para  $N = 10$ , por exemplo, a redução no estado fundamental é de  $\approx 80$  meV para um campo de cerca de 5 mV/Å. O campo elétrico reduz a superposição elétron-buraco do estado fundamental do exciton significativamente, caindo para  $\approx 38\%$  e  $\approx 10\%$  do que teria com campo igual a zero para os casos de 5 e 10 camadas, respectivamente. Linhas sólidas representam os estados de energia na ausência de interação elétron-buraco, fortemente deslocada para baixo em uma quantidade igual à energia de ligação em cada caso, ou seja,  $E_{11}^b = 78$  meV e 75 meV para os casos de  $N = 5$  e  $N = 10$ , respectivamente.

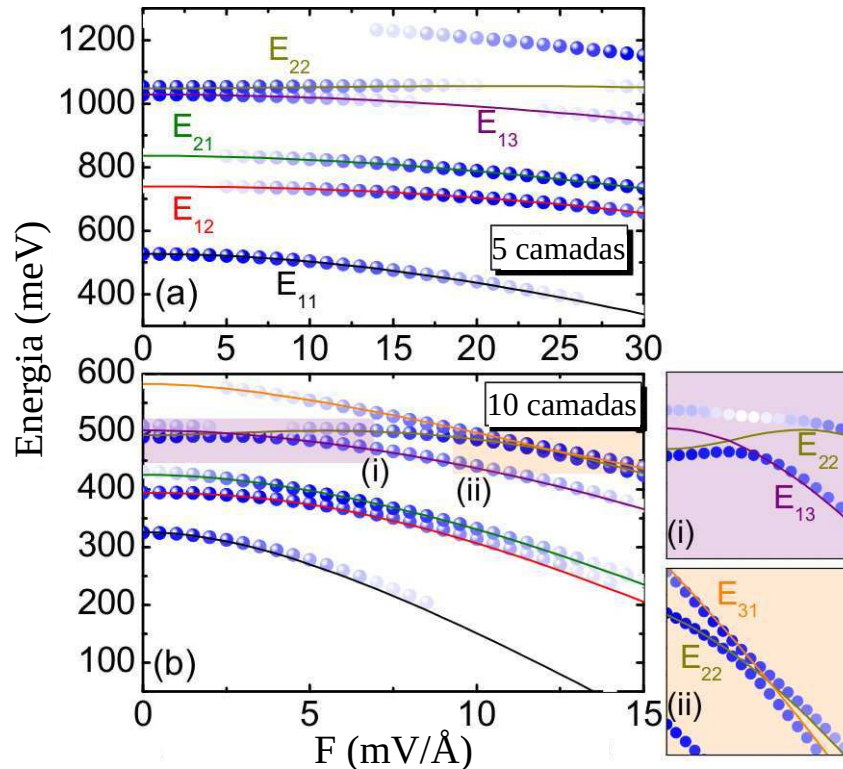


Figura 21 – Os níveis de energia de excitons mais baixos para  $N = 5$  (a) e 10 camadas (b) como função do campo elétrico. Símbolos mais escuros representam uma forte superposição elétron-buraco. As linhas sólidas representam transições de subbandas na ausência de interação elétron-buraco associadas com cada estado de energia de excitons, fortemente deslocada para baixo em uma quantidade igual à energia de ligação do sistema interagente (símbolo) [102].

Note que para  $N = 5$  na Fig. 21(a), na ausência de campo elétrico, o estado fundamental, o terceiro e o quarto estado excitado exibem alta força do oscilador (observe que os símbolos são escuros), enquanto que o primeiro e o segundo estado excitado são encontrados como sendo óticamente inativos (os símbolos estão apagados). Porém, esses estados tornam-se óticamente ativos à medida que um campo elétrico aumenta, ilustrado como símbolos apagados se tornando escuros. Esse resultado corrobora com as observações na Ref. [67], onde dois picos de baixa intensidade são observados com energias entre dois picos de alta intensidade no espectro de absorção de uma amostra de poucas camadas de BP. Os dois picos de absorção de baixa intensidades foram atribuídos a uma dopagem não intencional na amostra, uma vez que não havia campo elétrico no experimento. Isso foi confirmado pelo fato de que aumentar intencionalmente a dopagem no experimento leva ao aumento da intensidade dos picos intermediários. Olhando para os resultados da Fig. 21, vê-se que o resultado obtido no experimento é análogo ao aumento da intensidade de um campo elétrico perpendicular à amostra.

O controle da força do oscilador através do campo elétrico de diferentes estados de excitons  $\Psi^{(n)}$  pode ser entendido analisando a densidade de probabilidade desses estados,

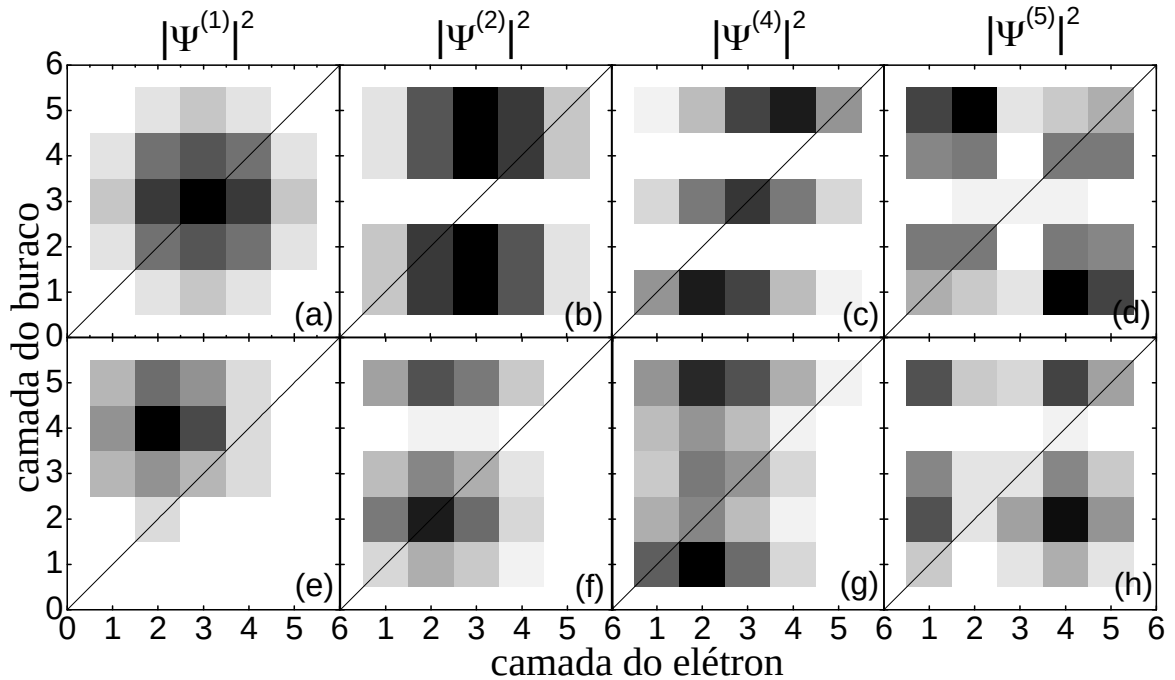


Figura 22 – Um mapa na escala de cinza da densidade de probabilidade dos autoestados de excitons  $\Psi^{(n)}$  com  $n = 1, 2, 4$  e  $5$  para  $N = 5$  camadas de BP em que (a-d) é feito na ausência de uma campo elétrico e (e-h) sob um campo de  $F = 20 \text{ mV/\text{Å}}$ . Cores escuras representam alta densidade de probabilidade. O estado  $n = 3$  é qualitativamente similar ao estado  $n = 2$  e dessa forma é omitido aqui. A linha sólida serve de guia aos olhos, e representam situações no qual elétron e buraco estão nas mesmas camadas [102].

mostrado nas Figs. 22 e 23, para 5 e 10 camadas de BP, respectivamente. A linha sólida diagonal em cada painel representa a situação onde ambos elétrons e buracos estão na mesma camada. Essas figuras estão representadas em escala de cinza, onde o preto representa alta densidade de probabilidade e o branco representa densidade de probabilidade zero. No caso  $N = 5$ , na ausência de campo elétrico (veja Fig. 22(a-d)), a densidade de probabilidade do estado fundamental do exciton  $|\Psi^{(1)}|^2$  é fortemente concentrado com ambos elétron e buraco na terceira camada (no centro do sistema). Contrariamente, a densidade de probabilidade de  $n = 2$  e  $n = 3$  (não mostrado) têm seu máximo distante da linha diagonal sólida. Para  $n = 2$ , a função de onda do elétron tem um máximo na terceira camada, enquanto que a função de onda do buraco tem um nó na mesma camada, assim reduzindo a força do oscilador. A densidade de probabilidade para  $n = 3$  é qualitativamente similar ao  $n = 2$ , mas com o máximo da função de onda do buraco na terceira camada, onde a função de onda do elétron tem um nó. Já que os resultados para  $n = 2$  e  $n = 3$  são similares, apenas o primeiro é mostrado na Fig. 22 e 23, para não ser repetitivo. Para  $n = 4$ , o valor máximo da densidade de probabilidade do exciton ocorre novamente na terceira camada. Embora o máximo para  $n = 5$  esteja distante da linha diagonal, essa linha ainda abriga uma significativa parte da densidade de probabilidade, o que faz a força do oscilador desse estado

relativamente alta na ausência de campos.

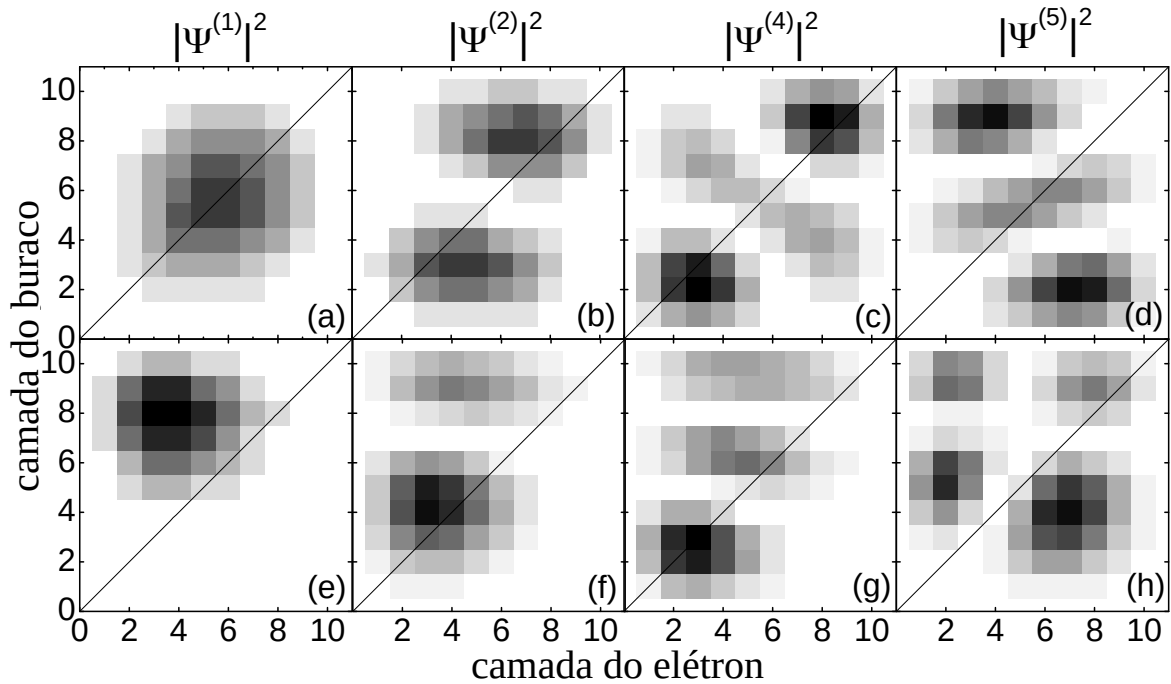


Figura 23 – O mesmo que a Fig. 22, mas para  $N = 10$  camadas de BP e campo elétrico de  $F = 5 \text{ mV/Å}$ [102].

Quando um campo  $F = 20 \text{ mV/Å}$  é aplicado para 5 camadas, veja Fig. 22(e-h), as densidades de probabilidade máximas dos estados  $n = 1$ ,  $n = 4$  e  $n = 5$  são empurradas para longe da linha diagonal, fornecendo baixa força do oscilador para esses estados, enquanto que para  $n = 2$  e 3, elas estão exatamente na diagonal. Por exemplo,  $n = 2$  na Fig. 22(f) mostra ambos elétron e buraco concentrados na segunda camada, assim aumentando a força do oscilador desses estados sobre um campo elétrico. Similarmente, a densidade de probabilidade do exciton para  $n = 1$  em 10 camadas na ausência de campo é mostrada na Fig. 23(a), exibindo um perfil do tipo  $1s^1$  para a função de onda do exciton ao longo da direção relativa  $z$ , com elétron e buraco concentrado na camada central. Um estado tipo p é observado para  $n = 2$  (veja Fig. 23(b)) e 3, assim levando a uma baixa força do oscilador para esses estados, enquanto  $n = 4$  e 5 são estados do tipo 2s e, dessa forma, são estados *bright*<sup>2</sup>. Na presença de um campo  $F = 5 \text{ mV/Å}$ , a densidade de probabilidade máxima é empurrada para longe da linha diagonal para  $n = 1, 4$  e 5, enquanto ela é mais concentrada em torno da terceira camada para  $n = 2$ , assim aumentando a

<sup>1</sup> É comum associarmos estados do tipo Hidrogênio, mais precisamente os orbitais, aos estados de excitons, já que assim como o átomo de Hidrogênio, o exciton é composto por uma partícula positiva e negativa interagindo via força de Coulomb, gerando assim estados ligados.

<sup>2</sup> Vale lembrar que na teoria de Elliot [93] a intensidade dos picos de absorção são proporcionais às densidades de probabilidade quando estas possuem valores diferente de zero na origem,  $|\Psi(r=0)|$ , que é o caso para estados 1s, 2s e etc.



força do oscilador desse estado.

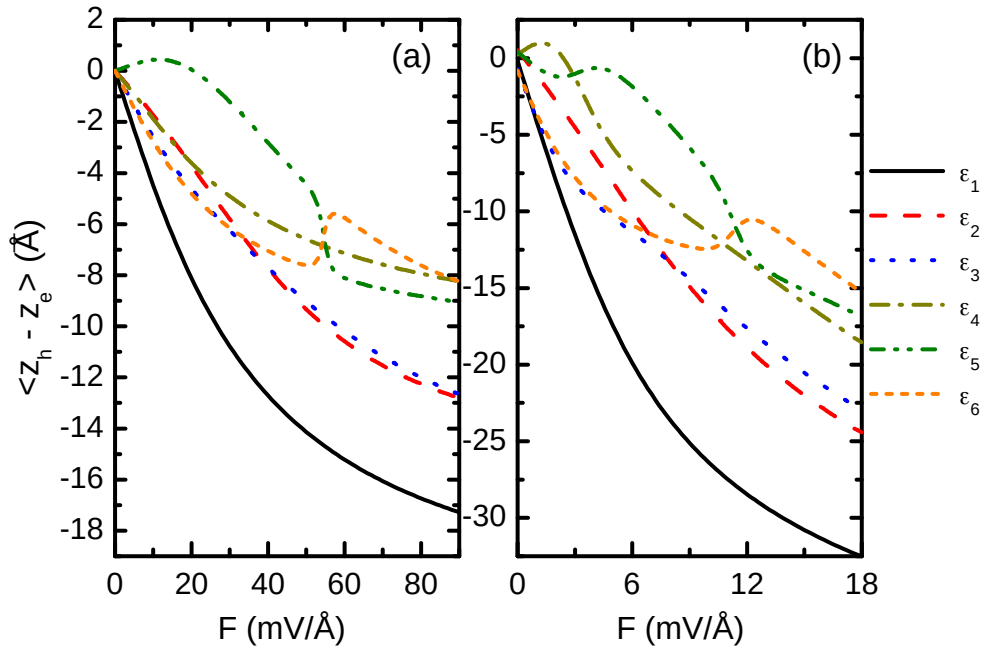


Figura 24 – Separação elétron-buraco para os seis primeiros estados de energia como função do campo elétrico em (a) 5-BP e (b) 10-BP [102].

O campo elétrico aplicado perpendicularmente a um sistema de  $N$  camadas de BP, tende a separar elétron e buraco em direções opostas. É importante investigar o quão eficiente o campo aplicado induz a separação elétron-buraco para cada estado de exciton à medida que o campo aumenta em intensidade. Essa informação é importante no contexto de interação exciton-exciton, onde o momento dipolo (proporcional à distância entre elétron e buraco) de excitons desempenha um papel considerável. A Fig. 24 exhibe os seis primeiros estados de excitons para a separação média entre elétron e buraco como função de um campo elétrico perpendicular para os casos em que o número de camadas de BP é (a) 5-BP e (b) 10-BP. A separação média entre elétron e buraco é calculada através de

$$\langle z_h - z_e \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N |\psi_{ij}|^2 d_{ij}, \quad (3.1)$$

onde  $\psi_{ij}$  é a componente da função de onda que está relacionada ao elétron populando a camada  $i$  e o buraco a camada  $j$ , e  $d_{ij} = z_j - z_i$ . Em 5 (10)-BP, a separação máxima entre elétron e buraco é dada pela distância entre a primeira e a última camada de  $N$ -BP, que é de 26 Å (52 Å). Para campos em torno de 90 mV/Å (18 mV/Å), o estado fundamental atinge  $\langle z_h - z_e \rangle = 17$  Å (32.5 Å). Espera-se que campos mais fortes sejam capazes de mudar a estrutura de bandas de  $N$  camadas de BP [80], de forma a fechar o seu *gap*. Portanto, restringiremos nossos resultados

para baixos valores do campo, da ordem dos campos apresentados na Fig. 21. Alguns estados excitados exibem anti-cruzamento entre suas energias, como é observado na Fig. 21. Em campos de alta intensidade, os dipolos dos estados  $\varepsilon_2$  e  $\varepsilon_3$ , predominantemente estados de subbandas  $E_{12}$  e  $E_{21}$ , são similares entre si, e pequenos em módulo quando comparados ao estado  $E_{11}$ . Note que o número  $N$  de camadas na amostra de BP é que determina a espessura do sistema, impondo assim condições de contorno a função de onda do exciton ao longo da direção fora do plano ( $z$ ). Os perfis de função de onda do tipo  $s$  e  $p$ , observados na Fig. 23(b)-23(d), podem ser formados apenas se a espessura da amostra  $N$ -BP é maior do que o raio de Bohr efetivo do exciton ao longo da direção  $z$ . O raio de Bohr efetivo pode ser estimado como  $a_{eff} \approx a_B \varepsilon / \mu_z$  [94], onde  $a_B$  é o raio de Bohr,  $\varepsilon = 10$  é a constante dielétrica efetiva do BP,  $\mu_z = 0.115 m_0$  é a massa reduzida efetiva ao longo da direção  $z$  no BP, e  $m_0$  a massa de repouso do elétron. Para o nosso modelo o raio de Bohr efetivo é dado por  $a_{eff} = 45.8 \text{ \AA}$ . Essa condição é satisfeita para 10-BP, onde a espessura é  $52 \text{ \AA} > a_{eff}$ , mas não é satisfeita para 5-BP, onde a espessura é  $26 \text{ \AA} < a_{eff}$ . Portanto, para 5-BP, o efeito das bordas do sistema é relevante, e consequentemente os perfis  $s$  e  $p$  na densidade de probabilidade não são claros, como pode ser visto pela Fig. 22(a)-22(d).

### 3.2 Hibridização de estados de excitons de subbandas

A existência de excitons com alta força do oscilador (estados *bright*), cujo a superposição elétron-buraco diminui com o campo elétrico aplicado, intercalado por um par de excitons com baixa força do oscilador (estados *dark*), onde a superposição aumenta com o mesmo campo, é uma clara assinatura de excitons de subbandas, que pode ser visto na Fig. 21. O primeiro (último) está associado com as energias  $E_{11}$ ,  $E_{22}$  e  $E_{13}$  ( $E_{12}$  e  $E_{21}$ ) de excitons de subbandas esboçado na Fig. 25. Isso é confirmado também pela projeção de autoestados de  $H_{exc}$  sobre os estados de subbandas. Na verdade, na ausência de interação elétron-buraco, os autoestados de  $H_{exc}$  são exatamente transições de subbandas, enquanto que a presença do potencial de interação mistura os estados de excitons de subbandas representados pelos autoestados de  $H_{exc}$ , especialmente para números de camada mais altos, onde autoestados mais energéticos são mais próximos entre si e assim mais propensos a se cruzarem (mistura de estados). Entretanto, projeções sobre estados de subbandas revelam que os cinco primeiros autoestados de  $H_{exc}$  na Fig. 21(a), para  $N = 5$ , são predominantemente  $E_{11}$ ,  $E_{12}$ ,  $E_{21}$ ,  $E_{13}$  e  $E_{22}$ , respectivamente, da energia mais baixa à mais alta. Para  $N = 10$ , o quarto estado de energia se torna  $E_{22}$ , enquanto que o quinto estado se torna  $E_{13}$ . Para um campo de  $\approx 2.5 \text{ mV/\AA}$ , há um anti-cruzamento entre os estados  $E_{22}$  e  $E_{13}$ ,

como mostrado no gráfico lateral (i) da Fig. 21(b). Um anti-cruzamento entre  $E_{22}$  e  $E_{31}$  também ocorre em um campo de  $\approx 12$  mV/Å, como mostrado no gráfico lateral (ii). Vale ressaltar que na ausência da interação elétron-buraco, a mistura de diferentes estados de subbandas é proibida e ambos os anti-cruzamentos se tornam cruzamentos, como mostrado por linhas sólidas nos gráficos laterais (i) e (ii) da Fig. 21(b).

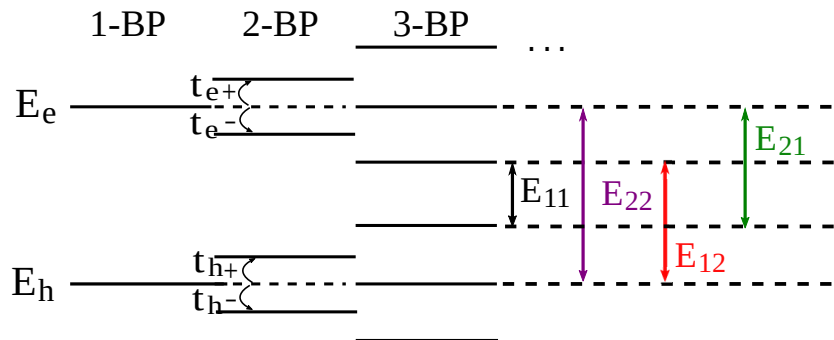


Figura 25 – Diagrama representando *band edge* para elétron e buraco à medida que o número de camadas aumenta. A separação entre as subbandas é proporcional ao parâmetro de *hopping*  $t_{e,h}$  [102].

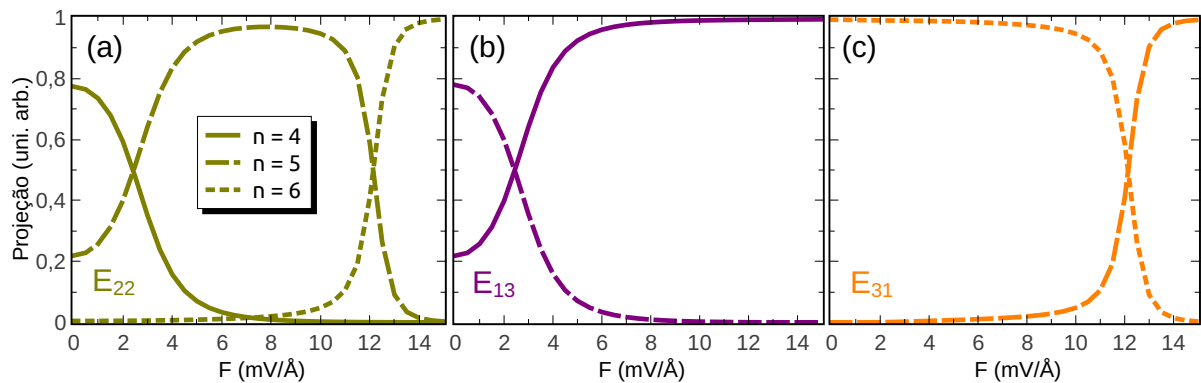


Figura 26 – Projeções dos estados de excitons  $\Psi^{(n)}$  para  $n = 4$  (linha sólida),  $n = 5$  (linha tracejada) e  $n = 6$  (linha pontilhada) em  $N = 10$  camadas de BP sobre os estados de subbandas (a)  $E_{22}$ , (b)  $E_{13}$  e (c)  $E_{31}$  como função do campo elétrico [102].

A Fig. 26 mostra a hibridização de estados de subbandas para os estados excitados  $n = 4$  (linha sólida), 5 (linha tracejada) e 6 (linha pontilhada) de excitons para o caso de 10 camadas de BP. Esse resultado mostra como a composição entre os estados de subbandas  $E_{22}$ ,  $E_{13}$  e  $E_{31}$  (Fig. 26(a)-(c), respectivamente) evolui quando um campo elétrico é aplicado. Como discutido anteriormente, o terceiro estado excitônico excitado ( $n = 4$ ) é predominantemente  $E_{22}$  (Fig. 26(a)) na ausência de um campo elétrico, mas a partir do valor de  $\approx 2.5$  mV/Å,  $E_{13}$  passa a

se tornar predominante. Para  $F > 2.5 \text{ mV/\AA}$ , o estado de exciton  $n = 5$  adquire as características de  $E_{22}$  (Fig. 26(b)) até  $F \approx 12 \text{ mV/\AA}$ , onde o estado de exciton  $n = 6$  torna-se o estado de subbandas  $E_{22}$  enquanto que  $n = 5$  adquire a características do estado  $E_{31}$  (Fig. 26(c)).

### 3.3 Stark *shift* de excitons de subbandas

As Fig. 25(b)-25(c) representam estados de subbandas, e a partir dessas figuras é possível inferir que na ausência de interação elétron-buraco, a média das energias  $E_{11}$  e  $E_{22}$  é igual a média das energias  $E_{21}$  e  $E_{12}$ , e isso ocorre mesmo na presença de um campo elétrico, como veremos mais adiante. É esperado que a mudança induzida pelo campo seja dada como a soma dos *shifts* nas subbandas ( $i, j = 1, 2$ ) de condução ( $\Delta E_{c,FK}^i$ ) e valência ( $\Delta E_{v,FK}^i$ ), identificado como o efeito Franz-Keldysh. Dessa forma, as mudança nos estados de energia em termos do efeito Franz-Keldysh podem ser escritos como:

$$\Delta E_{FK}^{ij} = \Delta E_{c,FK}^i + \Delta E_{v,FK}^j. \quad (3.2)$$

A presença da interação elétron-buraco inclui um termo extra no *Stark shift* de excitons na Eq. (3.2) devido às energias de ligação  $\Delta E_{ij}^b$ . Portanto, uma vez que  $\Delta E_{11}^b + \Delta E_{22}^b \neq \Delta E_{12}^b + \Delta E_{21}^b$ , já que a energia depende da intensidade do campo juntamente com a distância entre elétron e buraco na direção  $z$ , a regra mencionada na Eq. (3.2) para igualdade das médias, não se aplica à  $(E_{11} + E_{22})/2 = (E_{12} + E_{21})/2$ . Resultados para a energia média de estados *dark* ( $E_{12}$  e  $E_{21}$ ) em função da energia média de estados *bright* ( $E_{11}$  e  $E_{22}$ ) para uma amostra de  $N$ -BP, são analisados de forma a verificar a robustez na igualdade das médias através: 1) da influência do meio dielétrico, que aqui se dá através da mudança no material do superestrato com o substrato mantido fixo, e 2) da influência de um campo elétrico perpendicular para o caso em que o material do superestrato e substrato são mantidos fixos, com ambos sendo de hBN. No primeiro caso, o sistema é encapsulado por uma combinação de hBN como substrato com três diferentes superestratos, formando assim três casos distintos, como mostrados na Fig. 27. Para isso, fazemos  $F = 0$  e variamos o número de camadas de  $N$ -BP ( $N = 5, 6, \dots, 10$ ), tal que para cada valor de  $N$  tomamos diferentes superestratos, dentre eles: vácuo (triângulo vermelho), hBN (quadrado preto) e safira (círculo azul). Apesar da média da energia de estados *dark* como função da média da energia de estados *bright* estarem sujeitas aos diferentes meios dielétricos, e sabermos que a energia de ligação de excitons (que está incluso nas energias médias) é sensível ao ambiente, as médias tendem a se manterem iguais (linha verde), veja a Fig. 27. Isso significa que

o aspecto de subbandas no espectro de energia para os estados de excitons em poucas camadas de BP é mantido, mesmo havendo mudanças no meio dielétrico. Isso implica na robustez desses estados de subbandas, o que também é verificado experimentalmente [67]. Dessa forma, a mudança no meio dielétrico só altera efetivamente as médias dos estados *dark* e *bright*, mas não a igualdade entre elas, como pode ser visto na Fig. 27. Assim se analisarmos as energias médias da Fig. 27 para o caso 5-BP, que são os três símbolos com maior energia, a menor entre elas é o da amostra que tem vácuo por superestrato, pois contribui com a menor constante dielétrica, seguidos por hBN e safira. Como discutimos na Seção 1.4, a energia de ligação influencia a energia dos excitons. Então, para o caso do vácuo, a energia de ligação é maior do que nos outros dois casos, seguido por hBN e safira. Uma reflexão mais cuidadosa acerca da energia de ligação pode ser vista quando lidamos com os resultados da Fig. 28. Esse resultado mostra a influência do campo elétrico na energia de ligação média dos estados *dark* e *bright* para uma amostra de 5 (preta) e 10 (vermelha) camadas de BP encapsulada por hBN, tanto substrato quanto superestrato. Como esperado, os estados tendem a sofrer diferentes mudanças sob a influência de um campo elétrico devido ao *Stark shift*. Por coincidência, as médias nos estados *dark* e *bright* são iguais para o caso em que  $N = 5$  em  $F = 0$ , pois não há uma razão plausível para a igualdade entre elas.

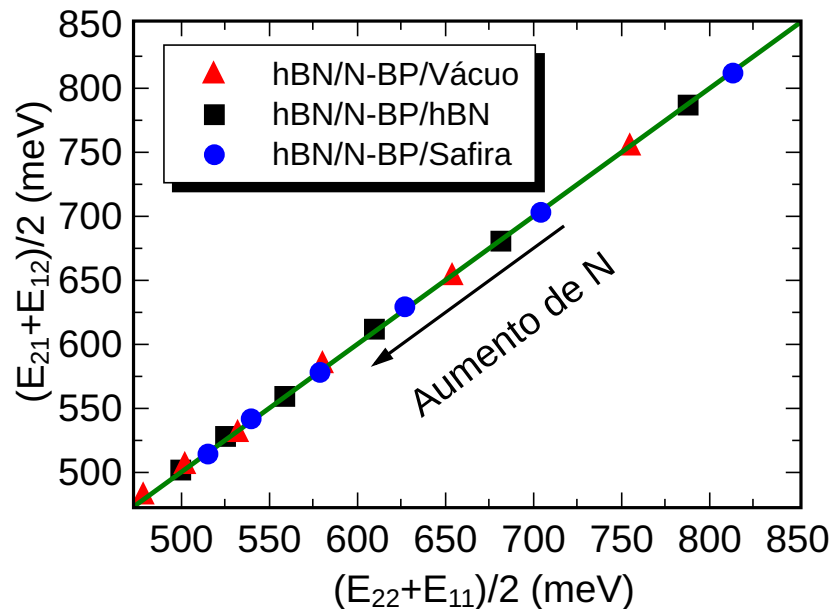


Figura 27 – A média das energias de estados *dark* ( $E_{21}$  e  $E_{12}$ ) como função da média das energias de estados *bright* ( $E_{22}$  e  $E_{11}$ ), dada pelos símbolos. Os diferentes símbolos estão relacionados aos diferentes meios dielétricos (como ilustrados na caixa de legenda) ao qual as  $N$ -BP ( $N = 5, 6, \dots, 10$ ) camadas estão sujeitas, onde o campo elétrico  $F = 0$ . A linha verde serve de guia para os olhos, representando uma situação na qual as duas médias são iguais [102].

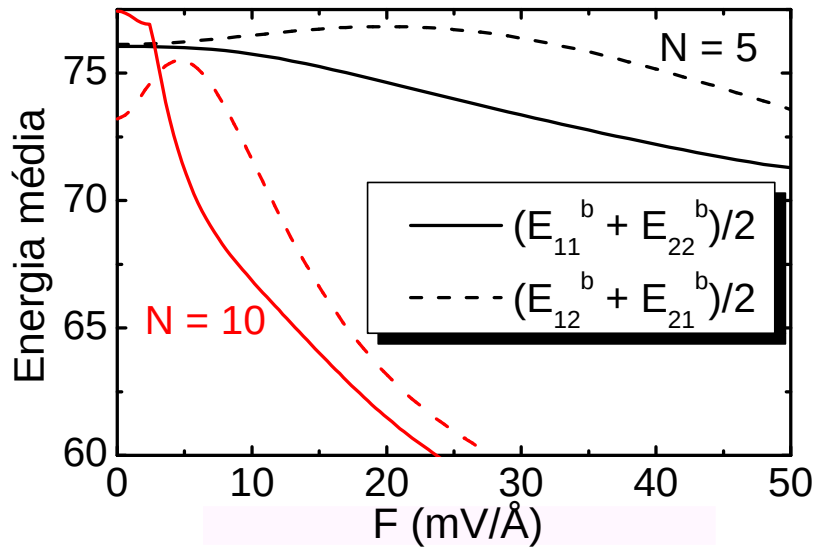


Figura 28 – A energia de ligação média dos estados *dark* e *bright* de excitons de subbandas como função do campo elétrico para  $N = 5$  (preto) e  $N = 10$  (vermelho) camadas de BP encapsuladas por hBN, tanto o substrato quanto o superestrato [102].

No segundo caso, representado pela Fig. 29, as  $N$  (onde  $N = 5, 7$  e  $9$ ) camadas de BP estão encapsuladas por hBN, tanto substrato quanto superestrato. Cada símbolo representa uma quantidade  $N$  de camadas de BP (como pode ser visto na caixa de legendas), no qual estão sujeitos a campos elétricos de diferentes intensidades. Para o caso 5-BP (quadrado preto), as médias das energias dos estados *dark* ( $E_{12}$  e  $E_{21}$ ) e *bright* ( $E_{11}$  e  $E_{22}$ ) variam para campos que vão de 0 à 90 mV/Å, para 7-BP (triângulo vermelho) o campo varia de 0 à 46 mV/Å e para 9-BP (círculo azul) o campo varia de 0 à 29 mV/Å. As energias médias desses estados para os três casos sofrem *Stark shift* de excitons, e têm suas magnitudes diminuídas com o aumento da intensidade do campo elétrico, como indicado pela seta na Fig. 29. Além disso, o *Stark shift* contribui com um leve desvio na igualdade das médias (devido as diferentes respostas que cada estado de exciton sofre), contabilizado em poucos meV. Mesmo assim, a regra da igualdade entre as médias dos estados *dark* e *bright* se mostra robusta com respeito ao número de camadas de BP e ao campo elétrico aplicado (*Stark shift*).

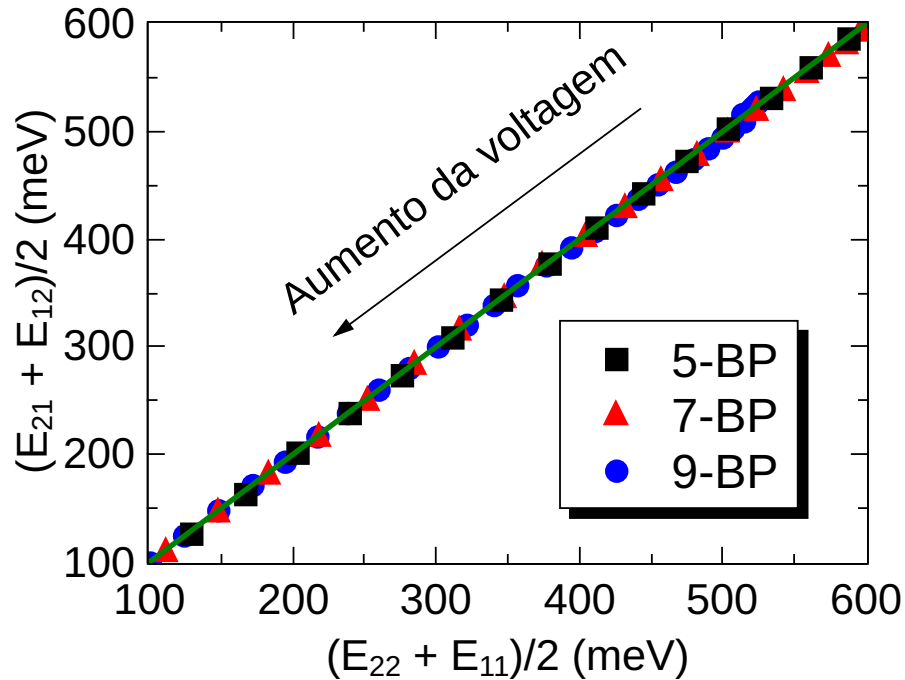


Figura 29 – A média das energias de estados *dark* ( $E_{21}$  e  $E_{12}$ ) é mostrada como função da média das energias de estados *bright* ( $E_{22}$  e  $E_{11}$ ), dada pelos símbolos. Os diferentes símbolos estão relacionados aos valores do número de camadas de BP ( $N$ -BP, onde  $N = 5, 7$  e  $9$ ), onde estão sujeitos a diferentes valores do campo elétrico. A linha verde serve de guia para os olhos, representando uma situação na qual as duas médias são iguais [102].

Se a energia média para os estados de excitons calculadas nas Fig. 27 e Fig. 29 não levasse em conta a hibridização dos estados de energia que foram discutido na seção anterior através da Fig. 26, a igualdade entre as médias que havia se mostrado robusta deixaria de ser válida. A Fig. 30 mostra o papel da hibridização nas médias em termos de três situações, entre elas: 1) a hibridização não é levado em conta (triângulo azul), 2) a hibridização é parcial (quadrado vermelho), e 3) a hibridização é considerada total (círculo preto). Como discutimos anteriormente, a hibridização se dá pela interação entre os estados  $E_{22}, E_{13}$  e  $E_{31}$  quando um campo elétrico é aplicado no sistema. Sabemos que para  $0 \leq F < 2.5 \text{ mV/\AA}$ , o estado excitado  $n = 4$  é predominantemente caracterizado por  $E_{22}$ ,  $n = 5$  é predominantemente caracterizado por  $E_{13}$ , e  $n = 6$  é predominantemente caracterizado por  $E_{31}$  e à medida que a intensidade do campo aumenta, os estados  $n = 4, 5$  e  $6$  mudam entre as características  $E_{22}, E_{13}$  e  $E_{31}$ . Então, o primeiro caso é feito apenas com  $n = 4$ , que nem sempre é  $E_{22}$ . Dessa forma, o primeiro caso possui contribuições de  $E_{13}$  e  $E_{31}$ , assim a igualdade entre as médias só se mantém para baixos campos, quando  $E_{22}$  contribui. No segundo caso, o cálculo é feito com os estados  $n = 4$  (a parte em que  $E_{22}$  contribui) e  $5$ , onde esse último contribui com  $E_{22}$  e  $E_{13}$ , tal que para alta intensidade

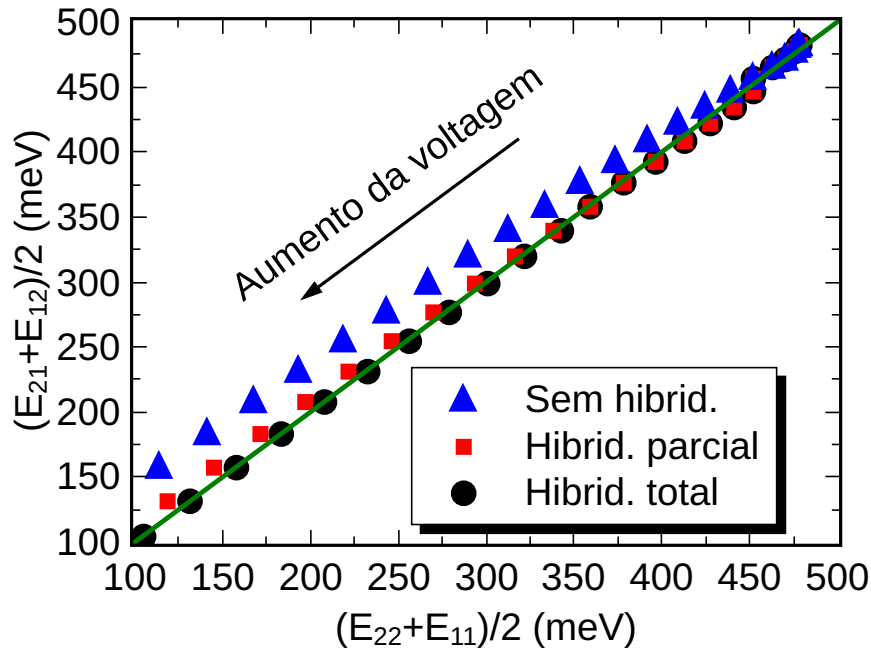


Figura 30 – A média das energias de estados *dark* ( $E_{21}$  e  $E_{12}$ ) é mostrado como função da média das energias de estados *bright* ( $E_{22}$  e  $E_{11}$ ), dada pelos símbolos. As médias das energias são calculadas para  $N = 10$  camadas de BP encapsuladas por hBN, tanto substrado quanto superestrato. A hibridização dos estados tem um papel fundamental acerca da igualdade entre as médias desses estados. O símbolo azul (triângulo) são os resultados para o caso em que a hibridização não é levada em conta, o símbolo vermelho (quadrado) são para uma hibridização parcial e o símbolo preto (círculo) a hibridização completa.

há desvio na regra da igualdade, e essa regra é satisfeita parcialmente. O terceiro e último caso, o cálculo é feito considerando partes dos estados  $n = 4, 5$  e  $6$ , onde há contribuições de  $E_{22}$ , e dessa forma a regra da igualdade é satisfeita. Portanto, fica claro que o papel da hibridização entre os estados é de extrema relevância na regra da igualdade das médias nas energias. Isso mostra mais uma vez o caráter de subbandas dos estados de excitons em poucas camadas de BP.

### 3.4 Shift diamagnético de excitons

Com a estimativa dos autoestados dos excitons de subbandas para cada pico de absorção, pode-se prever a dependência dos valores médios  $\langle x^2 \rangle$  e  $\langle y^2 \rangle$  com a voltagem, onde essas duas quantidades têm relação direta com a expressão do *shift* diamagnético  $\Delta E_{diamg} = \sigma_B B^2$  dos picos sob a influência de um campo magnético, onde

$$\sigma_B = \frac{e^2}{8} \left( \frac{\langle x^2 \rangle}{\mu_y} + \frac{\langle y^2 \rangle}{\mu_x} \right). \quad (3.3)$$

O fator do *shift* diamagnético  $\sigma_B$  para 10 camadas de BP encapsulada por hBN



mostrado na Fig. 31 é uma ordem de magnitude maior do que aqueles observados para excitons do tipo 1s em monocamadas de TMDs [95, 96, 97, 98], devido à baixa energia de ligação do exciton resultante da blindagem elétrica no sistema de 10 camadas de BP. Nos TMDs, a série de Rydberg dos picos de excitons no espectro de absorção e PL exibem  $\sigma_B$  que consistentemente aumentam de  $\approx 0.5\mu\text{eV}/T^2$  para estados do tipo 1s para  $\approx 20\mu\text{eV}/T^2$  para estados do tipo 3s [97]. Isso é uma consequência do aumento do raio de Bohr efetivo do exciton e da diminuição da energia de ligação para os estados 1s para 3s.

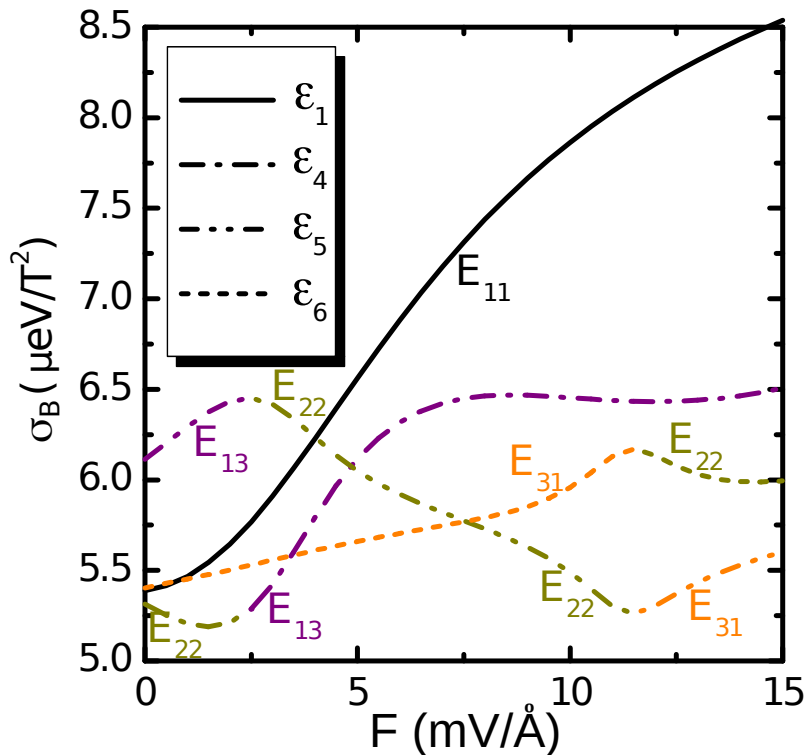


Figura 31 – O fator diamagnético de quatro estados de energia para  $N = 10$  camadas de BP em função do campo elétrico aplicado: estado fundamental (linha sólida), o quarto (traço linha pontilhado), quinto (traço linha pontilhado duplo) e sexto (linha tracejada) estados excitados. A predominância dos estados de subbandas  $E_{11}$  (preto),  $E_{22}$  (amarelo),  $E_{13}$  (roxo) e  $E_{31}$  (laranja) para cada um desses estados, depende do campo aplicado [102].

Por outro lado, a série de estados de exciton de subbanda na Fig. 21 deve exibir fatores de *shift* diamagnético  $\sigma_B$  que são apenas ligeiramente diferentes para cada pico de exciton de subbanda devido à semelhança em suas energias de ligação, mas diferentes composições de exciton intra e intercamada. Um campo elétrico pode ser usado para ajustar o valor de  $\sigma_B$  ao controlar a distribuição da função de onda do elétron e do buraco nas camadas de BP. A Fig. 31 mostra que um campo elétrico leva a uma mudança na ordem dos valores do *shift* diamagnético dos estados de excitons de subbandas: o estado fundamental (linha sólida preta) aumenta e torna-se o estado mais suscetível ao campo magnético. Além disso, o anti-cruzamento

entre os estados de subbandas  $E_{13}$  e  $E_{22}$  e entre  $E_{22}$  e  $E_{31}$  observados na Fig. 21 para os casos em que  $F \approx 2.5 \text{ mV/\AA}$  e  $\approx 12 \text{ mV/\AA}$ , respectivamente, surgem como protuberâncias no *shift* diamagnético desses estados. Portanto, o *shift* diamagnético pode ser um artifício para revelar assinaturas no cruzamento de subbandas.

## 4 CONCLUSÃO

Nós demonstramos que a física por trás do picos de absorção de alta e baixa intensidade observados recentemente em um experimento de PL em poucas camadas de fósforo negro é dominada por excitons de subbandas. Resultados obtidos pelo modelo apresentado aqui explicam a existência de um par intermediário de estados *dark* que estão localizados entre os dois estados *bright* mais baixos em poucas camadas de BP. Estados *dark* (*bright*) são interpretados em termos de transição entre estados nas subbandas de condução e valência com diferentes (o mesmo) índices. Além disso, o nosso conhecimento do caráter do exciton de subbandas desses picos nos permite prever que a intensidade dos estados *dark* podem ser controlados ou por um campo externo, ou por diferentes substratos e superestrato. Os estados de subbandas intermediários, por exemplo  $E_{12}$  e  $E_{21}$ , se tornam mais proeminentes com o aumento da intensidade do campo elétrico aplicado. Reciprocamente, a superposição elétron-buraco de estados *bright* é reduzida pelo aumento da intensidade do campo elétrico, sugerindo assim um longo tempo de vida para excitons em poucas camadas de BP sobre a influência de uma voltagem.

Nós investigamos a robustez da igualdade na média entre os estado *dark* e *bright* de excitons, que é uma característica típica de estados de subbandas. O resultados mostram que a igualdade entre as médias é mantida mesmo quando excitons estão sujeitos a diferentes meios dielétricos e sob uma voltagem de diferentes intensidades. No último caso, é necessário se ater ao fato de que o campo elétrico introduz uma hibridização entre alguns estados de excitons e isso desempenha um papel fundamental na igualdade das médias dos estados de energia. Os resultados mostram que se a hibridização entre os estados não for levada em conta, a igualdade nas médias deixaria de ser válida, mas como lidamos com estados de excitons de subbandas é esperado que a igualdade entre as médias sempre ocorra.

## REFERÊNCIAS

- [1] F. Braun, "Über die Stromleitung durch Schwefelmetallic", *Annalen der Physik und Chemie* 153, 556 (1874).
- [2] Wai Shing Lau, *ULSI front-end technology: Covering from the First Semiconductor Saper to CMOS FIFET Technology* (World Scientific, 2018)
- [3] G. Busch, European Physical Society, "Early history of the physics and chemistry of semiconductors-from doubts to fact in a hundred years", *Eur. J. Phys.* 10, 254 (1989).
- [4] J. H. Scaff and R.S. Ohl, "Development of Silicon Crystal Rectifiers for Microwave Radar Receivers", *Bell system Technical Journal* 26 , 1 (1947).
- [5] J. H. Scaff, H. C. Theuerer and E. E. Schumacher, "P-type and N-type Silicon and the Formation of the Photovoltaic Barrier in Silicon Indots", *JOM* 185, 383 (1949).
- [6] F. Seitz, *Physics Today* 48, 22 (1995).
- [7] M. Riordam and L. Hoddeson, "The origins of the pn junction", *IEEE Spectrum* 34, 46 (1997).
- [8] J. Bardeen and W. H. Brattain, "The transistor, a semi-conductor triode", *Phys. Rev.* 74, 230 (1948).
- [9] J. Bardeen and W. H. Brattain, , "Physical principles involved in transistor action", *Phys. Rev.* 75, 1208 (1949).
- [10] W. Shockley, M. Sparks and G. K. Teal, "p-n junction transistors", *Phys. Rev.* 83, 151 (1951).
- [11] M. Riordam and L. Hoddeson, *Crystal Fire: The Invention of the Transistor and the Birth of the Information Age* (Norton, 1997).
- [12] M. R. Brozel and G. E. Stillman, *Properties of Gallium Arsenide* (Inspec, 1996).
- [13] Mengqi Fu, *Electrical Properties of Indium Arsenide Nanowires and Their Field-Effect Transistors* (Springer, 2018).
- [14] D. G. Avery, D. W. Goodwin, W. D. Lawson and T. S. Moss, "Optical and photo-electrical properties of indium antimonide", *Proc. Phys. Soc. B* 67, 761 (1954).

- [15] Richard H. Bube and Edward L. Lind, "Photoconductivity of gallium selenide crystals", *Phys. Rev.* **115**, 1159 (1959).
- [16] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan and Tony F. Heinz, "Atomically thin MoS<sub>2</sub>: a new direct-gap semiconductor", *Phys. Rev. Lett.* 105, 136805 (2010).
- [17] Humberto R. Gutiérrez, Nestor Perea-López, Ana Laura Elías, Ayse Berkdemir, Bei Wang, Ruitao Lv, Florentino López-Urías, Vincent H. Crespi, Humberto Terrones and Muricio Terrones, "Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular WS<sub>2</sub> monolayers", *Nano Lett.* 13, 3447 (2013).
- [18] P. R. Wallace, "The band theory of graphite", *Phys. Rev.* 71, 622 (1947).
- [19] R. Peierls, "Quelques propriétés typiques des corps solides", *Annales de l'institut Henri Poincaré* 5, 177 (1935).
- [20] L. Landau, "On the theory of phase transitions I", *Physik. Z. Soviet* 11, 26 (1937).
- [21] 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* 306, 666 (2004).
- [22] M. C. Ferraz da Costa, H. B. Ribeiro, F. Kessler, E. A. t. de Sousa and G. J. M. Fechine, "Micromechanical exfoliation of two-dimensional materials by a polymeric stamp", *Mater. Res. Express* 3, 025303 (2016).
- [23] Robert C. Sinclair, James L. Suter and Peter V. Coveney, "Micromechanical exfoliation of graphene on the atomistic scale", *J. Mater. Chem. C* 21, 5716 (2019).
- [24] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, "Van der Waals heterostructures", *Nature* 499, 419 (2013).
- [25] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene", *Rev. Mod. Phys.* 81, 109 (2009).
- [26] O. Klein, "Die reflexion von elektronen an einem potentialsprung nach der relativistischen dynamik von dirac", *Z. Physik* 53, 157 (1929).
- [27] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov and A. K. Geim, "Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene", *Nature Phys.* 2, 620 (2006).

- [28] Yajing Sun, Dong Wang and Zhigang Shuai, "Indirect-to-direct band gap crossover in few-layer transition metal dichalcogenides: A theoretical prediction", *J. Phys. Chem. C* 120, 21866 (2016).
- [29] Thomas Mueller and Ermin Malic, "Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors", *npj 2D Mater. Appl.* 2, 29 (2018).
- [30] Lu Xie and Xiaodong Cui, "Manipulating spin-polarized photocurrents in 2D transition metal dichalcogenides", *PNAS* 113, 3746 (2016).
- [31] Benjamin T. Zhou, Katsuhisa Taguchi, Yuki Kawaguchi, Yukio Tanaka and K. T. Law, "Spin-orbit coupling induced valley Hall effects in transition-metal dichalcogenides", *Commun. Phys.* 2, 26 (2019).
- [32] P. W. Bridgman, "Two new modifications of phosphorus", *J. Am. Chem. Soc.* 36, 1344 (1914).
- [33] R. Hultgren, N. S. Gingrich and B. E. Warren, "The atomic distribution in red and black phosphorus and the crystal structure of black phosphorus", *J. Chem. Phys.* 3, 351 (1935).
- [34] Robert W. Keys, "The electrical properties of black phosphorus", *Phys. Rev.* 92, 580 (1953).
- [35] José A. Flores-Liva, Antonio Sanna, Alexander P. Drozdov, Lilia Boeri, Gianni Profeta, Mikhail Erements and Stefan Goedecker, "Interplay between structure and superconductivity: Metastable phases of phosphorus under pressure", *Phys. Rev. Materials* 1, 024802 (2017).
- [36] Jing Guo, Honghong Wang, Fabian von Rohr, Wei Yi, Yazhou Zhou, Zhe Wang, Shu Cai, Shan Zhang, Xiaodong Li, Yanchun Li, Jing Liu, Ke Yang, Aiguo Li, Sheng Jiang, Qi Wu, Tao Xiang, Robert J. Cava and Liling Sun, "Electron-hole balance and the anomalous pressure-dependent superconductivity in black phosphorus", *Phys. Rev. B* 96, 224513 (2017).
- [37] L. Craco, T. A. da Silva Pereira, S. R. Ferreira, S. S. Carara and Leoni, "Kondo-semimetal to Fermi-liquid phase crossover in black phosphorus to pressure-induced orbital-nematic gray phosphorus", *Phys. Rev. B* 98, 035114 (2018).

- [38] Dechao Geng, Hui Ying Yang, "Recent advances in growth of novel 2D materials: Beyond graphene and transition Metal dichalcogenides", *Adv. Mater.* 30, 1800865 (2018).
- [39] Shuxing Wu, Kwan San Hui and Kwan Nam Hui, "2D Black phosphorus: from preparation to applications for electrochemical energy storage", *Adv. Sci.* 5 (5), 1700491 (2018).
- [40] Andres Castellanos-Gomez, Leonardo Vicarelli, Elsa Prada, Joshua O. Island, K. L. Narasimha-Acharya, Sofya I. Blanter, Dirk J. Groenendijk, Michele Buscema, Gary A. Steele, J. V. Alvarez, Henry W. Zandbergen, J. J. Palacios and S. J. van der Zant, "Isolation and characterization of few-layer black phosphorus", *2D Mater.* 1, 025001 (2014).
- [41] Guangzhao Qin, Qing-Bo Yan, Zhenzhen Qin, Sheng-Ying Yue, Hui-Juan Cui, Qing-Rong Zheng and Gang Su, "Hinge-like structure induced unusual properties of black phosphorus and new strategies to improve the thermoelectric performance", *Sci. Rep.* 4, 6946 (2014).
- [42] G. O. de Sousa, D. R. da Costa, Andrey Chaves, G. A. Farias, F. M. Peeters, "Unusual quantum confined Stark effect and Aharonov-Bohm oscillations in semiconductor quantum rings with anisotropic effective masses", *Phys. Rev. B* 95, 205414 (2017).
- [43] Jingsi Qiao, Xianghua Kong, Zhi-Xin Hu, Feng Yang and Wei Ji, "High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus", *Nat. Commun.* 5, 4475 (2014).
- [44] Fengnian Xia, Han Wang and Yichen Jia, "Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics", *Nat. Commun.* 5, 4458 (2014).
- [45] Arnob Islam, Anno van den Akker and Philip X.-L. Feng, "Anisotropic thermal conductivity of suspended black phosphorus probed by opto-thermomechanical resonance spectromicroscopy", *Nano Lett.* 18, 7683 (2018).
- [46] Lili Li and Jie Yang, "On mechanical behaviors of few-layer black phosphorus", *Sci. Rep.* 8, 3227 (2018).
- [47] Jin Tao, Wanfu Shen, Sen Wu, Lu Liu, Zhihong Feng, Chao Wang, Chunguang Hu, Pei Yao, Hao Zhang, Wei Pang, Xuexin Duan, Jing Liu, Chongwu Zhou and Daihua Zhang, "Mechanical and electrical anisotropy of few-layer black phosphorus", *ACS Nano* 9, 11362 (2015).

- [48] A. N. Rudenko and M. I. Katsnelson, "Quasiparticle band structure and tight-binding model for single- and bilayer black phosphorus", *Phys. Rev. B* 89, 201408 (2014).
- [49] Xiaomu Wang, Aaron M. Jones, Kyle L. Seyler, Vy Tran, Yichen Jia, Huan Zhao, Han Wang, Li Yang, Xiaodong Xu and Fengnian Xia, "Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus", *Nature Nanotech.* 10, 517 (2015).
- [50] Andres Castellanos-Gómez, "Black phosphorus: Narrow gap, wide applications", *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 4280 (2015).
- [51] Gabriel C. Constantinescu and Nicholas D. M. Hine, "Multipurpose black-phosphorus/hBN heterostructures", *Nano Lett.* 16, 2586 (2016).
- [52] Yifeng Chen and Su Ying Quek, "Tunable bright interlayer excitons in few-layer black phosphorus based van der Waals heterostructures", *2D Mater.* 5 045031 (2018).
- [53] Tao Hu and Jisang Hong, "Anisotropic effective mass, optical property, and enhanced band gap in BN/phosphorene/BN heterostructures", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 23489 (2015).
- [54] Diana Y. Qui, Felipe H. da Jornada, Steven G. Louie, "Environmental screening effects in 2D materials: Renormalization of the bandgap, electronic structure, and optical spectra of few-layer black phosphorus", *Nano Lett.* 17, 4706 (2017).
- [55] Thierry Ouisse, *Electron Transport in Nanostructures and Mesoscopic Devices: An Introduction.* (Wiley, 2008).
- [56] Charles Kittel, *Introduction to solid state physics* (Wiley, 1996).
- [57] Wenjung Jie, Zhibin Yang, Gongxun Bai and Jianhua Hao, "Luminescence in 2D materials and van der Waals heterostructures", *Adv. Optical Mater.* 6, 1701296 (2018).
- [58] Timothy H. Gfroerer, *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000).
- [59] Ariano De Giovanni Rodrigues e José Cláudio Galzerani, "Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: Potencialidades e complementaridades", *Rev. Bras. Ensino Fís.* 34, 4309 (2012).



- [60] S. Latini, T. Olsen and K. S. Thygesen, "Excitons in van der Waals heterostructures: The important role of dielectric screening", *Phys. Rev. B* 92, 245123 (2015).
- [61] Kristian Sommer Thygesen, "Calculating excitons, plasmons, and quasiparticles in 2D materials and van der Waals heterostructures", *2D Mater.* 4, 022004 (2017).
- [62] Alexey Chernikov, Timothy C. Berkelbach, Heather M. Hill, Albert Rigosi, Yilei Li, Ozgur Burak Aslan, David R. Reichman, Mark S. Hybertsen and Tony F. Heinz, "Exciton binding energy and nonhydrogenic Rydberg series in monolayer WS<sub>2</sub>", *Phys. Rev. Lett.* 113, 076802 (2014).
- [63] Guowei Zhang, Andrey Chaves, Shenyang Huang, Fanjie Wang, Qiaoxia Xing, Tony Low and Hugen Yan, "Determination of layer-dependent exciton binding energies in few-layer black phosphorus", *Science Advances* 4, eaap9977 (2018).
- [64] P. Avouris, T. Heinz, and T. Low, *2D Materials* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).
- [65] Sergio Rezende, *Materiais e dispositivos eletrônicos* (Livraria da física, 2004).
- [66] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid state physics* (Holt-Saunders, 1976).
- [67] Guowei Zhang, Shenyang Huang, Andrey Chaves, Chaoyu Song, V. Ongun Özçelik, Tony Low and Hugen Yan, "Infrared fingerprints of few-layer black phosphorus", *Nat. Commun.* 8, 14071 (2017).
- [68] Hugen Yan, Xuesong Li, Bhupesh Chandra, George Tulevski, Yanqing Wu, Marcus Freitag, Wenjuan Zhu, Phaedon Avouris and Fengnian Xia, "Tunable infrared plasmonic devices using graphene/insulator stacks", *Nat. Nanotech.* 7, 330 (2012).
- [69] Kin Fai Mak, Matthew Y. Sfeir, Yang Wu, Chun Hung Lui, James A. Misewich and Tony F. Heinz, "Measurement of the optical conductivity of graphene", *Phys. Rev. Lett.* 101, 196405 (2008).
- [70] Guowei Zhang, Shenyang Huang, Fanjie Wang, Qiaoxia Xing, Chaoyu Song, Chong Wang, Yuchen Lei, Mingyuan and Hugen Yan, "The optical conductivity of few-layer black phosphorus by infrared spectroscopy", *Nat. Commun.* 11, 1847 (2020).

- [71] Thomas Elsaesser and Michael Woerner, "Femtosecond infrared spectroscopy of semiconductors and semiconductor nanostructures", *Physics Report* 321, 253 (1999).
- [72] Irving P. Herman, *Optical Diagnostics for Thin Film Processing* (Academic Press, 1996).
- [73] V. Wang, Y. C. Liu, Y. Kawazoe and T. Geng, "Role of interlayer coupling on the evolution of band edges in few-layer phosphorene", *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 4876 (2015).
- [74] Tony Low, A. S. Rodin, A. Carvalho, Yongjin Jiang, Han Wang, Fengnian Xia, and A. H. Castro Neto, "Tunable optical properties of multilayer black phosphorus thin films", *Phys. Rev. B* 90, 075434 (2014).
- [75] Vy Tran, Ryan Soklaski, Yufeng Liang and Li Yang, "Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus", *Phys. Rev. B* 89, 235319 (2014).
- [76] Vy Tran, R. Fei and L. Yang, "Quasiparticle energies, excitons, and optical spectra of few-layer black phosphorus", *2D Mater.* 2, 044014 (2015).
- [77] Ruijuan Tian, Ruixiang Fei, Siqi Hu, Tianshu Li, Binjie Zheng, Yi Shi, Jianlin Zhao, Lijun Zhang, Xuetao Gan and Xiaomu Wang, "Observation of excitonic series in monolayer and few-layer black phosphorus", *Phys. Rev. B* 101, 235407 (2020).
- [78] A. M. Fox, "Optoelectronics in quantum well structures", *Contemp. Phys.* 37, 111 (1996).
- [79] Hidetoshi Iwamura, Tadashi Saku and Hiroshi Okamoto, "Optical absorption of GaAs-AlGaAs superlattice under electric field", *Jpn. J. Appl. Phys.* 24, 104 (1985).
- [80] J. D. S. Forte, D. J. P. de Sousa and J. M. Pereira Jr, "Dirac spectrum in gated multilayer black phosphorus nanoribbons", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 114, 113578 (2019).
- [81] L. S. R. Cavalcante, Andrey Chaves, B. Van Duppen, F. M. Peeters and D. R. Reichman, "Electrostatics of electron-hole interactions in van der Waals heterostructures", *Phys. Rev. B* 97, 125427 (2018).
- [82] N. S. Rytova, *Proc. MSU, Phys., Astron.* 3, 30 (1967).
- [83] L. V. Keldysh, "Screened potential of a point charge in a thin film", *JETP lett.* **29**, 658 (1979).

- [84] Joshua O. Island, Gary A. Steele, Herre S. J. van der Zant and Andres Castellanos-Gomez, "Environmental instability of few-layer black phosphorus", *2D materials* 2, 011002 (2015).
- [85] Vlada Artel, Qiush Guo, Hagai Cohen, Raymond Gasper, Ashwin Ramasubramaniam, Fengnian Xia and Doron Naveh, "Protective molecular passivation of black phosphorus", *npj 2D materials and application* 1, 6 (2017).
- [86] D. J. P. de Sousa, L. V de Castro, D. R. da Costa, J. M. Pereira Jr. and Tony Low, "Multilayered black phosphorus: From a tight-binding to a continuum description", *Phys. Rev. B* 96, 155427 (2017).
- [87] S. Glutsch, *Excitons in Low-Dimensional Semiconductors* (Springer, Berlin, 2004).
- [88] P. A. Belov, "Numerical modeling of indirect excitons in double quantum wells in an external electric field", *J. Phys.: Conf. Ser.* 1199, 012018 (2019).
- [89] A. Morita, "Semiconducting black phosphorus", *Appl. Phys. A* 39, 227 (1986).
- [90] Mitsuru Matsuura and Tsuneo Kamizato, "Subbands and excitons in a quantum well in an electric field", *Phys. Rev. B* 33, 8385 (1986).
- [91] Mitsuru Matsuura and Yzo Shinozuka, "A Wannier exciton in quantum well: Subband dependence", *J. Phys. Soc. Jpn.* 53, 3138 (1984).
- [92] Hartmut Haug and Stephan W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors* (World Scientific, 2004).
- [93] R. J. Elliot, "Intensity of optical absorption by excitons", *Phys. Rev.* 108, 1384 (1957).
- [94] Thomas Olsen, Simone Latini, Filip Rasmussen, and Kristian S. Thygesen, "Simple screened hydrogen model of excitons in two-dimensional materials", *Phys. Rev. Lett.* 116, 056401 (2016).
- [95] J. Zipfel, J Holler, A. A. Mitioglu, M. V. Ballottin, P. Nagler, A. V. Stier, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. A. Crooker, P. C. M. Christianen, T. Korn, and A. Chernikov, "Spatial extent of the excited exciton states in WS<sub>2</sub> monolayers from diamagnetic shifts", *Phys. Rev. B* 98, 075438 (2018).

- [96] A. V. Stier, K. M. McCreary, B. T. Jonker, J. Kono and S. A. Crooker, "Exciton diamagnetic shifts and valley Zeeman effects in monolayer WS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> to 65 Tesla", *Nat. Commun.* 7, 10643 (2016).
- [97] A. V. Stier, N. P. Wilson, K. A. Velizhanin, J. Kono, X. Xu, and S. A. Crooker, "Magneto-optics of exciton Rydberg states in a monolayer semiconductor", *Phys. Rev. Lett.* 120, 057405 (2018).
- [98] M. Goryca, J. Li, A. V. Stier, T. Taniguchi, K. Watanabe, E. Courtade, S. Shree, C. Robert, B. Urbaszek, X. Marie and S. A. Crooker, "Revealing exciton masses and dielectric properties of monolayer semiconductors with high magnetic fields", *Nat. Commun.* 10, 4172 (2019).
- [99] J. J. Sakurai and Jim Napolitano, *Modern Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, 2011).
- [100] M. Ali. Omar, *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications* (Addison-Wesley, 1975).
- [101] David J. Griffiths, *Introduction to Eletrodynamics* (Addison-Wesley, 2012).
- [102] Andrey Chaves, G. O. Sousa, K. Khaliji, D. R. da Costa, G. A. Farias, and Tony Low, "Signature of subbandas excitons in few-layer black phosphorus", *Phys. Rev. B* 103, 165428 (2021).

## APÊNDICE A – EQUAÇÃO DE WANNIER

Neste Apêndice, derivaremos a equação de Wannier [92], que nada mais é do que uma equação de Schrödinger para o movimento relativo de um elétron e um buraco via potencial de Coulomb. Essa equação é extremamente relevante quando excitons são considerados em um determinado sistema. Faremos isso assumindo que o sistema possui uma polarização interbandas devido ao fato da luz induzir uma transição ótica. Dessa maneira, a polarização é escrita da seguinte forma:

$$\mathbf{P}(t) = \sum_s \int \langle \hat{\psi}_s^\dagger(\mathbf{r}, t) e\mathbf{r} \hat{\psi}_s(\mathbf{r}, t) \rangle, \quad (\text{A.1})$$

onde  $\hat{\psi}_s(\mathbf{r}, t)$  é o operador de campo, que tem como função criar ( $\hat{\psi}^\dagger$ ) ou destruir ( $\hat{\psi}$ ) uma partícula na posição  $r$  no tempo  $t$  através de qualquer uma das bases do sistema. Como estamos lidando com casos no qual o sistema é homogêneo, então o elétron é delocalizado. Dessa forma, as funções de Bloch  $\psi_\lambda(k, \mathbf{r})$  são apropriadas para expandir os operadores de campo. Então podemos escrevê-los como:

$$\hat{\psi}_s(\mathbf{r}, t) = \sum_{\lambda, \mathbf{k}} \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}, s}(t) \psi_\lambda(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (\text{A.2})$$

onde  $\hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}, s}(t)$  é o operador de destruição de uma partícula com momento  $k$ , na banda  $\lambda$  e com spin  $s$  no tempo  $t$ . Inserindo Eq.(A.2) na Eq.(A.1), obtemos:

$$\mathbf{P}(t) = \sum_{s, \lambda', \lambda, \mathbf{k}', \mathbf{k}} \langle a_{\lambda', \mathbf{k}', s}^\dagger a_{\lambda, \mathbf{k}, s} \rangle \int \psi_{\lambda'}^\dagger(\mathbf{k}', \mathbf{r}) (e\mathbf{r}) \psi_\lambda(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d^3r. \quad (\text{A.3})$$

A integral nessa expressão pode ser calculada usando o fato de que:

$$\psi_\lambda(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{L^{3/2}} u_\lambda(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad u_\lambda(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}, \lambda \rangle \quad (\text{A.4})$$

e que

$$|\mathbf{k}, \lambda \rangle = |0, \lambda \rangle + \sum_{\lambda \neq \gamma} \frac{|\mathbf{k}\rangle \mathbf{k} \cdot \langle \gamma | \mathbf{p} | \lambda \rangle}{E_\lambda(0) - E_\gamma(0)}. \quad (\text{A.5})$$

A Eq.(A.4) pode ser aproximada por:

$$\psi_\lambda(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{L^{3/2}} \left[ \langle \mathbf{r} | 0, \lambda \rangle + \sum_{\lambda \neq \gamma} \frac{\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle \mathbf{k} \cdot \langle \gamma | \mathbf{p} | \lambda \rangle}{E_\lambda(0) - E_\gamma(0)} \right] \approx \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{L^{3/2}} u_\lambda(0, \mathbf{r}). \quad (\text{A.6})$$

Dessa forma, a integral na Eq.(A.3) pode ser escrita aproximadamente por:

$$\begin{aligned} \int \psi_{\lambda'}^\dagger(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \mathbf{d} \psi_\lambda(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d^3r &\approx \frac{1}{L^3} \int e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} u_{\lambda'}^\dagger(0, \mathbf{r}) \mathbf{d} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_\lambda(0, \mathbf{r}) d^3r \\ &\approx \frac{1}{L^3} \int e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} u_{\lambda'}^\dagger(0, \mathbf{r}) \mathbf{d} u_\lambda(0, \mathbf{r}) d^3r \\ &\approx \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \mathbf{d}_{\lambda \lambda'}. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Substituindo esse resultado na Eq.(A.3), obtemos:

$$\mathbf{P}(t) \approx \sum_{s,\lambda',\lambda,\mathbf{k}} \langle a_{\lambda',\mathbf{k},s}^\dagger a_{\lambda,\mathbf{k},s}(t) \rangle \mathbf{d}_{\lambda\lambda'} = \sum_{s,\lambda',\lambda,\mathbf{k}} P_{\lambda\lambda',\mathbf{k},s}(t) \mathbf{d}_{\lambda\lambda'}, \quad (\text{A.8})$$

onde fizemos

$$\langle a_{\lambda',\mathbf{k},s}^\dagger a_{\lambda,\mathbf{k},s}(t) \rangle = P_{\lambda\lambda',\mathbf{k},s}(t). \quad (\text{A.9})$$

Por questão de simplicidade, consideraremos um modelo de duas bandas, dessa forma  $\lambda = c$ ,  $\lambda' = v$ , representando respectivamente a banda de condução e valência, e omitiremos o índice de spin  $s$ . Então,  $P_{\lambda\lambda',\mathbf{k}}(t) = P_{c,v,\mathbf{k}}(t)$ , que representa os elementos fora da diagonal da matriz densidade.

A contribuição da interação entre a luz e os estados do sistema é dado pelo Hamiltoniano na representação de interação [99], que é dado por:

$$H_I = \int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})(-e\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r},t) \hat{\psi}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (\text{A.10})$$

onde  $E(\mathbf{r},t)$  representa o campo elétrico proveniente da luz com frequência  $\omega$ , e será considerado como:

$$E(\mathbf{r},t) = \frac{E(t)}{2}(e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}). \quad (\text{A.11})$$

Substituindo a Eq. (A.11) e a (A.2) em (A.10), obtemos:

$$\begin{aligned} H_I = & \sum_{\mathbf{k}} \left( \int \hat{a}_{c,\mathbf{k}}^\dagger(t) \hat{\psi}_c^\dagger(\mathbf{k},\mathbf{r})(-e\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r},t) \hat{a}_{v,\mathbf{k}}(t) \hat{\psi}_v(\mathbf{k},\mathbf{r}) d^3r \right. \\ & \left. + \int \hat{a}_{v,\mathbf{k}}^\dagger(t) \hat{\psi}_v^\dagger(\mathbf{k},\mathbf{r})(-e\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r},t) \hat{a}_{c,\mathbf{k}}(t) \hat{\psi}_c(\mathbf{k},\mathbf{r}) d^3r \right), \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Tomando a aproximação de dipolo ( $q \rightarrow 0$ ) e levando em conta a Eq. (A.7) na Eq. (A.12),  $d_{cv}$  pode ser considerado como a componente do dipolo  $\mathbf{d}_{cv}$  na direção do campo elétrico  $E$ , assim obtemos aproximadamente:

$$H_I \approx - \sum_{\mathbf{k}} E(t) (\hat{a}_{c,\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{v,\mathbf{k}} d_{cv} + \hat{a}_{v,\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{c,\mathbf{k}} d_{vc}), \quad (\text{A.13})$$

onde  $H_I$  mostra como um campo elétrico, gerado pela luz, causa transições de elétrons entre a banda de valência e a banda de condução.

Para ter o Hamiltoniano completo, precisamos das contribuições da parte cinética e coulombiana dos elétrons, portanto, o Hamiltoniano do elétron (veja Cap 7 da ref [92] para mais detalhes) é dado por:

$$H_{el} = \sum_{\lambda, \mathbf{k}} E_{\lambda, \mathbf{k}} \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \mathbf{q} \neq 0 \\ \lambda, \lambda'}} V_{\mathbf{q}} \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\lambda', \mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\lambda', \mathbf{k}'} \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}}, \quad (\text{A.14})$$

que pode ser reescrito levando em conta o modelo de duas bandas  $\lambda, \lambda' = c, v$

$$\begin{aligned} H_{el} = & \sum_{\mathbf{k}} (E_{c, \mathbf{k}} \hat{a}_{c, \mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{c, \mathbf{k}} + E_{v, \mathbf{k}} \hat{a}_{v, \mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{v, \mathbf{k}}) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \mathbf{q} \neq 0}} V_{\mathbf{q}} (\hat{a}_{c, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{c, \mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{c, \mathbf{k}'} \hat{a}_{c, \mathbf{k}} + \hat{a}_{v, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{v, \mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{v, \mathbf{k}'} \hat{a}_{v, \mathbf{k}} \\ & + 2\hat{a}_{c, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{v, \mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{c, \mathbf{k}'} \hat{a}_{v, \mathbf{k}}). \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Considerando bandas de energia na aproximação da massa efetiva de uma única partícula, podemos escrever a banda de condução e valência como:

$$E_{c, k} = \hbar \epsilon_{c, k} = E_g + \hbar^2 k^2 / 2m_c \quad (\text{A.16})$$

e

$$E_{v, k} = \hbar \epsilon_{v, k} = \hbar^2 k^2 / 2m_v. \quad (\text{A.17})$$

O Hamiltoniano completo do elétron na banda de valência e condução interagindo com a luz é dado por:

$$H = H_{el} + H_I. \quad (\text{A.18})$$

Com o Hamiltoniano completo em mãos, podemos obter a equação do movimento da polarização usando a equação de Heisenberg [99]. Então temos que:

$$\begin{aligned} \hbar \left[ i \frac{d}{dt} - (\epsilon_{c, k} - \epsilon_{v, k}) \right] P_{vc, \mathbf{k}}(t) = & [n_{c, \mathbf{k}} - n_{v, \mathbf{k}}] d_{cv} E(t) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}' \\ \mathbf{q} \neq 0}} V_{\mathbf{q}} (\langle \hat{a}_{c, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{v, \mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{c, \mathbf{k}'} \hat{a}_{c, \mathbf{k}} \rangle + \langle \hat{a}_{v, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{v, \mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{v, \mathbf{k}'} \hat{a}_{c, \mathbf{k}} \rangle \\ & + \langle \hat{a}_{v, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{c, \mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{c, \mathbf{k}'} \hat{a}_{c, \mathbf{k}} \rangle + \langle \hat{a}_{v, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{v, \mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{v, \mathbf{k}'} \hat{a}_{c, \mathbf{k}} \rangle) \end{aligned}$$

$$(A.19)$$

onde:

$$n_{\lambda,\mathbf{k}} = \langle \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}} \rangle. \quad (A.20)$$

Os termos à esquerda e à direita da igualdade na Eq. (A.19) representam o portador de carga livre, enquanto que os termos de quatro operadores mais a direita, são consequência da parte coulombiana da Eq. (A.15).

Para simplificar a equação de Heisenberg dada pela Eq. (A.19), faremos uma aproximação na parte coulombiana através do *random phase approximation* (RPA), que substitui o termo de quatro operadores em produtos de densidades e polarizações interbandas, tal como:

$$\langle \hat{a}_{c,\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{v,\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{c,\mathbf{k}'} \hat{a}_{c,\mathbf{k}} \rangle \approx P_{vc,\mathbf{k}'} n_{c,\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}'}, \quad (A.21)$$

onde o termo  $\propto \delta_{q,0}$  não contribui (já que  $q \neq 0$  no somatório). Como resultado, nós obtemos

$$\hbar \left[ i \frac{d}{dt} - (\varepsilon_{c,k} - \varepsilon_{v,k}) \right] P_{vc,\mathbf{k}}(t) = [n_{c,\mathbf{k}} - n_{v,\mathbf{k}}] \left[ d_{cv} E(t) + \sum_{q \neq k} V_{|k-q|} P_{vc,\mathbf{q}} \right]. \quad (A.22)$$

A Eq. (A.22) representa a dinâmica da polarização interbanda. Para o propósito de simplificar a abordagem na Eq. (A.22), assumimos uma aproximação de quasi equilíbrio na dinâmica da densidade. Isso quer dizer que a escala no tempo é suficientemente longa tal que os processos de espalhamento são levados ao equilíbrio rapidamente na forma de uma distribuição de Fermi-Dirac quasi estacionário. Portanto,

$$n_{c,\mathbf{k}}(t) \rightarrow f_{c,k} \quad e \quad n_{v,\mathbf{k}}(t) \rightarrow f_{v,k} \quad (A.23)$$

com

$$\hbar \left[ i \frac{d}{dt} - (\varepsilon_{c,k} - \varepsilon_{v,k}) \right] P_{vc,\mathbf{k}}(t) = [f_{c,\mathbf{k}} - f_{v,\mathbf{k}}] \left[ d_{cv} E(t) + \sum_{q \neq k} V_{|k-q|} P_{vc,\mathbf{q}} \right]. \quad (A.24)$$

Consideramos uma situação de um cristal não excitado, onde

$$f_{c,k} \equiv 0 \quad e \quad f_{v,k} \equiv 1, \quad (A.25)$$



então, temos:

$$\hbar \left[ i \frac{d}{dt} - (\varepsilon_{c,k} - \varepsilon_{v,k}) \right] P_{vc,\mathbf{k}}(t) = d_{cv} E(t) + \sum_{q \neq k} V_{|k-q|} P_{vc,\mathbf{q}}. \quad (\text{A.26})$$

Usando as Eqs. (A.16) e (A.17), temos:

$$\varepsilon_{c,k} - \varepsilon_{v,k} = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left( \frac{1}{m_c} - \frac{1}{m_v} \right) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r}, \quad (\text{A.27})$$

e usando as transformadas de Fourier entre momento e posição

$$F(r) = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int F_q e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3q \quad \therefore \quad F_q = \frac{1}{L^3} \int F(r) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3r, \quad (\text{A.28})$$

e as transformadas de Fourier entre  $\omega$  e  $t$

$$F(t) = \frac{1}{2\pi} \int F(\omega) e^{-i\omega t} d\omega, \quad \therefore \quad F(\omega) = \int F(t) e^{i\omega t} dt, \quad (\text{A.29})$$

podemos escrever a Eq. (A.26), como:

$$\left[ \hbar(\omega + i\delta) - E_g + \frac{\hbar^2 \nabla_r^2}{2m_r} + V(r) \right] P_{vc}(\mathbf{r}, \omega) = -d_{cv} E(\omega) \delta(\mathbf{r}) L^3. \quad (\text{A.30})$$

Uma maneira de resolver essa equação diferencial seria expandir  $P_{vc}$  nas soluções da equação homogênea, que obedece à seguinte equação:

$$-\left[ \frac{\hbar^2 \nabla_r^2}{2m_r} + V(r) \right] \psi_v(r) = E_v \psi_v(r). \quad (\text{A.31})$$

A Eq. (A.31) é conhecida como a equação de Wannier, e tem exatamente a forma de uma equação de Schrödinger para duas partícula em movimento relativo com um potencial de interação. Comumente, essa equação é usada para descrever excitons em uma estrutura cristalina [56, 66], onde o elétron e o buraco estão em um movimento relativo interagindo via potencial de Coulomb (atrativo). Não temos a intenção de resolver a Eq. (A.30) (caso tenha interesse, veja ref. [92]), pois estamos interessados em apenas justificar o uso da equação de Wannier.

Essa equação é válida quando a interação de Coulomb varia pouco dentro da célula unitária permitindo assim que o raio de Bohr efetivo (uma analogia ao raio de Bohr de um átomo de Hidrogênio, já que o buraco desempenha o papel de próton) do exciton, que determina a extensão da função de onda do estado fundamental, seja consideravelmente largo em comparação à constante de rede de um determinado cristal.

## APÊNDICE B – TIGHT-BINDING UNIDIMENSIONAL

O modelo *tight-binding* (TB) é uma aproximação utilizada para calcular a estrutura de bandas de um determinado sistema através da suposição de que a função de onda do sistema é a superposição das funções de onda de átomos isolados, chamadas funções de Wannier, como pode ser visto na Fig. 32. Em outras palavras, o elétron está fortemente ligado ao seu átomo de origem e só pode se mover para os átomos mais próximos. Ao abordarmos um problema com o modelo *tight-binding*, nós começamos com a função de onda do elétron dos átomos que formam o sólido. A função de onda centrada em um determinado átomo tem uma superposição pequena com as funções de onda dos seus átomos vizinhos e praticamente nenhuma com os átomos mais distantes. Então, as integrais de superposição decrescem rapidamente com o aumento da distância entre os átomos, tal que apenas algumas integrais de superposição são levadas em conta. A equação de Schrödinger para um único átomo localizado no  $l$ -ésimo ponto da rede é:

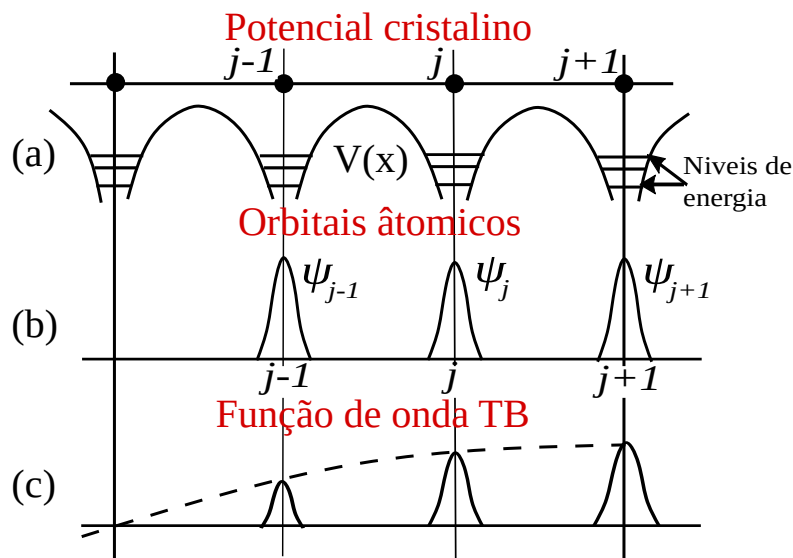


Figura 32 – Representação unidimensional das posições atômicas, seguidas de (a) potencial cristalino, (b) funções de onda de átomos isolados e (c) a função de onda *tight-binding*, dada pela linha pontilhada, que surge devido a superposição dos orbitais atômicos [100].

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V_0(r - R_l) \right] \phi_\lambda(r - R_l) = E_\lambda \phi_\lambda(r - R_l), \quad (\text{B.1})$$

onde  $V_0(r - R_l)$  é o potencial do  $l$ -ésimo átomo. O problema para para uma cadeia periódica de átomos é:

$$\underbrace{\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + \sum_l V_0(r - R_l) \right]}_H \psi_\lambda(k, r) = E_\lambda(k) \psi_\lambda(k, r). \quad (\text{B.2})$$

Para resolver essa equação nós usaremos o seguinte função de onda

$$\psi_\lambda(k, r) = \sum_n \frac{e^{ikR_n}}{L^{3/2}} \phi_\lambda(r - R_n). \quad (\text{B.3})$$

Essa função de onda é um bom *ansatz*, pois satisfaz o teorema de Bloch [56, 66]. Levando em conta as condições periódicas  $\psi_\lambda(k, r + Na) = \psi_\lambda(k, r)$ , onde  $N$  é o número de unidades da distância entre dois átomos próximos, dado por  $a$ , temos:

$$\psi_\lambda(k, r) = \sum_n \frac{e^{ikR_n}}{L^{3/2}} \phi_\lambda(r - R_n) = \sum_n \frac{e^{ikR_n}}{L^{3/2}} \phi_\lambda(r + Na - R_n). \quad (\text{B.4})$$

Tomando  $R_m = R_n - Na$ , a função de onda total pode ser escrita:

$$\psi_\lambda(k, r) = \sum_m \frac{e^{ik(R_m + Na)}}{L^{3/2}} \phi_\lambda(r - R_m). \quad (\text{B.5})$$

Com as funções de onda em mãos, podemos calcular a energia através da eq.(B.2). Multiplicando o seu lado direito e o seu lado esquerdo por  $\psi_\lambda(k, r)$  e  $\psi_\lambda^\dagger(k, r)$  respectivamente, e então integrando em  $r$ , obtemos:

$$E(k) = \frac{\int \psi_\lambda^\dagger(k, r) H \psi_\lambda(k, r) dr}{\int \psi_\lambda^\dagger(k, r) \psi_\lambda(k, r) dr}. \quad (\text{B.6})$$

Usando a eq.(B.3) na eq.(B.6), temos:

$$E(k) = \frac{\sum_{m,n} \frac{e^{ik(R_n - R_m)}}{L^3} \int \phi_\lambda^\dagger(r - R_m) H \phi_\lambda(r - R_n) dr}{\sum_{m,n} \frac{e^{ik(R_n - R_m)}}{L^3} \int \phi_\lambda^\dagger(r - R_m) \phi_\lambda(r - R_n) dr}. \quad (\text{B.7})$$

Como nós assumimos que o elétron é fortemente localizado, as integrais contribuem cada vez menos com o aumento da distância entre o  $m$ -ésimo e o  $n$ -ésimo ponto da rede. Então as contribuições mais relevantes são quando  $m = n$  (contribuição do próprio átomo) e  $n = m \pm 1$  (primeiros vizinhos). Portanto, é suficiente aproximar o denominador usando

$$\int \phi_\lambda^\dagger(r - R_m) \phi_\lambda(r - R_n) dr \approx \delta_{n,m}. \quad (\text{B.8})$$

Dessa forma o denominador pode ser escrito:

$$DE = \sum_{n,m} \frac{\delta_{n,m}}{L^3} = N/L^2. \quad (\text{B.9})$$

A integral do numerador é dada por:

$$I = \int \phi_\lambda^\dagger(r - R_m) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + \sum_l V_0(r - R_l) \right] \phi_\lambda(r - R_n) dr, \quad (\text{B.10})$$

e pode ser escrita da seguinte forma:

$$I = \delta_{n,m} \left[ \sum_l \overset{\textcircled{1}}{\delta_{l,n} E_\lambda} + \sum_{l \neq n} \overset{\textcircled{2}}{\int \phi_\lambda^\dagger(r - R_n) V_0(r - R_l) \phi_\lambda(r - R_n) dr} \right] + \delta_{n \pm 1, m} \overset{\textcircled{3}}{\sum_l \int \phi_\lambda^\dagger(r + R_{n \pm 1}) V_0(r - R_l) \phi_\lambda(r + R_n) dr} + \dots \quad (\text{B.11})$$

$$I \equiv \delta_{n,m} E'_\lambda + \delta_{n \pm 1, m} t_\lambda + \dots, \quad (\text{B.12})$$

onde  $\textcircled{1}$  é a contribuição da energia de todos os átomos,  $\textcircled{2}$  é a contribuição da influência que os átomos fazem nos níveis de energia de outros átomos. O primeiro e o segundo termo são considerados juntos como uma renormalização da energia dos átomos, e podem ser reescrito como sendo  $E'_\lambda$ . O termo em  $\textcircled{3}$  é a superposição de estados de átomos vizinhos mediado por um potencial periódico, atribuído por  $t_\lambda$ . Dessa forma, dizemos que  $t_\lambda$  leva em conta a contribuição de primeiros vizinhos (átomos imediatamente próximos). Normalmente ambas as integrais em  $E'_\lambda$  e  $t_\lambda$  são resolvidas numericamente, e esses calculos dependem bastante dos detalhes de  $\phi_\lambda(r)$  e do potencial  $V_0(r - R)$ . Na Eq. (B.12), os termos além dos dois primeiros são responsáveis pela superposição de estados entre átomos cada vez mais distantes entre si, e tendem a contribuir cada vez menos. Portanto, apenas as contribuições de primeiros vizinhos são consideradas ( $m = n \pm 1$ ) na Eq. (B.12)<sup>1</sup>, e usando a Eq. (B.9) podemos escrever a Eq. (B.7) aproximadamente como:

$$E(k) = \frac{\sum_{m,n} \frac{e^{ik(R_n - R_m)}}{L^3} (\delta_{n,m} E'_\lambda + \delta_{n \pm 1, m} t_\lambda)}{N/L^3}, \quad (\text{B.13})$$

$$E(k) = \frac{E_\lambda}{N} \sum_{m,n} \delta_{n,m} e^{ik(R_n - R_m)} + \frac{t_\lambda}{N} \sum_{m,n} \delta_{n \pm 1, m} e^{ik(R_n - R_m)}. \quad (\text{B.14})$$

<sup>1</sup> Tenha em mente que essa aproximação é feita nesse contexto, mas dependendo do problema é necessário tomar segundos ou até terceiros vizinhos.

Levando em conta os deltas de cada parte, pode-se reescrever a equação anterior como:

$$E(k) = E_\lambda + \frac{t_\lambda}{N} \sum_n \left( e^{ik(R_n - R_{n+1})} + e^{ik(R_n - R_{n-1})} \right), \quad (\text{B.15})$$

onde o somatório no primeiro termo contribui com  $N$ , que cancela o denominador, restando apenas a energia normalizada  $E_\lambda$ . Sabendo que nossa rede é unidimensional e que a distância entre dois átomos vizinhos é dada por  $a$ , então temos que  $R_{n\pm 1} = R_n \pm a$ , de forma que:

$$E(k) = E_\lambda + \frac{t_\lambda}{N} \sum_n \left( e^{ika} + e^{-ika} \right), \quad (\text{B.16})$$

e da mesma forma o somatório no segundo termo contribui com  $N$  e é cancelado com o denominador, restando as exponenciais que podem ser reescrita em termos da função cosseno, então a energia se torna:

$$E(k) = E_\lambda + 2t_\lambda \cos(ka). \quad (\text{B.17})$$

A Eq.(B.17) descreve a estrutura de bandas no modelo *tight-binding* unidimensional. O termo  $t_\lambda$  pode descrever uma banda de condução ( $t_\lambda < 0$ ) e uma banda de valência ( $t_\lambda > 0$ ) que depende do sinal de  $t_\lambda$ .


**APÊNDICE C – ARTIGO PUBLICADO RELACIONADO À TESE**

---

PHYSICAL REVIEW B **103**, 165428 (2021)

---

**Signatures of subband excitons in few-layer black phosphorus**

A. Chaves <sup>1,2,\*</sup>, **G. O. Sousa**, K. Khaliji,<sup>3</sup> D. R. da Costa,<sup>1</sup> G. A. Farias,<sup>1</sup> and Tony Low<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, 60455-760 Fortaleza, Ceará, Brazil*

<sup>2</sup>*Department of Physics, University of Antwerp, Groenenborgerlaan 171, B2020 Antwerp, Belgium*

<sup>3</sup>*Electrical and Computer Engineering Department, University of Minnesota, 200 Union Street SE, 4-174 Keller Hall, Minneapolis, Minnesota 55455-0170, USA*



(Received 2 February 2021; revised 1 April 2021; accepted 5 April 2021; published 28 April 2021)

Recent experimental measurements of light absorption in few-layer black phosphorus (BP) revealed a series of high and sharp peaks, interspersed by pairs of lower and broader features. Here, we propose a theoretical model for these excitonic states in few-layer BP within a continuum approach for the in-plane degrees of freedom and a tight-binding approximation that accounts for interlayer couplings. This yields excitonic transitions between different combinations of the subbands created by the coupled BP layers, which leads to a series of high and low oscillator strength excitonic states, consistent with the experimentally observed bright and dark exciton peaks, respectively. The main characteristics of such subband exciton states, as well as the possibility to control their energies and oscillator strengths via applied electric and magnetic fields, are discussed, towards a full understanding of the excitonic spectrum of few-layer BP and its tunability.

DOI: [10.1103/PhysRevB.103.165428](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.165428)