



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

**SABRINA DA SILVA SA**

**EFEITOS DE BLINDAGEM ELETROSTÁTICA SOBRE A ENERGIA DE EXCITONS**  
**EM MATERIAIS SEMICONDUTORES BIDIMENSIONAIS**

**FORTALEZA**

**2024**

SABRINA DA SILVA SA

EFEITOS DE BLINDAGEM ELETROSTÁTICA SOBRE A ENERGIA DE EXCITONS EM  
MATERIAIS SEMICONDUTORES BIDIMENSIONAIS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Curso de Graduação em Física do Centro  
de Ciências da Universidade Federal do Ceará,  
como requisito parcial à obtenção do grau de  
bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Andrey Chaves.

FORTALEZA

2024

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

---

S115e Sa, Sabrina da Silva.  
Efeitos de blindagem eletrostática sobre a energia de excitons em materiais semicondutores bidimensionais. / Sabrina da Silva Sa. – 2024.  
67 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Física, Fortaleza, 2024.  
Orientação: Prof. Dr. Andrey Chaves.

1. Materiais Bidimensionais. 2. Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs). 3. Ambiente Dielétrico.  
I. Título.

CDD 530

---

SABRINA DA SILVA SA

EFEITOS DE BLINDAGEM ELETROSTÁTICA SOBRE A ENERGIA DE EXCITONS EM  
MATERIAIS SEMICONDUTORES BIDIMENSIONAIS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Curso de Graduação em Física do Centro  
de Ciências da Universidade Federal do Ceará,  
como requisito parcial à obtenção do grau de  
bacharel em Física.

Aprovada em: 18/09/2024.

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal  
Universidade Federal do Ceará

---

MSc. Johnathas D'arf Severo Forte  
Universidade de Minnesota

Dedicado às meninas de cor que já consideraram o suicídio, mas que estão avançando em direção ao final de seus próprios arco-íris.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero expressar minha profunda gratidão aos meus Guias e Ancestrais, que abriram meus caminhos e me permitiram visualizar e alcançar meus objetivos com clareza. Sou grata pela presença constante e por me ensinarem a harmoniosa dança do universo.

Agradeço ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo incentivo financeiro, ao GTMC (Grupo de Teoria da Matéria Condensada) e ao Departamento de Física da UFC.

Agradeço ao meu orientador, professor Andrey Chaves, por todos os anos de pesquisa, ensinamentos e infinita paciência. Sou grata também pelos conselhos valiosos sobre a universidade e sobre a vida adulta. Entrar no mundo da pesquisa acadêmica aos 17 anos poderia ter sido extremamente traumatizante, mas seu auxílio me ajudou a ver minha capacidade intelectual, por isso, sempre serei grata e o terei como modelo de professor e de ser humano. Sua orientação foi essencial durante a montanha-russa que foi essa graduação.

Agradeço ao professor Carlos William por ter aceitado participar da banca avaliadora e também por todas as aulas, conselhos, risadas e, é claro, pelas inestimáveis discussões sobre futebol americano e basquete. Estendo meus agradecimentos aos professores Humberto Carmona e Ramos. Também agradeço àqueles que questionaram minha capacidade de concluir esta graduação. Todo incentivo foi válido.

Minha gratidão ao Johnathas "Joe" D'arf em hipótese alguma poderia ser contida em um único parágrafo. Sem sua companhia e apoio, sequer estaria viva. Obrigada por ter sido meu ombro amigo e abraço desde 2017. Por compartilhar minhas lágrimas e sorrisos. Obrigada por me apoiar quando desisti e quando recomecei. Sempre serei grata por você ter me enxergado como ser humano em evolução sem se preocupar ou questionar o meu amplo espectro emocional. Nossos diálogos, alegrias e tristezas, vitórias e derrotas, foram essenciais nessa jornada.

Agradeço profundamente aos meus colegas de graduação, que, mesmo com o tempo, permaneceram ao meu lado, especialmente Vasco, Cléber, Sérgio, Gabriel "Velho", Júnior e Bárbara. Ao Dudu, Pedro, Ricardo, Lucas, Paulin, Very e Davi (aka Entropia), que trouxeram experiências, entretenimento e boas risadas. Também sou grata aos colegas de pesquisa e laboratório, especialmente Mateus, Fernandes e Marcelo. Minha imensa gratidão e amor também vai para a irmandade com Igor Lima, cuja lealdade foi fundamental para que eu continuasse em frente.

Meus amigos fora da universidade também foram uma parte essencial da rede de

apoio que me ajudou a manter a clareza. Agradeço imensamente a Victor Ariel, cujo apoio foi fundamental para meu retorno à universidade e a conclusão do curso. À minha melhor amiga há mais de uma década, Marina Bento, você é uma parte essencial da minha vida; sou muito grata pela sua presença, risadas e afeto. Seu abraço sempre será um lugar de conforto e segurança pra mim. Estendo minha gratidão a Ivanir Bento, mãe da Marina, que sempre me inspirou e incentivou ao longo de toda a minha jornada. Ao João Pedro e Karol, muito obrigada por me mostrarem o mundo de uma forma diferente. Nossa amizade e conexão é ancestral, tenho certeza. Sou grata por nossos caminhos terem se cruzado.

Agradeço à minha família pelo apoio constante sempre que precisei. À minha mãe, Edina, seu amor e suas orações me devolveram a vida em duas ocasiões. Sou grata por você nunca ter desistido de mim, mesmo quando eu mesma havia perdido a esperança. Ao meu pai, espero poder retribuir um dia todo o cuidado e investimento que você me proporcionou. Aos meus irmãos, especialmente Sandra e Romário, obrigada por tudo. Espero que possamos estar juntos em breve. Amo vocês. É essencial expressar minha gratidão à minha psicóloga Lilían e ao meu psiquiatra Sérgio, que, com dedicação, me auxiliaram no desenvolvimento pessoal e emocional.

Dedico este trabalho também à minha amiga Lara, que inesperadamente fez sua passagem em novembro do ano passado. Você constantemente perguntava quando eu iria apresentar o TCC e brincava que iria fazer isso antes de mim. Deveria ter sido assim. Seu sorriso permanecerá em minha memória sempre.

Por último, mas de forma alguma menos importante, gostaria de me agradecer. Agradeço a mim mesma por acreditar e confiar em minha capacidade, por ter realizado este trabalho e por não ter desistido. Agora, finalmente posso dizer: *and nothing hurts anymore, I feel kinda free.*

Still I rise. (Maya Angelou)



## RESUMO

Materiais semicondutores bidimensionais têm sido objeto de intensos estudos nos últimos anos e diversas aplicações tecnológicas para tais materiais são esperadas num futuro próximo. Uma classe de semicondutores bidimensionais de muita relevância é a dos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs, do inglês "*transition metal dichalcogenides*"), os quais têm sido demonstrado bastante interessantes para o desenvolvimento da optoeletrônica. Para um entendimento completo da interação luz-matéria e dos fenômenos de absorção e luminescência observados em experimentos com esses materiais, precisamos de um modelo teórico robusto para descrever pares elétron-buraco ligados (excitons) neles. Resultados experimentais têm dado evidências de que a energia de ligação dos excitons neste sistema é alta e muito dependente do ambiente dielétrico em seu entorno (substrato e camadas superiores). Neste trabalho, estudamos propriedades optoeletrônicas dos TMDs, com foco no efeito do ambiente dielétrico sobre as propriedades de excitons. Para isso, desenvolvemos o Hamiltoniano equivalente à rede atômica, obtivemos as bandas de energia e aproximamos estas bandas por parábolas no modelo de massa efetiva, onde os elétrons podem ser tratados efetivamente como quasi-partículas livres. Resolvemos a equação de Schrodinger independente do tempo para encontrar os níveis de energia de excitons assumindo uma interação elétron-buraco obtida através da solução da equação de Poisson, resultando em um potencial não mais Coulombiano, mas com uma forma similar à do potencial de Rytova-Keldysh. Os resultados do nosso modelo para diferentes TMDs sobre substratos e cobertos por outros materiais em várias configurações são comparados com observações experimentais recentes.

**Palavras-chave:** materiais bidimensionais; dicalcogenetos de metais de transição (TMDs); ambiente dielétrico; excitons.

## ABSTRACT

Two-dimensional semiconductor materials have been subject of intense studies in recent years, and several technological applications for such materials are expected in near future. A very important class of two-dimensional semiconductors is transition metal dichalcogenides (TMDs), which have been shown to be suitable for the development of optoelectronics. For a complete understanding of the light-matter interaction, the absorption, and luminescence phenomena observed in experiments with these materials, we need a robust theoretical model to describe the bound electron-hole pairs (excitons) in them. Experimental results have provided evidence that the exciton binding energy in this system is high and very dependent on the surrounding dielectric environment (substrate and upper layers). In this work, we study TMD optoelectronic properties, focusing on the effect of the dielectric environment on the properties of excitons. For that, from the eigenstates of the lattice Hamiltonian of the TMD, we obtained the energy bands and we approximated these bands by parabolas in the effective mass model, where electrons can be effectively treated as free quasiparticles. We solve the time-independent Schrodinger equation to find the exciton energy levels by assuming an electron-hole interaction obtained through the solution of the Poisson equation, resulting no longer in a Coulomb potential (as it would be expected for free particles), but in a potential with a form similar to that of the Rytova-Keldysh potential. The results of our model for different TMD on substrates and covered with other materials in various configurations are compared with recent experimental observations.

**Keywords:** two-dimensional materials; transition metal dichalcogenides (TMDs); dielectric environment; excitons.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – a) Rede bidimensional, formada por conjuntos de vetores translação. b) Os polígonos sombreados representam as células primitivas. . . . .	19
Figura 2 – Estrutura cristalina consistindo de uma rede e base. . . . .	19
Figura 3 – Exemplos de Redes de Bravais em três dimensões. . . . .	20
Figura 4 – Primeira zona de Brillouin e os pontos especiais $\mathbf{k}$ para uma célula fcc. . . . .	20
Figura 5 – Rede unidimensional de $n$ átomos com distância $a$ entre si e parâmetro de hopping $t_n$ . . . . .	22
Figura 6 – Ilustração mostrando a excitação de um elétron (-), que passa da Banda de Valência (BV) para Banda de Condução (BC), deixando um estado desocupado na primeira. Esse estado passa a se comportar como um portador de carga positiva, o buraco (+). . . . .	24
Figura 7 – Diagrama $E - k$ dividido em diferentes zona de Brillouin (ZB). (a) ZB estendida, (b) ZB reduzida e (c) ZB repetitiva. . . . .	26
Figura 8 – Dispersão de elétrons livres (cálculo de rede vazia): a) Rede 1D ( $\mathbf{G} = n2\pi/a$ ); b) Rede cúbica simples ( $\mathbf{G} = (h, k, l)2\pi/a$ ); c) Rede FCC. Nesse caso a energia é medida no ponto $X$ , $E_X = (\hbar^2/2m)(2\pi/a)^2$ . O círculo cinza em c) é onde o <i>bandgap</i> desenvolve-se para um potencial finito periódico não-nulo. . . . .	26
Figura 9 – Estruturas cristalinas cúbicas comuns. a) Diamante, posição fcc $C$ (roxo) e ligação tetraédrica $C$ (branco); b) Zinc-blend, com átomos de $S$ (verde) e $Zn$ (azul) ; c) GaAs, com átomos de $Ga$ (roxo) e $As$ (marrom). . . . .	29
Figura 10 – Diagrama de bandas de energia para metais, semicondutores e condutores. . . . .	30
Figura 11 – Transição inter-banda em sólidos: a) <i>band gap</i> direto e b) <i>band gap</i> indireto. A seta vertical indica o processo de absorção do fóton. A seta ondulada representa a absorção ou emissão de um fônon. . . . .	32
Figura 12 – Estruturas cristalinas de estruturas em camadas: grafite, nitreto de boro hexagonal e dissulfeto de molibdênio. . . . .	33
Figura 13 – Materiais de carbono estudados antes do grafeno: a) Composto intercalado de grafite; b) Fulereo; c) Grafite; d) Nanotubo de Carbono; . . . . .	34
Figura 14 – Estrutura de banda do grafeno, a linha em ciano representa a BV e a linha em vermelho, a BC. No ponto $\mathbf{k}$ da ZB o <i>gap</i> de energia é zero. . . . .	34

Figura 15 – Representação da estrutura cristalina do nitreto de boro hexagonal (Nitreto de Boro hexagonal (hBN)). Em azul temos átomos de Boro ( $B$ ) e em laranja os átomos de Nitrogênio ( $N$ ). Cada folha de átomo é conectada à camadas adjacentes por ligações de van der Waals (vdW), enquanto os átomos são ligados covalentemente entre si. . . . .	35
Figura 16 – Estrutura atômica dos TMDs em camadas de $MX_2$ ( $M$ = metal de transição e $X_2$ = calcogeneto). Cada "folha" é constituída por três camadas de átomos, $X - M - X$ , onde $M$ e $X$ são ligados covalentemente e as folhas são conectadas por ligações fracas de vdW. . . . .	37
Figura 17 – Transição de bandgap indireto para direto do $MoS_2$ 2D. (a) Estrutura de banda para $MoS_2$ em <i>bulk</i> , 4L, 2L e 1L. A linha tracejada horizontal indica o máximo da banda no ponto K. As bordas das bandas de condução e de valência estão destacadas em vermelho e azul, respectivamente. (b) Espectros PL para 1L e 2L $MoS_2$ . A emissão brilhante do $MoS_2$ 1L está relacionada ao seu <i>band gap</i> direto, em comparação com a bicamada ( <i>band gap</i> indireto). . . . .	37
Figura 18 – a) Excitons formados pela ligação de elétrons e buracos em materiais Dicalcogenetos de metais de transição (TMD) <i>bulk</i> e monocamada. (b) O efeito da dimensão nas propriedades do elétron e do éxciton, espera-se que a mudança de um sistema 3D ( $\epsilon_{3D}$ ) para um sistema 2D ( $\epsilon_{2D}$ ) resulte em um aumento no <i>gap</i> e na energia de ligação do exciton (indicado pela linha pontilhada vermelha). . . . .	40
Figura 19 – Comparação entre o potencial com dependência em $\ln(r)$ (curva azul), Potencial de Rytova-Keldysh (curva preta) e Potencial de Coulomb ( $1/r$ ) (curva vermelha). . . . .	41
Figura 20 – Ilustração de uma sistema com três materiais diferentes: camada superior $\epsilon_1$ , camada central $\epsilon_2$ e substrato $\epsilon_3$ . A carga é simbolizada por uma bolinha vermelha e está localizada na camada central (material 2D). A espessura do material 2D é $d$ . . . . .	42
Figura 21 – <i>band gap</i> de alguns materiais 2D guiados pela escala de comprimento de onda/ <i>band gap</i> . As barras pretas representam as monocamadas dos materiais, enquanto as barras vermelhas representam a forma <i>bulk</i> . . . . .	44

Figura 22 – Série de interfaces com diferentes constantes dielétricas descrevendo cada camada do material. . . . .	47
Figura 23 – A heteroestrutura semicondutora trata-se de um monocamada de TMD empilhada sobre um substrato. As curvas vermelhas e pretas indicam os resultados teóricos obtidos neste trabalho, enquanto os símbolos em vermelho são os resultados experimentais(Borghardt <i>et al.</i> , 2017; Gupta <i>et al.</i> , 2017). O triângulo cheio refere-se ao $MoSe_2$ enquanto as estrelas vermelhas cheias ao $WSe_2$ . . . . .	51
Figura 24 – A heteroestrutura semicondutora trata-se de uma monocamada de TMD encapsulada por dois materiais com constantes dielétricas iguais. Neste caso, alteramos as constantes dielétricas do material acima e abaixo do TMD simultaneamente. Ou seja, o material está encapsulado por um mesmo material em seu entorno, no nosso caso, o material se trata do h-BN. As curvas vermelhas e pretas mostram os resultados teóricos enquanto o símbolo, o experimental (Borghardt <i>et al.</i> , 2017). A estrela vermelha cheia refere-se ao $WSe_2$ . . . . .	53
Figura 25 – A heteroestrutura semicondutora trata-se de uma camada de grafite sobre um TMD seguido de um substrato qualquer. As curvas mostram os resultados teóricos enquanto os símbolos, os resultados experimentais (Raja <i>et al.</i> , 2017). As estrelas vermelhas vazadas referem-se ao $WS_2$ . Para esse caso, foi usado $SiO_2$ como substrato. . . . .	54
Figura 26 – A heteroestrutura semicondutora trata-se de uma monocamada de TMD empilhada sobre uma camada de grafite seguida de um substrato qualquer. Neste caso, aumentamos o tamanho da camada de grafite até 33 Å e observamos o comportamento da energia de ligação do exciton levando em consideração que o par e-h encontra-se no TMD. As curvas do gráfico referem-se aos resultados obtidos teoricamente e os símbolos aos experimentais (Raja <i>et al.</i> , 2017). A estrela vermelha vazada trata-se do $WS_2$ , enquanto a cheia do $WSe_2$ . . . . .	56
Figura 27 – Ilustração esquemática da geometria do sistema. . . . .	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Massa efetiva e reduzida para algumas monocamadas de TMDs. . . . .	41
Tabela 2	– Valores de energia para o caso $MoSe_2/SiO_2$ . O valor de $\epsilon$ é encontrado em (Borghardt <i>et al.</i> , 2017; Gupta <i>et al.</i> , 2017) assim como $\Delta E_{12}^*$ . O $\Delta E_{12}$ seguinte é o encontrado em nossos cálculos. . . . .	52
Tabela 3	– Valores de energia para o caso $WSe_2/SiO_2$ . O valor de $\epsilon$ é encontrado em (Borghardt <i>et al.</i> , 2017; Gupta <i>et al.</i> , 2017) assim como $\Delta E_{12}^*$ . O $\Delta E_{12}$ seguinte é o encontrado em nossos cálculos. . . . .	52
Tabela 4	– Valores de energia para o caso $Grafite/WSe_2/SiO_2$ . O valor $\Delta E_{12}^*$ encontra-se em (Raja <i>et al.</i> , 2017). Utilizamos $10.0\epsilon_0$ para o grafite. O $\Delta E_{12}$ seguinte é o encontrado em nossos cálculos. . . . .	55
Tabela 5	– Valores de energia para o caso $WSe_2/Grafite/SiO_2$ . O valor $\Delta E_{12}^*$ encontra-se em (Raja <i>et al.</i> , 2017). Utilizamos $10.0\epsilon_0$ para o grafite. O $\Delta E_{12}$ seguinte é o encontrado em nossos cálculos. . . . .	56
Tabela 6	– Valores de energia para o caso $WS_2/Grafite/SiO_2$ . O valor $\Delta E_{12}^*$ encontra-se em (Raja <i>et al.</i> , 2017). Utilizamos $10.0\epsilon_0$ para o grafite. O $\Delta E_{12}$ seguinte é o encontrado em nossos cálculos. . . . .	56

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de Condução
BP	Fósforo negro
BV	Banda de Valência
CM	Ciência dos Materiais
e-h	elétron-buraco
ETM	Matriz de Transferencia eletrostática
hBN	Nitreto de Boro hexagonal
MDF	Método das Diferenças Finitas
TMD	Dicalcogenetos de metais de transição
vdW	van der Waals
WS	Wigner-Seitz
ZB	zona de Brillouin

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\mathbf{R}$	Vetor de translação da rede de Bravais
$\mathbf{k}$	Vetor de onda do elétron
$\Gamma$	Centro da zona de Brillouin
$\mathbf{r}$	vetor posição do elétron
$t_n$	Parâmetro de <i>hopping</i>
$\mathbf{p}$	Operador momento
$\mathbf{T}$	Operador energia cinética
$m_0$	massa do elétron livre
$\hbar$	Constante de Planck
$\mu$	Massa efetiva
$\mu_e$	Massa efetiva do elétron
$\mu_h$	Massa efetiva do buraco
$E_{BC}$	Energia na banda de condução
$E_{BV}$	Energia na banda de condução
$\omega$	Frequência
$R_H$	Energia de Rydberg do átomo de Hidrogênio
$R_X$	Energia de Rydberg do Exciton
$\varepsilon$	Constante dielétrica do meio
$\varepsilon_0$	Constante dielétrica do vácuo
$\varepsilon_{3D}$	Constante dielétrica do meio 3D
$\varepsilon_{2D}$	Constante dielétrica do meio 2D
$V_{tc}^{eh}(\rho)$	Potencial de Rytova-Keldysh
$J_0$	Função de Bessel de ordem 0
$H_0$	Função especial de Struve
$Y_0$	Função especial de Neumann
$\rho_0$	Comprimento da blindagem dielétrica



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
<b>1.1</b>	<b>Estrutura cristalina</b>	<b>18</b>
<b>1.2</b>	<b>Estrutura de bandas</b>	<b>20</b>
<b>1.2.1</b>	<i>Teorema de Bloch</i>	<b>21</b>
<b>1.2.2</b>	<i>Modelo Tight-Binding</i>	<b>21</b>
<b>1.2.3</b>	<i>Modelo de elétrons quase livres</i>	<b>24</b>
<b>1.2.4</b>	<i>Aproximação de bandas parabólicas e teoria da massa efetiva</i>	<b>26</b>
<b>2</b>	<b>SEMICONDUCTORES</b>	<b>29</b>
<b>2.1</b>	<b>Estrutura cristalina de semicondutores comuns</b>	<b>29</b>
<b>2.2</b>	<b>Bandas de energia em Semicondutores</b>	<b>29</b>
<b>2.3</b>	<i>Band gap</i> direto e indireto	<b>31</b>
<b>2.4</b>	<b>Materiais bidimensionais</b>	<b>32</b>
<b>2.4.1</b>	<i>Grafeno</i>	<b>33</b>
<b>2.4.2</b>	<i>hBN</i>	<b>34</b>
<b>2.4.3</b>	<i>TMDs</i>	<b>36</b>
<b>3</b>	<b>EXCITONS</b>	<b>38</b>
<b>3.1</b>	<b>Excitons de Wannier-Mott e de Frenkel</b>	<b>38</b>
<b>3.2</b>	<b>Excitons em TMDs</b>	<b>39</b>
<b>3.3</b>	<b>Interação luz-matéria</b>	<b>43</b>
<b>4</b>	<b>ESTRUTURA TEÓRICA</b>	<b>45</b>
<b>4.1</b>	<b>Hamiltoniano do sistema</b>	<b>45</b>
<b>4.2</b>	<b>Equação de Poisson e método ETM</b>	<b>46</b>
<b>4.3</b>	<b>Solução da Equação de Schrodinger por diferenças finitas</b>	<b>48</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>51</b>
<b>5.1</b>	<b>Configuração Vácuo/TMD/Substrato</b>	<b>51</b>
<b>5.2</b>	<b>Configuração Material/TMD/Material</b>	<b>53</b>
<b>5.3</b>	<b>Configuração Vácuo/Grafite/TMD/Substrato</b>	<b>54</b>
<b>5.4</b>	<b>Configuração Vácuo/TMD/Grafite/Substrato</b>	<b>55</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>57</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>58</b>

**APÊNDICE A – DERIVAÇÃO DO POTENCIAL DE RYTOVA-KELDYSH 62**

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais sempre desempenharam um papel de grande importância no desenvolvimento da sociedade. Dessa forma, a descoberta de técnicas para refiná-los sempre foi a base propulsora para o progresso tecnológico e por consequência, industrial. Nesse sentido, entender as relações entre a estrutura de um material e suas propriedades, nas mais variadas escalas, segue sendo objeto de intenso interesse humano. Compreender o comportamento de um material e como controlá-lo nos permite não só desenvolver novos materiais mas também novas formas de usá-los juntamente com aqueles já existentes.

Embora a Ciência dos Materiais (CM) tenha se tornado objeto de estudos já no século XVII, a história entre o desenvolvimento do trabalho humano e os materiais vem desde a Idade da Pedra, onde a noção de materiais era baseada em sua dureza, até a Idade do Silício, na qual têm-se conhecimento de propriedades eletrônicas e de transporte a nível atômico. A compreensão da CM teve grande avanço no final do século XIX, quando o cientista matemático norte americano, Josiah Willard Gibbs, mais conhecido pelo "*Efeito de Gibbs*", publicou seu primeiro artigo no qual demonstrou que as propriedades ligadas à estrutura atômica de alguns materiais também estavam relacionadas em várias fases às suas propriedades físicas (Gibbs, 1906). A nova compreensão entre ligas metálicas, carbono e sílica impulsionou a exploração no espaço durante a Corrida Espacial. Dessa forma, a CM moderna conduziu o desenvolvimento de tecnologias revolucionárias, como a borracha, plástico e semicondutores.

A maioria dos materiais que conhecemos são tradicionalmente classificados entre metais, cerâmicos, semicondutores ou polímeros. Contudo, a partir dos avanços nas pesquisas, foi possível descobrir e desenvolver novos materiais com diferentes propriedades físicas e químicas, inviabilizando sua simples categorização da forma que estávamos habituados, como é o caso do grafeno (Novoselov *et al.*, 2004). Além disso, compreendeu-se que a microestrutura de um material afeta seu comportamento físico (Luo, 2017). Em outras palavras, a maneira que os átomos e moléculas estão organizados tem enorme influência nas propriedades do material, como sua capacidade de conduzir eletricidade ou calor.

Os semicondutores em geral, tratam-se de átomos ligados por ligações covalentes, criando ligações fortes, como os átomos de Germânio (*Ge*) e Silício (*Si*), podendo também ser observados como um elemento composto, isto é, feitos de dois ou mais tipos de átomos, a exemplo, Arseneto de Gálio (*GaAs*) ou Arseneto de Índio (*InAs*). Mais recentemente, depois da chegada do grafeno, em 2004, descobriu-se também, desde 2010, a possibilidade de se

fabricar semicondutores planos bidimensionais, parecidos com o grafeno, ou seja, compostos por camadas de átomos empilhadas e ligadas fracamente por ligações de van der Waals. Desta forma surgiram as monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição, os TMDs, do inglês *transition metal dichalcogenides* (Mak *et al.*, 2010), que tem sua forma estrutural como  $MX_2$ , em que  $M$  é um metal de transição e  $X$  é um átomo de calcogênio.

Materiais semicondutores bidimensionais (2D), como os TMDs, exibem fortes efeitos excitônicos (que explicaremos com mais detalhes adiante) devido à blindagem dielétrica reduzida e interação de Coulomb aprimorada, além de seus *bandgaps* (faixas de energias proibidas) intrínsecos (Zheng e Zhang, 2020). Como resultado, esses materiais nos permitem realizar ajustes em suas propriedades ópticas, elétricas e optoeletrônicas por meio de influências externas, tornando-os assim, fortes candidatos para novas aplicações na optoeletrônica como células solares e fibras ópticas. Resultados experimentais têm dado evidências de que a energia de ligação dos excitons neste sistema é alta e muito dependente do ambiente dielétrico (Borghardt *et al.*, 2017) em seu entorno (substrato e camadas superiores). Neste trabalho estudamos as energias de ligação de excitons intracamada em monocamadas de TMDs e como o ambiente dielétrico as altera.

Este capítulo introdutório será dividido em duas seções, nas quais discutiremos alguns conceitos teóricos sobre estrutura cristalina e estrutura de bandas. Em seguida, no capítulo 2, faremos uma síntese sobre a física de semicondutores e materiais bidimensionais. O capítulo 3 trará as principais características físicas do exciton (par elétron-buraco) e a interação luz-matéria. Tendo em mente todo apanhado conceitual dos capítulos 1, 2 e 3, introduziremos então, no capítulo 4, o modelo teórico com o Hamiltoniano do problema, a equação de Poisson e a equação da massa efetiva em conjunto com a solução da equação de Schrodinger por meio de diferenças finitas. Finalmente, no Capítulo 5, discutiremos conclusões e perspectivas deste trabalho.

## 1.1 Estrutura cristalina

Antes de falarmos sobre bandas de energias, é necessário o entendimento básico da estrutura cristalina de um sólido. A forma como os átomos estão arranjados, bem como sua simetria, é a base para a classificação dos cristais. Além disso, do ponto de vista econômico, é essencial que os sólidos semicondutores tenham estruturas atômicas simples e com alta simetria.

Um cristal nada mais é que um estrutura regular e bem ordenada feita por blocos de átomos idênticos repetidos periodicamente em uma larga escala. A célula que irá se repetir ao

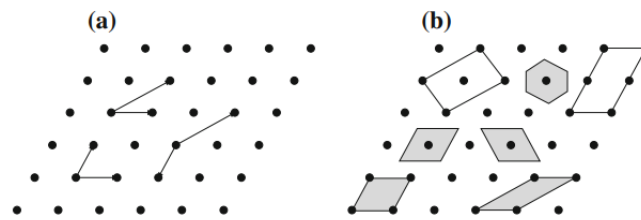
longo do cristal pode ser formada por dois ou mais átomos e a combinação dessas células ao longo da estrutura cristalina recebe o nome de *Rede de Bravais*.

A rede de Bravais é gerada através dos vetores de translação ( $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ ). Assim, uma rede se trata do conjunto  $\mathbf{R}$  de todos os pontos cuja posição está definida como combinação desses vetores na forma

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3. \quad (1.1)$$

Exemplos de redes deste tipo estão mostrados na figura 1.

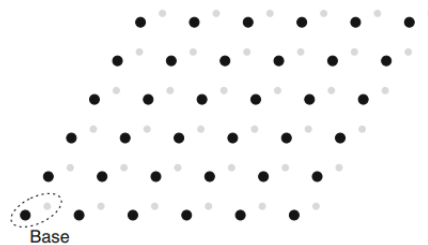
Figura 1 – a) Rede bidimensional, formada por conjuntos de vetores translação. b) Os polígonos sombreados representam as células primitivas.



Fonte: Grundmann, 2016.

Um cristal pode ser separado em duas partes: a rede e a base, como ilustrado na figura 2. A rede é o arranjo de pontos (átomos) no espaço, enquanto a base consiste no arranjo mais simples que se repete em cada ponto da rede para construir a estrutura cristalina. Portanto, a rede fornece o padrão de repetição e a base nos diz quais átomos estão se repetindo. A 3 mostra exemplos de redes de Bravais com vetores de base também fora do plano, ou seja, em três dimensões.

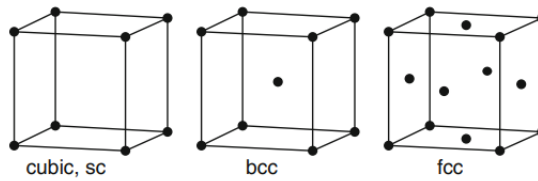
Figura 2 – Estrutura cristalina consistindo de uma rede e base.



Fonte: Grundmann, 2016.

Outro conceito importante é o da *célula de Wigner-Seitz (WS)*, a célula primitiva indicada na figura 1. Esta célula é formada por todos os pontos próximos do espaço que estão mais próximos de certo ponto da rede do que de qualquer outro ponto da rede. A célula WS é a que melhor reflete a simetria da rede, daí sua importância. No espaço recíproco (definido pelo

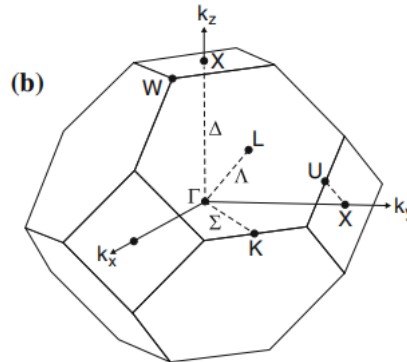
Figura 3 – Exemplos de Redes de Bravais em três dimensões.



Fonte: Grundmann, 2016.

vetor de onda do elétron  $\mathbf{k}$ ), a célula WS é chamada de primeira Zona de Brillouin ZB. Alguns pontos de mais alta simetria da ZB são identificadas por letras. O ponto  $\Gamma$  sempre refere-se à zona central,  $\mathbf{k} = 0$ . A Fig. 4 mostra um exemplo de ZB para o cristal do tipo FCC ilustrado na Fig. 3.

Figura 4 – Primeira zona de Brillouin e os pontos especiais  $\mathbf{k}$  para uma célula fcc.



Fonte: Grundmann, 2016.

## 1.2 Estrutura de bandas

A teoria de bandas é um conceito fundamental para entender as propriedades eletrônicas dos materiais, especialmente sólidos. As bandas de energia em um sólido correspondem aos níveis de energia de um átomo. Um elétron em um sólido pode ter apenas energias discretas que estão nessas bandas. As bandas que corresponde aos elétrons de valência e aos de condução, são BV e a BC, respectivamente. Em geral, as bandas de energia são separadas por uma região que não há níveis de energia permitidos (faixa de energia proibida ou *band gap*).

Alguns elétrons de valência, após serem excitados suficientemente, migram da BV para a próxima banda mais alta permitida, que será a BC, onde podem se mover livremente. O espaço deixado na BV pelo elétron, passa a se comportar como um portador de carga positiva chamado de *buraco*. O buraco e o elétron, agora na BC, podem atrair um ao outro e formar uma quasi-partícula, o *exciton*. Todos esses conceitos serão discutidos ao longo do capítulo.

Notoriamente, dependendo das necessidades de aplicação do material, torna-se necessário buscar um tipo específico de estrutura de bandas e arranjo atômico da rede cristalina. Nesta seção iremos abordar os conceitos teóricos do surgimento das estrutura de bandas e os modelos usados para descrever os elétrons em movimento em um potencial periódico.

### 1.2.1 Teorema de Bloch

Primeiramente, precisamos de algumas deduções gerais sobre a consequência da periodicidade de um potencial. Vamos investigar a solução da equação de Schrodinger do tipo

$$H\Psi(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (1.2)$$

sendo  $U$  um potencial periódico que representa a rede de átomos de um sólido.

O físico suíço Felix Bloch demonstrou que as soluções da equação de Schrodinger para um potencial periódico devem ter uma forma especial: o teorema de Bloch afirma que os autoestados  $\Psi$  do Hamiltoniano de uma partícula devem ser escritos como produto de uma onda plana por uma função com a mesma periodicidade da rede cristalina (Kittel, 2005), ou seja,

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})u_{n\mathbf{r}}(\mathbf{r}). \quad (1.3)$$

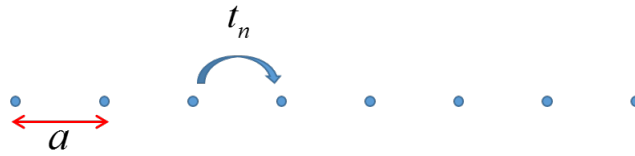
Os índices na função de onda tratam-se do vetor de onda  $\mathbf{k}$  e do número quântico  $n$  da autofunção  $u_{n\mathbf{r}}$  do Hamiltoniano que aprisiona o elétron em uma célula unitária. A função  $u_{n\mathbf{r}}$  é chamada de Função de Bloch e é construída com uma condição de contorno de periodicidade com o mesmo período da rede cristalina,  $u_{n\mathbf{r}} = u_{n\mathbf{r}+\mathbf{R}}$ , sendo  $\mathbf{R}$  o vetor de translação da rede.

### 1.2.2 Modelo Tight-Binding

O modelo *tight-binding* simula o movimento do elétron em um sólido no qual o espaço é discreto. Dessa forma, o elétron pode apenas ficar nos locais dos átomos no sólido que o permita ter alguma probabilidade, por menor que seja, de saltar para um local vizinho devido à algum *tunelamento quântico*. Inicialmente, imagine nosso sólido consistindo de uma rede unidimensional de átomos que é descrita por  $n$  pontos organizados ao longo de uma linha, com uma distância  $a$  entre eles.

Agora, considere um único elétron que pode mover-se ao longo dessa rede. Além disso, é necessário assumir que a função de um autoestado deste elétron apenas pode ficar em um determinado ponto da rede e nos seus primeiros átomos vizinhos. Isso é necessário para

Figura 5 – Rede unidimensional de  $n$  átomos com distância  $a$  entre si e parâmetro de *hopping*  $t_n$ .



Fonte: Produzida pela autora.

podemos simular a ideia de que os elétrons estão conectados aos átomos na rede e recebe o nome de *aproximação tight-binding*.

Quando o elétron estiver no  $n$ -ésimo átomo, vamos denotar seu estado quântico como  $|n\rangle$ . Os estados são considerados ortogonais uns aos outros, então  $\langle n|m\rangle = \delta_{nm}$  e o espaço de Hilbert tem dimensão  $N$ . Devemos buscar agora, qual o Hamiltoniano irá descrever a dinâmica desse elétron. Se o elétron permanecer apenas em um determinado átomo, o Hamiltoniano apropriado deve ser do tipo

$$H_0 = E_0 \sum_n |n\rangle \langle n|. \quad (1.4)$$

Em palavras, cada uma das posições de estado  $|n\rangle$  é um estado energético de  $H_0$  com energia  $E_0$ , ou seja, os elétrons governados por esse Hamiltoniano não se movem. Podemos incluir a possibilidade de que um elétron possa tunelar de um local para outro. Considere que em um certo pequeno incremento de tempo  $\Delta t$ , um estado evolui como,

$$|\Psi\rangle \mapsto |\Psi\rangle - \frac{i\Delta t}{\hbar} H |\Psi\rangle + O(\Delta t^2). \quad (1.5)$$

Isso significa que se quisermos que a possibilidade de um elétron pular de um local para o outro funcione, precisamos incluir no Hamiltoniano um termo de forma  $|n\rangle \langle m|$  que seleciona um elétron no local  $n$  e o move para o local  $m$ . Queremos que este modelo descreva especificamente elétrons que saltam de um átomo para o átomo vizinho. Assim, a forma final do nosso Hamiltoniano é:

$$H = E_0 \sum_n |n\rangle \langle n| - t \sum_n (|n\rangle \langle n+1| + |n+1\rangle \langle n|). \quad (1.6)$$

O parâmetro  $t$  é chamado de parâmetro de salto (*hopping parameter*) e trata-se de um número que representa a probabilidade que uma partícula tem de pular para o local vizinho. Além disso, como  $H$  deve ser um operador hermitiano, a probabilidade do salto ocorrer para a esquerda é igual à do salto ocorrer para a direita.

Um estado qualquer do Hamiltoniano (1.4) pode ser expandido como

$$|\Psi\rangle = \sum_m \Psi_m |m\rangle. \quad (1.7)$$



Substituindo a Eq. (1.7) na equação de Schrodinger, temos

$$E_0 \sum_m \Psi_m |m\rangle - t \left( \sum_m \Psi_{m+1} |m\rangle + \Psi_m |m+1\rangle \right) = E \sum_n \Psi_n |m\rangle. \quad (1.8)$$

Agora, a sobreposição com um dado estado  $\langle n|$  nos dá um conjunto de equações lineares para os coeficientes  $\Psi_n$ :

$$\langle n|H|\Psi\rangle = E \langle n|\Psi\rangle \quad \rightarrow \quad E_0 \Psi_n - t(\Psi_{n+1} + \Psi_{n-1}) = E \Psi_n. \quad (1.9)$$

Podemos resolver essa equação supondo que a solução tem a forma

$$\Psi_n = e^{ikna}, \quad (1.10)$$

ou ainda,  $\Psi_n = e^{ikna}/\sqrt{N}$  se quisermos ter certeza que a função de onda está de fato normalizada. O expoente  $k$  é chamado de número de onda.

O número de onda tem algumas propriedades. Primeiramente, o conjunto de soluções continua mesmo se mudarmos  $k \rightarrow k + 2\pi/a$ , então, o número de onda tem valores definidos entre  $-\pi/a$  e  $\pi/a$ . Este intervalo de valores possíveis de  $k$  é o que conhecemos como ZB para o caso unidimensional proposto nesta seção (o conceito geral de ZB foi discutido anteriormente na 1.2.1). Existe também uma condição sobre os valores de  $k$  devido à periodicidade: nós queremos que  $\Psi_{N+1} = \Psi_1$ , que significa que  $e^{ikNa} = 1$ . Isso requer que  $k$  seja quantizado em unidades de  $2\pi/aN$ . Em outras palavras, dentro da ZB existem  $N$  estados quânticos da forma (1.10). Esses estados possuem a seguinte propriedade,

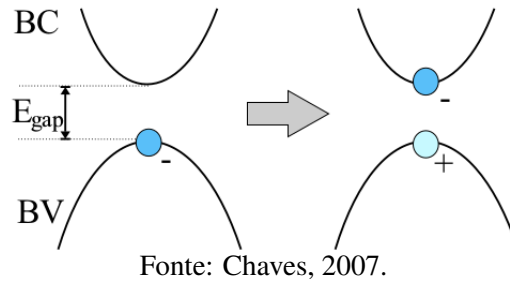
$$\Psi_{n\pm 1} = e^{\pm ika} \Psi_n, \quad (1.11)$$

que, por sua vez, garante imediatamente que a equação (1.9) é resolvida para qualquer valor de  $k$  com o autovalor de energia,

$$E = E_0 - 2t \cos(ka). \quad (1.12)$$

A energia dos autoestados de  $H_0$  em (1.4) são completamente degeneradas, mas quando adicionamos os termos de *hopping*, essa degenerescência é eliminada. Então, os autoestados passam a ser identificados pelo vetor de onda  $\mathbf{k}$  com energia (1.12) com intervalo  $E(k) \in [E_0 - 2t, E_0 + 2t]$ . Esse intervalo é o que chamamos de *banda*, e a diferença entre o máximo e mínimo de energia é a largura da banda (*band gap*), como mostra a figura 6.

Figura 6 – Ilustração mostrando a excitação de um elétron (-), que passa da BV para BC, deixando um estado desocupado na primeira. Esse estado passa a se comportar como um portador de carga positiva, o buraco (+).



### 1.2.3 Modelo de elétrons quase livres

Enquanto o modelo *tight-binding* reproduz a física real, na qual o espaço é discreto e, portanto, os elétrons estão presos em sítios atômicos com uma probabilidade (não-variável) de pular para um sítio vizinho, o modelo de elétrons quase livres é o oposto.

Vamos assumir que nosso elétron é livre para mover-se para qualquer lugar ao longo de uma linha parametrizada pela posição  $x$ . Afim de copiar a rede subjacente, vamos adicionar um potencial fraco e periódico  $V(x)$ . O hamiltoniano será

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}), \quad (1.13)$$

onde  $\mathbf{p} = -i\hbar d/dx$  é o operador momento. A periodicidade do potencial significa que ele satisfaz,  $V(x+a) = V(x)$ . Por exemplo, o potencial pode ter a forma de uma função seno, uma onda quadrática, ou ainda uma série infinita de funções delta.

Na ausência de potencial, os autoestados são ondas planas  $|\mathbf{k}\rangle$ , descritas pelo momento  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ . Vamos considerar que a partícula está movendo-se em um círculo de circunferência  $L$ . Isso é compatível com a periodicidade se  $L/a = N \in \mathbb{Z}$ . Como estamos em um círculo, o número de onda de  $k$  é quantizado em unidades de  $2\pi/L$ . As funções de onda associadas são

$$\psi_k(x) = \langle x|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}. \quad (1.14)$$

Esses estados são ortonormais, com

$$\langle k|k'\rangle = \frac{1}{L} \int dx e^{i(k'-k)x} = \delta_{k,k'}. \quad (1.15)$$

Enquanto isso, a energia da partícula livre é dada por,

$$E_0(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (1.16)$$

Nossa meta agora é entender como a presença de um potencial  $V(x)$  afeta esse espectro de energia. Para isso, vamos usar a Teoria da Perturbação. Note que todos os estados são trivialmente degenerados porque a energia da partícula livre se movimentando para a direita é igual à da partícula movendo-se para a esquerda, i.e,  $E_0(k) = E_0(x)$ . Mas o fato de os dois estados terem a mesma energia não significa que nós teremos que usar a teoria da perturbação para o caso degenerado aqui, como veremos adiante. Para visualizar o que pode ocorrer, precisamos calcular os elementos da matriz  $\langle k|V|k' \rangle$ . O fato do potencial ser periódico nos permite fazer uma expansão de Fourier em  $V(x)$ ,

$$V(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} V_n \exp\{i(2\pi n x/a)\}, \quad (1.17)$$

com  $V_n = V_{-n}^*$ . Os coeficientes de Fourier seguem a transformação inversa

$$\langle k|V|k' \rangle = \frac{1}{L} \int_0^a V(x) \exp\{i(2\pi n x/a)\} dx = \sum_{n \in \mathbb{Z}} V_n \delta_{k-k', 2\pi n/a}. \quad (1.18)$$

Em particular, nós teremos uma combinação entre os estados degenerados  $|k\rangle$  e  $| -k\rangle$  apenas quando

$$k = \frac{\pi n}{a}, \quad (1.19)$$

para algum  $n$  inteiro. A primeira vez que isso ocorre é quando  $k = \pi/a$ , que se trata da borda da ZB. Isso nos revela que o modelo *tight-binding* e o modelo do elétron quase livre tem características em comum. Todas essas informações nos permite desenhar o espectro da energia como função de  $k$ . A figura 7 mostra uma estrutura de bandas ao longo da direção  $\mathbf{k}$ . Frequentemente usa-se o esquema da zona reduzida.

O caso que acabamos de discutir é o simples caso em que o espaço é periódico mas o potencial é nulo  $V = 0$ . Geralmente esse cálculo é referido como sendo o da *rede vazia*. A dispersão de elétrons livres nesse sistema é

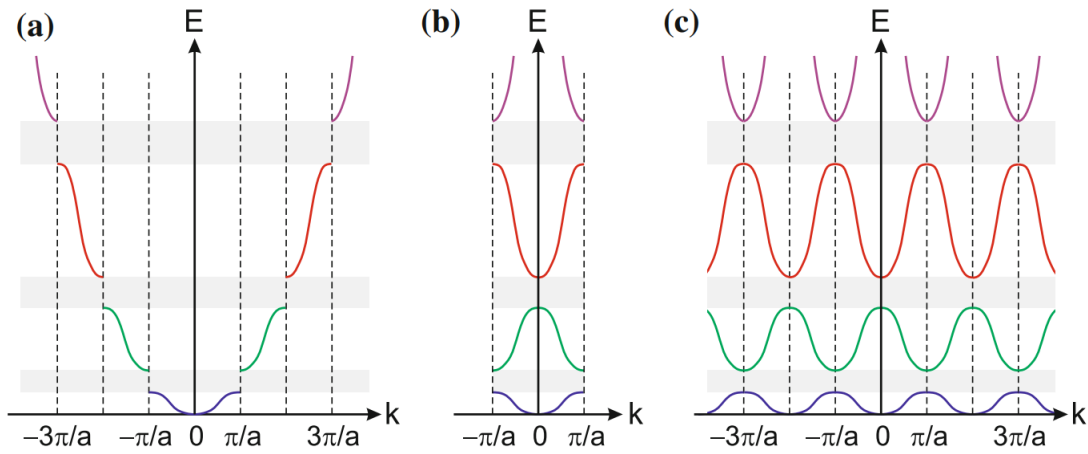
$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2, \quad (1.20)$$

sendo  $\mathbf{k}$  um vetor da rede recíproca. Se  $\mathbf{k}'$  é o vetor da ZB,  $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{G}$ , com  $\mathbf{G}$  sendo um vetor adequado da rede recíproca, a equação (1.20) pode ser reescrita como

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k}' + \mathbf{G})^2. \quad (1.21)$$

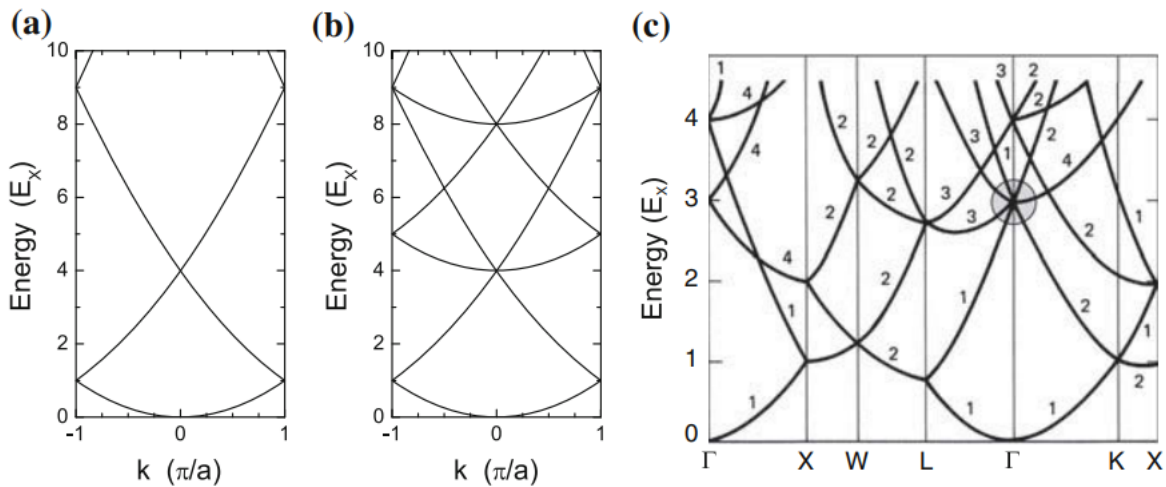
Aqui,  $\mathbf{k}'$  denota todos os vetores da ZB. Esse equação nos diz que a relação de dispersão surge usando-se vários vetores da rede recíproca. Com esses resultado, podemos entender e analisar as estruturas de bandas de redes com mais de uma dimensão, como mostra a figura 8.

Figura 7 – Diagrama  $E - k$  dividido em diferentes ZB. (a) ZB estendida, (b) ZB reduzida e (c) ZB repetitiva.



Fonte: Grundmann, 2016.

Figura 8 – Dispersão de elétrons livres (cálculo de rede vazia): a) Rede 1D ( $\mathbf{G} = n2\pi/a$ ); b) Rede cúbica simples ( $\mathbf{G} = (h, k, l)2\pi/a$ ); c) Rede FCC. Nesse caso a energia é medida no ponto X,  $E_X = (\hbar^2/2m)(2\pi/a)^2$ . O círculo cinza em c) é onde o *bandgap* desenvolve-se para um potencial finito periódico não-nulo.



Fonte: Grundmann, 2016.

#### 1.2.4 Aproximação de bandas parabólicas e teoria da massa efetiva

Se considerarmos apenas a porção das bandas perto do máximo da BV e do mínimo da BC, é possível ver que nessas regiões as bandas tem uma tendência, em uma aproximação muito boa, a serem descritas como parábolas. Portanto, sempre que estivermos interessados em estudar física dos elétrons perto da faixa de energia proibida, podemos usar a chamada *aproximação de bandas parabólicas*. Para isso, basta fazer o cálculo da relação de dispersão (1.12) para cada banda no limite no qual  $k \rightarrow 0$  (porque em  $k = 0$  encontramos o topo da BV e o fundo da BC) e será possível notar que a excitação térmica dos elétrons ocorre essencialmente

dentro de um esquema de banda parabólica.

Uma vez que a banda é aproximada por uma parábola, é possível interpretar o comportamento de um elétron nesses autoestados da banda como se ele tivesse uma massa diferente da massa do elétron livre  $m_0$ . De fato, existem cristais em que a massa efetiva dos portadores de carga pode ser muito maior ou muito menor que  $m_0$ . Além disso, a massa efetiva pode ser anisotrópica e talvez até negativa.

Se o elétron é livre, então  $E$  representa apenas a energia cinética e pode ser relacionada com o vetor de onda  $k$  e momento  $p$  pela equação

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} = \frac{p^2}{2m_0}. \quad (1.22)$$

Portanto, para partículas livres, a mecânica quântica e a clássica exibem precisamente a mesma relação energia-momento.

A velocidade de uma partícula real é a velocidade de um pacote de onda envelopado e chama-se velocidade de grupo ( $V_g$ ). Sua relação com a energia e momento pode ser obtida através da (1.22),

$$V_g = \frac{dE}{dp} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}. \quad (1.23)$$

A implicação física dessa equação é que a velocidade depende do vetor de onda do elétron e do tipo de banda a qual o elétron está acomodado. Em outras palavras, elétrons com mesmo vetor de onda, mas pertencentes a diferentes bandas, tem diferentes velocidades. Além disso, percebe-se que o elétron da BV e o elétron da BC com mesmo vetor de onda movem-se em direções opostas.

Agora, precisamos entender o que ocorre quando uma força externa  $F^{ext}$  age sobre esse pacote de onda. A  $F^{ext}$  poderia ser qualquer força cristalina associada ao potencial periódico. Ao estudarmos as propriedades elétricas de metais e semicondutores, é sempre importante observar como os portadores de carga (elétrons e buracos), se comportam devido a ação de uma  $F^{ext}$ . O trabalho realizado pela força no pacote de onda será

$$dE = F^{ext} dx = F^{ext} V_g dt. \quad (1.24)$$

Usando (1.23), obtemos a expressão para a força,

$$F^{ext} = \frac{1}{V_g} \frac{dE}{dt} = \frac{1}{V_g} \frac{dE}{dk} \frac{d(\hbar k)}{dt}. \quad (1.25)$$

A aceleração é encontrada derivando (1.23) no tempo,

$$a = \frac{dV_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left( \frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar^2} \left( \frac{d^2E}{dk^2} \right) \frac{d(\hbar k)}{dt} \quad (1.26)$$

Finalmente, através da Segunda Lei de Newton obtemos a *equação da massa efetiva*  $\mu$

$$\mu = \frac{1}{\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2}}. \quad (1.27)$$

Dessa forma, sempre que quisermos investigar a dinâmica de um elétron de banda sob a ação de uma força externa, podemos tratá-lo como uma partícula livre, desde que sua massa de repouso seja substituída pela massa efetiva  $\mu$ .

Uma vez que  $\mu$  tem dependência direta da dispersão  $E(k)$ , entende-se que a massa efetiva do elétron não é única e depende especificamente do estado quântico onde ele está. Elétrons no sólido terão diferentes valores de massa efetiva dependendo da banda que estão ocupando e do vetor de onda que descreve seu estado cristalino. Isso nos diz que elétrons em diferentes estados quânticos são acelerados diferentemente pelo campo (por exemplo, elétrico) aplicado. Toda esta discussão também é válida para os buracos.

Então, definindo a massa efetiva do elétron  $\mu_e$  na BC e a massa efetiva do buraco  $\mu_h$  na BV usando (1.27),

$$\mu_e = \left( \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E_{BC}(k)}{dk^2} \right)^{-1}, \quad (1.28)$$

$$\mu_h = \left( \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E_{BV}(k)}{dk^2} \right)^{-1}. \quad (1.29)$$

Perceba que a energia do buraco em um determinado valor de  $k$  é igual ao negativo da energia correspondente a do elétron que saiu da BV naquele mesmo valor  $k$ , i.e.,  $E_{BV}(k) = E_{BC}(k)$ .

Para o caso de cristal tridimensional, o cálculo é similar mas exige um pouco mais de formalismo matemático, pois a aceleração do elétron pode não ser mais colinear. Mais precisamente, em materiais reais, nós calculamos o *tensor de massa efetiva* tanto para os elétrons quanto para os buracos como,

$$\mu_{e,ij} = \left( \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E_{BC}(k)}{dk_i dk_j} \right)^{-1}, \quad (1.30)$$

$$\mu_{h,ij} = \left( \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E_{BV}(k)}{dk_i dk_j} \right)^{-1}, \quad (1.31)$$

sendo  $i, j$  são os índices das coordenadas cartesianas.

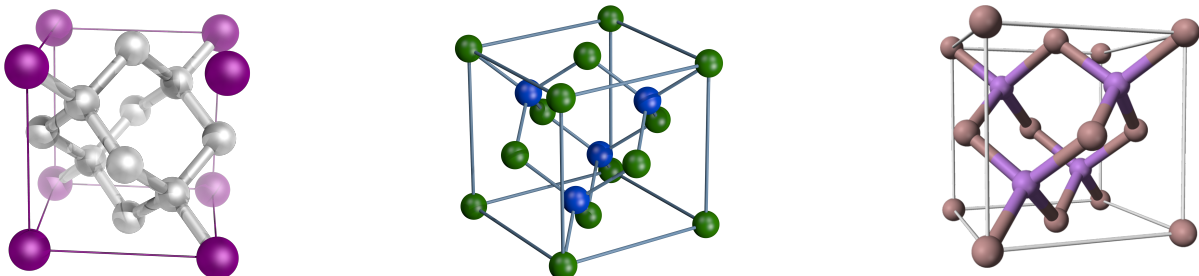
## 2 SEMICONDUTORES

A busca pela compreensão do comportamento dos sólidos e, em particular, de semicondutores, muitas vezes impulsionada pelo potencial de aplicação destes materiais em novas tecnologias, levou a uma série de Prêmios Nobel na Física. Essa é uma evidência que as ciências aplicadas andam de mãos dadas com as ciências fundamentais. Nesta seção, vamos discutir conceitos sobre como os semicondutores funcionam e algumas de suas aplicações.

### 2.1 Estrutura cristalina de semicondutores comuns

Os semicondutores mais comuns são cristais cúbicos e são baseados em estruturas FCC, mas com o dobro do número de átomos. Alguns semicondutores podem ter mais de um tipo de estrutura cristalina, dependendo das condições em que foram crescidos. Uma estrutura cristalina muito comum é a do diamante, na qual tem-se ligações tetraédricas dos átomos de carbono. Estruturas cristalinas com coordenação tetraédrica são ditas *zinc-blend*. O nome se refere a *esfarelita*, uma das formas de Sulfeto de Zinco ( $ZnS$ ). Um exemplo de um cristal desse tipo é o  $GaAs$ : a disposição de átomos alternam-se em sítios da estrutura FCC ocupados com  $Ga$ , enquanto  $As$  ocupa sítios tetraédricos, gerando uma célula unitária que contém quatro átomos de cada espécie. Já na *zinc-blend*, os íons de  $S$  formam uma estrutura FCC e os íons de  $Zn$  ocupam metade dos sítios tetraédricos. Exemplos destes cristais estão na figura 9.

Figura 9 – Estruturas cristalinas cúbicas comuns. a) Diamante, posição fcc  $C$  (roxo) e ligação tetraédrica  $C$  (branco); b) Zinc-blend, com átomos de  $S$  (verde) e  $Zn$  (azul); c)  $GaAs$ , com átomos de  $Ga$  (roxo) e  $As$  (marrom).



Fonte: PyMOL, 2009; Physicoro, 2012; Benjah-bmm27, 2007.

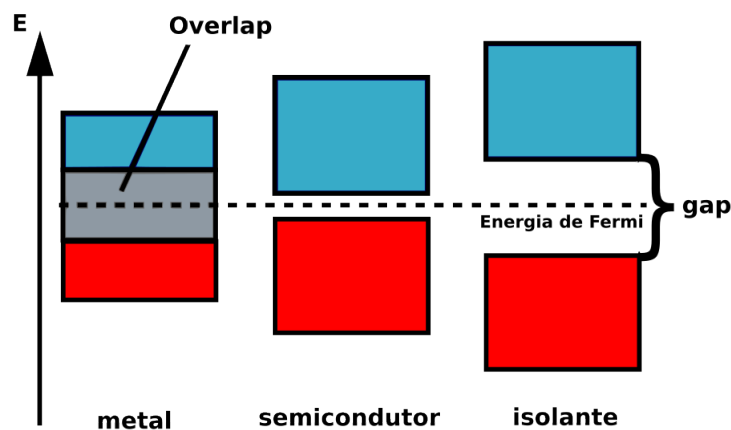
### 2.2 Bandas de energia em Semicondutores

Os materiais podem ser diferenciados entre condutores, semicondutores e isolantes quando levamos em consideração o aspecto de condução de eletricidade desses materiais em

determinadas temperaturas. Essa característica é observada por meio da análise de bandas de energias. Os semicondutores são classificados pela sua (BV) totalmente ocupada e a (BV) desocupada. O espaço entre as duas bandas é o *gap* de energia, *band gap* ou simplesmente faixa de energia proibida. Quando um pequeno *gap* de energia é aplicado, alguns elétrons da BV saltam para a BC através do seu nível de energia de Fermi. São esses "saltos" que ditam as propriedades ópticas do sólido. É exatamente essa capacidade de controlar a quantidade de portadores de carga que torna os semicondutores tão importantes na tecnologia.

Os materiais isolantes têm condutividade nula. Isso ocorre porque os elétrons da BV estão fortemente ligados aos núcleos de origem e portanto, é necessário uma quantidade alta de energia para quebrar essa ligação. Em outras palavras, a lacuna entre as bandas é muito grande. Em contrapartida, os metais conduzem eletricidade facilmente porque seus níveis de energia entre a BV e BC são tão próximos que ocorre uma sobreposição de bandas (*band overlap*) e não há qualquer restrição de energia para o elétron passar de uma banda para a outra (*gap* de energia nulo). Os semicondutores estão no meio termo desses dois casos. Seu *gap* de energia não é tão baixo a ponto da BV e BC ficarem sobrepostas, como nos condutores, e nem tão alto como nos isolantes. Nos semicondutores existe uma lacuna de energia moderada que não requer muita energia para os elétrons migrarem de uma banda para a outra. Na temperatura do zero absoluto, esse tipo de material funciona como isolante e na temperatura ambiente o intervalo de energias proibidas é da ordem de  $\approx 1 \text{ eV} - 3.5 \text{ eV}$ , permitindo assim que pequenas quantidades de elétrons participem da condução.

Figura 10 – Diagrama de bandas de energia para metais, semicondutores e condutores.



Fonte: Produzida pela autora.

Dessa forma, podemos definir os semicondutores como sendo materiais que possuem



uma separação intermediária entre a BV e a BC. Na temperatura do zero absoluto, todos os níveis da banda de valência estão preenchidos enquanto da banda de condução estão vazios. A energia inicial do sólido nesse caso, é metade do *band gap* e é conhecido como *Energia de Fermi*. Aumentando a energia térmica, alguns elétrons da BV vencem a faixa de energia proibida e migram para a BC, fazendo com que a condutividade ocorra. O espaço vazio deixado na BV também participa do processo de condução, comportando-se como um portador de carga positiva e recebe o nome na literatura de *buraco*.

Uma vez que o elétron de condução se afasta da ligação covalente, há uma vacância de elétrons associada a essa ligação. Essa lacuna vazia pode ser preenchida por um elétron vizinho. Esse movimento do elétrons para o lugar vazio resulta na mudança da localização do buraco de um sítio cristalino para o outro. Em outras palavras, o buraco vai "andando" pelo sólido na direção contrária a daqueles elétrons que tentam o preencher. Por ter carga oposta a do elétron que deixou a BV, o buraco atrai este mesmo elétron através de um potencial de interação eletrostático. Essa interação elétron-buraco (e-h) forma uma quasipartícula conhecida como *exciton*. Além disso, também é possível ocorrer a recombinação, que é quando um elétron da BC perde energia e volta para um buraco na BV, pois há um número igual de buracos na BV criados quando os elétrons saltam para a BC.

### 2.3 *Band gap* direto e indireto

Quando os elétrons são excitados entre as bandas de um sólido, transições ópticas ocorrem. Semicondutores e isolantes tem absorção em diferentes regiões do espectro como ultravioleta e perto do infravermelho. Esse processo recebe o nome de *absorção inter-banda* e seu processo oposto, quando um elétron excitado "cai" da BC para a BV, emitindo fótons, é chamado de *luminescência inter-banda*.

A transição óptica inter-banda é possível dentro de algumas regras permitidas. Durante esse processo, um elétron salta da banda com menor energia (BV) através da absorção de um fóton. O princípio de exclusão de Pauli afirma que o estado final na banda superior (BC) deve estar vazio. Uma aplicação desse princípio foi falado na seção 2.2, quando um fóton excita um elétron da BV para a BC vazia. Algebricamente, basta aplicar a lei da conservação de energia,

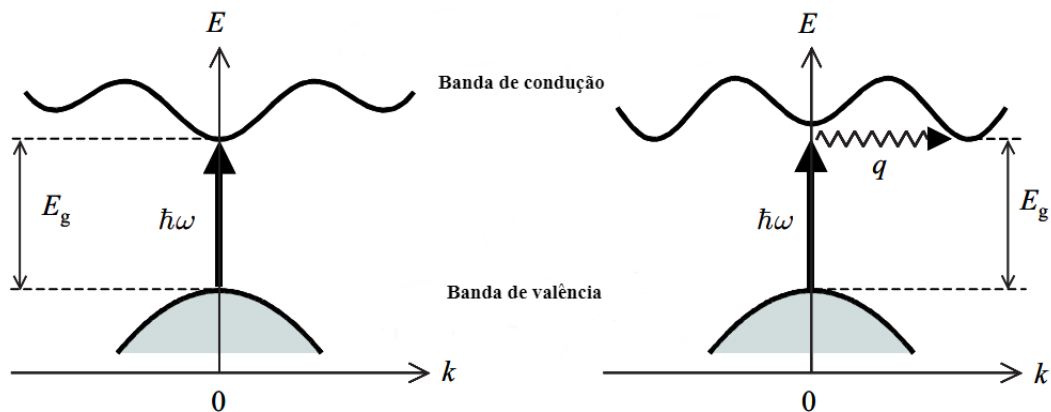
$$E_f = E_i + \hbar\omega, \quad (2.1)$$

onde  $E_i$  é a energia do elétron na BV,  $E_f$  é a energia do estado final na BC e  $\hbar\omega$  é a energia do

fóton. A transição será possível dentro de um intervalo contínuo de frequências, esse alcance é determinado pelo limite entre as bandas de energia. A diferença ( $E_f - E_i$ ) é o que vimos como *gap* de energia ( $E_g$ ). Isso significa que a absorção inter-banda só é possível se  $\hbar\omega > E_g$ . O processo de absorção, portanto, é responsável pela criação do par elétron-buraco que comentamos na seção anterior.

A absorção inter-banda geralmente é distinta com base na natureza direta ou indireta do *gap*. Essa diferença entre os tipos de *gap* tem relação com a posição do máximo da BV e do mínimo da BC na ZB. Na situação em que o *gap* é direto, ambos ocorrem no centro da zona, em  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ . Em contrapartida, quando o *gap* é indireto, o mínimo da BC ocorre em um valor de  $\mathbf{k}$  diferente de zero.

Figura 11 – Transição inter-banda em sólidos: a) *band gap* direto e b) *band gap* indireto. A seta vertical indica o processo de absorção do fóton. A seta ondulada representa a absorção ou emissão de um fônon.



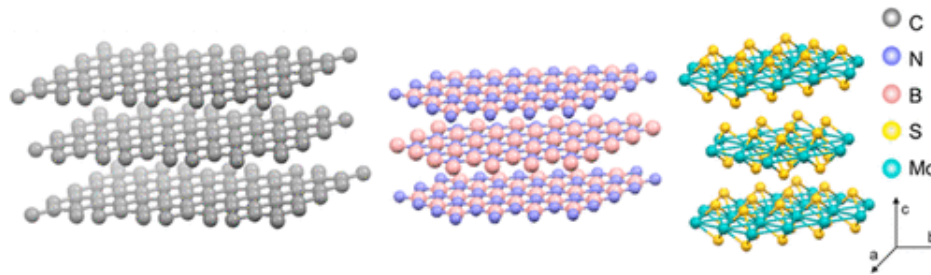
Fonte: Adaptada de Fox, 2010.

## 2.4 Materiais bidimensionais

Materiais bidimensionais podem ser esfoliados facilmente até atingir uma camada com poucos átomos de espessura, o que viabiliza trabalhar verdadeiramente com materiais em escala atômica. Existem três principais classes de materiais que podem ser preparadas com um único ou poucos (menos de 10) átomos de largura. Sólidos feitos de camadas de vdW, sólidos iônicos em camadas, e a terceira classe são os materiais chamados *nonlayered materials*. Iremos centralizar nossos estudos nos sólidos de vdW.

Em geral, ligações interatômicas vdW são ligações fracas, ou seja, com menor energia de ligação, podendo ser encontradas em líquidos e sólidos de baixa temperatura. Em uma

Figura 12 – Estruturas cristalinas de estruturas em camadas: grafite, nitreto de boro hexagonal e dissulfeto de molibdênio.



Fonte: Tedstone *et al.*, 2016.

monocamada de grafite (grafeno), por exemplo, as camadas de átomos de carbono são mantidas juntas por ligações de vdW, possibilitando uma camada deslizar sobre outra com pouquíssima fricção. Sólidos de vdW possuem ligações covalentes ou iônicas entre átomos de mesma camada e ligações de vdW entre átomos de camadas vizinhas. Como exemplos temos o grafeno, fósforo negro (BP, do inglês "*black phosphorus*"), nitreto de boro hexagonal (hBN, do inglês "*hexagonal boron nitride*") e os TMDs.

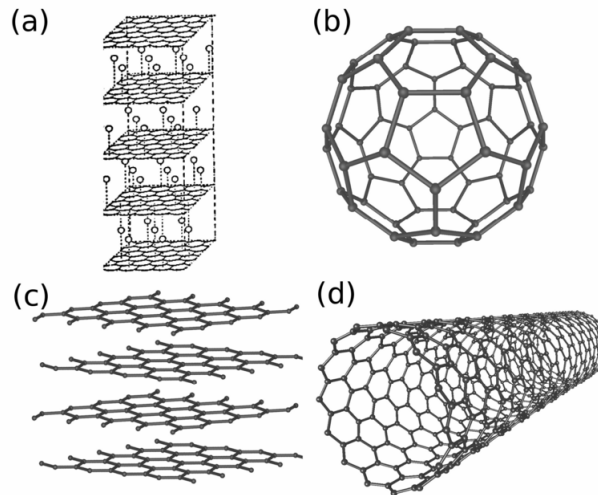
#### 2.4.1 Grafeno

O grafeno é uma das formas alotrópicas do carbono, assim como grafite, fulereno e diamante. Foi o primeiro material bidimensional sintetizado laboratorialmente, em 2004, por um grupo liderado por Konstantin Sergeevich Novoselov e Andre Konstantin Geim (Novoselov *et al.*, 2004). A primeira amostra experimental de grafeno foi obtida através da separação mecânica (esfoliação) de folhas de HOPG (Grafite Pirolítico Altamente Orientado). Possui uma estrutura cristalina hexagonal do tipo favo de mel (ou *honeycomb*) e com espessura de apenas um átomo.

O grafeno é material com várias características surpreendentes, tais como alta mobilidade eletrônica, alta condutividade térmica e elétrica, boa transparência, grande resistência mecânica, e além disso, aplicações na micro e optoeletrônica. Após sua descoberta, estudos mostraram que também era possível esfoliar até escala atômica outros materiais, tornando assim, o grafeno, precursor de uma larga classe de materiais bidimensionais.

O máximo da banda de condução e o mínimo da banda de valência neste material tem o mesmo valor de energia, ou seja, tocam-se. Isso ocorre no ponto  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k}'$  da ZB. Assim, dizemos que o grafeno tem um *gap* nulo, e isso o caracteriza como um semi-metal, uma vez que no metal, as bandas estão sobrepostas. Apesar das características incríveis já citadas do grafeno, o *gap* nulo o impede de substituir materiais em dispositivos eletrônicos, como transistores, mesmo que

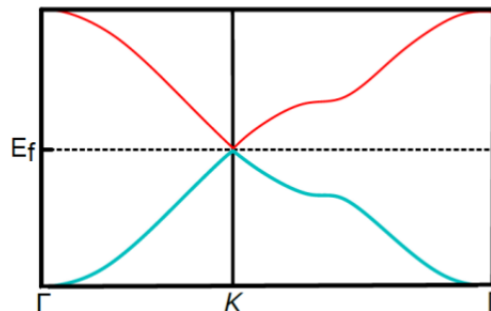
Figura 13 – Materiais de carbono estudados antes do grafeno: a) Composto intercalado de grafite; b) Fulereo; c) Grafite; d) Nanotubo de Carbono;



Fonte: Castro, 2015.

sua mobilidade eletrônica seja maior do que a que esses dispositivos são feitos (silício, na sua maior parte). Ademais, a falta de *gap* não nos permite confinar elétrons em direções específicas. Em nossos estudos, utilizamos o grafeno como ambiente dielétrico para excitons confinados em diferentes TMDs.

Figura 14 – Estrutura de banda do grafeno, a linha em ciano representa a BV e a linha em vermelho, a BC. No ponto  $k$  da ZB o *gap* de energia é zero.



Fonte: Barbosa, 2021.

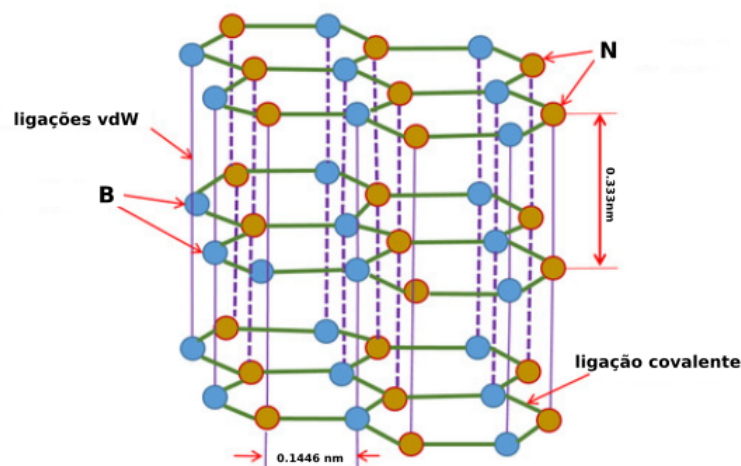
#### 2.4.2 hBN

Nitreto de Boro é semicondutor de banda larga com alta condutividade térmica e inércia química (Kim *et al.*, 2017). Esse material existe em vários tipos de estruturas cristalinas, dentre estas encontra-se o hBN que é um material em camadas e que tem exatamente a mesma estrutura do grafite. Enquanto no grafite os átomos de carbono estão arranjados em uma rede hexagonal, no hBN os átomos B e N ocupam a estrutura hexagonal das camadas. Diferentemente

do grafeno, o hBN é eletricamente um isolante com cerca de  $5\text{eV}$  de *band gap* (Wickramaratne *et al.*, 2018; Kim *et al.*, 2017).

Das três fases cristalinas do nitreto de boro, hBN é a mais estável. Tem uma estrutura similar a do grafite com camadas de átomos de boro e nitreto covalentemente ligados arranjados em uma rede hexagonal. Além disso, é um material que possui alta estabilidade e resistência mecânica. Devido a isso, atraiu grande interesse para agir como substrato e formar heteroestruturas de vdW com grafeno e outros materiais 2D (Ogawa *et al.*, 2023). Os substratos de hBN permitem que todas as propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais continuem sendo exploradas, diferentemente dos substratos convencionais com camadas isolantes. A estrutura de bandas do hBN depende do número de camadas (Kim *et al.*, 2017).

Figura 15 – Representação da estrutura cristalina do nitreto de boro hexagonal (hBN). Em azul temos átomos de Boro (*B*) e em laranja os átomos de Nitrogênio (*N*). Cada folha de átomo é conectada às camadas adjacentes por ligações de vdW, enquanto os átomos são ligados covalentemente entre si.



Fonte: Adaptado de Dadvand e Savadogo, 2022.

A monocamada exibe um *gap* direto, no entanto, quando o número de camadas é superior ou igual a dois, o hBN passa a exibir um *gap* indireto. Isso significa que este material pode ser aplicado em fotodetectores e LEDs, trabalhando na região de comprimento de onda ultravioleta profundo e infravermelho (Wickramaratne *et al.*, 2018). Espera-se que este material ajude no desenvolvimento de novos dispositivos para condições extremas, como alta temperatura. Neste trabalho, utilizamos o hBN como um dos substratos para nossas heteroestruturas de vdW.

### 2.4.3 TMDs

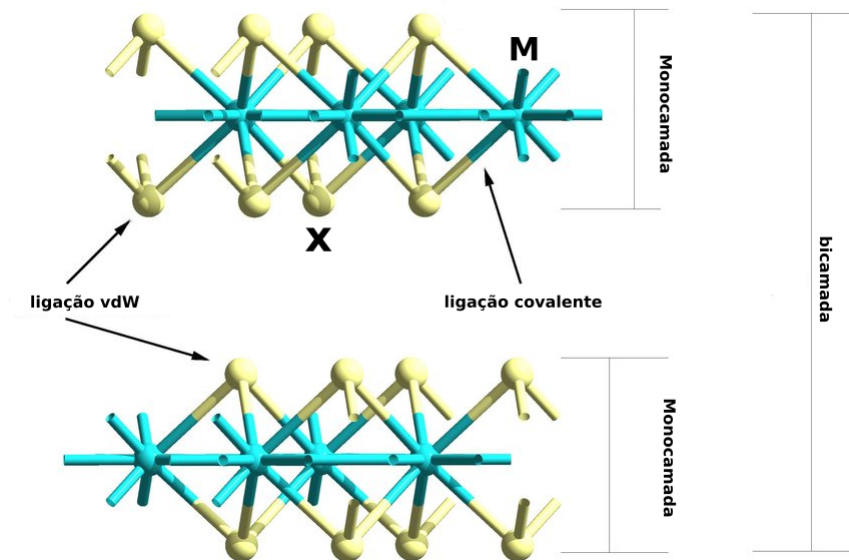
Há décadas os TMDs, na sua forma *bulk* (com várias camadas), já eram investigados. O que trouxe esse material para o centro das atenções novamente foi a descoberta do grafeno, em 2004, e a possibilidade de ter-se materiais de vdW em monocamada. Materiais do tipo vdW são feitos através do "empilhamento" de camadas de planos nos quais, os átomos exibem ligações químicas fortes com o plano mas a força que une as camadas é apenas a força fraca de vdW. Isso nos permite isolar camadas de átomos individualmente e trabalhar verdadeiramente com uma monocamada de um material. Outra característica que aumentou a relevância dos TMDs foi o *band gap* direto encontrado na monocamada desses semicondutores. A possibilidade de se fabricar TMDs em baixa dimensionalidade foi só uma das várias características únicas descobertas nesses materiais: além de possuir *gap* de energia (diferente do grafeno), sua monocamada possui *gap* direto, característica importante para seu uso na optoeletrônica. Ademais, TMDs tem aplicações na valetrônica e na spintrônica (Mueller e Malic, 2018).

Os TMDs são uma classe de semicondutores de estrutura hexagonal, formados a partir do grupo IV da tabela periódica, com uma fórmula química  $MX_2$ , onde  $M$  é um metal de transição ( $Mo, W, Ta, Nb, Zr...$ ) e  $X$  é um átomo de calcogênio ( $S, Se, Te$ ). Esses sólidos cristalinos consistem em uma camada de átomos de metal de transição "sanduichada" entre duas camadas de átomos de calcogênios, formando assim uma estrutura  $X - M - X$ . Em cada camada, os átomos estão ligados por ligações covalentes fortes enquanto as camadas adjacentes estão conectadas por uma fraca força de vdW. Esta longa diversidade nas composições químicas e estruturais destes semicondutores, resultam em uma gama de propriedades optoeletrônicas intrínsecas quando analisamos suas estruturas de bandas.

TMDs quando combinados com outros materiais bidimensionais formam uma heteroestrutura semicondutora de vdW. Tais estruturas estão continuamente sendo otimizadas para aumentar ainda mais sua aplicabilidade na tecnologia de células solares, sensores ópticos, fotodetectores, célula de combustível e outros. Alguns desses dispositivos já existem e são utilizados rotineiramente, entretanto, com o avanço dos estudos com monocamadas de TMD poderemos fabrica-los com tamanho ainda mais reduzido e com custo-benefício alto.

A evolução da estrutura de bandas dos TMDs é calculada a partir da ideia de reduzir sua espessura de *bulk* até chegar em uma monocamada como mostra a figura 17. Na sua forma *bulk*, esses materiais não tinham tanta relevância, já que seu *gap* era indireto como outros semicondutores. Entretanto, com o decréscimo da espessura desse material, notou-se que no

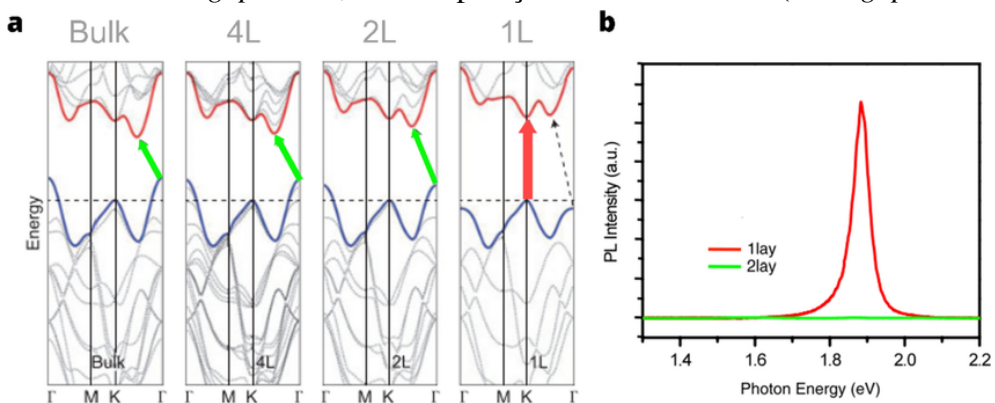
Figura 16 – Estrutura atômica dos TMDs em camadas de  $MX_2$  ( $M$  = metal de transição e  $X_2$  = calcogeneto). Cada "folha" é constituída por três camadas de átomos,  $X - M - X$ , onde  $M$  e  $X$  são ligados covalentemente e as folhas são conectadas por ligações fracas de vdW.



Fonte: Adaptado de Kuc *et al.*, 2011.

limite da monocamada, o *gap* era direto (Mak *et al.*, 2010), atribuindo a esse material uma maior absorção de energia e forte emissão de fotoluminescência no espectro visível. Além disso, devido a redução da blindagem eletrostática, a monocamada de TMD também exibe efeitos excitônicos aprimorados.

Figura 17 – Transição de bandgap indireto para direto do  $MoS_2$  2D. (a) Estrutura de banda para  $MoS_2$  em *bulk*, 4L, 2L e 1L. A linha tracejada horizontal indica o máximo da banda no ponto K. As bordas das bandas de condução e de valência estão destacadas em vermelho e azul, respectivamente. (b) Espectros PL para 1L e 2L  $MoS_2$ . A emissão brilhante do  $MoS_2$  1L está relacionada ao seu *band gap* direto, em comparação com a bicamada (*band gap* indireto).



Fonte: Adaptado de Heyl e List-Kratochvil, 2022.

### 3 EXCITONS

Na seção 2.3 vimos que a absorção do fóton pela transição em um semicondutor, ou isolante, manda um elétron para a banda de condução e um buraco aparece na banda de valência. A carga criada fica no mesmo ponto do espaço que o elétron que a deu origem estava antes de ser excitado e passar para a banda de condução. Além disso, eles podem atrair um ao outro através da interação de Coulomb mútua. Essa atração aumenta a possibilidade da criação do par elétron-buraco e, conseqüentemente, da transição óptica ocorrer. Os excitons podem ser observados em vários materiais cristalinos e se apresentam em dois tipos: os *excitons livres* ou *excitons fortemente ligados*.

#### 3.1 Excitons de Wannier-Mott e de Frenkel

Os excitons livres também recebem o nome de *excitons de Wannier-Mott* e são observados essencialmente em semicondutores, enquanto os excitons fortemente ligados ou *excitons de Frenkel* são encontrados em isolantes e cristais moleculares. A diferença entre os dois tipos de quasipartículas reside principalmente na proximidade entre o elétron e o buraco. Os excitons de Wannier-Mott tem raio muito grande que engloba vários átomos e eles tem estados deslocalizados que os permitem se mover livremente através do cristal (por isso são chamados de excitons livres), em outras palavras, o par elétron-buraco é fracamente ligado. Em contrapartida, os excitons de Frenkel têm raio muito pequeno praticamente do tamanho de uma célula unitária e isso faz com que seus estados localizados estejam fortemente ligados à átomos ou moléculas específicas. Ademais, excitons de Frenkel tem pouquíssima mobilidade quando comparados com excitons livres. Em nosso trabalho, o modelo usado foi o de excitons de Wannier-Mott.

O exciton livre tem uma separação média entre elétrons e buracos muito maior que o espaço atômico. Por consequência, em um sistema 3D, uma boa aproximação é considerar as partículas carregadas se movendo em um material dielétrico uniforme (Fox, 2010). Dessa forma, as energias de ligação dos excitons podem ser obtidas pela solução da equação de Schrodinger com o potencial de Coulomb com uma única constante dielétrica. Por consequência, as autoenergias dos excitons tem uma estrutura similar a das séries de Rydberg do átomo de Hidrogênio.

Aplicando o modelo de Bohr ao exciton, devemos levar em consideração que o elétron e o buraco estão movendo-se através de um meio com constante dielétrica alta, como



os semicondutores. Os estados ligados são então caracterizados pelo número  $n$ , e a energia do  $n$ -ésimo nível é dada por,

$$E(n) = -\frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{R_H}{n^2} = -\frac{\mu}{m_0 \epsilon_r^2} R_H = -\frac{R_x}{n^2}, \quad (3.1)$$

onde  $R_H$  é a energia de Rydberg do átomo de hidrogênio ( $13.6eV$ ). A quantidade  $R_x = (\mu/m_0 \epsilon_r^2) R_H$  é a energia de Rydberg do exciton,  $\epsilon_r$  é a constante dielétrica do meio pelo qual os elétrons e buracos movem-se e  $\mu$  é a massa reduzida. O raio da órbita do par elétron-buraco é dado por,

$$r_n = \frac{m_0}{\mu} \epsilon_r n^2 \frac{m_0 \epsilon_r}{\mu} a_H = n^2 a_x, \quad (3.2)$$

onde  $a_H$  é o raio de Bohr do átomo de hidrogênio e  $a_x = (m_0 \epsilon_r \mu) a_H$  é o raio de Bohr do exciton. Note que essas duas equações nos dizem que o estado fundamental ( $n = 1$ ) tem a maior energia de ligação e o menor raio, enquanto os estados excitados são mais fracamente ligados e têm maior raio. Excitons de Wannier-Mott são melhor observados em semicondutores com *band gap* no intervalo de  $\approx 1 - 3eV$ . Em isolantes com *band gap* maior que  $5eV$ , o raio de Bohr do exciton torna-se tão pequeno quanto o tamanho de uma célula unitária e o modelo de Wannier-Mott não é mais válido.

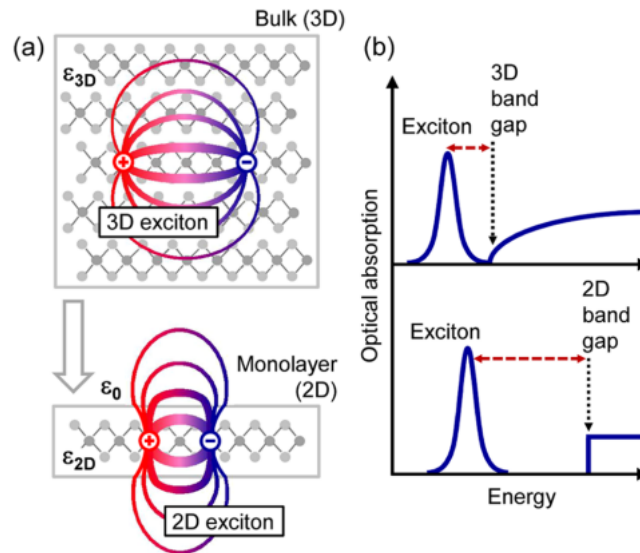
### 3.2 Excitons em TMDs

Em TMDs na forma *bulks* (sistema 3D), a interação entre elétron e buraco é fraca e a energia de ligação do exciton é pequena. Mas, quando o TMD é esfoliado até sua monocamada (sistema 2D), uma parte das linhas do campo elétrico que comunica as partículas é exposta ao vácuo do ambiente e a blindagem dessas linhas é enfraquecida, aumentando a interação do par e-h e conseqüentemente, há um aumento significativo da energia do exciton (Li *et al.*, 2022; Chernikov *et al.*, 2014).

A redução da dimensionalidade do sistema tem dois grandes efeitos: ela diminui a energia cinética e potencial da interação entre os portadores de carga. Em um sistema 2D, se a interação for descrita pelo potencial de Coulomb e o meio dielétrico é homogêneo, mas o elétron e o buraco são restritos a se moverem em um plano, a redução da dimensionalidade afeta apenas a energia cinética do sistema e pode-se observar que o espectro de energia sofre uma mudança. Entretanto, o efeito na energia potencial da interação do par e-h é a modificação no conhecido potencial de Coulomb.

Em um material 2D, a blindagem da interação de Coulomb não é uniforme. A constante dielétrica efetiva varia com a distância entre o elétron e o buraco, levando a um comprimento de blindagem que muda com base na separação. Em distâncias curtas, a interação sofre uma blindagem maior, enquanto que para grandes separações, a blindagem se torna mais fraca. Isso resulta em um potencial de interação modificado que transita de uma dependência de  $1/r$  em grandes distâncias para uma dependência logarítmica mais fraca em distâncias curtas.

Figura 18 – a) Excitons formados pela ligação de elétrons e buracos em materiais TMD *bulk* e monocamada. (b) O efeito da dimensão nas propriedades do elétron e do éxciton, espera-se que a mudança de um sistema 3D ( $\epsilon_{3D}$ ) para um sistema 2D ( $\epsilon_{2D}$ ) resulte em um aumento no *gap* e na energia de ligação do exciton (indicado pela linha pontilhada vermelha).



Fonte: Chernikov *et al.*, 2014.

Em materiais tipo *bulk*, o exciton pode ser descrito pelo modelo de Bohr do átomo de Hidrogênio com a analogia de ter duas partículas opostamente carregadas ligadas uma a outra. Porém, nos excitons, tanto buracos quanto elétrons tem massas efetivas diferentes e o campo elétrico entre eles está sujeito a uma blindagem eletrostática dielétrica da rede cristalina como mostra a figura 18. Quando levamos tudo isso em consideração, podemos aproximar a energia de ligação em um *bulk* por:

$$E_{\text{bulk}} = \frac{\mu}{2\hbar} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right), \quad (3.3)$$

onde  $\mu = \frac{\mu_e\mu_h}{\mu_e+\mu_h}$  é a massa reduzida do exciton com as massas efetivas do elétron ( $\mu_e$ ) e buraco ( $\mu_h$ ).  $\epsilon_0$  é a constante de permissividade do vácuo e  $\epsilon_r$  é a constante de permissividade específica do material que leva em consideração a blindagem dielétrica do cristal (Bimberg *et al.*, 1999).

As massas efetivas do elétron e buraco em monocamadas de TMD são tipicamente da ordem de  $0.5m_0$  levando à uma massa efetiva reduzida de  $0.25m_0$ . A tabela abaixo mostra  $\mu$  para alguns TMDs. As massas indicadas na tabela 1 implicam que os excitons herdaram a relação de dispersão parabólica da BC e BV no ponto  $K$  com uma curvatura correspondendo a sua massa reduzida.

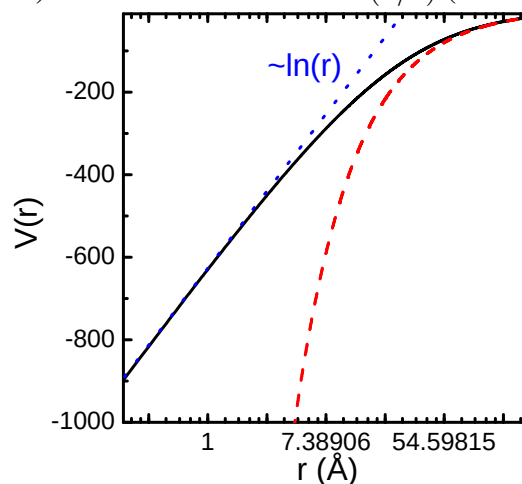
Tabela 1 – Massa efetiva e reduzida para algumas monocamadas de TMDs.

TMD	$\mu_e$	$\mu_h$	$\mu$
$MoS_2$	0.545	0.505	$0.262m_0$
$MoSe_2$	0.51	0.59	$0.274m_0$
$WS_2$	0.339	0.348	$0.172m_0$
$WSe_2$	0.344	0.345	$0.1723m_0$

Fonte: Elaborado pela autora.

Diversos estudos teóricos e experimentais demonstraram que algumas propriedades dos excitons em semicondutores *bulk* são diferentes dos materiais em monocamadas. Observando a figura 18, é perceptível que o exciton formado na monocamada está fortemente confinado no plano e conseqüentemente, esta quasipartícula experiencia uma blindagem reduzida devido ao ambiente dielétrico que a envolve. Esse efeito colabora para algumas implicações importantíssimas para propriedades eletrônicas e excitônicas.

Figura 19 – Comparação entre o potencial com dependência em  $\ln(r)$  (curva azul), Potencial de Rytova-Keldysh (curva preta) e Potencial de Coulomb ( $1/r$ ) (curva vermelha).



Fonte: Chaves *et al.*, 2023.

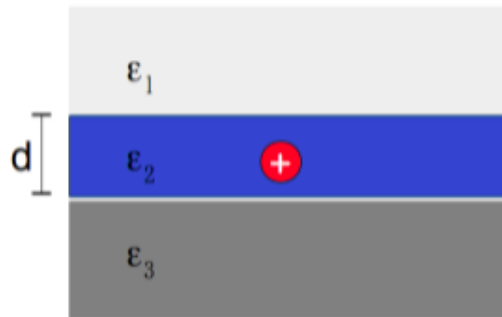
A dependência  $1/r$  só é válida para distância  $r$  muito grandes, onde a maioria das linhas de campo elétrico passam por fora da monocamada. No entanto, para pequenos valores de  $r$ , uma enorme quantidade de linhas de campo ficam com a monocamada e assim, o sistema 2D

não é mais ideal. A dependência do potencial na distância entre as partículas passa a ser descrita por um comportamento logarítmico  $\ln(r)$  (Cudazzo *et al.*, 2016), como mostra a figura 20. Esse potencial modificado é conhecido como o *Potencial de Rytova-Keldysh* (Rytova, 1967; Keldysh, 1979). Uma derivação deste potencial está disponível no apêndice A. A expressão para  $V^{R-K}(r)$  é dada por:

$$V^{R-K}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(\epsilon_1 + \epsilon_3)\rho_0} \left[ H_0\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) - Y_0\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) \right], \quad (3.4)$$

onde  $\rho_0 = \frac{\epsilon_2 d}{(\epsilon_1 + \epsilon_3)}$  é o comprimento da blindagem dielétrica devido a polarização do semicondutor 2D e representa o quão rápido o potencial vai para zero ao longo da distância para a carga.  $H_0$  e  $Y_0$  são as funções especiais de Struve e Neumann, respectivamente.

Figura 20 – Ilustração de uma sistema com três materiais diferentes: camada superior  $\epsilon_1$ , camada central  $\epsilon_2$  e substrato  $\epsilon_3$ . A carga é simbolizada por uma bolinha vermelha e está localizada na camada central (material 2D). A espessura do material 2D é  $d$ .



Fonte: Barbosa, 2021.

A blindagem dielétrica reduzida tem como consequência uma ligação muito forte dos excitons e energias de ligação na ordem de algumas centenas de *meV* (Chaves *et al.*, 2020; Cudazzo *et al.*, 2016), que quando comparada com o material *bulk*, é uma energia de ligação extremamente alta. Torna-se evidente, portanto, que o ambiente dielétrico, como resultado das monocamadas, afeta a energia de ligação do exciton, podendo reduzir ou aumentá-la.

As energias de ligação entre o elétron e o buraco são obtidas a partir da resolução da equação de Schrodinger de acordo com o confinamento do problema, ou seja, a energia de ligação está ligada com a maneira que o exciton está confinado. Em nossos estudos, iremos analisar excitons que surgem em heteroestruturas de van der Waals (vdW ou vdWHBs do inglês *van der Waals heterobilayers*), mais especificamente aquelas formados por TMDs, visto que, devido a sua blindagem dielétrica reduzida e seu forte potencial de confinamento, a atração de Coulomb gera diferentes excitons, como o intercamada, no qual buraco e elétron estão em

camadas distintas e também, o intracamada, onde ambos portadores de carga estão na mesma camada. Nossos estudos irão se concentrar em excitons intracamada.

### 3.3 Interação luz-matéria

A interação luz-matéria pode ocorrer de diversas formas. As propriedades ópticas observadas em materiais de estado sólido podem ser classificadas em fenômenos gerais como reflexão, propagação e transmissão. Ao se propagar através de um meio, a luz incidente pode experimentar outros fenômenos ópticos que podem mudar a direção, frequência e intensidade do feixe de entrada. Exemplos são refração, espalhamento, absorção e luminescência. Todos esses processos são importantes para a caracterização e descrição das propriedades ópticas do material.

Materiais bidimensionais (2D) como o grafeno, Fósforo negro (BP), TMD e hBN têm chamado muita atenção devido suas propriedades físicas únicas. Nos materiais 2D ultrafinos, cada camada interage com as camadas adjacentes por meio de interações fracas de vdW, isso produz propriedades eletrônicas incríveis. Por exemplo, como mencionamos anteriormente, embora os TMDs na sua forma *bulk* tenha um *gap* indireto, sua monocamada pode apresentar um *gap* direto, o que resulta em uma forte fotoluminescência (PL, do inglês *photoluminescence*) (Chaves *et al.*, 2020).

O *gap* direto nas monocamadas de TMDs dá origem a muitas características em seus espectros ópticos (Mak *et al.*, 2010). O *band gap* intrínseco desses materiais está localizado na parte vermelha ou infravermelha do espectro eletromagnético, por consequência é possível observar uma forte absorção de luz na região visível como mostra a figura 21. As características únicas ópticas e as propriedades optoeletrônicas dos materiais 2D torna-os promissores em várias aplicações ópticas e fotônicas (Zhang Bao *et al.*, 2018; Ren *et al.*, 2019; Ma *et al.*, 2021).



## 4 ESTRUTURA TEÓRICA

O Hamiltoniano para o exciton em heteroestruturas de vdW é feito usando o modelo de Wannier-Mott, no qual os elétrons podem ser tratados efetivamente como quasi-partículas livres, como explicado na seção 3.1. O desenvolvimento do Hamiltoniano foi realizado em duas partes. Na primeira, calculamos o potencial de interação do exciton, resolvendo a equação de Poisson para uma carga em uma heteroestrutura com  $N$  interfaces usando o método Matriz de Transferencia eletrostática (ETM). Em seguida, discretizamos a Equação de Schrodinger Independente do tempo com a aproximação da massa efetiva usando o Método das Diferenças Finitas (MDF). De posse das equações discretizadas, construímos e diagonalizamos a matriz para encontrar os autoestados (funções de onda) e autovalores (níveis de energia).

### 4.1 Hamiltoniano do sistema

Na mecânica quântica, a energia cinética é dada pelo operador  $\mathbf{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ . Para um sistema de duas partículas, elétron e buraco, é necessário considerar suas massas efetivas. A massa efetiva do elétron da camada  $i$  é denotada por  $\mu_i^e$  enquanto a do buraco na camada  $j$ ,  $\mu_j^h$ . A massa reduzida do par e-h é definida como,

$$\mu_{ij} = \left(\frac{1}{\mu_i^e} + \frac{1}{\mu_j^h}\right)^{-1}. \quad (4.1)$$

A equação da massa reduzida nos permite tratar um problema de dois corpos de maneira equivalente a de um único corpo, como abordado em 1.2.4. A expressão para o operador  $T$  em termos da massa reduzida engloba a energia cinética do movimento relativo ao elétron e ao buraco podendo ser expressa como,

$$\mathbf{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{ij}}\nabla^2. \quad (4.2)$$

Introduzindo a coordenada relativa,  $\rho = \rho_e - \rho_h$ , sendo  $\rho_e$  e  $\rho_h$  os vetores posição do elétron e buraco, respectivamente. Dessa forma, o Laplaciano em termos das coordenadas relativas é definido como,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial \rho_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial \rho_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial \rho_z^2}. \quad (4.3)$$

O termo de energia potencial  $V$  que está associado a interação entre o elétron e o buraco é o Potencial de Rytova-Keldysh  $V_{i,c}^{eh}(\rho)$ , mencionado na seção 3.2. Mais adiante, iremos

calcular esse potencial de maneira mais detalhada. Combinando a energia cinética e potencial, o Hamiltoniano  $\mathcal{H}$  para o exciton é escrito como,

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{ij}}\nabla^2 + V_{t,c}^{eh}(\rho). \quad (4.4)$$

Portanto, equação de Schrodinger associada ao Hamiltoniano (4.4) será

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_{ij}}\nabla^2 + V_{t,c}^{eh}(\rho)\right)\psi(\rho) = E\psi(\rho). \quad (4.5)$$

A equação (4.5) nos ajudará a descrever como a função de onda  $\psi$  evolui sob influência da energia cinética e da energia potencial. Resolver essa equação nos permite determinar os autoestados do exciton e as energias de ligação correspondentes.

## 4.2 Equação de Poisson e método ETM

Através do método ETM, o potencial de interação e-h pode ser encontrado analiticamente resolvendo a equação de Poisson para uma placa dielétrica rodeada por dois materiais (substrato e camada superior) com constantes dielétricas distintas. Usando o potencial efetivo clássico para calcular as autoenergias do exciton é possível obter resultados teóricos correspondentes aos experimentais (Chernikov *et al.*, 2014). Neste modelo de aproximação, a equação de Poisson é solucionada para o potencial que uma partícula carregada sente devido a uma carga teste. As cargas podem estar em camadas iguais ou diferentes da heteroestrutura.

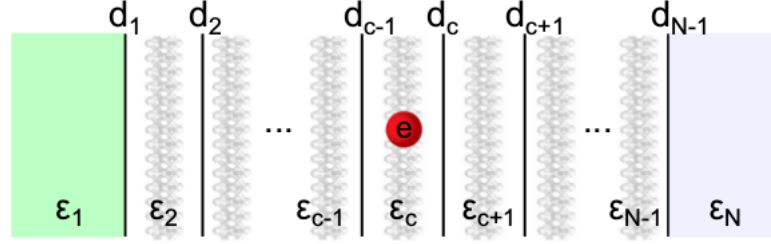
Vamos assumir  $N$  camadas empilhadas na direção  $z$ , cada qual separada por um material dielétrico  $\epsilon_n$ ,  $n = (1, 2, \dots, N)$ , separadas por  $N$  interfaces nos pontos  $z = d_n$ ,  $n = (1, 2, \dots, N - 1)$  como mostra a figura 22. Uma carga de teste  $e$  é posicionada na  $c$ -ésima camada, i.e, na camada central das interfaces  $\epsilon_c$ , este também será o ponto de origem do nosso sistema. Buscamos calcular o potencial efetivo de interação que uma partícula carregada localizada em qualquer camada  $t$  tem ao interagir com  $e$ . Se  $t = c$ , temos um exciton direto (ou intracamada) e se,  $t \neq c$ , existe um exciton indireto (ou intercamada).

Na eletrostática, o potencial que uma partícula carregada experiencia devido a interação com outra carga pode ser obtido através da equação de Poisson,  $\epsilon_n \nabla^2 \Phi_{n,c} = \rho$ . Para nossos estudos, nosso foco estará voltado para o eixo  $z$ , visto que é nesta direção que as camadas estão sendo empilhadas. Então, podemos reescrever a equação de Poisson para a camada  $n$  com um termo paralelo aos planos e outro perpendicular.

$$\epsilon_n^{\parallel} \nabla_{\parallel}^2 \Phi_{n,c} + \epsilon_n^{\perp} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = q_n, \quad (4.6)$$



Figura 22 – Série de interfaces com diferentes constantes dielétricas descrevendo cada camada do material.



Fonte: Cavalcante *et al.*, 2018.

onde  $q_n = -e\delta_{n,c}\delta(\vec{r})$  indica a localização da carga teste. O sinal negativo é usado porque estamos considerando que a carga seja um elétron. A solução para esse potencial eletrostático em qualquer camada  $n$  é:

$$\Phi_{n,c}(\rho, z) = \frac{e}{4\pi\epsilon_c\epsilon_0} \int_0^\infty \left\{ J_0(k\rho) [A_n(k)e^{kz} + B_n(k)e^{-kz} + e^{-k|z|}\delta_{n,c}] \right\} dk. \quad (4.7)$$

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

$$V_{e-h}^{t,c}(\rho) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty \frac{J_0(k\rho)}{\epsilon_{t,c}(k)}. \quad (4.8)$$

Introduzimos uma nova função,  $\epsilon_{t,c}(k) = \epsilon_c [A_t(k)e^{kz_t} + B_t(k)e^{-kz_t} + \delta_{t,c}]$ , a qual se refere à blindagem dielétrica efetiva para o buraco na  $t$ -ésima camada a uma distância  $z_t$  do elétron.  $\epsilon_{t,c}(k)$  é dado pela expressão (4.9) quando  $t = c$ , isto é, quando temos o exciton direto (intracamada).

$$\epsilon_d(k) = \epsilon_c \frac{\eta(k)}{\eta_d(k)}, \quad (4.9)$$

sendo,

$$\eta(k) = \sum_{j=0}^1 \sum_{i=0}^1 \exp[2(d_i + d_{j+1})k] \prod_{n=0}^2 [\epsilon_n + \epsilon_{n+1} - 2(\delta_{n,0}\delta_{i,0} + \delta_{n,1}\delta_{i+1,1} + \delta_{n,2}\delta_{j,0})\epsilon_{n+1}] \quad (4.10)$$

e,

$$\eta_d(k) = \sum_{j=0}^1 \sum_{i=1}^2 \exp[2(d_i + jd_j)k] \prod_{n=1}^2 [\epsilon_n + \epsilon_{n+1} - 2(\delta_{n,1}\delta_{i+j,2} + \delta_{n,2}\delta_{i,1})\epsilon_{n+1}]. \quad (4.11)$$

Agora, devemos encontrar as expressões para os coeficientes  $A_t(k)$  e  $B_t(k)$ . Levando em consideração as equações de Maxwell, o potencial deve ser contínuo assim como sua derivada. Além disso, para o potencial não divergir em  $z \rightarrow \pm$  devemos considerar  $B_0 = A_N = 0$ . Isso nos dá um total de  $2(N-1)$  equações. Para fins didáticos, vamos apresentar essas condições de contorno em forma matricial,

$$M_n \begin{pmatrix} A_{n+1} \\ B_{n+1} \end{pmatrix} = \overline{M}_n \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} e^{kd_{c-1}} \\ \epsilon_c e^{kd_{c-1}} \end{pmatrix} \delta_{n,c-1} + \begin{pmatrix} -e^{kd_c} \\ -\epsilon_c e^{kd_c} \end{pmatrix} \delta_{n,c} \quad (4.12)$$

onde,

$$\overline{M}_n = \begin{pmatrix} e^{kd_n} & e^{-kd_n} \\ \varepsilon_n e^{kd_n} & -\varepsilon_n e^{-kd_n} \end{pmatrix}, \quad M_n = \begin{pmatrix} e^{kd_n} & e^{-kd_n} \\ \varepsilon_{n+1} e^{kd_n} & -\varepsilon_{n+1} e^{-kd_n} \end{pmatrix}. \quad (4.13)$$

Combinando todas as condições de contorno (Barbosa, 2021) ficamos com:

$$\begin{pmatrix} 0 \\ B_{N-1} \end{pmatrix} = \mathcal{M} \begin{pmatrix} A_0 \\ 0 \end{pmatrix} - \mathcal{M}' \begin{pmatrix} e^{kd_{c-1}} \\ \varepsilon_c e^{kd_{c-1}} \end{pmatrix} + \mathcal{M}'' \begin{pmatrix} e^{kd_c} \\ -\varepsilon_c e^{kd_c} \end{pmatrix}, \quad (4.14)$$

onde

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &= \mathcal{M}^{N-2} = M_{N-2}^{-1} \overline{M}_{N-2} \dots M_0^{-1} \overline{M}_0, \\ \mathcal{M}' &= M_{N-2}^{-1} \overline{M}_{N-2} \dots M_c^{-1} \overline{M}_c M_{c-1}^{-1}, \\ \mathcal{M}'' &= M_{N-2}^{-1} \overline{M}_{N-2} \dots M_{c+1}^{-1} \overline{M}_{c+1} M_c^{-1}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

O conjunto de equações (4.15) nos permite resolver para  $A_0$ ,

$$A_0 = \frac{(\mathcal{M}'_{11} + \varepsilon_c \mathcal{M}'_{12}) e^{kd_{c-1}} - (\mathcal{M}''_{11} - \varepsilon_c \mathcal{M}'_{12}) e^{kd_c}}{\mathcal{M}_{11}}. \quad (4.16)$$

Sabendo  $A_0$ , basta usar a equação (4.12) para encontrar  $(A_n \ B_n)$  em uma  $n$ -ésima camada qualquer (Cavalcante *et al.*, 2018).

### 4.3 Solução da Equação de Schrodinger por diferenças finitas

O MDF se trata de uma técnica numérica para resolver equações diferenciais, como a Equação de Schrodinger. O domínio contínuo é dividido em um gride de pontos discretos. Para um caso unidimensional, por exemplo, os pontos podem ser  $x_0, x_1, x_2, \dots, x_n$  com espaçamento uniforme  $h$ . Então, as derivadas são aproximadas usando diferenças finitas e a versão discretizada da equação diferencial passa a ser formulada como um sistema de equações algébricas, usualmente resultando em uma representação matricial do problema. Podemos reescrever (4.5) como uma matriz,

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi, \quad (4.17)$$

onde  $\mathbf{H}$  é a matriz Hamiltoniana construída a partir da aproximação de diferenças finitas da energia cinética e potencial,  $\Psi$  é o vetor função de onda e  $E$  nos dá os autovalores de energia, que é um escalar. A equação matricial (4.17) trata-se basicamente de um problema de autovalores de álgebra linear. Aqui, os autovalores e autovetores correspondem aos níveis de energia do sistema e funções de onda, respectivamente.

Seja a equação de Schrodinger independente do tempo em uma dimensão,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (4.18)$$

Para discretizar o domínio, precisamos primeiro definir uma região espacial  $x \in [x_{min}, x_{max}]$  para resolver a equação. Então, teremos um gride de  $N + 1$  pontos tal que  $x_0 = x_{min}$  e  $x_n = x_{min} + nh$ , com  $n = 1, 2, \dots, N$  e passo  $h$ . Em seguida, o domínio é dividido em  $N$  pontos igualmente espaçados,

$$N = \frac{x_{max} - x_{min}}{h}. \quad (4.19)$$

A discretização do domínio nos leva à seguinte condição de contorno,

$$\psi_0 = 0 \quad (4.20)$$

$$\psi_N = 0,$$

indicando que precisamos calcular apenas  $\psi_n$  para os  $N - 1$  pontos restantes no gride, isto é,  $n = 1, 2, 3, \dots, N - 1$ . A derivada de segunda ordem que aparece em (4.18) pode ser aproximada usando diferenças finitas,

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} \approx \frac{\psi_{n+1} - 2\psi_n + \psi_{n-1}}{h^2}. \quad (4.21)$$

Substituindo (4.21) na equação de Schrodinger (4.18),

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\psi_{n+1} - 2\psi_n + \psi_{n-1}}{h^2} \right) + V_n\psi_n = E_n\psi, \quad (4.22)$$

ou ainda,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu h^2} \psi_{n+1} + \left( \frac{\hbar^2}{2\mu h^2} + V_n - E \right) \psi_n - \frac{\hbar^2}{2\mu h^2} \psi_{n-1} = 0. \quad (4.23)$$

A equação (4.23) pode ser reescrita na forma matricial,

$$\mathbf{A}\psi = \mathbf{b}, \quad (4.24)$$

sendo,  $\mathbf{A}$  a matriz tridiagonal que representa os coeficientes de  $\psi_{n-1}$ ,  $\psi_n$  e  $\psi_{n+1}$ , ou seja, é a própria matriz  $\mathbf{H}$  (4.17). O vetor função de onda  $\psi$  nos devolve os valores em cada ponto do gride e  $\mathbf{b}$  é um vetor de zeros. Considerando (4.23), a equação matricial (4.24) terá a forma,

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_{12} & 0 & \dots & 0 \\ \gamma_1 & \alpha_2 & \beta_2 & \dots & 0 \\ 0 & \gamma_2 & \alpha_3 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_{N-1} & \alpha_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \vdots \\ \psi_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (4.25)$$

onde,

$$\alpha_n = \frac{\hbar^2}{2\mu h^2} + V_n - E$$

$$\beta_n = \gamma_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu h^2}.$$

É possível generalizar a matriz  $\mathbf{A}$  em (4.24) para um sistema com  $N$  camadas,

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 & 0 & \dots & 0 \\ c_1 & a_2 & b_2 & \dots & 0 \\ 0 & c_2 & a_3 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & c_{N-1} & a_N \end{pmatrix}, \quad (4.26)$$

sendo,  $a_i$  os coeficientes da diagonal principal e estão relacionados com as constantes dielétricas e com a geometria da camada. Os coeficientes  $b_i$  da diagonal superior tem relação com a interação entre a camada  $i$  e  $i + 1$ . Por último,  $c_i$  representa os coeficientes da diagonal inferior estando relacionado com a interação entre a camada  $i$  e  $i - 1$ . Portanto, os valores específicos de  $a_i$ ,  $b_i$  e  $c_i$  dependem dos parâmetros físicos do sistema como espessura da camada e constante dielétrica.

## 5 RESULTADOS

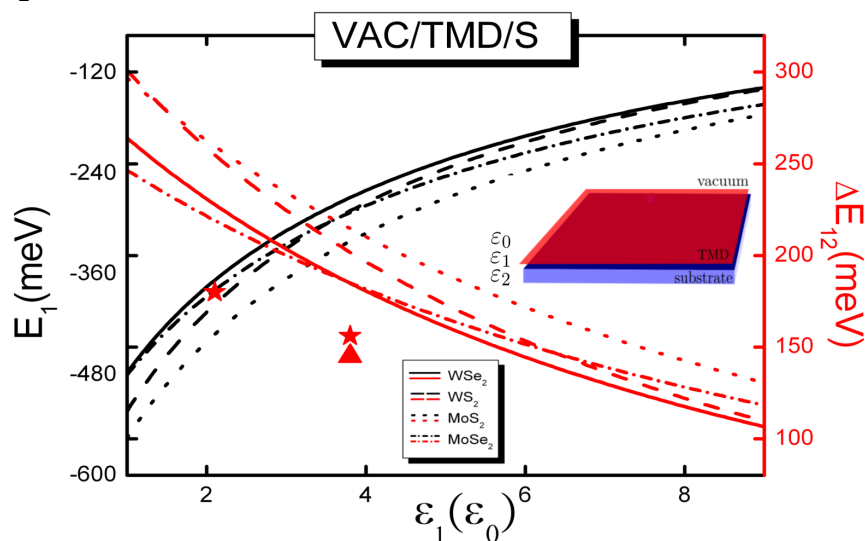
Em materiais de baixa dimensão, uma abordagem comum é a modulação da interação entre os portadores de carga dentro da monocamada através de uma variação da permissividade relativa (constante dielétrica) do substrato e camadas superiores. Portanto, é crucial considerar as propriedades dielétricas do ambiente que o material bidimensional está inserido para que o designer dos dispositivos sejam mais efetivos.

Os estudos realizados confirmam que uma mudança no ambiente dielétrico induz uma modificação na energia de ligação dos excitons. Os resultados estão divididos em quatro seções, cada uma contendo uma configuração de heteroestrutura específica. Em todos os casos, o exciton está localizado na monocamada de TMD. Os resultados indicam que existe uma flexibilidade significativa de sistemas e configurações possíveis com esses materiais.

### 5.1 Configuração Vácuo/TMD/Substrato

A configuração inicial é bem simples e trata-se de uma monocamada de TMD empilhada sobre um substrato, como mostra a figura 23. Os resultados foram comparados com experimentos da literatura (Borghardt *et al.*, 2017; Gupta *et al.*, 2017) dos seguintes sistemas:  $VAC/MoSe_2/SiO_2$  (triângulo vermelho cheio),  $VAC/WSe_2/SiO_2$  (estrelas vermelhas cheias).

Figura 23 – A heteroestrutura semicondutora trata-se de um monocamada de TMD empilhada sobre um substrato. As curvas vermelhas e pretas indicam os resultados teóricos obtidos neste trabalho, enquanto os símbolos em vermelho são os resultados experimentais (Borghardt *et al.*, 2017; Gupta *et al.*, 2017). O triângulo cheio refere-se ao  $MoSe_2$  enquanto as estrelas vermelhas cheias ao  $WSe_2$ .



Na figura 23, é possível notar que a separação de energia  $\Delta E_{12}$  inicial é da faixa de 300 meV. Porém, sofre uma redução de aproximadamente 150 meV com o aumento da constante dielétrica  $\varepsilon(\varepsilon_0)$  do substrato. A variação de  $\varepsilon(\varepsilon_0)$  necessária para o efeito ser observado não é colossal, o que indica que é possível conseguir a modulação da energia de ligação e a renormalização do *band gap* de maneira mais controlada através do ambiente dielétrico que o material 2D está inserido.

O resultado da presença de  $SiO_2$  é um efeito de blindagem que afeta a interação de Coulomb entre os elétrons e buracos na monocamada de  $WSe_2$ , resultando em uma mudança mensurável na energia de ligação e no *band gap*. Estudos indicam que essa mudança pode ser quantificada em um intervalo acima de 37 meV para *band gaps* ópticos (Borghardt *et al.*, 2017). As tabelas 2 e 3 mostram a comparação entre os valores de energias encontrados com aqueles já existentes. Quando comparado com nosso modelo teórico,  $\Delta E_{12}$  se difere daquela encontrada na literatura em cerca de 40 meV para o sistema  $VAC/MoSe_2/SiO_2$ . Enquanto que para  $VAC/WSe_2/SiO_2$  a diferença foi de 28 meV e 97 meV para o menor valor de  $\varepsilon(\varepsilon_0)$ .

Tabela 2 – Valores de energia para o caso  $MoSe_2/SiO_2$ . O valor de  $\varepsilon$  é encontrado em (Borghardt *et al.*, 2017; Gupta *et al.*, 2017) assim como  $\Delta E_{12}^*$ . O  $\Delta E_{12}$  seguinte é o encontrado em nossos cálculos.

$\varepsilon$	$\Delta E_{12}^*$	$\Delta E_{12}$
$3.8\varepsilon_0$	145 meV	185 meV

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 3 – Valores de energia para o caso  $WSe_2/SiO_2$ . O valor de  $\varepsilon$  é encontrado em (Borghardt *et al.*, 2017; Gupta *et al.*, 2017) assim como  $\Delta E_{12}^*$ . O  $\Delta E_{12}$  seguinte é o encontrado em nossos cálculos.

$\varepsilon$	$\Delta E_{12}^*$	$\Delta E_{12}$
$2.1\varepsilon_0$	180 meV	227.77 meV
$3.8\varepsilon_0$	156 meV	184.77 meV

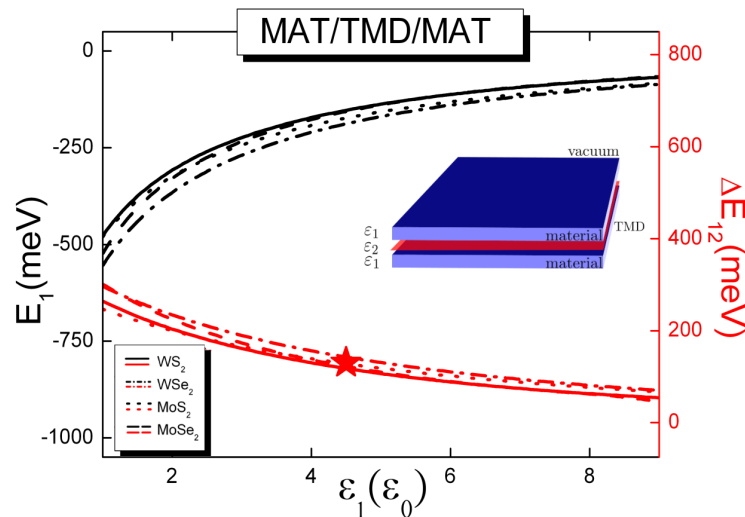
Fonte: Elaborado pela autora.

Esse comportamento pode ser comparado com outras heteroestruturas, como aquelas envolvendo grafeno ou hBN. Cada substrato fornece um ambiente dielétrico diferente, levando a diferentes variações nas energias de ligação do exciton e nos valores do *band gap*.

## 5.2 Configuração Material/TMD/Material

A figura 24 mostra o sistema estudado. Trata-se de uma monocamada de TMD encapsulada por dois materiais com constantes dielétricas iguais. Neste caso, usamos *hBN* entorno de uma monocamada de *WSe<sub>2</sub>*. Estudamos o comportamento da energia  $E_1(\text{meV})$  e  $\Delta E_{12}(\text{meV})$  à medida que a constante dielétrica do ambiente entorno da monocamada é alterada.

Figura 24 – A heteroestrutura semicondutora trata-se de uma monocamada de TMD encapsulada por dois materiais com constantes dielétricas iguais. Neste caso, alteramos as constantes dielétricas do material acima e abaixo do TMD simultaneamente. Ou seja, o material está encapsulado por um mesmo material em seu entorno, no nosso caso, o material se trata do h-BN. As curvas vermelhas e pretas mostram os resultados teóricos enquanto o símbolo, o experimental (Borghardt *et al.*, 2017). A estrela vermelha cheia refere-se ao *WSe<sub>2</sub>*.



No gráfico da figura 24, é possível verificar um comportamento similar aquele descrito na seção anterior. As curvas vermelhas e pretas mostram os resultados teóricos enquanto o símbolo, a estrela vermelha cheia, o experimental (Borghardt *et al.*, 2017). Ao aumentar a blindagem do material circundante, as energias de ligação previstas pelo potencial de Rytova-Keldysh, sofrem uma diminuição. Isso ocorre devido a redução efetiva da atração entre o elétron e o buraco. Conforme a constante dielétrica aumenta, o *band gap* pode sofrer um deslocamento, influenciando os níveis de energia dos excitons.

Além da blindagem dielétrica e do deslocamento do *band gap*, outra maneira de explicar a origem da redução nas energias de ligação está na associação da força repulsiva criada por uma carga imagem. Quando o exciton está perto de uma interface dielétrica, o campo elétrico criado por ele pode induzir uma redistribuição de cargas no material dielétrico. Essas cargas se comportam como uma "carga imagem", criando uma força repulsiva adicional que age de

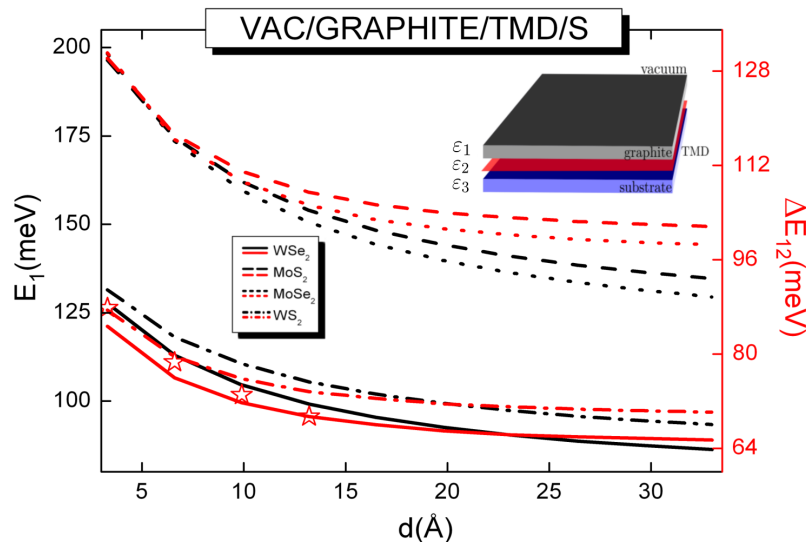
maneira oposta a força de atração entre o elétron e o buraco, causando seu enfraquecimento.

Quando a força atrativa é reduzida devido a repulsão da carga imagem, a energia de ligação do exciton também diminui. À medida que a constante dielétrica aumenta, o efeito da blindagem torna-se mais forte e a redução na energia de ligação mostra-se maior. A encapsulação com hBN também aprimora a estabilidade e qualidade das monocamadas de TMD. A inércia química e sua planicidade ajudam a manter a integridade do material 2D, influenciando positivamente nas suas propriedades excitônicas.

### 5.3 Configuração Vácuo/Grafite/TMD/Substrato

Na estrutura da figura 25, temos várias camadas de grafeno empilhadas sob um TMD seguido de um substrato, o  $SiO_2$ . O par elétron-buraco encontra-se na monocamada de TMD, localizada abaixo do grafite. Inicialmente, a espessura do grafeno acima do TMD era cerca de 3.3 Å. Então, foi adicionado várias camadas de grafeno até que o grafite tivesse cerca de 33Å de espessura, o equivalente a 10 camadas de grafeno.

Figura 25 – A heteroestrutura semicondutora trata-se de uma camada de grafite sobre um TMD seguido de um substrato qualquer. As curvas mostram os resultados teóricos enquanto os símbolos, os resultados experimentais (Raja *et al.*, 2017). As estrelas vermelhas vazadas referem-se ao  $WS_2$ . Para esse caso, foi usado  $SiO_2$  como substrato.



O comportamento da energia de separação  $\Delta E_{12}$  e da energia de ligação do exciton no estado fundamental  $E_1$  foi como o sugerido pela literatura e similar aos resultados já apresentados. Nota-se que  $\Delta E_{12}$  escala com  $E_1$ , decaindo com o aumento do número de camadas de grafeno. Inicialmente, a energia de separação é altíssima, por volta de 200 meV. Ao aumentar a



espessura do grafite, isto é, aumentar o número de camadas de grafeno, a energia de separação sofre uma redução muito significativa. Em decorrência disso, o grafeno mostra-se capaz de progressivamente reduzir e quase estabilizar a energia  $\Delta E_{12}$  em pouco mais de 85 meV com menos de 4 camadas, como mostra a tabela 4.

Tabela 4 – Valores de energia para o caso *Grafite/WSe<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>*. O valor  $\Delta E_{12}^*$  encontra-se em (Raja *et al.*, 2017). Utilizamos  $10.0\epsilon_0$  para o grafite. O  $\Delta E_{12}$  seguinte é o encontrado em nossos cálculos.

dÅ	$\Delta E_{12}^*$	$\Delta E_{12}$
3.3	126.29 meV	87.42 meV
6.6	111.02 meV	79.54 meV
9.9	101.77 meV	75.79 meV
13.2	95.64 meV	73.60 meV

Fonte: Elaborado pela autora.

#### 5.4 Configuração Vácuo/TMD/Grafite/Substrato

De maneira similar aos resultados da seção 5.3, a presença de grafeno como substrato de uma monocamada de TMD leva à uma notável redução na energia de ligação do exciton e no *band gap*. Diferente do caso 5.3, aqui as camadas de grafeno estão posicionadas abaixo do TMD, seguido de um substrato. Usamos o mesmo *range* para ambos os eixos. Como já elucidado, o decréscimo na energia de ligação está relacionado com o ambiente dielétrico que o material 2D está inserido.

De certo, o efeito da blindagem para uma grande separação entre elétron e buraco é dominado pelas propriedades dielétricas do ambiente. Portanto, a introdução de camadas de grafeno abaixo do  $WS_2$  e  $WSe_2$  é o responsável pelo decréscimo de  $\Delta E_{12}$  e  $E_1$ , uma vez que enfraquece a interação entre o elétron e o buraco do exciton. Os resultados teóricos seguem a mesma tendência dos experimentais disponíveis na literatura, sugerindo uma influência direta do número de camadas de grafeno na separação de energias do sistema e abrindo caminho para possíveis implementações práticas na eletrônica e optoeletrônica envolvendo grafeno e TMDs.

Neste sistema, a diferença entre  $\Delta E_{12}$  da nossa teoria e da literatura foi menor que 6 meV, validando ainda mais nossos dados. O valores para os casos estudados estão dispostos nas tabelas 5 e 6.

Figura 26 – A heteroestrutura semicondutora trata-se de uma monocamada de TMD empilhada sobre uma camada de grafite seguida de um substrato qualquer. Neste caso, aumentamos o tamanho da camada de grafite até 33 Å e observamos o comportamento da energia de ligação do exciton levando em consideração que o par e-h encontra-se no TMD. As curvas do gráfico referem-se aos resultados obtidos teoricamente e os símbolos aos experimentais (Raja *et al.*, 2017). A estrela vermelha vazada trata-se do  $WS_2$ , enquanto a cheia do  $WSe_2$ .

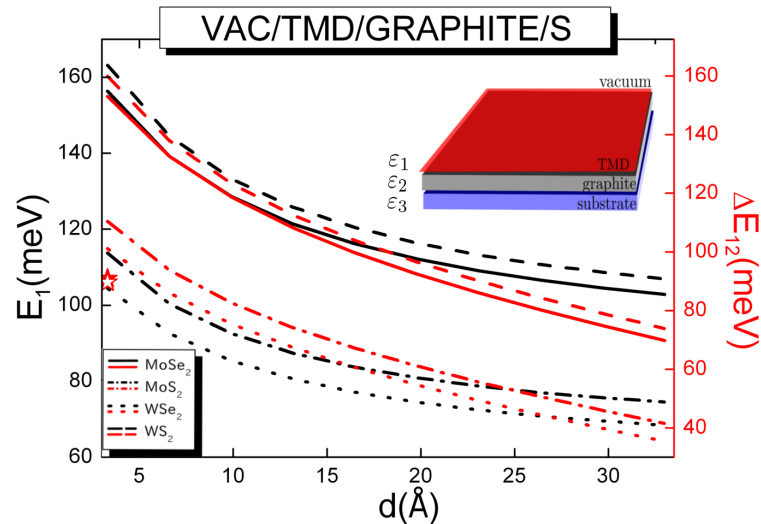


Tabela 5 – Valores de energia para o caso  $WSe_2$ /Grafite/ $SiO_2$ . O valor  $\Delta E_{12}^*$  encontra-se em (Raja *et al.*, 2017). Utilizamos  $10.0\epsilon_0$  para o grafite. O  $\Delta E_{12}$  seguinte é o encontrado em nossos cálculos.

$d(\text{Å})$	$\Delta E_{12}^*$	$\Delta E_{12}$
3.3	107 meV	101.13 meV

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 6 – Valores de energia para o caso  $WS_2$ /Grafite/ $SiO_2$ . O valor  $\Delta E_{12}^*$  encontra-se em (Raja *et al.*, 2017). Utilizamos  $10.0\epsilon_0$  para o grafite. O  $\Delta E_{12}$  seguinte é o encontrado em nossos cálculos.

$d(\text{Å})$	$\Delta E_{12}^*$	$\Delta E_{12}$
3.3	106 meV	110.44 meV

Fonte: Elaborado pela autora.

## 6 CONCLUSÕES

Materiais semicondutores bidimensionais ganharam muita atenção nos últimos anos. Depois da descoberta do grafeno, em 2010 descobriu-se também a possibilidade de se fabricar monocamadas de TMDs. Desde então, grandes aplicações são esperadas para essa família de semicondutores devido suas características optoeletrônicas. Para compreender a interação luz-matéria e dos fenômenos de absorção e luminescência observados em experimentos com estes materiais, precisamos de um modelo teórico para descrever os excitons neles. Resultados experimentais têm dado evidências de que a energia de ligação dos excitons neste sistema é alta e muito dependente do ambiente dielétrico em seu entorno (substrato e camadas superiores).

Utilizando o Hamiltoniano (4.4) encontramos os autoestados da rede atômica do TMD, obtivemos as bandas de energia e aproximamos estas bandas por parábolas no modelo de massa efetiva, onde os elétrons podem ser tratados efetivamente como quasi-partículas livres. Resolvemos a equação de Schrodinger independente do tempo para encontrar os níveis de energia de excitons assumindo uma interação elétron-buraco obtida através da solução da equação de Poisson utilizando o método de matriz de transferência eletrostático, resultando em um potencial não mais Coulombiano, mas com a forma do potencial de Rytova-Keldysh.

A equação de Poisson foi resolvida formulando-a para cada camada, aplicando condições de contorno, utilizando representações matriciais para relacionar os potenciais entre camadas e calculando o potencial ao longo da estrutura em camadas. Esse método oferece uma estrutura robusta para analisar as interações eletrostáticas em sistemas dielétricos complexos.

De acordo com os resultados e com a literatura, quando o ambiente dielétrico é modificado, adicionando camadas de diferentes materiais (tipo grafeno ou hBN), a blindagem da interação coulombiana muda. Devido a isso, ocorre uma diminuição da energia de ligação do exciton e do *band gap*. Dessa forma, compreende-se que a blindagem dielétrica é particularmente sensível ao ambiente local, o que significa que as propriedades eletrônicas podem ser ajustadas com precisão alterando os materiais circundantes. Isso fornece uma ferramenta poderosa para adaptar suas propriedades para várias aplicações para além da optoeletrônica.

Concluimos que o nosso modelo teórico concorda com os resultados experimentais os quais indicam que o ambiente dielétrico em torno de um determinado material (substratos e camadas superiores) altera a energia de ligação do exciton intracamada, uma vez que obtivemos para o caso VAC/TMD/GRAPHITE/S uma discrepância de  $\approx 4,44$  meV enquanto que para VAC/TMD/S a discordância foi de  $\approx 47,77$  meV.

## REFERÊNCIAS

- BARBOSA, D. Q. **Éxcitons intra- e inter-camada em heteroestruturas de van der Waals controlados por campo elétrico perpendicular**. Tese (Dissertação (Mestrado em Física)) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE, 2021. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/58609>. Acesso em: 03 maio. 2023.
- BENJAH-BMM27. **GaAs Gallium arsenide crystal structure**. 2007. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gallium-arsenide-unit-cell-3D-balls.png>. Acesso em: 20 jul. 2023.
- BIMBERG, D.; GRUNDMANN, M.; LEDENTSOV, N. N. **Quantum dot heterostructures**. Chichester; New York: John Wiley, 1999. ISBN 9780471973881.
- BORGHARDT, S.; TU, J.-S.; WINKLER, F.; SCHUBERT, J.; ZANDER, W.; LEOSSON, K.; KARDYNAŁ, B. E. Engineering of optical and electronic band gaps in transition metal dichalcogenide monolayers through external dielectric screening. **Physical review materials**, [s. l], v. 1, n. 5, p. 054001, out. 2017. ISSN 2475-9953. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.1.054001>. Acesso em: 21 jul. 2023.
- CASTRO, L. V. d. **Transporte balístico em dispositivos de grafeno nanoestruturados**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE, 2015. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/14678>. Acesso em: 21 jul. 2023.
- CAVALCANTE, L. S. R.; CHAVES, A.; DUPPEN, B. V.; PEETERS, F. M.; REICHMAN, D. R. Electrostatics of electron-hole interactions in van der Waals heterostructures. **Physical review B**, [s. l], v. 97, n. 12, p. 125427, mar. 2018. ISSN 2469-9950, 2469-9969. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.125427>. Acesso em: 03 maio. 2023.
- CHAVES, A. **Confinamento em Fios quânticos semicondutores**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE, 7 2007. Disponível em: <http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/850>. Acesso em: 20 jul. 2023.
- CHAVES, A.; AZADANI, J. G.; ALSALMAN, H.; COSTA, D. R. D.; FRISENDA, R.; CHAVES, A. J.; SONG, S. H.; KIM, Y. D.; HE, D.; ZHOU, J.; CASTELLANOS-GOMEZ, A.; PEETERS, F. M.; LIU, Z.; HINKLE, C. L.; OH, S.-H.; YE, P. D.; KOESTER, S. J.; LEE, Y. H.; AVOURIS, P.; WANG, X.; LOW, T. Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials. **NPJ 2D materials and applications**, [s. l], v. 4, n. 1, p. 29, ago. 2020. ISSN 2397-7132. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41699-020-00162-4>. Acesso em: 20 maio. 2023.
- CHAVES, A.; TELES, L. K.; THOMEN, D. N. Chapter Two - Excitons in two-dimensional semiconductors and van der Waals heterostructures. In: Macedo, R.; Stamps, R. L. (Ed.). **Solid State Physics**. [s. l]: Academic Press, 2023, (Solid state physics, v. 74). p. 67–94. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0081194723000024>. Acesso em: 21 jul. 2023.
- CHERNIKOV, A.; BERKELBACH, T. C.; HILL, H. M.; RIGOSI, A.; LI, Y.; ASLAN, B.; REICHMAN, D. R.; HYBERTSEN, M. S.; HEINZ, T. F. Exciton binding energy and nonhydrogenic rydberg series in monolayer WS<sub>2</sub>. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, [s. l], v. 113, p. 076802, Aug 2014. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.113.076802>. Acesso em: 24 de jul. 2023.

CUDAZZO, P.; SPONZA, L.; GIORGETTI, C.; REINING, L.; SOTTILE, F.; GATTI, M. Exciton Band Structure in Two-Dimensional Materials. **Physical review letters**, [s. l], v. 116, n. 6, p. 066803, fev. 2016. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.116.066803>. Acesso em: 02 jul. 2023.

DADVAND, M.; SAVADOGO, O. Effect of hBN on Corrosion and Wear Performances of DC Electrodeposited NiW and NiW–SiC on Brass Substrates. **Coatings**, [s. l], v. 12, n. 7, p. 1011, jul. 2022. ISSN 2079-6412. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-6412/12/7/1011>. Acesso em: 01 jul. 2023.

FOX, M. **Optical properties of solids**. 2nd ed. ed. Oxford ; New York: Oxford University Press, 2010. (Oxford master series in condensed matter physics, v. 3). ISBN 9780199573363 9780199573370.

GIBBS, J. W. **The scientific papers of J. Willard Gibbs**. [s. l]: Longmans, Green and Company, 1906. v. 1.

GRUNDMANN, M. **The Physics of semiconductors: an introduction including nanophysics and applications**. Cham, Germany: Springer International Publishing, 2016. (Graduate Texts in Physics). ISBN 9783319238791 9783319238807. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-319-23880-7>. Acesso em: 15 jun. 2023.

GUPTA, G.; KALLATT, S.; MAJUMDAR, K. Direct observation of giant binding energy modulation of exciton complexes in monolayer  $MoSe_2$ . **Physical review B**, [s. l], v. 96, n. 8, p. 081403, ago. 2017. ISSN 2469-9950, 2469-9969. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.081403>. Acesso em: 21 jul. 2023.

HEYL, M.; LIST-KRATOCHVIL, E. Only gold can pull this off: mechanical exfoliations of transition metal dichalcogenides beyond scotch tape. **Applied physics A**, [s. l], v. 129, 12 2022.

KELDYSH, L. V. Coulomb interaction in thin semiconductor and semimetal films. **Soviet journal of experimental and theoretical physics letters**, [s. l], v. 29, p. 658, jun. 1979.

KIM, D.-H.; KIM, H.-S.; SONG, M. W.; LEE, S.; LEE, S. Y. Geometric and electronic structures of monolayer hexagonal boron nitride with multi-vacancy. **Nano Convergence**, [s. l], v. 4, n. 1, p. 13, dez. 2017. ISSN 2196-5404. Disponível em: <http://nanoconvergencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/s40580-017-0107-0>. Acesso em: 02 jul. 2023.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8th ed. ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2005. ISBN 9780471415268.

KUC, A.; ZIBOUCHE, N.; HEINE, T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide  $TS_2$ . **Physical review B**, [s. l], v. 83, n. 24, p. 245213, jun. 2011. ISSN 1098-0121, 1550-235X. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.245213>. Acesso em: 01 jul. 2023.

LI, W.; YANG, Z.; SUN, M.; DONG, J. Interlayer interactions in transition metal dichalcogenides heterostructures. **Reviews in Physics**, [s. l], v. 9, p. 100077, dez. 2022. ISSN 24054283. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2405428322000089>. Acesso em: 02 jul. 2023.

- LUO, S. E. **Microstructural effects on diffusion and mechanical properties in different material systems**. Tese (Doutorado) – California Institute of Technology, 2017.
- MA, Q.; REN, G.; XU, K.; OU, J. Z. Tunable optical properties of 2d materials and their applications. **Advanced optical materials**, [s. l], v. 9, n. 2, p. 2001313, 2021. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adom.202001313>. Acesso em: 24 ago. 2024.
- MAK, K. F.; LEE, C.; HONE, J.; SHAN, J.; HEINZ, T. F. Atomically thin mos<sub>2</sub>: A new direct-Gap semiconductor. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, [s. l], v. 105, p. 136805, Sep 2010. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.136805>. Acesso em: 23 jul. 2023.
- MUELLER, T.; MALIC, E. Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. **NPJ 2D Materials and Applications**, s. i, v. 2, n. 1, p. 29, set. 2018. ISSN 2397-7132. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41699-018-0074-2>. Acesso em: 01 jul. 2023.
- NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, [s. l], v. 306, n. 5696, p. 666–669, oct 2004. ISSN 0036-8075, 1095-9203. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1102896>. Acesso em: 23 jul. 2023.
- OGAWA, S.; FUKUSHIMA, S.; SHIMATANI, M. Hexagonal Boron Nitride for Photonic Device Applications: A Review. **Materials**, [s. l], v. 16, n. 5, p. 2005, fev. 2023. ISSN 1996-1944. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/16/5/2005>. Acesso em: 02 jul. 2023.
- PHYSICORO. **Zinc-blend illustration of the unit cell of the zincblende structure**. 2012. Disponível em: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Zincblende\\_structure.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Zincblende_structure.png). Acesso em: 20 jul. 2023.
- PYMOL. **Diamond crystal structure consists of a face centered cubic lattice, each edge measures 3.6 Å**. 2009. Disponível em: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carbon\\_lattice\\_diamond.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carbon_lattice_diamond.png). Acesso em: 20 jul. 2023.
- RAJA, A.; CHAVES, A.; YU, J.; AREF, G.; HILL, H. M.; RIGÓSI, A. F.; BERKELBACH, T. C.; NAGLER, P.; SCHÜLLER, C.; KORN, T.; NUCKOLLS, C.; HONE, J.; BRUS, L. E.; HEINZ, T. F.; REICHMAN, D. R.; CHERNIKOV, A. Coulomb engineering of the bandgap and excitons in two-dimensional materials. **Nature communications**, [s. l], v. 8, n. 1, p. 15251, maio 2017. ISSN 2041-1723. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/ncomms15251>. Acesso em: 21 jul. 2023.
- REN, G.; ZHANG BAO, Y.; YAO, Q.; ZAVABETI, A.; HUERTAS, C. S.; BRKLJAČA, R.; KHAN, M. W.; NILI, H.; DATTA, R. S.; KHAN, H.; JANNAT, A.; WALIA, S.; HAQUE, F.; O'DELL, L. A.; WANG, Y.; ZHU, L.; MITCHELL, A.; OU, J. Z. An ultrasensitive silicon photonic ion sensor enabled by 2d plasmonic molybdenum oxide. **Small**, [s. l], v. 15, n. 9, p. 1805251, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml.201805251>. Acesso em: 24 ago. 2023.
- RYTOVA, N. S. The screened potential of a point charge in a thin film. **Moscow university physics bulletin**, [s. l], v. 3, n. 3, p. 18, 1967.

TEDSTONE, A. A.; LEWIS, D. J.; O'BRIEN, P. Synthesis, Properties, and Applications of Transition Metal-Doped Layered Transition Metal Dichalcogenides. **Chemistry of materials**, [s. l], v. 28, n. 7, p. 1965–1974, abr. 2016. ISSN 0897-4756, 1520-5002. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.6b00430>.

WICKRAMARATNE, D.; WESTON, L.; WALLE, C. G. V. D. Monolayer to Bulk Properties of Hexagonal Boron Nitride. **The journal of physical chemistry C**, [s. l], v. 122, n. 44, p. 25524–25529, nov. 2018. ISSN 1932-7447, 1932-7455. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.8b09087>. Acesso em: 02 jul. 2023.

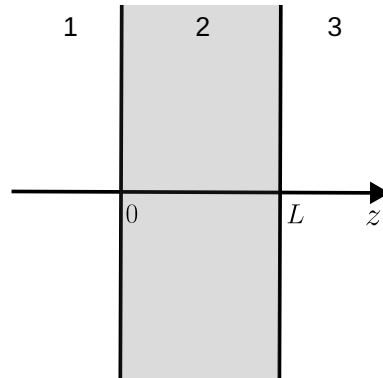
ZHANG BAO, Y.; ZAVABETI, A.; CHRIMES, A. F.; HAQUE, F.; O'DELL, L. A.; KHAN, H.; SYED, N.; DATTA, R.; WANG, Y.; CHESMAN, A. S. R.; DAENEKE, T.; KALANTAR-ZADEH, K.; OU, J. Z. Degenerately hydrogen doped molybdenum oxide nanodisks for ultrasensitive plasmonic biosensing. **Advanced functional materials**, [s. l], v. 28, n. 11, p. 1706006, 2018. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201706006>. Acesso em: 24 ago. 2023.

ZHENG, X.; ZHANG, X. Excitons in two-dimensional materials. In: Thirumalai, J.; Pokutnyi, S. I. (Ed.). **Advances in condensed-matter and materials physics**. Rijeka: IntechOpen, 2020. cap. 2. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/intechopen.90042>. Acesso em: 21 jul. 2023.

## APÊNDICE A – DERIVAÇÃO DO POTENCIAL DE RYTOVA-KELDYSH

Neste apêndice iremos fazer a derivação do potencial de Rytova-Keldysh que utilizamos para o cálculo dos excitons nos materiais bidimensionais. O procedimento que iremos mostrar é baseado nas referências (Keldysh, 1979) e (Rytova, 1967).

Figura 27 – Ilustração esquemática da geometria do sistema.



Fonte: Produzida pela autora.

Vamos levar em consideração um filme fino com espessura  $L$ , como mostra a figura 27. O eixo  $z$  é normal ao plano do filme e vamos tratar o filme como sendo infinito no plano  $xy$ . Por simplicidade, considere a permissividade relativa dos meios 1 e 3 como sendo iguais, dadas por  $\epsilon_1$ , e a permissividade relativa do filme é  $\epsilon_2$ .

Além disso, vamos definir uma terceira variável dada pela razão entre as duas constantes dielétricas, i.e.,  $\epsilon = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$ . Imagine que uma carga pontual é colocada em  $\mathbf{r}'$ , e que o potencial originado pela mesma em  $\mathbf{r}$  é  $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Logo, a equação de Poisson para as três regiões é,

$$\nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0 \quad (\text{A.1})$$

$$\nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{e}{\epsilon_2 \epsilon_0} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{A.2})$$

$$\nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (\text{A.3})$$

com as seguintes condições de contorno,

$$z = 0: \quad \varphi_1 = \varphi_2, \quad \frac{\partial \varphi_1}{\partial z} = \epsilon \frac{\partial \varphi_2}{\partial z} \quad (\text{A.4})$$



$$z = L: \quad \varphi_3 = \varphi_2, \quad \frac{\partial \varphi_3}{\partial z} = \varepsilon \frac{\partial \varphi_2}{\partial z} \quad (\text{A.5})$$

Devido a simetria (homogeneidade e isotropia) do sistema no plano  $xy$  do filme, o potencial pode ser descrito tendo dependência apenas no vetor posição no plano,  $\boldsymbol{\rho} = |\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}'|$ . Isso nos permite considerar  $\boldsymbol{\rho}' = 0$ , ou seja, assumir que o eixo  $z$  foi colocado sobre a carga pontual. Podemos expandir o potencial  $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  usando uma transformada de Fourier,

$$\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int \frac{d^2 \mathbf{k}}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho}} \varphi(k, z, z') \quad (\text{A.6})$$

aplicando essa expressão nas três equações de Poisson (A.1, A.2, A.3) respectivamente,

$$\frac{\partial^2 \varphi_1(k, z, z')}{\partial z^2} - k^2 \varphi_1(k, z, z') = 0 \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_2(k, z, z')}{\partial z^2} - k^2 \varphi_2(k, z, z') = -\frac{e}{\varepsilon_2 \varepsilon_0} \delta(z - z') \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_3(k, z, z')}{\partial z^2} - k^2 \varphi_3(k, z, z') = 0 \quad (\text{A.9})$$

assim, nosso trabalho agora é resolver esse sistema de equações diferenciais com as condições de contorno A.4 e A.5 para então, finalmente obter a equação do potencial no filme fino.

Nossa região de interesse é dentro do filme (região 2, ver a figura 27). Para garantir que o potencial não diverge nos infinitos, espera-se que a solução das equações A.1 e A.3 seja da forma  $A(z')e^{kz}$  e  $D(z')e^{-kz}$ , respectivamente.

É de se esperar que a equação A.2 tenha duas soluções: uma para o caso  $z > z'$ ,  $\varphi_2^>$  e outra para  $z < z'$ ,  $\varphi_2^<$ , ambas sendo do tipo  $B(z') \cosh kz + C(z') \sinh kz$ , porém, com coeficientes diferentes. Além disso, quando integramos A.2 entorno de  $z'$ , surge a condição de que a derivada de  $\varphi$  à direita e à esquerda de  $z'$  deve ser  $-\frac{e}{\varepsilon_2 \varepsilon_0} \delta(z - z')$ . Logo, precisamos resolver o seguinte sistema,

$$\varphi_1(z = 0) = \varphi_2^<(z = 0) \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\partial \varphi(z = 0)_1}{\partial z} = \frac{\partial \varphi_2^<(z = 0)}{\partial z} \quad (\text{A.11})$$

$$\varphi_2^>(z=L) = \varphi_3(z=L) \quad (\text{A.12})$$

$$\varepsilon \frac{\varphi_2^>(z=L)}{\partial z} = \frac{\varphi_3(z=L)}{\partial z} \quad (\text{A.13})$$

$$\varphi_2^>(z=z') = \varphi_2^<(z=z') \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{\partial \varphi_2^>(z=z')}{\partial z} - \frac{\partial \varphi_2^<(z=z')}{\partial z} = -\frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_2} \quad (\text{A.15})$$

Dessa maneira, a solução para  $\varphi_2$  tem a seguinte forma

$$\varphi(k, z, z') = \frac{e}{2k\varepsilon_0\varepsilon_2} \left\{ e^{-k|z-z'|} + \frac{2\delta}{e^{2kL} - \delta^2} \left[ \delta \cosh k(z-z') + e^{kL} \cosh k(z+z'-L) \right] \right\} \quad (\text{A.16})$$

onde

$$\delta = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \quad (\text{A.17})$$

no limite em que  $kL \gg 1$ , A.16 reduz-se a

$$\varphi(k) = \frac{e}{2k\varepsilon_0\varepsilon_2} \left( \frac{e^{kL} + \delta}{e^{kL} - \delta} \right) \quad (\text{A.18})$$

independente de  $z$  e  $z'$ . Dessa maneira, para distâncias maiores que a espessura do filme, o potencial não depende das coordenadas  $z$  e  $z'$  e torna-se "bidimensional".

No limite em que  $\varepsilon \gg 1$ , ou seja, quando a constante dielétrica do filme é muito maior do que as dos materiais que estão em seu entorno,  $\delta \Rightarrow 1 - 2/\varepsilon$ . Então, A.18 assume a seguinte forma,

$$\varphi(k) = \frac{4\pi e}{\varepsilon_2 L k (k + \frac{2}{\varepsilon L})} \quad (\text{A.19})$$

Aplicando A.6 em A.19, encontramos que para  $\rho \gg L$ , o potencial é

$$\varphi(\rho) = \frac{e}{4\varepsilon_0\varepsilon_2 L} \left[ H_0 \left( \frac{2\rho}{\varepsilon L} \right) - Y_0 \left( \frac{2\rho}{\varepsilon L} \right) \right] \quad (\text{A.20})$$

onde  $H_0$  são as funções de Struve e  $Y_0$  são as funções de Bessel do tipo dois, também conhecidas como funções de Neumann.

Em distâncias extremamente grandes  $\rho \gg \varepsilon L/2$ , o potencial em A.20 reduz-se a  $\varphi(\rho) = \frac{e}{\varepsilon_1 \rho}$ , ou seja, o potencial está tão longe da carga pontual que é como se o filme não existisse. Esse resultado é conhecido na literatura como o potencial de Coulomb em um meio dielétrico homogêneo.

Definindo agora a variável

$$r_0 = \frac{\varepsilon_2 L}{2} \quad (\text{A.21})$$

podemos reescrever A.20 como sendo

$$\varphi(\rho) = \frac{e}{4\varepsilon_0} \frac{\pi}{2} \frac{1}{r_0} \left[ H_0 \left( \frac{\varepsilon_1 \rho}{r_0} \right) - Y_0 \left( \frac{\varepsilon_1 \rho}{r_0} \right) \right] \quad (\text{A.22})$$

Uma comparação entre os potenciais de Coulomb e de Rytova-Keldysh, bem como a aproximação logarítmica está disponível na figura 20.