



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

JOÃO ITALO CARNEIRO DE ALBUQUERQUE

**EXCITONS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA EM BICAMADAS DE
SEMICONDUCTORES ROTACIONADAS**

FORTALEZA

2026

JOÃO ITALO CARNEIRO DE ALBUQUERQUE

EXCITONS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA EM BICAMADAS DE
SEMICONDUCTORES ROTACIONADAS

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Física do Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Física. Área de Concentração: Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Andrey Chaves

FORTALEZA

2026

JOÃO ITALO CARNEIRO DE ALBUQUERQUE

EXCITONS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA EM BICAMADAS DE
SEMICONDUCTORES ROTACIONADAS

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Física do Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Física. Área de Concentração: Matéria Condensada

Aprovada em: 20 de Fevereiro de 2026

BANCA EXAMINADORA

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

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

Profa. Dra. Silvia Helena Roberto de Sena
Universidade da Integração Internacional da
Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

Em memória de Antônio Bento, meu avô, que se fez presente durante toda minha formação.

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio e amor incondicional, em especial, meus pais Maria das Graças Carneiro Portela e João Edson Gomes Albuquerque e meus irmãos Antônio Hyudson Carneiro de Albuquerque e José Yuri Carneiro de Albuquerque.

Ao meu orientador Andrey Chaves pela paciência, debates e ensinamentos ao longo dos últimos anos. Aos professores e alunos do GTMC, grupo de pesquisa do qual faço parte, pelas apresentações e discussões valiosas.

À minha amiga Rayane e aos meus amigos de minha cidade natal pela compreensão do meu sumiço. Aos meus consagrados da sala 15 pelo alívio cômico nos momentos de delírio e insanidade.

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

“Minha alucinação é suportar o dia a dia, e o meu delírio é a experiência com coisas reais.”

(Belchior)

RESUMO

Semicondutores bidimensionais constituem uma plataforma promissora para a engenharia de dispositivos optoeletrônicos da nova geração. Aliado a isso, estruturas de Van der Waals formadas pelo empilhamento vertical destes materiais aumentaram ainda mais a gama de sistemas a serem estudados, uma vez que esse empilhamento de materiais pode dar origem a propriedades ópticas, eletrônicas e mecânicas que não existem nos materiais constituintes individuais. Além disso, a rotação relativa entre as camadas nessas estruturas, introduz um grau de liberdade adicional. Essa rotação gera um padrão periódico, chamado de padrão de moiré, que induz modulações espaciais nas bandas de valência e condução ao longo do plano material. Essas modulações podem ser descritas no modelo contínuo como um potencial efetivo periódico sentido pelos portadores de cargas presentes no semicondutor. O exciton de moiré é uma quase-partícula formada quando a interação entre elétron e buraco é forte, onde elétron e buraco estão confinados na mesma região do material. No caso onde o potencial de moiré é comparável ao potencial de interação, as coordenadas do centro de massa do exciton não podem ser separadas das coordenadas relativas, e o conceito de exciton de moiré não é mais válido. Neste trabalho, propomos um modelo que permite o estudo da transição entre o regime de excitons espacialmente indiretos no plano, e o regime de excitons de moiré. Nossos resultados mostram que, mesmo em situações onde o potencial de moiré confina elétrons e buracos nas mesmas regiões do plano, os modelos convencionais utilizados na literatura para calcular a energia de ligação do exciton subestimam seus valores reais.

Palavras-chave: semiconductors; two-dimensional materials; Van der Waals; moiré; excitons.

ABSTRACT

Two-dimensional semiconductors constitute a promising platform for engineering next-generation optoelectronic devices. In addition, van der Waals structures formed by the vertical stacking of these materials have further expanded the range of systems to be studied, since this stacking can give rise to optical, electronic, and mechanical properties that do not exist in the individual constituent materials. Furthermore, the relative rotation between layers in these structures introduces an additional degree of freedom. This rotation gives rise to a periodic pattern, called a moiré pattern, which induces spatial modulations in the valence and conduction bands along the material plane. These modulations can be viewed in the continuum model as an effective periodic potential felt by the charge carriers present in the semiconductor. The moiré exciton is a quasiparticle formed when the electron-hole interaction is strong, where the electron and hole are confined in the same region of the material. In the case where the moiré potential is comparable to the interaction potential, the exciton center-of-mass coordinates cannot be separated from the relative coordinates, and the concept of moiré exciton fails. In this work, we propose a model that allows the transition between the regime of moiré electrons and holes, in-plane spatially indirect excitons, and the regime of moiré excitons. Our results show that even in situations where the moiré potential confines electrons and holes in the same regions of the plane, the conventional models used in the literature to calculate the exciton binding energy underestimate their actual values.

Keywords: semiconductors; two-dimensional materials; Van der Waals; moiré; excitons.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Representação esquemática do potencial da Eq. (1.1). Os sítios denotados por $n + i$ são as posições dos átomos na rede cristalina. 16
- Figura 2 – Representação qualitativa da dispersão de energia em função de (a) k e (b) do hopping. 20
- Figura 3 – Representação esquemática de um par elétron-buraco. A banda de valência possui um único estado vazio (buraco), enquanto a banda de condução possui um único estado preenchido (elétron). 22
- Figura 4 – (a) Gráfico de absorção óptica em função da energia do fóton incidente de um semicondutor puro ideal. Os picos de absorção antes do *bandgap* correspondem a transições excitônicas discretas, identificadas pelo seu número quântico principal n ($n = 1, 2, 3, \dots$). O primeiro pico representa o estado fundamental do exciton ($n = 1$), seguido pelos estados excitados ($n = 2, 3, \dots$). Após *bandgap*, observa-se a absorção no contínuo prevista pela aproximação de um elétron e teoria de bandas. (b) Séries de energia de ligação de um exciton, que no limite em que $n \rightarrow \infty$ a energia de ligação tende a energia da partícula livre. c) Representação esquemática dos diferentes tipos de excitons. 24
- Figura 5 – Ilustração no espaço real da interação de Coulomb levando à formação de um par elétron-buraco ligado em um material Tridimensional (3D), à esquerda, e em um material 2D, à direita. Em um material 3D, a maioria das linhas de campo elétrico do exciton permanecem confinadas dentro do material, sujeitas à constante dielétrica ϵ_{3D} , que blindava efetivamente a interação coulombiana. Em contraste, em materiais 2D, uma fração significativa das linhas de campo escapa para o meio externo, onde a constante dielétrica ϵ_0 é tipicamente menor que ϵ_{2D} . Esta redução na blindagem dielétrica intensifica a interação elétron-buraco, resultando em excitons com energias de ligação maiores. . . 26

- Figura 6 – Representação da cobertura do espectro eletromagnético de materiais 2D. Na parte superior do painel, são apresentadas as aplicações que utilizam as diferentes faixas eletromagnéticas, abrangendo desde leitores de *Digital Versatile Disc* (DVD) até comunicações por rádio. As siglas *Near Infrared* (NIR), *Mid Infrared* (MIR) e *Far Infrared* (FIR) indicam, respectivamente, o infravermelho próximo, médio e longo. Na base do painel, da esquerda para a direita, são mostradas as estruturas atômicas do *Hexagonal Boron Nitride* (hBN), Dissulfeto de Molibdênio (MoS_2), fosforeno e grafeno. As possíveis faixas espectrais cobertas por esses materiais 2D, devido às suas diversas propriedades eletrônicas, são delimitadas pelos polígonos coloridos. 27
- Figura 7 – Ilustração esquemática de uma monocamada de MX_2 , com $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ e $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ou Te , isto é, do tipo 2H. (a) Vista superior mostrando as três possíveis terminações de borda: ziguezague terminada em metais de transição, ziguezague terminada em calcogeneto e poltrona (*armchair*). (b) Vista lateral de duas camadas empilhadas. As ligações intracamadas são ligações covalentes fortes, enquanto as ligações intercamadas são ligações de van der Waals fracas. A constante de rede típica é $a \approx 0.32$ nm, enquanto a distância intercamada é aproximadamente $c \approx 0.65$ nm. 28
- Figura 8 – Estruturas de bandas de (a-d) MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 e WSe_2 *bulk* e (e-h) em monocamada. As setas indicam o bandgap, direto (laranja) ou indireto (azul), para cada material. 28
- Figura 9 – À esquerda, representação de uma heteroestrutura formada pelo empilhamento de diferentes materiais 2D. À direita, no painel superior, diferentes cristais 2D são ilustrados como blocos de *Lego*, que podem ser empilhados, painel inferior, para criar um novo material. 29

Figura 10 – Ilustração dos diferentes tipos de alinhamento de bandas. (a) Alinhamento do tipo-I, onde o <i>bandgap</i> do material B está contido no <i>bandgap</i> do material A, confinando elétrons e buracos no material B. (b) Alinhamento do tipo-II, onde tanto a BC quanto a BV do material B estão abaixo da BC e da BV, respectivamente, do material A, favorecendo a separação espacial de elétrons e buracos em materiais distintos. (c) Alinhamento do tipo-III, um caso extremo do alinhamento do tipo-II, onde a BC do material B está abaixo da BV do material A, favorecendo além da separação espacial de cargas o tunelamento de elétrons da BV do material A para a BC do material B. As setas, bem como a opacidade dos portadores de carga, indicam a transferência de cargas entre os materiais A e B.	30
Figura 11 – Alinhamento de bandas calculado para monocamadas de MX_2	31
Figura 12 – a) Representação esquemática do padrão de moiré formado por duas redes hexagonais empilhadas, onde é possível ver os padrões de interferência (regiões claras e escuras), gerados pela sobreposição atômica que se repetem periodicamente. b) À esquerda, Primeira zona de Brillouin das duas camadas com rotação relativa θ uma em relação à outra. Os pontos K_1 e K_2 , assim como K'_1 e K'_2 , correspondem aos vales das camadas superior e inferior, respectivamente. À direita, Zona de Brillouin de moiré resultante da diferença entre os vetores de onda das duas camadas, caracterizada pelos vetores da rede recíproca de moiré \mathbf{g}_1 e \mathbf{g}_2 , e seus pontos de alta simetria γ , m , k , etc.	35
Figura 13 – Representação esquemática dos potenciais de moiré para elétrons e buracos. (a) À esquerda, caso onde os mínimos do potencial coincidem espacialmente para ambos os portadores de carga. À direita, ilustra-se a aproximação usual do modelo de exciton de moiré, onde o exciton é tratado como uma única quase-partícula sob um único potencial efetivo. (b) Potencial de moiré mas com mínimos espacialmente separados para elétrons e buracos. A barreira de potencial é controlados pelos parâmetros f e \bar{V}	37

- Figura 14 – Potencial de moiré tipo hexagonal para (a) elétrons e (b) buracos, definido pelos parâmetros f e \bar{V} . Note que os mínimos do potencial (regiões escuras) para elétrons e buracos estão em posições espacialmente separadas dentro da célula unitária. Cores mais escuras (claras) representam menores (maiores) valores de potencial. 37
- Figura 15 – Representação esquemática de uma heteroestrutura com um exciton intercambiada. Duas camadas semicondutoras de espessura d e constante dielétrica ϵ_t estão em contato na interface $z = 0$. O elétron está localizado na camada inferior em $z_e = -d/2$ e o buraco na camada superior em $z_h = +d/2$. O sistema está envolto em um ambiente com constante dielétrica ϵ_e 38
- Figura 16 – Comparação das energias de ligação de excitons calculadas pelos modelos mX (linha sólida preta), mEH (linha tracejada cáqui) e Hartree (linha pontilhada vermelha) para uma heterobcamada de $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ com ângulo de rotação $\theta = 0.5^\circ$, em função do campo elétrico perpendicular E_z . Os painéis mostram diferentes ambientes dielétricos: (a) vácuo ($\epsilon_e = \epsilon_0$), (b) encapsulamento por hBN ($\epsilon_e = 4.5 \epsilon_0$), e (c) encapsulamento por safira ($\epsilon_e = 10 \epsilon_0$). As energias são normalizadas pela energia de ligação do exciton livre X_0 (sem padrão de moiré e $E_z = 0$), cujos valores são $X_0 = 249.0, 77.2$ e 28.2 meV, respectivamente. 43
- Figura 17 – Energias de ligação calculadas pelo método de Hartree em função do ângulo de rotação intercambiada, considerando três casos de ambiente dielétrico: $\epsilon_e = 1.0 \epsilon_0, 4.5 \epsilon_0$ e $10.0 \epsilon_0$. As energias são dadas em unidades da energia do exciton livre X_0 44
- Figura 18 – Energias de ligação calculadas pelo método de Hartree para elétrons e buracos sob o potencial de moiré esquematizado na Fig. (14), mostradas em função de (a) f , para três valores de \bar{V} , e (b) \bar{V} , para três valores de f . Os valores correspondentes da separação elétron-buraco média $\langle r_m \rangle$ (ver texto) para cada caso são mostrados nos painéis (c) e (d). Um ambiente dielétrico de hBN é considerado, $\epsilon_e = 4.5 \epsilon_0$ 45

Figura 19 – Mapas de cores das funções de onda do estado fundamental de elétrons a)-c) e buracos d)-f) sob o potencial com mínimos separados para cada portador, definido por \bar{V} e f , considerando $f = 0.05$ e três valores de profundidade do potencial: $\bar{V} = 80$ meV (a, d), $\bar{V} = 100$ meV (b, e), e $\bar{V} = 120$ meV (c, f). As linhas cinzas delimitam uma célula unitária do potencial periódico como guia visual. Um ambiente dielétrico de hBN é considerado, $\epsilon_e = 4.5\epsilon_0$	46
Figura 20 – O mesmo que a Fig. (19), mas para $f = 0.35$	47
Figura 21 – O mesmo que a Fig. (19), mas para $f = 0.4$	48
Figura 22 – Representação esquemática de uma grade bidimensional discreta em coordenadas (i, j) , onde cada ponto da grade é associado ao valor da função de onda $\psi(i\Delta x, j\Delta y) = \psi_{i,j}$. Os índices i e j percorrem as direções horizontal e vertical, respectivamente, com espaçamentos Δx e Δy	62

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Sobreposição entre as densidades de probabilidade do elétron e do buraco ao quadrado, $\int |\psi_e(\mathbf{r})|^2 |\psi_h(\mathbf{r})|^2 d^2\mathbf{r}$, calculada pelo método de Hartree para o potencial de moiré com mínimos espacialmente separados, considerando diferentes valores dos parâmetros f e \bar{V} . Os valores em cada linha correspondem aos mesmos parâmetros das Fig. (19) ($f = 0.05$), Fig. (20) ($f = 0.35$), e Fig. (21) ($f = 0.4$), respectivamente. 49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3D	Tridimensional
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DVD	<i>Digital Versatile Disc</i>
FIR	<i>Far Infrared</i>
hBN	<i>Hexagonal Boron Nitride</i>
mEH	elétron e buraco de Moiré
MIR	<i>Mid Infrared</i>
Mo	Molibdênio
MoS ₂	Dissulfeto de Molibdênio
mX	exciton de Moiré
NIR	<i>Near Infrared</i>
S	Enxofre
Se	Selênio
Te	Telúrio
TMD	<i>Transition Metal Dichalcogenides</i>
vdW	Van der Waals
W	Tungstênio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Estrutura de Bandas	16
1.2	Exciton	23
1.3	Materiais bidimensionais	25
1.3.1	<i>Heteroestruturas de Van der Waals</i>	29
2	ELÉTRONS, BURACOS E EXCITONS DE MOIRÉ EM HETEROBI- CAMADAS DE TMDS	33
2.1	Super-redes de Moiré	33
2.1.1	<i>Potencial de Moiré</i>	34
2.2	Modelo Teórico	38
2.2.1	<i>Exciton de Moiré</i>	41
2.2.2	<i>Elétron e buraco de Moiré</i>	41
2.2.3	<i>Método de Hartree</i>	42
2.3	Resultados e Discussões	43
3	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	50
	REFERÊNCIAS	52
	APÊNDICE A – TRABALHOS RELACIONADOS	60
	APÊNDICE B – SOLUÇÃO NUMÉRICA DA EQUAÇÃO DE SCHRÖ- DINGER	61

1 INTRODUÇÃO

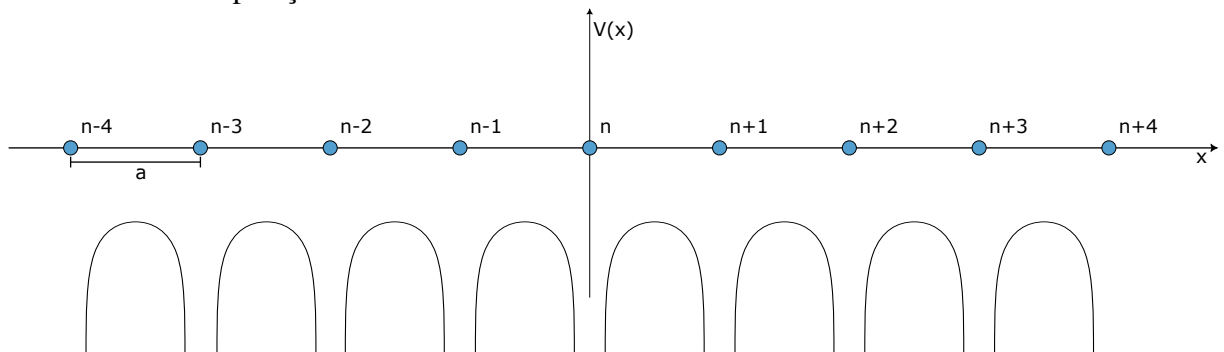
1.1 Estrutura de Bandas

Em um sólido cristalino, os átomos ocupam posições definidas por uma rede periódica. Podemos então considerar que os íons da rede criam um potencial também periódico que atua sobre os elétrons. Assim, podemos modelar o sistema com um potencial da forma

$$V(x+a) = V(x), \quad (1.1)$$

onde a é o espaçamento entre sítios consecutivos da rede. De fato, esta é uma drástica aproximação do problema, dado que os elétrons não somente interagem com os núcleos dos átomos, que aqui já estão sendo considerados fixos, mas também interagem com os outros elétrons do sistema. No entanto, mesmo com essas aproximações, resultados de grande importância física ainda podem ser obtidos.

Figura 1 – Representação esquemática do potencial da Eq. (1.1). Os sítios denotados por $n+i$ são as posições dos átomos na rede cristalina.



Fonte: Adaptada de (1).

A periodicidade do potencial Eq. (1.1) pode ser expressa formalmente através do operador de translação $\tau(a)$ (2), dado por,

$$\tau(a) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{p}a\right). \quad (1.2)$$

Para obtermos esta forma do operador de translação, basta tomarmos a expansão em série de Taylor de uma função trasladada $f(x-a)$ em torno de x ,

$$\begin{aligned}
f(x-a) &= f(x) - \frac{df(x)}{dx}a + \frac{1}{2} \frac{d^2f(x)}{dx^2}a^2 - \dots \\
&= \left[1 - a \frac{d}{dx} + \frac{a^2}{2} \frac{d^2}{dx^2} - \dots \right] f(x) \\
&= \left[1 + \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{p}a \right) + \frac{1}{2} \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{p}a \right)^2 + \dots \right] f(x) \\
&= \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{p}a \right) f(x).
\end{aligned} \tag{1.3}$$

Assim, a ação do operador de translação sobre o potencial resulta em $\tau^\dagger(a)V(x)\tau(a) = V(x+a)$, e a periodicidade $V(x) = V(x+a)$ implica que $\tau^\dagger(a)V(x)\tau(a) = V(x)$.

A transformada de Fourier do potencial periódico Eq. (1.1) contém apenas ondas planas com números de ondas discretos $h_n = 2\pi n/a$, e pode ser expresso na forma

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} V(h_n) e^{ih_n x}. \tag{1.4}$$

No caso particular em que o potencial periódico é nulo, ou seja, não há rede de átomos para formar um cristal, a solução para o Hamiltoniano de um único elétron é dado em termos de ondas planas,

$$\phi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}, \tag{1.5}$$

que formam um conjunto completo e ortonormal. Então qualquer função pode ser expandida nessa base,

$$\psi(x) = \sum_k c_k \phi_k(x). \tag{1.6}$$

Dessa forma, se aplicarmos o operador $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + V(x)$, onde $V(x)$ é o potencial periódico Eq. (1.4), na onda plana Eq. (1.5),

$$\begin{aligned}
\hat{H}\phi_k(x) &= \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x) \right] \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \\
&= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} + V(x) \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \\
&= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \phi_k(x) + \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} V(h_n) e^{ih_n x} e^{ikx} \\
&= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \phi_k(x) + \sum_{n=-\infty}^{+\infty} V(h_n) \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(k+h_n)x} \\
&= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \phi_k(x) + \sum_{n=-\infty}^{+\infty} V(h_n) \phi_{k+h_n}(x).
\end{aligned} \tag{1.7}$$

Observamos que $\hat{H}\phi_k(x)$ resulta em uma combinação linear de ondas planas cujos números de onda são $k, k \pm h_1, k \pm h_2, k \pm h_3$, etc. Assim o potencial periódico completa a onda plana $\phi_k(x)$ apenas com outras ondas planas cujos números de onda diferem de k por múltiplos inteiros de $2\pi/a$.

Dessas ondas planas, podemos então definir o subespaço S_k ,

$$S_k = \{\phi_k(x), \phi_{k+h_1}(x), \phi_{k-h_1}(x), \phi_{k+h_2}(x), \phi_{k-h_2}(x), \dots\}. \quad (1.8)$$

S_k é um subespaço fechado dado que se aplicarmos \hat{H} em qualquer membro desse subespaço, $\hat{H}\phi_{k+h_m}(x)$, resultará em uma combinação linear de elementos do próprio S_k . O que significa que dois subespaços S_k e $S_{k'}$ diferem entre si, apenas se $k - k' \neq h_n, \forall n$. Por conta disso, podemos restringir os valores de k a uma região fundamental do espaço recíproco, $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$, que contém todos os subespaços S_k independentes. A essa região é dado o nome de *primeira zona de Brillouin*.

Desse modo, qualquer autoestado $\psi_k(x)$ pertencente ao subespaço S_k pode ser expresso como uma combinação linear das ondas planas que compõem esse subespaço,

$$\begin{aligned} \psi_k(x) &= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n(k) \phi_{k+h_n}(x) \\ &= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n(k) \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(k+h_n)x} \\ &= e^{ikx} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n(k) \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ih_n x}. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Definindo a função

$$u_k(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n(k) \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ih_n x}, \quad (1.10)$$

que contém a mesma periodicidade do potencial, verificamos que as soluções da equação de Schrödinger para um potencial periódico assumem a forma de uma onda plana modulada por uma função com a periodicidade da rede (1),

$$\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x), \quad (1.11)$$

ou em outra forma equivalente,

$$\psi_k(x + na) = e^{ikna} \psi_k(x). \quad (1.12)$$

Esse resultado é conhecido como *teorema de Bloch* (3, 1, 4).

A forma geral das funções de Bloch Eq. (1.11) pode ser obtida de diferentes perspectivas. No limite em que o potencial periódico possui barreiras muito altas entre sítios vizinhos, é razoável supor que o estado fundamental do elétron esteja altamente localizado em torno de um sítio específico da rede. Denotaremos esse estado localizado por $|n\rangle$, que na base das posições pode ser representado por $\phi(x - na)$, correspondente ao elétron no n -ésimo sítio, tal que $\hat{H}|n\rangle = E_0|n\rangle$, onde E_0 é a energia do estado localizado. Como o potencial é periódico, há infinitas cópias desse estado em diferentes posições da rede, todas com a mesma energia, caracterizando uma degenerescência infinita.

Naturalmente, $|n\rangle$ não é um autoestado de $\tau(a)$, já que $\tau(a)|n\rangle = |n+1\rangle$. No entanto, como a energia cinética e o potencial (1.1) são invariantes sob a translação $\tau(a)$, temos $[\hat{H}, \tau(a)] = 0$. Portanto, é possível encontrar uma base de estados que sejam autoestados simultâneos de \hat{H} e $\tau(a)$. Seguindo o Teorema de Bloch, construímos a combinação linear,

$$|\psi_k\rangle = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{ikna} |n\rangle, \quad (1.13)$$

onde k é o vetor de onda de Bloch com $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$, que, como mostrado anteriormente, é autoestado tanto de \hat{H} quanto de $\tau(a)$, ver Eq. (1.12).

Para estudar a quebra de degenerescência discutida previamente, consideraremos que as barreiras de potencial são finitas, permitindo o tunelamento do elétron entre sítios vizinhos. Esse fenômeno é incorporado introduzindo elementos fora da diagonal principal na matriz do Hamiltoniano na base $|n\rangle$:

$$\langle n|\hat{H}|m\rangle = \begin{cases} E_0, & \text{se } n = m \\ -t, & \text{se } n = m \pm 1 \\ 0, & \text{caso contrário,} \end{cases} \quad (1.14)$$

onde o parâmetro $t > 0$ é denominado parâmetro de *hopping*, e representa a energia cinética associada ao tunelamento entre sítios vizinhos. Essa aproximação é conhecida como *tight-binding*. Assim, o estado localizado $|n\rangle$ deixa de ser um autoestado de \hat{H} ,

$$\hat{H}|n\rangle = E_0|n\rangle - t|n+1\rangle - t|n-1\rangle. \quad (1.15)$$

No entanto, os estados de Bloch $|\psi_k\rangle$ diagonalizam este Hamiltoniano. Aplicando \hat{H}

na Eq. (1.13) obtemos

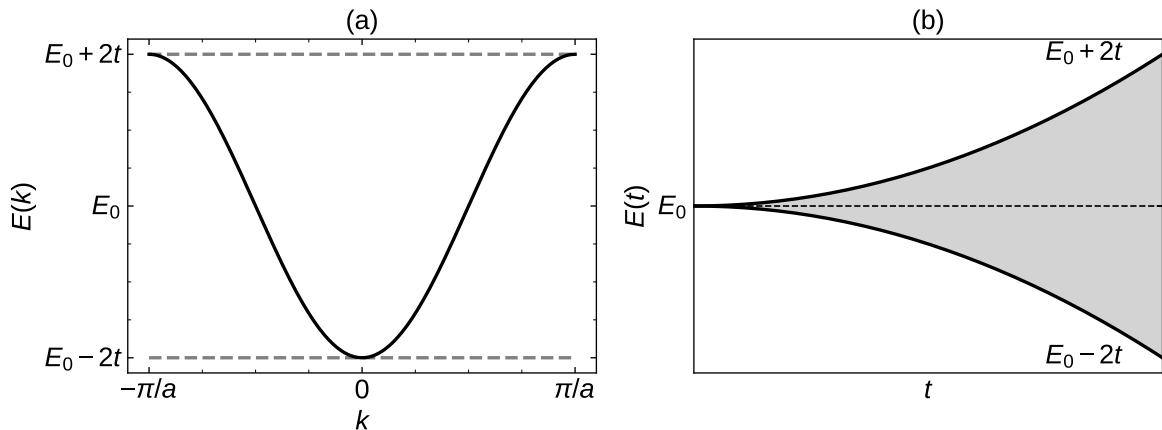
$$\begin{aligned}
 \hat{H} |\psi_k\rangle &= \hat{H} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{ikna} |n\rangle \\
 &= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{ikna} (E_0 |n\rangle - t |n+1\rangle - t |n-1\rangle) \\
 &= E_0 \underbrace{\sum_n e^{ikna} |n\rangle}_{|\psi_k\rangle} - t \underbrace{\sum_n e^{ikna} |n+1\rangle}_{e^{-ika} |\psi_k\rangle} - t \underbrace{\sum_n e^{ikna} |n-1\rangle}_{e^{ika} |\psi_k\rangle} \\
 &= [E_0 - 2t \cos(ka)] |\psi_k\rangle.
 \end{aligned} \tag{1.16}$$

Com isso, mostramos que os autovalores de energia dependem continuamente do vetor de onda k , resultando em uma relação de dispersão para a energia,

$$E(k) = E_0 - 2t \cos(ka). \tag{1.17}$$

Essa relação descreve uma banda de energia de largura $4t$ centrada em E_0 , demonstrando como a interação entre átomos vizinhos transforma níveis discretos em bandas contínuas de energia.

Figura 2 – Representação qualitativa da dispersão de energia em função de (a) k e (b) do hopping.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Fig. (2) (a) apresenta a relação de dispersão de energia com valores de k na primeira zona de Brillouin. Mostramos que, utilizando uma simples aproximação de primeiros vizinhos, através do parâmetro t , ocorre uma transição dos níveis de energia discretos, característicos de elétrons ligados aos núcleos atômicos, para a formação de um contínuo de níveis de energias permitidas. Como observado na Fig. (2) (b), o aumento do *hopping*, parâmetro t , expande a largura das bandas, aumentando o intervalo de energias permitidas. No limite em que $t \rightarrow 0$, a dispersão desaparece e os estados colapsam novamente em níveis discretos de energia E_0

infinitamente degenerados, característicos de átomos isolados. Portanto, o potencial periódico, que representa a interação com os núcleos atômicos em uma rede cristalina, bem como a interação entre sítios adjacentes são cruciais para a formação da estrutura de bandas. De fato, em materiais reais, o cálculo da estrutura de bandas é mais sofisticado.

Uma vez que os elétrons são férmions e obedecem ao princípio de exclusão de Pauli, o confinamento com o núcleo atômico leva a formação de orbitais (1s, 2s, 2p, 3d, etc). Em um sólido real, portanto, para cada orbital atômico, há a formação de uma banda de energia, desta forma, o preenchimento dessas bandas ocorrem de maneira ordenada, dos estados de menor energia para os de maior energia, como se era esperado. Chamamos então a última banda de energia preenchida de Banda de Valência (BV) e a banda seguinte de Banda de Condução (BC). No zero absoluto ($T = 0$ K), as bandas de energias mais baixas não contribuem para as propriedades elétricas e ópticas do material. Como todos os estados dessas bandas internas estão completamente ocupados, um elétron só poderia participar se fosse excitado para um estado vazio em uma banda superior. No entanto a energia necessária para que essa excitação ocorra é muito grande. Em contrapartida, os elétrons da BV estão energeticamente próximos da BC, permitindo que sejam excitados com energias significativamente menores. A diferença mínima de energia entre essas duas bandas é chamada de *bandgap*, conceito fundamental para a caracterização de materiais. Por exemplo, materiais com *bandgap* nulo são classificados como metais, pois não exigem energia de excitação para que um elétron transite da BV para a BC, permitindo o fluxo livre de cargas sob qualquer campo elétrico aplicado. Em contrapartida, materiais com *bandgap* não nulo são divididos em isolantes, que apresentam altos *bandgaps* que impedem a excitação eletrônica em condições convencionais; e semicondutores, cujos valores de *bandgap* são suficientemente reduzidos, facilitando a excitação de elétrons para a BC.

Próximo ao mínimo da BC (ou ao máximo BV), a dispersão $E(k)$ tende a apresentar um comportamento parabólico. Podemos expandir $E(k)$ em série de Taylor em torno de k_0 onde a banda pode ser aproximada parabolicamente,

$$E(k) = E(k_0) + \underbrace{\frac{dE}{dk}}_{=0} \Big|_{k=k_0} (k - k_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2E}{dk^2} \Big|_{k=k_0} (k - k_0)^2 + \dots$$

$$E(k) \approx E_0 + \frac{\hbar^2(k - k_0)^2}{2m^*}. \quad (1.18)$$

O termo linear da expansão naturalmente se anula pois estamos expandindo em um ponto crítico, isto é, $E'(k_0) = 0$. Esse comportamento da Eq. (1.18) é análogo à relação de dispersão de uma

partícula livre,

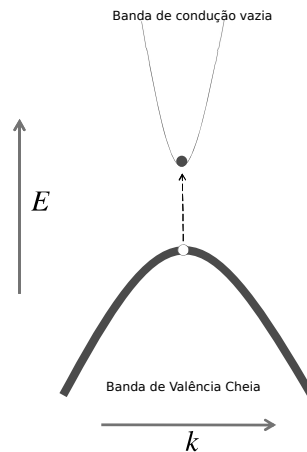
$$E_{\text{livre}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (1.19)$$

permitindo descrever elétrons próximos aos mínimos da BC como quase-partículas livres com massa efetiva m^* , definida em termos da curvatura da banda

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E(k)}{dk^2}}. \quad (1.20)$$

Esse resultado simplifica bastante o problema acerca dos movimentos dos portadores de cargas em um cristal, uma vez que podemos descrever a dinâmica do portador através de uma equação de Schrödinger "efetiva", onde o potencial periódico da rede é incorporado à massa efetiva m^* , permitindo tratar o elétron como uma partícula livre sujeita apenas a potenciais externos V_{ext} .

Figura 3 – Representação esquemática de um par elétron-buraco. A banda de valência possui um único estado vazio (buraco), enquanto a banda de condução possui um único estado preenchido (elétron).



Fonte: (4)

Em geral, as bandas de valência e condução possuem curvaturas distintas. Portanto, a massa efetiva de um elétron na BC é diferente da massa efetiva na BV. Quando um elétron é excitado da BV para a BC, ele deixa um estado vazio na BV, ver Fig. (3). Este estado vazio, é denominado de buraco, que comporta-se como uma quase-partícula com carga positiva $+e$ e massa efetiva m_h^* determinada pela curvatura da banda de valência. A dinâmica de um sistema com muitos elétrons na BV e um estado vazio é matematicamente equivalente à de um sistema com a BV somente com uma quase-partícula com carga positiva — o buraco. Esta descrição simplifica enormemente o tratamento teórico, pois ao invés de descrever $\sim 10^{23}$ elétrons com alguns estados vazios, descrevemos apenas alguns elétrons na BC e alguns buracos na BV (4).

1.2 Exciton

Excitons são estados excitados dos cristais, que consistem de pares elétron-buraco ligados devido à atração coulombiana entre eles. Os excitons podem ser formados, por exemplo, pela absorção de um fóton por um elétron na BV, que o excita para BC. Neste caso, a menor energia necessária de um fóton absorvido para a formação de um exciton é chamada de *bandgap* óptico, ver Fig. (4) a), que é necessariamente menor do que o *bandgap* do material. Isso ocorre porque para a formação do par ligado é necessário considerar a energia de ligação E_b entre o elétron e o buraco. Desta forma, a energia de ligação é calculada experimentalmente pela diferença entre o *bandgap* e o *bandgap* óptico do material, $E_b = E_g - E_{\text{opt}}$.

Existem três tipos de excitons: os excitons de Frenkel, os excitons de transferência de carga e os excitons de Wannier-Mott (6). Excitons de Frenkel são excitons fortemente ligados e localizados no mesmo átomo ou mesma molécula, que geralmente ocorrem em cristais moleculares e em alguns cristais iônicos (7, 8). Excitons de transferência de carga são o resultado da separação espacial entre elétron e buraco em moléculas ou átomos vizinhos, sendo encontrados em cristais moleculares (9) e heteroestruturas semicondutoras (10). Excitons de Wannier-Mott são excitons livres deslocalizados e com grande raio de Bohr, que ocorrem principalmente em semicondutores (3). Todos os três tipos de excitons estão ilustrados na Fig. (4) c).

O Hamiltoniano do exciton sob a aproximação de massa efetiva pode ser escrito como

$$H_{\text{exc}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 + V(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|), \quad (1.21)$$

onde m_e^* e m_h^* são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente, \mathbf{r}_e e \mathbf{r}_h são suas posições, e $V(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|)$ é o potencial de interação entre eles. Este problema de dois corpos pode ser resolvido utilizando a mudança de variável convencional para a coordenada do centro de massa,

$$\mathbf{R} = \frac{m_e^* \mathbf{r}_e + m_h^* \mathbf{r}_h}{m_e^* + m_h^*}, \quad (1.22)$$

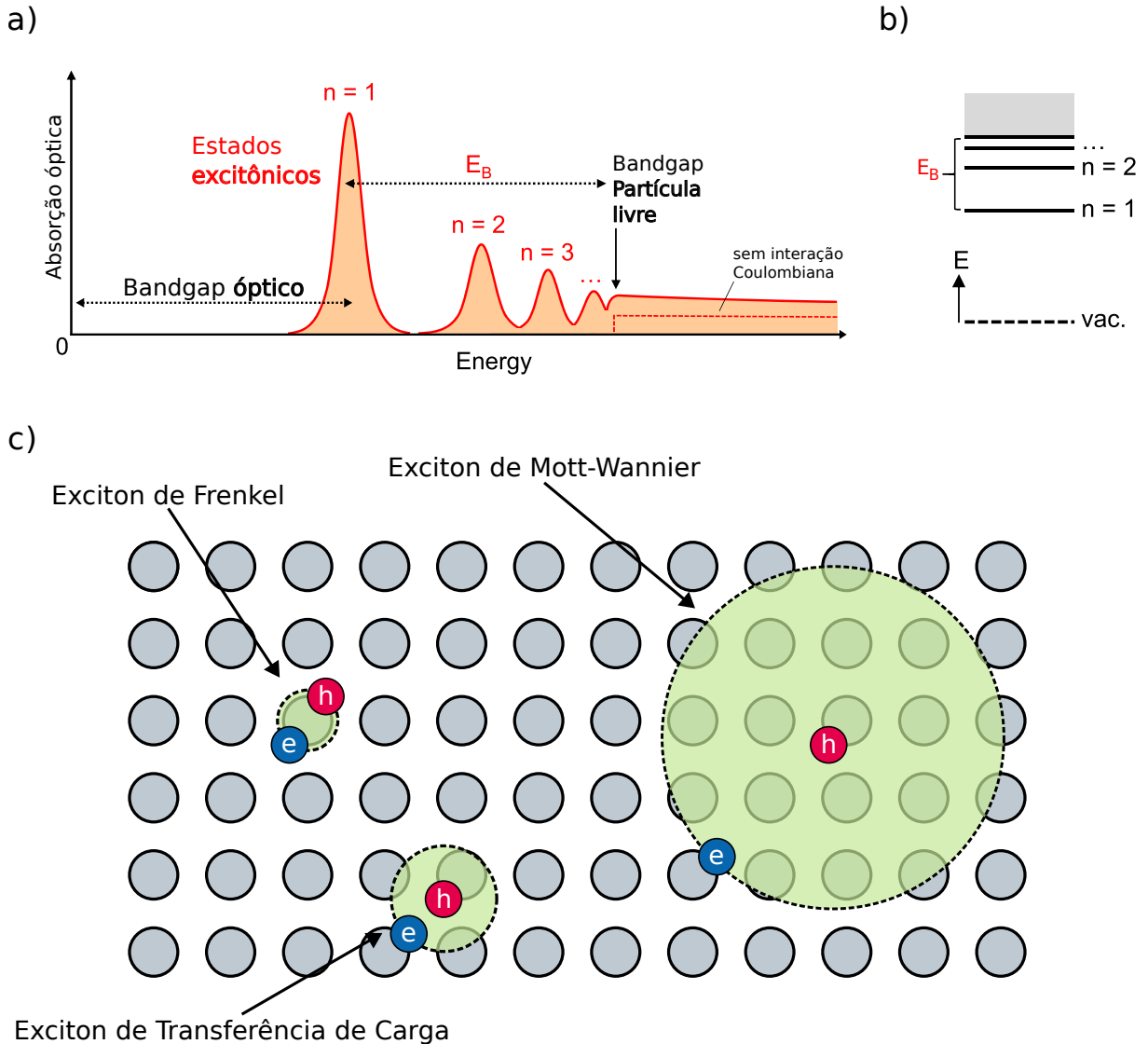
e a coordenada relativa,

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h. \quad (1.23)$$

Que nos permite escrever,

$$H_{\text{exc}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - V(r), \quad (1.24)$$

Figura 4 – (a) Gráfico de absorção óptica em função da energia do fóton incidente de um semiconductor puro ideal. Os picos de absorção antes do *bandgap* correspondem a transições excitônicas discretas, identificadas pelo seu número quântico principal n ($n = 1, 2, 3, \dots$). O primeiro pico representa o estado fundamental do exciton ($n = 1$), seguido pelos estados excitados ($n = 2, 3, \dots$). Após *bandgap*, observa-se a absorção no contínuo prevista pela aproximação de um elétron e teoria de bandas. (b) Séries de energia de ligação de um exciton, que no limite em que $n \rightarrow \infty$ a energia de ligação tende a energia da partícula livre. (c) Representação esquemática dos diferentes tipos de excitons.



Fonte: Figs. a) e b) adaptadas de (5) e c) elaborada pelo autor.

onde $M = m_e^* + m_h^*$ é a massa total e $\mu = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$ é a massa reduzida. A solução deste problema é análoga ao do átomo de hidrogênio quando consideramos o potencial coulombiano $V(r) = e^2 / 4\pi\epsilon r$, onde ϵ é a constante dielétrica efetiva do material. Neste caso, considerando um sistema bidimensional, obtemos a série de energias de Rydberg, mostrada na Fig. (4) b),

$$E_b^n = -\frac{Ry^*}{(n - 1/2)^2}, \quad (1.25)$$

onde n é o número quântico principal e $Ry^* = \mu e^4 / 2(4\pi\epsilon\hbar)^2$ é a energia de Rydberg efetiva do exciton.

O problema com esse cálculo é que ele não condiz com resultados experimentais. A energia de ligação de excitons em materiais bidimensionais, que serão discutidos na próxima seção, desviam da série de Rydberg Eq. (1.25) (11). A principal razão para isso está associado ao ambiente dielétrico inhomogêneo da monocamada de TMD. Em materiais 2D, o exciton está confinado em uma camada atômica fina, mas suas linhas de campo elétrico se estendem e escapam para os meios adjacentes, estes que, por sua vez, possuem constantes dielétricas diferentes. A ilustração da Fig. (5) mostra qualitativamente essa descrição. Esse efeito resulta em um potencial coulombiano blindado, conhecido como potencial de Rytova-Keldysh (12, 13),

$$V(r) = -\frac{\pi e^2}{2r_0} \left[H_0\left(\frac{r}{r_0}\right) - Y_0\left(\frac{r}{r_0}\right) \right], \quad (1.26)$$

onde r_0 é o raio de blindagem característico, e H_0 e Y_0 são as funções de Struve e Neumann, respectivamente. Este potencial interpola entre um comportamento logarítmico para distâncias curtas $r \ll r_0$ e o potencial coulombiano usual $1/r$ para distâncias longas $r \gg r_0$.

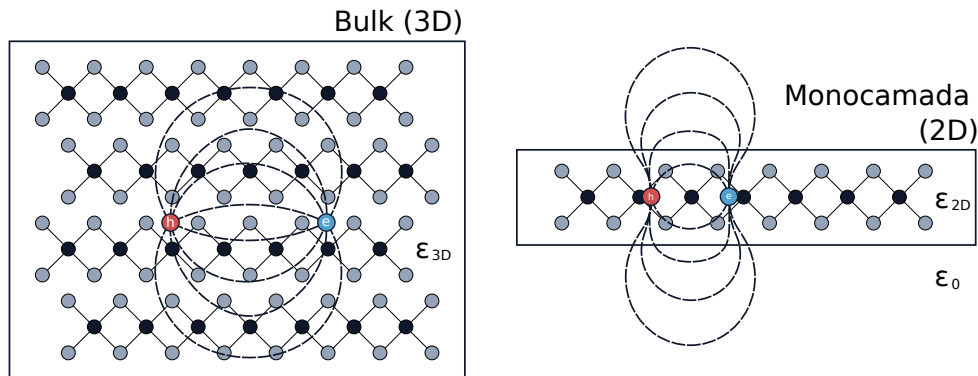
O cálculo correto da energia de ligação é importante pois estabelece a estabilidade térmica do exciton e, conseqüentemente, a temperatura até a qual os seus estados permanecem bem definidos. Além disso, estabelece também a energia do fóton emitido durante o processo de recombinação do exciton, e portanto a cor da luz emitida pelo material.

1.3 Materiais bidimensionais

Um grande avanço na engenharia de materiais 2D ocorreu há aproximadamente duas décadas, quando a utilização de uma fita adesiva permitiu a esfoliação de grafite, cristal tridimensional, em grafeno, monocamada atômica fina (14). Esta dissertação concentra-se no estudo destes materiais atômica finos. Os materiais 2D apresentam não apenas os fenômenos quânticos característicos da escala nanométrica, mas também interações entre partículas intensificadas devido à dimensionalidade reduzida e à conseqüente diminuição da blindagem eletrostática, ver Fig. (5). Adicionalmente, esses sistemas favorecem o uso de campos elétricos externos para modificar as propriedades eletrônicas do material (15), exibem alta mobilidade de portadores de carga (16), e muitos deles interagem fortemente com a luz (17), para citar alguns exemplos.

Nas últimas décadas, o grafeno foi extensivamente estudado devido às suas proprie-

Figura 5 – Ilustração no espaço real da interação de Coulomb levando à formação de um par elétron-buraco ligado em um material 3D, à esquerda, e em um material 2D, à direita. Em um material 3D, a maioria das linhas de campo elétrico do exciton permanecem confinadas dentro do material, sujeitas à constante dielétrica ϵ_{3D} , que blinda efetivamente a interação coulombiana. Em contraste, em materiais 2D, uma fração significativa das linhas de campo escapa para o meio externo, onde a constante dielétrica ϵ_0 é tipicamente menor que ϵ_{2D} . Esta redução na blindagem dielétrica intensifica a interação elétron-buraco, resultando em excitons com energias de ligação maiores.

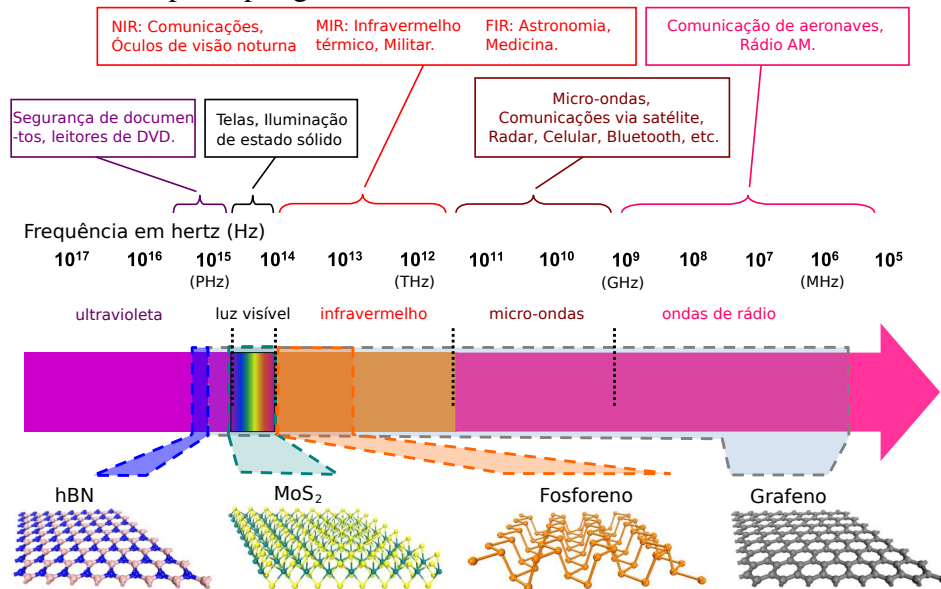


Fonte: Elaborada pelo autor.

dades eletrônicas (18, 19), mecânicas (20) e térmicas (21), porém sua utilização como dispositivo eletrônico de chaveamento tem sido desafiada devido à sua natureza semimetálica. Isto é, a ausência de *bandgap* impede que o material interrompa o fluxo de corrente elétrica de forma eficiente. Isso levou pesquisadores a direcionarem sua atenção para outros cristais lamelares que podem ser isolados em monocamadas. Para citar alguns exemplos, temos o isolamento de monocamadas de nitreto de boro hexagonal (hBN) e o dissulfeto de molibdênio (MoS_2) em 2005 (22) e, em 2014, o fosforeno (23). O surgimento desses novos materiais 2D traz grandes perspectivas nos campos de dispositivos optoeletrônicos e nanofotônica (24), uma vez que, como pode ser visto na Fig. (6), eles podem cobrir uma ampla variedade do espectro eletromagnético devido às suas diversas propriedades eletrônicas. Além disso, eles são considerados um dos candidatos mais promissores para estender a Lei de Moore (25).

O MoS_2 mencionado anteriormente faz parte de uma subclasse dos materiais 2D chamadas de *Transition Metal Dichalcogenides* (TMD). Essa subclasse de materiais são do tipo MX_2 , com M sendo um metal de transição, normalmente Molibdênio (Mo) ou Tungstênio (W), e X um calcogênio, normalmente Enxofre (S), Selênio (Se) ou Telúrio (Te). Semelhante ao grafite, na sua forma *bulk* eles são formados por camadas lamelares empilhadas ligadas fracamente por van der Waals, o que significa que permite a exfoliação mecânica como uma das técnicas de produção.

Figura 6 – Representação da cobertura do espectro eletromagnético de materiais 2D. Na parte superior do painel, são apresentadas as aplicações que utilizam as diferentes faixas eletromagnéticas, abrangendo desde leitores de DVD até comunicações por rádio. As siglas NIR, MIR e FIR indicam, respectivamente, o infravermelho próximo, médio e longo. Na base do painel, da esquerda para a direita, são mostradas as estruturas atômicas do hBN, MoS₂, fosforeno e grafeno. As possíveis faixas espectrais cobertas por esses materiais 2D, devido às suas diversas propriedades eletrônicas, são delimitadas pelos polígonos coloridos.

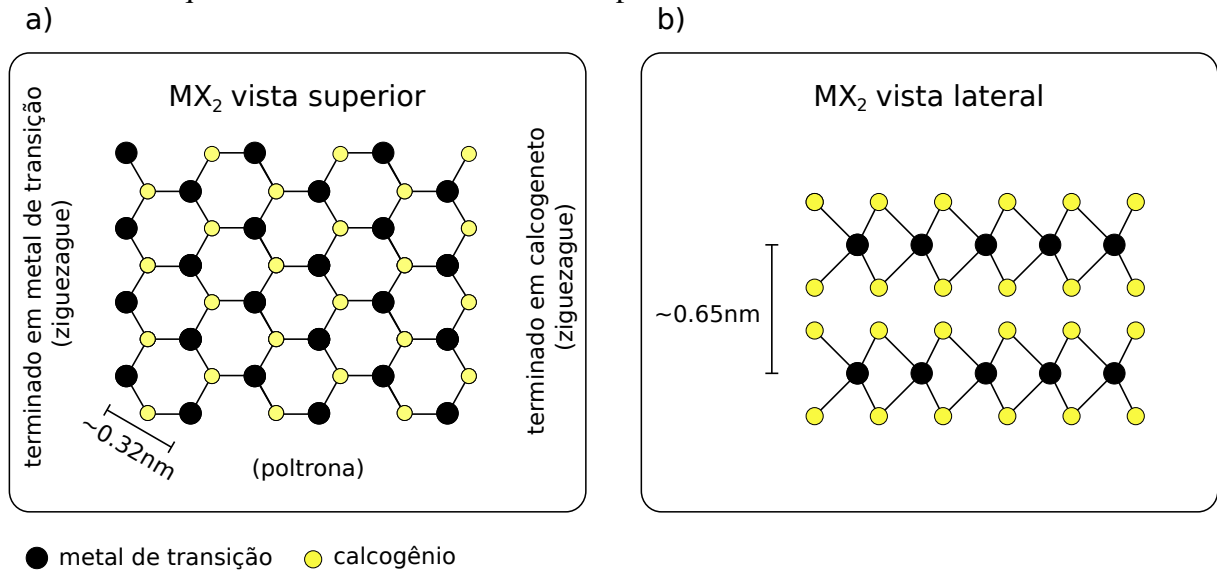


Fonte: Adaptada de (26).

Essas monocamadas de TMDs são formadas por átomos de metais de transição sandwichados por átomos de calcogênios, como é possível ver na Fig. (7) b). Os TMDs tipicamente apresentam três estruturas polimórficas diferentes, denominadas 1T, 2H e 3R. Os primeiros números indicam o número de camadas na célula unitária e as letras subsequentes representam a simetria da rede, T = trigonal, H = hexagonal, R = romboédrica. Além disso, são divididos por grupos definidos pela posição dos metais de transição na tabela periódica. Daqui em diante, trataremos apenas dos TMDs do grupo VI que são do tipo 2H, pois são semicondutores de *bandgap* direto e termodinamicamente estáveis em temperatura ambiente (27).

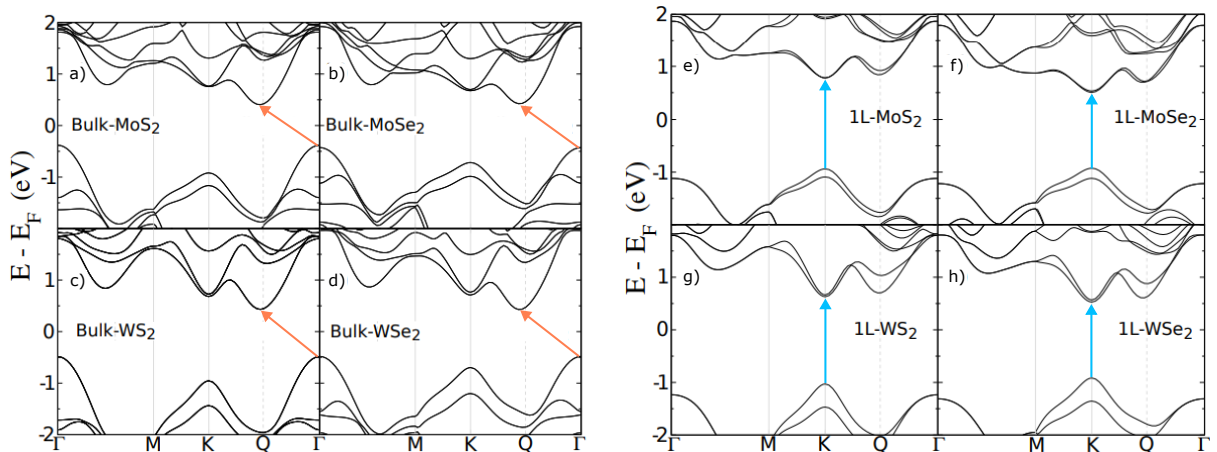
A Fig. (8) mostra as estruturas de bandas de *bulk* TMDs e das suas monocamadas, ilustrando a transição de *bandgap* indireto para direto (29, 30, 31). Nos materiais em *bulk*, o MBV está localizado no ponto Γ , enquanto o MBC se encontra próximo à esquerda do ponto Q, configurando um *bandgap* indireto. Já na versão monocamada desses materiais, tanto o MBV quando o MBC estão na região K e K', resultando em um *bandgap* direto. Esta transição é importante para aplicações em optoeletrônica, uma vez que materiais de *bandgap* direto são mais eficientes nos processos de absorção e emissão de luz (32).

Figura 7 – Ilustração esquemática de uma monocamada de MX_2 , com $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ e $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ou Te , isto é, do tipo 2H. (a) Vista superior mostrando as três possíveis terminações de borda: ziguezague terminada em metais de transição, ziguezague terminada em calcogeneto e poltrona (*armchair*). (b) Vista lateral de duas camadas empilhadas. As ligações intracamadas são ligações covalentes fortes, enquanto as ligações intercamadas são ligações de van der Waals fracas. A constante de rede típica é $a \approx 0.32 \text{ nm}$, enquanto a distância intercamada é aproximadamente $c \approx 0.65 \text{ nm}$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 8 – Estruturas de bandas de (a-d) MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 e WSe_2 *bulk* e (e-h) em monocamada. As setas indicam o bandgap, direto (laranja) ou indireto (azul), para cada material.



Fonte: Adaptado de (28).

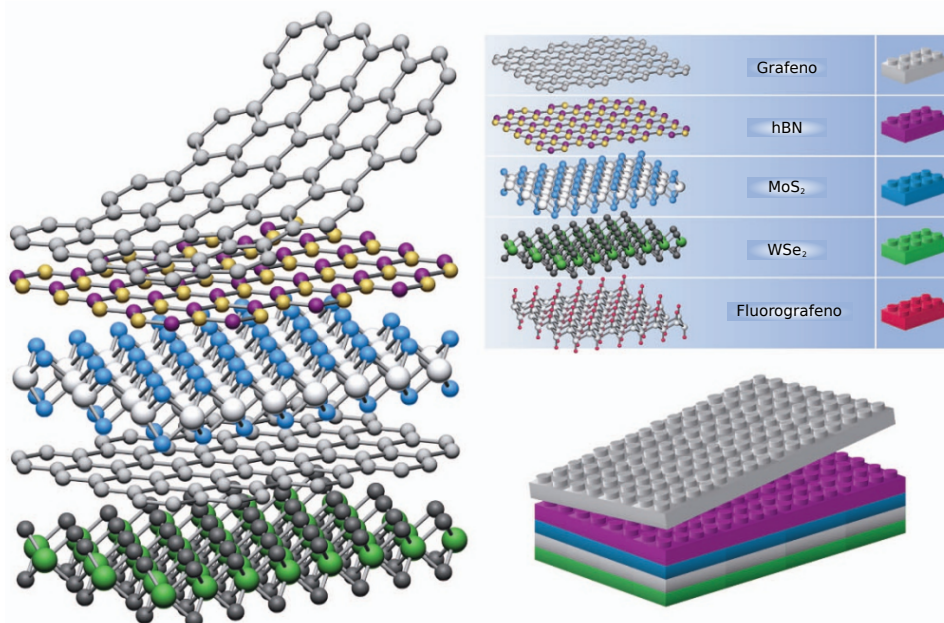
Em TMDs, as energias de ligação de excitons são tipicamente da ordem de centenas de meV (33), permitindo que os excitons sejam estáveis e observáveis à temperatura ambiente, ao contrário dos semicondutores 3D e quase-2D tradicionais cujas energias de ligação são da ordem de dezenas de meV (4, 34). Além dos excitons neutros, a forte interação coulombiana em materiais 2D favorece a formação de complexos excitônicos (35, 36, 37, 38), como trions e

biexcitons. Esses e outros fenômenos físicos, como acoplamento spin-órbita e regras de seleção (39, 40, 41), que estão além do escopo deste trabalho, tornam os TMDs uma plataforma adequada para dispositivos optoeletrônicos.

1.3.1 Heteroestruturas de Van der Waals

Apesar das propriedades interessantes das monocamadas de TMDs, suas limitações, como estabilidade a longo prazo (42), defeitos (43) e altas resistências de contato (44), têm motivado pesquisadores a buscar diferentes tipos de soluções. Uma das soluções para a construção de materiais com propriedades "sob medida" são as heteroestruturas de Van der Waals (vdW), como a ilustrada na Fig. (9). Em 2013, Geim e Grigorieva propuseram a montagem de novos materiais através do empilhamento de monocamadas (45), estabelecendo um novo paradigma na engenharia de materiais. A combinação de diferentes materiais 2D, cada um com suas propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas, permite criar heteroestruturas com propriedades que não existem nos materiais individualmente (46). Diferentemente das heteroestruturas epitaxiais de semicondutores 3D que exigem que os materiais possuam a mesma estrutura cristalina (47), a natureza das ligações de vdW entre as camadas elimina essa necessidade de compatibilidade (48).

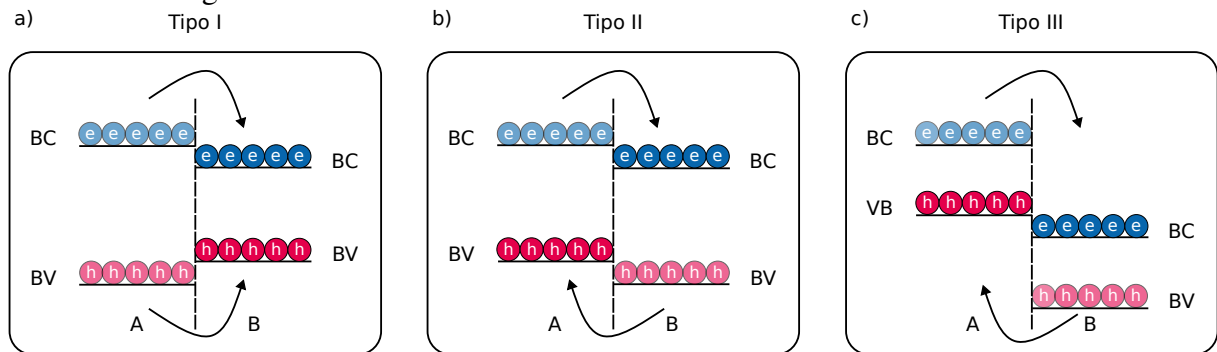
Figura 9 – À esquerda, representação de uma heteroestrutura formada pelo empilhamento de diferentes materiais 2D. À direita, no painel superior, diferentes cristais 2D são ilustrados como blocos de *Legó*, que podem ser empilhados, painel inferior, para criar um novo material.



Fonte: (45).

As heteroestruturas podem apresentar três tipos diferentes de alinhamento de bandas. O alinhamento de bandas do tipo-I, também chamado de *straddling*, ocorre quando ambas as BC e BV de um material estão contidas dentro do *bandgap* do outro material. Neste caso, tanto elétrons quanto buracos encontram-se preferencialmente no mesmo material, material B na Fig. (10) a). Este alinhamento de bandas por sua vez favorece a formação de excitons intracamada, e pode ser encontrada em heteroestruturas como $\text{MoS}_2/\text{ReS}_2$ (49) e WS_2/PtS_2 (50).

Figura 10 – Ilustração dos diferentes tipos de alinhamento de bandas. (a) Alinhamento do tipo-I, onde o *bandgap* do material B está contido no *bandgap* do material A, confinando elétrons e buracos no material B. (b) Alinhamento do tipo-II, onde tanto a BC quanto a BV do material B estão abaixo da BC e da BV, respectivamente, do material A, favorecendo a separação espacial de elétrons e buracos em materiais distintos. (c) Alinhamento do tipo-III, um caso extremo do alinhamento do tipo-II, onde a BC do material B está abaixo da BV do material A, favorecendo além da separação espacial de cargas o tunelamento de elétrons da BV do material A para a BC do material B. As setas, bem como a opacidade dos portadores de carga, indicam a transferência de cargas entre os materiais A e B.

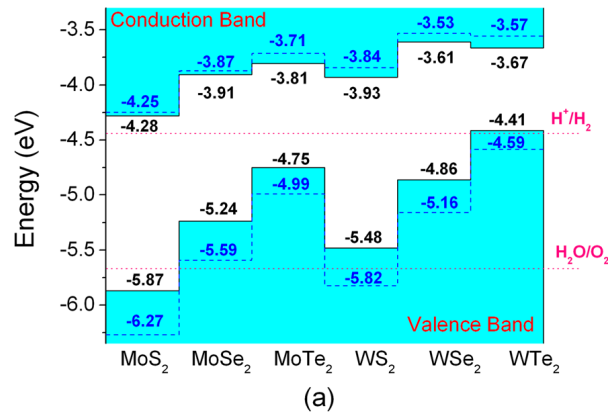


Fonte: Elaborada pelo autor.

O alinhamento do tipo-II, ou *staggered*, é caracterizado por uma configuração onde as bandas de um material estão deslocadas em relação ao outro, promovendo a separação espacial de elétrons e buracos em camadas distintas. Como ilustrado na Fig. (10) b), os elétrons excitados por fótons tendem a se acumular na BC do material com menor energia de condução, material B, enquanto os buracos permanecem na BV do material com maior energia de valência, material A. Esta separação espacial resulta na formação de excitons intercâmara, um caso específico dos excitons de transferência de carga, que possuem momento de dipolo perpendicular ao plano das camadas (51, 52) e tempos de vida significativamente maiores que os excitons intracamada (53, 54, 55). Heteroestruturas de TMDs geralmente apresentam alinhamento de bandas tipo-II (56), como ilustrado na Fig. (11).

O alinhamento do tipo-III, ou *broken gap*, representa um caso extremo do tipo-II

Figura 11 – Alinhamento de bandas calculado para monocamadas de MX_2 .



Fonte: (57)

onde a BV de um material está energeticamente acima da BC do outro material, conforme mostrado na Fig. (10) c). Nesta configuração, além da separação espacial de portadores, ocorre o tunelamento espontâneo de elétrons da BV do material A para a BC do material B (58, 59), resultando em propriedades eletrônicas distintas. Este tipo de alinhamento é menos comum em heteroestruturas de TMDs, mas pode ser observado em combinações específicas como WTe_2/HfS_2 (60).

Como mencionado anteriormente, heteroestruturas de TMDs normalmente apresentam alinhamento de bandas do tipo-II. Como resultado direto, elas podem hospedar excitons intercamada através do seguinte processo de formação: primeiramente, a absorção óptica interbanda, isto é, no mesmo material, leva à formação de um exciton intracamada. Em seguida, devido ao desalinhamento das bandas, cada portador de carga é transferido para uma camada diferente através de um rápido processo de transferência de carga, <50 fs (61). Este processo é mediado pelos pontos fortemente hibridizados $Q(\Gamma)$ para a transferência de elétrons (buracos) (62). Esses pontos atuam como "pontes" que facilitam o caminho que os portadores de carga precisam percorrer entre as camadas. Uma vez que os elétrons e buracos estão espacialmente separados em camadas distintas, eles se ligam através da interação coulombiana, formando excitons intercamada.

Devido a esta separação espacial entre elétrons e buracos notamos três consequências principais. Primeiramente, os excitons intercamada possuem uma energia de ligação menor que a dos excitons intracamada, ainda que apresentam energias de ligação da ordem de centenas de meV (63). Em segundo lugar, os excitons intercamada exibem um momento de dipolo elétrico permanente perpendicular ao plano das camadas. Isso leva, por um lado, a fortes interações repulsivas de curto alcance entre excitons e, por outro, à possibilidade de controlar a energia

destes através da aplicação de um campo elétrico (64). Por fim, a sobreposição entre as funções de onda dos portadores de carga é significativamente reduzida e, como resultado, a taxa de recombinação também. Por esse motivo, esses excitons possuem tempos de vida mais longos. Isso oferece a possibilidade, por exemplo, de estudar efeitos correlacionados, como condensação de Bose-Einstein (65).

2 ELÉTRONS, BURACOS E EXCITONS DE MOIRÉ EM HETEROBICAMADAS DE TMDs

Neste capítulo, investigaremos as propriedades excitônicas em heterobcamadas rotacionadas de TMDs. Inicialmente, proporemos um modelo teórico para o cálculo das propriedades excitônicas nesses materiais. Este modelo será comparado com duas abordagens utilizadas na literatura: o modelo de exciton de moiré (mX), que trata o exciton como uma quase-partícula que se move no potencial periódico, e o modelo de elétron e buraco de moiré (mEH), que incorpora os efeitos do potencial de moiré através de massas efetivas modificadas pelo potencial de moiré. Finalmente, exploraremos a possibilidade da formação de excitons de transferência de carga no plano do material, onde elétrons e buracos são espacialmente separados pelo potencial de moiré, representando um regime onde a aproximação de exciton de moiré não é mais válida.

2.1 Super-redes de Moiré

Quando duas monocamadas de vdW são empilhadas com um ângulo de rotação relativo entre as camadas ou com diferentes constantes de rede, uma estrutura chamada de super-rede de moiré emerge. Em 2018, a realização experimental de bicamadas de grafeno rotacionadas demonstrou que o controle do ângulo de rotação pode levar ao surgimento de fases eletrônicas fortemente correlacionadas, como isolantes de Mott e supercondutividade não convencional (66, 67). Desde então, pesquisadores tem voltado esforços para o estudo desses sistemas em diversos materiais, como TMDs (68, 69, 70) e hBN (71, 72).

No caso de camadas semicondutoras, se os estados eletrônicos estão acoplados entre as camadas, esta super-rede de moiré resulta em um potencial para os estados das bandas de condução (elétrons) e valência (buracos) (73). Este potencial de moiré produz uma variedade de fenômenos interessantes, variando desde a possibilidade de produzir bandas quase planas (74, 75) e estados correlacionados (76, 77, 67, 78) até a localização de excitons na rede, que pode servir como plataforma para simulações quânticas (79, 80).

Usualmente consideramos que em materiais 2D com padrões de moiré, o potencial de moiré é raso e muito mais fraco que a energia de interação elétron-buraco. Como resultado, elétrons e buracos estão fortemente ligados entre si na forma de um exciton neutro, e o potencial de moiré tem influência significativa apenas sobre o centro de massa do exciton (73). No entanto, experimentos recentes em heteroestruturas de WSe_2/WS_2 fornecem fortes evidências da existência de pares elétron-buraco que são polarizados no plano pelo padrão de moiré (81). Isto

implica em uma quebra da aproximação do exciton de moiré, uma vez que elétrons e buracos não compartilham mais as mesmas regiões do plano do material, enquanto o modelo de exciton de moiré se baseia em um exciton para o qual a separação relativa elétron-buraco no plano é zero. Esta situação requer um modelo teórico onde a interação atrativa elétron-buraco e o potencial de moiré polarizador no plano sejam considerados simultaneamente no mesmo cálculo, de modo que a competição entre esses dois potenciais seja adequadamente levada em conta. De fato, mesmo nos casos onde os padrões de moiré localizam as funções de onda do elétron e do buraco no mesmo ponto do plano do material, tal modelo ainda seria necessário para um cálculo apropriado da interação elétron-buraco como uma forma de levar em conta o efeito da localização de partícula única sobre a energia de ligação excitônica.

2.1.1 Potencial de Moiré

O empilhamento atômico varia continuamente ao longo da super-rede de moiré, o que implica em uma modulação periódica da interação entre os átomos nas monocamadas, desta forma, buscamos reescrever essa modulação periódica como um potencial efetivo sentido pelos portadores de carga. Para isso, estamos interessados em descrever a periodicidade da super-rede de moiré formada pela rotação relativa θ entre duas monocamadas hexagonais empilhadas, como é o caso das heteroestruturas de TMDs. No espaço recíproco, cada monocamada hexagonal é caracterizada por uma rede de *Bravais*, cuja célula unitária é romboédrica e definida por dois vetores primitivos \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 com o mesmo módulo e orientados em um ângulo de 120° . Mantendo os vetores da primeira camada fixos e rotacionando os da segunda camada por um ângulo θ , os vetores recíprocos das duas monocamadas são dados por

$$\mathbf{a}_1 = \frac{2\pi}{a}(1,0), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad (2.1)$$

e

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{(1-\delta)a}(\cos \theta, \sin \theta), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{(1-\delta)a}(\cos(\theta + 120^\circ), \sin(\theta + 120^\circ)), \quad (2.2)$$

onde a é o parâmetro da rede não rotacionada e $\delta = (a-b)/b$ é a diferença relativa entre as duas redes. Seja \mathbf{k} o vetor que conecta os vetores recíprocos das duas redes,

$$\mathbf{k} = \mathbf{a}_1 - \mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(1 - \frac{\cos \theta}{1-\delta}, -\frac{\sin \theta}{1-\delta} \right), \quad (2.3)$$

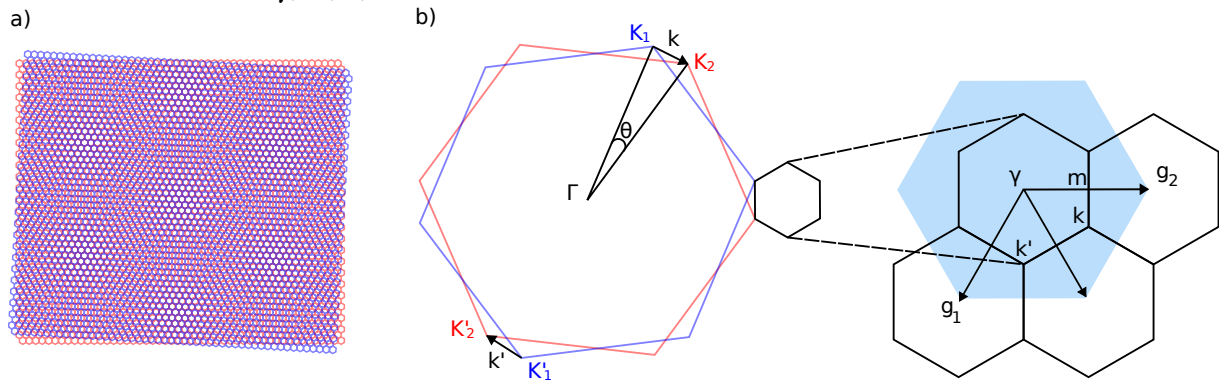
o parâmetro de rede do padrão de moiré pode ser calculado pela relação $\lambda = 2\pi/|\mathbf{k}|$, que com um pouco de álgebra nos leva a

$$\lambda = \frac{(1 - \delta)a}{\sqrt{2(1 - \delta)(1 - \cos \theta) + \delta^2}}. \quad (2.4)$$

Assumindo parâmetros de rede ligeiramente diferentes ($\delta \approx 0$), e um ângulo de rotação próximo de zero ($\theta \approx 0$), podemos reescrever a expressão como

$$\lambda = \frac{a}{\sqrt{\theta^2 + \delta^2}}. \quad (2.5)$$

Figura 12 – a) Representação esquemática do padrão de moiré formado por duas redes hexagonais empilhadas, onde é possível ver os padrões de interferência (regiões claras e escuras), gerados pela sobreposição atômica que se repetem periodicamente. b) À esquerda, Primeira zona de Brillouin das duas camadas com rotação relativa θ uma em relação à outra. Os pontos K_1 e K_2 , assim como K'_1 e K'_2 , correspondem aos vales das camadas superior e inferior, respectivamente. À direita, Zona de Brillouin de moiré resultante da diferença entre os vetores de onda das duas camadas, caracterizada pelos vetores da rede recíproca de moiré \mathbf{g}_1 e \mathbf{g}_2 , e seus pontos de alta simetria γ , m , k , etc.



Conforme ilustrado na Fig. (12) e pela Eq. (2.5), a zona de Brillouin de moiré (mBZ) é sempre menor ou igual à zona de Brillouin das redes constituintes, o que se traduz em uma célula unitária de moiré no espaço real sempre maior ou igual às células unitárias das monocamadas individuais. Além disso, devido à natureza discreta das redes, o alinhamento perfeito entre os átomos que as compõem ocorre apenas para determinados ângulos de rotação, denominados ângulos comensuráveis. Para ângulos arbitrários, o padrão de moiré não exibe necessariamente periodicidade exata, o que limita sua aplicação em métodos *ab initio*, devido à enorme quantidade de átomos em uma única célula unitária de moiré. Para contornar esta limitação, assumimos que o potencial de moiré é de fato periódico e pode ser aproximado como

$$V_M(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^6 V_j e^{-i\mathbf{g}_j \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.6)$$

onde \mathbf{g}_j são os vetores recíprocos da mBZ, conforme mostrado na Fig. (12) b). Devido à simetria \hat{C}_3 , os coeficientes V_j satisfazem $V_1 = V_3 = V_5$ e $V_2 = V_4 = V_6$, com $V_1 = V_2^*$, garantindo que V_M seja real. Portanto, o potencial é completamente determinado por apenas um parâmetro complexo $V_1 = V_0 e^{i\phi}$, que garante a quebra de simetria de inversão, que é importante em heteroestruturas. É fácil e importante notar que, devido aos diferentes orbitais atômicos que compõem as bandas de condução e valência, elétrons e buracos experimentam potenciais de moiré distintos, ou seja, $V_j^e \neq V_j^h$.

Embora o potencial da Eq. (2.6) seja geral, a determinação dos parâmetros V_j requerem cálculos *ab initio* para cada heteroestrutura. No caso de uma heteroestrutura $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$, para a qual o padrão de moiré já foi calculado em trabalhos anteriores (82), o potencial de moiré é dado por

$$V_{e(h)}(\mathbf{r}_{\mathbf{e}(\mathbf{h})}) = V_1^{e(h)} |f_1(\mathbf{r}_{e(h)})|^2 + V_2^{e(h)} |f_2(\mathbf{r}_{e(h)})|^2 + e E_z d(\mathbf{r}_{e(h)})/2, \quad (2.7)$$

onde a distância intercamada

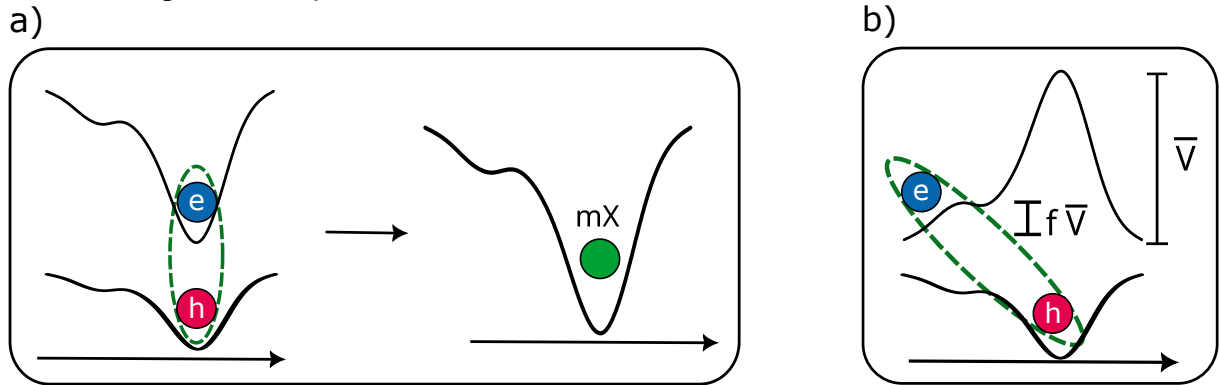
$$d(\mathbf{r}_{\mathbf{e}(\mathbf{h})}) = d_0 + d_1 |f_1(\mathbf{r}_{\mathbf{e}(\mathbf{h})})|^2 + d_2 |f_2(\mathbf{r}_{\mathbf{e}(\mathbf{h})})|^2 \quad (2.8)$$

também é afetada pelo padrão de moiré. As funções $f_1(\mathbf{r}) = (e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + e^{-i\hat{C}_3\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + e^{-i\hat{C}_3^2\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}})/3$ e $f_2(\mathbf{r}) = (e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + e^{-i(\hat{C}_3\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}+2\pi/3)} + e^{-i(\hat{C}_3^2\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}+4\pi/3)})/3$ capturam a forma de rede hexagonal do padrão de moiré nesta heteroestrutura, definindo um vetor de rede de moiré \mathbf{k} , ver Fig. (12) b). Nesta formulação do potencial de moiré, que é equivalente a Eq. (2.6), os parâmetros V_1 e V_2 são reais.

Para $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$, obtém-se $V_1^{e(h)} = -17.3(-107.1)$ meV e $V_2^{e(h)} = -13.8(-90.2)$ meV, que determinam a profundidade do potencial de confinamento de moiré para elétrons (buracos), como ilustrado na Fig. (13) a). Nestes cálculos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para esta heteroestrutura também mostram que, nesta combinação de materiais, o *bandgap* é sempre direto no ponto K da zona de Brillouin para qualquer região de empilhamento. A profundidade efetiva dos potenciais de moiré para elétrons e buracos é controlável por um campo elétrico externo E_z , devido à dependência espacial da separação intercamada, que é determinada pelos parâmetros $d_0 = 6.387$ Å, $d_1 = 0.544$ Å, e $d_2 = 0.042$ Å, também obtidos por DFT. Definimos este campo de tal forma que o potencial se torna mais profundo à medida que E_z aumenta com valores positivos.

Como discutido anteriormente, existem combinações de materiais para as quais dados experimentais sugerem que o potencial de moiré exibe mínimos em posições diferentes

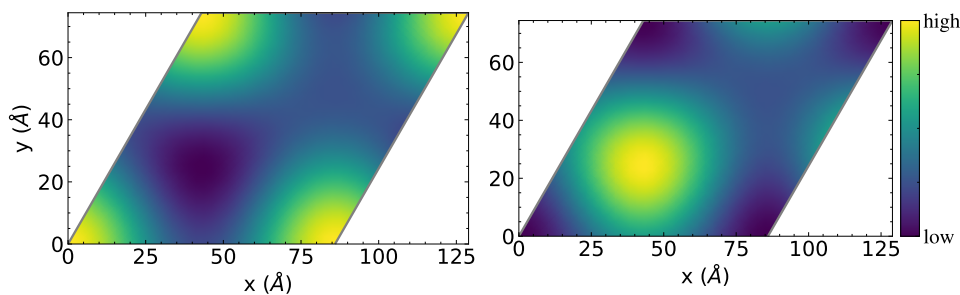
Figura 13 – Representação esquemática dos potenciais de moiré para elétrons e buracos. (a) À esquerda, caso onde os mínimos do potencial coincidem espacialmente para ambos os portadores de carga. À direita, ilustra-se a aproximação usual do modelo de exciton de moiré, onde o exciton é tratado como uma única quase-partícula sob um único potencial efetivo. (b) Potencial de moiré mas com mínimos espacialmente separados para elétrons e buracos. A barreira de potencial é controlada pelos parâmetros f e \bar{V} .



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

para elétrons e buracos (83). Como um modelo geral para este tipo de situação, definimos um potencial de moiré tipo hexagonal com características similares ao de $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$, mas com uma profundidade definida por $V_1^e = -V_1^h = \bar{V}$, $V_2^e = f\bar{V}$, e $V_2^h = -\bar{V}(1-f)$. Neste caso, os mínimos em $V_e(\mathbf{r}_e)$ e $V_h(\mathbf{r}_h)$, para elétrons e buracos, respectivamente, estão espacialmente separados, como esquematizado na Fig. (13) b) e representado na Fig. (14), e podem ser ajustados pelos parâmetros \bar{V} e f , permitindo assim controlar a intensidade do potencial de confinamento que leva a separação entre elétron e buraco ao longo do plano do material.

Figura 14 – Potencial de moiré tipo hexagonal para (a) elétrons e (b) buracos, definido pelos parâmetros f e \bar{V} . Note que os mínimos do potencial (regiões escuras) para elétrons e buracos estão em posições espacialmente separadas dentro da célula unitária. Cores mais escuras (claras) representam menores (maiores) valores de potencial.

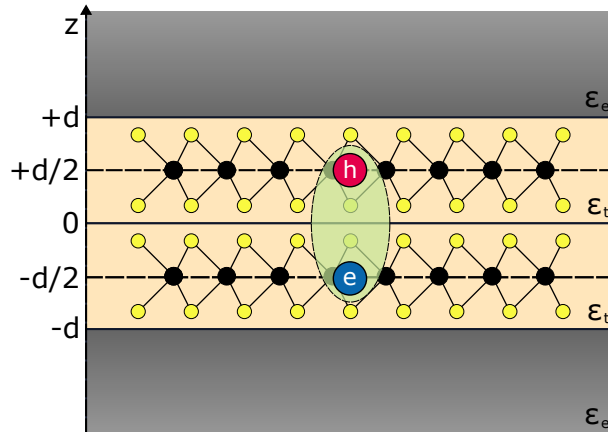


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

2.2 Modelo Teórico

Neste trabalho, propomos um modelo teórico no qual a equação de Schrödinger de massa efetiva para elétrons e buracos sob potenciais de moiré é resolvida, levando em conta a interação entre eles através de um procedimento iterativo de Hartree (84, 85). Este método permite evitar a aproximação de tratar elétrons e buracos sob padrões de moiré como partículas livres ao calcular as interações elétron-buraco em bicamadas rotacionadas, possibilitando assim uma descrição adequada da energia de ligação excitônica, força de oscilador, e distribuição espacial dos portadores de carga nesses materiais.

Figura 15 – Representação esquemática de uma heteroestrutura com um exciton intercamada. Duas camadas semicondutoras de espessura d e constante dielétrica ϵ_t estão em contato na interface $z = 0$. O elétron está localizado na camada inferior em $z_e = -d/2$ e o buraco na camada superior em $z_h = +d/2$. O sistema está envolto em um ambiente com constante dielétrica ϵ_e .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Inicialmente, aproximamos as duas camadas de TMD na heteroestrutura por duas camadas empilhadas, em contato em $z = 0$, conforme ilustrado na Fig. (15). Como a espessura e as constantes dielétricas de diferentes TMDs são muito similares (86), por simplicidade adotamos a mesma espessura $d = 6.15 \text{ \AA}$ e constante dielétrica $\epsilon_t = 14\epsilon_0$ para ambas as camadas. Além disso, assumimos que as camadas estão envoltas por material com constante dielétrica ϵ_e , que para os materiais usados nos cálculos, hBN e safira, é isotrópica. Visto que as diferentes constantes dielétricas entre os materiais não deve mudar significativamente, o uso de uma única constante dielétrica ϵ_t para o ambiente é justificada.

O potencial de interação $V_{\text{eff}}(r) = e\Phi(r)$ é obtido a partir do potencial eletrostático $\Phi(r)$ que resulta da solução da equação de Poisson neste sistema, medido na posição do buraco

($z = +d/2$) considerando um elétron em $z = -d/2$,

$$\vec{\nabla} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}(z) \vec{\nabla} \Phi = \frac{-e\delta(z+d/2)}{\varepsilon_t}, \quad (2.9)$$

onde a blindagem dielétrica é constante por partes, sendo $\boldsymbol{\varepsilon}(z) \equiv \boldsymbol{\varepsilon}_{t(e)}$ se $|z| \leq d/2$ ($|z| > d/2$).

Como sabemos, as condições de contorno entre a bicamada e o ambiente requerem continuidade do potencial,

$$\Phi(\mathbf{r}, -d - \varepsilon) = \Phi(\mathbf{r}, -d + \varepsilon), \quad (2.10)$$

$$\Phi(\mathbf{r}, d - \varepsilon) = \Phi(\mathbf{r}, d + \varepsilon), \quad (2.11)$$

e de sua derivada,

$$\varepsilon_e \frac{\partial \Phi}{\partial z}(\mathbf{r}, -d - \varepsilon) = \varepsilon_t \frac{\partial \Phi}{\partial z}(\mathbf{r}, -d + \varepsilon), \quad (2.12)$$

$$\varepsilon_t \frac{\partial \Phi}{\partial z}(\mathbf{r}, d - \varepsilon) = \varepsilon_e \frac{\partial \Phi}{\partial z}(\mathbf{r}, d + \varepsilon), \quad (2.13)$$

quando $\varepsilon \rightarrow 0$.

Tentamos uma solução tal que (87, 88) $\Phi = Ae^{kz}$ ($\Phi = De^{-kz}$) para $z < -d$ ($z > +d$), e $\Phi = Be^{kz} + Ce^{-kz} + e^{-k|z+d/2|}$ para $|z| \leq d$. Com esta função, o potencial de interação elétron-buraco no sistema é eventualmente obtido como

$$V_{\text{int}}(r) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{J_0(kr)}{k\varepsilon_{\text{eff}}(k)} kdk, \quad (2.14)$$

onde

$$\varepsilon_{\text{eff}}(k) = \frac{\varepsilon_t}{B(k)e^{kd/2} + C(k)e^{-kd/2} + e^{-kd}}. \quad (2.15)$$

Os parâmetros $B(k)$ e $C(k)$ são obtidos resolvendo o conjunto de equações acopladas que representam as condições de contorno,

$$\begin{pmatrix} e^{-kd} & -e^{-kd} & -e^{kd} & 0 \\ \varepsilon_e e^{-kd} & -\varepsilon_t e^{-kd} & \varepsilon_t e^{kd} & 0 \\ 0 & e^{kd} & e^{-kd} & -e^{-kd} \\ 0 & \varepsilon_t e^{kd} & -\varepsilon_t e^{-kd} & \varepsilon_e e^{-kd} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-kd/2} \\ \varepsilon_t e^{-kd/2} \\ -e^{-3kd/2} \\ \varepsilon_t e^{-3kd/2} \end{pmatrix}. \quad (2.16)$$

Resolver este sistema de equações leva a

$$\varepsilon_{\text{eff}}(k) = \varepsilon_t \frac{e^{2dk}(\varepsilon_e + \varepsilon_t)^2 - e^{-2dk}(\varepsilon_e - \varepsilon_t)^2}{e^{-dk} [e^{dk}(\varepsilon_e + \varepsilon_t) - (\varepsilon_e - \varepsilon_t)]^2}. \quad (2.17)$$

É fácil verificar que a expressão para a blindagem dielétrica efetiva possui os limites corretos nas aproximações bem conhecidas usualmente feitas para interações elétron-buraco em semicondutores 2D. Se $\varepsilon_t = \varepsilon_e$, obtém-se a blindagem eletrostática para a interação de Coulomb entre duas cargas separadas por uma distância d , como esperado para um sistema com constante dielétrica homogênea. Por outro lado, se a mesma abordagem é adotada, assumindo ambas as cargas em $z = 0$ e considerando $\varepsilon_e \ll \varepsilon_t$ e $kd \ll 1$, recupera-se a expressão para a blindagem eletrostática de Rytova-Keldysh (89, 90).

Para garantir a eficiência do algoritmo numérico utilizado para obter as energias de ligações excitônicas, é ideal utilizar um potencial analítico no espaço real. No entanto, a integral na Eq. (2.14) não possui uma solução analítica conveniente para a função dielétrica efetiva do exciton intercamada na Eq. (2.17) e a solução da mesma em tempo de compilação através de *loops* deixaria o desempenho proibitivamente lento. Assim como se substitui $\rho \rightarrow \sqrt{\rho^2 + d^2}$ na interação de Coulomb 2D para obter o potencial para cargas colocadas em planos diferentes separados por uma distância d , pode-se tentar aproximar a interação real em excitons espacialmente separados em heteroestruturas 2D por um potencial de Rytova-Keldysh efetivo usando uma substituição similar (82, 91),

$$V_{\text{int}}(r) \approx -\frac{2e^2\pi}{\varepsilon_e r_0} \left[H_0 \left(\frac{\sqrt{r^2 + d^2}}{r_0} \right) - Y_0 \left(\frac{\sqrt{r^2 + d^2}}{r_0} \right) \right], \quad (2.18)$$

para um comprimento de blindagem efetivo $r_0 = \alpha w \varepsilon_t / 2\varepsilon_e$, onde w é a espessura de uma única camada ($w = d$ no modelo considerado aqui, ver Fig. (15)), e adotamos um fator $\alpha = 1.8, 1.5$ e 0.9 para ambientes com $\varepsilon_e = \varepsilon_0$ (vácuo), $4.5\varepsilon_0$ (hBN) e $10\varepsilon_0$ (safira), respectivamente. De fato, a necessidade de tal fator de correção é razoável, uma vez que o potencial de Rytova-Keldysh é esperado ser válido apenas para elétrons e buracos na mesma camada, e somente se a constante dielétrica do ambiente for muito menor que a da placa (87, 89, 90). Os valores mencionados de α são tomados como o melhor ajuste aos resultados reais da equação de Poisson Eq. (2.14), usando o potencial aproximado proposto na Eq. (2.18).

Nas subseções subsequentes, apresentaremos os três modelos que serão utilizados para descrever excitons em super-redes de moiré. O primeiro modelo, denominado exciton de Moiré (mX), considera que o potencial de moiré é desprezível em comparação com a interação elétron-buraco. Nesta aproximação, o exciton é tratado como uma quase-partícula que se move no potencial periódico de moiré, sem que a estrutura interna do exciton seja significativamente perturbada. O segundo modelo, chamado de elétron e buraco de Moiré (mEH), utiliza o potencial periódico para obter estruturas de banda independentes para cada quase-partícula.

Consequentemente, as massas efetivas de cada portador de carga são obtidas para resolver a Eq. (1.21). O terceiro modelo, que é o método proposto neste trabalho e denominado método de Hartree, resolve a equação de Schrödinger sem fazer aproximações sobre o potencial de moiré em relação a interação elétron-buraco, empregando um procedimento iterativo autoconsistente.

2.2.1 Exciton de Moiré

O Hamiltoniano H_{exc} Eq. (1.21) pode ser reescrito com a adição do potencial de moiré para elétron e buraco, resultando em

$$H_{exc} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_e\left(\mathbf{R} + \frac{m_h}{M}\mathbf{r}\right) + V_h\left(\mathbf{R} - \frac{m_e}{M}\mathbf{r}\right) + V_{int}(\mathbf{r}), \quad (2.19)$$

Em um dos procedimentos mais comuns encontrados na literatura para investigar propriedades excitônicas em padrões de moiré (73, 92, 93, 94), assume-se que as energias das interações elétron-buraco V_{int} são muito maiores que as barreiras do potencial de moiré $V_{e(h)}$. Essa aproximação permite utilizar a separação de variáveis $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})$ e resolver

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{int}(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E_b\psi(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

separadamente como uma aproximação, uma vez que as equações não podem ser propriamente separadas devido ao fato de que $V_{e(h)}$ depende tanto de \mathbf{r} quanto de \mathbf{R} . Uma vez resolvida esta equação, toma-se $\psi(\mathbf{r})$ no estado fundamental (1s), o que resulta em $\langle r \rangle \approx 0$ e, portanto, o potencial de moiré torna-se aproximadamente um potencial de super-rede periódica apenas para as coordenadas de centro de massa, $V_M(\mathbf{R}) \approx V_e(\mathbf{R}) + V_h(\mathbf{R})$. A resolução da equação de Schrödinger para este potencial resulta em uma estrutura de bandas que define o mX, uma única quase-partícula neutra de massa M . Neste modelo a energia de ligação do exciton não pode depender de qualquer modificação do potencial de moiré devido a campos aplicados ou a diferentes ângulos de rotação. Modificar este potencial resulta apenas em uma alteração das propriedades do mX, tais como sua massa efetiva e tamanho da zona de Brillouin.

2.2.2 Elétron e buraco de Moiré

Uma abordagem diferente, para o caso em que a aproximação mencionada anteriormente não é válida, pode ser adotada seguindo um caminho oposto(82): primeiramente, diagonaliza-se o Hamiltoniano de partícula única,

$$H_{e(h)} = -\frac{\hbar^2}{2m_{e(h)}}\nabla_{\mathbf{e}(h)}^2 + V_{e(h)}(\mathbf{r}_{\mathbf{e}(h)}), \quad (2.21)$$

para elétrons (H_e) e buracos (H_h) separadamente, obtendo assim uma estrutura de bandas para elétrons de moiré e buracos de moiré. A partir da curvatura do estado de menor energia dessas bandas de moiré, obtém-se uma massa efetiva para cada quase-partícula de moiré. Finalmente, a Eq. (2.20) é resolvida, assumindo uma massa reduzida calculada com as massas do elétron de moiré e do buraco de moiré. Nesta abordagem, as mudanças no potencial de moiré são incorporadas nas massas efetivas das quase-partículas e, portanto, são transferidas para a interação excitônica, levando a uma energia de ligação que depende do potencial de moiré. Esta abordagem é definitivamente apropriada ao tratar da física de partículas únicas, como propriedades de transporte e transições intrabanda, mas sua validade no estudo de excitônica ainda precisa ser debatida.

2.2.3 Método de Hartree

Finalmente, propomos um método onde a interação elétron-buraco e o potencial de moiré são ambos calculados simultaneamente, seguindo o chamado método de Hartree (84, 85). Para isso, não utilizamos coordenadas relativas e de centro de massa, mas resolvemos as equações de Schrödinger separadamente para elétrons e buracos como

$$H'_{e(h)} = -\frac{\hbar^2}{2m_{e(h)}} \nabla_{e(h)}^2 + V_{e(h)}(\mathbf{r}_{\mathbf{e}(\mathbf{h})}) + \int V_{int}(|\mathbf{r}_{\mathbf{e}} - \mathbf{r}_{\mathbf{h}}|) |\psi_{h(e)}(\mathbf{r}_{\mathbf{h}(\mathbf{e})})|^2 d^2\mathbf{r}_{\mathbf{h}(\mathbf{e})}. \quad (2.22)$$

No primeiro passo, resolvemos $H'_{e(h)} \psi_{e(h)} = E_{e(h)} \psi_{e(h)}$ para uma das partículas considerando apenas o potencial de moiré $V_{e(h)}$, de forma similar à Eq. (2.21). A função de onda obtida é então utilizada como entrada para produzir um potencial efetivo, ver termo integral na Eq. (2.22), para a equação de Schrödinger da outra partícula. A função de onda obtida nesta etapa é então usada para produzir um potencial de interação efetivo para a primeira partícula novamente, e assim por diante. O procedimento é repetido iterativamente até que a convergência (*i.e.*, uma diferença de energia < 1 meV entre passos consecutivos de iteração) seja alcançada. Finalmente, a energia do exciton é calculada como

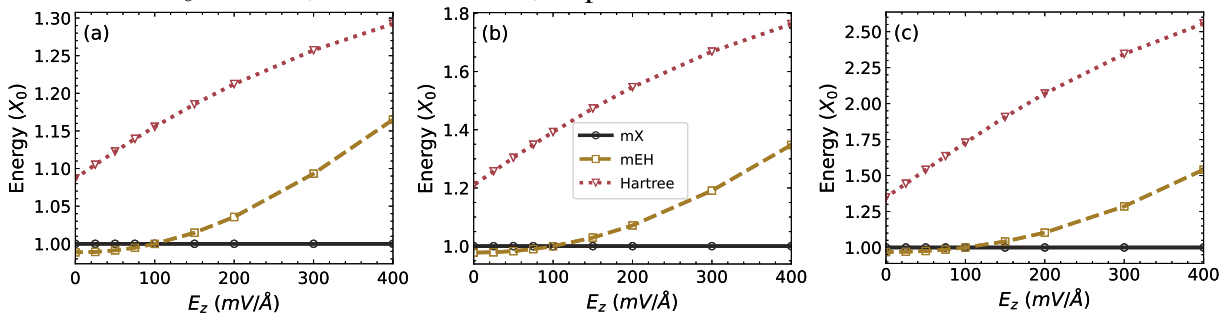
$$E_{exc} = E_e + E_h + \int \int V_{int}(|\mathbf{r}_{\mathbf{e}} - \mathbf{r}_{\mathbf{h}}|) |\psi_e(\mathbf{r}_{\mathbf{e}})|^2 |\psi_h(\mathbf{r}_{\mathbf{h}})|^2 d^2\mathbf{r}_{\mathbf{e}} d^2\mathbf{r}_{\mathbf{h}}, \quad (2.23)$$

e a energia de ligação como $E_b = E_{exc} - E_e^{(0)} - E_h^{(0)}$, onde $E_e^{(0)}$ é a energia do elétron (buraco) ao diagonalizar Eq. (2.21). Este método foi aplicado com sucesso, por exemplo, no estudo de propriedades excitônicas de pontos quânticos semicondutores tipo-II (95, 84, 96). Partículas carregadas adicionais, como ocorre em trions e biexcitons, podem ser adicionadas ao complexo

excitônico resolvendo três e quatro equações acopladas como a Eq. (2.22) no procedimento iterativo, respectivamente.

2.3 Resultados e Discussões

Figura 16 – Comparação das energias de ligação de excitons calculadas pelos modelos mX (linha sólida preta), mEH (linha tracejada cáqui) e Hartree (linha pontilhada vermelha) para uma heterobcamada de MoS₂/WSe₂ com ângulo de rotação $\theta = 0.5^\circ$, em função do campo elétrico perpendicular E_z . Os painéis mostram diferentes ambientes dielétricos: (a) vácuo ($\epsilon_e = \epsilon_0$), (b) encapsulamento por hBN ($\epsilon_e = 4.5 \epsilon_0$), e (c) encapsulamento por safira ($\epsilon_e = 10 \epsilon_0$). As energias são normalizadas pela energia de ligação do exciton livre X_0 (sem padrão de moiré e $E_z = 0$), cujos valores são $X_0 = 249.0, 77.2$ e 28.2 meV, respectivamente.

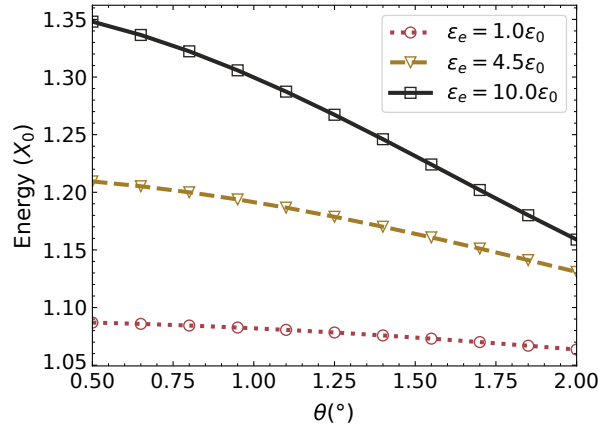


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Fig. (16) apresenta uma comparação entre as energias de ligação de excitons calculadas pelos três métodos propostos para uma heteroestrutura de MoS₂/WSe₂ com ângulo de rotação $\theta = 0.5^\circ$. Três ambientes dielétricos diferentes são considerados: (a) vácuo ($\epsilon_e = \epsilon_0$), representando uma bicamada isolada; (b) encapsulamento por hBN ($\epsilon_e = 4.5 \epsilon_0$); e (c) encapsulamento por safira ($\epsilon_e = 10 \epsilon_0$) (97, 98). As energias são normalizadas pela energia de ligação do exciton livre X_0 , calculada na ausência de padrão de moiré e campos externos.

Uma vez que o modelo mX não leva em conta o padrão de moiré nem campos externos, a energia de ligação neste modelo é independente de E_z , como pode ser verificado na Fig. (16) pela curva preta constante em $E_b = X_0$. Por outro lado, o aumento da profundidade dos potenciais de moiré para elétrons e buracos induzido pelo campo elétrico aumenta fortemente suas massas efetivas no modelo mEH, levando a uma energia de ligação entre o elétron de moiré e o buraco de moiré altamente dependente de E_z . Em campo nulo, no entanto, os modelos mEH e mX produzem resultados similares, uma vez que o padrão de moiré para $E_z = 0$ é raso e produz apenas modificações fracas nas massas efetivas do elétron e do buraco de moiré. Não obstante, os resultados do modelo de Hartree revelam que mesmo em $E_z = 0$, o confinamento de moiré

Figura 17 – Energias de ligação calculadas pelo método de Hartree em função do ângulo de rotação intercamada, considerando três casos de ambiente dielétrico: $\epsilon_e = 1.0\epsilon_0$, $4.5\epsilon_0$ e $10.0\epsilon_0$. As energias são dadas em unidades da energia do exciton livre X_0 .



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

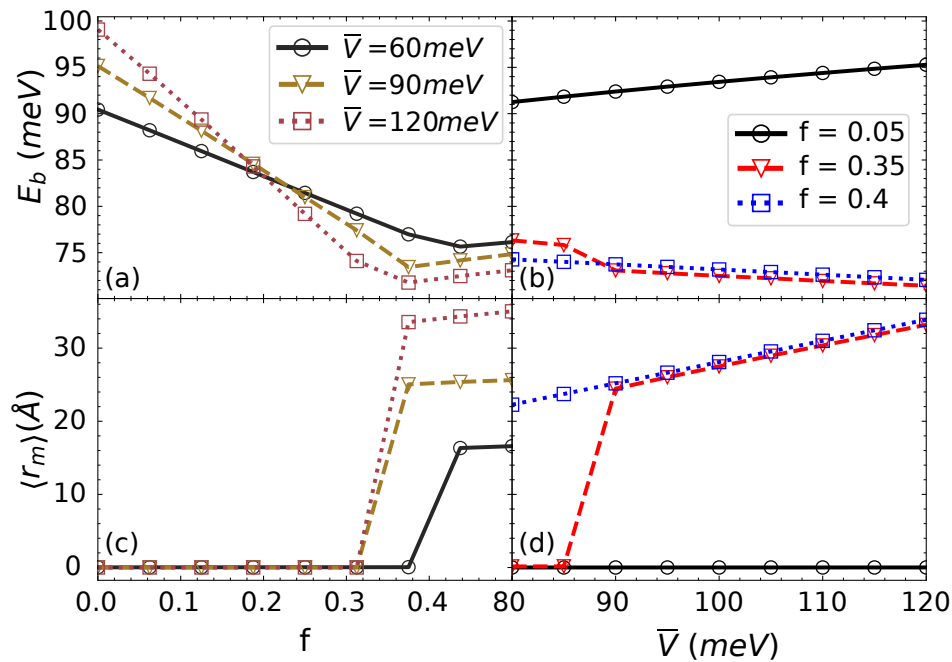
das funções de onda do elétron e do buraco já leva a uma energia de ligação significativamente maior que X_0 e, conseqüentemente, maior que as obtidas pelos modelos mX e mEH, sugerindo assim que estes últimos métodos subestimam o efeito do padrão de moiré sobre a energia de ligação, mesmo quando E_z aumenta. Estes resultados enfatizam a importância de um modelo apropriado para o cálculo de energias de ligação de excitons nesse sistema.

Embora os resultados na Fig. (16) tenham sido todos obtidos para um ângulo de rotação fixo $\theta = 0.5^\circ$, resultados similares são esperados para outros ângulos de rotação, uma vez que a variação deste ângulo não afeta significativamente as massas efetivas dos elétrons e buracos de moiré (82). De fato, a Fig. (17) demonstra que a energia de ligação do exciton, calculada pelo método de Hartree descrito aqui, não exibe uma forte dependência do ângulo de rotação intercamada, especialmente para interações elétron-buraco fortes, ou seja, na ausência de blindagem pelo ambiente (*i.e.*, $\epsilon_e = \epsilon_0$). Para um ambiente com constante dielétrica maior, como $\epsilon_e = 10\epsilon_0$, a energia de ligação excitônica diminui aproximadamente 14% em magnitude à medida que θ aumenta, como resultado do período de moiré mais curto em ângulos maiores, que deslocaliza elétrons e buracos ao longo do potencial de moiré.

Note que, uma vez que as estruturas de bandas são calculadas *ab initio* e expressas na forma da Eq. (2.21), os métodos mX, mEH e Hartree podem ser considerados como estando no mesmo nível de aproximação, ou seja, todos são calculados dentro do nível do modelo contínuo. A vantagem do método de Hartree sobre mX e mEH resulta apenas do fato de que no primeiro não há aproximação sobre qual potencial domina o sistema, se é V_{int} ou $V_{e,h}$, a equação de Wannier é resolvida para ambos os potenciais simultaneamente. Por outro lado, para

fazer isso, pagamos o preço de separar artificialmente as coordenadas do elétron e do buraco no Hamiltoniano da Eq. (2.22), o que pode introduzir erros adicionais no cálculo. Não obstante, verificamos sistematicamente que os resultados do método de Hartree proposto aqui concordam com aqueles obtidos por cálculos de Monte Carlo por difusão (DMC) (99), que está no mesmo nível de aproximação em relação ao modelo de Wannier (*i.e.*, ainda é um método para obter diretamente o estado fundamental do sistema dentro de um modelo contínuo sem aproximações sobre V_{int} ou $V_{e,h}$), mas não se baseia em nenhuma separação de variáveis. Estudar os sistemas investigados aqui com DMC também seria uma boa alternativa, mas o DMC requer otimização que depende das configurações do sistema para produzir convergir em um tempo conveniente. Portanto, daqui em diante, discutiremos apenas resultados calculados com o método de Hartree.

Figura 18 – Energias de ligação calculadas pelo método de Hartree para elétrons e buracos sob o potencial de moiré esquematizado na Fig. (14), mostradas em função de (a) f , para três valores de \bar{V} , e (b) \bar{V} , para três valores de f . Os valores correspondentes da separação elétron-buraco média $\langle r_m \rangle$ (ver texto) para cada caso são mostrados nos painéis (c) e (d). Um ambiente dielétrico de hBN é considerado, $\epsilon_e = 4.5\epsilon_0$.



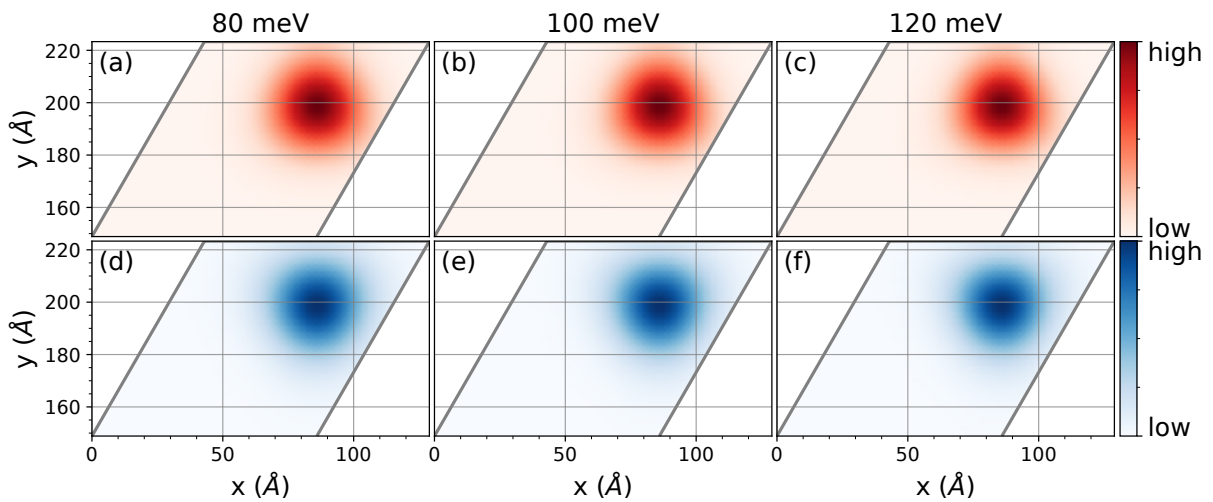
Consideremos agora o caso de elétrons e buracos confinados pela configuração do potencial de moiré com separação espacial elétron-buraco, modelada pelos parâmetros f e \bar{V} , ver Fig. (13) b). O mapa de cores na Fig. (14) ilustra qualitativamente este potencial para a) elétrons e b) buracos, onde se verifica a separação espacial entre seus mínimos, cores mais escuras no mapa. A energia de ligação elétron-buraco, calculada pelo método de Hartree desenvolvido neste trabalho, é mostrada na Fig. (18) em função dos parâmetros (a) f e (b) \bar{V} neste modelo. Os

valores correspondentes da separação elétron-buraco média para cada caso, calculados como

$$\langle r_m \rangle = \sqrt{(\langle x_e \rangle - \langle x_h \rangle)^2 + (\langle y_e \rangle - \langle y_h \rangle)^2}, \quad (2.24)$$

com as funções de onda convergidas $\psi_{e(h)}$ para elétrons (buracos) após o procedimento iterativo de Hartree, são mostrados nas Fig. (18) c) e Fig. (18) d). Para uma profundidade de potencial fixa \bar{V} e fator f pequeno, a energia de ligação diminui fortemente com f , enquanto se torna quase independente desta quantidade após um valor crítico f_{crit} (≈ 0.38 para $\bar{V} = 60$ meV e ≈ 0.32 para $\bar{V} = 90$ meV e 120 meV). Além disso, para $f < 0.2$ a energia de ligação aumenta com a profundidade \bar{V} , enquanto o oposto ocorre para $f > 0.2$. A razão para tal mudança no comportamento de E_b é esclarecida analisando as separações elétron-buraco nas Fig. (18) c) e Fig. (18) d), bem como as funções de onda do elétron e do buraco neste sistema para diferentes valores de \bar{V} e f nas Fig. (19), Fig. (20) e Fig. (21).

Figura 19 – Mapas de cores das funções de onda do estado fundamental de elétrons a)-c) e buracos d)-f) sob o potencial com mínimos separados para cada portador, definido por \bar{V} e f , considerando $f = 0.05$ e três valores de profundidade do potencial: $\bar{V} = 80$ meV (a, d), $\bar{V} = 100$ meV (b, e), e $\bar{V} = 120$ meV (c, f). As linhas cinzas delimitam uma célula unitária do potencial periódico como guia visual. Um ambiente dielétrico de hBN é considerado, $\epsilon_e = 4.5\epsilon_0$.

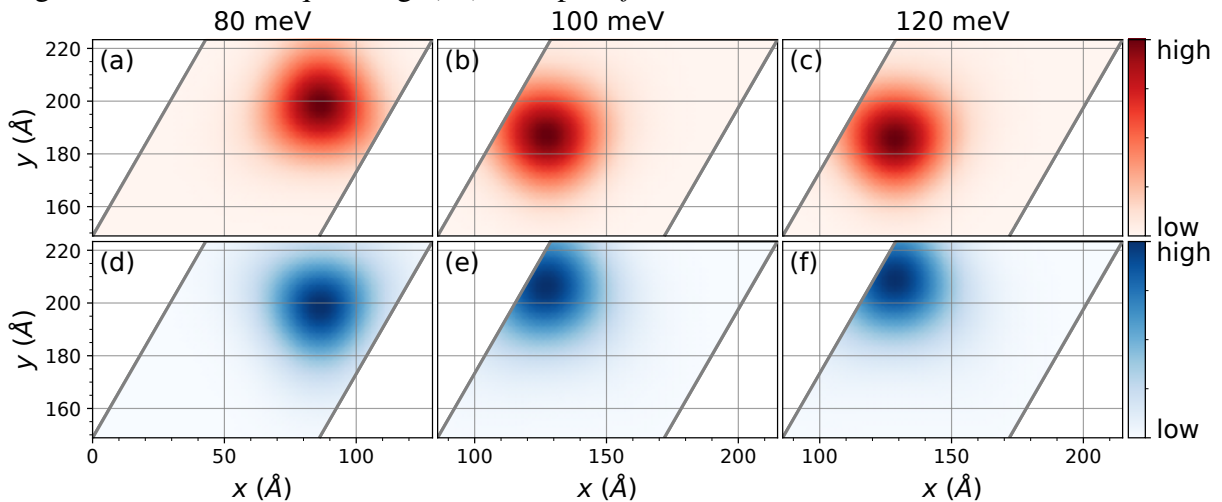


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Fig. (18) c) mostra a separação média dos estados fundamentais. Observa-se que elétron e buraco estão exatamente no mesmo ponto do plano do material, *i.e.*, $\langle r_m \rangle = 0$ para qualquer $f < 0.3$. Para valores maiores de f , os resultados para $\bar{V} = 120$ meV e $\bar{V} = 90$ meV exibem um aumento abrupto na separação elétron-buraco em direção a $\langle r_m \rangle \approx 35 \text{ \AA}$, que é aproximadamente a distância entre regiões adjacentes mais escuras (*i.e.*, de menor potencial)

na Fig. (14) a) para elétrons e na Fig. (14) b) para buracos. Para profundidades de potencial menores (ver resultados para $\bar{V} = 60$ meV), a separação de cargas é observada após $f \approx 0.38$, quando $\langle r_m \rangle$ atinge uma separação elétron-buraco menor que a distância entre os mínimos do potencial de moiré, mesmo para valores grandes de f . Para $f = 0.4$, a Fig. (18) d) mostra uma separação crescente entre elétron e buraco à medida que \bar{V} aumenta, enquanto os resultados para $f = 0.05$ mostram elétron e buraco sempre no mesmo ponto do plano, para qualquer \bar{V} . De fato, a energia de ligação do exciton na Fig. (18) b) aumenta (diminui) para $f = 0.05$ ($f = 0.5$), como resultado desta distribuição de cargas. Um aumento abrupto em $\langle r_m \rangle$ é observado para $f = 0.35$ em função da profundidade do potencial \bar{V} na Fig. (18) d), acompanhado por uma diminuição menos pronunciada na energia de ligação, como mostrado na Fig. (18) b) na mesma região. Neste caso, o aumento do potencial induz uma transição de uma situação onde elétron e buraco estão ambos no mesmo mínimo *local* do potencial de moiré para uma situação onde eles estão separados, cada um no mínimo *global* de seu próprio potencial de moiré, como demonstraremos analisando as funções de onda do elétron e do buraco para este caso a seguir.

Figura 20 – O mesmo que a Fig. (19), mas para $f = 0.35$.

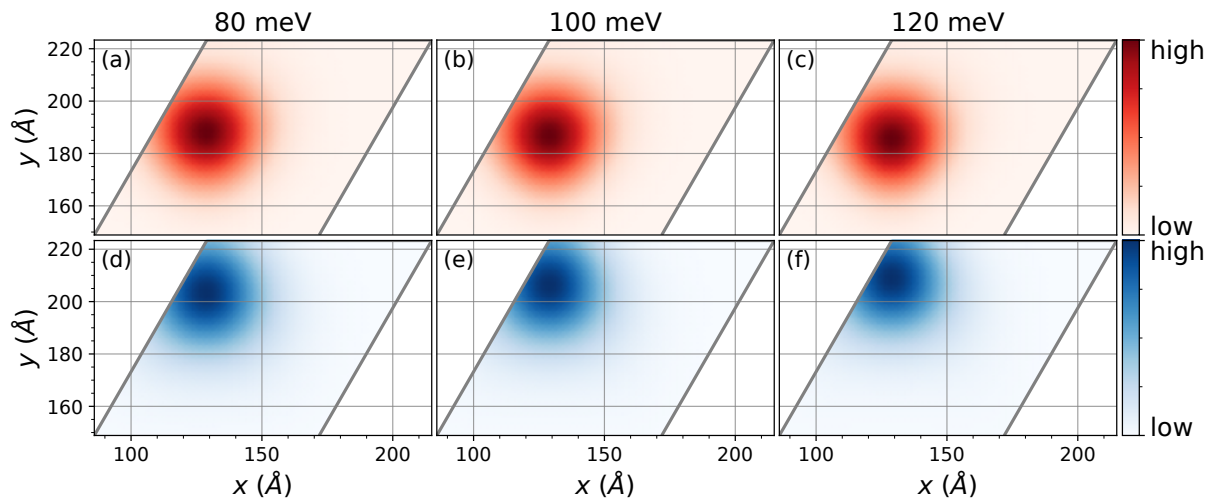


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

De fato, para $f = 0.05$ fixo, a Fig. (19) confirma que as funções de onda do elétron e do buraco apresentam picos no mesmo ponto da célula unitária, para qualquer valor de \bar{V} : comparando a posição dos picos das funções de onda na célula unitária (linhas cinzas) nesta Fig. (19) com o potencial mostrado na Fig. (14), percebe-se que a interação entre o padrão de moiré e a atração elétron-buraco sempre resulta em funções de onda do elétron e do buraco confinadas no mínimo *local* do potencial neste caso. Isto é resultado da competição entre o

confinamento de moiré e a interação atrativa — para valores tão pequenos de f , elétrons e buracos estão fortemente ligados entre si pela interação atrativa, pagando o preço de serem arrastados para fora de seus mínimos de moiré globais, que estão em posições diferentes no plano. À medida que a profundidade do potencial \bar{V} aumenta, as funções de onda do elétron e do buraco se contraem dentro deste ponto da célula unitária, produzindo assim energias de ligação ligeiramente maiores, como verificado na Fig. (18) b).

Figura 21 – O mesmo que a Fig. (19), mas para $f = 0.4$.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Para $f = 0.35$, *i.e.*, maior que f_{crit} mostrado na Fig. (18) a), as funções de onda de elétrons e buracos representadas nas Fig. (20) a) e Fig. (20) d), respectivamente, ainda exibem picos no mesmo ponto da célula unitária para $\bar{V} = 80$ meV, ou seja, próximo ao mínimo local do potencial de moiré, resultando em E_b similar ao caso $f = 0.05$ na Fig. (18) d). Neste caso, a atração elétron-buraco ainda é suficientemente forte para superar os potenciais de moiré. Por outro lado, à medida que a profundidade do potencial \bar{V} aumenta nas Fig. (20) b) e Fig. (20) e) para $\bar{V} = 100$ meV, e nas Fig. (20) c) e Fig. (20) f) para $\bar{V} = 120$ meV, essas configurações deixam de ser energeticamente favoráveis e as partículas são atraídas para seus mínimos de moiré, reduzindo assim a energia de ligação. Esta mudança na distribuição do elétron e do buraco ao longo da célula unitária explica por que, neste caso, o aumento de \bar{V} *diminui* a energia de ligação, enquanto o oposto é observado para $f = 0.05$, como verificado nas Fig. (18) a) e Fig. (18) b).

Para $f = 0.4$, ou seja, mais distante de f_{crit} , as Fig. (21) a) e Fig. (21) d) mostram as funções de onda do elétron e do buraco, respectivamente, cada uma quase exatamente em seus

mínimos do potencial de moiré, embora suas funções de onda ainda estejam levemente alongadas uma em direção à outra devido à interação atrativa elétron-buraco. Neste caso, o aumento de \bar{V} simplesmente intensifica este confinamento, levando a uma localização mais forte das funções de onda do elétron e do buraco em seus mínimos, o que explica a separação média crescente observada para $f = 0.4$ na Fig. (18) d).

A Tab. 1 quantifica a sobreposição entre as densidades de probabilidade do elétron e do buraco ao quadrado para as funções de onda ilustradas nas Fig. (19) a Fig. (21) para $f = 0.05$, 0.35 e 0.4 , respectivamente, para três valores diferentes da profundidade do potencial \bar{V} . Os valores na Tab. 1 confirmam que uma diminuição significativa da sobreposição elétron-buraco ocorre à medida que a profundidade do potencial e o parâmetro de fração f aumentam, o que deve resultar em força de oscilador significativamente menor e, conseqüentemente, tempos de vida excitônicos mais longos e picos excitônicos mais fracos nestes sistemas de moiré, bem como em uma polarizabilidade mais forte em experimentos de efeito Stark com campo no plano.

Tabela 1 – Sobreposição entre as densidades de probabilidade do elétron e do buraco ao quadrado, $\int |\psi_e(\mathbf{r})|^2 |\psi_h(\mathbf{r})|^2 d^2\mathbf{r}$, calculada pelo método de Hartree para o potencial de moiré com mínimos espacialmente separados, considerando diferentes valores dos parâmetros f e \bar{V} . Os valores em cada linha correspondem aos mesmos parâmetros das Fig. (19) ($f = 0.05$), Fig. (20) ($f = 0.35$), e Fig. (21) ($f = 0.4$), respectivamente.

f	\bar{V} (meV)		
	80	100	120
0.05	0.985	0.981	0.978
0.35	0.970	0.760	0.673
0.4	0.834	0.754	0.666

3 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho propomos um modelo para calcular adequadamente a energia de ligação de excitons em bicamadas de semicondutores rotacionadas. O modelo, baseado no método de Hartree, busca resolver a equação de Schrödinger para um par elétron-buraco interagente confinados em um potencial efetivo devido a rotação relativa entre as camadas. Neste sentido, exploramos os limites de validade do modelo de exciton de moiré considerado anteriormente na literatura, onde a energia de ligação do exciton é calculada negligenciando o potencial de moiré. Nossos resultados mostram que, mesmo em situações onde o potencial de moiré confina elétrons e buracos nas mesmas regiões do plano, os modelos usados para calcular a energia de ligação do exciton presentes na literatura subestimam seus resultados reais. Isso ocorre porque o potencial de moiré atua para localizar as funções de onda do elétron e do buraco, de maneira análoga a um *quantum dot*, o que intensifica sua energia de ligação. Em situações onde o potencial de moiré confina elétrons e buracos em regiões diferentes do plano, os modelos presentes falham em descrever a separação espacial dos portadores de carga, uma vez que o potencial de moiré ou é negligenciado, ao descrever o par elétron-buraco como uma quase-partícula na qual apenas o movimento do centro de massa é considerado, ou é incluído como uma correção a posteriori nas massas efetivas dos elétrons e buracos. Nestes casos, é possível que a atração entre elétron e buraco não seja suficiente para superar as barreiras de potencial impostas pelo padrão de moiré resultando em um exciton de transferência de carga. Consequentemente, a energia de ligação do exciton e a força do oscilador são significativamente reduzidas. A quantificação correta dessas quantidades é importante especialmente em estudos onde a separação espacial elétron-buraco é esperada, como em sistemas sob campos elétricos no plano, ou em aplicações optoeletrônicas, onde a sobreposição espacial entre as funções de onda do elétron e do buraco desempenha um papel crucial.

Em trabalhos futuros, daremos continuidade a esse estudo adaptando o modelo proposto para investigar a formação de outros complexos excitônicos nesses sistemas, como trions e biexcitons. Embora semicondutores 2D apresentem naturalmente a formação desses complexos, suas energias de ligação são tipicamente baixas, o que afeta a estabilidade dos mesmos, principalmente à temperatura ambiente. Neste contexto, o potencial de moiré pode confinar espacialmente as partículas que compõem esses complexos excitônicos na mesma região do espaço, consequentemente aumentando suas energias de ligação. Pretendemos ainda estudar a formação de excitons de transferência de carga em materiais onde o potencial de moiré apresenta

mínimos em regiões espacialmente distintas para cada portador de carga, particularmente sob a influência de um campo elétrico externo aplicado. Desta forma, buscaremos mostrar que é possível utilizar o campo elétrico para controlar a transição entre excitons fortemente ligados e excitons de transferência de carga em uma mesma camada.

REFERÊNCIAS

- 1 GROSSO, G.; PARRAVICINI, G. P. **Solid state physics**. [S.l.]: Academic press, 2013.
- 2 SAKURAI, J. J.; TUAN, S. F.; NEWTON, R. G. **Modern quantum mechanics**. [S.l.]: American Institute of Physics, 1986.
- 3 ASHCROFT, N.; MERMIN, N. **Solid State Physics**. Cengage Learning, 2011. ISBN 9788131500521. Disponível em: https://books.google.com.br/books?id=x_s_YAAACAAJ. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 4 SIMON, S. H. **The Oxford solid state basics**. [S.l.]: OUP Oxford, 2013.
- 5 WANG, G.; CHERNIKOV, A.; GLAZOV, M. M.; HEINZ, T. F.; MARIE, X.; AMAND, T.; URBASZEK, B. Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 90, n. 2, p. 021001, 2018.
- 6 PELANT, I.; VALENTA, J. **Luminescence spectroscopy of semiconductors**. [S.l.]: Oxford University Press, 2012.
- 7 FRENKEL, J. On the transformation of light into heat in solids. i. **Physical Review**, APS, v. 37, n. 1, p. 17, 1931.
- 8 FRENKEL, J. On the transformation of light into heat in solids. ii. **Physical Review**, APS, v. 37, n. 10, p. 1276, 1931.
- 9 CUDAZZO, P.; GATTI, M.; RUBIO, A.; SOTTILE, F. Frenkel versus charge-transfer exciton dispersion in molecular crystals. **Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics**, APS, v. 88, n. 19, p. 195152, 2013.
- 10 ZHU, T.; YUAN, L.; ZHAO, Y.; ZHOU, M.; WAN, Y.; MEI, J.; HUANG, L. Highly mobile charge-transfer excitons in two-dimensional ws₂/tetracene heterostructures. **Science advances**, American Association for the Advancement of Science, v. 4, n. 1, p. eaao3104, 2018.
- 11 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 ws₂. **Physical review letters**, APS, v. 113, n. 7, p. 076802, 2014.
- 12 CUDAZZO, P.; TOKATLY, I. V.; RUBIO, A. Dielectric screening in two-dimensional insulators: Implications for excitonic and impurity states in graphane. **Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics**, APS, v. 84, n. 8, p. 085406, 2011.
- 13 KELDYSH, L. V. Coulomb interaction in thin semiconductor and semimetal films. **JETP Letters**, v. 29, n. 11, p. 658–661, 1979.
- 14 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.-e.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **science**, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- 15 WANG, X.-P.; LI, X.-B.; CHEN, N.-K.; ZHAO, J.-H.; CHEN, Q.-D.; SUN, H.-B. Electric field analyses on monolayer semiconductors: the example of inse. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 10, p. 6945–6950, 2018.

- 16 WANG, Y. *et al.* Electrochemical control of photoluminescence in two-dimensional mos₂ nanoflakes. **ACS nano**, ACS Publications, v. 7, n. 11, p. 10083–10093, 2013.
- 17 EDA, G.; MAIER, S. A. Two-dimensional crystals: managing light for optoelectronics. **ACS nano**, ACS Publications, v. 7, n. 7, p. 5660–5665, 2013.
- 18 ZHANG, Y.; TAN, Y.-W.; STORMER, H. L.; KIM, P. Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene. **nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 438, n. 7065, p. 201–204, 2005.
- 19 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; KATSNELSON, M. I.; GRIGORIEVA, I. V.; DUBONOS, S. V.; FIRSOV, A. A. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. **nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 438, n. 7065, p. 197–200, 2005.
- 20 LEE, C.; WEI, X.; KY SAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **science**, American Association for the Advancement of Science, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008.
- 21 NOVOSELOV, K. S.; JIANG, Z.; ZHANG, Y.; MOROZOV, S.; STORMER, H. L.; ZEITLER, U.; MAAN, J.; BOEBINGER, G.; KIM, P.; GEIM, A. K. Room-temperature quantum hall effect in graphene. **science**, American Association for the Advancement of Science, v. 315, n. 5817, p. 1379–1379, 2007.
- 22 NOVOSELOV, K. S.; JIANG, D.; SCHEDIN, F.; BOOTH, T.; KHOTKEVICH, V.; MOROZOV, S.; GEIM, A. K. Two-dimensional atomic crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Academy of Sciences, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, 2005.
- 23 CASTELLANOS-GOMEZ, A. *et al.* Isolation and characterization of few-layer black phosphorus. **2D Materials**, IOP Publishing, v. 1, n. 2, p. 025001, 2014.
- 24 WANG, Q. H.; KALANTAR-ZADEH, K.; KIS, A.; COLEMAN, J. N.; STRANO, M. S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. **Nature nanotechnology**, Nature Publishing Group UK London, v. 7, n. 11, p. 699–712, 2012.
- 25 LI, M.-Y.; SU, S.-K.; WONG, H.-S. P.; LI, L.-J. How 2d semiconductors could extend moore's law. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 567, n. 7747, p. 169–170, 2019.
- 26 XIA, F.; WANG, H.; XIAO, D.; DUBEY, M.; RAMASUBRAMANIAM, A. Two-dimensional material nanophotonics. **Nature photonics**, Nature Publishing Group UK London, v. 8, n. 12, p. 899–907, 2014.
- 27 XIAO, Y.; ZHOU, M.; LIU, J.; XU, J.; FU, L. Phase engineering of two-dimensional transition metal dichalcogenides. **Science China Materials**, Springer, v. 62, n. 6, p. 759–775, 2019.
- 28 ROLDÁN, R.; SILVA-GUILLÉN, J. A.; LÓPEZ-SANCHO, M. P.; GUINEA, F.; CAPPELLUTI, E.; ORDEJÓN, P. Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides mx₂ (m= mo, w and x= s, se). **Annalen der Physik**, Wiley Online Library, v. 526, n. 9-10, p. 347–357, 2014.
- 29 MAK, K. F.; LEE, C.; HONE, J.; SHAN, J.; HEINZ, T. F. Atomically thin mos₂: a new direct-gap semiconductor. **Physical review letters**, APS, v. 105, n. 13, p. 136805, 2010.

- 30 ZHANG, Y. *et al.* Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial mos₂. **Nature nanotechnology**, Nature Publishing Group UK London, v. 9, n. 2, p. 111–115, 2014.
- 31 ZHAO, W.; GHORANNEVIS, Z.; CHU, L.; TOH, M.; KLOC, C.; TAN, P.-H.; EDA, G. Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of ws₂ and wse₂. **ACS nano**, ACS Publications, v. 7, n. 1, p. 791–797, 2013.
- 32 SZE, S. M.; LI, Y.; NG, K. K. **Physics of semiconductor devices**. [S.l.]: John wiley & sons, 2021.
- 33 XIAO, J.; ZHAO, M.; WANG, Y.; ZHANG, X. Excitons in atomically thin 2d semiconductors and their applications. **Nanophotonics**, De Gruyter, v. 6, n. 6, p. 1309–1328, 2017.
- 34 MILLER, R.; KLEINMAN, D. Excitons in gaas quantum wells. **Journal of Luminescence**, Elsevier, v. 30, n. 1-4, p. 520–540, 1985.
- 35 MAK, K. F.; HE, K.; LEE, C.; LEE, G. H.; HONE, J.; HEINZ, T. F.; SHAN, J. Tightly bound trions in monolayer mos₂. **Nature materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 12, n. 3, p. 207–211, 2013.
- 36 ROSS, J. S. *et al.* Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 1, p. 1474, 2013.
- 37 BERKELBACH, T. C.; HYBERTSEN, M. S.; REICHMAN, D. R. Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides. **Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics**, APS, v. 88, n. 4, p. 045318, 2013.
- 38 YOU, Y.; ZHANG, X.-X.; BERKELBACH, T. C.; HYBERTSEN, M. S.; REICHMAN, D. R.; HEINZ, T. F. Observation of biexcitons in monolayer wse₂. **Nature Physics**, Nature Publishing Group UK London, v. 11, n. 6, p. 477–481, 2015.
- 39 XIAO, D.; LIU, G.-B.; FENG, W.; XU, X.; YAO, W. Coupled spin and valley physics in monolayers of mos₂ and other group-vi dichalcogenides. **Physical review letters**, APS, v. 108, n. 19, p. 196802, 2012.
- 40 XU, X.; YAO, W.; XIAO, D.; HEINZ, T. F. Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides. **Nature Physics**, Nature Publishing Group UK London, v. 10, n. 5, p. 343–350, 2014.
- 41 SUZUKI, R. *et al.* Valley-dependent spin polarization in bulk mos₂ with broken inversion symmetry. **Nature nanotechnology**, Nature Publishing Group UK London, v. 9, n. 8, p. 611–617, 2014.
- 42 GAO, J.; LI, B.; TAN, J.; CHOW, P.; LU, T.-M.; KORATKAR, N. Aging of transition metal dichalcogenide monolayers. **ACS nano**, ACS Publications, v. 10, n. 2, p. 2628–2635, 2016.
- 43 HONG, J. *et al.* Exploring atomic defects in molybdenum disulphide monolayers. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 1, p. 6293, 2015.
- 44 LI, W. *et al.* Approaching the quantum limit in two-dimensional semiconductor contacts. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 613, n. 7943, p. 274–279, 2023.

- 45 GEIM, A. K.; GRIGORIEVA, I. V. Van der waals heterostructures. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 499, n. 7459, p. 419–425, 2013.
- 46 LIU, Y.; WEISS, N. O.; DUAN, X.; CHENG, H.-C.; HUANG, Y.; DUAN, X. Van der waals heterostructures and devices. **Nature Reviews Materials**, Nature Publishing Group, v. 1, n. 9, p. 1–17, 2016.
- 47 POHL, U. W. **Epitaxy of semiconductors**. [*S.l.*]: Springer, 2013. v. 1.
- 48 CASTELLANOS-GOMEZ, A.; DUAN, X.; FEI, Z.; GUTIERREZ, H. R.; HUANG, Y.; HUANG, X.; QUEREDA, J.; QIAN, Q.; SUTTER, E.; SUTTER, P. Van der waals heterostructures. **Nature Reviews Methods Primers**, Nature Publishing Group UK London, v. 2, n. 1, p. 58, 2022.
- 49 BELLUS, M. Z.; LI, M.; LANE, S. D.; CEBALLOS, F.; CUI, Q.; ZENG, X. C.; ZHAO, H. Type-i van der waals heterostructure formed by mos 2 and res 2 monolayers. **Nanoscale Horizons**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 1, p. 31–36, 2017.
- 50 WANG, Z. *et al.* Type-i heterostructure based on ws2/pts2 for high-performance photodetectors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, ACS Publications, v. 14, n. 33, p. 37926–37936, 2022.
- 51 CHAVES, A.; AZADANI, J.; ÖZÇELİK, V. O.; GRASSI, R.; LOW, T. Electrical control of excitons in van der waals heterostructures with type-ii band alignment. **Physical Review B**, APS, v. 98, n. 12, p. 121302, 2018.
- 52 KARMAKAR, A.; AL-MAHBOOB, A.; PETOUKHOFF, C. E.; KRAVCHYNA, O.; CHAN, N. S.; TANIGUCHI, T.; WATANABE, K.; DANI, K. M. Dominating interlayer resonant energy transfer in type-ii 2d heterostructure. **ACS nano**, ACS Publications, v. 16, n. 3, p. 3861–3869, 2022.
- 53 CALMAN, E.; FOGLER, M.; BUTOV, L.; HU, S.; MISHCHENKO, A.; GEIM, A. Indirect excitons in van der waals heterostructures at room temperature. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 9, n. 1, p. 1895, 2018.
- 54 JIANG, Y.; CHEN, S.; ZHENG, W.; ZHENG, B.; PAN, A. Interlayer exciton formation, relaxation, and transport in tmd van der waals heterostructures. **Light: Science & Applications**, Nature Publishing Group UK London, v. 10, n. 1, p. 72, 2021.
- 55 JIANG, C.; XU, W.; RASMITA, A.; HUANG, Z.; LI, K.; XIONG, Q.; GAO, W.-b. Microsecond dark-exciton valley polarization memory in two-dimensional heterostructures. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 9, n. 1, p. 753, 2018.
- 56 MECKBACH, L.; HUTTNER, U.; BANNOW, L.; STROUCKEN, T.; KOCH, S. Interlayer excitons in transition-metal dichalcogenide heterostructures with type-ii band alignment. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 30, n. 37, p. 374002, 2018.
- 57 KANG, J.; TONGAY, S.; ZHOU, J.; LI, J.; WU, J. Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 102, n. 1, 2013.
- 58 CHAVA, P.; FEKRI, Z.; VEKARIYA, Y.; MIKOLAJICK, T.; ERBE, A. Band-to-band tunneling switches based on two-dimensional van der waals heterojunctions. **Applied Physics Reviews**, AIP Publishing, v. 10, n. 1, 2023.

- 59 FERDOUS, N.; ISLAM, M. S.; PARK, J. A resilient type-iii broken gap $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ van der Waals heterogeneous bilayer with band-to-band tunneling effect and tunable electronic property. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group UK London, v. 14, n. 1, p. 12748, 2024.
- 60 LEI, C.; MA, Y.; XU, X.; ZHANG, T.; HUANG, B.; DAI, Y. Broken-gap type-iii band alignment in $\text{WTe}_2/\text{hfs}_2$ van der Waals heterostructure. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 123, n. 37, p. 23089–23095, 2019.
- 61 ZHANG, C. *et al.* Systematic study of electronic structure and band alignment of monolayer transition metal dichalcogenides in van der Waals heterostructures. **2D Materials**, IOP Publishing, v. 4, n. 1, p. 015026, 2016.
- 62 WANG, Y.; WANG, Z.; YAO, W.; LIU, G.-B.; YU, H. Interlayer coupling in commensurate and incommensurate bilayer structures of transition-metal dichalcogenides. **Physical Review B**, APS, v. 95, n. 11, p. 115429, 2017.
- 63 RIVERA, P. *et al.* Observation of long-lived interlayer excitons in monolayer MoSe_2 – WSe_2 heterostructures. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 1, p. 6242, 2015.
- 64 KAMBAN, H. C.; PEDERSEN, T. G. Interlayer excitons in van der Waals heterostructures: Binding energy, Stark shift, and field-induced dissociation. **Scientific reports**, Nature Publishing Group UK London, v. 10, n. 1, p. 5537, 2020.
- 65 ISKIN, M.; MELO, C. Sá de. BCS-BEC crossover of collective excitations in two-band superfluids. **Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics**, APS, v. 72, n. 2, p. 024512, 2005.
- 66 CAO, Y. *et al.* Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 556, n. 7699, p. 80–84, 2018.
- 67 CAO, Y.; FATEMI, V.; FANG, S.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KAXIRAS, E.; JARILLO-HERRERO, P. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 556, n. 7699, p. 43, 2018. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nature26160>. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 68 REGAN, E. C. *et al.* Mott and generalized Wigner crystal states in WSe_2/WS_2 moiré superlattices. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 579, n. 7799, p. 359–363, 2020.
- 69 TANG, Y. *et al.* Simulation of Hubbard model physics in WSe_2/WS_2 moiré superlattices. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 579, n. 7799, p. 353–358, 2020.
- 70 MIAO, S. *et al.* Strong interaction between interlayer excitons and correlated electrons in WSe_2/WS_2 moiré superlattice. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 12, n. 1, p. 3608, 2021.
- 71 WOODS, C. *et al.* Charge-polarized interfacial superlattices in marginally twisted hexagonal boron nitride. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 12, n. 1, p. 347, 2021.
- 72 YASUDA, K.; WANG, X.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; JARILLO-HERRERO, P. Stacking-engineered ferroelectricity in bilayer boron nitride. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 372, n. 6549, p. 1458–1462, 2021.

- 73 YU, H.; LIU, G.-B.; TANG, J.; XU, X.; YAO, W. Moiré excitons: From programmable quantum emitter arrays to spin-orbit-coupled artificial lattices. **Science Advances**, American Association for the Advancement of Science, v. 3, n. 11, p. e1701696, 2017. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/sciadv.1701696>. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 74 GUO, H.; ZHANG, X.; LU, G. Shedding light on moiré excitons: A first-principles perspective. **Science Advances**, American Association for the Advancement of Science, v. 6, n. 42, p. eabc5638, 2020. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/sciadv.abc5638>. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 75 HUANG, D.; CHOI, J.; SHIH, C.-K.; LI, X. Excitons in semiconductor moiré superlattices. **Nature Nanotechnology**, Nature Publishing Group UK London, v. 17, n. 3, p. 227, 2022. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41565-021-01068-y>. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 76 XIA, Y.; HAN, Z.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; SHAN, J.; MAK, K. F. Superconductivity in twisted bilayer wse2. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 637, p. 833, 2025. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41586-024-08116-2>. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 77 GUO, Y.; PACK, J.; SWANN, J.; HOLTZMAN, L.; COTHRINE, M.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; MANDRUS, D. G.; BARMAK, K.; HONE, J.; MILLIS, A. J.; PASUPATHY, A.; DEAN, C. R. Superconductivity in 5.0° twisted bilayer wse2. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 637, n. 8047, p. 839–845, 2025. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41586-024-08381-1>. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 78 MIRZAKHANI, M.; CETIN, Z.; YAGMURCUKARDES, M.; PARK, H. C.; PEETERS, F. M.; COSTA, D. R. da. Magnetism in twisted triangular bilayer graphene quantum dots. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 111, p. 024417, Jan 2025. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.111.024417>. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 79 SUSARLA, S. *et al.* Hyperspectral imaging of exciton confinement within a moiré unit cell with a subnanometer electron probe. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 378, n. 6625, p. 1235–1239, 2022. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.add9294>. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 80 KENNES, D. M.; CLAASSEN, M.; XIAN, L.; GEORGES, A.; MILLIS, A. J.; HONE, J.; DEAN, C. R.; BASOV, D. N.; PASUPATHY, A. N.; RUBIO, A. Moiré heterostructures as a condensed-matter quantum simulator. **Nature Physics**, Nature Publishing Group UK London, v. 17, n. 2, p. 155–163, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41567-020-01154-3>. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 81 LI, H.; XIANG, Z.; NAIK, M. H.; KIM, W.; LI, Z.; SAILUS, R.; BANERJEE, R.; TANIGUCHI, T.; WATANABE, K.; TONGAY, S.; ZETTL, A.; JORNADA, F. H. da; LOUIE, S. G.; CROMMIE, M. F.; WANG, F. Imaging moiré excited states with photocurrent tunnelling microscopy. **Nature Materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 23, n. 5, p. 633, 2024. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41563-023-01753-4>. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 82 CONTI, S.; CHAVES, A.; PANDEY, T.; COVACI, L.; PEETERS, F. M.; NEILSON, D.; MILOŠEVIĆ, M. V. Flattening conduction and valence bands for interlayer excitons in a moiré mos 2/wse 2 heterobilayer. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 34, p. 14032, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D3NR01183F>. Acesso em: 01 jun. 2026.

- 83 NAIK, M. H.; REGAN, E. C.; ZHANG, Z.; CHAN, Y.-H.; LI, Z.; WANG, D.; YOON, Y.; ONG, C. S.; ZHAO, W.; ZHAO, S.; UTAMA, M. I. B.; GAO, B.; WEI, X.; SAYYAD, M.; YUMIGETA, K.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; TONGAY, S.; JORNADA, F. H. da; WANG, F.; LOUIE, S. G. Intralayer charge-transfer moiré excitons in van der waals superlattices. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 609, n. 7925, p. 52–57, 2022. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41586-022-04991-9>. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 84 JANSSENS, K. L.; PARTOENS, B.; PEETERS, F. M. Magnetoexcitons in planar type-ii quantum dots in a perpendicular magnetic field. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 64, p. 155324, Sep 2001. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.155324>. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 85 SHUVAYEV, V.; DEYCH, L.; PONOMAREV, I.; LISYANSKY, A. Self-consistent hartree method for calculations of exciton binding energy in quantum wells. **Superlattices and Microstructures**, Elsevier, v. 40, n. 2, p. 77–92, 2006.
- 86 KYLÄNPÄÄ, I.; KOMSA, H.-P. Binding energies of exciton complexes in transition metal dichalcogenide monolayers and effect of dielectric environment. **Physical Review B**, APS, v. 92, n. 20, p. 205418, 2015.
- 87 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**, American Physical Society, v. 97, p. 125427, Mar 2018. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.125427>. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 88 CHAVES, A.; SOUSA, G. O.; KHALIJI, K.; COSTA, D. R. da; FARIAS, G. A.; LOW, T. Signatures of subband excitons in few-layer black phosphorus. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 103, p. 165428, Apr 2021. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.103.165428>. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 89 RYTOVA, N. S. Screened potential of a point charge in a thin film. **Moscow University Physics Bulletin**, v. 3, p. 30, 1967.
- 90 KELDYSH, L. V. Coulomb interaction between electrons in thin films of semiconductors and semimetals. **Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters**, v. 29, p. 621, 1979. Disponível em: https://doi.org/10.1142/9789811279461_0024. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 91 BRUNETTI, M. N.; BERMAN, O. L.; KEZERASHVILI, R. Y. Optical absorption by indirect excitons in a transition metal dichalcogenide/hexagonal boron nitride heterostructure. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 30, n. 22, p. 225001, 2018. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-648X/aabe53>. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 92 XIE, M.; HAFEZI, M.; SARMA, S. D. Long-lived topological flatband excitons in semiconductor moiré heterostructures: A bosonic kane-mele model platform. **Physical Review Letters**, American Physical Society, v. 133, p. 136403, Sep 2024. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.133.136403>. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 93 CHAVES, A.; COVACI, L.; PEETERS, F. M.; MILOŠEVIĆ, M. V. Topologically protected moiré exciton at a twist-boundary in a van der waals heterostructure. **2D Materials**, IOP Publishing, v. 9, n. 2, p. 025012, 2022. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/ac529d>. Acesso em: 01 jun. 2026.

- 94 BREM, S.; LINDERAÄLV, C.; ERHART, P.; MALIC, E. Tunable phases of moiré excitons in van der waals heterostructures. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 20, n. 12, p. 8534–8540, 2020. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.0c03019>. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 95 JANSSENS, K. L.; PARTOENS, B.; PEETERS, F. M. Type-ii quantum dots in magnetic fields: excitonic behaviour. **Microelectronics Journal**, Elsevier, v. 34, n. 5-8, p. 347, 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026269203000235>. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 96 QUANG, N. H.; HUONG, N. Q. Charged excitons and trions in 2d parabolic quantum dots. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 633, p. 413781, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.413781>. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 97 SOUSA, J. S. de; LINO, M. A.; COSTA, D. R. da; CHAVES, A.; PEREIRA, J. M.; FARIAS, G. A. Substrate effects on the exciton fine structure of black phosphorus quantum dots. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 96, p. 035122, Jul 2017. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.035122>. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 98 TENÓRIO, L. G. M.; PEREIRA, T. A. S.; MOHSENI, K.; FREDERICO, T.; HADIZADEH, M. R.; COSTA, D. R. da; CHAVES, A. J. Tunable properties of excitons in double monolayer semiconductor heterostructures. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 108, p. 035421, Jul 2023. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.108.035421>. Acesso em: 01 jun. 2026.
- 99 NEEDS, R. J.; TOWLER, M. D.; DRUMMOND, N. D.; RÍOS, P. L. Continuum variational and diffusion quantum monte carlo calculations. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 22, n. 2, p. 023201, 2009.

APÊNDICE A – TRABALHOS RELACIONADOS

IOP Publishing

2D Mater. 0 (2026) xxxxxx

<https://doi.org/10.1088/2053-1583/ae6876>

2D Materials



PAPER

From moiré electrons and holes to moiré excitons in two-dimensional semiconductor heterobilayers

RECEIVED
22 December 2025

REVISED
13 February 2026

ACCEPTED FOR PUBLICATION
5 May 2026

PUBLISHED
xx xx xxxx

I C Albuquerque¹ , R C R N Bezerra¹ , F M Peeters^{1,2,*}, M V Milošević^{2,3,4} , D R da Costa¹  and A Chaves^{1,2,*} 

¹ Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, 60455-900 Fortaleza, Ceará, Brazil

² Department of Physics, University of Antwerp, Groenenborgerlaan 171, B2020 Antwerp, Belgium

³ NANOLab Center of Excellence, University of Antwerp, Belgium

⁴ Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, Mato Grosso 78060-900, Brazil

* Authors to whom any correspondence should be addressed.

E-mail: francois.peeters@uantwerpen.be and andrey@fisica.ufc.br

Keywords: excitons, moiré pattern, twistrionics, two-dimensional semiconductors

Abstract

Moiré patterns in the crystal structure of twisted or lattice-mismatched semiconductor van der Waals bilayers lead to spatial modulations of conduction and valence bands along the material plane. These modulations play the role of superlattice potentials for electrons and holes in the semiconductor, ultimately resulting in a band structure for moiré quasi-particles. In the case of strong electron–hole interactions, a moiré exciton quasi-particle, whose energy dispersion is controlled by the moiré potential, is formed. However, if the moiré potential is of the same order of magnitude as the electron–hole interaction potential, the exciton center-of-mass coordinates cannot be separated from the relative coordinates, and the concept of a bound electron–hole pair behaving as a single moiré quasi-particle fails. Here, we provide a model that allows one to crossover from moiré electrons and holes (i.e. in-plane spatially indirect excitons) to moiré excitons. We predict that for some combinations of heterobilayer materials, the exciton binding energy and oscillator strength will be strongly dependent on the moiré potential, a feature that the conventional moiré exciton model does not capture.

APÊNDICE B – SOLUÇÃO NUMÉRICA DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

A equação de Schrödinger independente do tempo é expressa como

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (\text{B.1})$$

onde \hbar representa a constante de Planck reduzida, m a massa da partícula, ∇^2 o operador laplaciano, $V(\mathbf{r})$ a função de energia potencial, $\psi(\mathbf{r})$ a função de onda e E o autovalor de energia. Por conveniência computacional e para trabalhar com grandezas adimensionais, reescalamos a coordenada espacial e a energia introduzindo o raio de Bohr $a_0 = \hbar^2/(m_0e^2)$ e a energia de Rydberg $R_y = m_0e^4/(2\hbar^2)$ como unidades naturais de comprimento e energia, respectivamente. Definindo a coordenada adimensional $\bar{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/a_0$, o potencial $\bar{V}(\bar{\mathbf{r}}) = V(a_0\bar{\mathbf{r}})/R_y$ e a energia $\bar{E} = E/R_y$, a Eq. (B.1) torna-se

$$[-\bar{\nabla}^2 + \bar{V}(\bar{\mathbf{r}})]\psi(\bar{\mathbf{r}}) = \bar{E}\psi(\bar{\mathbf{r}}), \quad (\text{B.2})$$

onde $\bar{\nabla}^2$ denota o operador laplaciano com respeito à coordenada adimensional $\bar{\mathbf{r}}$.

Para resolver numericamente esse problema de autovalores, empregamos o Método das Diferenças Finitas (FDM). Para qualquer direção espacial i , a primeira derivada pode ser aproximada pelos esquemas *forward difference* e *backward difference*

$$\partial_i\psi = \begin{cases} \frac{\psi(x_i + \Delta x_i) - \psi(x_i)}{\Delta x_i} & (\text{forward difference}) \\ \frac{\psi(x_i) - \psi(x_i - \Delta x_i)}{\Delta x_i} & (\text{backward difference}) \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

onde Δx_i denota o espaçamento do grid na direção i . Combinando essas duas abordagens, obtém-se o esquema *central difference* para a segunda derivada

$$\partial_i^2\psi = \frac{\psi(x_i + \Delta x_i) - 2\psi(x_i) + \psi(x_i - \Delta x_i)}{\Delta x_i^2} + \mathcal{O}(\Delta x_i^2). \quad (\text{B.4})$$

Em coordenadas cartesianas bidimensionais, o operador laplaciano expande-se como $\nabla^2 = \partial_x^2 + \partial_y^2$. Aplicando a aproximação da Eq. (B.4) em cada dimensão espacial, obtemos o laplaciano discreto

$$\nabla^2\psi(x,y) \approx \frac{\psi(x + \Delta x, y) - 2\psi(x, y) + \psi(x - \Delta x, y)}{\Delta x^2} + \frac{\psi(x, y + \Delta y) - 2\psi(x, y) + \psi(x, y - \Delta y)}{\Delta y^2}. \quad (\text{B.5})$$

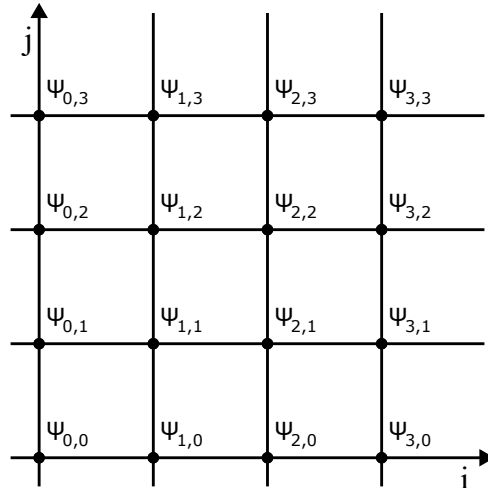


Figura 22 – Representação esquemática de uma grade bidimensional discreta em coordenadas (i, j) , onde cada ponto da grade é associado ao valor da função de onda $\psi(i\Delta x, j\Delta y) = \psi_{i,j}$. Os índices i e j percorrem as direções horizontal e vertical, respectivamente, com espaçamentos Δx e Δy .

Na Fig. (22) introduzindo coordenadas discretas por meio das relações $x = i\Delta x$ e $y = j\Delta y$ e com a função de onda representada como $\psi(i\Delta x, j\Delta y) = \psi_{i,j}$, substituímos a Eq. (B.5) na Eq. (B.2) para obter

$$-\left[\frac{\psi_{i+1,j} - 2\psi_{i,j} + \psi_{i-1,j}}{m_x^* \Delta x^2} + \frac{\psi_{i,j+1} - 2\psi_{i,j} + \psi_{i,j-1}}{m_y^* \Delta y^2} \right] + V_{i,j} \psi_{i,j} = E \psi_{i,j}. \quad (\text{B.6})$$

Embora a equação esteja completamente adimensional, mantemos a massa efetiva, m^* , da partícula na formulação numérica para representar as propriedades específicas do material. Essas massas efetivas são expressas em unidades da massa do elétron livre m_0 , sendo, portanto, adimensionais neste contexto.

Agrupando os termos conforme suas relações espaciais, obtemos a estrutura matricial do operador Hamiltoniano

$$A \psi_{i,j} + B(\psi_{i+1,j} + \psi_{i-1,j}) + C(\psi_{i,j+1} + \psi_{i,j-1}) = E \psi_{i,j} \quad (\text{B.7})$$

com os coeficientes definidos como $B = -1/(m_x^* \Delta x^2)$, $C = -1/(m_y^* \Delta y^2)$ e $A = 2/(m_x^* \Delta x^2) + 2/(m_y^* \Delta y^2) + V_{i,j}$. Essa formulação discreta naturalmente leva a um problema de autovalores matricial $H\psi = E\psi$, onde H é a matriz Hamiltoniana construída a partir dos coeficientes das diferenças finitas. Explicitamente, os elementos da matriz Hamiltoniana para cada ponto do grid (i, j) são,

$$H_{i,j} = A \delta_{i,j} + B(\delta_{i+1,j} + \delta_{i-1,j}) + C(\delta_{i,j+1} + \delta_{i,j-1}). \quad (\text{B.8})$$

A solução numérica envolve a construção dessa matriz esparsa e sua diagonalização para encontrar os autovalores e autovetores. Cada autovalor E_n corresponde a um estado de energia permitido, enquanto o autovetor associado ψ_n contém os valores da função de onda em todos os pontos do grid.