



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**Energias de ligação dos éxcitons neutros e carregados e
emissão de éxcitons escuros em monocamadas de
dicalcogenados de metais de transição.**

Brasília – DF

2018



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Energias de ligação dos éxcitons neutros e carregados e
emissão de éxcitons escuros em monocamadas de
dicalcogenados de metais de transição.**

Rennan Pinheiro D'Azevedo

Orientador: Prof. Dr. Qu Fanyao

Brasília – DF

2018

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

PR414e Pinheiro D'Azevedo, Rennan
Energias de ligação dos éxcitons neutros e carregados e
emissão de éxcitons escuros em monocamadas de
dicalcogenados de metais de transição. / Rennan Pinheiro
D'Azevedo; orientador Qu Fanyao. -- Brasília, 2018.
101 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Física) --
Universidade de Brasília, 2018.

1. Matéria Condensada. 2. Dicalcogenetos de metais de
transição. 3. Semicondutores. 4. Éxcitons. 5. Nanomateriais.
I. Fanyao, Qu, orient. II. Título.

Energias de ligação dos éxcitons neutros e carregados e emissão de éxcitons escuros em monocamadas de dicalcogenados de metais de transição.

Rennan Pinheiro D’Azevedo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de Física da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Física.

Prof. Dr. Qu Fanyao (Orientador)

Banca Examinadora

Prof. Dr. Qu Fanyao

Universidade de Brasília

Profa. Dra. Yara Galvão Gobato

Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Ricardo Gargano

Universidade de Brasília

Brasília – DF

2018

Resumo

Monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição (DMT) surgiram recentemente como uma nova classe de semicondutores de *gap* direto no limite bidimensional. Sua geometria com espessura atômica aumenta consideravelmente a interação coulombiana, assim, a resposta óptica das monocamadas de DMT é dominada pelos Wannier-éxcitons. Éxcitons em monocamadas de DMT apresentam grande energias de ligação, um pequeno raio de Bohr, e um grande acoplamento com a luz visível. Em contrapartida, o forte acoplamento Spin-Órbita (SOC) do átomo do metal de transição no DMT introduz um *splitting* de spin de centenas de meV na banda de valência em torno dos pontos K. Enquanto o *splitting* de spin na banda de condução em torno dos pontos K são de cerca de 30 meV para MoSe₂, WSe₂ e WS₂. Então os elétrons e buracos que constituem um exciton podem ter spins antiparalelos (referidos como exciton singleto) ou spins paralelos (referidos daqui em diante como exciton tripleto). O *splitting* de spin na banda de condução então contribui para o *splitting* de energia para os éxciton singleto e tripleto. Com o spin para baixo (cima) do buraco definido como a falta do spin para cima (baixo) da banda de valência, o éxciton singleto é criado/aniquilado através da conservação de spin na transição óptica, enquanto o éxciton tripleto é criado/aniquilado através da troca de spin. Consequentemente, os éxcitons singletos na monocamada são chamados de éxcitons claros, enquanto o éxciton tripleto são os éxcitons escuros. Além do mais, verificamos que campos magnéticos aumentam a intensidade de fotoluminescência (PL) do éxciton. Em contrapartida, campos magnéticos paralelos a monocamada misturam os estados claros e escuros. Essa mistura dos éxcitons claros e escuros em um campo magnético paralelo permite a recombinação óptica de estados fundamentais inicialmente opticamente inativos. Verificamos que a intensidade da PL de éxcitons escuros "clareados" exibem uma dependência parabólica com o campo magnético. Quando um campo magnético inclinado é utilizado, tanto o *splitting* de vale de Zeeman quanto o clareamento de éxcitons escuro é observado. Também foi verificado que eles podem ser calibrados tanto pela intensidade quanto pela direção do campo magnético. Para fins de aplicação prática, também estendemos nosso estudo sobre o clareamento de éxcitons escuros para campos magnéticos efetivos produzidos por substratos que são isolantes magnéticos ou por efeito Rashba.

Palavras chaves: éxcitons neutros e carregados – éxcitons claros – éxcitons escuros – propriedade ópticas de monocamadas de DMT – inversão de spin – materiais 2D.

Abstract

Monolayer transition metal dichalcogenides (TMDs) have recently emerged as a new class of direct-gap semiconductors in the two-dimensional (2D) limit. Their atomically thin geometry greatly enhances the Coulomb interaction, thus the optical response of monolayer TMDs is dominated by the Wannier type exciton. Excitons in monolayer TMDs exhibit exceptionally large binding energies, small Bohr radius, and strong coupling to the light. On the other hand, the strong spin-orbit coupling (SOC) of the transition metal atom in the TMDs introduces a spin splitting of several hundred meV at the valence band around K-points. Meanwhile the conduction band spin splitting near the K points is also finite (~ 30 meV) in MoSe₂, WSe₂ and WS₂. Then the electron and hole constituents of an exciton can either have antiparallel spins (referred to as spin-singlet exciton) or parallel spins (referred hereafter as spin-triplet exciton). The conduction band spin splitting therefore contributes to the energy splitting of the spin singlet and triplet excitons. With the spin-down (-up) hole defined as the vacancy in the spin-up (-down) valence band, the spin-singlet exciton is created/annihilated through the spin-conserving interband optical transition, while the spin-triplet exciton is created/annihilated through the spin-flip interband transitions. Hence the spin-singlet excitons in monolayer is bright exciton and triplet one is optically dark state. In addition, we find that the magnetic field enhances photoluminescence (PL) intensity of exciton. In contrast, parallel magnetic field mixes bright and dark states. Mixing of the dark and bright excitons in an external parallel magnetic field allows the direct optical recombination of the dark exciton ground state, making dark exciton brighten. We find that the brightened dark exciton PL intensity exhibits a parabolic dependence on magnetic field. When a tilted magnetic field is subjected, both Valley Zeeman splitting and dark exciton brightening are observed. Interestingly, we found that they can be tuned by both magnitude and direction of external magnetic field. To practical application purpose, we also extended our study about dark exciton brightening to effective magnetic fields produced either by magnetic insulator substrate or by Rashba SOC.

Keywords: neutral and charged excitons – dark and bright excitons – bright – optical properties of monolayers DMT – spin flipping – 2D materials.

“A minha mãe Maria, e em memória dos grandes amigos Fagner Meneses e Arlon Fernando.”

Agradecimentos

Primeiro, agradeço à minha família por sempre terem me apoiado nas minhas escolhas e em especial a minha mãe, Maria, e minha namorada, Claudia, por sempre me incentivarem a estudar e a não desistir dos meus sonhos.

Ao Prof. Dr. Qu Fanyao, meu orientador, pela paciência e disponibilidade.

Ao Prof. Dr. Jiyong Fu, pela paciência e dedicação.

Ao amigo Railson, pelas conversas e pelas contribuições na pesquisa.

Ao amigos de laboratório, Diógenes, Eronildo, Vilmara, Helena e Alexadre, pela ajuda e disponibilidade para discussões acerca da minha dissertação.

Aos amigos do bloco 3, Ítalo, Antonio, Artur, Laís, Gabriel, Alan, e em especial ao grande amigo Arlon, pelas tardes de conversas e café.

Aos amigos feitos na graduação, Bárbara, Ruth, Felipe. Se não fosse o apoio de vocês nessa primeira etapa este trabalho não seria realizado.

Aos grandes amigos, Frangky, Beatriz e Rodolfo, por tudo que passamos nesses quase 10 anos de amizade.

Aos demais professores do instituto, agradeço pela atenção, disponibilidade, e pelos prazerosos cursos ministrados.

A todos aqui mencionados e também os que posso ter esquecido de mencionar, meu sincero agradecimento.

Lista de Abreviaturas

DMT ⇒ Dicalcogenetos de Metal de Transição;

TFD ⇒ Teoria do Funcional de Densidade;

LDA ⇒ *Local Density Approximation* (Aproximação de Densidade Local);

LSDA ⇒ *Local Spin Density Approximation* (Aproximação de Densidade de Spin Local);

GGA ⇒ *Generalized Gradient Approximation* (Aproximação de Gradiente Generalizado);

TB ⇒ *Tight-Binding* (Ligação Forte);

PL ⇒ *photoluminescence* (Fotoluminescência) ;

Lista de Figuras

1	Os metais de transição e os três calcogênios que predominantemente formam cristais com estruturas em camadas estão sublinhados na tabela periódica, os elementos parcialmente sublinhados não formam estruturas em camadas com todos os calcogênios sublinhados	3
2	Representação esquemática tridimensional e visão superior de uma estrutura MX ₂ típica, com o átomo do calcogênio (X) em amarelo e do o metal (M) em cinza (da Silva Oliveira, 2017).	5
3	(a) Visão superior de uma monocamada de DMT. As esferas cinzas representam os átomos do metal de transição e os amarelos, os de calcogênio. A região verde corresponde à célula unitária da rede. (b) Representação esquemática da coordenação trigonal dos diacalcogenados de metal de transição. (da Silva Oliveira, 2017).	6
4	Zona de Brillouin para rede dos MX ₂ . \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 são os vetores da base recíproca, e Γ , K, K' e M são os pontos de alta simetria. (Ridolfi, 2017)	7
5	(a) Estrutura da banda do MoS ₂ , obtidos através do cálculo de TFD, utilizando a aproximação do funcional do gradiente de Perdew-Burke-Ernzerhof utilizando o pacote Quantum Espresso e (b) densidade dos estados (Dias, 2016). (c) Estrutura da banda do WS ₂ , obtidos através do cálculo de TFD e (d) densidade dos estados (Hichri et al., 2017b).	10
6	Dispersão de energia próximo aos pontos (a) K e (b) K' nas bandas de condução e valência de uma monocamada de MoS ₂ , para spin real up (azul) e down (vermelho)(da Silva Oliveira, 2017).	16

7	Monocamada de MoS ₂ sob a ação de um campo magnético B na direção z (Dias, 2016).	17
8	Estrutura da Banda na vizinhança dos pontos de alta simetria K (a) e K' (b) com interação spin-órbita, na banda de condução, mesma estrutura nos pontos K (c) e K' (d) na banda de valência, sendo o spin-up representado pela cor azul e o spin-down pela cor vermelha. (Dias, 2016).	20
9	(a) Representação, no espaço real, esquemática do par elétron-buraco do éxciton de Wannier-Mott. (b) Ilustração de uma típica função de onda do éxciton para mono-camada de MoS ₂ . (Wang et al., 2018) (c) Representação do éxciton no espaço recíproco.	22
10	(a) Representação, no espaço recíproco, esquemática do par elétron-buraco do éxciton de Wannier-Mott em suas configurações A e B para monocamadas de MoX ₂ no vale K. (b) Representação, no espaço recíproco, esquemática do par elétron-buraco do éxciton de Wannier-Mott em suas configurações A e B para monocamadas de WX ₂ no vale K	23
11	Representação esquemática, no espaço dos momentos, de trions (a) negativamente carregados no vale K , (b) positivamente carregados no vale K , (c) negativamente carregados, sendo um elétron do vale K e outro elétron do vale K'	27
12	Energias para os estados S para monocamadas utilizando o potencial coulombiano clássico e o potencial de Keldysh (V_{2D} , $\epsilon_S = 1$) para (a) MoS ₂ , (b) MoSe ₂ , (c) WS ₂ e (d) WSe ₂	32
13	Distribuições radiais do elétron para os novos estados 1S (preto) e 2S (azul) utilizando os potenciais $-e^2/\epsilon_{\perp}^{2D}r$ (pontilhada) e V_{2D} (sólida) (a) MoS ₂ , (b) MoSe ₂ , (c) WS ₂ e (d) WSe ₂ . Como a hamiltoniana para o caso $-e^2/\epsilon_{\perp}^{2D}r$ tem como auto-funções $\chi_{n,m}$, a hamiltoniana é diagonal nessa mesma base.	33
14	Espectros de absorção dos éxcitons A e B em monocamadas de (a) MoS ₂ , (b) MoSe ₂ , (c) WS ₂ e (d) WSe ₂ suspensas no vácuo.	34
15	Espectros de absorção dos éxcitons para as monocamadas de (a) MoS ₂ , (b) MoSe ₂ , (c) WS ₂ e (d) WSe ₂ , utilizando o potencial V_{2D} e sem a presença de um substrato ($\epsilon_S = 1$).	35

16	Espectros de absorção dos éxcitons das monocamadas de (a)MoS ₂ , (b) MoSe ₂ , (c) WS ₂ e (d) WSe ₂ , utilizando o potencial V_{2D} e considerando a presença de um substrato de SiO ₂ ($\epsilon_S = 3.9$)	37
17	Esquema mostrando que a ordem da camada de condução é trocada para as monocamadas de(a) MoX ₂ e (b) WX ₂ no ponto de alta simetria K. (c) Uma visão esquemática das transições eletrônicas permitidas e proibidas e os respectivos estados de éxciton <i>claros</i> e <i>escuros</i> (Wang et al., 2018).	41
18	Monocamada de DMT sob ação de um campo magnético B , onde o campo B forma um ângulo α com a reta normal (\mathbf{k}) da monocamada.	43
19	Monocamada de DMT em substrato magnético onde a Magnetização é: (a) inclinada em relação a monocamada (b) paralela a monocamada (Scharf et al., 2017).	45
20	Valores das intensidade de éxcitons claros (curvas vermelhas) e escuros (curvas azuis) nas monocamadas de DMT em função do ângulo do campo magnético aplicado, para magnitude de campo igual a 60 T.	49
21	Representação polar da intensidade do éxciton escuro e mudança de spin para (a) MoS ₂ , (b) MoSe ₂ , (c) WS ₂ e (d) WSe ₂	50
22	Intensidades de éxcitons <i>claros</i> e <i>escuros</i> ao variarmos o módulo do campo magnético \mathbf{B} aplicado paralelamente a monocamada.	51
23	Valores das intensidades de éxcitons <i>claros</i> e <i>escuros</i> ao variarmos o ângulo da magnetização \mathbf{M}	52
24	Representação polar da intensidade do éxciton escuro e mudança de spin para (a) MoTe ₂ em um substrato de EuO (b) WSe ₂ em um substrato de EuS.	53
25	Intensidades de éxcitos <i>claros</i> (curvas vermelhas) e <i>escuros</i> (curvas azuis) ao variarmos o campo elétrico E_z nas monocamadas de DMT.	54

Lista de Tabelas

1	Na tabela, d é a espessura efetiva da monocamada (Rasmussen and Thygesen, 2015), ε_{\parallel} , ε_{\perp} e ε_{\perp}^{2D} são as componentes do tensor dielétrico para o <i>bulk</i> e a componente perpendicular da constante dielétrica para a mono-camada (Kumar and Ahluwalia, 2012).	30
2	m_b e m_e são as massas efetivas do elétron e buraco em relação a massa de repouso do elétron(m_0) para os éxcitons A e éxcitons B (Kormanyos et al., 2015).	30
3	Energias dos estados fundamentais encontradas para os éxcitons A e B, levando em consideração o potencial V_{2D} (para os casos em que $\varepsilon_S = 1$ e 3.9)	31
4	Valores encontrados para as auto-energias em meV para o sistema onde as monocamadas estão suspensas. Sendo mostrado aqui apenas os valores até os estados 5S e 3P	35
5	Valores encontrados para as auto-energias em meV do éxciton A para o sistema com substrato de SiO ₂ . Sendo mostrado aqui apenas os valores até os estados 5S e 3P	36
6	Valores das energias fundamentais encontradas para os trion, levando em consideração o potencial sem blindagem, assim como o potencial com blindagem (para os casos em que $\varepsilon_S = 1$ e 3.9)	38
7	Valores encontrados para energia de ligação do éxciton, em eV e trion, em meV, em comparação com valores encontrados na literatura.	38
8	Valores para Δ_c em meV	42
9	Valores para λ_{BR} em eV Å	53

Sumário

1	Introdução	1
2	Rede Cristalina e Estrutura Eletrônica das Monocamadas de DMT	5
2.1	Estrutura Cristalina	5
2.1.1	Zona de Brillouin	6
2.2	Teoria do Funcional da Densidade	7
2.3	O Método do <i>Tight-Binding</i>	11
2.4	O Método de Partição de Lowdin	14
2.5	O Modelo Efetivo $k \cdot p$ da Monocamada de DMT	15
3	Efeito do Campo Magnético Perpendicular ao plano de DMT	17
4	Éxcitons e Trions	21
4.1	Wannier–Mott Éxciton	22
4.2	Efeito do meio dielétrico no Wannier–Mott Éxciton	22
4.3	Modelo de Multi-bandas	24
4.4	Modelo de uma Banda	25
4.5	Trions	27
4.6	Metodologia	28

4.7	Resultados	31
4.7.1	Éxcitons A e B	31
4.7.2	Potencial de Keldysh e Potencial Clássico	31
4.7.3	Espectros de Absorção	33
4.7.4	Trion	37
5	Magneto-Éxciton claros e escuros e emissão de magneto-éxcitons escuros	40
5.1	Éxcitons <i>Claros</i> e Éxcitons <i>Escuros</i>	40
5.2	Processo de Inversão de Spin	41
5.2.1	\hat{H}_{sf} e Campo Magnético	42
5.2.2	\hat{H}_{sf} e o Campo de Troca	44
5.2.3	\hat{H}_{sf} e o Efeito Rashba	46
5.3	Resultados	47
5.3.1	Campo Magnético	48
5.3.2	Campo de Troca	51
5.3.3	Efeito Rashba	53
6	Considerações Finais e Perspectivas Futuras	55
	Apêndice A - Cálculo dos Elementos de Matriz de H_X-	65
	Anexo A	69

Capítulo 1

Introdução

Após a Segunda Guerra mundial, o mundo viu florescer um importante marco da ciência – A Revolução Tecnológica – a partir dos estudos produzidos para construção de máquinas de calcular, aumentou o interesse em fazer com que essas máquinas fossem cada vez melhores. Assim, em 1946, o primeiro computador digital eletrônico de grande escala entra em funcionamento, o ENIAC, em um projeto chefiado por John Eckert e John Mauchly ([Bartik, 2013](#)). Já no ano seguinte, estudos sobre semicondutores feita pelos físicos Willian Bradford, John Bardeen e Walter Houser representou um grande salto para a construção dos computadores, já que sua pesquisa possibilitou a implementação do transistor, rendendo ao grupo o Prêmio nobel de Física de 1956 ([Nobelprize.org, a](#)).

A partir desse ponto a necessidade por cada vez mais poder computacional, assim como a eficiência energética, fez aumentar a demanda da indústria pela miniaturização dos transistores. Em vista disso, Gordon Moore, em 1965, observou e constatou que o número de transistores num circuito integrado denso dobra aproximadamente a cada dois anos, a chamada Lei de Moore ([Present, 2000](#)). Tal lei tem se mantido válida até a primeira década deste milênio, já que a redução do tamanho dos transistores está esbarrando em problemas como o efeito de tunelamento quântico.

O material base para construção dos transistores atualmente é o silício, e a utilização de suas propriedades elétricas já estão chegando a um limite, de forma que muitos pesquisadores estão a procura de materiais para substituí-lo. Então materiais como grafeno e os dicalcogenetos com metais de transição (DMT) estão sendo exaustivamente estudados para, eventualmente poder substituir o silício ([Liu et al., 2013a](#); [Jariwala et al., 2014](#)). Contudo, durante décadas, o consenso era de que cristais atômicos nanoestruturados de grafeno não poderiam existir devido

a flutuações térmicas. Essas flutuações provocariam deslocamentos atômicos na ordem das distâncias interatômicas, levando a estrutura ao arranjo tridimensional (Peierls, 1935). Desde modo, apenas em 2004 (Novoselov et al., 2004) temos um trabalho que conseguiu sintetizar o grafeno, a partir do processo de esfoliação mecânica, o que fez com que os físicos Andre Geim e Kostya Novoselov fossem laureados com Prêmio Nobel em 2010 (Nobelprize.org, b).

A singularidade das propriedades mecânicas do grafeno, como seu limite de resistência à tração (Lee et al., 2008; Pugno, 2013), da mesma maneira que suas propriedades eletrônicas, tal quais a alta mobilidade eletrônica (Huang et al., 2009), o efeito Hall quântico fracionário à temperatura ambiente (Pauling, 1940; Baskaran and Jafari, 2002; Pathak et al., 2010), geram as mais diversas possibilidades de aplicação do material. Portanto, a construção de transistores, assim como de outros dispositivos eletrônicos, baseados no grafeno poderiam trazer uma nova gama de possibilidades nas áreas da eletrônica, fotônica e spintrônica. Não obstante, por apresentar *gap* nulo entre as bandas de condução e valência, uma alternativa para o grafeno é o uso de diacalcogenetos de metais de transição, já que eles apresentam um *gap* direto em construções de monocamadas como pode ser observado no trabalho experimental feito por Splendiani et al. (2010) e em cálculos *ab-initio* realizado por Lebegue and Eriksson (2009).

Os DMTs são uma classe de materiais formados por um metal de transição do grupo IV (Ti, Zr, Hf), V (V, Nb, Ta) ou VI (Mo, W) e dois calcogênios (S, Se, Te), como mostrado na Figura 1. Suas monocamadas, formadas por 3 camadas intercaladas e fracamente acopladas X-M-X, onde o átomo de metal de transição fica entre duas camadas de calcogênios. Estas monocamadas possuem uma espessura de 6-7 Å e o comprimento da ligação variam de 3 Å a 4 Å, dependendo do metal e dos íons de calcogênio.

Atualmente é possível criar cristais semicondutores puros ou heteroestruturados, nos quais os portadores de cargas – elétrons e buracos – são confinados em pontos, fios estreitos, ou até mesmo em uma monocamada (Kouwenhoven et al., 2001; Reimann and Manninen, 2002).

No confinamento de uma dimensão, as monocamadas de DMTs apresentam características importantes, como: um *gap* grande na banda grande; dois vales inequivalentes (K e K') degenerados na zona de Brillouin da sua estrutura eletrônica; e uma curvatura de Berry não nula (Mak et al., 2012; Zaumseil, 2014). É possível, então, sondar e manipular os portadores de carga nos dois vales, uma vez que a quebra de simetria de inversão temporal permite acessar os graus de liberdade dos vales através da helicidade óptica.

Vale ressaltar que a forte interação spin-orbita em conjunto com o acoplamento do spin e do vale resultam em uma física de acoplamento do spin com o pseudo-spin do vale, tornando os DMTs uma base única para o processamento de informação quântica baseada no spin do elétron

MX_2 M = Metal de Transição X = Calcogênio																			
H																	He		
Li	Be													B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo		

Figura 1 – Os metais de transição e os três calcogênios que predominantemente formam cristais com estruturas em camadas estão sublinhados na tabela periódica, os elementos parcialmente sublinhados não formam estruturas em camadas com todos os calcogênios sublinhados

como no pseudo-spin do vale (Chakraborty et al., 2015; Koperski et al., 2015; Tran et al., 2016).

Outro ponto importante nas monocamadas de DMT é que a interação coulombiana é drasticamente elevada. Isto se deve ao fato do forte confinamento quântico aliado a reduzida blindagem dielétrica e as grandes massas efetivas dos portadores de carga (Stier et al., 2016b; Hichri et al., 2017b).

Esta forte interação coulombiana leva a grandes energias de ligação, que acabam dominando as propriedades ópticas e eletrônicas, das quasi-partículas formadas por elétrons e buracos, como exemplo, citamos os éxcitons que são formados por um par elétron-buraco e os trions que são formados por dois elétrons(buracos) e um buraco(elétron). De fato, as energias de ligação dos éxcitons têm uma importância ímpar nas novas aplicações de fotônica e optoeletrônica dos cristais bidimensionais.

Para perceber a alta eficiência de dispositivos optoeletrônicos baseados em monocamadas de DMT, podemos citar o trabalho realizado por Bernardi et al. (2013), onde foi relatado que materiais bidimensionais conseguiram absorver até 5-10 % da luz solar incidente em uma espessura menor que 1 nm (Tsai et al., 2014).

Esta pesquisa tem como objetivo apresentar as propriedades dos éxcitons e trions em monocamadas de DMT (MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 , WSe_2) como a obtenção das energias de ligação, assim como os espectros de fotoluminescência, e as possíveis mudanças ópticas obtidas através do mecanismo de troca de spin. Então, no capítulo 2, será feita uma revisão teórica acerca da Teoria do Funcional da Densidade (TFD) e o método de ligação forte (*tight-binding*), com

intuito de observarmos as propriedades da estrutura da banda. No capítulo 3, será feita uma revisão sobre a aplicação de um campo magnético perpendicular a monocamada de DMT. Já no capítulo 4, mostraremos as energias de ligação de éxcitons e trions, os níveis de energia dos éxcitons e sua fotoluminescência. Mais adiante, no capítulo 5, estudaremos sobre os processos de troca de spin, no éxciton, realizados na aplicação de campo magnético, campo de troca (*Exchange Field*) ou interação spin-órbita de Rashba induzida pela aplicação de campo elétrico na direção perpendicular ao plano da monocamada de DMT. Por fim, no capítulo 6 são feitas as considerações finais e as perspectivas futuras para novos trabalhos.

Capítulo 2

Rede Cristalina e Estrutura Eletrônica das Monocamadas de DMT

2.1 Estrutura Cristalina

As monocamadas de DMT apresentam uma rede rômbrica 2D e uma base de 3 átomos. Estas monocamadas são compostas por uma camada do metal de transição, $M = \text{Mo}, \text{W}$, envoltos por duas camadas de diacalcogenados, $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$. Podem ser escritas pela fórmula genérica MX_2 .

Na figura abaixo, vemos uma monocamada de DMT, e uma visão de cima da monocamada.

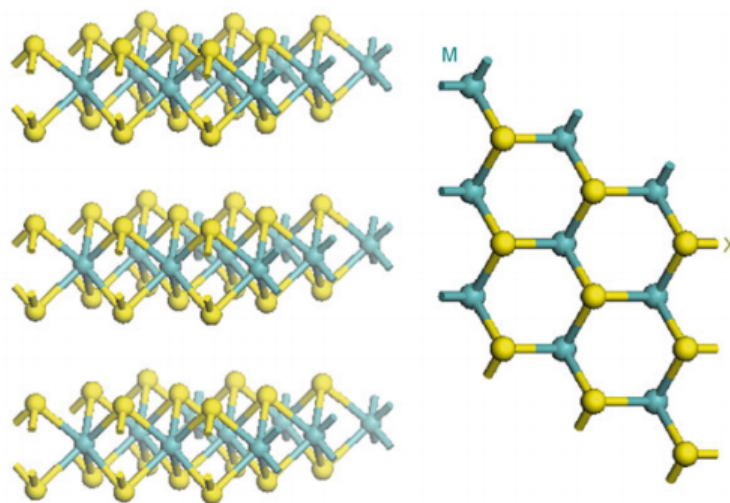


Figura 2 – Representação esquemática tridimensional e visão superior de uma estrutura MX_2 típica, com o átomo do calcogênio (X) em amarelo e do o metal (M) em cinza (da [Silva Oliveira, 2017](#)).

Os átomos do metal de transição possuem coordenação trigonal prismática, ou seja, cada átomo de metal é cercado por 6 átomos de calcogênio.

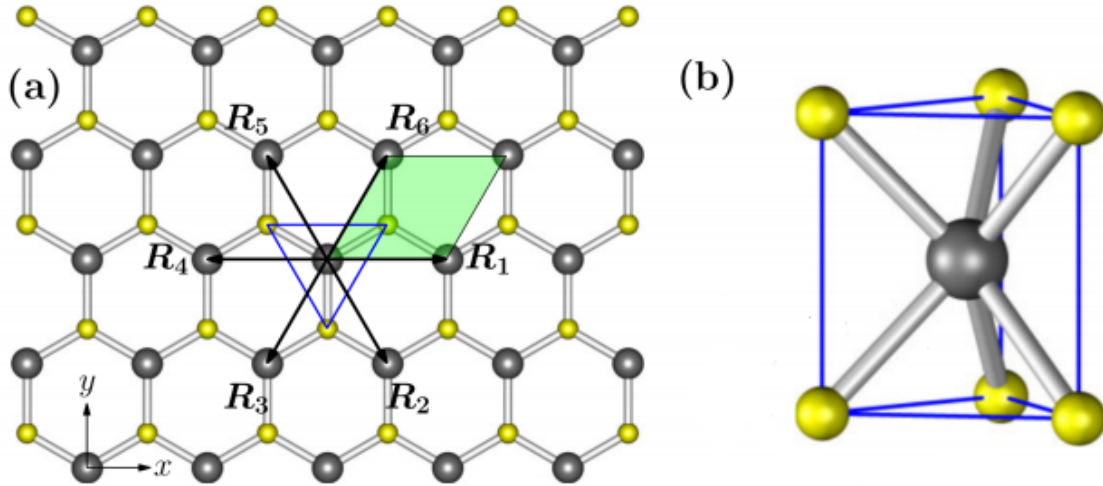


Figura 3 – (a) Visão superior de uma monocamada de DMT. As esferas cinzas representam os átomos do metal de transição e os amarelos, os de calcogênio. A região verde corresponde à célula unitária da rede. (b) Representação esquemática da coordenação trigonal dos diacalcogenados de metal de transição. (da Silva Oliveira, 2017).

Sendo a a constante da rede cristalina, os vetores da rede de Bravais serão dados por:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_1 &= (a, 0, 0) \\ \mathbf{R}_2 &= \left(\frac{a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{2}, 0\right) \end{aligned} \quad (2.1)$$

Para finalizar a descrição da estrutura cristalina, indicaremos a distância entre os planos dos calcogênios (S,Se,Te) como $d_{X-X} = c$ e distância entre os átomos vizinhos M e X em mesmo plano como $d_{M-X} = d$.

2.1.1 Zona de Brillouin

Os diacalcogenados de metais de transição do nosso estudo apresentam uma zona de Brillouin hexagonal, contendo os pontos de alta simetria:

$$\Gamma = (0, 0, 0), K = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, 0\right) e M = \left(\frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{a\sqrt{3}}, 0\right) \quad (2.2)$$

onde podemos ainda escrever o ponto de alta simetria $K' = -K$.

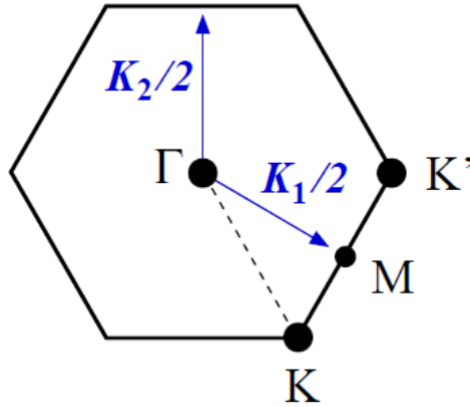


Figura 4 – Zona de Brillouin para rede dos MX_2 . \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 são os vetores da base recíproca, e Γ , K, K' e M são os pontos de alta simetria. (Ridolfi, 2017)

Os vetores da base da rede recíproca são:

$$\begin{aligned}\mathbf{K}_1 &= \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0 \right) \\ \mathbf{K}_2 &= \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} (0, 1, 0)\end{aligned}\tag{2.3}$$

onde $\mathbf{K}_i \cdot \mathbf{R}_j = 2\pi\delta_{i,j}$.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade

A abordagem usual para sólidos consiste em considerar um núcleo pesado positivamente carregado e elétrons leves e negativamente carregados. Portanto, é preciso resolver um problema de natureza quântica de vários corpos, com $N_N + N_e$ partículas, onde N_N e N_e são os números de núcleos e elétrons do sistema. O hamiltoniano de tal sistema será:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_i^{N_N} \left(-\frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{2M_i} \right) + \sum_i^{N_e} \left(-\frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{2m_i} \right) + \\ &\sum_{i,j} \left(-\frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \right) + \sum_{i \neq j} \left(-\frac{e^2}{2|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) + \sum_{i \neq j} \left(-\frac{Z_i Z_j e^2}{2|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \right)\end{aligned}\tag{2.4}$$

onde \mathbf{r}_i e \mathbf{r}_j são as posições dos elétrons, m_i é a massa dos elétrons, \mathbf{R}_i e \mathbf{R}_j são as posições dos núcleos, M_i é a massa dos núcleos e $Z_{i,j}$ é o número atômico. É possível simplificar essa expressão a partir da aproximação de Born–Oppenheimer (Born and Oppenheimer, 1927),

fazendo com que o primeiro termo desapareça e o quinto se torne um valor constante. Então, para cada conjunto de valores de R , obtemos:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \quad (2.5)$$

onde \hat{T} é o termo cinético eletrônico, \hat{U} representa a interação elétron-elétron e \hat{V} descreve o potencial do cristal, sendo específico de cada sistema.

Contudo, mesmo fazendo a aproximação de Born–Oppenheimer, não é possível resolver o problema de forma exata. Toda via, para obter soluções aproximadas, podemos utilizar os teoremas de Hohenberg-Kohn (Kohn, 1999). O teorema dos estados declara que a energia total do sistema assim como o potencial externo $V(\mathbf{r})$ são um único funcional da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ (Pitzer, 1960). Desde modo, podemos escrever o funcional da energia $E[n(\mathbf{r})]$ como:

$$E[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int n(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \quad (2.6)$$

onde $F[n(\mathbf{r})]$ é o potencial universal, já que não diz respeito a um sistema ou potencial específico. Definimos $F[n(\mathbf{r})]$ como:

$$\hat{F} = \hat{T} + \hat{U} \quad (2.7)$$

Já o próximo teorema de Hohenberg-Kohn segue o princípio variacional e diz que a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ que minimiza a energia total, E , é a mesma densidade do estado fundamental. Ou seja, se o funcional $F[n(\mathbf{r})]$ for conhecido, podemos obter a densidade do estado fundamental $n(\mathbf{r})$ correspondente ao potencial externo $V(\mathbf{r})$ através da minimização da energia total.

Para determinar os funcionais $F[n(\mathbf{r})]$, é utilizado a aproximação de Kohn-Shan, utilizando equações auto-consistentes similares às de Hartree. Esta aproximação supõe um sistema de elétrons não interagentes se movendo em um potencial externo efetivo. O funcional do estado fundamental, $F[n(\mathbf{r})]$, será:

$$F[n] = T_S[n] + U_H[n] + E_{XC}[n] \quad (2.8)$$

onde o funcional $T_S[n]$ é a energia cinética do sistema não interagente, $U_H[n]$ é a energia de Hartree, correspondendo a interação coulombiana entre os elétrons, e a função de onda é construída como um produto de estado de partículas isoladas. Agora, o termo $E_{XC}[n]$ da expressão (2.8) é o funcional da energia de troca-correlação. Este termo leva em consideração a

repulsão quântica (energia de troca) elétron-elétron resultante do princípio de exclusão de Pauli, sendo a energia de correlação o termo desconhecido do funcional.

$$E_C = F[n] - T_S[n] - U_H[n] - E_X \quad (2.9)$$

Dessa forma, encontrar uma aproximação adequada do funcional de troca e correlação é o objetivo da Teoria do Funcional da Densidade.

A partir do que foi descrito, é possível resolver a questão, em um potencial $v_s(\mathbf{r})$, para uma única partícula:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_s(\mathbf{r})\right)\phi_i(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

onde:

$$v_s(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + E_{XC}[n(\mathbf{r})] \quad (2.11)$$

e

$$U_H[n(\mathbf{r})] = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.12)$$

Então é possível chegar a uma resposta utilizando um procedimento auto-consistente. Começando de um valor inicial para a densidade do sistema não interagente, $n(\mathbf{r})$, que determina o potencial $v_s[n]$. Dessa forma a equação (2.10) é resolvida e é obtido um novo valor de densidade $|\phi_i(\mathbf{r})|^2$, assim, dado um valor esperado de convergência, se o valor da nova densidade não satisfizer a convergência, o procedimento é repetido utilizando a nova densidade repetidas vezes. Uma vez obtida a convergência, essa última densidade obtida é definida como a densidade do estado fundamental.

Para o funcional de troca-correlação existem alguns métodos de aproximação que podem ser utilizados, como a aproximação da densidade local (LDA), a aproximação da densidade de spin local (LSDA), e a aproximação de gradiente generalizado (GGA) (Burke and Wagner, 2013). A expressão para a aproximação da densidade local é:

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int \varepsilon_{XC}(n)n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

onde ε_{XC} representa a energia de troca-correlação por partícula. Agora, como o próprio nome

sugere, a aproximação da densidade de spin local leva em conta os spins dos elétrons,

$$E_{XC}^{LSDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.14)$$

Nos casos acima, por tratar a densidade dos elétrons como homogênea, esses métodos costumam subestimar a energia de troca e superestimar a energia de correlação (Becke, 2014). Então, temos a aproximação de gradiente generalizado, para contornar a inhomogeneidade da densidade dos elétrons. Sua expressão será dada por:

$$E_{XC}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.15)$$

Métodos de primeiros princípios (*ab-initio*), como o TFD, apresentam a vantagem de não serem necessários parâmetros externos para a análise inicial das propriedades do material estudado, podendo, então, ser utilizado para a obtenção de parâmetros para outros modelos.

Na Figura 5, podemos ver a utilização do TFD para a obtenção da estrutura de banda para as monocamadas de MoS₂ e WS₂. Esta figura mostra ainda que as monocamadas de DMT apresentam *gap* direto nos pontos de alta simetria K e K'.

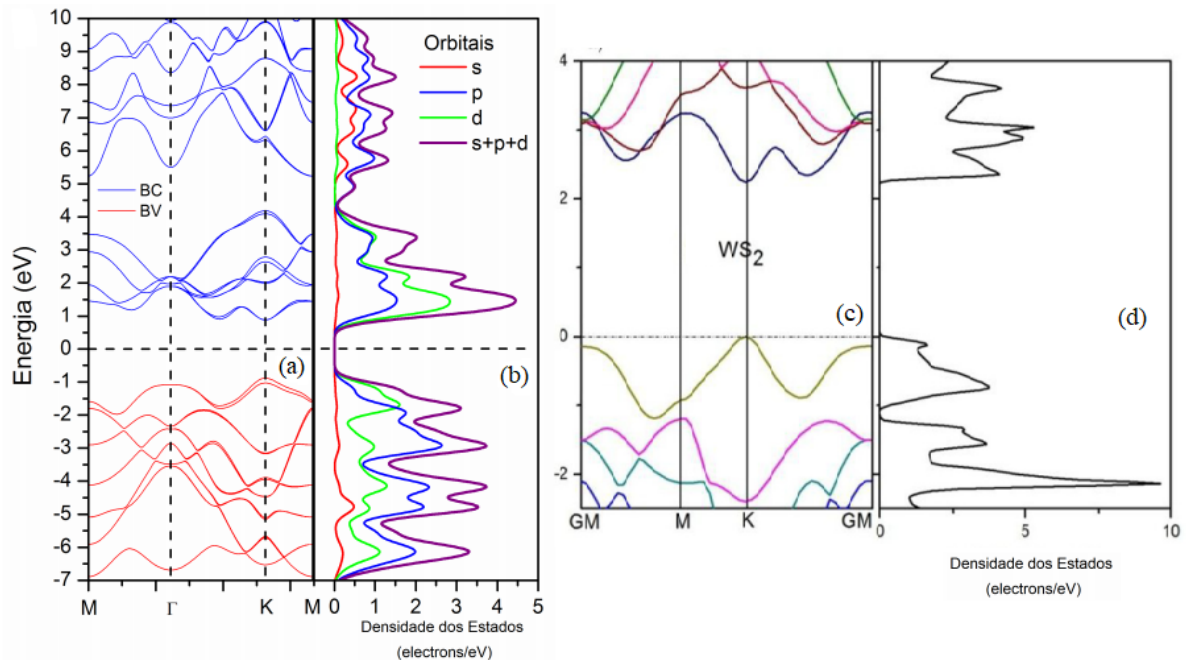


Figura 5 – (a) Estrutura da banda do MoS₂, obtidos através do cálculo de TFD, utilizando a aproximação do funcional do gradiente de Perdew-Burke-Ernzerhof utilizando o pacote Quantum Espresso e (b) densidade dos estados (Dias, 2016). (c) Estrutura da banda do WS₂, obtidos através do cálculo de TFD e (d) densidade dos estados (Hichri et al., 2017b).

2.3 O Método do *Tight-Binding*

Isoladamente, um átomo apresenta níveis eletrônicos particulares que variam e dependem de suas características fundamentais. No momento em que dois ou mais átomos se aproximam, seus estados se acoplam, gerando uma estrutura nova para todo o sistema. Assim, quando há um agrupamento regular de átomos numa estrutura particular, forma-se a estrutura cristalina.

Para um material isolante, a superposição das funções de onda dos elétrons de valência nos átomos da rede cristalina é baixa. Essa particularidade explica porque os elétrons de valência estão mais próximos ao núcleo atômico e possuem forte atração com ele.

Em um material condutor, a superposição das funções de onda é alta e os elétrons alcançam grande mobilidade através do sólido.

Os materiais semicondutores se encontram entre essas duas classificações, uma vez que não possuem distribuição eletrônica bem localizada, apresentando também baixa superposição entre os elétrons de valência dos átomos vizinhos.

O método de Tight-Binding (TB) se mostra útil nos casos em que a sobreposição das funções de onda entre dois átomos vizinhos é grande o suficiente para que se exija correções nas funções de átomos isolados. É importante ressaltar que tal sobreposição das funções de onda não deve ser tão grande para a descrição atômica não se torne irrelevante.

Dessa forma assume-se que o hamiltoniano, H_{rede} , de toda a rede cristalina pode ser aproximado, na vizinhança de cada ponto da rede, pelo hamiltoniano, H , do átomo localizado nesse ponto. O TB traz algumas desvantagens, já que não permite que sejam incluídos espectros contínuos, tornando impossível a descrição de níveis acima das bandas de condução. O TB também não possui boa descrição para níveis abaixo dos estados de valência.

Para encontrar as bandas de energia num sólido cristalino, temos que resolver a equação de Schrödinger:

$$H|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle \quad (2.16)$$

sendo o Hamiltoniano escrito como:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \sum_{\mathbf{R}} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.17)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética do elétron, o segundo termo caracteriza o potencial periódico e $\mathbf{r} - \mathbf{R}$ é a distância entre o elétron e o núcleo do átomo. A auto-função $\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ é uma

função que expressa como combinação linear de funções orbitais atômicas de Bloch $\phi_{n'}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ para cada nível n e centrada em um átomo na origem. De forma que:

$$\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{n'=1}^j c_{nn'}(\mathbf{k}) \phi_{n'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.18)$$

em que $c_{nn'}(\mathbf{k})$ são os coeficientes a serem determinados, $\phi_{n'}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ é escrito como:

$$\phi_{n'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.19)$$

onde $n = 1, 2, \dots, j$ e ϕ_n são os orbitais atômicos. O fator de fase $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$ tem a periodicidade da rede e o número de funções de onda na célula unitária é dado por j . Portanto, temos j funções de Bloch no sólido para um dado \mathbf{k} . As funções de Bloch são invariáveis por translações dos vetores da rede:

$$\begin{aligned} \phi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{a}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi_n(\mathbf{r} + \mathbf{a} - \mathbf{R}) \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi_n(\mathbf{r} - (\mathbf{R} - \mathbf{a})) \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} \phi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Como a auto-função $\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ também precisa satisfazer o teorema de Bloch (2.20), o somatório da equação (2.18) é tomada somente para orbitais de Bloch $\phi_{n'}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ com o mesmo valor de \mathbf{k} .

O n -ésimo auto estado $E_n(\mathbf{k})$, como função de \mathbf{k} é dado por:

$$E_n(\mathbf{k}) = \frac{\langle \Psi_n | H | \Psi_n \rangle}{\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle} = \frac{\int d\mathbf{r} \Psi_n^* H \Psi_n}{\int d\mathbf{r} \Psi_n^* \Psi_n} \quad (2.21)$$

Substituindo (2.18) em (2.21) obtemos:

$$E_i(\mathbf{k}) = \frac{\sum_{n,n'=1}^j c_{in}^* c_{in'} \langle \phi_n | H | \phi_{n'} \rangle}{\sum_{n,n'=1}^j c_{in}^* c_{in'} \langle \phi_n | \phi_{n'} \rangle} = \frac{\sum_{n,n'=1}^j c_{in}^* c_{in'} H_{nn'}(\mathbf{k})}{\sum_{n,n'=1}^j c_{in}^* c_{in'} S_{nn'}(\mathbf{k})} \quad (2.22)$$

$H_{nn'}(\mathbf{k})$ são conhecidos como elementos da integral de transferência, pois descrevem a troca dos elétrons entre os diferentes átomos da rede. $S_{nn'}(\mathbf{k})$ são os elementos da integral da matriz de sobreposição (overlap) os quais representam a sobreposição dos orbitais, temos por definição:

$$\begin{aligned} H_{nn'}(\mathbf{k}) &= \langle \phi_n | H | \phi_{n'} \rangle \\ S_{nn'}(\mathbf{k}) &= \langle \phi_n | \phi_{n'} \rangle \end{aligned} \quad (2.23)$$

Quando se fixam os valores das matrizes $H_{nn'}(\mathbf{k})$ e $S_{nn'}(\mathbf{k})$ na equação acima para um dado \mathbf{k} , o coeficiente c_{in}^* é otimizado minimizando a energia $E_i(\mathbf{k})$. Vendo que o coeficiente c_{in}^* também é função de \mathbf{k} , tomamos a derivada parcial para c_{in}^* , enquanto mantemos c_{in}^* , $c_{in'}$ e c_{in} constantes, obtendo assim, o mínimo local para energia.

$$\frac{\partial E_i(\mathbf{k})}{\partial c_{in}^*} = \frac{\sum_{n'=1}^N c_{in'} H_{nn'}(\mathbf{k})}{\sum_{n'=1}^N c_{in}^* c_{in'} S_{nn'}(\mathbf{k})} - \frac{\sum_{n'=1}^N c_{in}^* c_{in'} H_{nn'}(\mathbf{k})}{\left(\sum_{n'=1}^N c_{in}^* c_{in'} S_{nn'}(\mathbf{k})\right)^2} \sum_{n'=1}^N c_{in'} S_{nn'}(\mathbf{k}) = 0 \quad (2.24)$$

Multiplicando os dois lados da equação (2.24) por $\sum_{n'=1}^N c_{in}^* c_{in'} S_{nn'}(\mathbf{k})$ e usando a expressão (2.21) no segundo termo, obtemos

$$\sum_{n'}^N c_{nn'} H_{nn'}(\mathbf{k}) = E_i(\mathbf{k}) \sum_{n'}^N c_{in'} S_{nn'}(\mathbf{k}) \quad (2.25)$$

podemos definir $c_{in'}$ como um vetor coluna:

$$c_i = \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ c_{iN} \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

com isso escrevemos

$$[H - E_i(\mathbf{k})S]c_i = 0 \quad (2.27)$$

Temos como solução trivial o vetor nulo, $c_i = 0$, para acharmos as soluções não triviais devemos satisfazer a condição:

$$\det[H - ES] = 0 \quad (2.28)$$

conhecida como equação característica de grau j , a qual nos fornece a solução de todos os j

autovalores de $E_i(\mathbf{k})$ ($i = 1, \dots, j$) para um dado \mathbf{k} (Dias, 2016; da Silva Oliveira, 2017).

2.4 O Método de Partição de Lowdin

O método de partição de Löwdin é um método geral e poderoso para obter a diagonalização aproximada de um Hamiltoniano. É similar a teoria convencional de perturbação estacionária, porém mais poderosa pois não distingue entre estados degenerados e não-degenerados. Esse método utiliza um operador unitário anti-hermitiano S , de maneira que obtemos o seguinte Hamiltoniano transformado

$$\tilde{H} = e^{-S} H e^S \approx H + [H, S] + \frac{1}{2} [[H, S], S] \quad (2.29)$$

onde a matrix S tem a seguinte forma

$$S = \begin{pmatrix} 0 & M \\ -M^\dagger & 0 \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

sendo M uma matriz arbitrária. O hamiltoniano inicial é dividido em blocos,

$$H = \begin{pmatrix} H_0 & T \\ T^\dagger & \delta \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

em que H_0 é a parte do hamiltoniano inicial que modela as bandas de nosso interesse e T é a matriz de interação entre os subespaços H_0 e δ , tendo como única condição para a matriz H que os elementos da matriz T sejam pequenos com relação aos autovalores da matriz δ . Nós queremos que o hamiltoniano transformado na equação (2.30) seja bloco-diagonal. Portanto, a matriz M pode ser obtida através da equação:

$$T + H_0 M - M \delta + M T^\dagger M = 0 \quad (2.32)$$

Mantendo apenas os termos de ordem até 2 em δ^{-1} a matriz M pode ser expressa como:

$$M \approx T \delta^{-1} + H_0 T \delta^{-2} \quad (2.33)$$

Inserindo essa expressão na equação (2.32), o primeiro elemento inclui o hamiltoniano efetivo

$$H_{ef} = H_0 - T\delta^{-1}T^\dagger \quad (2.34)$$

onde os termos de segunda ordem em δ^{-1} foram negligenciados (Dias, 2016; da Silva Oliveira, 2017).

2.5 O Modelo Efetivo $k \cdot p$ da Monocamada de DMT

Segundo Qu et al. (2017) para termos a compreensão da física em torno dos vales K e K', podemos reduzir o modelo de muitas bandas de *tight-binding* para um modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ de duas bandas usando o método de partição de Lowdin descrito na seção anterior. Para as monocamadas de DMT, temos a seguinte aproximação em primeira ordem em \mathbf{k} para a hamiltoniana:

$$H(\mathbf{k}, \tau, s) = \begin{pmatrix} \frac{E_{gap}}{2} & at(\tau k_x - ik_y) \\ at(\tau k_x + ik_y) & -\frac{E_{gap}}{2} + \tau s \lambda \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

onde E_{gap} é o *gap* da banda, t é o parâmetro de *hopping* efetivo, λ é o parâmetro de interação spin-orbita, a é a constante da rede, e $\tau = \pm 1$ é o índice do vale. Os auto-valores e auto-vetores podem ser calculados diretamente como se segue:

$$E_{\pm}(k_x, k_y) = \frac{\tau \lambda s}{2} \pm \sqrt{\frac{(E_{gap} - \tau \lambda s)^2}{4} + t^2 a^2 (k_x^2 + k_y^2)} \quad (2.36)$$

e

$$\begin{aligned} |c, \mathbf{k}, \tau, s_z\rangle &= |s_z\rangle \otimes \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{v_n}{2}\right) \\ \tau \operatorname{sen}\left(\frac{v_n}{2}\right) e^{i\tau\phi_{\mathbf{k}}} \end{pmatrix} \\ |v, \mathbf{k}, \tau, s_z\rangle &= |s_z\rangle \otimes \begin{pmatrix} -\tau \operatorname{sen}\left(\frac{v_n}{2}\right) e^{-i\tau\phi_{\mathbf{k}}} \\ \cos\left(\frac{v_n}{2}\right) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.37)$$

onde

$$\cos v_n = \frac{E_{gap} + (-1)^n \lambda}{2 \sqrt{(E_{gap} + (-1)^n \lambda)^2 + 4t^2 a^2 k^2}} \quad (2.38)$$

$$\tan(\phi_{\mathbf{k}}) = \frac{k_x}{k_y} \quad (2.39)$$

Podemos então ver a dispersão de energia em torno dos pontos de alta simetria K e K', descritos pela equação (2.36) como mostrado na Figura 6.

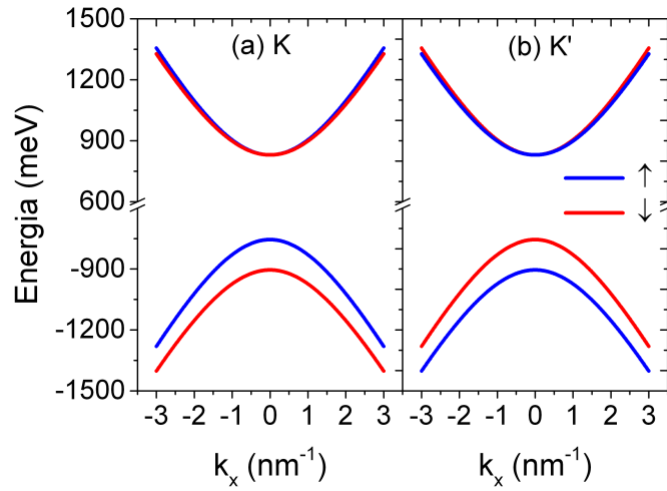


Figura 6 – Dispersão de energia próximo aos pontos (a) K e (b) K' nas bandas de condução e valência de uma monocamada de MoS₂, para spin real up (azul) e down (vermelho)(da Silva Oliveira, 2017).

Capítulo 3

Efeito do Campo Magnético Perpendicular ao plano de DMT

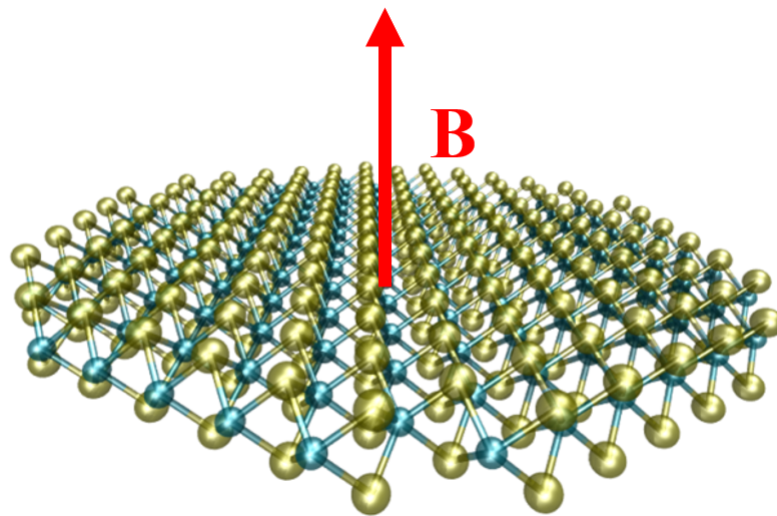


Figura 7 – Monocamada de MoS₂ sob a ação de um campo magnético B na direção z (Dias, 2016).

Segundo Dias (2016) e Qu et al. (2017), para uma campo magnético perpendicular ao plano da monocamada, se faz necessário a utilização da substituição de Peierls (Peierls, 1997) $K_i \rightarrow \Pi_i = K_i + e A_i$. No calibre de Landau $\mathbf{A} = (0, B_x)$, são definidos os operadores $\Pi_{\pm} = \tau \Pi_x \pm i \Pi_y$, com o seguinte comutador:

$$[\Pi_-, \Pi_+] = \frac{2\tau}{l_B^2} \quad (3.1)$$

onde l_B é o comprimento magnético e é definido como $l_B = \sqrt{1/eB} \approx (25.6/\sqrt{B})$. Usando estes operadores, podemos definir operadores de criação e destruição, \hat{b} e \hat{b}^\dagger , afim de usar a segunda quantização. Os operadores de destruição e criação são definidos como:

$$\begin{aligned} \hat{b} &= \frac{l_B}{\sqrt{2}} \Pi_- \\ \hat{b}^\dagger &= \frac{l_B}{\sqrt{2}} \Pi_+ \end{aligned} \quad (3.2)$$

para o vale $K(\tau = 1)$, e

$$\begin{aligned} \hat{b} &= \frac{l_B}{\sqrt{2}} \Pi_+ \\ \hat{b}^\dagger &= \frac{l_B}{\sqrt{2}} \Pi_- \end{aligned} \quad (3.3)$$

no vale $K'(\tau = -1)$. A hamiltoniana, na presença de um campo magnético perpendicular pode ser descrita então por:

$$\begin{aligned} H^{\tau=1} &= \begin{pmatrix} \frac{E_{gap}}{2} & ta(\sqrt{2}/l_B) \hat{b} \\ ta(\sqrt{2}/l_B) \hat{b}^\dagger & -\frac{E_{gap}}{2} + s\lambda \end{pmatrix} \\ H^{\tau=-1} &= \begin{pmatrix} \frac{E_{gap}}{2} & ta(\sqrt{2}/l_B) \hat{b}^\dagger \\ ta(\sqrt{2}/l_B) \hat{b} & -\frac{E_{gap}}{2} - s\lambda \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Ignorando o efeito Zeeman, devido a uma intensidade desprezível (< 5 meV). As hamiltonianas da expressão (3.4) apresentam os seguintes auto-valores:

$$E_{\pm}(\omega_c, n) = \frac{\lambda\tau s}{2} \pm \sqrt{\frac{(E_{gap} - \lambda\tau s)^2}{4} + t^2 a^2 \omega_c^2 n} \quad (3.5)$$

onde n é um número inteiro positivo e $\omega_c = \sqrt{2}/l_B$ e possuem as seguintes auto-funções:

$$\Psi_{n,\pm}^{\tau=1} = \frac{1}{N_{\tau=1}^n} \begin{pmatrix} -\alpha_{\lambda,s,\pm}^n \phi_{n-1} \\ \phi_n \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

$$\Psi_{n,\pm}^{\tau=-1} = \frac{1}{N_{\tau=-1}^n} \begin{pmatrix} \phi_n \\ -\beta_{\lambda,s,\pm}^n \phi_{n-1} \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

onde

$$\beta_{\lambda,s,\pm}^n = \frac{ta\omega_c \sqrt{n}}{-\frac{E_{gap}}{2} - \lambda s - E_{\pm}} \quad (3.8)$$

$$\alpha_{\lambda,s,\pm}^n = \frac{ta\omega_c \sqrt{n}}{\frac{E_{gap}}{2} - E_{\pm}} \quad (3.9)$$

$$N_{\tau=-1}^n = \sqrt{(\beta_{\lambda,s,\pm}^n)^2 + 1} \quad (3.10)$$

$$N_{\tau=1}^n = \sqrt{(\alpha_{\lambda,s,\pm}^n)^2 + 1} \quad (3.11)$$

$$\phi_n = \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi}\right)^{1/4} e^{-m\omega r^2/2} H_n(\sqrt{m\omega} r) \quad (3.12)$$

Na expressão (3.12), $H_n(x)$ representa os polinômios de Hermite.

Quando $n = 0$, as auto-energias serão:

$$\begin{aligned} E_{n=0}^{\tau=1} &= -\frac{E_{gap}}{2} + \lambda s \\ E_{n=0}^{\tau=-1} &= \frac{E_{gap}}{2} \end{aligned} \quad (3.13)$$

e as auto-vetores:

$$\begin{aligned} \Psi_{n=0}^{\tau=1} &= \begin{pmatrix} 0 \\ \phi_0 \end{pmatrix} \\ \Psi_{n=0}^{\tau=-1} &= \begin{pmatrix} \phi_0 \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Os níveis de Landau para o MoS_2 podem ser vistos na Figura 8.

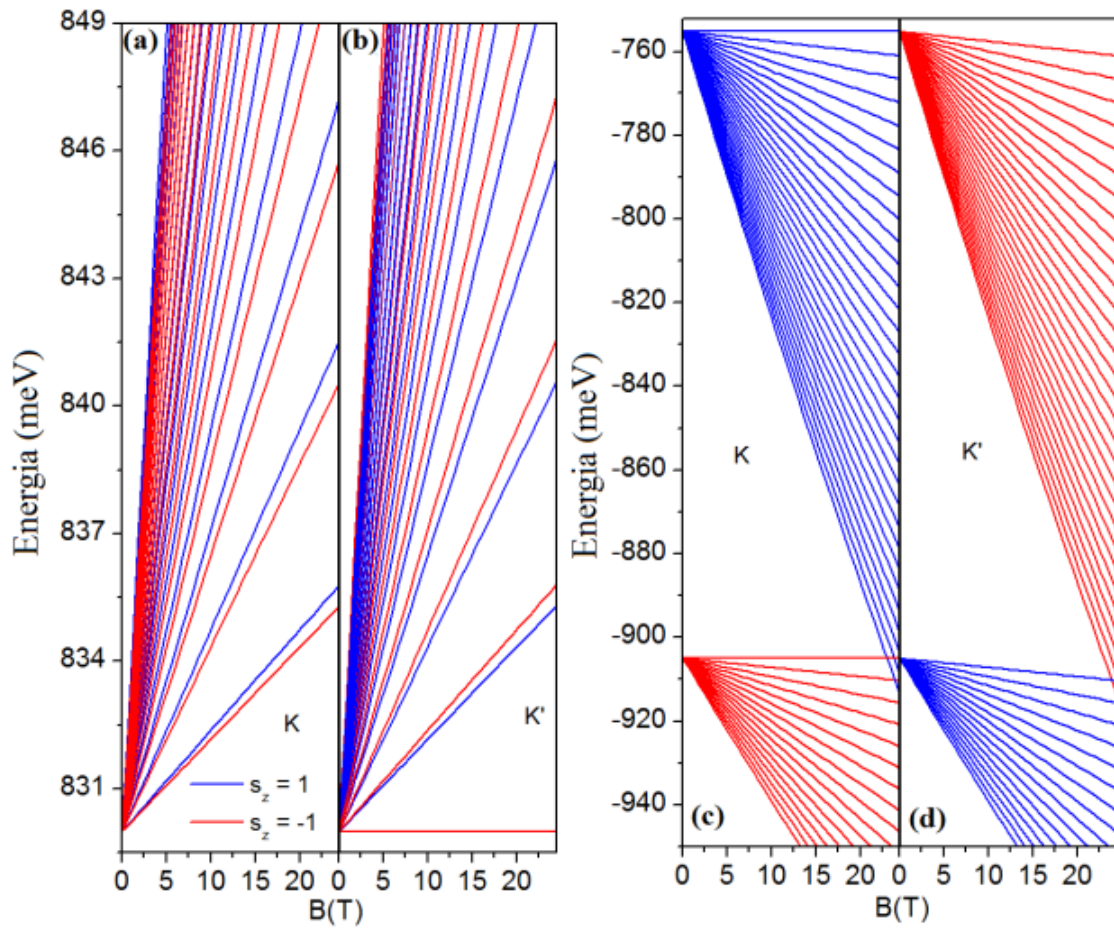


Figura 8 – Estrutura da Banda na vizinhança dos pontos de alta simetria K (a) e K' (b) com interação spin-órbita, na banda de condução, mesma estrutura nos pontos K (c) e K' (d) na banda de valência, sendo o spin-up representado pela cor azul e o spin-down pela cor vermelha. (Dias, 2016).

Capítulo 4

Éxcitons e Trions

No início dos anos 1930, o conceito de éxciton foi estabelecido pelo físico russo Yakove Frenkel (Frenkel, 1931), sendo esse éxciton uma excitação neutra em um cristal causada pela absorção de luz formada por um par elétron buraco que interagem através de uma atração Coulombiana, essa excitação é composta por um elétron e um buraco que interagem via interação coulombiana, como pode ser visto na Figura 9.

Consequentemente, surgiram mais trabalhos que exploraram o tema nos anos seguintes, um de grande destaque foi o trabalho produzido por Wannier (1937) que constatou que o problema do éxciton poderia ser resolvido de forma análoga ao do átomo de hidrogênio, uma vez que a interação entre o elétron-buraco ocorre de acordo com a Lei de Coulomb em cristais iônicos.

Os éxcitons, dependendo da estrutura do cristal, podem interagir fortemente ou fracamente via a interação Coulombiana. Podemos então fazer uma separação dos éxcitons em duas categorias: os éxcitons de Frenkel, em que tanto o elétron quanto o buraco estão confinados em uma mesma célula unitária do cristal, ou seja, apresentam uma forte atração Coulombiana; e os éxcitons de Wannier-Mott, que possuem um raio médio consideravelmente maior que a constante da rede (Glutsch, 2004) e, consequentemente, apresentam uma ligação Coulombiana mais fraca. Para esse trabalho, iremos analisar éxcitons do segundo tipo, uma vez que são os observados nas monocamadas de DMT.

4.1 Wannier–Mott Éxciton

Ao aplicarmos uma radiação eletromagnética sobre a monocamada de DMT é observado a mudança de um elétron que está na banda de valência completamente preenchida para uma banda de condução vazia, em outras palavras, ao aplicarmos essa luz sobre nosso semiconductor um elétron de um certo íon é transferido para outro e vice-versa (Davydov, 1971).

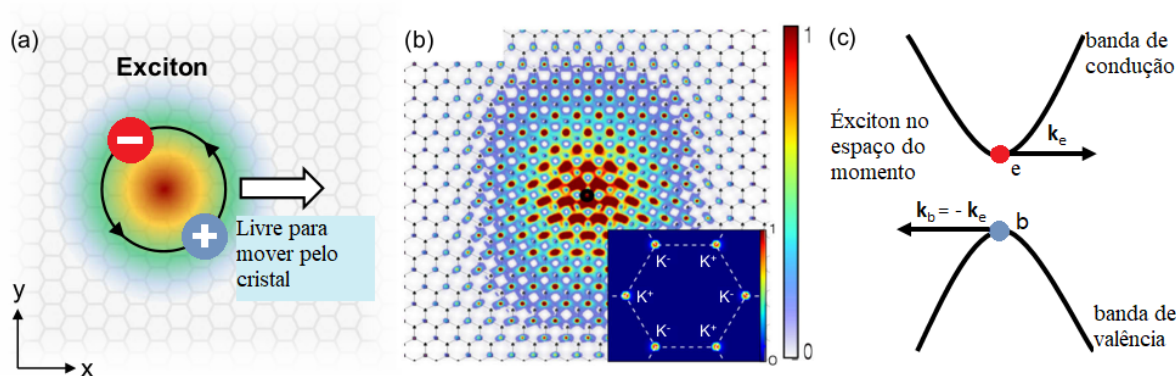


Figura 9 – (a) Representação, no espaço real, esquemática do par elétron-buraco do éxciton de Wannier-Mott. (b) Ilustração de uma típica função de onda do éxciton para mono-camada de MoS₂. (Wang et al., 2018) (c) Representação do éxciton no espaço recíproco.

Vale ressaltar, que devido a configuração de spin das bandas de condução e valência, os éxcitons podem ser do tipo A ou B como pode ser visto na Figura 10. Para os compostos de molibidênio, MoX₂, temos o éxciton A formado por elétron que se encontra segunda banda de condução e o buraco que se encontra na primeira banda de valência, enquanto o éxciton B é formado por elétron que está na primeira banda de condução e o buraco está na segunda banda de valência. Já para os compostos de tungstênio, WX₂, o éxciton A é formado por um elétron e buraco que se encontram na primeira banda de condução e valência, respectivamente, enquanto o éxciton B será formado por um elétron na segunda banda de condução e segunda banda de valência. Como são formados por elétrons e buracos que se encontram em bandas distintas, éxcitons A e B apresentam uma diferença em sua energia de ligação.

4.2 Efeito do meio dielétrico no Wannier–Mott Éxciton

Atualmente, várias foram as abordagens para o cálculo da energia de ligação do éxciton. Vale ressaltar a utilização de teorias microscópicas, como *tight-binding* ou a Teoria do Funcional Densidade (Rasmussen and Thygesen, 2015; Wu et al., 2015; Komsa and Krasheninnikov, 2012), assim como os métodos de massa efetiva (Hichri et al., 2017a; Van der Donck et al., 2017;

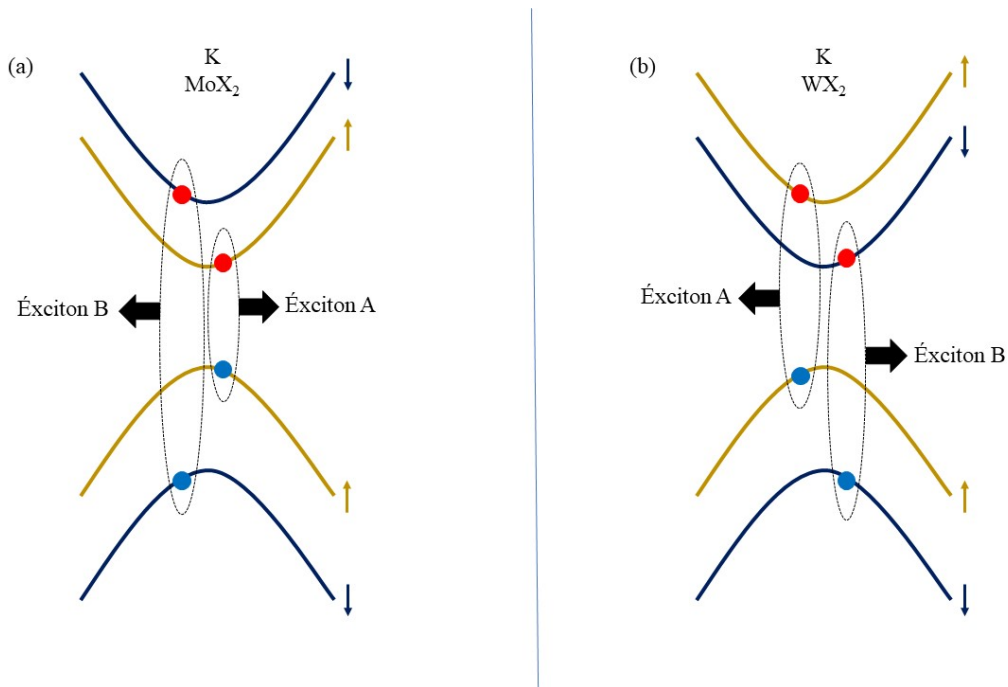


Figura 10 – (a) Representação, no espaço recíproco, esquemática do par elétron-buraco do éxciton de Wannier-Mott em suas configurações A e B para monocamadas de MoX₂ no vale K. (b) Representação, no espaço recíproco, esquemática do par elétron-buraco do éxciton de Wannier-Mott em suas configurações A e B para monocamadas de WX₂ no vale K

Berkelbach et al., 2013) e métodos de Monte-Carlo (Szyniszewski et al., 2017). Contudo, o campo elétrico entre as cargas na mono-camada não está contido apenas na própria mono-camada, mas também espalha-se pelo meio em volta do monocamada. Dessa forma, tanto a magnitude quanto a forma da interação Coulombiana são alteradas pelas propriedades dielétricas do ambiente.

Experimentalmente, observa-se muitas amostras que constituem um sistema: "vácuo(ar) + monocamada + substrato" ou sistemas em que a monocamada fica suspensa. Assim, devido a diferença entre as constantes dielétricas do vácuo e substrato e da monocamada, obtemos um efeito de blindagem na interação elétrica. O novo potencial é proporcional a $1/r$ para distâncias grandes, enquanto para distâncias menores ele se torna proporcional a $\log(r)$ (Cudazzo et al., 2011). Portanto, segundo Keldysh (1979) o potencial efetivo em duas dimensões será:

$$V_{2D}(r) = -\frac{\pi e^2}{2r_0} \left[H_0 \left(\frac{1 + \epsilon_s}{2r_0} r \right) - Y_0 \left(\frac{1 + \epsilon_s}{2r_0} r \right) \right] \quad (4.1)$$

onde H_0 e Y_0 são as funções de Struve e Bessel, ϵ_s é a constante dielétrica do substrato e r é a coordenada relativa entre o elétron e buraco ($\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_b$). Já r_0 é a distância de blindagem, contudo, não há um consenso quanto a forma de calculá-lo, algumas referências a consideram como um parâmetro fenomenológico (Chernikov et al., 2014), enquanto outras a determinam

via cálculos *ab-intio* (Berkelbach et al., 2013; Pöllmann et al., 2015). Mesmo nos cálculos via *ab-intio*, há grandes diferenças na forma em que a distância de blindagem é definida. Para nosso trabalho, definiremos r_0 como sendo:

$$r_0 = \frac{\varepsilon_{\perp} \varepsilon_{\parallel} - 1}{2 \varepsilon_{\perp}} d \quad (4.2)$$

sendo d a espessura efetiva do camada e ε_{\perp} e ε_{\parallel} são as componentes do tensor dielétrico do *bulk*.

4.3 Modelo de Multi-bandas

Segundo Van der Donck et al. (2017), éxcitons podem ser vistos sistemas de muitos corpos, requerendo o uso da teoria quântica de campos. Contudo, esses sistemas podem também ser bem aproximados tratando-os como sistemas de poucos corpos.

Como dito anteriormente, podemos utilizar o método de multi-bandas para calcular a energia de ligação do éxciton em monocamadas de DMT partindo a hamiltoniana de um único elétron na base: $\mathfrak{B}^e = \{|\phi_c^e\rangle, |\phi_v^e\rangle\}$, onde $|\phi_c^e\rangle$ e $|\phi_v^e\rangle$ são os estados dos orbitais atômicos nas bandas de condução (c) e valência (v) (Xiao et al., 2012):

$$|\phi_c\rangle = |d_{z^2}\rangle, \quad |\phi_v^{\tau}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|d_{x^2-y^2}\rangle + \tau |d_{xy}\rangle) \quad (4.3)$$

sendo então a hamiltoniana do elétron:

$$H_{s,\tau}^e(\mathbf{k}) = at(\tau k_x \sigma_x + k_y \sigma_y) + \frac{E_{gap}}{2} \sigma_z + \lambda s \tau \frac{I_2 - \sigma_z}{2} \quad (4.4)$$

onde a é a constante de rede para a monocamada de DMT, t é um parâmetro de *hopping*, $\tau = \pm 1$ é o índice do vale ($\pm \mathbf{K}$), s é o índice de spin, E_{gap} é a Energia de *gap* da banda e λ é a força de acoplamento Spin-Orbita. Tendo em vista que o buraco apresenta vetor de onda e índices de spin e vale opostos ao do elétrons, sua hamiltoniana será dada por:

$$H_{s,\tau}^b(\mathbf{k}) = H_{-s,-\tau}^e(-\mathbf{k}) \quad (4.5)$$

Dessa maneira, a hamiltoniana do éxciton é dada pela soma das hamiltonianas das *single-particle* (elétron e buraco) somando-se o termo da interação coulombiana entre elas:

$$H^{exc} = H_1^e \otimes H_1^b + V_{2D}(r) \mathbf{I}_4 \quad (4.6)$$

ou na forma matricial, na base $\mathfrak{B}^{exc} = \{|\phi_c^e\rangle \otimes |\phi_c^b\rangle, |\phi_c^e\rangle \otimes |\phi_v^b\rangle, |\phi_v^e\rangle \otimes |\phi_c^b\rangle, |\phi_v^e\rangle \otimes |\phi_v^b\rangle\}$:

$$H^{exc}(\mathbf{k}^e, \mathbf{k}^h, r) = \begin{pmatrix} V_{2D}(r) & at(-\tau^b k_x^b - ik_y^b) & at(\tau^e k_x^e - ik_y^e) & 0 \\ at(-\tau^b k_x^b + ik_y^b) & E_{gap} - \lambda s^b \tau^b + V_{2D}(r) & 0 & at(\tau^e k_x^e - ik_y^e) \\ at(\tau^e k_x^e + ik_y^e) & 0 & -E_{gap} + \lambda s^e \tau^e + V_{2D}(r) & at(-\tau^b k_x^b - ik_y^b) \\ 0 & at(\tau^e k_x^e + ik_y^e) & at(-\tau^b k_x^b + ik_y^b) & \lambda(s^e \tau^e - s^b \tau^b) + V_{2D}(r) \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

Para a hamiltoniana da equação (4.7), teremos o seguinte sistema de auto-valores e auto-vetores:

$$H^{exc}(\mathbf{k}^e, \mathbf{k}^h, r)|\Psi^{exc}\rangle = E^{exc}(\mathbf{k}^e, \mathbf{k}^h)|\Psi^{exc}\rangle \quad (4.8)$$

sendo então possível encontrar os auto-valores de energia para o éxciton E^{exc} e seus auto-vetores $|\Psi^{exc}\rangle = (|\phi_{c,c}^{e,h}\rangle, |\phi_{c,v}^{e,h}\rangle, |\phi_{v,c}^{e,h}\rangle, |\phi_{v,v}^{e,h}\rangle)^T$. Todavia, o problema de auto-valores (4.8) é dado por uma equação matricial, sendo possível desacoplá-la em uma única equação (Van der Donck et al., 2017).

4.4 Modelo de uma Banda

Uma outra abordagem para o cálculo da energia de ligação do éxciton pode ser feita a partir do modelo de uma banda. Nesse modelo é utilizado uma aproximação de massa efetiva (Kormanyos et al., 2015), onde é adotado que as bandas do elétron e do buraco são isotrópicas e de formato parabólico nos pontos de simetria \mathbf{K} e $\mathbf{K}'(-\mathbf{K})$. Assim é possível escrever a hamiltoniana do éxciton como:

$$H^{exc} = -\frac{\nabla_{\mathbf{r}_e}^2}{2m_e} - \frac{\nabla_{\mathbf{r}_b}^2}{2m_b} + V(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_b|) \quad (4.9)$$

usando a substituição em termos da coordenada de centro de massa $\mathbf{R}_{CM} = \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_b \mathbf{r}_b}{m_e + m_b}$ e a coordenada relativa $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_b$, podemos reescrever a equação (4.9) como:

$$H^{exc} = -\frac{\nabla_{\mathbf{R}_{CM}}^2}{2(m_e + m_b)} - \frac{\nabla_{\mathbf{r}}^2}{2\mu} + V(r) \quad (4.10)$$

onde $\mu = m_e^{-1} + m_b^{-1}$ é a massa reduzida do sistema.

Considerando a energia cinética do centro de massa sendo pequena na equação (4.10), ou

seja, $\mathbf{K}_{CM} \approx 0$, podemos reduzir nosso problema para uma hamiltoniana que depende apenas da coordenada relativa \mathbf{r} :

$$H_X = -\frac{\nabla_r^2}{2\mu} + V(r) \quad (4.11)$$

Utilizando $V(r) = -e^2/(\varepsilon_\perp r)$, onde ε_\perp é a componente perpendicular da constante dielétrica da MDMT é possível resolver a equação de auto-valores:

$$H_X \chi^{exc}(\mathbf{r}) = E^{exc} \chi^{exc}(\mathbf{r}) \quad (4.12)$$

de forma analítica, já que se trata de um problema análogo ao átomo de hidrogênio em duas dimensões (Chernikov et al., 2014; Hill et al., 2015; He et al., 2014).

De acordo com Yang et al. (1991), os auto-valores de (4.12) serão dados pela série de Rydberg:

$$E_n^{exc} = -\frac{1}{2(n-1/2)^2} \frac{\mu e^4}{\varepsilon_\perp^2} \quad (4.13)$$

enquanto as auto-funções serão dadas por:

$$\chi_{n,m}^{exc}(r,\theta) = \frac{\beta_n}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{(n-|m|-1)!}{(n+|m|-1)!} \frac{1}{2n-1} \right) (r\beta_n)^{|m|} L_{n-|m|-1}^{2m}(r\beta_n) e^{-r\beta_n/2} e^{i\theta m} \quad (4.14)$$

onde $\beta_n = \frac{2}{n-1/2} \frac{\mu e^2}{\varepsilon_\perp}$, $n = 1, 2, 3, \dots$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, $L_n^m(x)$ são os polinômios de Legendre associados e definiremos a energia de ligação do éxciton como $B^{exc} = -E_n^{exc}$.

Contudo, para uma solução mais adequada para a energia de ligação do éxciton, devemos utilizar a forma da interação coulombiana que leva em consideração o ambiente dielétrico, como dito na seção 4.2. Dessa forma, para resolver o problema de auto-valores e auto-funções da expressão (4.12), podemos recorrer ao método variacional como feito por Berkelbach et al. (2013); Pulci et al. (2012), ou utilizar o método variacional estocástico como descrito por Van der Donck et al. (2017) ou o método de diagonalização numérica realizado por Hichri et al. (2017a); Jaziri and Ferreira (1998).

4.5 Trions

Uma extensão é a presença de mais um elétron ou buraco nas respectivas camadas de condução e valência, sendo um dos motivos da presença desse elétron (buraco) devido a impurezas na rede.

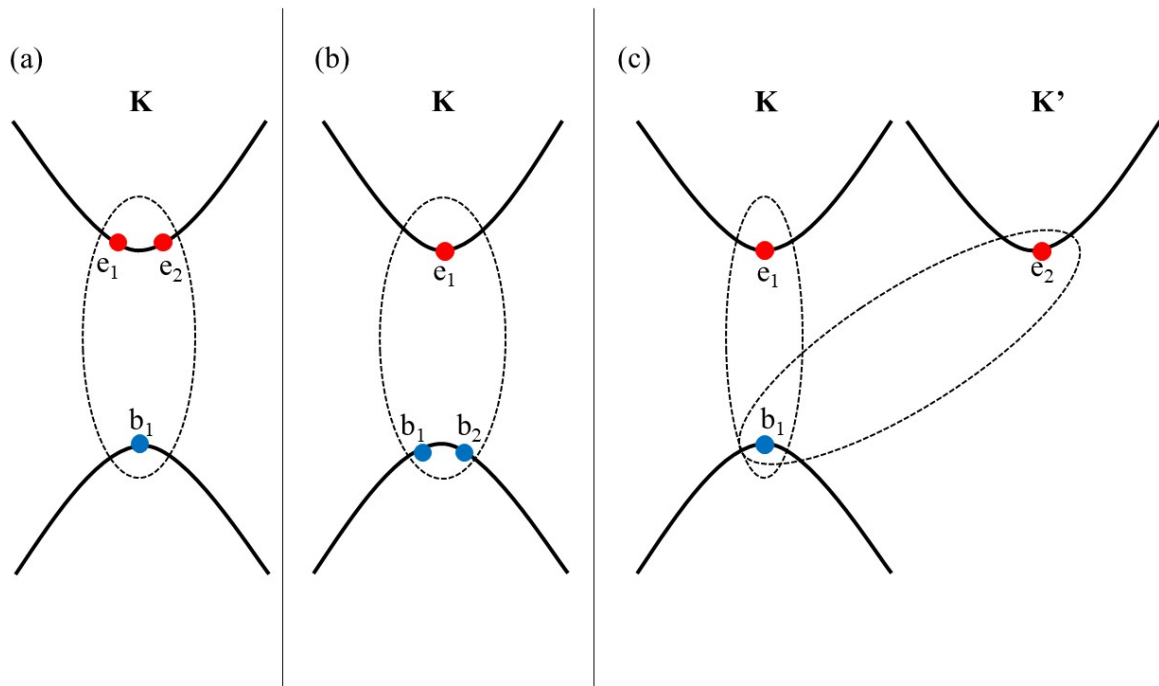


Figura 11 – Representação esquemática, no espaço dos momentos, de trions (a) negativamente carregados no vale \mathbf{K} , (b) positivamente carregados no vale \mathbf{K} , (c) negativamente carregados, sendo um elétron do vale \mathbf{K} e outro elétron do vale \mathbf{K}'

De forma análoga ao éxciton, o trión pode ter sua energia de ligação calculada a partir de métodos de uma banda ou multi-bandas, como visto nas seções 4.3 e 4.4. Dessa forma, usando as expressões (4.10) e (4.12), podemos escrever a hamiltoniana de multi-banda para o éxciton negativamente carregado como:

$$H^{tri} = H_1^e \otimes H_2^e \otimes H_1^b - \sum_{i < j} \text{sign}(q_i q_j) V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \mathbf{I}_8 \quad (4.15)$$

sendo sua base $\mathfrak{B}^{tri} = \{\mathfrak{B}^{exc} \otimes |\phi_c^{e2}\rangle, \mathfrak{B}^{exc} \otimes |\phi_v^{e2}\rangle\}$.

Assim, teremos o seguinte sistema de auto-valores e auto-vetores para o trion:

$$H^{tri}(\mathbf{k}^{e1}, \mathbf{k}^{e2}, \mathbf{k}^b, r_1, r_2) |\Psi^{tri}\rangle = E^{tri}(\mathbf{k}^{e1}, \mathbf{k}^{e2}, \mathbf{k}^b) |\Psi^{tri}\rangle \quad (4.16)$$

Agora, levando em consideração o modelo de uma banda, podemos reescrever a hamiltoniana do trion negativo como:

$$H^{tri} = -\frac{\nabla_{\mathbf{r}_{e_1}}^2}{2m_e} - \frac{\nabla_{\mathbf{r}_{e_2}}^2}{2m_e} - \frac{\nabla_{\mathbf{r}_b}^2}{2m_b} + V(|\mathbf{r}_{e_1} - \mathbf{r}_b|) + V(|\mathbf{r}_{e_2} - \mathbf{r}_b|) - V(|\mathbf{r}_{e_1} - \mathbf{r}_{e_2}|) \quad (4.17)$$

fazendo as substituições do centro de massa $\mathbf{R}_{CM} = \frac{m_e \mathbf{r}_{e_1} + m_e \mathbf{r}_{e_2} + m_b \mathbf{r}_b}{2m_e + m_b}$ e das coordenadas relativas $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_{e_1} - \mathbf{r}_b$ e $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_{e_2} - \mathbf{r}_b$, temos a seguinte expressão para a hamiltoniana do trion:

$$H^{tri} = -\frac{\nabla_{\mathbf{R}_{CM}}^2}{2(2m_e + m_b)} - \frac{(\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 + \nabla_{\mathbf{r}_2}^2)}{2\mu} - \frac{\nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2}}{m_b} + V(r_1) + V(r_2) - V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \quad (4.18)$$

Assim, para as coordenadas relativas \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 , a hamiltoniana do trion será dada por:

$$H_{X^-} = H_X(r_1) + H_X(r_2) - \frac{\nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2}}{m_b} - V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \quad (4.19)$$

Dessa forma, temos nosso problema se reduz a equação diferencial:

$$H_{X^-} \chi^{tri}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E^{tri} \chi^{tri}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (4.20)$$

sendo a energia de ligação do trion $E_B^{tri} = E^{exc} - E^{tri}$.

Portanto, para obter os valores de E^{tri} em (4.20) e (4.16), podemos usar os métodos já descritos nas seções 4.3 e 4.4.

4.6 Metodologia

Para nosso trabalho, utilizaremos a metodologia de diagonalização numérica proposta por [Hichri et al. \(2017a\)](#) e [Van der Donck et al. \(2017\)](#), em vez da descrita por [Berkelbach et al. \(2013\)](#), uma vez que com elas é possível acessar não somente os estados fundamentais como também níveis excitados do éxciton.

Assim, utilizando o método de massa efetiva e baseado nas expressões (4.11) e (4.19), podemos escrever as hamiltonianas H_X e H_{X^-} utilizando a forma matricial. Partindo das autofunções do átomo de hidrogênio bidimensional da mesma forma que [Hichri et al. \(2017a\)](#), já mencionadas na equação (4.14) ($\chi_{n,m}(\mathbf{r})$), e levando em consideração que sua convergência é mais rápida do que se utilizarmos funções gaussianas como [Van der Donck et al. \(2017\)](#), podemos montar a

matriz das hamiltonianas, de forma que teremos os seguintes elementos de matriz para o exciton:

$$\langle \chi_{n,m}(\mathbf{r}) | H_X | \chi_{n',m'}(\mathbf{r}) \rangle \quad (4.21)$$

enquanto os elementos de matriz para o trion serão:

$$\langle \chi_{n_1,m_1}(\mathbf{r}_1) \chi_{n_2,m_2}(\mathbf{r}_2) | H_{X^-} | \chi_{n'_1,m'_1}(\mathbf{r}_1) \chi_{n'_2,m'_2}(\mathbf{r}_2) \rangle \quad (4.22)$$

Onde usaremos as bases $B_X = \{\chi_{n,m}(r,\theta), n \in \mathbb{N}^*, m \in \mathbb{Z}, -(n-1) \leq m \leq n-1\}$ e $B_{X^-} = \{\chi_{n_1,m_1}(r_1,\theta_1) \chi_{n_2,m_2}(r_2,\theta_2), n_1 \text{ e } n_2 \in \mathbb{N}^*, m_1 \text{ e } m_2 \in \mathbb{Z}, -(n_1-1) \leq m_1 \leq n_1-1, -(n_2-1) \leq m_2 \leq n_2-1\}$.

Após calculados os elementos das matrizes, podemos diagonalizá-las, a fim de obter os auto-valores de energia e as respectivas auto-funções dos éxcitons e trions. Dessa forma, partimos primeiro da utilização do potencial de Coulomb clássico, $V(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon_{\perp}^{2D} r}$, e posteriormente realizamos os cálculos utilizando o potencial de Keldysh¹.

Contudo, para o cálculo do trion utilizando o potencial coulombiano clássico, faremos a substituição proposta por [Cohl et al. \(2001\)](#) no termo $V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{\pi \sqrt{r_1 r_2}} \left(Q_{-1/2}(\xi) + \sum_{j=1}^N (e^{ij(\theta_1 - \theta_2)} + e^{-ij(\theta_1 - \theta_2)}) Q_{j-1/2}(\xi) \right) \quad (4.23)$$

onde $\xi = \frac{r_1^2 + r_2^2}{2r_1 r_2}$ e $Q_m(x)$ é a função de legendre de segundo tipo.

Da diagonalização das matrizes para o éxciton, as novas auto-funções serão dadas por:

$$\psi_{n,m}(r,\theta) = \sum_{n', |m'| < n'} a_{n',m'} \chi_{n',m'}(r,\theta) \quad (4.24)$$

onde os coeficientes $a_{n',m'}$ são obtidos resolvendo a diagonalização. Os novos índices n e m assumem os valores dos índices n' e m' do coeficiente $a_{n',m'}$ de maior peso.

A tabela a seguir mostra os valores dos parâmetros utilizados nos cálculos:

¹Para as soluções onde é usado o potencial de Coulomb clássico a constante dielétrica na expressão de β presente em $\chi_{n,m}(\mathbf{r})$ será a ε_{\perp}^{2D} enquanto para as soluções em que o potencial de Keldysh for usado, teremos ε_{\perp} do *bulk* na expressão de β .

	d (Å)	ϵ_{\parallel}	ϵ_{\perp}	ϵ_{\perp}^{2D}	r_0 (Å)
MoS ₂	6,26	8,9	12,8	4,8	27,61
MoSe ₂	6,68	10,2	13,3	6,9	33,81
WS ₂	6,30	8,2	11,5	4,4	25,55
WSe ₂	6,72	8,7	11,7	4,5	28,94

Tabela 1 – Na tabela, d é a espessura efetiva da monocamada (Rasmussen and Thygesen, 2015), ϵ_{\parallel} , ϵ_{\perp} e ϵ_{\perp}^{2D} são as componentes do tensor dielétrico para o *bulk* e a componente perpendicular da constante dielétrica para a mono-camada (Kumar and Ahluwalia, 2012).

	Éxciton A		Éxciton B	
	m_b (m_0)	m_e (m_0)	m_b (m_0)	m_e (m_0)
MoS ₂	0,54	0,43	0.61	0.46
MoSe ₂	0,59	0,49	0.72	0.56
WS ₂	0,35	0,26	0.49	0.35
WSe ₂	0,36	0,28	0.54	0.39

Tabela 2 – m_b e m_e são as massas efetivas do elétron e buraco em relação a massa de repouso do elétron(m_0) para os éxcitons A e éxcitons B (Kormanyos et al., 2015).

Os elementos de matrizes e a diagonalização das matrizes foram feitos pelo software matemático *Mathematica*, em sua 11^o versão. E as expressões utilizadas para calcular os referidos elementos de matriz, tanto do éxciton quanto do trion, estão no Apêndice A. Já os resultados obtidos pelo software no Anexo.

Usaremos as unidades de medida atômicas, onde a carga fundamental será: $e = 1$, a constante de Planck reduzida: $\hbar = 1$, e a massa de repouso do elétron: $m_0 = 1$. Assim como usaremos que a constante eletrostática $k_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$.

Já para a energia de *gap* das monocamadas de DMT, usaremos $E_{gap} = 2.17$ eV para MoS₂ e $E_{gap} = 2.38$ eV para WS₂ (Rigosi et al., 2016), $E_{gap} = 2.18$ eV para MoSe₂ (Ugeda et al., 2014) e para WSe₂ $E_{gap} = 2.35$ eV (Wang et al., 2015b). Para as separações spin-órbita na camada de valência usaremos 200 meV, para MoX₂, e 400 meV para WX₂.

4.7 Resultados

Após calcular os elementos de matriz e efetuar a diagonalização da hamiltoniana do éxciton utilizando os dois potenciais, podemos separar os resultados quanto aos dados relativos aos estados S ($m = 0$), e os estados P ($m = \pm 1$). Dado que esses são os estados encontrados utilizados em trabalhos experimentais.

4.7.1 Éxcitons A e B

Primeiro é importante observar a diferença nos auto-valores de energia encontradas para os éxcitons A e éxcitons B, como mostrado na Tabela 3.

	Énergia de Ligação (eV)			
	Éxciton A ($\epsilon_S = 1$)	Éxciton B ($\epsilon_S = 1$)	Éxciton A ($\epsilon_S = 3.9$)	Éxciton B ($\epsilon_S = 3.9$)
MoS ₂	0.719	0.740	0.388	0.402
MoSe ₂	0.641	0.673	0.360	0.381
WS ₂	0.639	0.722	0.328	0.380
WSe ₂	0.600	0.685	0.314	0.369

Tabela 3 – Energias dos estados fundamentais encontradas para os éxcitons A e B, levando em consideração o potencial V_{2D} (para os casos em que $\epsilon_S = 1$ e 3.9)

As energias de ligação dos éxcitons A e B diferem devido ao efeito de spin-orbita nas bandas de condução e valência. Esse efeito gera uma diferença de energia nas bandas, fazendo com que a massa efetiva dos elétrons e buracos nos éxcitons A e B sejam diferentes levando a diferença na energia também observada nas energias de ligação. A diferença da energia entre éxcitons A e B, para o MoS₂ é de 14 meV, muito próxima da encontrado por [Mak et al. \(2013\)](#) de 15 meV.

4.7.2 Potencial de Keldysh e Potencial Clássico

Na Figura 12, vemos os resultados obtidos para o caso dos estados nS do éxciton A para MoS₂, MoSe₂, WS₂ e WSe₂:

A partir da Figura 12, é possível observar que, para os estados 1S, 2S, ..., 5S, temos um comportamento similar para ambos os potenciais. Mais do que isso, levando em consideração apenas esses estados e que o potencial $V(r) = -e^2/\epsilon_{\perp}^{2D}$ leva a série de energias de Rydberg,

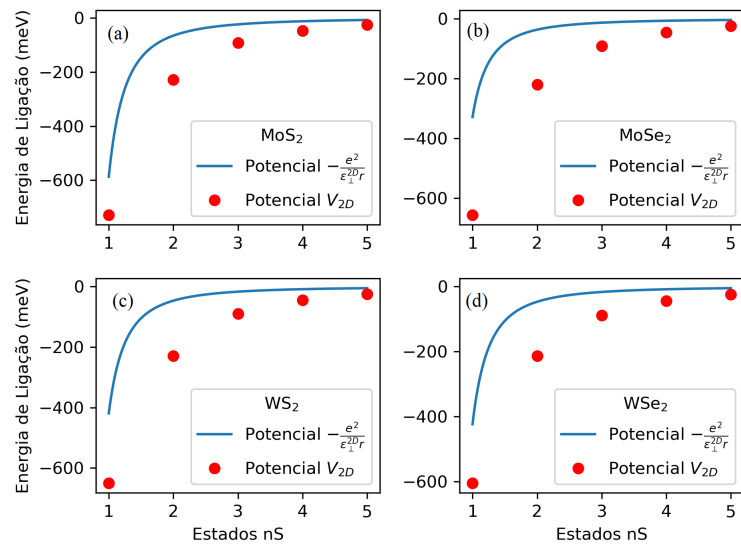


Figura 12 – Energias para os estados S para monocamadas utilizando o potencial coulombiano clássico e o potencial de Keldysh (V_{2D} , $\epsilon_S = 1$) para (a) MoS₂, (b) MoSe₂, (c) WS₂ e (d) WSe₂.

podemos afirmar que essa série não é válida para o potencial de Keldysh, se levarmos em consideração os estados mencionados. Inicialmente, era pensado que esses estados seguiam a série de Rydberg, como mostrado nos estudos realizados por [Hill et al. \(2015\)](#), contudo, nossa análise e resultados corroboram com resultados os resultados mais atuais, como pode ser visto no trabalho de [Chernikov et al. \(2014\)](#).

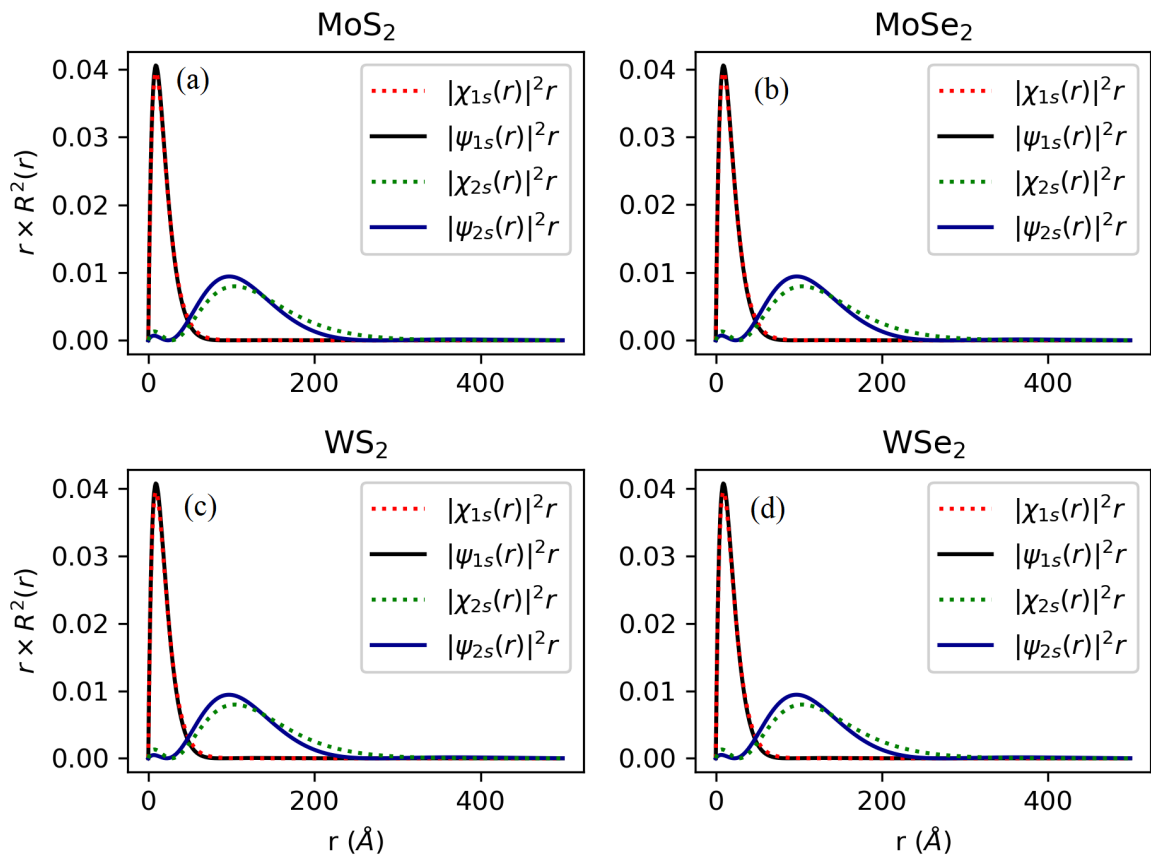


Figura 13 – Distribuições radiais do elétron para os novos estados 1S (preto) e 2S (azul) utilizando os potenciais $-e^2/\varepsilon_{\perp}^{2D}r$ (pontilhada) e V_{2D} (sólida) (a)MoS₂, (b) MoSe₂, (c) WS₂ e (d) WSe₂. Como a hamiltoniana para o caso $-e^2/\varepsilon_{\perp}^{2D}r$ tem como auto-funções $\chi_{n,m}$, a hamiltoniana é diagonal nessa mesma base.

Ao olharmos as funções de onda, observamos que levando em consideração o potencial de Keldysh, temos uma correção para o estado fundamental muito pequena para as monocamadas de MoX₂ e WX₂, enquanto os resultados para o estado 2S apresenta uma correção um pouco maior.

4.7.3 Espectros de Absorção

Com os novos estados $\psi_{n,m}(r,\theta)$ referentes ao caso do potencial V_{2D} e os estados para o potencial tradicional, $\chi_{n,m}(r,\theta)$, podemos plotar o gráfico da absorção, seguindo a fórmula de Elliot (Van der Donck et al., 2017; Glutsch, 2004):

$$\alpha(\omega) \propto \frac{1}{\omega} \text{Im} \left(\sum_{\Lambda} \frac{|F_{\Lambda}|^2}{E_{\Lambda} - \omega - i\gamma} \right) \quad (4.25)$$

onde $|F_{\Lambda}|^2$ é força de oscilador da transição e γ dará a largura dos picos, sendo escolhido aqui um valor de 5 meV para uma melhor observação dos picos.

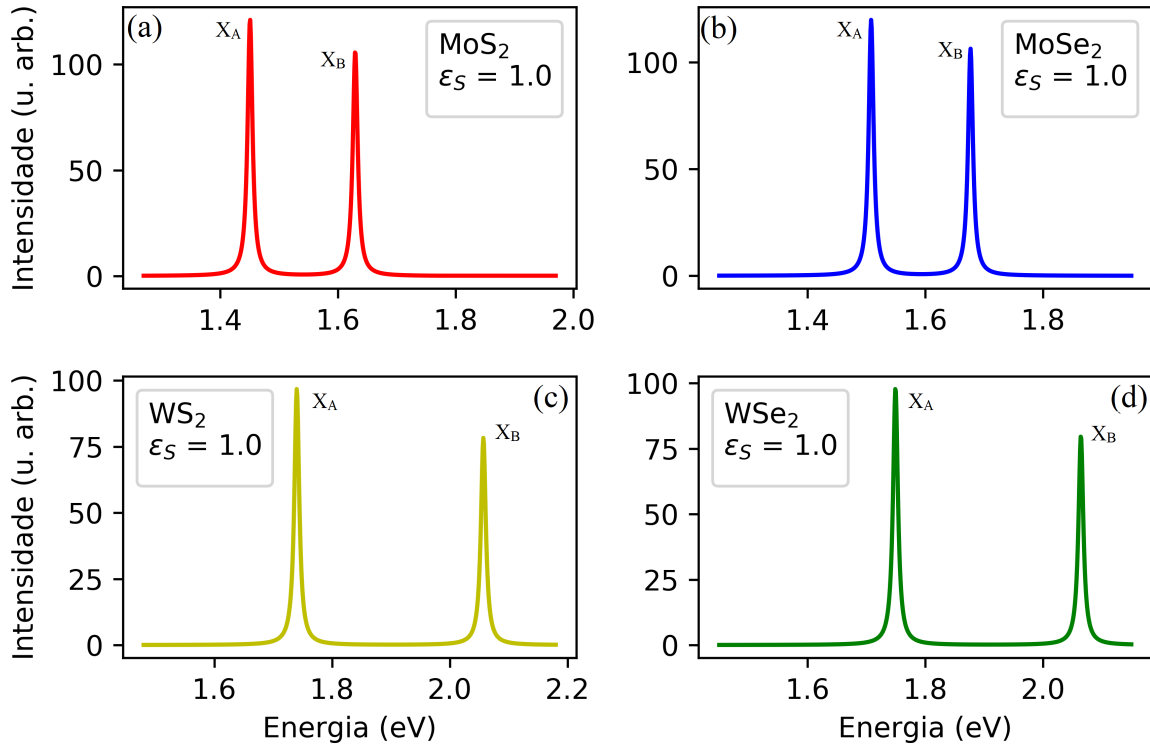


Figura 14 – Espectros de absorção dos éxcitons A e B em monocamadas de (a)MoS₂, (b) MoSe₂, (c) WS₂ e (d) WSe₂ suspensas no vácuo.

A Figura 14 mostra os espectros de absorção dos éxcitons A e B nas quatro amostras de monocamadas de DMTs suspensas no vácuo. Percebemos que tanto as posições dos picos como as separações entre eles depende fortemente da composição química das amostras. Por exemplo, a distâncias entre dois picos nas monocamadas do tipo WX₂ que reflete tanto a intensidade de interação spin-órbita quanto a energia de ligação dos éxcitons é maior. Outra coisa que vale a pena ressaltar é a que a intensidade de emissão do éxcitons nas amostras do baseadas em Mo é mais forte.

As energias encontradas para os éxcitons A sem nenhum substrato ($\epsilon_S = 1$) são mostradas na Tabela 4.

	MoS ₂	MoSe ₂	WS ₂	WSe ₂
1S	-719.2	-641.9	-639.8	-600.5
2P	-259.4	-244.0	-193.0	-188.7
2S	-221.9	-209.9	-162.3	-159.2
3P	-94.4	-91.4	-65.2	-64.7
3S	-88.4	-85.7	-60.9	-60.5
4S	-43.4	-42.4	-29.5	-29.3
5S	-23.7	-23.1	-16.0	-15.9

Tabela 4 – Valores encontrados para as auto-energias em meV para o sistema onde as monocamadas estão suspensas. Sendo mostrado aqui apenas os valores até os estados 5S e 3P

Para os resultados obtidos na Tabela 4, são plotados os espectros de absorção para as energias nS do éxciton A suspenso no vácuo, obtido usando a energia potencial de Keldysh, vistos na Figura 15.

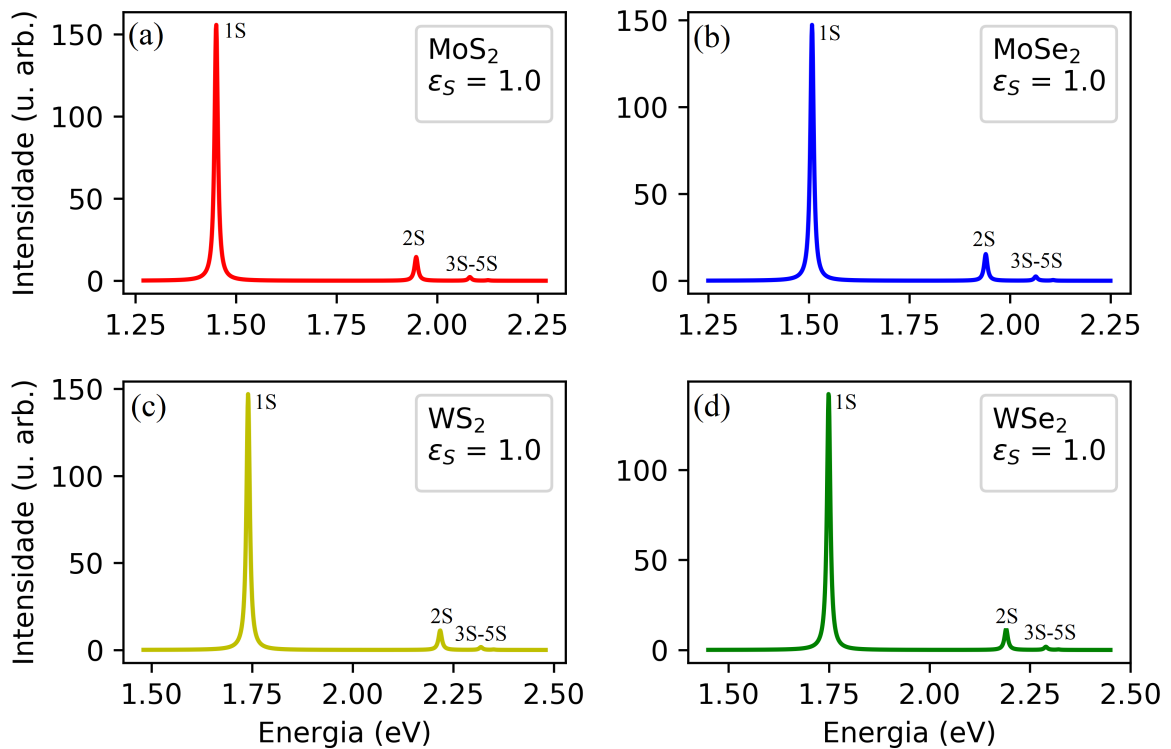


Figura 15 – Espectros de absorção dos éxcitons para as monocamadas de (a) MoS₂, (b) MoSe₂, (c) WS₂ e (d) WSe₂, utilizando o potencial V_{2D} e sem a presença de um substrato ($\epsilon_S = 1$).

Não obstante, como na maioria dos estudos experimentais as monocamadas se apresentam

junto a um substrato, teremos para esses caso apenas a expressão V_{2D} sendo válida, haja vista que apenas ela leva em consideração em sua expressão as constantes dielétricas do sistema completo.

Assim, temos as seguintes auto-energias para os éxcitons nas monocamadas de DMT com um substrato de SiO_2 ($\epsilon_S = 3.9$) mostradas na Tabela 5.

	MoS ₂	MoSe ₂	WS ₂	WSe ₂
1S	-388.8	-360.0	-328.5	-315.0
2P	-111.0	-108.4	-77.6	-77.7
2S	-93.7	-91.6	-65.4	-65.4
3P	-37.3	-34.5	-25.2	-25.3
3S	-35.1	-24.9	-23.7	-23.8
4S	-17.1	-16.8	-11.5	-11.9
5S	-9.4	-9.2	-6.3	-6.3

Tabela 5 – Valores encontrados para as auto-energias em meV do éxciton A para o sistema com substrato de SiO_2 . Sendo mostrado aqui apenas os valores até os estados 5S e 3P

Da mesma forma, usando a fórmula de Elliot, podemos plotar o gráfico de absorção para os casos em que temos uma camada de SiO_2 a baixo da monocamada de DMT, como vemos na Figura 16. Por motivo de simplificação, somente picos relacionados a transições entre orbitais S foram ilustradas. Tanto o pico associado a transição relacionada com o nível fundamental do éxciton como também os picos de absorção dos níveis excitados do éxciton podem ser observados.

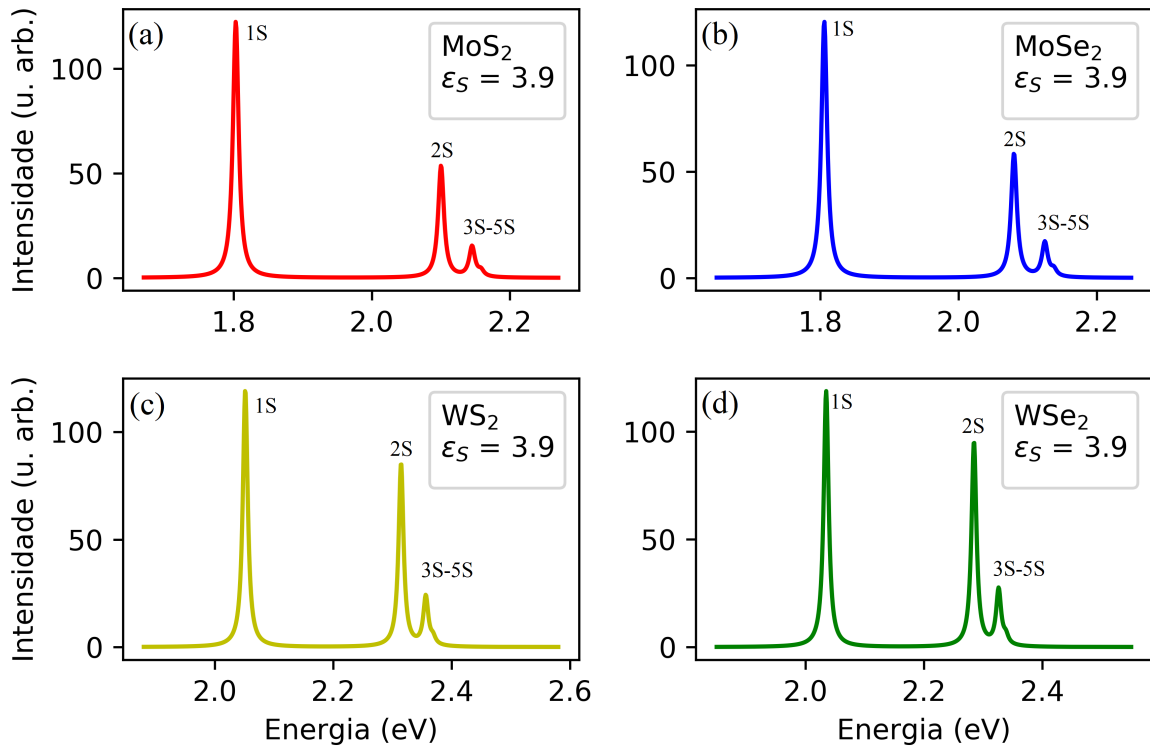


Figura 16 – Espectros de absorção dos éxcitons das monocamadas de (a) MoS₂, (b) MoSe₂, (c) WS₂ e (d) WSe₂, utilizando o potencial V_{2D} e considerando a presença de um substrato de SiO₂ ($\epsilon_S = 3.9$)

Os espectros obtidos claramente mostram diferenças significativas quando a monocamada se apresenta junto ao substrato de SiO₂. Assim, fica evidente que a presença do substrato auxíla os éxcitons a absorverem energia e passarem a um estado excitado.

4.7.4 Trion

Para a solução do trion nos átomos apenas ao estado fundamental encontrado a partir da diagonalização da hamiltoniana H_{X^-} , já que o estado fundamental nos leva a energia de ligação do trion. Dessa maneira, obtemos as seguintes energias fundamentais para o trion :

	Potencial Couloumbiano Clássico	Potencial de Keldysh	
	Energia(meV)	Energia(meV) ($\epsilon_S = 1$)	Energia(meV) ($\epsilon_S = 3.9$)
MoS ₂	-622.1	-742.3	-398.2
MoSe ₂	-348.0	-660.7	-367.7
WS ₂	-444.9	-686.6	-341.4
WSe ₂	-449.0	-640.7	-326.7

Tabela 6 – Valores das energias fundamentais encontradas para os trion, levando em consideração o potencial sem blindagem, assim como o potencial com blindagem (para os casos em que $\epsilon_S = 1$ e 3.9)

Destarte, obtemos as energias de ligação para o éxciton e trion como mostrado a seguir:

	MoS ₂	MoSe ₂	WS ₂	WSe ₂
Éxciton ($-e^2/\epsilon_{\perp}^{2D}r$)	0.586	0.328	0.419	0.423
Éxciton (V_{2D})	0.719	0.641	0.639	0.600
Literatura	0.52 ^a 0.55 ^b 0.7 ^c 0.86 ^d	0.47 ^a 0.65 ^b	0.50 ^a 0.70 ^e	0.45 ^a
Éxciton ($\epsilon_S = 3.9$)	0.388	0.360	0.328	0.315
Literatura	0.44 ^a 0.31 ^h 0.43 ^{f,g} 0.46 ^d	0.32 ^a	0.36 ^h 0.32 ^{a,g}	0.29 ^a 0.37 ⁱ
Trion ($-e^2/\epsilon_{\perp}^{2D}r$)	35.4	19.6	25.6	25.7
Trion (V_{2D})	23.1	18.8	46.8	40.2
Literatura	32 ^a	27.7 ^a	33.1 ^a	28.5 ^a
Trion ($\epsilon_S = 3.9$)	10.2	7.7	12.9	11.7
Literatura	18 ^j 24.7 ^a	29 ^l 22 ^a	34 ^m 24.3 ^a	31 ⁿ 21.5 ^a

Tabela 7 – Valores encontrados para energia de ligação do éxciton, em eV e trion, em meV, em comparação com valores encontrados na literatura:(a) (Kylänpää and Komsa, 2015), (b) (Hüser et al., 2013), (c) (Lin et al., 2014), (d) (Berghäuser and Malic, 2014), (e) (Ye et al., 2014), (f) (Zhang et al., 2014), (g) (Hill et al., 2015), (h) (Rigosi et al., 2016), (i) (He et al., 2014), (j) (Mak et al., 2013), (l) (Ross et al., 2013), (m) (Zhu et al., 2015), (n) (Liu et al., 2015).

Encontramos assim, para os éxcitons valores próximos aos encontrados na literatura. Já para os trions, observamos que o modelo utilizado apresentou valores próximos para os compostos MoX₂ e superestimou as energias de ligação para os trions quando utilizado o potencial V_{2D} e considerando as monocamadas suspensas. Quando utilizado o potencial de Keldysh, temos que tanto para materias baseados em tungstênio de molibdênio, nosso modelo subestimou as energias de ligação para os trions quando utilizado um substrato de SiO₂ ($\epsilon_S = 3.9$).

Mesmo tendo subestimado as energias de ligação, o nosso modelo apresentou o comportamento esperado com o encontrado experimentalmente e teoricamente, onde as energias de ligação dos trions diminuem com o aumento das constantes dielétricas do meio.

Capítulo 5

Magneto-Éxciton claros e escuros e emissão de magneto-éxcitons escuros

5.1 Éxcitons *Claros* e Éxcitons *Escuros*

Éxcitons, ao serem gerados por absorção de um fóton que incide perpendicularmente à monocamada, são chamados de éxcitons *claros* ou oticamente ativos. Esses éxcitons, ao se recombinar, emitem luz. Mas, espalhamentos causados por outros éxcitons, trions, fónons ou defeitos podem levar a trocas de spin ou mudanças bruscas nos momentos desses éxcitons *claros* (Wang et al., 2018). Dessa maneira, esses éxcitons se tornam incapazes de emitirem luz ao se recombinarem, e passam a ser oticamente inativos sendo então chamados de éxcitons *escuros*. Portanto, a absorção ou emissão de fótons por éxcitons dependem dos estados de vale (τ_e e τ_b) e spin (s_e e s_b) do elétron e buraco, assim como do vetor de onda do centro de massa (\mathbf{K}_{CM}) e a função de onda do movimento relativo ($\psi_{n,m}(\mathbf{r})$).

Como pode ser visto na Figura 17, estados excitônicos em que ($m = 0$), $\tau_e = -\tau_b = 1$ e $s_e = -s_b = 1/2$ são ativos para polarizações σ^+ enquanto os estados com $\tau_e = -\tau_b = -1$ e $s_e = -s_b = -1/2$ são ativos para luzes de polarização σ^- . Assim, para elétrons e estados não ocupados na banda de valência nos pontos de alta simetria $\mathbf{K}(\mathbf{K}^+)$ e $\mathbf{K}'(\mathbf{K}^-)$ que apresentem spins opostos ($s_e = s_b$) são oticamente inativos e chamados éxcitons *escuros* intra-vale. Conseqüentemente, o éxciton *claro* é o estado fundamental em DTMs baseados em Molibdênio e estados excitados nos DMTs baseados em Tungstênio.

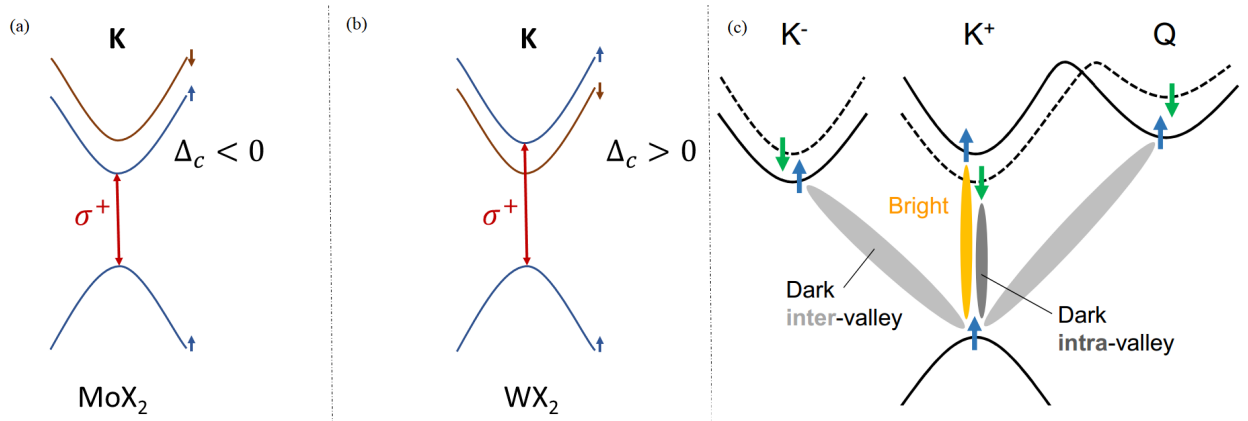


Figura 17 – Esquema mostrando que a ordem da camada de condução é trocada para as monocamadas de (a) MoX_2 e (b) WX_2 no ponto de alta simetria \mathbf{K} . (c) Uma visão esquemática das transições eletrônicas permitidas e proibidas e os respectivos estados de éxciton *claros* e *escuros* (Wang et al., 2018).

Então, alguns métodos experimentais podem ser utilizados para determinar as energias dos éxcitons *claros* e *escuros* como aplicação de campo magnético no plano da monocamada (Molas et al., 2017; Plechinger et al., 2016), aplicação de um campo elétrico perpendicular a camada de DMT (efeito Rashba), ou a aplicação de um campo magnético na presença de um substrato que tem propriedades de ser um isolante magnético como EuS e EuO (Campo de Troca).

Nosso trabalho se concentra nas mudanças de éxcitons escuros em claros, e vice-versa, devido a mudança de spin para éxcitons localizados no ponto $\mathbf{K}(\mathbf{K}^+)$.

5.2 Processo de Inversão de Spin

Utilizando o modelo proposto por Slobodeniuk and Basko (2016), podemos escrever a hamiltoniana da monocamada como:

$$\hat{H} = \hat{H}_B + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{sf} \quad (5.1)$$

onde \hat{H}_B é a hamiltoniana efetiva de duas bandas, \hat{H}_{ee} representa a interação coulombiana e \hat{H}_{sf} representa a parte de troca de spin, sendo esse processo de inversão de spin podendo ser ocasionado pela aplicação de campo magnético ou elétrico na monocamada.

Para o primeiro termo da equação (5.1), podemos utilizar o modelo proposto por Kormanyos et al. (2015). Assim:

$$\hat{H}_B = \int \hat{\phi}^\dagger(\mathbf{r}) H(\mathbf{k}) \hat{\phi}(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} \quad (5.2)$$

onde $\hat{\phi}$ é um operador coluna de 4 dimensões:

$$\hat{\phi} = [\hat{\phi}_{c,\uparrow}, \hat{\phi}_{c,\downarrow}, \hat{\phi}_{v,\uparrow}, \hat{\phi}_{v,\downarrow}] \quad (5.3)$$

e $H(\mathbf{k})$ é dada pela matriz 4 x 4 (Kormanyos et al., 2014):

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} E_{gap} + \frac{\Delta_c}{2}\sigma_z + \alpha_c k^2 & \nu(k_x - ik_y) \\ \nu(k_x + ik_y) & \frac{\Delta_v}{2}\sigma_z - \alpha_v k^2 \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

onde $\Delta_{c(v)}$ é a separação de spin-órbita para a banda de condução (valência), E_{gap} é o *gap* da banda, ν é o elemento de matriz entre os extremos das funções de Bloch da banda e σ_z é a terceira matriz de pauli. Já os coeficientes $\alpha_{c,v}$ têm a seguinte relação com as massas efetivas do elétron e buraco:

$$\frac{1}{2m_{e,b}} = \alpha_{c,v} + \frac{\nu^2}{E_{gap}} \quad (5.5)$$

De forma geral, as separações de spin-órbita para a banda de valência são muito maiores que as da banda de condução, ou seja, $\Delta_c \ll \Delta_v$ (Kormanyos et al., 2015). Como a parte a parte \hat{H}_{sf} depende do procedimentos de troca de spin, é preciso estudar, especificamente, como construir as matrizes do hamiltoniano de troca de spin para cada mecanismo.

Para os valores de separação spin-órbita, usaremos (Liu et al., 2013b):

	MoS ₂	MoSe ₂	MoTe ₂	WS ₂	WSe ₂
Δ_c	-3	-21	-34	29	38

Tabela 8 – Valores para Δ_c em meV

5.2.1 \hat{H}_{sf} e Campo Magnético

Ao aplicarmos um campo magnético que forma um ângulo α com a direção normal da monocamada, temos:

$$\mathbf{B} = B_x \mathbf{i} + B_y \mathbf{j} + B_z \mathbf{k} \quad (5.6)$$

como pode ser visto na figura 8:

Assim, podemos descrever a energia do momento magnético do elétron e do buraco no campo magnético \mathbf{B} pela matriz 4x4:

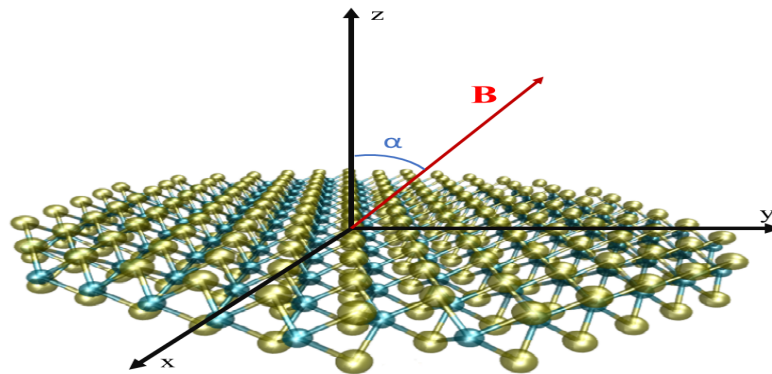


Figura 18 – Monocamada de DMT sob ação de um campo magnético B , onde o campo B forma um ângulo α com a reta normal (\mathbf{k}) da monocamada.

$$\begin{pmatrix} \mathbf{B} \cdot \vec{\mu}_e & 0 \\ 0 & \mathbf{B} \cdot \vec{\mu}_b \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

Essa matriz será responsável pela troca de spin. Especificamente, podemos escrever a matriz da troca de spin como:

$$\hat{H}_{sf} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}g_e\mu_B \mathbf{B} \cdot \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}g_b\mu_B \mathbf{B} \cdot \vec{\sigma} \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

onde $\vec{\sigma} = \sigma_x \mathbf{i} + \sigma_y \mathbf{j} + \sigma_z \mathbf{k}$, em que $\sigma_{x,y,z}$ são as matrizes de Pauli:

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_y &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_z &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.9)$$

$g_{e,b}$ é o fator de Landé g para o elétron e buraco e μ_B é o *magneton* de Bohr. O valor de g_e para éxcitons em DMT é aproximadamente 4 (Stier et al., 2016a; Wang et al., 2015a).

Então, como a separação de spin-órbita é muito maior na banda de valência, consideraremos apenas as mudanças de spin na banda de condução, de forma que, levando em consideração o que foi exposto na seção anterior, podemos escrever a hamiltoniana do éxciton na base $\{|\phi_{c,\uparrow}\rangle_0, |\phi_{c,\downarrow}\rangle_0\}$ como:

$$H^{exc} = \begin{pmatrix} E_{\uparrow}^0 + \frac{1}{2}g_e\mu_B B_z & \frac{1}{2}g_e\mu_B B_- \\ \frac{1}{2}g_e\mu_B B_+ & E_{\downarrow}^0 - \frac{1}{2}g_e\mu_B B_z \end{pmatrix} \quad (5.10)$$

onde $B_{\pm} = B_x \pm iB_y$, onde as energias E_{\uparrow}^0 e E_{\downarrow}^0 são as auto-energias dos estados $|\phi_{c,\uparrow}\rangle_0$ (estado *claro*) e $|\phi_{c,\downarrow}\rangle_0$ (estado *escuro*) na ausência de campo magnético e são dadas por:

$$E_{\uparrow}^0 = E_{gap} - B^{exc} + \frac{\Delta_c}{2} - \frac{\Delta_v}{2} + \frac{\mathbf{K}^2}{2(m_e + m_b)} \quad (5.11)$$

$$E_{\downarrow}^0 = E_{gap} - B^{exc} - \frac{\Delta_c}{2} - \frac{\Delta_v}{2} + \frac{\mathbf{K}^2}{2(m_e + m_b)} \quad (5.12)$$

onde B^{exc} é a energia de ligação do éxciton.

Assim, usando a teoria de perturbação, temos novos estados para os éxcitons *claros* e *escuros*, $|\phi_{c,\uparrow}\rangle_{mix}$ e $|\phi_{c,\downarrow}\rangle_{mix}$, que são exatamente uma mistura dos estados anteriores:

$$|\phi_{c,\uparrow}\rangle_{mix} = \frac{|\phi_{c,\uparrow}\rangle_0 - \omega_+ |\phi_{c,\downarrow}\rangle_0}{\sqrt{1 + |\omega_+|^2}} \quad (5.13)$$

$$|\phi_{c,\downarrow}\rangle_{mix} = \frac{|\phi_{c,\downarrow}\rangle_0 + \omega_- |\phi_{c,\uparrow}\rangle_0}{\sqrt{1 + |\omega_-|^2}} \quad (5.14)$$

onde $\omega_{\pm} = \frac{g_e\mu_B B_{\pm}}{2\Delta_c}$. Consequentemente, as novas auto energias para os estados misturados de éxcitons *claros* e *escuros* serão:

$$E_{\uparrow}^{mix} = E_{\uparrow}^0 + \frac{g_e\mu_B B_z}{2} - \frac{g_e^2\mu_B^2|B_{\parallel}|^2}{4\Delta_c} \quad (5.15)$$

$$E_{\downarrow}^{mix} = E_{\downarrow}^0 - \frac{g_e\mu_B B_z}{2} + \frac{g_e^2\mu_B^2|B_{\parallel}|^2}{4\Delta_c} \quad (5.16)$$

onde $|B_{\pm}| = B_{\parallel} = \sqrt{B_x^2 + B_y^2} = B \sin(\alpha)$ é a componente do campo paralela à monocamada.

5.2.2 \hat{H}_{sf} e o Campo de Troca

Podemos obter a mudança de spin também apartir do efeito de Campo de Troca. Esse efeito é devido a presença de substratos que apresentam a propriedade de serem isolantes magnéticos. Assim, ao aplicarmos um campo externo \mathbf{B} ao substrato, temos o surgimento de magnetização \mathbf{M} no substrato, que devido a grande proximidade a monocamada gera um campo efetivo muito maior que o devidamente aplicado (Qi et al., 2015; Scharf et al., 2017).

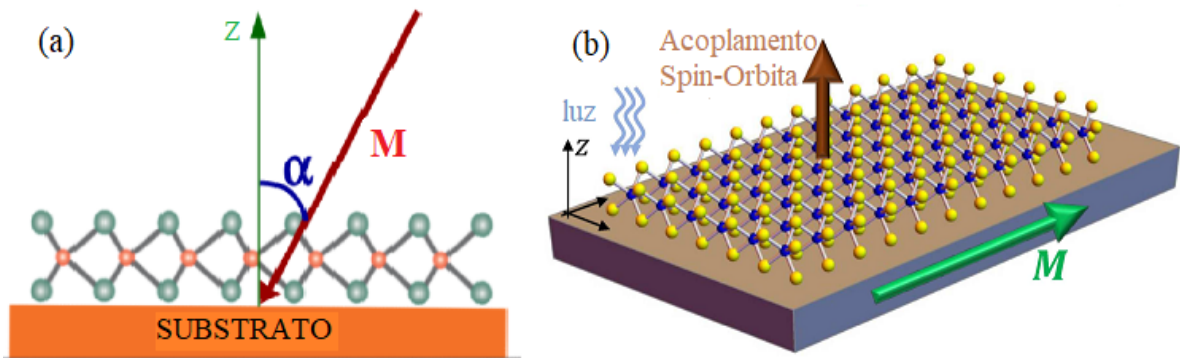


Figura 19 – Monocamada de DMT em substrato magnético onde a Magnetização é: (a) inclinada em relação a monocamada (b) paralela a monocamada (Scharf et al., 2017).

Dessa forma, a expressão que descreve a troca de spin é:

$$\hat{H}_{sf} = -\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{n}}(B_c \sigma_+ + B_v \sigma_-) \quad (5.17)$$

onde B_c e B_v são os campos efetivos de Zeeman, $\hat{\mathbf{n}}$ é a direção de magnetização, $\hat{\mathbf{S}} = S_x \mathbf{i} + S_y \mathbf{j} + S_z \mathbf{k}$ são as matrizes de Pauli para o spin, e:

$$\sigma_+ = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ e } \sigma_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.18)$$

representam as matrizes de Pauli dos pseudo-spins orbitais.

Então, tendo que a direção de magnetização faz um ângulo α com a direção normal a monocamada, podemos escrever:

$$\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{n}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & e^{-i\gamma} \sin(\alpha) \\ e^{i\gamma} \sin(\alpha) & -\cos(\alpha) \end{pmatrix} \quad (5.19)$$

Finalmente, chegamos a uma expressão final para o termo de troca para a troca de spin.

$$\hat{H}_{sf} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} B_c \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & e^{-i\gamma} \sin(\alpha) \\ e^{i\gamma} \sin(\alpha) & -\cos(\alpha) \end{pmatrix} & 0 \\ 0 & B_v \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & e^{-i\gamma} \sin(\alpha) \\ e^{i\gamma} \sin(\alpha) & -\cos(\alpha) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (5.20)$$

Como feito em 5.2.1, uma vez que $\Delta_v \gg \Delta_c$, podemos escrever a hamiltoniana do éxciton na base $\{|\phi_{c,\uparrow}\rangle_0, |\phi_{c,\downarrow}\rangle_0\}$:

$$H^{exc} = \begin{pmatrix} E_{\uparrow}^0 + \frac{B_c}{2} \cos(\alpha) & \frac{B_c}{2} e^{-i\gamma} \sin(\alpha) \\ \frac{B_c}{2} e^{i\gamma} \sin(\alpha) & E_{\downarrow}^0 - \frac{B_c}{2} \cos(\alpha) \end{pmatrix} \quad (5.21)$$

Mas uma vez, utilizando a teoria de perturbação, temos os novos estados dos éxcitons *claros* ($|\phi_{c,\uparrow}\rangle_{mix}$) e *escuros* ($|\phi_{c,\downarrow}\rangle_{mix}$) dados por:

$$|\phi_{c,\uparrow}\rangle_{mix} = \frac{|\phi_{c,\uparrow}\rangle_0 - \omega_+ |\phi_{c,\downarrow}\rangle_0}{\sqrt{1 + |\omega_+|^2}} \quad (5.22)$$

$$|\phi_{c,\downarrow}\rangle_{mix} = \frac{|\phi_{c,\downarrow}\rangle_0 + \omega_- |\phi_{c,\uparrow}\rangle_0}{\sqrt{1 + |\omega_-|^2}} \quad (5.23)$$

onde agora, $\omega_{\pm} = \frac{B_c}{2\Delta_c} \text{sen}(\alpha) e^{\pm i\gamma}$. Analogamente, as novas auto energias para os estados *claros* *escuros* misturados serão:

$$E_{\uparrow}^{mix} = E_{\uparrow}^0 + \frac{B_c}{2} \cos(\alpha) - \frac{B_c^2}{4\Delta_c} \text{sen}^2(\alpha) \quad (5.24)$$

$$E_{\downarrow}^{mix} = E_{\downarrow}^0 - \frac{B_c}{2} \cos(\alpha) + \frac{B_c^2}{4\Delta_c} \text{sen}^2(\alpha) \quad (5.25)$$

5.2.3 \hat{H}_{sf} e o Efeito Rashba

O último efeito que iremos estudar é o efeito Rashba (Rashba, 1961; Bychkov and Rashba, 1984). O efeito Rashba em sistemas bidimensionais é usualmente atribuído a transições dipolares induzidas pela aplicação de um campo elétrico perpendicular a monocamada (Ochoa and Roldán, 2013). Estas transições dipolares levam a quebra de simetria de reflexão na direção normal a monocamada, sendo então possível gerar uma troca de spin no elétron presente no éxciton.

Partindo da expressão apresentada por Slobodeniuk and Basko (2016):

$$H_{\tau}^R(\mathbf{k}) = \frac{vE_z}{2E_{gap}} \{(\mathbf{k} \cdot \vec{\sigma}) \text{Re}(d_z) + [\mathbf{k} \times \vec{\sigma}]_z \text{Im}(d_z)\} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.26)$$

onde E_z é a intensidade do campo elétrico em z. Assim, podemos chegar a uma expressão para conversão de spin como:

$$\hat{H}_{sf} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \lambda_{exc}^{(e)} q_- \\ \lambda_{exc}^{*(e)} q_+ & 0 \end{pmatrix} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \lambda_{exc}^{(b)} q_- \\ \lambda_{exc}^{*(b)} q_+ & 0 \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (5.27)$$

onde $q_{\pm} = q_x \pm iq_y$, e:

$$\lambda_{exc}^{e(b)} = \frac{vE_z}{E_{gap}} (\text{Re}(d_z) + i \text{Im}(d_z)) \frac{m_{e(b)}}{(m_e + m_b)} \quad (5.28)$$

como o não é trivial encontrar o valor de d_z , usaremos os resultados obtidos por [Kormanyos et al. \(2014\)](#) e escrever em função a partir de:

$$|\lambda_{BR}| = \frac{v|d_z|}{E_{gap}} E_z \quad (5.29)$$

Pela terceira vez, já que $\Delta_v \gg \Delta_c$, utilizando a mesma base $\{|\phi_{c,\uparrow}\rangle_0, |\phi_{c,\downarrow}\rangle_0\}$, temos a seguinte matriz excitônica:

$$H^{exc} = \begin{pmatrix} E_{\uparrow}^0 & \frac{\lambda_{exc}^{(1)}}{2} q_- \\ \frac{\lambda_{exc}^{(1)*}}{2} q_+ & E_{\downarrow}^0 \end{pmatrix} \quad (5.30)$$

Como nos casos anteriores, utilizando teoria de perturbação, podemos encontrar os novos estados:

$$|\phi_{c,\uparrow}\rangle_{mix} = \frac{|\phi_{c,\uparrow}\rangle_0 - \omega_+ |\phi_{c,\downarrow}\rangle_0}{\sqrt{1 + |\omega_+|^2}} \quad (5.31)$$

$$|\phi_{c,\downarrow}\rangle_{mix} = \frac{|\phi_{c,\downarrow}\rangle_0 + \omega_- |\phi_{c,\uparrow}\rangle_0}{\sqrt{1 + |\omega_-|^2}} \quad (5.32)$$

contudo, dessa vez $\omega_+ = \frac{\lambda_{exc}^{(1)*} q_+}{2\Delta_c}$ e $\omega_- = \frac{\lambda_{exc}^{(1)} q_-}{2\Delta_c}$. Portanto, as novas auto-energias para os estados *claros escuros* misturados serão:

$$E_{\uparrow}^{mix} = E_{\uparrow}^0 + \frac{|\lambda_{BR}|^2 m_e^2 E_z^2 |q|^2}{4(m_e + m_b)^2 \Delta_c} \quad (5.33)$$

$$E_{\downarrow}^{mix} = E_{\downarrow}^0 - \frac{|\lambda_{BR}|^2 m_e^2 E_z^2 |q|^2}{4(m_e + m_b)^2 \Delta_c} \quad (5.34)$$

5.3 Resultados

Um dos resultados que pode ser obtido, a partir da mudança de spin, é o aumento da intensidade dos éxcitons *escuros* e consequentemente uma diminuição na dos éxcitons *claros*.

Uma vez que as novas intensidades são proporcionais a:

$$I_{claros} \propto |\text{mix}\langle\phi_{c,\uparrow}|\phi_{c,\uparrow}\rangle_{\text{mix}}| \text{ e } I_{escuros} \propto |\text{mix}\langle\phi_{c,\downarrow}|\phi_{c,\downarrow}\rangle_{\text{mix}}| \quad (5.35)$$

contudo, vemos que, na verdade, apenas as componentes $|\phi_{c,\uparrow}\rangle_0$ devem ser levadas em consideração, já que elas são responsáveis pela parte opticamente ativa dos novos estados, assim:

$$I_{claros} \propto \frac{1}{1 + |\omega_+|^2} \quad (5.36)$$

$$I_{escuros} \propto \frac{|\omega_-|^2}{1 + |\omega_-|^2} \quad (5.37)$$

5.3.1 Campo Magnético

Dessa forma, as intensidades para o caso em que é aplicado um campo \mathbf{B} são dadas por:

$$I_{claros} \propto \frac{1}{1 + \frac{g_e^2 \mu_B^2 B_{\parallel}^2}{4 \Delta_c^2}} \quad (5.38)$$

$$I_{escuros} \propto \frac{\frac{g_e^2 \mu_B^2 B_{\parallel}^2}{4 \Delta_c^2}}{1 + \frac{g_e^2 \mu_B^2 B_{\parallel}^2}{4 \Delta_c^2}} \quad (5.39)$$

Assim, levando em consideração que $B_{\parallel} = B \text{sen}(\alpha)$, temos que as intensidades dependem tanto do módulo do campo magnético aplicado quanto do ângulo formado com a reta normal a monocamada.

Assim fixando $B = 60$ T, já que as intensidades máximas obtidas em laboratório estão entre 50 e 65 T, e variando o ângulo α de 0° a 90° e usando $g_e = 4$, como observamos na Figura 20:

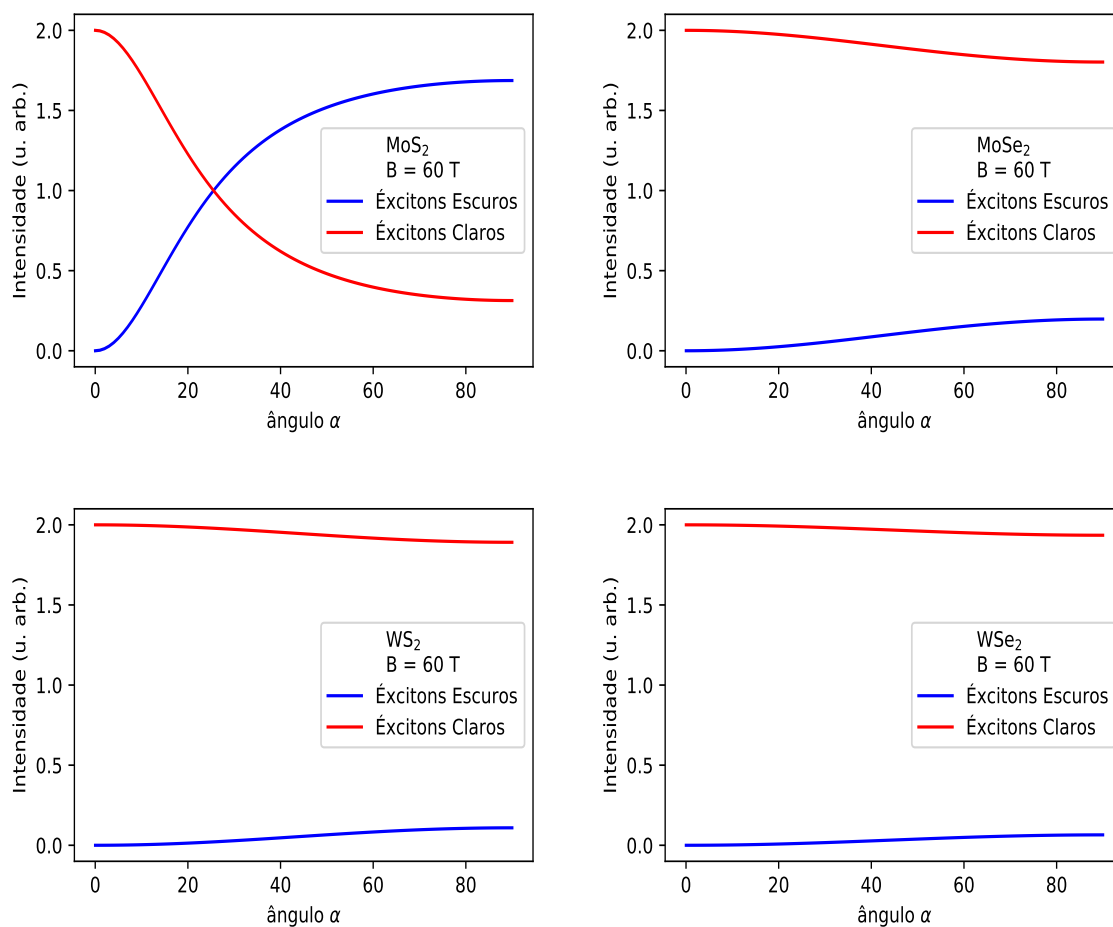


Figura 20 – Valores das intensidade de éxcitons claros (curvas vermelhas) e escuros (curvas azuis) nas monocamadas de DMT em função do ângulo do campo magnético aplicado, para magnitude de campo igual a 60 T.

Na Figura 20, observa-se que no limite do ângulo igual a zero, a componente do campo magnético no plano da amostra é nulo. Então, não há mistura dos éxcitons claros e escuros. Portanto, a intensidade do éxciton escuro é zero. Entretanto, para os ângulos diferentes de zero, os éxcitons escuros passam a se tornar claros, emitindo luz devido à transferência de carga do éxciton claro. Vale salientar que a medida que o ângulo aumenta, a intensidade de emissão do éxciton escuro também aumenta, devido ao aumento da componente do campo magnético no plano das amostras, que induz o acoplamento entre éxcitons escuros e claros. Por outro lado, as intensidades dos éxcitons claros diminuem. Já quando o ângulo atinge o valor de 90° , o valor do campo magnético no plano da monocamada atinge seu valor máximo, ou seja, o campo aplicado é completamente paralelo ao plano da amostra. Consequentemente, a intensidade de emissão do éxciton escuro atinge seu valor máximo. Vemos também que esse comportamento depende fortemente da composição química das amostras.

Na Figura 21 vemos uma representação esquemática da mudança do spin e intensidade do éxciton escuro em função do ângulo α .

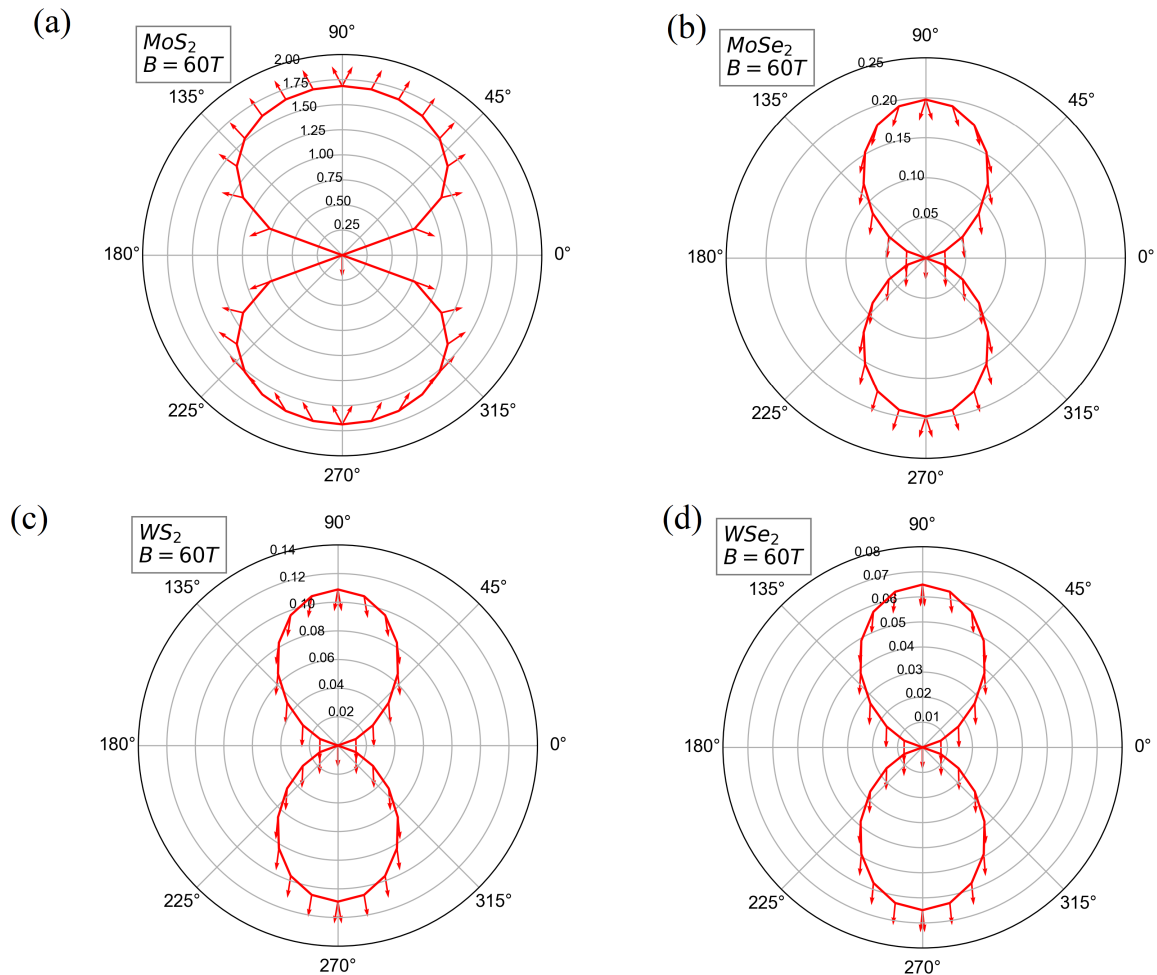


Figura 21 – Representação polar da intensidade do éxciton escuro e mudança de spin para (a) MoS_2 , (b) MoSe_2 , (c) WS_2 e (d) WSe_2

Para um certo valor de ângulo, por exemplo, um ângulo fixo de 90° , a mistura dos éxcitons claros e escuros pode ser manipulada pelo valor do campo magnético aplicado. Na Figura 22 vemos a intensidade de emissão de éxcitons claros (curvas vermelhas) e escuros (linhas azuis) em função do campo magnético aplicado para um ângulo fixo $\alpha = 90^\circ$ para quatro amostras de monocamadas de DMTs. Observamos que o campo magnético transforma os éxcitons escuros para "éxcitons claros". Isso é consistente com a dependência da mistura do éxciton escuro e claro sobre o ângulo. Esse comportamento é mais significativo no caso do MoS_2 .

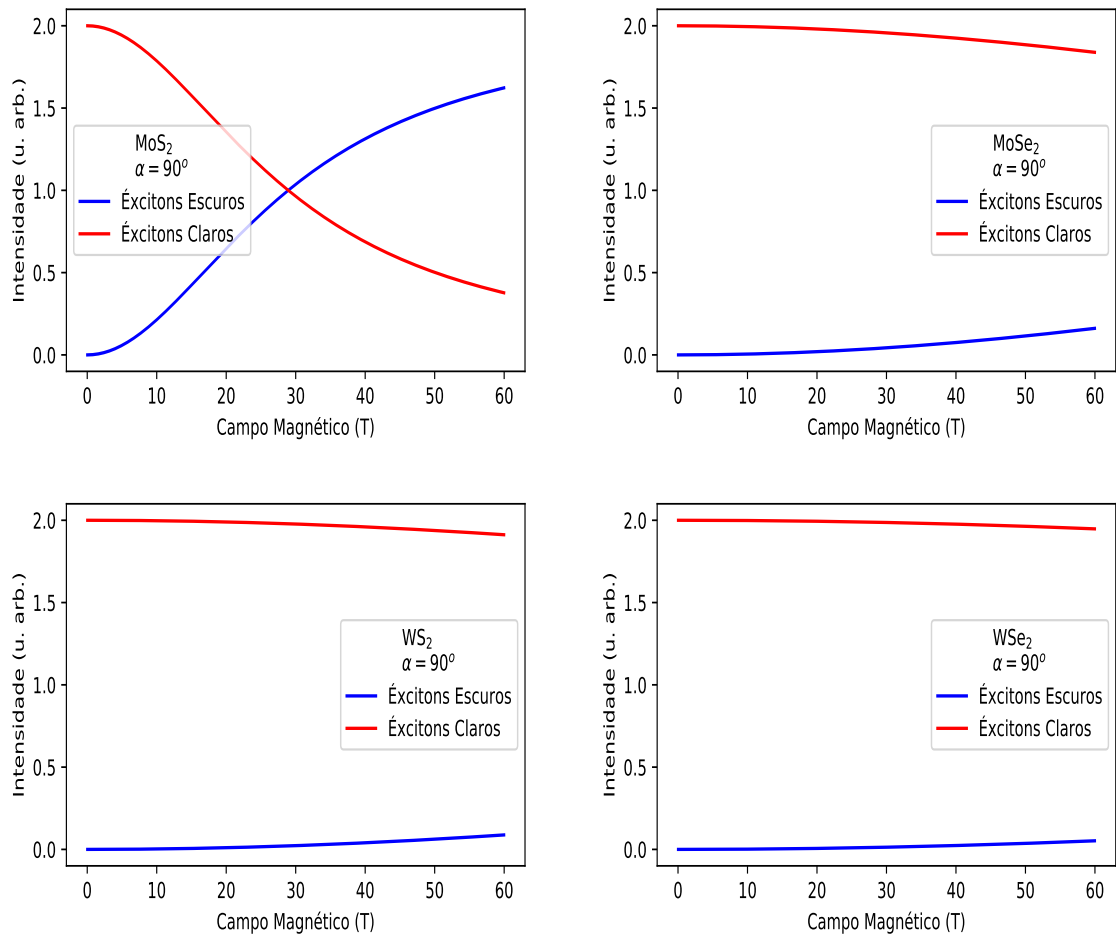


Figura 22 – Intensidades de éxcitons *claros* e *escuros* ao variarmos o módulo do campo magnético \mathbf{B} aplicado paralelamente a monocamada.

Uma uma vez que Δ_c do MoS₂ é cerca de 10 vezes menor que o Δ_c dos outros materiais estudados, vemos que apenas com ele é possível chegar ao ponto em que as intensidades do éxcitons *escuros* e *claros* se igualam (em um ponto próximo a 30 T). Já para os outros materiais, esse ponto em que as intensidades se igual são: MoSe₂ \approx 200 T, WS₂ \approx 300 T e WSe₂ \approx 350 T.

5.3.2 Campo de Troca

Um outro efeito em que podemos observar a troca de spin é o caso do Campo de Troca. Partindo das equações (5.36) e (5.37), obtemos:

$$I_{claros} \propto \frac{1}{1 + \frac{B_c^2 \sin^2(\alpha)}{4\Delta_c^2}} \quad (5.40)$$

$$I_{\text{escuros}} \propto \frac{\frac{B_c^2 \sin^2(\alpha)}{4\Delta_c^2}}{1 + \frac{B_c^2 \sin^2(\alpha)}{4\Delta_c^2}} \quad (5.41)$$

Já no caso do campo de troca, ao diferentemente do visto com o campo magnético, as intensidades dos éxcitons escuros e claros depedem apenas do ângulo que o campo de troca faz com o plano da amostra como pode ser observado na Figura 23. Aqui, utilizamos os valores encontrados de B_c por Qi et al. (2015) e Scharf et al. (2017) de 206 meV, 25 meV, para os sistemas MoTe₂-EuO e WSe₂-EuS.

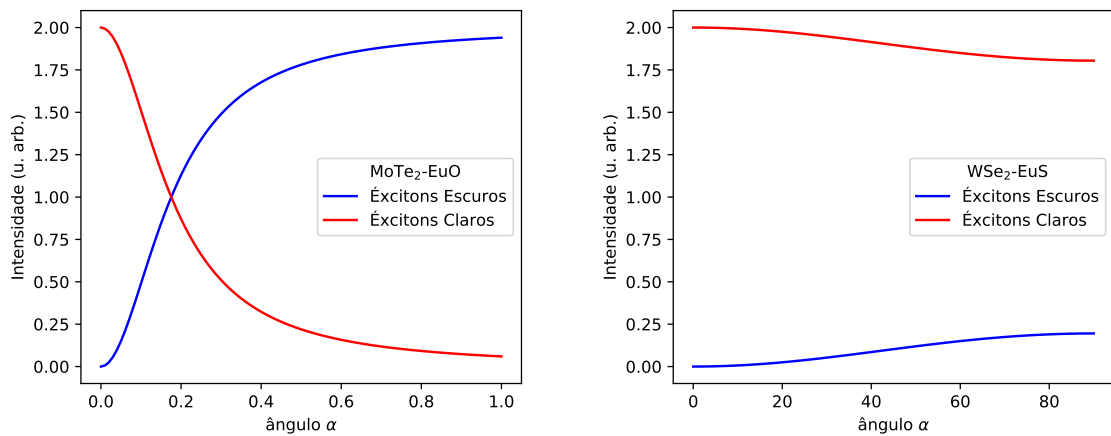


Figura 23 – Valores das intensidades de éxcitons *claros* e *escuros* ao variarmos o ângulo da magnetização M .

Já que os campos efetivos de Zeeman (B_c) correspondem a campos magnéticos muito maiores do que os utilizados no caso anterior, vemos uma intensidade máxima ($\alpha = 90^\circ$) muito maior. Na verdade, para o caso MoTe₂-EuO, o campo magnético sentido pela monocamada é da ordem de centenas de teslas. Um outro fato importante é que, mesmo a amostra de MoTe₂ apresentando um Δ_c na mesma ordem que as amostras de MoSe₂, WS₂ e WSe₂, foi possível "transformar" um éxciton escuro quase completamente em éxciton claro.

Na figura 24, representamos esquematicamente a intensidade do éxciton escuro e a mudança de spin ocasionados pelo campo de troca para as amostras de MoTe₂ em um substrato de EuO, e WSe₂ em um substrato de EuS.

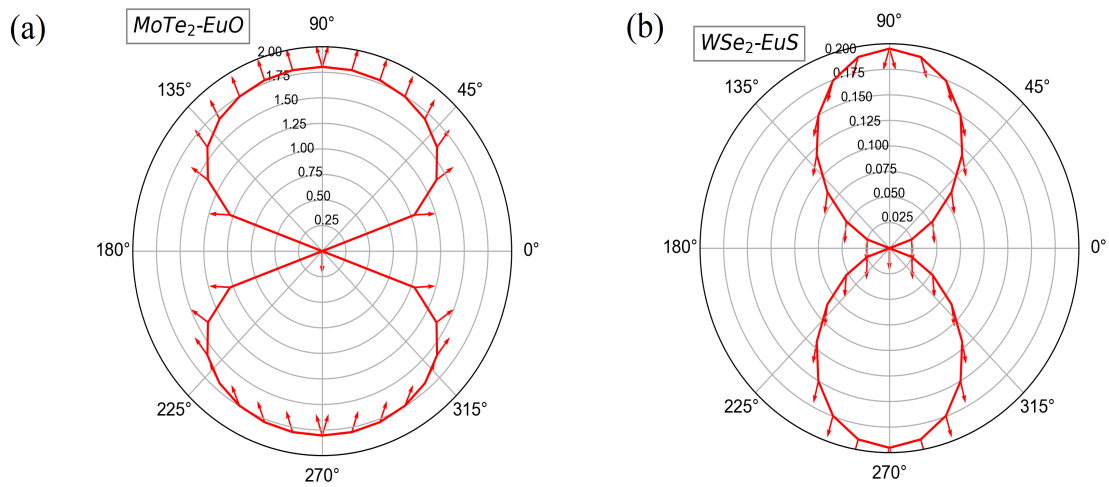


Figura 24 – Representação polar da intensidade do éxciton escuro e mudança de spin para (a) MoTe₂ em um substrato de EuO (b) WSe₂ em um substrato de EuS.

5.3.3 Efeito Rashba

Finalmente, para o efeito Rashba, as intensidades dos éxcitons serão dadas por:

$$I_{claros} \propto \frac{1}{1 + \frac{|\lambda_{exc}^{(1)}|^2 |q_+|^2}{4\Delta_c^2}} \quad (5.42)$$

$$I_{escuros} \propto \frac{\lambda_{exc}^{(1)2} |q_-|^2}{1 + \frac{\lambda_{exc}^{(1)2} |q_-|^2}{4\Delta_c^2}} \quad (5.43)$$

Assim, utilizando os valores de $|\lambda_{BR}|$ calculados por [Kormanyos et al. \(2014\)](#):

	MoS ₂	MoSe ₂	WS ₂	WSe ₂
$ \lambda_{BR} $	0.033E _z	0.055E _z	0.13 E _z	0.18 E _z

Tabela 9 – Valores para λ_{BR} em eV Å

Percebemos então uma dependência entre as intensidades dos éxcitons e o campo elétrico aplicado na direção z.

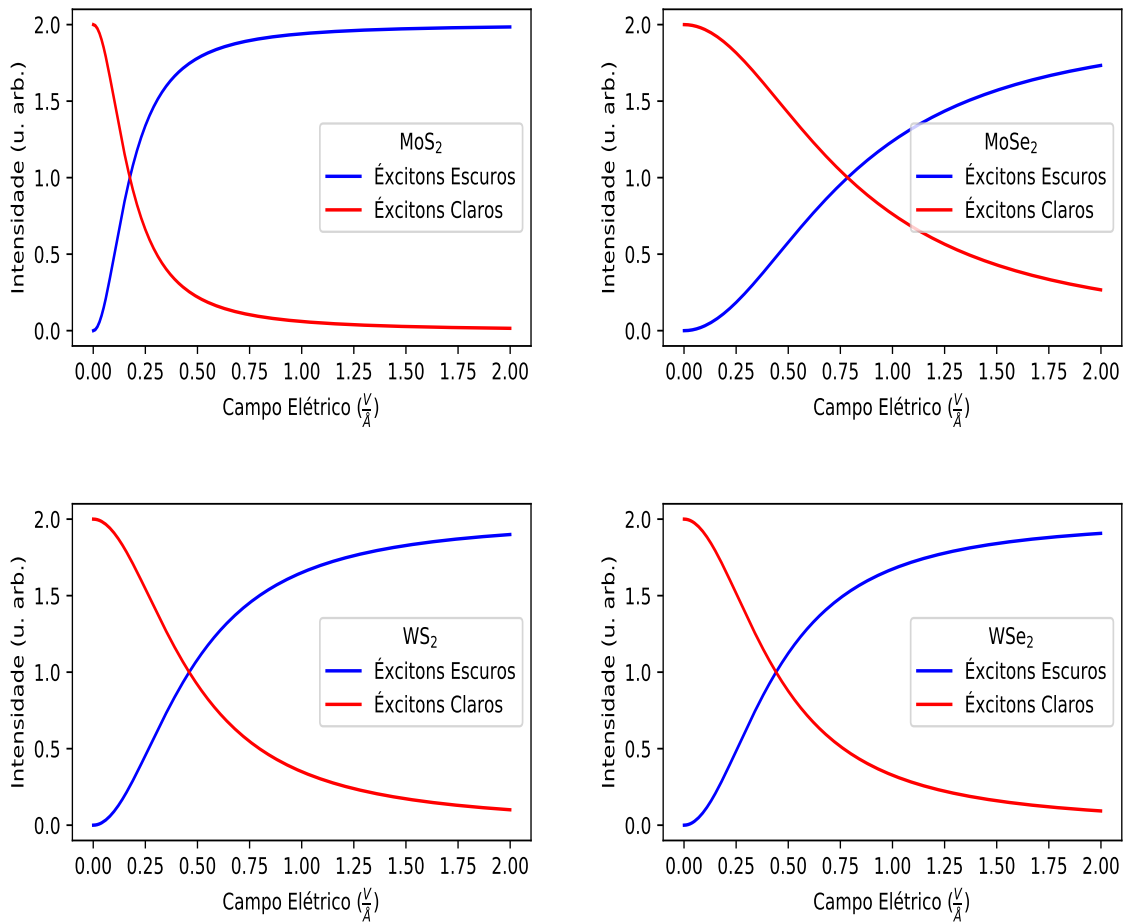


Figura 25 – Intensidades de éxcitons *claros* (curvas vermelhas) e *escuros* (curvas azuis) ao variarmos o campo elétrico E_z nas monocamadas de DMT.

Aqui vemos uma boa saída para o processo de conversão de spins, já que ao aplicarmos um campo elétrico entre 0.2 e 0.8 V/Å já é possível aumentar consideravelmente a intensidade dos éxcitons *escuros*, ou seja, nesses pontos, vemos uma mesma intensidade desses com os éxcitons *claros*. É importante ressaltar que é muito mais viável a utilização do campo elétrico em vez do campo magnético para o processo de troca de spin, já que é mais fácil chegar nesses campos elétricos citados, do que em campos magnéticos da ordem de 300 T (ainda não alcançado em laboratório). Podemos destacar também que a utilização do campo de troca é uma boa saída, mesmo que o campo efetivo seja muito maior que o necessário para a inversão de spin, podemos ainda controlar o ângulo da magnetização, tornando também uma saída mais acessível que usando apenas campos magnéticos.

Capítulo 6

Considerações Finais e Perspectivas

Futuras

Monocamadas de DMT, onde um metal de transição do grupo VI (Mo, W) e dois calcogênios (S, Se, Te) formam uma nova classe de semicondutores. Esses semicondutores, ao passarem para o regime bidimensional apresentam um *gap* direto nos pontos de alta simetria K e K'. No regime bidimensional a interação coulombiana é radicalmente aumentada, fazendo com que os éxcitons apresentem uma grande energia de ligação e, conseqüentemente, dominem as propriedades ópticas.

Nesta dissertação apresentamos as propriedades dos éxcitons e trions em monocamadas de DMT (MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2) para a obtenção das energias de ligação, dos espectros de fotoluminescência e das possíveis mudanças ópticas obtidas através do mecanismo de troca de spin.

Fizemos ainda uma revisão teórica acerca da Teoria do Funcional da Densidade (TFD) e o método de ligação forte (tight-binding), com intuito de observarmos as propriedades da estrutura da banda das monocamadas de DMT, além do estudo sobre a aplicação de um campo magnético perpendicular a monocamada de DMT com o propósito de observar a mudança da estrutura de banda próximo aos pontos de alta simetria K e K'.

Mostramos também uma forma alternativa para a obtenção das energias de ligação de éxcitons e trions e dos níveis de energia dos éxcitons. Notamos a importância que o meio dielétrico tem na energia de ligação dos éxcitons e trions, e assim conseguimos obter o espectro de PL dos éxcitons para monocamadas de DMT.

Analizamos os processos de troca de spin, no éxciton, realizados pela aplicação de campo magnético, campo de troca (Exchange Field) produzido por um isolante magnético usado como substrato da monocamada ou campo elétrico (efeito Rashba) na monocamada de DMT. Observamos que para a troca de spin, a aplicação de campos magnéticos, na mesma ordem de magnitude daqueles obtidos experimentalmente, são suficientes para aumentar a intensidade dos éxcitons escuros. Contudo a utilização de um isolante magnético como substrato ou a aplicação de campo magnético se mostrou mais eficiente para a inversão do spin.

A pesquisa realizada apresenta considerações acerca das energias de ligação dos éxcitons neutros e carregados e emissão de éxcitons escuros em monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição, tornando-se útil para o estudo da dinâmica do éxciton e do tempo de decaimento de éxcitons em monocamadas de DMT, já que, aumentando ou diminuindo a intensidade de éxcitons escuros via processos de troca de spin pode-se controlar o tempo de decaimento de éxcitons em monocamadas de DMT.

Apesar de o *clareamento* de éxcitons escuros em monocamadas de DMT tenha sido estudado intensivamente experimentalmente, especialmente a mistura dos estados claros e escuros induzida por campo magnético aplicado no plano da monocamada, nenhuma teoria microscópica é encontrada na literatura para ajudar a interpretar os dados experimentais e prever novos fenômenos físicos. Futuramente, iremos desenvolver uma teoria microscópica, usando o método do TB junto da TFD e as equações de Bathe-Solpiter, para estudar o *clareamento* de éxcitons escuros e o espalhamento, entre vales, de éxcitons claros e escuros. Nossa nova teoria não irá somente produzir a estrutura de banda para DMTs ou ligas ternárias como $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$, mas também calcular a taxa de espalhamento entre diferentes canais de espalhamento. Nós focaremos na mistura de estados claros e escuros induzidas via campo de troca e acoplamento spin-órbita Rashba.

Referências Bibliográficas

- Bartik, J. J. (2013). *Pioneer programmer: Jean Jennings Bartik and the computer that changed the world*. Truman State University Press.
- Baskaran, G. and Jafari, S. (2002). Gapless spin-1 neutral collective mode branch for graphite. *Physical review letters*, 89(1):016402.
- Becke, A. D. (2014). Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *The Journal of chemical physics*, 140(18):18A301.
- Berghäuser, G. and Malic, E. (2014). Analytical approach to excitonic properties of mos 2. *Physical Review B*, 89(12):125309.
- Berkelbach, T. C., Hybertsen, M. S., and Reichman, D. R. (2013). Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides. *Physical Review B*, 88(4):045318.
- Bernardi, M., Palummo, M., and Grossman, J. C. (2013). Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials. *Nano letters*, 13(8):3664–3670.
- Born, M. and Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, 389(20):457–484.
- Burke, K. and Wagner, L. O. (2013). Dft in a nutshell. *International Journal of Quantum Chemistry*, 113(2):96–101.
- Bychkov, Y. A. and Rashba, E. (1984). Properties of a 2d electron gas with lifted spectral degeneracy. *JETP lett*, 39(2):78.
- Chakraborty, C., Kinnischtzke, L., Goodfellow, K. M., Beams, R., and Vamivakas, A. N. (2015). Voltage-controlled quantum light from an atomically thin semiconductor. *Nature nanotechnology*, 10(6):507.

-
- Chernikov, A., Berkelbach, T. C., Hill, H. M., Rigosi, A., Li, Y., Aslan, O. B., Reichman, D. R., Hybertsen, M. S., and Heinz, T. F. (2014). Exciton binding energy and nonhydrogenic rydberg series in monolayer ws_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 113:076802.
- Cohl, H. S., Rau, A., Tohline, J. E., Browne, D. A., Cazes, J. E., and Barnes, E. I. (2001). Useful alternative to the multipole expansion of $1/r$ potentials. *Physical Review A*, 64(5):052509.
- Cudazzo, P., Tokatly, I. V., and Rubio, A. (2011). Dielectric screening in two-dimensional insulators: Implications for excitonic and impurity states in graphane. *Phys. Rev. B*, 84:085406.
- da Silva Oliveira, D. (2017). Estrutura eletrônica, espectro de absorção óptica e propriedades magneto ópticas dos anéis quânticos de dissulfeto de molibdenio.
- Davydov, A. S. (1971). *Theory of Molecular Excitons*. Springer, New York, 1 edition.
- Dias, A. C. (2016). Estrutura eletrônica e propriedades magneto ópticas dos pontos quânticos de dissulfeto de molibdenio.
- Frenkel, J. (1931). On the transformation of light into heat in solids. i. *Phys. Rev.*, 37:17–44.
- Glutsch, S. (2004). *Excitons in Low-Dimensional Semiconductors*. Springer, New York, 1 edition.
- He, K., Kumar, N., Zhao, L., Wang, Z., Mak, K. F., Zhao, H., and Shan, J. (2014). Tightly bound excitons in monolayer wse_2 . *Physical review letters*, 113(2):026803.
- Hichri, A., Amara, I. B., Ayari, S., and Jaziri, S. (2017a). Dielectric environment and/or random disorder effects on free, charged and localized excitonic states in monolayer ws_2 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(43):435305.
- Hichri, A., Ben Amara, I., Ayari, S., and Jaziri, S. (2017b). Exciton center-of-mass localization and dielectric environment effect in monolayer ws_2 . *Journal of Applied Physics*, 121(23):235702.
- Hill, H. M., Rigosi, A. F., Roquelet, C., Chernikov, A., Berkelbach, T. C., Reichman, D. R., Hybertsen, M. S., Brus, L. E., and Heinz, T. F. (2015). Observation of excitonic rydberg states in monolayer mos_2 and ws_2 by photoluminescence excitation spectroscopy. *Nano Letters*, 15(5):2992–2997. PMID: 25816155.
- Huang, M., Li, L., and Guo, Y. (2009). Microwave heated polyol synthesis of $\text{pt}_3\text{te}/\text{c}$ catalysts. *Electrochimica Acta*, 54(12):3303–3308.

-
- Hüser, F., Olsen, T., and Thygesen, K. S. (2013). How dielectric screening in two-dimensional crystals affects the convergence of excited-state calculations: Monolayer mos_2 . *Phys. Rev. B*, 88:245309.
- Jariwala, D., Sangwan, V. K., Lauhon, L. J., Marks, T. J., and Hersam, M. C. (2014). Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides. *ACS nano*, 8(2):1102–1120.
- Jaziri, S. and Ferreira, R. (1998). Excitonic states of weakly confining quantum wires. *Journal of applied physics*, 84(2):893–900.
- Keldysh, L. (1979). Coulomb interaction in thin semiconductor and semimetal films. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 29:658.
- Kohn, W. (1999). Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 71(5):1253.
- Komsa, H.-P. and Krasheninnikov, A. V. (2012). Effects of confinement and environment on the electronic structure and exciton binding energy of mos_2 from first principles. *Physical Review B*, 86(24):241201.
- Koperski, M., Nogajewski, K., Arora, A., Cherkez, V., Mallet, P., Veuillen, J.-Y., Marcus, J., Kossacki, P., and Potemski, M. (2015). Single photon emitters in exfoliated wse_2 structures. *Nature nanotechnology*, 10(6):503.
- Kormanyos, A., Burkard, G., Gmitra, M., Fabian, J., ZÓlyomi, V., Drummond, N. D., and Fal’ko, V. (2015). $k \cdot p$ theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. *2D Materials*, 2(2):022001.
- Kormanyos, A., Zolyomi, V., Drummond, N. D., and Burkard, G. (2014). Spin-orbit coupling, quantum dots, and qubits in monolayer transition metal dichalcogenides. *Physical Review X*, 4(1):011034.
- Kouwenhoven, L. P., Austing, D., and Tarucha, S. (2001). Few-electron quantum dots. *Reports on Progress in Physics*, 64(6):701.
- Kumar, A. and Ahluwalia, P. (2012). Tunable dielectric response of transition metals dichalcogenides mx_2 ($m = \text{mo}, \text{w}$; $x = \text{s}, \text{se}, \text{te}$): Effect of quantum confinement. *Physica B: Condensed Matter*, 407(24):4627–4634.
- Kylänpää, I. and Komsa, H.-P. (2015). Binding energies of exciton complexes in transition metal dichalcogenide monolayers and effect of dielectric environment. *Phys. Rev. B*, 92:205418.

-
- Lebegue, S. and Eriksson, O. (2009). Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory. *Physical Review B*, 79(11):115409.
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., and Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887):385–388.
- Lin, Y., Ling, X., Yu, L., Huang, S., Hsu, A. L., Lee, Y.-H., Kong, J., Dresselhaus, M. S., and Palacios, T. (2014). Dielectric screening of excitons and trions in single-layer mos2. *Nano letters*, 14(10):5569–5576.
- Liu, G., Ahsan, S., Khitun, A. G., Lake, R. K., and Balandin, A. A. (2013a). Graphene-based non-boolean logic circuits. *Journal of Applied Physics*, 114(15):154310.
- Liu, G.-B., Shan, W.-Y., Yao, Y., Yao, W., and Xiao, D. (2013b). Three-band tight-binding model for monolayers of group-vib transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, 88:085433.
- Liu, H., Jiao, L., Xie, L., Yang, F., Chen, J., Ho, W., Gao, C., Jia, J., Cui, X., and Xie, M. (2015). Molecular-beam epitaxy of monolayer and bilayer wse2: a scanning tunneling microscopy/spectroscopy study and deduction of exciton binding energy. *2D Materials*, 2(3):034004.
- Mak, K. F., He, K., Lee, C., Lee, G. H., Hone, J., Heinz, T. F., and Shan, J. (2013). Tightly bound trions in monolayer mos 2. *Nature materials*, 12(3):207.
- Mak, K. F., He, K., Shan, J., and Heinz, T. F. (2012). Control of valley polarization in monolayer mos 2 by optical helicity. *Nature nanotechnology*, 7(8):494.
- Molas, M. R., Faugeras, C., Slobodeniuk, A. O., Nogajewski, K., Bartos, M., Basko, D. M., and Potemski, M. (2017). Brightening of dark excitons in monolayers of semiconducting transition metal dichalcogenides. *2D Materials*, 4(2):021003.
- Nobelprize.org. The nobel prize in physics 1956.
- Nobelprize.org. The nobel prize in physics 2010.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., and Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669.
- Ochoa, H. and Roldán, R. (2013). Spin-orbit-mediated spin relaxation in monolayer mos 2. *Physical Review B*, 87(24):245421.
- Pathak, S., Shenoy, V. B., and Baskaran, G. (2010). Possible high-temperature superconducting state with a $d + i d$ pairing symmetry in doped graphene. *Physical Review B*, 81(8):085431.

-
- Pauling, L. (1940). The nature of the chemical bond: and the structure of molecules and crystals; an introduction to modern structural chemistry. Technical report.
- Peierls, R. (1935). Quelques proprietes typiques des corps solides. *Ann. IH Poincare*, 5:177–222.
- Peierls, R. (1997). On the theory of the diamagnetism of conduction electrons. In *Selected Scientific Papers Of Sir Rudolf Peierls: (With Commentary)*, pages 97–120. World Scientific.
- Pitzer, K. (1960). The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: An introduction to modern structural chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 82(15):4121–4121.
- Plechinger, G., Nagler, P., Arora, A., Granados del Añaguila, A., Ballottin, M. V., Frank, T., Steinleitner, P., Gmitra, M., Fabian, J., Christianen, P. C., et al. (2016). Excitonic valley effects in monolayer ws_2 under high magnetic fields. *Nano letters*, 16(12):7899–7904.
- Pöllmann, C., Steinleitner, P., Leierseder, U., Nagler, P., Plechinger, G., Porer, M., Bratschitsch, R., Schüller, C., Korn, T., and Huber, R. (2015). Resonant internal quantum transitions and femtosecond radiative decay of excitons in monolayer wse_2 . *Nature materials*, 14(9):889.
- Present, I. (2000). Cramming more components onto integrated circuits. *Readings in computer architecture*, 56.
- Pugno, N. M. (2013). Towards the artsutanov’s dream of the space elevator: The ultimate design of a 35 gpa strong tether thanks to graphene. *Acta Astronautica*, 82(2):221–224.
- Pulci, O., Gori, P., Marsili, M., Garbuio, V., Del Sole, R., and Bechstedt, F. (2012). Strong excitons in novel two-dimensional crystals: Silicane and germanane. *EPL (Europhysics Letters)*, 98(3):37004.
- Qi, J., Li, X., Niu, Q., and Feng, J. (2015). Giant and tunable valley degeneracy splitting in mote_2 . *Phys. Rev. B*, 92:121403.
- Qu, F., Dias, A. C., de Almeida Fonseca, A. L., Fernandes, M. C. B., and Kong, X. (2017). Valley polarized single photon source based on transition metal dichalcogenides quantum dots. In *Quantum-dot Based Light-emitting Diodes*. InTech.
- Rashba, E. (1961). Sov phys. sol. state 2, 1109 (1960); ei rashba and vi sheka. *Sov. Phys. Solid State*, 3:1718.

-
- Rasmussen, F. A. and Thygesen, K. S. (2015). Computational 2d materials database: Electronic structure of transition-metal dichalcogenides and oxides. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(23):13169–13183.
- Reimann, S. M. and Manninen, M. (2002). Electronic structure of quantum dots. *Reviews of modern physics*, 74(4):1283.
- Ridolfi, E. (2017). *Electronic structure, transport and optical properties of MoS2 monolayers and nanoribbons*. PhD thesis, Universidade Federal Fluminense, Niteroi.
- Rigosi, A. F., Hill, H. M., Rim, K. T., Flynn, G. W., and Heinz, T. F. (2016). Electronic band gaps and exciton binding energies in monolayer $m o x w 1- x s 2$ transition metal dichalcogenide alloys probed by scanning tunneling and optical spectroscopy. *Physical Review B*, 94(7):075440.
- Ross, J. S., Wu, S., Yu, H., Ghimire, N. J., Jones, A. M., Aivazian, G., Yan, J., Mandrus, D. G., Xiao, D., Yao, W., et al. (2013). Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor. *Nature communications*, 4:1474.
- Scharf, B., Xu, G., Matos-Abiague, A., and Žutić, I. (2017). Magnetic proximity effects in transition-metal dichalcogenides: Converting excitons. *Phys. Rev. Lett.*, 119:127403.
- Slobodeniuk, A. and Basko, D. (2016). Spin–flip processes and radiative decay of dark intravalley excitons in transition metal dichalcogenide monolayers. *2D Materials*, 3(3):035009.
- Splendiani, A., Sun, L., Zhang, Y., Li, T., Kim, J., Chim, C.-Y., Galli, G., and Wang, F. (2010). Emerging photoluminescence in monolayer mos2. *Nano letters*, 10(4):1271–1275.
- Stier, A. V., McCreary, K. M., Jonker, B. T., Kono, J., and Crooker, S. A. (2016a). Exciton diamagnetic shifts and valley zeeman effects in monolayer ws 2 and mos 2 to 65 tesla. *Nature communications*, 7:10643.
- Stier, A. V., Wilson, N. P., Clark, G., Xu, X., and Crooker, S. A. (2016b). Probing the influence of dielectric environment on excitons in monolayer wse2: insight from high magnetic fields. *Nano letters*, 16(11):7054–7060.
- Szyniszewski, M., Mostaani, E., Drummond, N. D., and Fal’ko, V. I. (2017). Binding energies of trions and biexcitons in two-dimensional semiconductors from diffusion quantum monte carlo calculations. *Phys. Rev. B*, 95:081301.
- Tran, T. T., Bray, K., Ford, M. J., Toth, M., and Aharonovich, I. (2016). Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers. *Nature nanotechnology*, 11(1):37.

-
- Tsai, M.-L., Su, S.-H., Chang, J.-K., Tsai, D.-S., Chen, C.-H., Wu, C.-I., Li, L.-J., Chen, L.-J., and He, J.-H. (2014). Monolayer mos₂ heterojunction solar cells. *ACS nano*, 8(8):8317–8322.
- Ugeda, M. M., Bradley, A. J., Shi, S.-F., Felipe, H., Zhang, Y., Qiu, D. Y., Ruan, W., Mo, S.-K., Hussain, Z., Shen, Z.-X., et al. (2014). Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor. *Nature materials*, 13(12):1091.
- Van der Donck, M., Zarenia, M., and Peeters, F. M. (2017). Excitons and trions in monolayer transition metal dichalcogenides: A comparative study between the multiband model and the quadratic single-band model. *Phys. Rev. B*, 96:035131.
- Wang, G., Bouet, L., Glazov, M., Amand, T., Ivchenko, E., Palleau, E., Marie, X., and Urbaszek, B. (2015a). Magneto-optics in transition metal diselenide monolayers. *2D Materials*, 2(3):034002.
- Wang, G., Chernikov, A., Glazov, M. M., Heinz, T. F., Marie, X., Amand, T., and Urbaszek, B. (2018). Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides. *Rev. Mod. Phys.*, 90:021001.
- Wang, G., Marie, X., Gerber, I., Amand, T., Lagarde, D., Bouet, L., Vidal, M., Balocchi, A., and Urbaszek, B. (2015b). Giant enhancement of the optical second-harmonic emission of wse₂ monolayers by laser excitation at exciton resonances. *Physical review letters*, 114(9):097403.
- Wannier, G. H. (1937). The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. *Physical Review*, 52(3):191.
- Wu, F., Qu, F., and MacDonald, A. (2015). Exciton band structure of monolayer mos₂. *Physical Review B*, 91(7):075310.
- Xiao, D., Liu, G.-B., Feng, W., Xu, X., and Yao, W. (2012). Coupled spin and valley physics in monolayers of mos₂ and other group-vi dichalcogenides. *Physical Review Letters*, 108(19):196802.
- Yang, X. L., Guo, S. H., Chan, F. T., Wong, K. W., and Ching, W. Y. (1991). Analytic solution of a two-dimensional hydrogen atom. i. nonrelativistic theory. *Phys. Rev. A*, 43:1186–1196.
- Ye, Z., Cao, T., O’Ailbrién, K., Zhu, H., Yin, X., Wang, Y., Louie, S. G., and Zhang, X. (2014). Probing excitonic dark states in single-layer tungsten disulphide. *Nature*, 513(7517):214.
- Zaumseil, J. (2014). Electronic control of circularly polarized light emission. *Science*, 344(6185):702–703.

Zhang, C., Johnson, A., Hsu, C.-L., Li, L.-J., and Shih, C.-K. (2014). Direct imaging of band profile in single layer mos2 on graphite: quasiparticle energy gap, metallic edge states, and edge band bending. *Nano letters*, 14(5):2443–2447.

Zhu, B., Chen, X., and Cui, X. (2015). Exciton binding energy of monolayer ws 2. *Scientific reports*, 5:9218.

APÊNDICE A - Cálculo dos Elementos de Matriz de H_{X^-}

A hamiltoniana do trion é dada por:

$$H_{X^-} = H_X(r_1) + H_X(r_2) - \frac{\nabla_{r_1} \cdot \nabla_{r_2}}{m_b} - V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \quad (\text{A.1})$$

Reescrevendo a expressão (A.1) como:

$$H_{X^-} = H_1 + H_2 + H_3 \quad (\text{A.2})$$

onde

$$\begin{aligned} H_1 &= H_X(r_1) + H_X(r_2) \\ H_2 &= -\frac{\nabla_{r_1} \cdot \nabla_{r_2}}{m_b} \\ H_3 &= -\frac{\nabla_{r_1} \cdot \nabla_{r_2}}{m_b} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Podemos encontrar os elementos de matriz usando a expressão:

$$\begin{aligned} \langle \chi_{n'_1, m'_1}(\mathbf{r}_1) \chi_{n'_2, m'_2}(\mathbf{r}_2) | H_{X^-} | \chi_{n_1, m_1}(\mathbf{r}_1) \chi_{n_2, m_2}(\mathbf{r}_2) \rangle = \\ \langle \chi_{n'_1, m'_1}(\mathbf{r}_1) \chi_{n'_2, m'_2}(\mathbf{r}_2) | H_1 + H_2 + H_3 | \chi_{n_1, m_1}(\mathbf{r}_1) \chi_{n_2, m_2}(\mathbf{r}_2) \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

onde escreveremos aqui:

$$\chi_{n, m}(\mathbf{r}) = R_{n, m}(r) \frac{e^{i\theta m}}{2\pi} \quad (\text{A.5})$$

Para a primeira parte, H_1 teremos:

$$\langle \chi_{n'_1, m'_1}(\mathbf{r}_1) \chi_{n'_2, m'_2}(\mathbf{r}_2) | H_1 | \chi_{n_1, m_1}(\mathbf{r}_1) \chi_{n_2, m_2}(\mathbf{r}_2) \rangle = (E_{n_1} + E_{n_2}) \delta_{n'_1, n_1} \delta_{n'_2, n_2} \delta_{m'_1, m_1} \delta_{m'_2, m_2} \quad (\text{A.6})$$

onde:

$$E_n^{exc} = -\frac{1}{2(n - 1/2)^2} \frac{\mu e^4}{\varepsilon^2} \quad (\text{A.7})$$

Já para H_2 , temos que a expressão de $-\frac{\nabla_{r_1} \cdot \nabla_{r_2}}{m_b}$ será:

$$\begin{aligned} -\frac{\nabla_{r_1} \cdot \nabla_{r_2}}{m_b} = & \\ & -\frac{1}{m_b} \left(\frac{\partial}{\partial r_1} \hat{r}_1 + \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial \theta_1} \hat{\theta}_1 \right) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial r_2} \hat{r}_2 + \frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial \theta_2} \hat{\theta}_2 \right) \end{aligned}$$

como:

$$\begin{aligned} \hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2 &= \cos(\theta_1 - \theta_2) \\ \hat{r}_1 \cdot \hat{\theta}_2 &= \text{sen}(\theta_1 - \theta_2) \\ \hat{r}_2 \cdot \hat{\theta}_1 &= -\text{sen}(\theta_1 - \theta_2) \\ \hat{\theta}_1 \cdot \hat{\theta}_2 &= \cos(\theta_1 - \theta_2) \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Podemos escrever então como:

$$\begin{aligned} -\frac{\nabla_{r_1} \cdot \nabla_{r_2}}{m_b} = & -\frac{1}{2m_b} \left[(e^{i(\theta_1 - \theta_2)} + e^{i(-\theta_1 + \theta_2)}) \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_2} \right. \\ & + (e^{i(\theta_1 - \theta_2)} - e^{i(-\theta_1 + \theta_2)}) \frac{1}{ir_2} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial \theta_2} \\ & - (e^{i(\theta_1 - \theta_2)} - e^{i(-\theta_1 + \theta_2)}) \frac{1}{ir_1} \frac{\partial^2}{\partial r_2 \partial \theta_1} \\ & \left. + (e^{i(\theta_1 - \theta_2)} + e^{i(-\theta_1 + \theta_2)}) \frac{1}{r_1 r_2} \frac{\partial^2}{\partial \theta_1 \partial \theta_2} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Fazendo as integrais angulares chegamos a expressão:

$$\begin{aligned}
& \langle \chi_{n'_1, m'_1}(\mathbf{r}_1) \chi_{n'_2, m'_2}(\mathbf{r}_2) | H_2 | \chi_{n_1, m_1}(\mathbf{r}_1) \chi_{n_2, m_2}(\mathbf{r}_2) \rangle = \\
& - \frac{1}{2m_b} \left[\int r_1 r_2 R_{n'_1, m'_1}(r_1) R_{n'_2, m'_2}(r_2) \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_2} R_{n_1, m_1}(r_1) R_{n_2, m_2}(r_2) \, dr_1 dr_2 \right. \\
& \quad \left. - \int m_1 m_2 r_1 r_2 R_{n'_1, m'_1}(r_1) R_{n'_2, m'_2}(r_2) R_{n_1, m_1}(r_1) R_{n_2, m_2}(r_2) \, dr_1 dr_2 \right] \\
& \quad (\delta_{m_1+1, m'_1} \delta_{m_2-1, m'_2} - \delta_{m_1-1, m'_1} \delta_{m_2+1, m'_2}) \\
& + \frac{1}{2m_b} \left[\int r_1 m_2 R_{n'_1, m'_1}(r_1) R_{n'_2, m'_2}(r_2) \frac{\partial}{\partial r_1} R_{n_1, m_1}(r_1) R_{n_2, m_2}(r_2) \, dr_1 dr_2 \right. \\
& \quad \left. - \int r_2 m_1 R_{n'_1, m'_1}(r_1) R_{n'_2, m'_2}(r_2) R_{n_1, m_1}(r_1) \frac{\partial}{\partial r_2} R_{n_2, m_2}(r_2) \, dr_1 dr_2 \right] \\
& \quad (\delta_{m_1+1, m'_1} \delta_{m_2-1, m'_2} - \delta_{m_1-1, m'_1} \delta_{m_2+1, m'_2}) \quad (A.10)
\end{aligned}$$

Agora para H_3 , podemos utilizar os potenciais $-\frac{1}{\varepsilon r}$ e V_{2D}

Para o primeiro caso, fazemos a transformação:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{\pi \sqrt{r_1 r_2}} Q_{-1/2}(\xi) + \frac{1}{\pi \sqrt{r_1 r_2}} \sum_{j=1}^{\infty} Q_{j-1/2}(\xi) (e^{ij(\theta_1 - \theta_2)} - e^{-ij(\theta_1 - \theta_2)}) \quad (A.11)$$

onde $\xi = \frac{r_1^2 + r_2^2}{2r_1 + r_2}$.

Obtemos a expressão para os elementos de matriz de H_3 :

$$\begin{aligned}
& \langle \chi_{n'_1, m'_1}(\mathbf{r}_1) \chi_{n'_2, m'_2}(\mathbf{r}_2) | H_3 | \chi_{n_1, m_1}(\mathbf{r}_1) \chi_{n_2, m_2}(\mathbf{r}_2) \rangle = \\
& - \frac{1}{\varepsilon \pi} \int \sqrt{r_1 r_2} Q_{-1/2}(\xi) R_{n'_1, m'_1}(r_1) R_{n'_2, m'_2}(r_2) R_{n_1, m_1}(r_1) R_{n_2, m_2}(r_2) \, dr_1 dr_2 \delta_{m'_1, m_1} \delta_{m'_2, m_2} \\
& - \frac{1}{\varepsilon \pi} \int \sqrt{r_1 r_2} R_{n'_1, m'_1}(r_1) R_{n'_2, m'_2}(r_2) R_{n_1, m_1}(r_1) R_{n_2, m_2}(r_2) \, dr_1 dr_2 \\
& \sum_j (\delta_{m'_1, m_1+j} \delta_{m'_2, m_2-j} + \delta_{m'_1, m_1-j} \delta_{m'_2, m_2+j}) Q_{j-1/2}(\xi)
\end{aligned}$$

Já para o segundo caso:

$$\langle \chi_{n'_1, m'_1}(\mathbf{r}_1) \chi_{n'_2, m'_2}(\mathbf{r}_2) | H_3 | \chi_{n_1, m_1}(\mathbf{r}_1) \chi_{n_2, m_2}(\mathbf{r}_2) \rangle = -\frac{\pi e^2}{2 r_0}$$

$$\int V_{2D}(r_{12}) R_{n'_1, m'_1}(r_1) R_{n'_2, m'_2}(r_2) R_{n_1, m_1}(r_1) R_{n_2, m_2}(r_2) r_1 r_2 \, dr_1 dr_2 \, d\theta_2 d\theta_1$$

onde:

$$V_{2D}(r) = -\frac{\pi e^2}{2 r_0} \left[H_0 \left(\frac{1 + \varepsilon_s}{2 r_0} r \right) - Y_0 \left(\frac{1 + \varepsilon_s}{2 r_0} r \right) \right] \quad (\text{A.12})$$

onde H_0 e Y_0 são as funções de Struve e Bessel, ε_s é a constante dielétrica do substrato e r_{12} é a coordenada relativa entre os elétrons ($\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$).

ANEXO A

ClearAll[εs]

[apaga tudo

rb = 0.529177;

$$\kappa = \frac{(1 + \epsilon s)}{2};$$

ry = 13.605693009;

rmin = 0.001;

rmax = 3000;

ClearAll[b, bm];

[apaga tudo

$$bm[n_] = \frac{(2\mu)}{(n - \frac{1}{2})\epsilon};$$

$$\text{energy}[n_, m_] := \frac{-\mu}{2\epsilon^2 (n - \frac{1}{2})^2} 13.605693009 * 2;$$

L[n_, m_, x_] := LaguerreL[n - Abs[m] - 1, 2 Abs[m], x];

[polinômios de ... [valor absoluto [valor absoluto

fexciton[n_, m_, r_, θ_] :=

$$\text{Exp}[i m \theta] \text{Exp}[-(r * bm[n]) / 2] L[n, m, bm[n] * r] * (r * bm[n])^{\text{Abs}[m]};$$

[exponencial

rexciton[n_, m_, r_] := Exp[-(r * bm[n]) / 2] L[n, m, bm[n] * r] * (r * bm[n])^{\text{Abs}[m]};

[exponencial

$$a[n_, m_] := \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left((bm[n])^2 * \frac{\text{Factorial}[n - \text{Abs}[m] - 1]}{\text{Factorial}[n + \text{Abs}[m] - 1]} \frac{1}{2n - 1} \right)^{1/2};$$

$$a1[n_, m_] := \left((bm[n])^2 * \frac{\text{Factorial}[n - \text{Abs}[m] - 1]}{\text{Factorial}[n + \text{Abs}[m] - 1]} \frac{1}{2n - 1} \right)^{1/2};$$

fex[n_, m_, r_, θ_] := a[n, m] fexciton[n, m, r, θ];

rex[n_, m_, r_] := a1[n, m] rexciton[n, m, r];

H[ρ_] := StruveH[0, ρ];

[função H de Struve

Y[ρ_] := BesselY[0, ρ];

[função Y de Bessel

$$V2D[r_, \rho4_] := \frac{\pi}{2\rho4} \left(H\left[\frac{(1 + \epsilon s) r}{2\rho4}\right] - Y\left[\frac{(1 + \epsilon s) r}{2\rho4}\right] \right);$$

```
In[20]= (*Aqui são definidos o vetores que iremos usar para base  $|n,m\rangle = \{n,m\}$ .*)
```

```
labels = {};  
Do [  
  [repete  
    AppendTo[labels, {n, m}]  
    [adiciona a  
      , {n, 5}, {m, -(n - 1), (n - 1)}];  
  labels;
```

```
(*Para MoS2;*)
```

```
ClearAll[me, mh,  $\mu$ ,  $\rho4$ ,  $\epsilon$ ]  
[apaga tudo  
me = 0.43;  
mh = 0.54;  
 $\mu$  = (me * mh) / (me + mh);  
 $\rho4$  = 27.61 / rb;  
(* $\rho4=36.93/0.53$ ;*);  
 $\epsilon$  = 8.9;
```

```

(*ParallelEvaluate[Off[NIntegrate::slwcon,
  |executa em paralelo |a... |integra numericamente
  NIntegrate::eincr,NIntegrate::ncvb,Power::infy,NIntegrate::izero]]*)
  |integra numericamente |integra numericamente |potencia |integra numericamente

getBraket11[n1_, m1_, n2_, m2_] := NIntegrate[
  |integra numericamente
  (
    (-r
     |conjugado
     * Conjugate[fex[n1, m1, r, theta]] * Laplacian[fex[n2, m2, r, theta], {r, theta}, "Polar"] -
     |laplaciano
     r * Conjugate[fex[n1, m1, r, theta]] * fex[n2, m2, r, theta] V2D[r, rho4]
    ),
  {r, rmin, rmax}, {theta, 0, 2 pi}];
mathHex = ParallelTable [
  |tabela em paralelo
  {n1, m1} = row;
  {n2, m2} = col;

  If[m1 == m2, getBraket11[n1, m1, n2, m2] * 13.605693009 * 2, 0]
  |se

  , {row, labels}, {col, labels}];

```

■ (MoS2) $\epsilon = 1.0$

```

ClearAll[es]
|apaga tudo
es = 1.0

Eigensystem[mathHex]
|autovalores e autovetores

```

■ (MoS2) $\epsilon = 3.9$

```

ClearAll[es]
|apaga tudo
es = 3.9

Eigensystem[mathHex]
|autovalores e autovetores

```



```

(*Para MoSe2;*)

ClearAll[me, mh, μ, ρ4, ε]
[apaga tudo]
me = 0.49;
mh = 0.59;
μ = (me * mh) / (me + mh);

ρ4 =  $\frac{33.81}{rb}$ ;
ε = 10.2;

getBraket11[n1_, m1_, n2_, m2_] := NIntegrate[
  [integra numericamente]
  
$$\left( \frac{-r}{2\mu} * \text{Conjugate}[fex[n1, m1, r, \theta]] * \text{Laplacian}[fex[n2, m2, r, \theta], \{r, \theta\}, \text{"Polar"}] - \right.$$

  [conjugado] [laplaciano]
  
$$\left. r * \text{Conjugate}[fex[n1, m1, r, \theta]] * fex[n2, m2, r, \theta] V2D[r, \rho4] \right),$$

  [conjugado]
  {r, rmin, rmax}, {θ, 0, 2π}];
mathHex = ParallelTable [
  [tabela em paralelo]
  {n1, m1} = row;
  {n2, m2} = col;

  If[m1 == m2, getBraket11[n1, m1, n2, m2] * 13.605693009 * 2, 0]
  [se]

  , {row, labels}, {col, labels}];

```

■ (MoSe2) $\epsilon = 1.0$

```

ClearAll[εs]
[apaga tudo]
εs = 1.0

Eigensystem[mathHex]
[autovalores e autovetores]

```

■ (MoSe2) $\epsilon = 3.9$

```
ClearAll[ $\epsilon$ s]
```

```
[apaga tudo
```

```
 $\epsilon$ s = 3.9
```

```
Eigensystem[mathHex]
```

```
[autovalores e autovetores
```

```
(*Para WS2;*)
```

```
ClearAll[me, mh,  $\mu$ ,  $\rho$ 4,  $\epsilon$ ]
```

```
[apaga tudo
```

```
me = 0.26;
```

```
mh = 0.35;
```

```
 $\mu$  = (me * mh) / (me + mh);
```

```
(* $\rho$ 4=33.07;*)
```

```
 $\rho$ 4 =  $\frac{25.55}{rb}$ ;
```

```
 $\epsilon$  = 8.2;
```

```

(*ParallelEvaluate[Off[NIntegrate::slwcon,
  |executa em paralelo |a... |integra numericamente
  NIntegrate::eincr,NIntegrate::ncvb,Power::infy,NIntegrate::izero]]*)
  |integra numericamente |integra numericamente |potencia |integra numericamente

getBraket11[n1_, m1_, n2_, m2_] := NIntegrate[
  |integra numericamente
  (
    (-r
    |conjugado
    * Conjugate[fex[n1, m1, r, theta]] * Laplacian[fex[n2, m2, r, theta], {r, theta}, "Polar"] -
    |aplaciano
    r * Conjugate[fex[n1, m1, r, theta]] * fex[n2, m2, r, theta] V2D[r, rho4]
  ),
  {r, rmin, rmax}, {theta, 0, 2 pi}];
mathHex = ParallelTable [
  |tabela em paralelo
  {n1, m1} = row;
  {n2, m2} = col;

  If[m1 == m2, getBraket11[n1, m1, n2, m2] * 13.605693009 * 2, 0]
  |se

  , {row, labels}, {col, labels}];

```

■ (WS2) $\epsilon = 1.0$

```

ClearAll[es]
|apaga tudo
es = 1.0

Eigensystem[mathHex]
|autovalores e autovetores

```

■ (WS2) $\epsilon = 3.9$

```

ClearAll[es]
|apaga tudo
es = 3.9

Eigensystem[mathHex]
|autovalores e autovetores

```

(*Para WSe2;*)

ClearAll[me, mh, μ , $\rho4$, ϵ]

[\[apaga tudo](#)

me = 0.28;

mh = 0.36;

$\mu = (me * mh) / (me + mh);$

(* $\rho4=35.9$;*)

$\rho4 = \frac{28.94}{rb};$

$\epsilon = 8.7;$

(* $\epsilon_s=3.9$;*) (*Subscript[Si0,2]*)

[\[subscrito](#)

(* $\epsilon_s=5.4$;*)

```

(*ParallelEvaluate[Off[NIntegrate::slwcon,
  |executa em paralelo |a... |integra numericamente
  NIntegrate::eincr,NIntegrate::ncvb,Power::infy,NIntegrate::izero]]*)
  |integra numericamente |integra numericamente |potencia |integra numericamente

getBraket11[n1_, m1_, n2_, m2_] := NIntegrate[
  |integra numericamente
  (
    (-r
    |conjugado
    * Conjugate[fex[n1, m1, r, theta]] * Laplacian[fex[n2, m2, r, theta], {r, theta}, "Polar"] -
    |aplaciano
    r * Conjugate[fex[n1, m1, r, theta]] * fex[n2, m2, r, theta] V2D[r, rho4]
  ),
  {r, rmin, rmax}, {theta, 0, 2 pi}];
mathHex = ParallelTable [
  |tabela em paralelo
  {n1, m1} = row;
  {n2, m2} = col;

  If[m1 == m2, getBraket11[n1, m1, n2, m2] * 13.605693009 * 2, 0]
  |se

  , {row, labels}, {col, labels}];

```

■ (WSe2) $\epsilon = 1.0$

```

ClearAll[es]
|apaga tudo
es = 1.0

Eigensystem[mathHex]
|autovalores e autovetores

```

■ (WSe2) $\epsilon = 3.9$

```

ClearAll[es]
|apaga tudo
es = 3.9

Eigensystem[mathHex]
|autovalores e autovetores

```

ClearAll[εs]

[apaga tudo

rb = 0.529177;

$$\kappa = \frac{(1 + \epsilon s)}{2};$$

ry = 13.605693009;

rmin = 0.001;

rmax = 3000;

ClearAll[b, bm];

[apaga tudo

$$bm[n_] = \frac{(2\mu)}{(n - \frac{1}{2}) \epsilon};$$

$$\text{energy}[n_, m_] := \frac{-\mu}{2 \epsilon^2 (n - \frac{1}{2})^2} 13.605693009 * 2;$$

L[n_, m_, x_] := LaguerreL[n - Abs[m] - 1, 2 Abs[m], x];

[polinômios de ... [valor absoluto [valor absoluto

fexciton[n_, m_, r_, θ_] :=

$$\text{Exp}[i m \theta] \text{Exp}[-(r * bm[n]) / 2] L[n, m, bm[n] * r] * (r * bm[n])^{\text{Abs}[m]};$$

[exponencial

rexciton[n_, m_, r_] := Exp[-(r * bm[n]) / 2] L[n, m, bm[n] * r] * (r * bm[n])^{\text{Abs}[m]};

[exponencial

$$a[n_, m_] := \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left((bm[n])^2 * \frac{\text{Factorial}[n - \text{Abs}[m] - 1]}{\text{Factorial}[n + \text{Abs}[m] - 1]} \frac{1}{2n - 1} \right)^{1/2};$$

$$a1[n_, m_] := \left((bm[n])^2 * \frac{\text{Factorial}[n - \text{Abs}[m] - 1]}{\text{Factorial}[n + \text{Abs}[m] - 1]} \frac{1}{2n - 1} \right)^{1/2};$$

fex[n_, m_, r_, θ_] := a[n, m] fexciton[n, m, r, θ];

rex[n_, m_, r_] := a1[n, m] rexciton[n, m, r];

H[ρ_] := StruveH[0, ρ];

[função H de Struve

Y[ρ_] := BesselY[0, ρ];

[função Y de Bessel

$$V2D[r_, \rho4_] := \frac{\pi}{2 \rho4} \left(H\left[\frac{(1 + \epsilon s) r}{2 \rho4}\right] - Y\left[\frac{(1 + \epsilon s) r}{2 \rho4}\right] \right);$$

```
In[20]= (*Aqui são definidos o vetores que iremos usar para base  $|n,m\rangle = \{n,m\}$ .*)
```

```
labels = {};  
Do [  
  [repete  
    AppendTo[labels, {n, m}]  
    [adiciona a  
      , {n, 5}, {m, -(n - 1), (n - 1)}];  
  labels;
```

```
(*Para MoS2;*)
```

```
ClearAll[me, mh,  $\mu$ ,  $\rho4$ ,  $\epsilon$ ]  
[apaga tudo  
me = 0.46;  
mh = 0.61;  
 $\mu$  = (me * mh) / (me + mh);  
 $\rho4$  = 27.61 / rb;  
(* $\rho4=36.93/0.53$ ;*);  
 $\epsilon$  = 8.9;
```

```

(*ParallelEvaluate[Off[NIntegrate::slwcon,
  |executa em paralelo |a... |integra numericamente
  NIntegrate::eincr,NIntegrate::ncvb,Power::infy,NIntegrate::izero]]*)
  |integra numericamente |integra numericamente |potencia |integra numericamente

getBraket11[n1_, m1_, n2_, m2_] := NIntegrate[
  |integra numericamente
  (
    (-r
     |conjugado
     * Conjugate[fex[n1, m1, r, theta]] * Laplacian[fex[n2, m2, r, theta], {r, theta}, "Polar"] -
     |aplaciano
     r * Conjugate[fex[n1, m1, r, theta]] * fex[n2, m2, r, theta] V2D[r, rho4]
    ),
  {r, rmin, rmax}, {theta, 0, 2 pi}];
mathHex = ParallelTable [
  |tabela em paralelo
  {n1, m1} = row;
  {n2, m2} = col;

  If[m1 == m2, getBraket11[n1, m1, n2, m2] * 13.605693009 * 2, 0]
  |se

  , {row, labels}, {col, labels}];

```

■ (MoS2) $\epsilon = 1.0$

```
ClearAll[es]
```

```
|apaga tudo
```

```
es = 1.0
```

```
Eigensystem[mathHex]
```

```
|autovalores e autovetores
```

■

(MoS2) $\epsilon = 3.9$

```
ClearAll[es]
```

```
|apaga tudo
```

```
es = 3.9
```

```
Eigensystem[mathHex]
```

```
|autovalores e autovetores
```



```

(*Para MoSe2;*)

ClearAll[me, mh,  $\mu$ ,  $\rho4$ ,  $\epsilon$ ]
[apaga tudo]
me = 0.56;
mh = 0.72;
 $\mu$  = (me * mh) / (me + mh);

 $\rho4$  =  $\frac{33.81}{rb}$ ;
 $\epsilon$  = 10.2;

getBraket11[n1_, m1_, n2_, m2_] := NIntegrate[
[integra numericamente]
   $\left( \frac{-r}{2\mu} * \text{Conjugate}[fex[n1, m1, r, \theta]] * \text{Laplacian}[fex[n2, m2, r, \theta], \{r, \theta\}, "Polar"] - \right.$ 
   $\left. r * \text{Conjugate}[fex[n1, m1, r, \theta]] * fex[n2, m2, r, \theta] V2D[r, \rho4] \right)$ ,
[conjugado]
  {r, rmin, rmax}, { $\theta$ , 0, 2  $\pi$ }]];

matHex = ParallelTable [
[tabela em paralelo]
  {n1, m1} = row;
  {n2, m2} = col;

  If[m1 == m2, getBraket11[n1, m1, n2, m2] * 13.605693009 * 2, 0]
[se]

  , {row, labels}, {col, labels}];

```

■ (MoSe2) $\epsilon = 1.0$

```

ClearAll[ $\epsilon$ s]
[apaga tudo]
 $\epsilon$ s = 1.0

Eigensystem[matHex]
[autovalores e autovetores]

```

■ (MoSe2) $\epsilon = 3.9$

ClearAll[ϵ s]

[apaga tudo

ϵ s = 3.9

Eigensystem[mathEx]

[autovalores e autovetores

(*Para WS2;*)

ClearAll[me, mh, μ , ρ 4, ϵ]

[apaga tudo

me = 0.35;

mh = 0.49;

$\mu = (me * mh) / (me + mh);$

(* ρ 4=33.07;*)

ρ 4 = $\frac{25.55}{rb};$

$\epsilon = 8.2;$

```

(*ParallelEvaluate[Off[NIntegrate::slwcon,
  |executa em paralelo |a... |integra numericamente
  NIntegrate::eincr,NIntegrate::ncvb,Power::infy,NIntegrate::izero]]*)
  |integra numericamente |integra numericamente |potencia |integra numericamente

getBraket11[n1_, m1_, n2_, m2_] := NIntegrate[
  |integra numericamente
  (
    (-r
    |conjugado
    * Conjugate[fex[n1, m1, r, theta]] * Laplacian[fex[n2, m2, r, theta], {r, theta}, "Polar"] -
    |aplaciano
    r * Conjugate[fex[n1, m1, r, theta]] * fex[n2, m2, r, theta] V2D[r, rho4]
  ),
  {r, rmin, rmax}, {theta, 0, 2 pi}];
mathHex = ParallelTable [
  |tabela em paralelo
  {n1, m1} = row;
  {n2, m2} = col;

  If[m1 == m2, getBraket11[n1, m1, n2, m2] * 13.605693009 * 2, 0]
  |se

  , {row, labels}, {col, labels}];

```

■ (WS2) $\epsilon = 1.0$

```

ClearAll[es]
|apaga tudo
es = 1.0

Eigensystem[mathHex]
|autovalores e autovetores

```

■ (WS2) $\epsilon = 3.9$

```

ClearAll[es]
|apaga tudo
es = 3.9

Eigensystem[mathHex]
|autovalores e autovetores

```

(*Para WSe2;*)

ClearAll[me, mh, μ , $\rho4$, ϵ]

[\[apaga tudo](#)

me = 0.39;

mh = 0.54;

$\mu = (me * mh) / (me + mh);$

(* $\rho4=35.9$;*)

$\rho4 = \frac{28.94}{rb};$

$\epsilon = 8.7;$

(* $\epsilon_s=3.9$;*) (*Subscript[Si0,2]*)

[\[subscrito](#)

(* $\epsilon_s=5.4$;*)

```

(*ParallelEvaluate[Off[NIntegrate::slwcon,
  |executa em paralelo |a... |integra numericamente
  NIntegrate::eincr,NIntegrate::ncvb,Power::infy,NIntegrate::izero]]*)
  |integra numericamente |integra numericamente |potencia |integra numericamente

getBraket11[n1_, m1_, n2_, m2_] := NIntegrate[
  |integra numericamente
  (
    (-r
    |conjugado
    * Conjugate[fex[n1, m1, r, theta]] * Laplacian[fex[n2, m2, r, theta], {r, theta}, "Polar"] -
    |laplaciano
    r * Conjugate[fex[n1, m1, r, theta]] * fex[n2, m2, r, theta] V2D[r, rho4]
  ),
  {r, rmin, rmax}, {theta, 0, 2 pi}];
mathHex = ParallelTable [
  |tabela em paralelo
  {n1, m1} = row;
  {n2, m2} = col;

  If[m1 == m2, getBraket11[n1, m1, n2, m2] * 13.605693009 * 2, 0]
  |se

  , {row, labels}, {col, labels}];

```

■ (WSe2) $\epsilon = 1.0$

```

ClearAll[es]
|apaga tudo
es = 1.0

Eigensystem[mathHex]
|autovalores e autovetores

```

■ (WSe2) $\epsilon = 3.9$

```

ClearAll[es]
|apaga tudo
es = 3.9

Eigensystem[mathHex]
|autovalores e autovetores

```