



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

Instituto de Física - IF

Programa de Pós-Graduação em Física

TESE DE DOUTORADO

Carlos Derli Almeida Cornelio

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Cavalheiro Dias

Do Confinamento Quântico à Energia Solar:
Explorando o Potencial de Alótropos de
Carbono 2D e Heterobicamadas de van der
Waals rotacionadas

Brasília

2025

Carlos Derli Almeida Cornelio

**Do Confinamento Quântico à Energia Solar:
Explorando o Potencial de Alótropos de Carbono 2D e
Heterobicamadas de van der Waals rotacionadas**

Tese de Doutorado apresentada em cumprimento parcial às exigências do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília, como pré-requisito à obtenção do título de Doutor em Física.

Trabalho aprovado. Brasília, 22 de janeiro de 2025:

Alexandre Cavalheiro Dias
Universidade de Brasília - UnB

Diego Rabelo da Costa
Universidade Federal do Ceará - UFC

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

Rafael Besse
Universidade de Brasília - UnB

Luiz Antônio Ribeiro Júnior
Universidade de Brasília - UnB
(Membro Suplente)

Brasília
10 de fevereiro de 2025

Dedicatória

Dedico este trabalho a todos aqueles que me inspiraram e apoiaram ao longo desta jornada, principalmente à minha mãe (Maria Olinto), meu pai (Derli Leôncio) e minhas filhas Camila de Cássia e Clarisse Elis.

A minha família, que sempre esteve ao meu lado, me dando força, amor e encorajamento incondicionais. A vocês, que são meu porto seguro, dedico este trabalho com profunda gratidão.

Ao meu orientador, Fanyao (*Em memória*), pela sua orientação sábia e dedicada. Sua expertise, paciência e constante incentivo foram fundamentais para o sucesso deste trabalho, principalmente aos professores Diego e Alexandre.

Dedico também este trabalho a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para o meu crescimento pessoal e acadêmico. Seu apoio, incentivo e inspiração foram fundamentais para que eu chegasse até aqui.

Que este trabalho seja uma pequena forma de agradecer a cada um de vocês pelo papel importante que desempenharam em minha vida. Que ele seja um tributo ao poder da dedicação, da colaboração e do amor.

Dedico esta tese a vocês.

Agradecimento

Ao concluir esta jornada de pesquisa e escrita, gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

Primeiramente, sou imensamente grato(a) ao meu orientador, Fanyao Qu (EM MEMÓRIA), pela sua orientação dedicada, e principalmente aos professores Diego Rabelo Costa e Alexandre Cavalheiro Dias, paciência e expertise acadêmica e principalmente por acreditarem na minha pessoa. Suas orientações foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho e para o meu crescimento como pesquisador.

Gostaria de estender meus agradecimentos a todos os meus colegas de laboratório e o meu amigo Hudson Rodrigues e aos amigos e colegas de curso, cujo apoio e troca de ideias foram inestimáveis durante todo o processo. Obrigado por compartilharem suas experiências e por serem fontes constantes de inspiração.

Não posso deixar de mencionar o apoio inestimável da minha família, minha irmã (Cátia Conceição). Aos meus pais e demais familiares, meu profundo agradecimento por seu amor, incentivo e compreensão ao longo desta jornada. Suas palavras de encorajamento foram fundamentais para que eu persistisse nos momentos mais desafiadores.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para este trabalho, principalmente ao meu tio Glauco Cornélio, por todo incentivo nos estudos desde o início, mesmo que não mencionadas individualmente. Suas ideias, discussões e contribuições foram importantes para o enriquecimento deste estudo.

Expresso minha gratidão a todos aqueles que me ajudaram e ao meu Chefe Vitor, assim como todos os meus colegas de trabalho de uma forma ou de outra, fizeram parte dessa trajetória e foram milhares, muita gratidão. Este trabalho não teria sido possível sem o apoio, incentivo e colaboração de cada um de vocês.

Muito obrigado!

Resumo

Motivados pelos avanços experimentais recentes que detectaram excítons de Moiré — estados ligados formados por pares elétron-buraco em heterobicamadas rotacionadas de van der Waals (vdW) —, esta tese investiga as propriedades excitônicas em heterobicamadas de dicalcogenetos de metais de transição (MoSe₂/WSe₂). A rotação entre as camadas gera padrões de Moiré na rede cristalina, que se assemelham a superredes artificiais do tipo favo-de-mel no plano das camadas. Esses padrões resultam em uma estrutura de bandas excitônicas de baixa energia com dispersão análoga a cones de Dirac, mas com a presença de um *gap* de energia não nulo. Além disso, a rotação cria regiões com distâncias intercadas e tipos de empilhamento variados, formando mínimos de energia distintos. A aplicação de um campo elétrico perpendicular às camadas ajusta as bandas de Moiré e pode até mesmo fechar o *bandgap* excitônico, gerando cones de Dirac sem *gap*.

Além das heteroestruturas, este trabalho explora o potencial dos alótropos de carbono bidimensionais (2D), que exibem uma notável diversidade de propriedades eletrônicas, desde comportamentos metálicos até semicondutores com *band gaps* ajustáveis. Esses materiais apresentam grande potencial para aplicações em dispositivos fotovoltaicos e energias renováveis, destacando-se pela estabilidade estrutural de alguns candidatos e pela eficiência teórica de conversão solar superior a 20%. Esta análise contribui para o entendimento aprofundado das propriedades fundamentais dos materiais bidimensionais, evidenciando sua relevância para tecnologias avançadas.

Neste contexto, analisamos os alótropos de carbono 2D como potenciais absorvedores fotovoltaicos, empregando métodos computacionais, como teoria do funcional da densidade, *tight-binding* e dinâmica molecular. Foram avaliados 30 alótropos, investigando suas propriedades estruturais, eletrônicas e excitônicas, além da eficiência de conversão de energia solar, que variou entre 7% e 30%. Os resultados destacam a viabilidade teórica desses materiais para dispositivos de colheita solar, oferecendo novas perspectivas para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis.

Nesta tese, aplicamos dois potenciais dependentes da posição à junção rotacionada de uma heterobicamada MoSe₂/WSe₂, demonstrando teoricamente a possibilidade de definição eletrostática de nanoestruturas de confinamento, como pontos e anéis quânticos. Esses elementos introduzem um controle adicional sobre o aprisionamento de excítons de Moiré. Níveis de energia excitônicos quantizados e suas respectivas funções de onda foram calculados utilizando um modelo *tight-binding* e comparados com uma solução analítica derivada no modelo contínuo, empregando um potencial circularmente simétrico.

Palavras-chave: Dicalcogenetos de Metais de Transição, Heteroestruturas de van der Waals rotacionadas, Excítons de Moiré, Alótropos de Carbono 2D.

Abstract

Motivated by recent experimental advances that detected Moiré excitons — bound states formed by electron-hole pairs in rotated van der Waals (vdW) heterobilayers — this thesis investigates excitonic properties in rotated heterobilayers of transition metal dichalcogenides (MoSe₂/WSe₂). The rotation between the layers generates Moiré patterns in the crystal lattice, resembling artificial honeycomb-like superlattices within the layer plane. These patterns result in a low-energy excitonic band structure featuring Dirac cone dispersions, but with a nonzero energy gap. Additionally, the rotation introduces regions with varying interlayer distances and stacking configurations, creating distinct energy minima. The application of a perpendicular electric field can tune the Moiré bands and even close the excitonic *bandgap*, resulting in *gapless* Dirac cones.

Beyond heterostructures, this work explores the potential of two-dimensional (2D) carbon allotropes, which exhibit remarkable diversity in their electronic properties, ranging from metallic behaviors to semiconductors with tunable band gaps. These materials hold significant promise for applications in photovoltaic devices and renewable energy, particularly due to the structural stability of certain candidates and their theoretical solar energy conversion efficiency exceeding 20%. This analysis contributes to a deeper understanding of the fundamental properties of 2D materials, emphasizing their relevance for advanced technologies.

In this context, we analyzed 2D carbon allotropes as potential photovoltaic absorbers, employing computational methods such as density functional theory, functional tight-binding, and molecular dynamics. A total of 30 allotropes were evaluated, investigating their structural, electronic, and excitonic properties, as well as their solar energy conversion efficiency, which ranged from 7% to 30%. The results highlight the theoretical feasibility of these materials for solar harvesting devices, offering new pathways for the development of sustainable technologies. In this thesis, we applied two position-dependent potentials to the rotated MoSe₂/WSe₂ heterobilayer junction, theoretically demonstrating that confinement nanostructures, such as quantum dots and quantum rings, can be electrostatically defined. These features introduce additional control over the trapping of Moiré excitons. Quantized excitonic energy levels and their corresponding wavefunctions were calculated using a tight-binding model and compared with an analytical solution derived within the continuum model under a circularly symmetric potential.

Keywords: Transition Metal Dichalcogenides, Twisted van der Waals Heterostructures, Moiré Excitons, 2D Carbon Allotropes.

Lista de ilustrações

Figura 1	– (a) Existem por volta de 40 tipos de TMDs, 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. Adaptada (DIAS, 2016)	24
Figura 2	– (a) Representação estrutural dos polítipos de TMD 1T, 2H e 3R, (b) correspondente coordenação dos átomos metálicos, com vistas laterais e superiores das formas estratificadas. (CASTRO, 2023), adaptada,	25
Figura 3	– (a) Vista de cima do monocamada MX_2 . A esfera grande é M e a esfera pequena é X. R_1 até R_6 mostram os vizinhos mais próximos de M-M. A região sombreada mostra a célula bidimensional 2D com constante de malha a . (b) Esquema para a estrutura da coordenação prismática trigonal, correspondente ao triângulo azul em (a). (c) A primeira zona 2D de Brillouin com pontos K especiais. b_1 e b_2 são os vetores de base recíproca. Os dois vales não equivalente K e K' são mostrados em preto e os seus equivalentes em cor cinza. adaptada (LIU et al., 2013).	26
Figura 4	– Esquema para as densidades de estados (DOS) de TMD extraídos de diferentes grupos de elementos da Tabela Periódica, mostrando os diferentes deslocamentos dos orbitais d em estruturas com geometria prismática octaédrica e trigonal. Os símbolos DOS descrevem as simetrias das estruturas. Fonte: (KUC, 2014)	29
Figura 5	– Estruturas de bandas projetadas orbital para o MoS_2 em camada única, obtidas a partir de cálculos de FP. A energia de Fermi está definida como zero. O tamanho dos símbolos é proporcional à sua população no estado correspondente. (a) Contribuições dos orbitais d do Mo: pontos azuis para d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$, círculos abertos vermelhos para d_{z^2} e losangos abertos verdes para d_{xz} e d_{yz} . (b) Orbitais p totais, dominados pelos átomos de S. (c) Orbitais s totais. Adaptada, (LIU et al., 2013)	30
Figura 6	– A estrutura de bandas do homobicamada H-Tipo de MoS_2 , sem considerar o acoplamento spin-órbita (SOC), é apresentada em um mapa de cores, onde a cor preta representa uma baixa contribuição dos orbitais s e a cor laranja representa uma alta contribuição. É importante observar que os níveis de energia mais baixos são predominantemente caracterizados por orbitais s e têm um caráter atômico (GOMES, 2023).	31
Figura 7	– A estrutura de bandas do homobicamada H-Tipo de MoS_2 , considerando o acoplamento spin-órbita (SOC), é apresentada em um mapa de cores, onde a cor preta representa uma baixa contribuição dos orbitais s e a cor laranja indica uma alta contribuição. É importante observar que os níveis de energia mais baixos são predominantemente caracterizados por orbitais s e têm um caráter atômico (GOMES, 2023).	32

Figura 8 – Construindo uma heteroestrutura, se considerarmos cristais bidimensionais análogos a blocos de lego (painel direito), a construção de uma grande variedade de estrutura em camadas se torna possível, (GEIM; GRIGORIEVA, 2013)	36
Figura 9 – A transição de gap indireto para direto em heteroestruturas de TMDs (dicalcogenetos de metais de transição) foi investigada utilizando o funcional optB86b-vdW. As estruturas de bandas eletrônicas das heteroestruturas BlueP/MoS ₂ , BlueP/MoSe ₂ , BlueP/WS ₂ e BlueP/WSe ₂ foram analisadas sob a aplicação de campos elétricos externos de +0, 52, -0, 47, +0, 53 e -0, 47 V/Å, respectivamente. Os resultados mostraram que a aplicação de campos elétricos externos pode induzir uma transição do gap de energia de indireto para direto nessas heteroestruturas. Além disso, foi observado que a magnitude e a direção do campo elétrico aplicado influenciam significativamente o valor do gap de energia, permitindo o controle das propriedades eletrônicas dessas heteroestruturas por meio de campos elétricos externos. Essas descobertas destacam o potencial das heteroestruturas BlueP/TMDs em aplicações optoeletrônicas, onde a modulação do gap de energia é essencial.(SPLENDIANI et al., 2010)	37
Figura 10 – Representação de Alguns Alótropos (DIAS et al., 2024)	41
Figura 11 – Estrutura cristalina da heteroestrutura de vdWs de WS ₂ /MoS ₂ . Os calcogênios são representados pelas esferas amarelas, enquanto os metais de transição pelas esferas verdes e roxas.	45
Figura 12 – Estrutura cristalina da heteroestrutura de vdWs de WS ₂ /MoS ₂ , para os tipos de empilhamento AA,(a) e AB (b).(WANG; MA; LI, 2021)	46
Figura 13 – Espectro Eletromagnético,(LITVIN et al., 2017)	51
Figura 14 – Relação entre o raio dos pontos quânticos, energia da banda proibida e comprimento de onda emitido, Autor	52
Figura 15 – (a) Esquema de um QD de uma monocamada de MoS ₂ com raio R; (b) Vista de cima da estrutura cristalina do QD de MoS ₂ (DIAS, 2016)	53
Figura 16 – Anel Comum de raio r_a e largura d , Autor	55

Figura 17 – A hibridização de éxcitons intercamada e intracamada na heteroestrutura WSe_2/Ws_2 alinhada em ângulo é ilustrada da seguinte forma: Figuras (a) e (b): Apresentam o alinhamento de bandas esquemático e a distribuição espacial real dos éxcitons hibridizados na heterojunção moiré WSe_2/Ws_2 . Figura (c): Exibe a dependência do campo elétrico nos espectros de contraste de reflectância medidos no dispositivo WSe_2/Ws_2 . Figuras (d) e (e): Ampliações da Figura (c) nas regiões entre 1,62 e 1,72 eV para campos elétricos negativos e entre 1,64 e 1,74 eV para campos elétricos positivos, respectivamente. As linhas tracejadas indicam os estados excitônicos hibridizados obtidos pelo ajuste das posições dos picos, enquanto as linhas pontilhadas representam as energias dos éxcitons intracamada e intercamada não hibridizados, também derivadas dos ajustes. Modelos de hibridização: Na Figura (d), um modelo de hibridização de dois níveis, utilizando um éxciton intracamada e um intercamada como bases, é empregado para ajustar as posições dos picos. Já na Figura (e), um modelo de hibridização de três níveis, com um éxciton intracamada e dois éxcitons intercamada distintos, é utilizado para o ajuste. Figura (f): Apresenta a composição fracionária do éxciton hibridizado correspondente à linha ciano, em função do campo elétrico, expressa como a probabilidade de cada éxciton intercamada ou intracamada, com adaptações. (JIANG et al., 2021)	57
Figura 18 – a) ilustra a transição de um elétron (em vermelho) com vetor de onda k_e que recebe energia suficiente para passar da VB(Banda de valência) para a CB(banda de condução), a banda de valência fica agora com um vazio do elétron que saiu, o buraco (azul) é representado em azul na figura. b) representa a banda do buraco (VB) para ele o ponto de menor energia é o top da banda de valência.	58
Figura 19 – À esquerda, indicamos a criação de um par elétron-buraco a partir da absorção de um fóton. À direita, mostramos o coeficiente de absorção do $GaAs$ para diferentes valores de temperatura. O pico estreito que surge a baixas temperaturas é devido aos éxcitons. (REZENDE, 2004)	60
Figura 20 – Dois modelos para éxcitons, em duas situações extremas: éxcitons de Mott-Wannier (mais estendidos) e éxcitons de Frenkel (mais localizados), com adaptações. (REZENDE, 2004)	62
Figura 21 – a) Em um bulk as linhas de campo passam por um único material com constante dielétrica. b) em materiais bidimensionais as linhas de campo passam por regiões com diferentes permissividade elétrica. Quando essa permissividade do meio externo é menor que a do meio no qual o éxciton é formado a blindagem dielétrica diminui e como consequência a interação elétron (vermelho) buraco (azul) é maior. c) A figura mostra o éxciton intercamada (ILE) para o caso de uma bicamada de MX_2 , adaptado (GUTIÉRREZ et al., 2016)	63

Figura 22 – a) Representação esquemática da estrutura de super-rede Moiré gerada pela camada de WSe ₂ com um ângulo de torção θ , onde a_M é o período do potencial moiré. b) A super-rede Moiré resulta em uma modulação periódica do potencial eletrostático na homocamada rotacionada, o que pode aprisionar excítons no potencial periódico. c) A formação da célula unitária moiré na homocamada rotacionada leva à formação da zona de Brillouin Moiré. d) Imagem óptica da homocamada rotacionada de WSe ₂ /WSe ₂ colocado sobre nitreto de boro hexagonal (hBN). As regiões de monocamada de WSe ₂ na parte inferior e superior são representadas por linhas tracejadas vermelhas e azuis, respectivamente. e) Sinais de SHG (geração de segundo harmônico) medidos e ajustados da área de monocamada de WSe ₂ na parte superior e inferior da amostra para determinar que o ângulo de torção entre as bicamadas de WSe ₂ é próximo de zero., adaptado(WU et al., 2022)	66
Figura 23 – Na figura (a): O padrão Moiré na bicamada de TMDs. L_1^M e L_2^M são vetores primitivos da supercélula Moiré. As regiões sombreadas têm registros de intercadas de átomos locais de alta simetria. Na figura (b): As esferas ciano (ciano escuro) representam átomos de metal, e as esferas amarelas (alaranjadas) representam átomos de calcogênio (WU et al., 2022). Na figura (c): O padrão Moiré em supercélula de grafeno em nitreto de boro hexagonal. As esferas cinza representam átomos de carbono; as esferas azuis (laranja) representam átomos de nitrogênio e boro, respectivamente. Na figura (d): Os três tipos de empilhamento R e empilhamento H em pontos de alta simetria no padrão Moiré de TMDs. Na figura (e): Zonas de Brillouin de duas camadas individuais com torção relativa. A zona de Brillouin da super-rede Moiré está em vermelho (WU et al., 2022).	69
Figura 24 – Representação gráfica das integrais de dois centros de Slater-Koster	92
Figura 25 – Esboço da estrutura em forma de colmeia e da célula elementar em forma de diamante com base A e B . O comprimento de cada lado do hexágono é $a = \frac{4\pi}{(3\sqrt{3}k_L)}$. Os diferentes tipos de tunelamento definidos no texto são indicados para um local do tipo A.(IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013)	104
Figura 26 – Comportamento dos vários termos de tunelamento como uma função da amplitude da rede s . As linhas são o resultado de um ajuste dos dados numéricos, e as de t_0 e t_1 coincidem com as extraídas de um ajuste do espectro de Bloch.(IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013)	108

Figura 27 – (a) Espectro de Bloch $E_{\mp}(k)$ do menor duas bandas para $s = 5$. O hexágono representa a primeira zona de Brillouin (as energias estão em unidades de E_R , momentos em unidades de kL). (b), (c) Corte para $k_y = 0$ e $k_x = 0$, respectivamente (azul, linhas contínuas). Estes últimos são comparado com a previsão do modelo de vinculação total (vermelho, linha tracejada), que com t_0 e t_1 (preto, linha pontilhada), e com apenas t_0 (magenta, linha pontilhada). Observe a assimetria das duas bandas. (IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013)	110
Figura 28 – Esquema do vetor translação $r_0(R)$ em função da posição no plano do vetor R , r_0 é definido no vetor do ponto próximo do átomo W para o átomo Mo localizado em R (YU et al., 2017)	115
Figura 29 – As modulações de separação de camada δd , bandgap inter-camada δE_g e bandgap intra-camada δE_{intra} para H -tipo $\frac{MoS_2}{WSe_2}$, R -tipo $\frac{MoSe_2}{WSe_2}$, e H -tipo $\frac{MoSe_2}{WSe_2}$ heterobicamadas de vários registros atômicos inter-camadas. (IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013)	117
Figura 30 – Band Gap E_g versus (l, n) , Autor	118
Figura 31 – Parâmetros de ajuste usando DFT	119
Figura 32 – Distribuição espacial dos gaps de energia locais modulados pela super-rede Moiré em heteroestruturas. Essas modulações surgem devido à periodicidade do padrão de Moiré, resultante do desalinhamento rotacional entre as camadas atômicas da heterobicamada. Os valores dos gaps variam conforme os mínimos de potencial associados ao padrão de Moiré, com adaptações. (YU et al., 2017)	119
Figura 33 – Separação entre Camadas $D(r_0)$, para R -type $\frac{MoS_2}{WSe_2}$, Autor	120
Figura 34 – Separação entre Camadas $D(r_0)$, para H -type $\frac{MoS_2}{WSe_2}$, Autor	120
Figura 35 – Separação entre Camadas $D(r_0)$, para R -type $\frac{MoS_2}{WSe_2}$, Autor	121
Figura 36 – Separação entre Camadas $D(r_0)$, para H -type $\frac{MoS_2}{WSe_2}$, Autor	121
Figura 37 – R - tipo, Band Gap E_g e separação $D(r_0)$ em função dos vetores primitivos (l, n) , Autor	122
Figura 38 – H - tipo, Band Gap E_g e separação $D(r_0)$ em função dos vetores primitivos (l, n) , Autor	123
Figura 39 – Estado de Bloch, Autor	126
Figura 40 – Simetrias nos pontos ABC , Autor	126
Figura 41 – Os seis vetores de rede recíproca nos componentes de Fourier do potencial excitônico, e os resultados obtidos magnitudes de salto $t_{0,1,2}$ em função do período Moiré b ou $\frac{V}{E_R}$. (a) Os componentes de Fourier do excitônico potencial correspondem a seis vetores de rede recíproca $\pm g_n$ ($n = 1, 2, 3$). O hexágono tracejada é a super-rede Moiré BZ. (b) As magnitudes obtidas de $t_{0,1,2}$ como funções do período Moiré b ou V/ER . Os símbolos são os ajustes para o resultados numéricos sob $\epsilon = \epsilon_0$, enquanto as curvas são as formas assintóticas. Para $b \approx 10$ nm ou menor, as Equações. 3.84 subestima $t_{0,1,2}$. (YU et al., 2017)	130

Figura 42 – Fluxograma ilustrando o procedimento de triagem, com adaptações, (DIAS et al., 2024).	139
Figura 43 – (a) Ilustração de estrutura cristalina de hétero-bicamada de MoS ₂ /WSe ₂ rotacionada. Regiões circulares em cores azul, vermelho, e verde representam os empilhamentos R_h^h , R_h^x , e R_h^m , respectivamente. Os vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são mostrados por setas pretas, assim como a célula unitária. (b) Perfil do potencial de Moiré, apresentando os parâmetros de <i>hopping</i> de primeiro (setas com linhas sólidas), segundo (setas com linhas pontilhadas), e terceiro (setas com linhas tracejadas) vizinhos. (c, d) Estruturas de bandas ao longo do caminho $\vec{k}' - \vec{k} - \vec{\Gamma} - \vec{k}'$ passando pelos pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin para éxcitons inter-camadas de Moiré em hétero-bicamadas de MoSe ₂ /WSe ₂ uniformemente rotacionadas com um ângulo de rotação de 3°, calculadas dentro do modelo <i>tight-binding</i> conforme reportado na Ref. (YU et al., 2017) e abordagem contínua derivada aqui nesta tese. Resultados para os casos com ($\delta = 0$ - linhas tracejadas) e sem ($\delta \neq 0$ linhas sólidas) campo elétrico aplicado, e para spin Up do éxciton ($s = +1$ - linhas azuis) e spin Down do éxciton ($s = -1$ - linhas vermelhas) são apresentados.	141

- Figura 44 – Ilustrações esquemáticas das estruturas de confinamento quântico de éxcitons de Moiré investigadas neste trabalho, induzidas por portões eletrostáticos em uma hétero-bicamada torcida de $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ com ângulo de torção $\theta \leq 3^\circ$. (a) Um potencial de polarização em forma de ponto, e (b) Um potencial em forma de anel, ambos com simetria circular, são aplicados para aprisionar éxcitons intercadas de Moiré. No caso do potencial pontual, os éxcitons são confinados em uma região (destacada em dourado) com $|r| \leq R$, onde R é o raio do ponto. Para o potencial em forma de anel, os éxcitons são confinados em uma região definida por $R_i \leq |r| \leq R_e$, onde R_i e R_e representam, respectivamente, os raios interno e externo do anel, com largura $W = R_e - R_i$. (c) Esboços da dependência radial do campo elétrico induzido $\varepsilon(r)$, aplicado perpendicularmente ao plano da hétero-bicamada de van der Waals (curva dourada), mostram como esse campo gera uma lacuna $\delta(r)$ ajustável no espectro excitônico, indicada pela curva cinza. (d) Essa relação é representada, respectivamente, para os casos de confinamento em ponto quântico e em anel. (e) A modulação correspondente da estrutura de bandas ao longo da direção radial, exibindo uma lacuna de banda e características do cone Dirac-Weyl, é ilustrada para o caso de confinamento pontual. (f) De maneira semelhante, a modulação para o confinamento em forma de anel é apresentada. 144
- Figura 45 – (a) $\delta_{dot}(\mathbf{r})$ (Linha sólida preta) e $\delta_{ring}(\mathbf{r})$ (Linha tracejada vermelha) com o raio das funções $r = \sqrt{x^2 + y^2}$. (b) Fator $\Delta t_{02} = t_0/(2t_2)$ Com um função do ângulo de torção θ° entre $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ camadas. 148
- Figura 46 – Resultados numéricos das energias de confinamento, em meV, para o sistema anisotrópico (isotrópico), representados por linhas sólidas azuis (linhas tracejadas cinzas), em um ponto quântico e um anel quântico, como função dos seguintes parâmetros: (a) Raio do ponto (R), \AA , com um ângulo de torção fixo de $\theta = 0.5^\circ$ entre as camadas de $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$. (b) Ângulo de torção (θ°), com um raio fixo de ponto quântico de $R = 500 \text{\AA}$. (c) Largura do anel (W), \AA , com um ângulo de torção fixo de $\theta = 0.5^\circ$ entre as camadas de $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ e raio interno $R_i = 250 \text{\AA}$. (d) Ângulo de torção (θ°), com largura fixa do anel de $W = 500 \text{\AA}$ e raio interno $R_i = 200 \text{\AA}$ 149

Figura 47 – Célula unitária dos alótropos de carbono 2D com informações complementares sobre propriedades estruturais e energéticas, onde E_{rel} representa a energia total relativa (eV/átomo) em relação ao alótropo com menor energia por átomo, d_{av} (Å) denota o comprimento médio da ligação C-C em cada estrutura cristalina, E_{CN} indica o número de coordenação efetivo, e N representa o número de átomos em cada célula unitária (DIAS et al., 2024).	156
Figura 48 – Exemplos de dispersão de fônons para monocamadas de alótropos de carbono 2D: (a) estável (ST) - OCD-GRA, (b) semiestável (SS) - Liskene, e (c) instável (UN) - Liskene-D, (DIAS et al., 2024).	157
Figura 49 – As células unitárias são baseadas nos formatos de diamante (\diamond com $a = b$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma \sim 120^\circ$), quadrado (\square com $a = b$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) e retângulo (\square , $a \neq b$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Os parâmetros de rede a e b (em Å) estão listados no lado esquerdo; os ângulos α , β e γ estão no centro; e o número de átomos na célula unitária ($N_{\text{unit cell}}$) está no lado direito. A classificação dos isômeros como ST, SS e UN é destacada para cada alótropo (DIAS et al., 2024).	158
Figura 50 – a) Energias totais (eV/átomo) para todas as configurações ST e SS (HT-GRA, K-GRA, Penta-GRA, Liskene, HS-GRA, OCD, ORL1, HPHS, ORL2, Me-GRA, OF-GRA, PHI-GRA, DPH-GRA e OPH-GRA) obtidas através do termostato de Berendsen a 400 K e após a termalização à temperatura ambiente (300 K). (b) Desvio quadrático médio (RMSD_j) calculado para cada quadro j , ao longo de $j = 1, 2, 3, \dots, 22000$. As configurações K-GRA e Penta-GRA são destacadas como as mais e menos suscetíveis aos efeitos da temperatura, respectivamente (DIAS et al., 2024).	159
Figura 51 – Estruturas de bandas eletrônicas para alótropos de carbono 2D estáveis: (a) Liskene, (b) OCD-GRA, (c) K-GRA, (d) HS-GRA, (e) OPH-GRA, (f) OF-GRA, (g) DPH-GRA, (h) HPHS-GRA, (i) ORL1, (j) ORL2, (k) PHI-GRA, (l) HT-GRA, (m) Me-GRA e (n) Penta-GRA, com os resultados de PBE representados em curvas azuis e os resultados de HSE06 em curvas vermelhas (DIAS et al., 2024).	160

- Figura 52 – Coeficiente de absorção para alótropos de carbono 2D semicondutores estáveis: (a) Liskene, (b) OCD-GRA, (c) HS-GRA, (d) OPH-GRA, (e) OF-GRA, (f) HPHS-GRA, (g) ORL1, (h) ORL2, (i) PHI-GRA, (j) HT-GRA, (k) Me-GRA e (l) Penta-GRA, com os resultados de BSE representados por curvas sólidas e os resultados de IPA por curvas tracejadas. As curvas azuis representam a polarização linear da luz ao longo da direção \hat{x} , enquanto as curvas vermelhas representam a polarização linear da luz ao longo da direção \hat{y} (DIAS et al., 2024). 162
- Figura 53 – Resultados para as energias de confinamento em meV para um ponto quântico com a aproximação isotrópica em linhas sólidas azuis, linhas tracejadas amarelas e linhas tracejadas verdes para IMBC, HWBC e numérico, respectivamente, em função do (a) raio do ponto R em Å, com um ângulo de torção fixo de $\theta = 0,5^\circ$ entre as camadas de $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ e de (b) ângulo de torção θ° das camadas de $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$, com um raio de ponto fixo de $R=500$ Å. 165
- Figura 54 – Resultados para as energias de confinamento, em meV, de um anel quântico com a aproximação isotrópica são apresentados em linhas sólidas azuis, linhas tracejadas amarelas e linhas tracejadas-pontilhadas verdes para IMBC, HWBC e resultados numéricos, respectivamente, como uma função de:(a) a largura do anel W , Å, com um ângulo de torção fixo de $\theta = 0.5^\circ$ entre as camadas de $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ e raio interno do anel $R_i = 250$ Å, e(b) o ângulo de torção θ° entre as camadas de $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$, com largura fixa do anel $W = 500$ Å e raio interno do anel ($R_i = 200$) Å. 166
- Figura 55 – Níveis de energia como função do rótulo do momento angular $|m| \leq 5$, com um ângulo de torção fixo de $\theta = 0.5^\circ$, para [um ponto quântico com raio $R = 1000$ Å (a, b) e um anel quântico com largura $W = 800$ Å e raio interno $R_i = 250$ Å (c, d)], utilizando [HWBC (a, c) e IMBC (b, d)]. A polarização de spin positiva (negativa) s é representada por sinais de mais vermelhos (cruzes azuis). 167

Figura 56 – Gráfico das densidades de probabilidade total para polarização de spin positiva (negativa) $ \Psi^+ ^2$ ($ \Psi^- ^2$) em linhas cinzas tracejadas (linhas cinzas sólidas) para $ m \leq 2$ e $n = 0, 1$ como funções do raio r , para um ponto quântico com raio $R = 800 \text{ \AA}$ e ângulo de torção fixo $\theta = 3^\circ$ entre as camadas de $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$. Além disso, são apresentadas as componentes do pseudoespino $ \psi_a^\pm ^2$ ($ \psi_b^\pm ^2$) em linhas verdes (linhas azuis). O eixo vertical representa o valor absoluto das energias $ E' $ em meV, e os mínimos das funções de onda são deslocados verticalmente para seus níveis de energia correspondentes, os quais são representados por linhas horizontais pretas sólidas (tracejadas) para $s = -1$ ($s = +1$). Os resultados para HWBC (IMBC) são indicados nos painéis superiores (inferiores).	168
Figura 57 – Gráfico das densidades de probabilidade total para polarização de spin positiva (negativa) $ \Psi^+ ^2$ ($ \Psi^- ^2$) em linhas cinzas tracejadas (linhas cinzas sólidas) para $ m \leq 2$ e $n = 0, 1$ como funções do raio r , para um anel quântico com largura $W = 800 \text{ \AA}$ e raio interno $R_i = 200 \text{ \AA}$ com ângulo de torção fixo $\theta = 3^\circ$ entre as camadas de $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$. Além disso, são apresentadas as componentes do pseudoespino $ \psi_a^\pm ^2$ ($ \psi_b^\pm ^2$) em linhas verdes (linhas azuis). O eixo vertical representa o valor absoluto das energias $ E' $ em meV, e os mínimos das funções de onda são deslocados verticalmente para seus níveis de energia correspondentes, os quais são representados por linhas horizontais pretas sólidas (tracejadas) para $s = -1$ ($s = +1$). Os resultados para HWBC (IMBC) são indicados nos painéis superiores (inferiores).	169
Figura 58 – Planos k 's	189
Figura 59 – Rede recíproca triangular $\hat{\beta}$ associada com a rede de Bravais triangular	191
Figura 60 – A rede de Bravais subjacente β de uma estrutura bidimensional honeycomb é a rede triangular bidimensional de Bravais com uma base de dois pontos A e B . A área sombreada em cinza é a célula primitiva Σ . A constante de rede do honeycomb a é definida como a distância entre os locais vizinhos mais próximos.	192

Sumário

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	Dicalcogenetos de Metais de Transição	23
1.1.1	Monocamadas	23
1.1.2	Estrutura cristalina	25
1.1.3	Estrutura da banda eletrônica	28
1.2	Homobicamada e Heterobicamada	30
1.2.1	Homobicamada	30
1.2.1.1	Estrutura de Bandas	31
1.2.1.2	Propriedades Óticas	33
1.2.2	Heterobicamada	34
1.2.2.1	Estrutura Cristalina e Simetria	35
1.3	Alótropos Carbono bidimensionais	38
1.3.1	Grafeno	38
1.3.2	Fulerenos	39
1.3.3	Bifenileno	41
1.3.4	Propriedades eletrônicas, estabilidade e fotovoltaicos	42
1.4	Materiais de van der Waals	43
1.4.1	Heteroestruturas de van der Waals de TMD: Estrutura cristalina e estruturas de Bandas	44
1.5	Materiais de van der Waals rotacionados	47
1.6	Padrões de Moiré	48
1.7	Confinamento quântico	49
1.7.1	Pontos quânticos	50
1.7.2	Anéis quânticos	54
1.8	Éxciton	55
1.8.1	Éxciton em Dicalcogenetos de Metais de Transição(TMDs)	63
1.8.2	Éxcitons de Moiré	65
2	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)	71
2.1	Problemas de muitos corpos	71
2.2	Equação de Schrödinger com muitos corpos	72
2.3	Aproximação de Born-Oppenheimer	73
2.4	Formalismo	74
2.4.1	Os teoremas de Hohenberg-Kohn	74
2.4.2	Método de Kohn-Shan	76

2.4.3	Derivação das Equações de Kohn-Sham	77
2.5	Funcionais de Troca-Correlação (LDA, GGA e HSE06)	79
2.5.1	Aproximação da Densidade Local (LDA)	80
2.5.2	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	80
2.5.3	HSE06 (Funcionais Híbridos)	81
2.6	Método das Ondas Planas (PW)	81
2.7	Método PAW(Projector Augmented Wave)	83
2.8	Método Tight-Binding (TB)	84
2.8.1	Formalismo Geral	85
2.8.2	A aproximação de dois centros de Slater–Koster	89
2.9	Teoria do Funcional da Densidade baseada no método Tight-Binding (DFTB)	93
2.9.1	Modelo Padrão do DFTB Sem Auto-Consistência	94
2.9.2	Correção de Carga Auto-Consistente: SCC-DFTB	94
3	FUNÇÕES DE WANNIER MAXIMAMENTE LOCALIZADAS	96
3.0.1	Bandas compostas e isoladas	98
3.0.2	Definição	99
3.0.3	Arbitrariedade na definição de funções Wannier	101
3.1	Estrutura favo de mel	101
3.2	Potencial óptico favo de mel e grafeno	103
3.3	Aproximação Tight-binding para potencial favo de mel	104
3.4	Acoplamento inter-camada nos vales \vec{k}	111
3.5	Redes artificiais do éxciton de Moiré	115
3.5.1	Propriedades eletrônicas na heterobicamadas de Moiré	115
3.5.1.1	Caracterização atômica inter-camada local no padrão de Moiré	115
3.5.1.2	Distância inter-camada local modulada lateralmente e gap de banda local	116
3.5.1.3	Propriedades ópticas nano padronizadas dos excítons intercamada no Moiré	123
3.5.1.4	Hopping do éxciton na inter-camada de Moiré	126
3.5.1.5	Bandas éxciton no potencial da super rede: Solução exata e modelo <i>tight-binding</i>	127
4	MÉTODO DE TIGHT-BINDING NO CONTEXTO DA EQUAÇÃO DE BETHE-SALPETER(BSE)	131
4.1	O método de tight binding no contexto da Equação de Bethe-Salpeter(BSE), para éxcitons	131
4.2	Propriedades Ópticas e Tensor Dielétrico	134
4.2.1	Parte Real do Tensor Dielétrico	134

4.2.2	Parte Imaginária do Tensor Dielétrico	135
4.2.3	Taxa de Transição para estados excitônicos	135
4.3	Eficiência de Absorção de Fótons em Materiais 2D para Con- versão de Energia Solar	136
4.4	Experimentos Computacionais	137
4.4.1	Detalhes Computacionais	137
4.4.2	Protocolo de Triagem	138
5	DERIVAÇÃO DO MODELO CONTÍNUO	140
5.1	Abordagem de tight-binding efetiva para éxciton de moiré in- tercamada	140
5.2	Abordagem de contínuo para éxciton de Moiré intercamada .	145
5.3	Solução numérica	148
5.4	Solução analítica na aproximação isotrópica	150
5.4.1	Éxcitons de Moiré confinados em nanoestruturas pontuais . .	151
5.4.2	Éxcitons de Moiré confinados em nanoestruturas do tipo anel	152
6	RESULTADOS	153
6.1	Resultados dos alótropos de carbono	153
6.1.1	Propriedades Optoeletrônicas de Alótropos de Carbono 2D para Aplicações Fotovoltaicas	153
6.1.2	Estabilidade Estrutural	154
6.1.3	Propriedades Eletrônicas	158
6.1.4	Propriedades Ótica e Excitônicas	160
6.1.5	Compreensões sobre o Desempenho da Conversão de Energia Solar	162
6.2	Resultados dos Éxcitons de Moiré	164
6.2.1	Éxcitons de Moiré Confinados Eletrostaticamente em Pontos e Anéis Quânticos de Hétero-bicamadas de van der Waals ro- tacionadas	164
7	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	171
7.1	Conclusão para os Alotrópicos de carbono	171
7.2	Perspectiva para o alotrópicos de carbono	172
7.3	Conclusão para éxcitons de moiré	172
7.4	Perspectiva para o éxciton de Moiré	173
	REFERÊNCIAS	174
8	APÊNDICE	180

8.1	Expansão de Taylor	180
8.2	Artigo	185
9	ANEXO	187
9.1	Rede óptica favo de mel	187
9.1.1	Forças Radiativas e redes ópticas	187
9.1.2	Rede ópticas com a estrutura favo de mel	188
9.1.2.1	Configuração do campo e associação potencial dipolo	188
9.1.2.2	Rede Triangular de Bravais	191

1 Uma Revisão Abrangente sobre Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs) e os Alótropos de Carbono 2D.

A nanotecnologia tem impulsionado avanços científicos e tecnológicos sem precedentes, abrindo caminho para o desenvolvimento de materiais e dispositivos com propriedades únicas. Neste contexto, os Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs), sigla oriunda do termo em inglês para *Transition Metal Dichalcogenides*, emergem como uma classe promissora de materiais bidimensionais, com potencial para revolucionar áreas como eletrônica, optoeletrônica e fotônica. O confinamento quântico em nanoestruturas semicondutoras, como pontos quânticos e anéis quânticos, tem-se mostrado crucial para controlar as propriedades ópticas e eletrônicas dos TMDs, abrindo caminho para a criação de dispositivos inovadores (BUTLER et al., 2013), (NOVOSELOV et al., 2016), (AHN et al., 2016). De forma similar, os alótropos de carbono, como grafeno, nanotubos de carbono e fulerenos, também apresentam um leque de propriedades eletrônicas distintas, que variam desde alta condutividade elétrica até características semicondutoras. Essa versatilidade os torna candidatos promissores para diversas aplicações em nanotecnologia, incluindo dispositivos eletrônicos, sensores e materiais compósitos. A pesquisa com alótropos de carbono 2D busca não apenas replicar as propriedades notáveis do grafeno, como alta condutividade elétrica, resistência mecânica e transparência óptica, mas também superar suas limitações, como a ausência de um gap eletrônico de banda. Diversos alótropos de carbono 2D, como o carbono amorfo em monocamada (MAC), a rede de bifenileno 2D (BPN), a rede de fulereno em monocamada (2DC60) e a γ -grafina em multicamadas, têm sido sintetizados e investigados, cada um com suas características estruturais e eletrônicas únicas (DIAS et al., 2024). Com a capacidade de controlar as propriedades eletrônicas de alótropos de carbono 2D, abrem-se novas possibilidades para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos inovadores, como transistores, células solares e LEDs, com potencial para revolucionar a eletrônica plana e a conversão de energia solar.

O trabalho tem como foco o desenvolvimento de um conjunto de finalidades que delineiam o escopo e a profundidade da pesquisa. Os objetivos são essenciais para a compreensão dos excítons de Moiré e das nanoestruturas de confinamento em heterobcamadas rotacionadas de van der Waals ($\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$). Além disso, a investigação também se estende aos alótropos de carbono bidimensionais, com o intuito de explorar suas pro-

priedades eletrônicas, excitônicas e estruturais, bem como seu potencial para aplicações em dispositivos fotovoltaicos e tecnologias de energia renovável. Então, enumeramos os principais alvos, cada um contribuindo de maneira única para o corpo da pesquisa:

1. Desenvolver uma descrição detalhada dos éxcitons de Moiré empregando o modelo *tight-binding*, inspirado pelo potencial de Moiré observado nos diferentes tipos de empilhamentos em redes rotacionadas. Esta abordagem é analogamente aplicada às redes de favo-de-mel, com referência à metodologia utilizada por (IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013),(BAI et al., 2020).
2. Derivar um modelo contínuo de baixas energias para os éxcitons de Moiré, ampliando os fatores de estrutura obtidos pelo modelo *tight-binding* próximo ao ponto de Dirac, presente no espaço recíproco das heterobicamadas (BAI et al., 2020), (CASTRO, 2023),(LAVOR et al., 2021).
3. Explorar a física dos éxcitons de Moiré em heterobicamadas de dicalcogenetos de metais de transição, considerando tanto a estrutura de bandas na ausência quanto na presença de um campo elétrico externo aplicado perpendicularmente às camadas (YU et al., 2017), (BREM et al., 2020), (YU et al., 2017).
4. Caracterizar os níveis de energia e funções de onda para nanoestruturas como pontos quânticos e anéis quânticos, manipulando variáveis como o raio do ponto quântico e as dimensões do anel quântico(DIAS, 2016),(COSTA, 2011),(COSTA, 2014).
5. Demonstrar que as funções de onda dos éxcitons de Moiré, correspondentes aos níveis quantizados em sua relação de dispersão, estão efetivamente localizadas nas regiões influenciadas pelo potencial elétrico externo, oferecendo assim um método adicional para controlar o aprisionamento destes éxcitons(COSTA, 2011), (BREM et al., 2020),(LAVOR et al., 2021).
6. Realizar uma comparação entre os níveis de energia e funções de onda obtidos através do modelo *tight-binding* e as soluções analíticas derivadas do modelo contínuo com potencial circularmente simétrico (IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013),(DIAS et al., 2024).
7. Avaliar a estabilidade estrutural e propriedades eletrônicas de 30 alótropos de carbono 2D utilizando métodos computacionais avançados, como DFT e dinâmica molecular (DIAS et al., 2024).
8. Identificar os alótropos de carbono 2D mais promissores para aplicações em dispositivos de captação de energia solar, com eficiências teóricas de conversão superiores a 20% (DIAS et al., 2024).

9. Fornecer uma análise detalhada das propriedades ópticas e excitônicas desses materiais, incluindo os efeitos de anisotropia óptica e energias de ligação excitônica, destacando suas implicações em aplicações fotovoltaicas (DIAS et al., 2024).

Enfatizamos a importância da realização de uma comparação metódica entre os níveis de energia e funções de onda obtidos através do modelo *tight-binding* e das soluções analíticas derivadas do modelo contínuo com potencial circularmente simétrico. Esta análise reforça o rigor científico de nossa pesquisa e contribui para uma compreensão mais profunda dos fenômenos investigados, estabelecendo uma base sólida para a exploração da física de heteroestruturas de van der Waals rotacionadas. Em particular, destacamos os éxcitons de Moiré, suas interações sob campos elétricos aplicados e seu potencial para confinamento óptico e manipulação de propriedades excitônicas, ampliando as fronteiras do conhecimento nessa área emergente.

Esta tese também se dedica à investigação das propriedades de éxcitons de Moiré em heterocamada de van der Waals rotacionadas, explorando o potencial do confinamento quântico em nanoestruturas para manipular e controlar o comportamento óptico e eletrônico desses sistemas. Além disso, este estudo investiga o potencial de alótropos de carbono 2D como absorvedores fotovoltaicos em dispositivos de captação de energia solar. Utilizando métodos computacionais avançados, como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e Dinâmica Molecular, analisamos 30 alótropos quanto à sua estabilidade estrutural, propriedades eletrônicas e eficiência de conversão solar. Identificamos candidatos promissores com eficiência teórica superior a 20%, o que destaca o papel dos alótropos de carbono 2D na inovação de tecnologias sustentáveis de energia.

O estudo dos alótropos de carbono 2D revelou uma notável diversidade em suas propriedades eletrônicas, variando de comportamentos metálicos a semicondutores com *band gaps* ajustáveis. Essa variabilidade, aliada à estabilidade estrutural de vários candidatos, destaca o potencial desses materiais para aplicações em tecnologias de energia renovável, especialmente na conversão fotovoltaica.

Em particular, identificamos alótropos estáveis e semiestáveis com eficiência teórica de conversão solar superior a 20%, reforçando sua relevância como absorvedores para dispositivos solares de próxima geração. Além disso, a utilização de metodologias computacionais avançadas, como DFT e dinâmica molecular, demonstrou ser essencial para prever e projetar as propriedades desses materiais inovadores.

Assim, esta base teórica e metodológica não apenas expande o entendimento dos fenômenos em escala nanométrica, mas também enfatiza o impacto potencial dessa pesquisa no campo da nanotecnologia e da física de semicondutores, nas heteroestruturas e alotrópicos, assim abrindo caminhos para avanços significativos em dispositivos eletrônicos e de energia sustentável.

1.1 Dicalcogenetos de Metais de Transição

Nos primeiros anos do século XXI, os materiais bidimensionais (2D) consolidaram-se como um dos principais focos na física da matéria condensada. O grafeno, descoberto em 2004 (NOVOSELOV et al., 2004), foi o pioneiro na fabricação, caracterização e exploração desses materiais atômicamente finos, devido às suas propriedades extraordinárias. Embora a ausência de gap entre as bandas de energia limite suas aplicações em dispositivos optoeletrônicos, os estudos com grafeno abriram caminho para diversas outras aplicações e estimularam o desenvolvimento de novos materiais 2D, como os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs)(DIAS, 2016),(CASTRO, 2023),(COSTA, 2014). Esses materiais, com espessura subnanométrica, apresentam propriedades ópticas e eletrônicas únicas.

1.1.1 Monocamadas

As características estruturais, os conceitos fundamentais e as propriedades eletrônicas que facilitam o entendimento da dinâmica dos estados excitônicos em monocamadas, bicamadas e heteroestruturas de van der Waals (vdW), baseadas em compostos do grupo VIB. Os TMD complementam o grafeno e também apresentam uma estrutura lamelar hexagonal. Na fase volumétrica (*bulk*), eles são formados por camadas dispostas que interagem fracamente entre si por meio de forças de van der Waals. Cada camada de TMD é composta por uma camada de átomos de metal de transição (M) localizada entre duas camadas de átomos de calcogênio (X), seguindo a fórmula geral MX_2 (BÖER; POHL, 2023),(MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016).

Devido à grande variedade de combinações possíveis entre átomos de calcogênios e metais de transição, os TMDs formam uma ampla família de compostos, muitos dos quais ainda não foram amplamente explorados. Nesta tese, focaremos em materiais nos quais o metal de transição é representado pelo molibdênio (Mo) ou tungstênio (W), e o calcogênio é o enxofre (S) e selênio (Se). No entanto, cabe destacar outros exemplos de compostos metálicos e calcogênios, presentes na tabela periódica.

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	<u>S</u>	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	<u>Ti</u>	<u>V</u>	Cr	Mn	Fe	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	Cu	Zn	Ga	Ge	As	<u>Se</u>	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	<u>Zr</u>	<u>Nb</u>	<u>Mo</u>	<u>Tc</u>	Ru	<u>Rh</u>	<u>Pd</u>	Ag	Cd	In	Sn	Sb	<u>Te</u>	I	Xe				
Cs	Ba	La-Lu	<u>Hf</u>	<u>Ta</u>	<u>W</u>	<u>Re</u>	Os	<u>Ir</u>	<u>Pt</u>	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 – (a) Existem por volta de 40 tipos de TMDs, 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. Adaptada (DIAS, 2016)

A Figura 1 apresenta uma visão esquemática dos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) destacados na tabela periódica. No painel (a), são indicados os cerca de 40 tipos conhecidos de TMDs, enfatizando os metais de transição e os três calcogênios (enxofre, selênio e telúrio) que, predominantemente, formam cristais com estruturas lamelares. Esses elementos estão sublinhados para evidenciar sua relevância na formação de materiais bidimensionais.

Os elementos parcialmente sublinhados indicam metais de transição que não formam estruturas em camadas com todos os calcogênios sublinhados. Essa distinção ressalta a seletividade química na formação de TMDs, que é influenciada pelas propriedades eletrônicas e interações químicas dos elementos envolvidos.

A contextualização dessa Figura 1 é fundamental para compreender o panorama dos TMDs como uma classe versátil de materiais bidimensionais. Sua composição química única e a possibilidade de empilhar camadas com diferentes combinações de metais de transição e calcogênios oferecem uma ampla gama de propriedades ópticas, eletrônicas e excitônicas. Essas características tornam os TMDs materiais essenciais para o desenvolvimento de heteroestruturas avançadas, como discutido nos capítulos subsequentes desta tese.

Ao ressaltar que, apesar do WS₂ e do MoS₂ terem sido amplamente estudados em monocamadas (YU et al., 2017),(MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016) as investigações sobre estruturas formadas pelo acréscimo de múltiplas camadas desses materiais ainda necessitam de maior aprofundamento, especialmente em sistemas compostos por materiais diferentes (heteroestruturas). A escolha desses materiais é justificada por características importantes, como a similaridade nas constantes de rede, que minimiza a distorção na rede cristalina das heteroestruturas, e a formação de alinhamento de bandas de energia (WANG; MA; LI, 2021). Esse alinhamento permite a localização de elétrons e buracos em camadas distintas, possibilitando o estudo detalhado das transições intercamadas.

Os cristais de TMDs, compostos por um metal de transição para cada dois átomos de calcogênio, podem ser divididos em monocamadas que apresentam flexibilidade, transparência e excelente condutividade elétrica (DIAS, 2016),(CASTRO, 2023),(GOMES, 2023). Além disso, alguns desses materiais possuem características semicondutoras, ampliando suas possibilidades de aplicação (YU et al., 2017),(LIU et al., 2021b),(DIAS, 2019).

1.1.2 Estrutura cristalina

Na forma tridimensional (*bulk*), os TMDs geralmente se apresentam em três polimorfismos: 1T, 2H e 3R, onde as letras T, H e R correspondem às estruturas trigonal, hexagonal e romboédrica, respectivamente (DIAS, 2016),(DIAS, 2019). Os índices (1, 2 e 3) indicam o número de camadas na célula unitária. Compostos como MoS₂ e WS₂ exibem essas três fases, com o metal de transição coordenado a seis átomos de calcogênio, formando um octaedro na fase 1T ou um poliedro trigonal prismático nas fases 2H e 3R, sendo a fase 2H predominante na natureza e mais estável que a 3R, motivo pelo qual se justifica a intensa concentração das investigações.

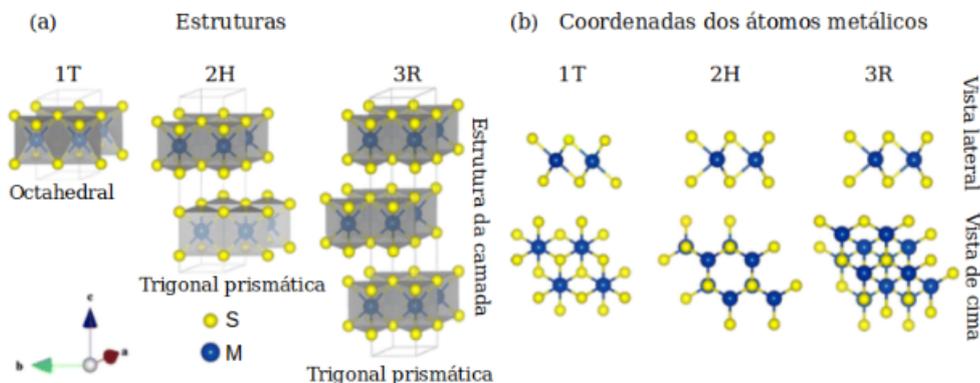


Figura 2 – (a) Representação estrutural dos polítipos de TMD 1T, 2H e 3R, (b) correspondente coordenação dos átomos metálicos, com vistas laterais e superiores das formas estratificadas. (CASTRO, 2023), adaptada,

Na Figura 2, a fase 1T dos TMDs exibe propriedades metálicas e hidrofóbicas, e quando aquecida, pode se transformar na fase 2H (DIAS, 2016), que, junto com a fase 3R, apresenta características semicondutoras e um ângulo de contato inferior a 30°. Ademais, na fase T', os átomos metálicos sofrem maior distorção ou dimerização em uma determinada direção, o que provoca o deslocamento dos átomos de calcogênio ao longo da direção z. A coordenação dos átomos metálicos em cada polimorfismo.(CASTRO, 2023)

A estrutura cristalina lamelar dos TMDs possibilita a esfoliação do material em camadas com espessura atômica, organizadas em uma geometria hexagonal que lembra um arranjo em forma de colmeia(favo de mel). Monocamadas (ML) de TMDs, como

MoS₂ e WS₂, apresentam uma base composta por três átomos (um metal de transição e dois calcogênios). No caso do MoS₂, a monocamada consiste em um plano de átomos de molibdênio (Mo) rodeado por dois planos de átomos de enxofre (S), de forma que cada átomo de Mo é coordenado por seis átomos de S em uma geometria prismática trigonal, enquanto cada átomo de S é coordenado por três átomos de Mo. A posição de cada átomo na célula unitária pode ser calculada através da equação abaixo,

$$R = lR_1 + mR_2 + T_\lambda \quad (1.1)$$

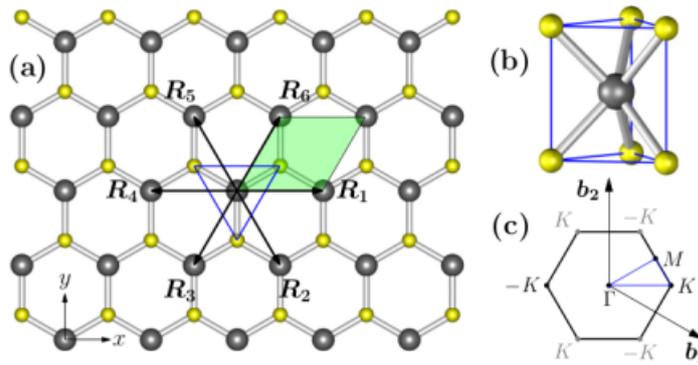


Figura 3 – (a) Vista de cima do monocamada MX₂. A esfera grande é M e a esfera pequena é X. R₁ até R₆ mostram os vizinhos mais próximos de M-M. A região sombreada mostra a célula bidimensional 2D com constante de malha *a*. (b) Esquema para a estrutura da coordenação prismática trigonal, correspondente ao triângulo azul em (a). (c) A primeira zona 2D de Brillouin com pontos K especiais. *b*₁ e *b*₂ são os vetores de base recíproca. Os dois vales não equivalente K e K' são mostrados em preto e os seus equivalentes em cor cinza. adaptada (LIU et al., 2013).

A Figura 3 ilustra a estrutura bidimensional típica de uma monocamada de TMDs (MX₂), destacando a organização atômica e as propriedades fundamentais da rede cristalina.

Em (a), é apresentada a vista superior da monocamada MX₂, onde as esferas grandes representam os átomos de metal de transição (M) e as esferas pequenas correspondem aos átomos de calcogênio (X). Os vetores R₁ a R₆ indicam os vizinhos mais próximos do átomo central de M, destacando as interações locais que definem as propriedades eletrônicas e estruturais da monocamada. A região sombreada representa a célula unitária bidimensional, delimitada pela constante de malha *a*, que caracteriza a periodicidade do cristal.

Em (b) mostra um esquema da coordenação prismática trigonal típica dos TMDs, evidenciada pelo triângulo azul na estrutura bidimensional. Essa coordenação atômica é crucial para entender a simetria e as propriedades ópticas e eletrônicas dos materiais MX₂.

Em (c), é representada a primeira zona de Brillouin 2D, que descreve o espaço recíproco associado à rede cristalina. Os vetores b_1 e b_2 definem a base recíproca, enquanto os pontos K e K' (em preto) correspondem a vales eletrônicos de alta simetria, fundamentais para a dinâmica dos portadores de carga. Os equivalentes dos pontos K e K' são indicados em cinza, destacando a estrutura simétrica da zona de Brillouin.

Com base nessa estrutura, é possível definir os vetores de translação atômica na célula unitária. Esses vetores, como $R_1 = (a, 0, 0)$ e $R_2 = (\frac{a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{2}, 0)$, são expressos em relação aos vetores da rede de Bravais, representando a constante de rede e a simetria cristalina. Na monocamada MX_2 , o átomo de metal de transição (M) está localizado no centro de coordenação, enquanto T_λ descreve os vetores de translação para os átomos dentro da célula unitária. Assim, cada átomo na célula unitária é definido de forma única em função dos números inteiros l e m , que caracterizam as posições atômicas relativas na rede cristalina (CASTRO, 2023). Temos que

$$T_M = (0, 0, 0) \quad (1.2)$$

$$T_t = \frac{a}{\sqrt{3} \cos \theta} (0, \cos \theta, \sin \theta) \quad (1.3)$$

$$B_b = \frac{a}{\sqrt{3} \cos \theta} (0, \cos \theta, -\sin \theta) \quad (1.4)$$

$$(1.5)$$

onde θ , em radianos, é o ângulo entre as ligações do metal de transição, o calcogênio e o plano xy . A Figura 3 ilustra a primeira zona de Brillouin, destacando os pontos de alta simetria no espaço recíproco, Γ e M , além dos pontos não equivalentes K e K' . Considerando que R_1 e R_2 são os vetores primitivos da rede 2D no espaço real, os vetores da rede recíproca, b_1 e b_2 , são descritos pelas seguintes equações:

$$b_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0 \right) \quad (1.6)$$

$$b_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} (1, 0, 0) \quad (1.7)$$

O conhecimento dos grupos de vetores de onda é de grande importância, pois a invariância do Hamiltoniano sob operações de simetria geralmente resulta em degenerescências nos pontos de alta simetria ou ao longo de direções específicas na zona de Brillouin. As diferenças entre os grupos espaciais D_{3h} e D_{3d} , quando o número de camadas é ímpar, definem simetrias distintas para os grupos de vetores de onda em cada ponto de alta simetria ou direção no espaço recíproco.

Na Figura, 2 temos uma visão superior e lateral para as três representações que as monocamadas de TMD podem apresentar. Considerando o fato de que a fase $1T'$ se

comporta como uma representação distorcida de 1T, o interesse teórico por essa estrutura tem crescido entre diversos grupos de pesquisa, tendo em vista sua versatilidade de aplicações, como é o caso do efeito Hall de spin quântico (QSH)([CASTRO, 2023](#)), ([DIAS, 2016](#)),([BREM et al., 2020](#)). O forte acoplamento spin-órbita em monocamadas TMDs leva a uma divisão spin-órbita de centenas de meV na banda de valência e alguns meV na banda de condução, o que permite o controle do spin do elétron ajustando a energia do fóton do laser de excitação. ([MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016](#))

A natureza 2D e o acoplamento spin-órbita em camadas TMDs podem ser usados como materiais nas aplicações da spintrônica. As monocamadas TMDs vêm em desenvolvimento desde a descoberta do bandgap direto e as aplicações potenciais em eletrônica e física do vale. TMDs são frequentemente combinados com outros materiais 2D como grafeno e nitreto de boro hexagonal para fazer heteroestruturas de van der Waals (vdW) ([MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016](#)).

Essas heteroestruturas, a otimização é de relevância para sua aplicação como blocos de construção em uma variedade de dispositivos. como transistores, células solares, LEDs, fotodetectores, células de combustível, dispositivos fotocatalíticos e sensores. ([MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016](#)) um número muito grande desses aparelhos que são utilizados no cotidiano ([CASTRO, 2023](#)), ([DIAS, 2019](#)),([ANDERSEN et al., 2021](#)).

1.1.3 Estrutura da banda eletrônica

A estrutura das bandas de energia dos elétrons em TMDs é fortemente influenciada pela coordenação geométrica e pelo número de elétrons nos orbitais d. Nos polimorfismos 2H e 1T, as bandas sem ligação dos TMDs localizam-se entre as bandas ligantes e anti-ligantes, destacadas em azul e branco, respectivamente. Em estruturas com coordenação octaédrica (simetria D_{3d}), formam-se dois conjuntos de orbitais degenerados: e_g (que inclui os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, $d_x^2 - y^2$) e t_{2g} (composto por d_{xy} , d_yz e d_xz), que juntos podem acomodar até seis elétrons nos orbitais d. Sob outro ângulo, na configuração prismática trigonal (D_{3h}), os orbitais dividem-se em três grupos: d_z^2 , $d_{x^2-y^2} + d_{xy}$ e $d_yz + d_xz$, ([KUC, 2014](#)).

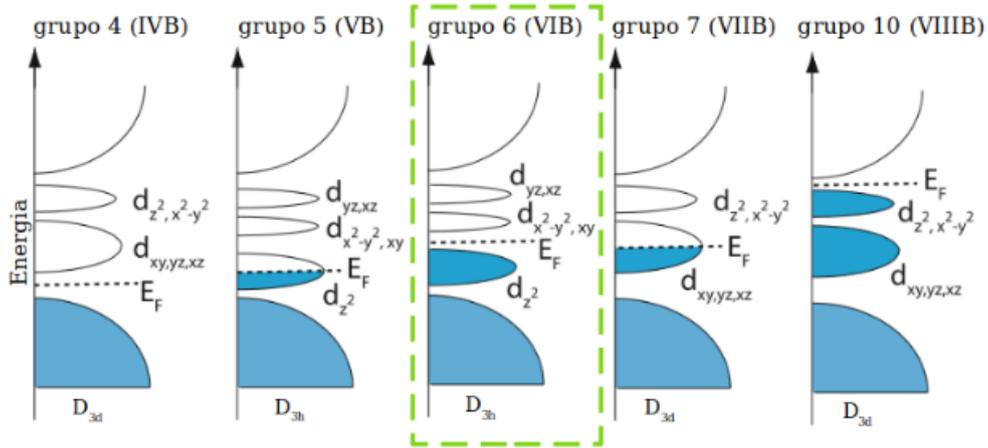


Figura 4 – Esquema para as densidades de estados (DOS) de TMD extraídos de diferentes grupos de elementos da Tabela Periódica, mostrando os diferentes deslocamentos dos orbitais d em estruturas com geometria prismática octaédrica e trigonal. Os símbolos DOS descrevem as simetrias das estruturas. Fonte: (KUC, 2014)

A Figura 4 apresenta as densidades de estados eletrônicos (DOS) dos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), destacando as contribuições dos orbitais d dos metais de transição em diferentes geometrias cristalinas. As estruturas prismáticas trigonal e octaédrica influenciam diretamente a separação e o preenchimento energético desses orbitais, determinando as características eletrônicas fundamentais dos TMDs. Essa separação reflete as simetrias locais do cristal e explica as variações nos gaps de energia observados em diferentes materiais.

As propriedades eletrônicas dos TMDs são determinadas pelo preenchimento progressivo das bandas de energia, como mostrado na Figura 5, onde os estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi são dominados por interações entre orbitais d dos metais de transição e p dos calcogênios e as bandas de maior energia estão parcialmente preenchidas, o material apresenta características metálicas; já quando essas bandas estão totalmente ocupadas, o material se comporta como um semiconductor. Embora os átomos de calcogênio influenciem essas propriedades alargando as bandas e reduzindo o intervalo de energia devido às ligações covalentes, esse efeito é menos significativo em comparação com a influência das ligações iônicas associadas à coordenação do metal de transição, (MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016), (KUC, 2014).

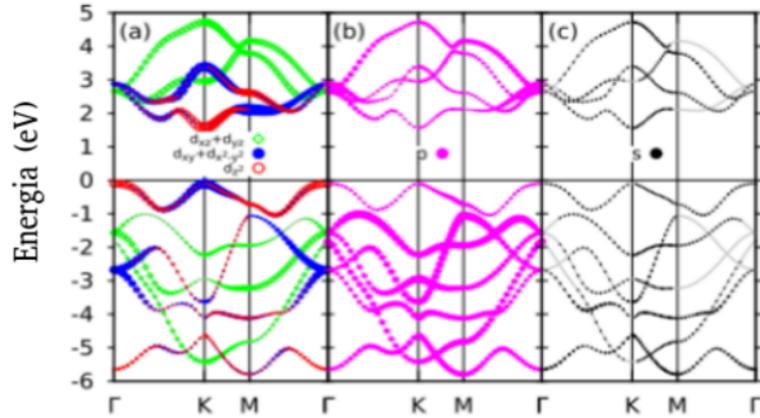


Figura 5 – Estruturas de bandas projetadas orbital para o MoS₂ em camada única, obtidas a partir de cálculos de FP. A energia de Fermi está definida como zero. O tamanho dos símbolos é proporcional à sua população no estado correspondente. (a) Contribuições dos orbitais d do Mo: pontos azuis para d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$, círculos abertos vermelhos para d_{z^2} e losangos abertos verdes para d_{xz} e d_{yz} . (b) Orbitais p totais, dominados pelos átomos de S. (c) Orbitais s totais. Adaptada, (LIU et al., 2013)

A Figura 5 apresenta as estruturas de bandas projetadas por orbitais para o MoS₂ em uma camada única, obtidas por cálculos de primeiros princípios (FP). A energia de Fermi é definida como zero, e o tamanho dos símbolos reflete a população dos estados eletrônicos correspondentes. No painel (a), são destacadas as contribuições dos orbitais d do Mo, com os diferentes estados (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xz} e d_{yz}) projetados. O painel (b) exhibe as contribuições dos orbitais p dominados pelos átomos de enxofre (S), enquanto o painel (c) mostra os orbitais s totais. Esses resultados evidenciam a influência dos orbitais específicos na dispersão das bandas, sendo cruciais para as propriedades eletrônicas do MoS₂.

Essa análise fornece uma base para compreender como os orbitais de transição e de calcogênios interagem para moldar as características eletrônicas dos TMDs, como será explorado nos próximos capítulos.

1.2 Homobicamada e Heterobicamada

1.2.1 Homobicamada

Uma homobicamada de TMD é formada por duas camadas monoatômicas de um mesmo TMD, como MoSe₂ ou WSe₂, empilhadas verticalmente e mantidas juntas por forças de van der Waals (vdW), com uma estrutura hexagonal dos átomos dentro de cada camada e a assimetria entre as camadas adjacentes conferindo à bicamada propriedades

eletrônicas e ópticas distintas(KUC, 2014).

1.2.1.1 Estrutura de Bandas

A estrutura de bandas em monocamadas de TMDs é fortemente influenciada pela composição do material e pela sua estrutura cristalina. TMD com estrutura cristalina hexagonal, como o MoS₂ e o WS₂, geralmente apresentam um gap direto no ponto K da zona de Brillouin, o que os torna promissores para aplicações optoeletrônicas (ANDERSEN et al., 2021). Esse gap direto surge da interação entre os orbitais d do metal de transição e os orbitais p do calcogênio. Em contraste, TMDs com estrutura ortorrômbica, como o MoTe₂, tendem a apresentar um gap indireto, impactando suas propriedades de emissão e absorção de luz(DIAS, 2019). Quando duas camadas de TMD são empilhadas, formando uma homobicamada, a proximidade entre as camadas gera uma interação na intercamada. Essa interação não ocorre em monocamadas isoladas e é responsável por modificar as propriedades eletrônicas do sistema. Esse acoplamento refere-se à interação entre os estados eletrônicos das camadas adjacentes. Essa interação causa uma sobreposição dos orbitais das duas camadas, o que resulta no desdobramento (ou splitting) das bandas de valência e condução(CASTRO, 2023),(BREM et al., 2020),(GOMES, 2023).

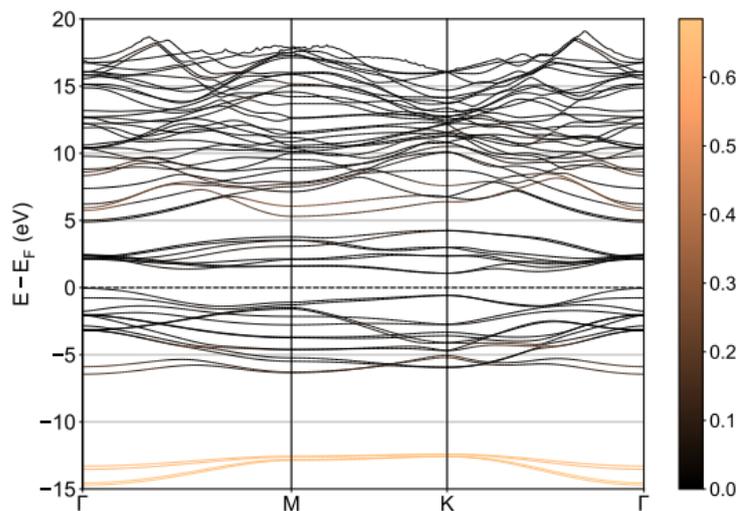


Figura 6 – A estrutura de bandas do homobicamada H-Tipo de MoS₂, sem considerar o acoplamento spin-órbita (SOC), é apresentada em um mapa de cores, onde a cor preta representa uma baixa contribuição dos orbitais s e a cor laranja representa uma alta contribuição. É importante observar que os níveis de energia mais baixos são predominantemente caracterizados por orbitais s e têm um caráter atômico(GOMES, 2023).

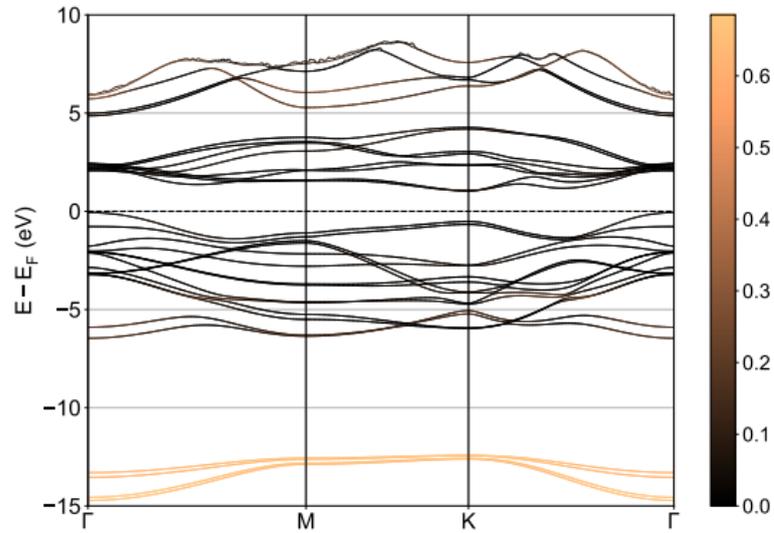


Figura 7 – A estrutura de bandas do homobicamada H-Tipo de MoS_2 , considerando o acoplamento spin-órbita (SOC), é apresentada em um mapa de cores, onde a cor preta representa uma baixa contribuição dos orbitais s e a cor laranja indica uma alta contribuição. É importante observar que os níveis de energia mais baixos são predominantemente caracterizados por orbitais s e têm um caráter atômico (GOMES, 2023).

Na figura 6 e 7, a estrutura de bandas da homobicamada H-Tipo de MoS_2 foi analisada em dois contextos distintos: sem e com a consideração do acoplamento spin-órbita (SOC). No primeiro caso, sem SOC, a estrutura é apresentada em um mapa de cores onde a cor preta indica uma baixa contribuição dos orbitais s , enquanto a cor laranja representa uma alta contribuição. Observa-se que os níveis de energia mais baixos são predominantemente caracterizados por orbitais s e possuem um caráter atômico. Já na análise que inclui o SOC, a estrutura de bandas mantém a mesma representação em um mapa de cores, com a cor preta ainda indicando uma baixa contribuição dos orbitais s e a cor laranja denotando uma alta contribuição (GOMES, 2023).

Essa similaridade sugere que, apesar da presença do acoplamento spin-órbita, a contribuição dos orbitais s nos níveis de energia mais baixos continua a ser significativa e atômica, evidenciando a robustez das características eletrônicas do sistema. Ele pode causar o deslocamento das bandas para energias mais altas ou mais baixas, dependendo da natureza do material e da força da interação entre as camadas. O desdobramento altera o gap energético do material, que geralmente diminui em comparação com a monocamada devido ao efeito de interação das camadas. - Além disso, o desdobramento pode modificar a localização dos mínimos e máximos das bandas de condução e valência, podendo resultar em transições de gap direto para indireto (GOMES, 2023),(ANDERSEN et al., 2021). Quando as duas camadas da homobicamada são rotacionadas em relação uma à outra, formando um ângulo de torção (*twist angle*), a periodicidade do sistema se altera, criando padrões de Moiré. Esses padrões modulam o potencial eletrônico, resultando em novas

características na estrutura de bandas, como a formação de mini bandas e *gaps* adicionais (GOMES, 2023),(ANDERSEN et al., 2021).

A variação no ângulo de torção altera o grau de acoplamento intercamada, o que permite controlar a largura do *gap* e até mesmo introduzir novas propriedades topológicas ou supercondutividade emergente em ângulos específicos, conhecidos como ângulos mágicos (MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016),(ANDERSEN et al., 2021).

O controle do ângulo de torção, combinado com outras técnicas de modulação, como a aplicação de campos elétricos externos ou deformações mecânicas, oferece uma maneira de ajustar as propriedades eletrônicas na estrutura (BISTRITZER; MACDONALD, 2011),(XIAN et al., 2021). Isso pode ser explorado para projetar dispositivos eletrônicos com características específicas, como transistores de efeito de campo com maior mobilidade de portadores ou fotodetectores com resposta ajustável (GOMES, 2023).

Esse processo demonstra como a manipulação de camadas em materiais bidimensionais oferece uma nova abordagem para a engenharia de propriedades eletrônicas, com potencial para avanços significativos em dispositivos optoeletrônicos (MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016),(ANDERSEN et al., 2021).

1.2.1.2 Propriedades Óticas

As homoestruturas de bicamadas de dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) emergem como uma classe promissora de materiais bidimensionais (2D), com potencial para revolucionar a eletrônica e a optoeletrônica (NOVOSELOV et al., 2004), (NOVOSELOV et al., 2016),(DEAN et al., 2013),(JIANG et al., 2021).

Formadas por duas camadas monoatômicas de um mesmo TMD, como MoSe₂ e WSe₂ empilhadas verticalmente e unidas por forças de van der Waals, exibem características únicas que as diferenciam das monocamadas (JIANG et al., 2021).

Em monocamadas de TMD, o confinamento quântico intensifica a interação luz-matéria, gerando éxcitons (pares elétron-buraco) com alta energia de ligação. Esses éxcitons dominam as propriedades ópticas, com picos de absorção e emissão acentuados.(MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016),(NOVOSELOV et al., 2004).

Em homobicamada, a interação entre as camadas adiciona uma nova dimensão ao comportamento dos éxcitons. Essa interação intercamadas altera a energia e a natureza dos éxcitons, resultando em dois tipos principais: éxcitons intracamada, nos quais o elétron e o buraco estão confinados na mesma camada, e éxcitons intercamada, onde o elétron e o buraco residem em camadas diferentes (DEAN et al., 2013). A presença de éxcitons intercamada é particularmente significativa, pois eles exibem energias de ligação distintas e tempos de vida mais longos em comparação com os éxcitons intracamada, devido à separação espacial entre o elétron e o buraco (JIANG et al., 2021). Essa separação reduz a sobreposição das funções de onda, diminuindo a probabilidade de recombinação radiativa

e, conseqüentemente, afetando as propriedades ópticas e eletrônicas do material. Além disso, a aplicação de campos elétricos perpendiculares pode influenciar a energia de ligação desses éxcitons, oferecendo um meio de controle sobre suas propriedades (GOMES, 2023), (MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016).

Essa capacidade de controlar a interação entre as camadas e, conseqüentemente, modular as propriedades ópticas e eletrônicas das homobicamadas, abre um leque de possibilidades para a engenharia de materiais bidimensionais (DEAN et al., 2013). O ângulo de torção entre as camadas atua como um "botão de controle" preciso, modificando a estrutura de bandas e influenciando o transporte eletrônico, a formação de éxcitons e a emissão de luz (MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016). Ajustar o ângulo de torção permite manipular o acoplamento entre as camadas, influenciando a interação entre os éxcitons intracamada e intercamada. Essa sintonia fina da interação intercamadas pode levar à criação de dispositivos optoeletrônicos com funcionalidades inovadoras, como fotodetectores com resposta espectral ajustável e LEDs com eficiência quântica controlada (GOMES, 2023).

1.2.2 Heterobicamada

As heterobicamada um caso particular das heteroestruturas semicondutoras, como o próprio nome sugere, são estruturas formadas pela justaposição de dois ou mais tipos diferentes de semicondutores, resultando em heterojunções. A criação dessas estruturas foi viabilizada pelo desenvolvimento e aprimoramento de técnicas avançadas de crescimento de cristais, como a Epitaxia por Feixe Molecular (MBE) e a Deposição Química de Vapor Metalorgânico (MOCVD), que emergiram na década de 1970.

Essas técnicas possibilitaram a deposição de camadas atômicas individuais, permitindo a configuração cristalina de camadas finas compostas por diferentes materiais semicondutores. Até a década de 1960, os dispositivos semicondutores eram baseados exclusivamente em materiais *bulk*. Zhores I. Alferov e Herbert Krömer, pioneiros nessa área, foram agraciados com o Prêmio Nobel em 2000 pelo desenvolvimento de heteroestruturas semicondutoras utilizadas em dispositivos de alta velocidade e optoeletrônica (ALFEROV; ANDREEV; RUMYANTSEV, 2007), (KROEMER, 1963). Esse avanço seguiu os trabalhos de R. Tsu e L. Esaki, que, em 1970, deram os primeiros passos ao propor um estudo sobre o transporte eletrônico em super-redes. As primeiras observações experimentais das heteroestruturas foram publicadas em 1974, marcando um marco importante no campo. (NOVOSELOV et al., 2016)

Quando dois materiais semicondutores diferentes são unidos, duas propriedades podem variar ao longo da heterojunção: o espaçamento interatômico e a largura da banda proibida de energia. Como os gaps de energia desses materiais geralmente são distintos, a junção de dois semicondutores (A e B) resulta em uma descontinuidade nas bandas de energia da estrutura resultante. Essa descontinuidade faz com que o alinhamento das ban-

das de condução e valência nesse sistema se comporte como degraus de potencial para o movimento de portadores de carga na direção de crescimento da estrutura. Quando se insere uma camada de material A entre duas camadas de material B em uma heteroestrutura, ao invés de potenciais em forma de degraus, ocorre a formação de poços e barreiras de potencial tanto para os elétrons quanto para os buracos. A repetição periódica de camadas de diferentes materiais semicondutores, criando um potencial periódico, é conhecida como super-rede. E elas são mais comuns e seguem o padrão A/B/A.../B, onde as camadas de materiais A e B se alternam.

1.2.2.1 Estrutura Cristalina e Simetria

A construção de heteroestruturas com materiais bidimensionais, como a sobreposição de diferentes TMDs em uma mesma pilha vertical, oferece um leque de novas possibilidades. As camadas, unidas pela força de van der Waals (vdW), formam uma heteroestrutura com propriedades únicas, distintas daquelas observadas em cada camada individualmente. Essa técnica, que se destaca por sua versatilidade em comparação a outros métodos de crescimento de cristais, permite combinar materiais de maneiras inovadoras, abrindo caminho para a exploração de novos fenômenos físicos e o desenvolvimento de dispositivos com funcionalidades avançadas (GEIM; GRIGORIEVA, 2013), (NOVOSELOV et al., 2016).

A interação entre as camadas é essencial na determinação das propriedades da heteroestrutura. A redistribuição de carga e as mudanças estruturais induzidas em cada cristal pela presença de seus vizinhos são fatores cruciais a serem considerados. Uma forma de controlar essas interações é ajustando a orientação relativa entre as camadas, o que pode levar à modulação das propriedades eletrônicas e ópticas da heteroestrutura (GEIM; GRIGORIEVA, 2013), (NOVOSELOV et al., 2016).

A Figura 8 ilustra o conceito de construção de heteroestruturas a partir de cristais bidimensionais, comparando-os a blocos de LEGO. No painel direito, destaca-se como a natureza atômica e bidimensional desses materiais permite a sobreposição e empilhamento controlados de camadas com diferentes propriedades eletrônicas e ópticas. Essa abordagem modular facilita a criação de uma ampla variedade de heteroestruturas em camadas, nas quais cada componente mantém suas características intrínsecas enquanto contribui para a formação de propriedades emergentes no sistema. Essa capacidade única de personalização estrutural é fundamental para o desenvolvimento de dispositivos avançados em optoeletrônica e nanofotônica, permitindo explorar novas funcionalidades baseadas na combinação de propriedades materiais (RIDOLFI, 2017).

A quebra dessa simetria de inversão em monocamadas de TMDs dá origem a fenômenos notáveis, com implicações importantes para suas propriedades ópticas e eletrônicas (NOVOSELOV et al., 2016). A ausência de simetria de inversão permite a ocorrência de

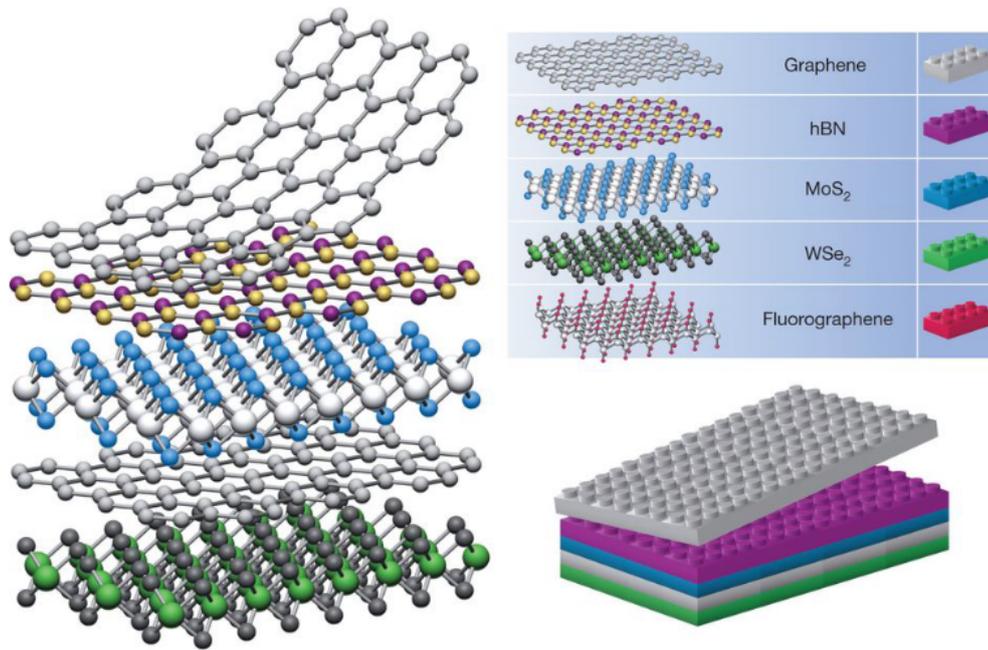


Figura 8 – Construindo uma heteroestrutura, se considerarmos cristais bidimensionais análogos a blocos de lego (painel direito), a construção de uma grande variedade de estrutura em camadas se torna possível, (GEIM; GRIGORIEVA, 2013)

efeitos óticos não lineares, como a geração de segundo harmônico. Esse fenômeno possibilita a duplicação da frequência da luz incidente, abrindo caminho para aplicações em óptica não linear e fotônica (RIDOLFI, 2017),(ZHU; CHENG; SCHWINGENSCHLÖGL, 2011).

A quebra da simetria de inversão em monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição (TMD) exerce uma influência significativa na estrutura de bandas eletrônicas desses materiais (XIAN et al., 2021). Essa ausência de simetria resulta em um forte acoplamento spin-órbita, que, por sua vez, leva à separação das bandas de valência e condução nos pontos K e K' da zona de Brillouin (XIAN et al., 2021). Conseqüentemente, os TMDs em monocamada exibem um gap de energia direto, onde o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução ocorrem no mesmo ponto do espaço recíproco (ANDERSEN et al., 2021). Essa característica é distinta das estruturas em multicamadas ou no estado *bulk*, onde o gap de energia tende a ser indireto devido à presença de simetria de inversão (XU et al., 2020).

Em contraste, na Figura 9 podemos ter a visão dos seus análogos *bulk*, que geralmente exibem gap indireto. Monocamadas de TMDs específicos, como MoS₂, MoSe₂, WS₂ e WSe₂ apresentam um gap de energia direto. Essa característica é relevante para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, pois permite uma recombinação eficiente de elétrons e buracos, resultando em emissão de luz com alta eficiência quântica (SPLENDI-ANI et al., 2010),(MAK et al., 2010),(LIN et al., 2014). Além disso, o forte acoplamento

spin-órbita e a consequente separação de vales nos pontos K e K' possibilitam o controle das propriedades ópticas e eletrônicas por meio de técnicas de polarização de spin e vale, abrindo caminho para o desenvolvimento de dispositivos inovadores em áreas como valemônicas e fotônica (MAK et al., 2010). Portanto, a compreensão detalhada da influência da quebra de simetria de inversão na estrutura de bandas eletrônicas dos TMDs é essencial para a engenharia de materiais e o avanço de tecnologias baseadas nesses semicondutores bidimensionais (NOVOSELOV et al., 2016), (SPLENDIANI et al., 2010), (LIN et al., 2014).

Além disso, a quebra de simetria de inversão leva ao acoplamento entre o spin do elétron e o vale na estrutura de banda. Essa propriedade, conhecida como acoplamento spin-vale, permite controlar o spin dos elétrons por meio da polarização da luz, o que tem implicações significativas para a spintrônica e a computação quântica (RIDOLFI, 2017; ZHU; CHENG; SCHWINGENSCHLÖGL, 2011), (LIN et al., 2014).

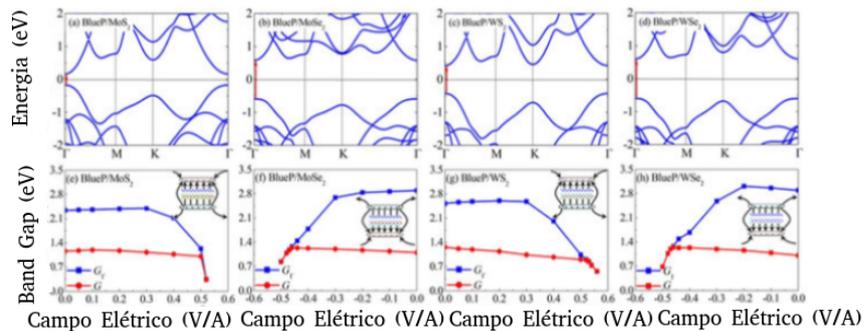


Figura 9 – A transição de gap indireto para direto em heteroestruturas de TMDs (dicalco-genetos de metais de transição) foi investigada utilizando o funcional optB86b-vdW. As estruturas de bandas eletrônicas das heteroestruturas BlueP/Mo₂S₂, BlueP/MoSe₂, BlueP/W₂S₂ e BlueP/WSe₂ foram analisadas sob a aplicação de campos elétricos externos de +0,52, -0,47, +0,53 e -0,47 V/Å, respectivamente. Os resultados mostraram que a aplicação de campos elétricos externos pode induzir uma transição do gap de energia de indireto para direto nessas heteroestruturas. Além disso, foi observado que a magnitude e a direção do campo elétrico aplicado influenciam significativamente o valor do gap de energia, permitindo o controle das propriedades eletrônicas dessas heteroestruturas por meio de campos elétricos externos. Essas descobertas destacam o potencial das heteroestruturas BlueP/TMDs em aplicações optoeletrônicas, onde a modulação do gap de energia é essencial. (SPLENDIANI et al., 2010)

As monocamadas de TMDs apresentam propriedades de transporte e ópticas notáveis, que as diferenciam dos seus análogos tridimensionais. Enquanto os TMDs bulk possuem um gap de banda indireto, as monocamadas exibem um gap direto, resultando em uma eficiência de emissão de luz significativamente maior (AHN et al., 2016). Essa

emissão, que ocorre na faixa visível do espectro eletromagnético, é dominada por duas transições excitônicas, denominadas A e B, separadas pela energia de acoplamento spin-órbita (XIAN et al., 2021).

A combinação de gap de banda direto, forte acoplamento spin-órbita e propriedades ópticas excepcionais torna as monocamadas de TMDs, como MoSe₂, WSe₂, muito promissoras para o desenvolvimento de novas tecnologias em áreas como optoeletrônica, spintrônica e computação quântica (BUTLER et al., 2013; AHN et al., 2016).

1.3 Alótropos Carbono bidimensionais

O carbono, um elemento fundamental na química orgânica e inorgânica, apresenta uma notável capacidade de formar uma variedade de estruturas alotrópicas, desde as tridimensionais bem conhecidas, como o diamante e a grafite, até as mais recentes descobertas de alótropos bidimensionais (2D) (LIU et al., 2021a). O carbono também se manifesta em estruturas bidimensionais, como o grafeno, grafino e grafedieno (DIAS et al., 2024), (LIU et al., 2021a). Esses alótropos 2D apresentam propriedades eletrônicas, mecânicas e ópticas únicas, tornando-os promissores para diversas aplicações em nanoeletrônica, fotônica e ciência dos materiais. Eles exibem propriedades eletrônicas e mecânicas excepcionais, devido à sua estrutura planar e à hibridização sp^2 dos átomos de carbono. Essas propriedades, combinadas com a flexibilidade e a leveza (DIAS et al., 2024). É interessante notar como essa variedade de estruturas e propriedades surge das diferentes formas de organização dos átomos de carbono. No grafite, por exemplo, a hibridização sp^2 e o empilhamento em camadas conferem ao material propriedades como a lubrificidade e a condutividade elétrica (LIU et al., 2021a). Já no diamante, a hibridização sp^3 e a estrutura tetraédrica resultam em um material extremamente duro e com alto índice de refração (DIAS et al., 2024). A descoberta e o estudo de novos alótropos de carbono, como o grafeno e os fulerenos, abriram um leque de possibilidades em áreas como nanotecnologia, eletrônica e medicina (LIU et al., 2021a). O grafeno, por exemplo, com sua alta condutividade elétrica e resistência mecânica, é considerado um material promissor para a fabricação de dispositivos eletrônicos flexíveis e transparentes. Os fulerenos, por sua vez, com sua estrutura esférica e capacidade de encapsular outras moléculas (DIAS et al., 2024).

1.3.1 Grafeno

O grafeno, um dos alótropos bidimensionais mais conhecidos, é composto por uma única camada de átomos de carbono dispostos em uma estrutura hexagonal, semelhante a uma colmeia. Cada átomo de carbono no grafeno está ligado a três outros átomos por meio de ligações covalentes fortes, resultantes da hibridização sp^2 . Essa estrutura confere ao grafeno propriedades notáveis, como alta resistência mecânica, flexibilidade e condu-

tividade elétrica e térmica (ASLAN, 2021). A alta condutividade elétrica do grafeno se deve à presença de elétrons livres na estrutura, que podem se mover facilmente ao longo da folha de carbono. Essa propriedade, juntamente com sua transparência e flexibilidade, torna o grafeno um material promissor para aplicações em eletrônicos flexíveis, telas sensíveis ao toque e células solares (SEGUNDO; VILAR, 2016). Além disso, a alta resistência mecânica do grafeno o torna um material ideal para uso em compósitos, revestimentos e membranas (YONG; TOUR, 2010). Um aspecto fascinante do grafeno é a sua estrutura de banda eletrônica, que exibe um gap ajustável e o chamado cone de Dirac. O gap de energia, que representa a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução, pode ser modificado por meio da aplicação de campos elétricos, deformações mecânicas ou dopagem química. Essa capacidade de ajustar o gap de energia do grafeno abre caminho para a criação de dispositivos eletrônicos com funcionalidades personalizadas, como transistores, sensores e células solares (ASLAN, 2021). Além disso, a presença dos cones de Dirac na estrutura de banda confere ao grafeno propriedades eletrônicas únicas, como a alta mobilidade de portadores de carga, que o torna um material promissor para aplicações em eletrônica de alta velocidade (ASLAN, 2021). O grafeno destaca-se como um material de carbono bidimensional com propriedades excepcionais, incluindo alta resistência mecânica, flexibilidade, condutividade elétrica e térmica, além de uma estrutura de banda eletrônica singular (SEGUNDO; VILAR, 2016). Essas características o tornam um candidato ideal para uma ampla gama de aplicações, desde eletrônicos flexíveis e células solares até compósitos e revestimentos avançados (ASLAN, 2021). A pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias baseadas em grafeno continuam em ritmo acelerado, impulsionando a inovação em diversas áreas (YONG; TOUR, 2010).

1.3.2 Fullerenos

Os fullerenos, uma classe muito importante dos alótropos de carbono, são moléculas tridimensionais compostas por átomos de carbono interligados em uma rede de anéis pentagonais e hexagonais. Essa estrutura única confere aos fullerenos uma forma esférica ou elipsoidal, semelhante a uma bola de futebol (ECKERT et al., 2000). O fullereno mais conhecido é o C₆₀, composto por 60 átomos de carbono organizados em 20 hexágonos e 12 pentágonos (YADAV; KUMAR, 2008).

Devido à sua estrutura fechada e simétrica, os fullerenos exibem propriedades eletrônicas e ópticas incomuns. Eles são capazes de absorver e emitir luz em comprimentos de onda específicos; os fullerenos podem ser funcionalizados com diferentes grupos químicos, o que amplia ainda mais suas possibilidades de aplicação em áreas como medicina, catálise e ciência dos materiais (ECKERT et al., 2000). Eles também apresentam uma estrutura de banda eletrônica única, com um gap de energia que pode ser ajustado por meio de modificações químicas, como a dopagem com átomos ou moléculas. Essa característica

confere aos fulerenos propriedades semicondutoras, tornando-os interessantes para aplicações em dispositivos eletrônicos, como transistores e células solares orgânicas (ECKERT et al., 2000). Além disso, a capacidade dos fulerenos de aceitar e doar elétrons os torna promissores para uso em baterias e dispositivos de armazenamento de energia (YADAV; KUMAR, 2008).

Os fulerenos, com sua estrutura tridimensional e propriedades eletrônicas e ópticas notáveis, representam uma classe importante de alótropos de carbono. Suas características únicas, como a estrutura de banda ajustável e a capacidade de absorver e emitir luz, os tornam promissores para uma variedade de aplicações em áreas como eletrônica, fotônica, medicina e ciência dos materiais (ECKERT et al., 2000). O estudo e a exploração dos fulerenos continuam a impulsionar a pesquisa em novos materiais e tecnologias, com o objetivo de desenvolver soluções inovadoras para desafios contemporâneos (YADAV; KUMAR, 2008).

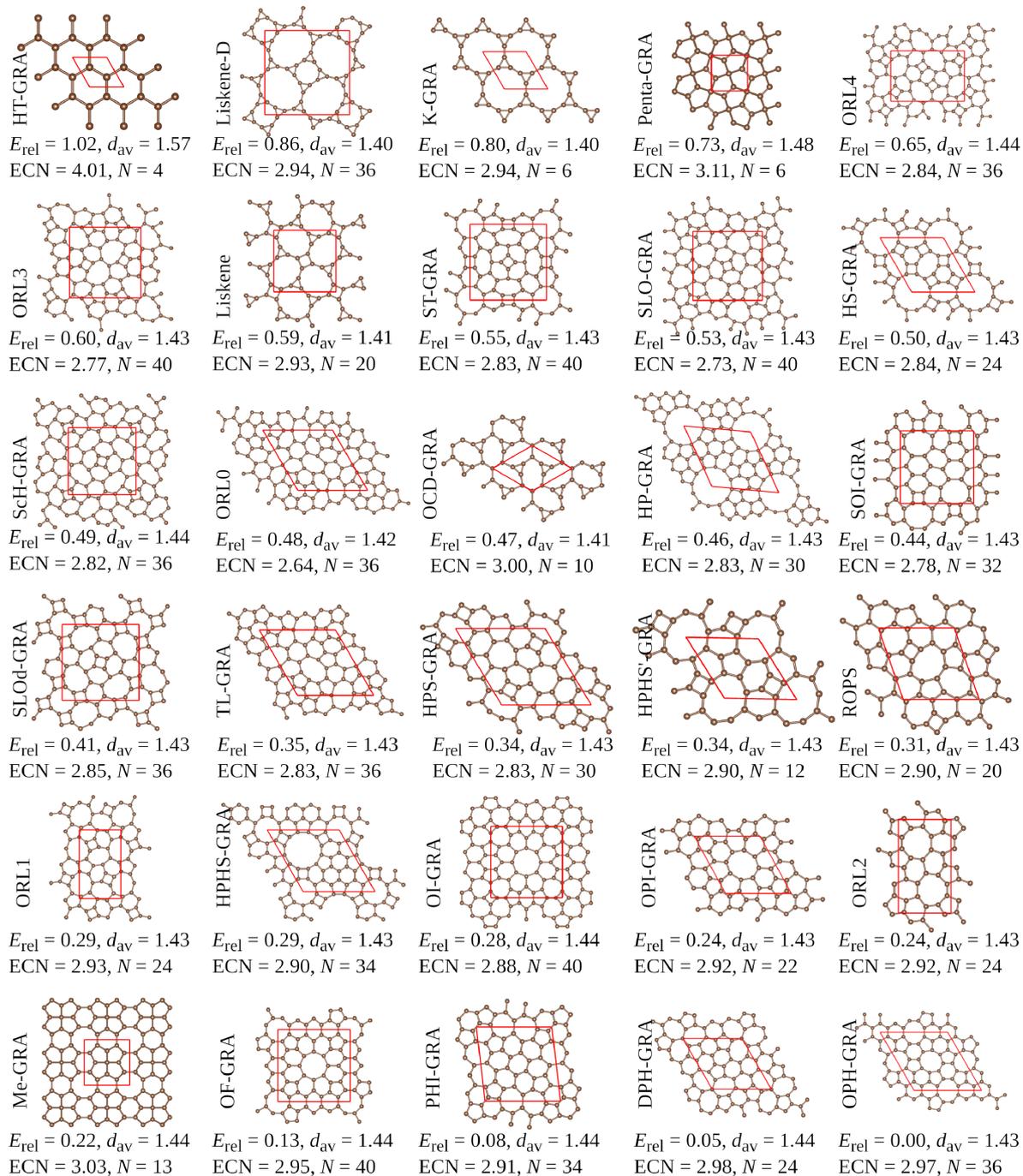


Figura 10 – Representação de Alguns Alótropos (DIAS et al., 2024)

1.3.3 Bifenileno

O bifenileno, um alótropo de carbono bidimensional (2D) recentemente sintetizado, tem hibridização sp^2 dos átomos de carbono, resultando em uma rede conjugada de elétrons π , similar ao grafeno, mas com uma distribuição eletrônica diferente devido à presença dos anéis de quatro e oito membros (HORI et al., 1979), (GEETHAPRIYA; ELUMALAIM, 2021).

Essa estrutura eletrônica peculiar do bifenileno resulta em propriedades interessantes, como alta mobilidade de portadores de carga e um gap de energia ajustável, tornando-o um material promissor para aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos (TAN; SLENYUVA; MARANGOZ, 1978),(GEETHAPRIYA; ELUMALAIIM, 2021). O bifenileno pode apresentar uma condutividade elétrica superior à do grafeno, além de propriedades catalíticas e de adsorção. Atualmente, seus atributos únicos o tornam um candidato interessante para o desenvolvimento de novas tecnologias, como a utilização na computação quântica (HORI et al., 1979). O bifenileno apresenta uma estrutura de banda eletrônica única, caracterizada por um gap de energia direto e ajustável. Esse gap, que separa a banda de valência da banda de condução, pode ser modificado por meio de dopagem química ou aplicação de campos elétricos externos (HORI et al., 1979). A presença desse gap ajustável, juntamente com a alta mobilidade de portadores de carga, torna o bifenileno um material promissor para aplicações em dispositivos eletrônicos, como transistores de efeito de campo e células solares (TAN; SLENYUVA; MARANGOZ, 1978). As propriedades fotovoltaicas do bifenileno também são favorecidas pela sua capacidade de absorver luz em uma ampla faixa do espectro solar, o que o torna um candidato interessante para a fabricação de células solares de alta eficiência (HORI et al., 1979). O bifenileno tem uma estrutura e propriedades únicas, que o diferenciam de outros materiais bidimensionais, como o grafeno. Sua estrutura planar composta por anéis de carbono de quatro, seis e oito membros confere-lhe propriedades eletrônicas e mecânicas notáveis, como alta mobilidade de portadores de carga, gap de energia ajustável e potencial para aplicações em dispositivos eletrônicos e fotovoltaicos (HORI et al., 1979). No entanto, ao contrário do grafeno, o bifenileno não possui cones de Dirac em sua estrutura de banda (GEETHAPRIYA; ELUMALAIIM, 2021). Essa diferença fundamental destaca a diversidade de propriedades eletrônicas que podem ser encontradas em diferentes alótropos de carbono 2D, abrindo caminho para a exploração de novos materiais com características e funcionalidades inovadoras (TAN; SLENYUVA; MARANGOZ, 1978),(GEETHAPRIYA; ELUMALAIIM, 2021).

1.3.4 Propriedades eletrônicas, estabilidade e fotovoltaicos

Neste estudo, foram investigadas as propriedades eletrônicas, estabilidade e fotovoltaicas de 30 alótropos de carbono 2D por meio de métodos computacionais, incluindo DFT (Teoria do Funcional da Densidade em inglês) *Density Functional Theory*, DFTB, Ligação Forte do Funcional da Densidade em inglês (*Density Functional Tight Binding*) e simulações de dinâmica molecular. Os resultados revelaram uma ampla gama de valores de eficiência de conversão de energia (PCE), de 7% a 30%, assumindo absorção completa da luz incidente (DIAS et al., 2024). A análise da estabilidade estrutural e dinâmica dos alótropos por meio de dispersão de fônons e simulações de DM-DFTB permitiu identificar 14 candidatos estáveis e semiestáveis, incluindo

configurações como HT-GRA, K-GRA, Penta-GRA, Liskene, HS-GRA, OCD, ORL1, HPHS, ORL2, Me-GRA, OF-GRA, PHI-GRA, DPH-GRA e OPH-GRA, que correspondem, respectivamente, a Hexatetra-Carbon, K-grafeno, Penta-grafeno, Liskene, HS-grafeno, OCD-grafeno, ORL1-grafeno, HPHS-grafeno, ORL2-grafeno, Me-grafeno, OF-grafeno, PHI-grafeno, DPH-grafeno, OPH-grafeno (DIAS et al., 2024).

As propriedades eletrônicas foram calculadas para os 14 sistemas estáveis, observando-se que dois alótropos exibem comportamento metálico (K-GRA e DPH-GRA), enquanto os restantes são semicondutores. Os gaps de energia variam de 0,71 a 3,24 eV, demonstrando a dependência do gap em relação às propriedades estruturais e ao tamanho de cada ligação $C-C$ (DIAS et al., 2024). As propriedades excitônicas e ópticas foram investigadas utilizando a equação de Bethe-Salpeter (BSE), revelando que os efeitos excitônicos são fundamentais na descrição da resposta óptica linear em materiais 2D. A energia de ligação do éxciton varia de 83,44 a 574,74 meV, estando a maioria dos sistemas entre 180 e 300 meV, como esperado para materiais 2D (DIAS et al., 2024).

A anisotropia óptica foi observada em vários alótropos, tanto ao nível IPA quanto BSE, sendo mais pronunciada em OCD-GRA, ORL2 e HT-GRA. A eficiência de coleta solar foi estimada utilizando os métodos SQ (Shockley-Queisser)-limit e SLME, Eficiência Máxima Limitada por Espectroscopia, que em inglês (*Spectroscopy Limited Maximum Efficiency*), considerando os efeitos excitônicos. Os valores de PCE variam de 7,58% a 31,26% para *SQ-limit* e são inferiores a 0,5% para SLME, devido à pequena espessura das monocamadas e às baixas taxas de absorção (DIAS et al., 2024). Considerando a absorção total dos fótons incidentes com energia igual ou superior ao gap óptico, o $PCE_{maxSLME}$ varia de 7,49% a 29,05% ao nível BSE. Cinco monocamadas (OCD-GRA, OPH-GRA, OF-GRA, ORL2 e PHI-GRA) apresentam $PCE_{max} \times SLME$ superior a 20%, demonstrando potencial para aplicações de coleta solar (DIAS et al., 2024).

1.4 Materiais de van der Waals

As forças de van der Waals são interações intermoleculares fracas que ocorrem entre átomos e moléculas. Essas forças, nomeadas em homenagem ao físico Johannes Diderik van der Waals, incluem três tipos: força de dispersão, força dipolo-dipolo e ponte de hidrogênio.

A força de dispersão surge de dipolos instantâneos e induzidos em moléculas, enquanto a força dipolo-dipolo ocorre entre moléculas com dipolos permanentes. A ponte de hidrogênio é um caso especial de força dipolo-dipolo, mais forte, que ocorre quando um átomo de hidrogênio está ligado a um átomo eletronegativo como oxigênio ou nitrogênio.

Embora fracas, as forças de van der Waals são cruciais em diversos contextos, como na estabilidade de cristais moleculares e na interação entre camadas bidimensionais

em materiais como o grafite e o grafeno. Essas interações, que podem ser classificadas em forças de Keesom, Debye e London, influenciam as propriedades dos materiais, incluindo sua plasticidade e capacidade de deformação.

A compreensão das forças de van der Waals é fundamental para o estudo de materiais e suas aplicações em diversas áreas, como na produção de eletrodos, lubrificantes e baterias (XIAN et al., 2021). Além das interações em cristais e materiais como grafite e grafeno, as forças de van der Waals também são chave para a formação de heteroestruturas de dicalcogenetos de metais de transição (TMDs). A estrutura cristalina desses materiais consiste em camadas X-M-X unidas por ligações covalentes fortes, enquanto as camadas adjacentes interagem fracamente através das forças de van der Waals. Essa característica permite a construção de heteroestruturas de van der Waals, onde diferentes TMDs são empilhados verticalmente, formando interfaces atômicas limpas e sem a necessidade de correspondência de rede cristalina (XU et al., 2020).

1.4.1 Heteroestruturas de van der Waals de TMD: Estrutura cristalina e estruturas de Bandas

As heteroestruturas de van der Waals referem-se a uma classe de materiais compostos por camadas finas de diferentes substâncias, empilhadas e mantidas juntas por forças de van der Waals (BISTRITZER; MACDONALD, 2011). Nos últimos anos, o estudo das heteroestruturas de van der Waals (vdWs) de dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) tem emergido como uma área promissora, devido às suas propriedades fascinantes (XIAN et al., 2021). Exemplos envolvendo grafeno incluem as bicamadas de grafeno e grafeno sobre nitreto de boro. A Figura 11 apresenta a estrutura cristalina de uma das heteroestruturas de TMD conhecidas, WS₂/MoS₂ (WANG; MA; LI, 2021).

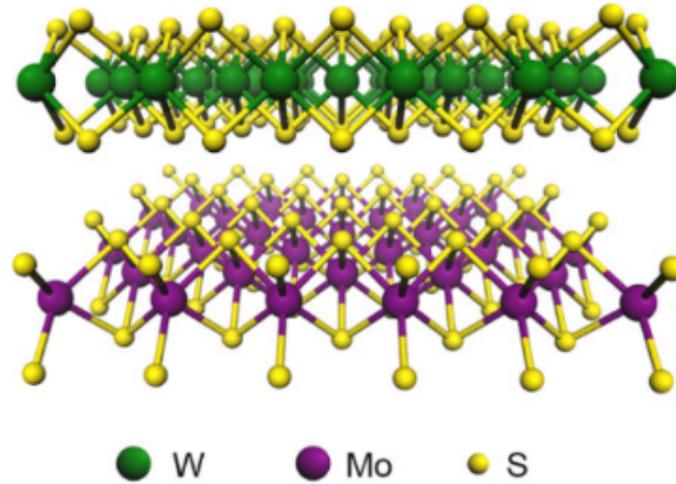


Figura 11 – Estrutura cristalina da heteroestrutura de vdWs de WS_2/MoS_2 . Os calcogênios são representados pelas esferas amarelas, enquanto os metais de transição pelas esferas verdes e roxas.

Para ilustrar a Figura 11 a particularidade das heteroestruturas de van der Waals (vdW), podemos observar a comparação das estruturas de bandas de monocamadas, bicamadas e heteroestruturas; vemos que as monocamadas de WS_2 e MoS_2 apresentam gaps de energia diretos nos vales K e K'. Quando esses materiais são dispostos na forma de bicamada, a estrutura adquire simetria de inversão (XIAN et al., 2021). A interação entre as camadas gera uma separação das bandas, sendo esse efeito mais pronunciado no vale Γ do que nos vales K e K'. Como resultado, a banda de valência mais alta é localizada no vale Γ , resultando em um gap indireto. No caso da heteroestrutura $WSe_2/MoSe_2$, temos que ocorre uma competição entre a diferença de energia no gap direto das monocamadas e o acoplamento entre camadas, o que leva a energias quase iguais para os gaps K- Γ e K-K, com a banda de valência mais alta nos vales K e K' (XU et al., 2020).

Outro detalhe muito relevante na versatilidade das heteroestruturas de vdW é a forma de empilhamento das camadas. Duas formas de empilhamento muito utilizadas são os tipos AA e AB na Figura 12 (WANG; MA; LI, 2021).

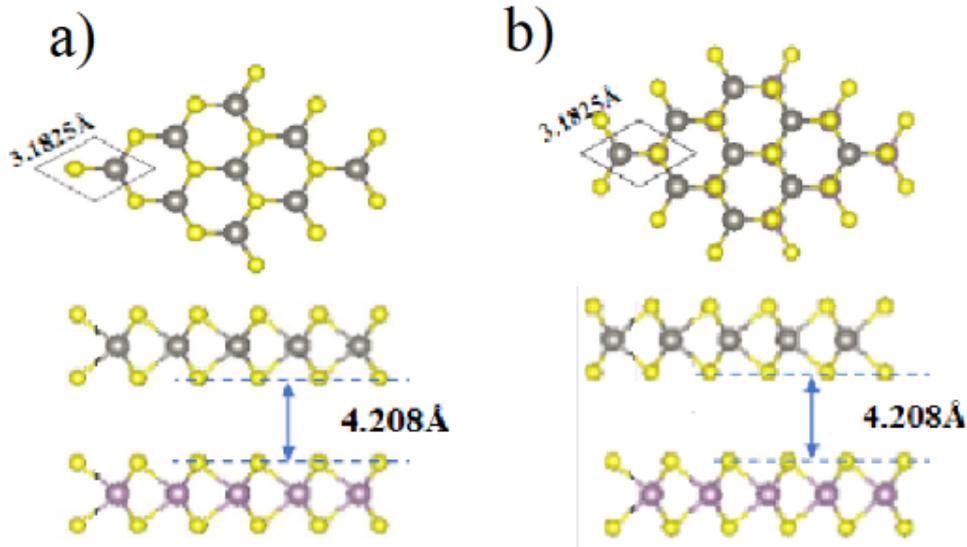


Figura 12 – Estrutura cristalina da heteroestrutura de vdWs de WS_2/MoS_2 , para os tipos de empilhamento AA,(a) e AB (b).(WANG; MA; LI, 2021)

Na heteroestrutura de vdW, as bandas de energias são formadas por contribuições das camadas que constituem a heteroestrutura. Dependendo do tipo de empilhamento, podemos fazer com que essas bandas sejam compostas por diferentes contribuições. No empilhamento AA, os átomos em cada camada estão alinhados diretamente em cima dos da outra camada, onde as camadas são empilhadas sem nenhum ângulo entre si. Já no empilhamento AB, uma camada faz um ângulo de $\frac{\pi}{3}$ em relação a outra. Nas heteroestruturas de TMDs, o empilhamento AA resulta em um empilhamento entre átomos do mesmo tipo, isto é, calcogênio sobre calcogênio e metal de transição sobre metal de transição. No empilhamento AB temos um empilhamento de átomos opostos, calcogênio sobre metal de transição e vice-versa. A forma de empilhamento escolhida influencia nas contribuições para as bandas nos vales da heteroestrutura. Assim como no caso da monocamada, a heteroestrutura também é hexagonal, possuindo grande importância dos vales K e K' nos processos óticos. As heteroestruturas de van der Waals referem-se a uma classe de materiais compostos por camadas finas de diferentes substâncias, empilhadas e mantidas juntas por forças de van der Waals. Nos últimos anos, o estudo das heteroestruturas de van der Waals (vdWs) de dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) tem emergido como uma área promissora, devido às suas propriedades fascinantes. Exemplos envolvendo grafeno incluem as bicamadas de grafeno e grafeno sobre nitreto de boro. A Figura 11 apresenta a estrutura cristalina de uma das heteroestruturas de TMD conhecidas, WS_2/MoS_2 (NOVOSELOV et al., 2016), (GEIM; GRIGORIEVA, 2013),(WANG; MA; LI, 2021).

1.5 Materiais de van der Waals rotacionados

Nas heteroestruturas de van der Waals, bandas eletrônicas de materiais bidimensionais $2D$, sua topologia não trivial e interações elétron-elétron podem ser drasticamente alteradas por um padrão Moiré induzido por ângulos de torção entre diferentes camadas. O processo de rotação, onde o ajuste do ângulo de torção pode ser realizado através da manipulação mecânica de materiais $2D$.

Os sistemas de materiais $2D$ rotacionados em um único empilhamento com ajuste dinâmico das propriedades óticas, mecânicas e eletrônicas. As heteroestruturas de van der Waals (vdW) que consistem em materiais bidimensionais, como grafeno, nitreto de boro hexagonal (hBN) e dicalcogenetos de metais de transição (TMD) ganharam maior escrutínio recentemente devido a novos estados eletrônicos e aplicações que podem ser realizadas nessas heteroestruturas. (REN et al., 2021)

Para verificar melhor as propriedades eletrônicas das heteroestruturas vdW, dois ingredientes principais são necessários:

- Uma transferência camada por camada ou processo de coleta que minimize ou elimine a incorporação de resíduos na interface e controle do alinhamento e registro rotacional dos eixos do cristal de camadas transferidas sucessivamente,
- E outro ingrediente, embora onipresente em heteroestruturas epitaxialmente crescidas, é indiscutivelmente um obstáculo importante na realização de heteroestruturas vdW registradas cristalograficamente acopladas eletronicamente usando uma abordagem de transferência de camada por camada.

O alinhamento rotacional dos eixos do cristal em heteroestruturas de vdW realizadas por sucessivas transferências de camadas foi alcançado até agora usando as bordas retas dos flocos como referências cristalográficas (XIAN et al., 2021). Por exemplo: as bordas retas dos flocos de grafeno esfoliados mecanicamente são consideradas paralelas às orientações do cristal em zigue-zague e podem ser diferenciadas umas das outras usando espectroscopia Raman polarizada. (REN et al., 2021)

Apesar de esse método fornecer uma maneira direta e não destrutiva de determinar a orientação cristalina dos flocos de grafeno, sua precisão para alinhamentos rotacionais precisos é limitada, pois as bordas nem sempre são retas, nem puramente em zigue-zague, mas geralmente uma mistura de segmentos em zigue-zague, o que dificulta a identificação dos eixos do cristal (WANG; MA; LI, 2021). Além disso, o tamanho finito da borda combinado com os desafios de resolução óptica limita a precisão da determinação do ângulo em cerca de 2 ou 3 graus para tamanhos típicos de flocos.

O desalinhamento rotacional causado por um ângulo de torção entre camadas adjacentes de materiais $2D$ resulta em quebra de simetria e efeitos de tensão, levando a um acoplamento intercamada aprimorado ou suprimido e estados eletrônicos. (REN et al., 2021) O grafeno colocado sobre nitreto de boro hexagonal (hBN) representa um sistema prototípico de uma heterobcamada (NOVOSELOV et al., 2004).

Uma variedade de outros sistemas, como metal de transição trançando camadas de dicalcogeneto, bicamada, e grafeno bicamada de grafeno/ WS_2 , bicamada grafeno torcido alinhado a hBN, também manifestou muitos fenômenos instigantes (BISTRITZER; MACDONALD, 2011). Em rotações, posicionamento preciso, rotação e manipulação de materiais $2D$ são necessários para fabricar um sistema com ângulos de torção desejados (BÖER; POHL, 2023). Para manipular dinamicamente heteroestruturas em camadas com controle preciso, permitindo a investigação de óptica, propriedades mecânicas e eletrônicas de um sistema com ângulos de torção arbitrários entre camadas individuais. (REN et al., 2021) não aparece em todo TMD, com campo magnético.

1.6 Padrões de Moiré

O padrão de Moiré é um fenômeno óptico que ocorre pela sobreposição de duas ou mais estruturas periódicas, resultando em interferência visual característica (TAKASAKI, 1970). Esse efeito emerge quando há deslocamento ou rotação relativa entre as estruturas, formadas por linhas, círculos concêntricos ou outras formas geométricas regulares (OSTER, 1969).

Esse padrão pode ser observado em situações cotidianas, como sobreposição de tecidos ou padrões digitais em telas (CLOUD, 1998), mas suas aplicações vão além dessas observações casuais, abrangendo diversas áreas científicas e tecnológicas.

Na engenharia e ciência dos materiais, o padrão de Moiré é amplamente utilizado para análise de deformações e tensões em superfícies, permitindo obter informações tridimensionais a partir de imagens bidimensionais (LIU et al., 2021b). Na óptica, ele é explorado em técnicas como interferometria e holografia, sendo essencial para medições de alta precisão (PATORSKI, 1993).

As redes utilizadas geralmente consistem em linhas claras e escuras, paralelas e equidistantes, cujo período (ρ) é a distância entre as linhas adjacentes, enquanto a frequência da rede (ζ) é o inverso desse período. O padrão de Moiré amplifica o movimento relativo entre as grades, permitindo a visualização e análise de deslocamentos, deformações e tensões, além de ser útil para medir relevo de objetos (BISTRITZER; MACDONALD, 2011). Essa técnica é frequentemente aplicada para avaliar a integridade estrutural de peças como componentes aeronáuticos.

Quando aplicado a heterobcamadas de materiais bidimensionais, o padrão de Moiré tem sido alvo de intensos estudos devido às suas propriedades ópticas e eletrônicas únicas (ANDERSEN et al., 2021; BAI et al., 2020). Em sistemas van der Waals rotacionados, a sobreposição com pequeno ângulo de rotação gera uma superestrutura periódica em escala nanométrica, modulando propriedades eletrônicas e ópticas (BISTRITZER; MACDONALD, 2011; BROTONS-GISBERT et al., 2021).

Uma das consequências mais notáveis é a formação de "éxcitons de Moiré", pares elétron-buraco confinados espacialmente pelo potencial periódico do padrão (DEAN et al., 2013; JIN et al., 2019). Esses éxcitons apresentam propriedades ópticas peculiares, como emissão de luz polarizada circularmente e comportamento específico em campos magnéticos (XIAN et al., 2021).

Essas características destacam o padrão de Moiré como ferramenta essencial para investigar fenômenos emergentes em materiais bidimensionais (BROTONS-GISBERT et al., 2021).

1.7 Confinamento quântico

Nas seções anteriores, discutiu-se que a junção entre materiais com diferentes gaps de energia gera um potencial de confinamento, devido ao desalinhamento das bandas de condução e valência na direção de crescimento da estrutura (COSTA, 2011). Esse confinamento em nanoestruturas semicondutoras não apenas reduz os graus de liberdade do sistema, confinando os portadores de carga em regiões espaciais da ordem de algumas dezenas de nanômetros ou menos, mas também altera significativamente o espectro de energias permitidas, tornando-o discreto na direção de crescimento da heteroestrutura (BROTONS-GISBERT et al., 2021). Isso contrasta com os semicondutores tridimensionais (*bulk*), nos quais o espectro de energia é quase contínuo devido à liberdade de movimento dos portadores em todas as direções (LITVIN et al., 2017).

As propriedades únicas dos sistemas semicondutores de baixa dimensionalidade têm atraído grande interesse na comunidade científica, levando ao desenvolvimento de heteroestruturas com diversas geometrias (BÖER; POHL, 2023). O efeito do confinamento é evidente em sistemas como poços, fios, pontos e anéis quânticos, que correspondem, respectivamente, a sistemas 2D, 1D e 0D (COSTA, 2011).

Nesses sistemas, os níveis de energia permitidos tornam-se discretos em estruturas 0D e formam sub-bandas nas direções de confinamento em estruturas 1D e 2D. Assim, os portadores de carga são limitados a movimentar-se no plano de um poço quântico, ao longo de um fio quântico ou confinados em ilhas nos pontos quânticos (BROTONS-GISBERT et al., 2021). Alguns desses sistemas, como o fio quântico e o ponto quântico, são denominados nanofios e átomos artificiais, respectivamente. Os pontos quânticos recebem

esse nome porque, similarmente aos átomos, apresentam níveis de energia quantizados e carga restrita a um pequeno número inteiro de elétrons (COSTA, 2011),(LITVIN et al., 2017).

Quando o movimento dos portadores em um sólido é limitado a regiões cujas dimensões são da ordem do comprimento de onda de de Broglie, surgem efeitos de quantização de energia. Assim, a escala de comprimento dos dispositivos baseados nesses sistemas de baixa dimensionalidade deve ser compatível com o comprimento de onda de de Broglie do portador, que depende diretamente de sua massa efetiva (COSTA, 2011).

Os efeitos de quantização podem ser significativos mesmo em estruturas de dimensões 10 a 100 vezes maiores que a constante de rede. Nesta seção, ao discutir o confinamento em heteroestruturas, opta-se por não considerar a variação da massa efetiva devido à troca de material na direção de crescimento, já que essa variação não altera qualitativamente os resultados (COSTA, 2011),(LITVIN et al., 2017).

A dimensionalidade do sistema está diretamente relacionada ao número de graus de liberdade. O número de graus de liberdade (D_l) e o número de direções de confinamento (D_c) em sistemas de baixa dimensionalidade obedecem à seguinte equação:(COSTA, 2011)

$$D_l + D_c = 3. \tag{1.8}$$

Para sistemas em que os portadores estão confinados em todas as direções, como em pontos e anéis quânticos, a energia total pode ser expressa como $E = E_x^l + E_y^m + E_z^n$, com $l, m, n = 1, 2, 3, \dots$, resultando em um espectro de energia completamente discreto. Neste trabalho, o foco será no estudo do confinamento de portadores de carga em uma estrutura específica: o anel quântico, que, assim como o ponto quântico, pode apresentar confinamento tridimensional sob determinadas condições (COSTA, 2011),(LITVIN et al., 2017).

1.7.1 Pontos quânticos

Os pontos quânticos (QD) são partículas de semicondutores extremamente pequenas, cujas dimensões não excedem alguns nanômetros de diâmetro. Nessas situações, suas propriedades ópticas e eletrônicas divergem das propriedades apresentadas pelos semicondutores de tamanho macroscópico (ARQUER et al., 2021), (LITVIN et al., 2017).

Eles são muito relevantes em aplicações de nanotecnologia, o comportamento físico pode ser relacionado ao de um poço de potencial, que confina os elétrons nas três dimensões espaciais em uma região com tamanho da ordem do comprimento de onda de De Broglie dos elétrons (LITVIN et al., 2017).

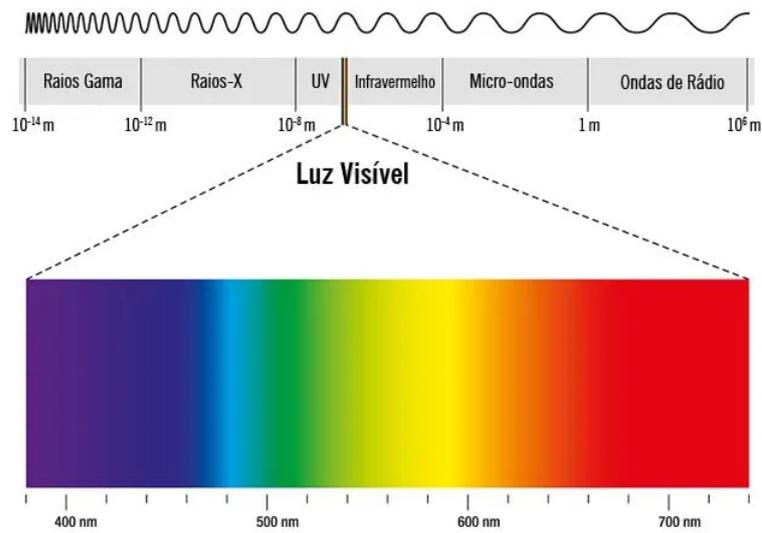


Figura 13 – Espectro Eletromagnético, (LITVIN et al., 2017)

O confinamento dos elétrons em pontos quânticos (QDs) resulta na quantização da energia em níveis discretos, semelhantes aos observados em átomos. Devido a essa característica, os QDs são frequentemente denominados "átomos artificiais". A possibilidade de manipular os níveis de energia desses sistemas é alcançada por meio do controle do tamanho, da forma e da profundidade do poço de potencial do QD (JR et al., 2004).

Ao analisar pontos quânticos de um mesmo composto, observa-se que partículas maiores, com raios entre 5 nm e 6 nm, apresentam uma energia de banda proibida (*band gap*) menor (TAKASAKI, 1970). Isso resulta na emissão de luz em comprimentos de onda maiores, produzindo cores como laranja e vermelho, na Figura 13. Em contrapartida, QDs menores, com raios entre 2 nm e 3 nm, possuem um *band gap* maior, emitindo luz em comprimentos de onda menores, o que dá origem a cores como azul e verde (WON et al., 2019; LITVIN et al., 2017).

A composição do ponto quântico (QD) desempenha um papel fundamental na determinação do comprimento de onda da luz emitida pelo material. Essa característica está diretamente ligada à possibilidade de controlar as propriedades ópticas e eletrônicas do QD, tornando-os altamente versáteis para diferentes aplicações. Consequentemente, os QDs têm despertado grande interesse tecnológico, especialmente em áreas como fotônica, optoeletrônica e energia renovável (COSTA, 2011), (LIU et al., 2021b).

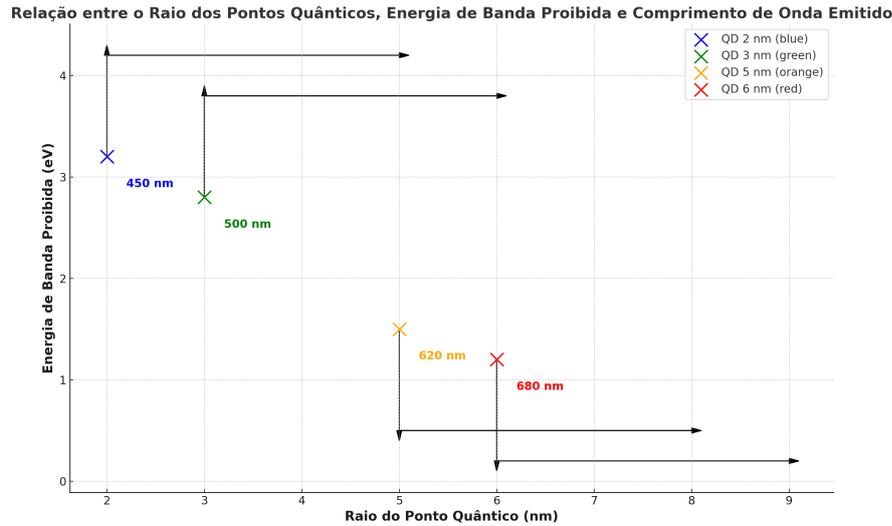


Figura 14 – Relação entre o raio dos pontos quânticos, energia da banda proibida e comprimento de onda emitido, Autor

A Figura 14 ilustra a relação entre o raio dos pontos quânticos (QDs), a energia da banda proibida (*band gap*) e o comprimento de onda emitido. Observa-se que, à medida que o raio do QD aumenta, a energia da banda proibida diminui, resultando na emissão de luz em comprimentos de onda maiores. Essa característica permite que QDs maiores emitam luz em cores como vermelho e laranja, enquanto QDs menores, com raios reduzidos, apresentam um *band gap* mais amplo, emitindo luz em comprimentos de onda menores, correspondendo a cores como azul e verde. Esse comportamento é explicado pelo confinamento quântico, que controla as propriedades ópticas do QD.

A energia de confinamento depende do tamanho do ponto quântico, a posição do primeiro pico de absorção e a emissão de fluorescência podem ser modulados a partir do controle do tamanho do ponto quântico durante a síntese. Com o aumento no tamanho do ponto quântico, ocorre um desvio para o vermelho (menor energia) tanto na emissão quanto na absorção de luz (COSTA, 2014).

Por outro ângulo, QD menores absorvem e emitem luz de cor mais azul (alta energia). Tem estudos que começaram a sugerir que a forma do ponto quântico também pode ter influência no seu espectro de absorção e emissão, mas ainda não há informação suficiente disponível (WON et al., 2019), (LITVIN et al., 2017).

Assim, o tempo de vida de fluorescência é determinado pelo tamanho do QD. Pontos quânticos maiores têm espaçamentos de energia mais estreitos, onde o par elétron-buraco pode ser preso, levando a maiores tempos de vida de fluorescência (LITVIN et al., 2017).

Para aumentar o rendimento quântico de fluorescência, pontos quânticos podem ser recobertos com “casca” de um material com maior largura de banda proibida ao seu redor. É sugerido que a melhora venha da redução do acesso dos elétrons e buracos a

caminhos de recombinação não radiativa localizados na superfície, mas também devido à redução na recombinação Auger. (COSTA, 2011) Em um átomo artificial, a carga e a energia de uma partícula suficientemente pequena de um metal ou semiconductor são quantizadas tal como as de um átomo (LITVIN et al., 2017).

Os QD de semicondutores são o exemplo mais comum de átomos artificiais, e são analogias para átomos reais. Na forma de pontos quânticos, eles são constituídos de dezenas de milhares de átomos. Eles são como átomos individuais de uma maneira importante: quando recebem a quantidade certa de energia (ou quanta), eles vão absorver essa energia e podem liberá-la como luz colorida(WON et al., 2019),(LITVIN et al., 2017).

Pontos quânticos são particularmente promissores para aplicações ópticas devido aos seus altos coeficientes de extinção e emissão (LITVIN et al., 2017),(WON et al., 2019).

Eles apresentam potencial para uso em diodos, lasers, etc. QDs de alta qualidade são adequados para codificação óptica correspondendo a seus perfis amplos de absorção e espectros de emissão estreitos e simétricos.(COSTA, 2011; DIAS, 2016)

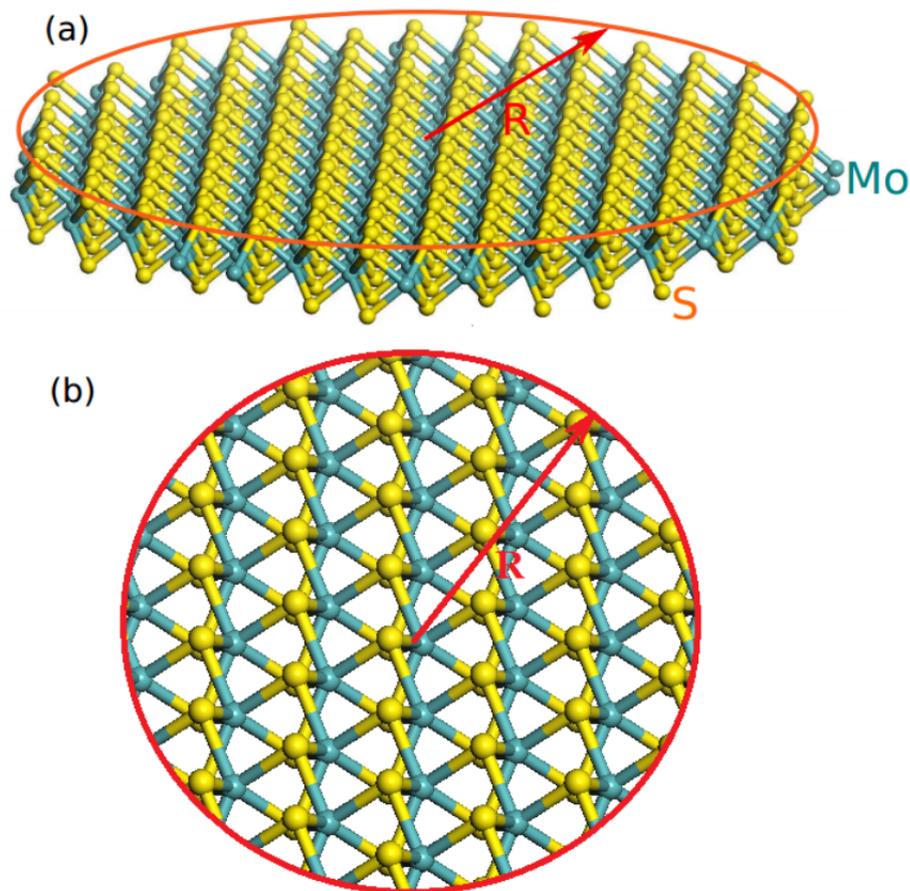


Figura 15 – (a) Esquema de um QD de uma monocamada de MoS_2 com raio R ; (b) Vista de cima da estrutura cristalina do QD de MoS_2 (DIAS, 2016)

A Figura 15 apresenta um esquema representativo de um ponto quântico (QD)

em uma monocamada de MoS₂, destacando duas perspectivas complementares. No painel (a), observa-se a representação esquemática do QD com raio R , que ilustra o confinamento espacial responsável pela quantização dos níveis de energia. Já no painel (b), é apresentada uma vista superior da estrutura cristalina do QD de MoS₂, evidenciando sua organização atômica em camadas bidimensionais. Esse arranjo estrutural é fundamental para compreender o comportamento óptico e eletrônico do QD, uma vez que o confinamento quântico e as propriedades específicas do MoS₂ influenciam diretamente a energia de banda proibida e as características de emissão de luz do material (DIAS, 2016).

1.7.2 Anéis quânticos

Em heteroestruturas de MoSe₂/WSe₂, os anéis quânticos são formados pelo confinamento de elétrons e buracos em um espaço bidimensional delimitado por um potencial anisotrópico. Essa configuração única resulta na quantização dos níveis de energia, conferindo aos anéis quânticos propriedades eletrônicas e ópticas singulares, distintas daquelas observadas em outras nanoestruturas, como pontos e fios quânticos (KLOEFFEL; LOSS, 2013).

O confinamento espacial imposto pela geometria do anel quântico restringe o movimento dos portadores de carga dentro da estrutura, resultando em estados discretos de energia como consequência direta do princípio de quantização. A interação entre os portadores de carga e o potencial da rede cristalina, combinada com a geometria peculiar do anel, dá origem à formação de estados ligados e à observação de efeitos quânticos notáveis, como o efeito Aharonov-Bohm (FUHRER et al., 2002; RIBEIRO et al., 2004). Esse efeito se manifesta como a modulação da fase da função de onda dos portadores de carga na presença de um campo magnético externo, o que resulta em oscilações periódicas tanto nos níveis de energia quanto nas propriedades ópticas do sistema (MOELLER et al., 2008).

O estudo teórico do confinamento em anéis quânticos pode ser conduzido por meio de diferentes abordagens, destacando-se entre elas o potencial trivial e o potencial de Tan e Inkson (KLOEFFEL; LOSS, 2013), que descrevem distintas formas de confinamento. Na presença de um fluxo Aharonov-Bohm (FUHRER et al., 2002; RIBEIRO et al., 2004), esse fenômeno quântico intrincado pode influenciar as autofunções e as propriedades dos anéis quânticos, enriquecendo ainda mais a compreensão teórica desses sistemas (MOELLER et al., 2008).

A forma mais simples de definir um anel quântico é impor que todos os pontos da estrutura estejam localizados em um raio constante, dado por $r_a = \frac{l}{2\pi}$, como ilustrado na Figura 16.

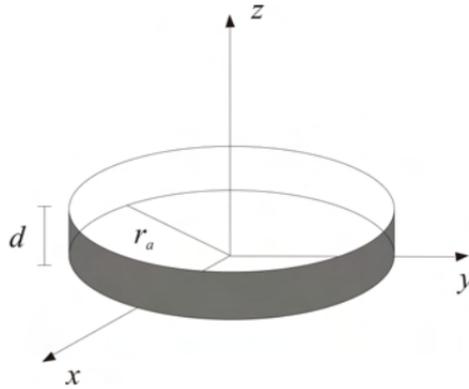


Figura 16 – Anel Comum de raio r_a e largura d , Autor

A Figura 16 apresenta a representação esquemática de um anel quântico caracterizado por um raio médio r_a e uma largura d . Essa configuração geométrica é particularmente relevante no estudo do confinamento quântico em sistemas bidimensionais, uma vez que a forma anelar impõe condições de contorno específicas que afetam diretamente as propriedades eletrônicas e ópticas do material. O parâmetro r_a define o raio médio do anel, enquanto d representa a largura da estrutura, determinando a extensão do confinamento radial. Essas dimensões influenciam a distribuição espacial das funções de onda e, conseqüentemente, os níveis de energia quantizados do sistema. Além disso, a geometria do anel facilita a manifestação de efeitos quânticos característicos, como o efeito Aharonov-Bohm, no qual a fase da função de onda dos portadores de carga é modulada pela presença de um campo magnético externo. A Figura 16 ilustra claramente essas características, fornecendo uma base visual para compreender as interações entre a geometria da estrutura e as propriedades quânticas resultantes. Esse modelo é amplamente utilizado em estudos teóricos para explorar fenômenos de confinamento e manipulação de propriedades excitônicas e eletrônicas em heteroestruturas e materiais bidimensionais.

Como exemplo didático para descrever o confinamento nessa classe de anéis, redefinimos o potencial $V(x, y, z)$ responsável pelo confinamento na faixa bidimensional da Figura 16. O uso de coordenadas cilíndricas passa a ser mais conveniente para expressar matematicamente esse potencial, que se encontra no apêndice.

1.8 Éxciton

A Figura 17 ilustra, de forma detalhada, o processo de hibridização de éxcitons intercamada e intracamada na heteroestrutura WSe_2/WS_2 alinhada em ângulo. Nos painéis (a) e (b), são apresentados o alinhamento esquemático das bandas e a distribuição espacial real dos éxcitons hibridizados na heterojunção moiré, evidenciando como a rotação entre as camadas influencia a superposição das funções de onda eletrônicas e excitônicas.

No painel (c), é mostrado o impacto do campo elétrico nos espectros de contraste de reflectância medidos no dispositivo WSe_2/WS_2 , destacando o papel do campo externo na modulação das energias excitônicas.

Os painéis (d) e (e) trazem ampliações do espectro apresentado no painel (c), especificando as regiões de 1,62 a 1,72 eV para campos elétricos negativos e de 1,64 a 1,74 eV para campos elétricos positivos, respectivamente. Nesses painéis, as linhas tracejadas representam os estados excitônicos hibridizados, obtidos a partir do ajuste das posições dos picos, enquanto as linhas pontilhadas indicam as energias dos éxcitons intracamada e intercâmara não hibridizados. Em particular, no painel (d), um modelo de hibridização de dois níveis é utilizado, considerando um éxciton intracamada e um intercâmara como base. Já no painel (e), um modelo de hibridização de três níveis é empregado, incorporando um éxciton intracamada e dois éxcitons intercâmara distintos, evidenciando a complexidade do sistema.

Finalmente, o painel (f) apresenta a composição fracionária do éxciton hibridizado, destacada pela linha ciano, em função do campo elétrico aplicado. Essa composição é expressa como a probabilidade de cada éxciton intercâmara ou intracamada, reforçando a importância do campo elétrico no controle das propriedades ópticas do sistema. Essa figura fornece uma visão abrangente e detalhada dos mecanismos de hibridização excitônica em heteroestruturas moiré, sendo essencial para compreender as interações entre camadas e os fenômenos ópticos associados.

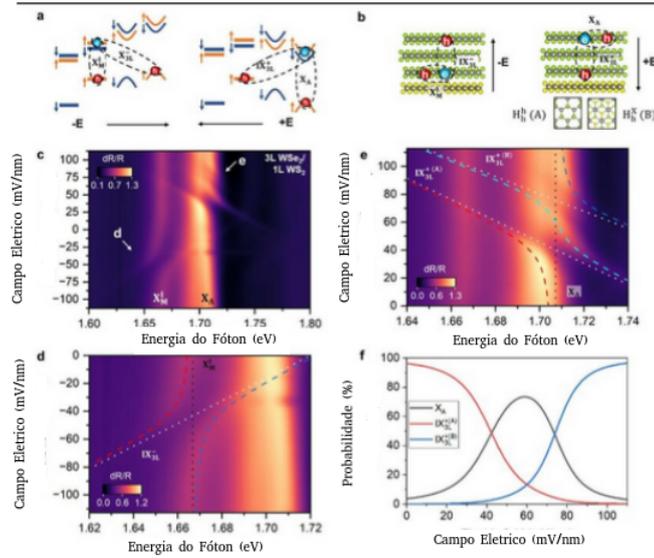


Figura 17 – A hibridização de éxcitons intercamada e intracamada na heteroestrutura WS_2/WS_2 alinhada em ângulo é ilustrada da seguinte forma: Figuras (a) e (b): Apresentam o alinhamento de bandas esquemático e a distribuição espacial real dos éxcitons hibridizados na heterojunção moiré WS_2/WS_2 . Figura (c): Exibe a dependência do campo elétrico nos espectros de contraste de reflectância medidos no dispositivo WS_2/WS_2 . Figuras (d) e (e): Ampliações da Figura (c) nas regiões entre 1,62 e 1,72 eV para campos elétricos negativos e entre 1,64 e 1,74 eV para campos elétricos positivos, respectivamente. As linhas tracejadas indicam os estados excitônicos hibridizados obtidos pelo ajuste das posições dos picos, enquanto as linhas pontilhadas representam as energias dos éxcitons intracamada e intercamada não hibridizados, também derivadas dos ajustes. Modelos de hibridização: Na Figura (d), um modelo de hibridização de dois níveis, utilizando um éxciton intracamada e um intercamada como bases, é empregado para ajustar as posições dos picos. Já na Figura (e), um modelo de hibridização de três níveis, com um éxciton intracamada e dois éxcitons intercamada distintos, é utilizado para o ajuste. Figura (f): Apresenta a composição fracionária do éxciton hibridizado correspondente à linha ciano, em função do campo elétrico, expressa como a probabilidade de cada éxciton intercamada ou intracamada, com adaptações.(JIANG et al., 2021)

A excitação de materiais semicondutores pode ocorrer principalmente por meio da absorção de um fóton, que fornece energia suficiente para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução, contribuindo para a condutividade do material. A energia mínima necessária para essa transição corresponde ao valor do *gap* entre as bandas (DIAS, 2019). Embora o aumento de temperatura também possa contribuir para excitações eletrônicas, essa via é limitada em materiais semicondutores devido à energia térmica associada, que é dada por $k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura (MUELLER; MALIC, 2018). Por exemplo, para uma transição com uma energia mínima de 0,1 eV, seria necessária uma temperatura extremamente alta de aproximadamente $T = \frac{0,1}{k_B} \approx 1160$ K, o que vai muito além das condições térmicas usuais para a maioria das aplicações (DIAS, 2016),(DIAS; SILVEIRA; QU, 2023).

Quando essa transição ocorre, a banda de valência perde um elétron, enquanto a banda de condução ganha um. Esse novo elétron na banda de condução pode interagir com os elétrons remanescentes da banda de valência e com a "ausência de elétron" na banda de valência, também conhecida como buraco (SCHOLES; RUMBLES, 2006). A interação entre o elétron e o buraco é responsável pela formação de estados ligados chamados de éxcitons, que apresentam propriedades análogas às de átomos neutros, devido à força atrativa gerada pela carga oposta entre as partículas (SCHOLES; RUMBLES, 2006).

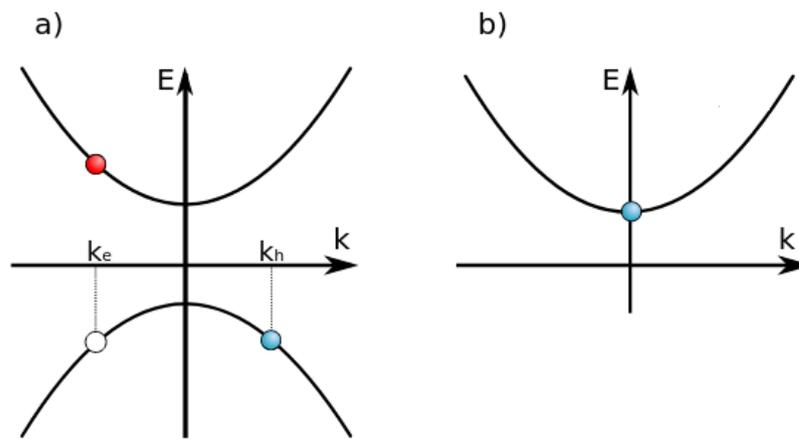


Figura 18 – a) ilustra a transição de um elétron (em vermelho) com vetor de onda k_e que recebe energia suficiente para passar da VB (Banda de valência) para a CB (banda de condução), a banda de valência fica agora com um vazio do elétron que saiu, o buraco (azul) é representado em azul na figura. b) representa a banda do buraco (VB) para ele o ponto de menor energia é o top da banda de valência.

A Figura 18 apresenta um esquema detalhado que ilustra os processos fundamentais relacionados à excitação eletrônica em materiais semicondutores. No painel (a), é mostrada a transição de um elétron, representado em vermelho, com vetor de onda k_e , que recebe energia suficiente para migrar da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB). Esse processo deixa um vazio na VB, que corresponde ao buraco, indicado em azul na figura. O buraco pode ser entendido como a ausência do elétron que saiu, e sua interação com o elétron na CB é a base para a formação de estados ligados denominados éxcitons.

Já o painel (b) enfatiza a energia associada ao buraco na banda de valência. Para o buraco, o ponto de menor energia é localizado no topo da banda de valência. Essa característica reflete a natureza dispersiva da banda e sua relação com a dinâmica dos portadores de carga. A figura, como um todo, destaca os elementos essenciais para compreender os mecanismos de absorção óptica em semicondutores e os estados excitônicos gerados, sendo crucial para conectar aspectos teóricos às propriedades eletrônicas e ópticas observadas experimentalmente.

Com esses estados excitados (excítons) se manifestam e interagem com as propriedades ópticas de semicondutores, tanto em materiais de gap direto quanto em materiais de gap indireto. A figura 19 ilustra de forma clara a correlação entre a energia do gap de um semicondutor e suas características ópticas. Quando um fóton, cuja energia é inferior à do gap, interage com o semicondutor, ele não é absorvido, mantendo o material no estado fundamental. Em contraste, fótons com energia superior à do gap têm a capacidade de ser absorvidos, promovendo um elétron da banda de valência para a banda de condução. Este processo resulta na formação de um excíton, um estado excitado composto por um elétron excitado e um buraco na banda de valência (SCHOLES; RUMBLES, 2006).

A figura 19 expõe o comportamento do coeficiente de absorção de luz do *GaAs bulk* em função da energia do fóton e da temperatura. É perceptível que o coeficiente de absorção sofre um aumento abrupto acima da energia do gap, evidenciando a geração de estados excitados. Com o aumento da temperatura, observa-se uma diminuição do coeficiente de absorção em todas as energias, devido à maior probabilidade de recombinação dos elétrons excitados com seus buracos correspondentes na banda de valência antes da emissão de um fóton. Esse processo, conhecido como relaxamento térmico, afeta a eficiência de emissão de luz em dispositivos como diodos emissores de luz (*LEDs*), especialmente em altas temperaturas. (RASHBA; STERDZHA, 1985).

As propriedades ópticas dos semicondutores e a formação de excítons, é fundamental abordar a natureza das transições ópticas envolvidas. A dimensão reduzida do vetor de onda do fóton, comparada com a variação do vetor de onda do elétron na estrutura cristalina, permite-nos considerar que as transições ópticas são quase verticais. Esta característica evidencia a aproximação da conservação do momento linear, um conceito conhecido como 'aproximação dipolar elétrica'. Esta aproximação é essencial na descrição teórica de transições ópticas em semicondutores e permite o cálculo de várias propriedades ópticas, como o coeficiente de absorção e a emissão de luz (SCHOLES; RUMBLES, 2006).

À figura 19, a transição óptica ilustrada é classificada como 'transição banda-a-banda', isto é, da banda de valência para a banda de condução, onde a alteração do momento cristalino ou vetor de onda do elétron é insignificante (MUELLER; MALIC, 2018). Resultando na conservação do momento cristalino durante o processo, de modo que o momento linear do fóton absorvido é transferido para o momento cristalino do elétron, evidenciado pela relação $K_{foton} = \delta K_e$ (RASHBA; STERDZHA, 1985).

É importante considerar que, para os valores típicos de energia do fóton, aproximadamente ($\approx 1 eV$), seu vetor de onda é da ordem de $K_{foton} \approx 10^6 m^{-1}$ (REYNOLDS, 2012). Em contraste, as dimensões típicas da primeira Zona de Brillouin são da ordem do inverso do parâmetro de rede, cerca de $\Delta k_{ZB} \approx \frac{1}{a} \approx 10^{10} m^{-1}$ (SCHOLES; RUMBLES, 2006). Essa discrepância revela que a variação do vetor de onda do elétron é desprezível em comparação com as dimensões da primeira Zona de Brillouin. Assim, concluímos que a

transição ótica é praticamente 'vertical', tanto no processo de absorção quanto de emissão de luz (REYNOLDS, 2012).

Esta observação das transições óticas e a conservação do momento em semicondutores fornece uma compreensão dos processos subjacentes na formação e comportamento dos éxcitons. Estas percepções são fundamentais para as propriedades óticas dos materiais semicondutores (RASHBA; STERDZHA, 1985).

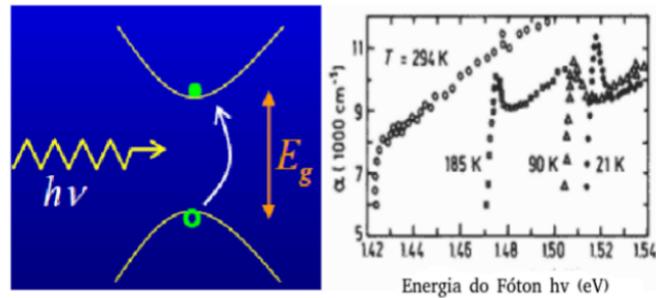


Figura 19 – À esquerda, indicamos a criação de um par elétron-buraco a partir da absorção de um fóton. À direita, mostramos o coeficiente de absorção do *GaAs* para diferentes valores de temperatura. O pico estreito que surge a baixas temperaturas é devido aos éxcitons. (REZENDE, 2004)

No espectro de absorção na figura 19, observamos que, à medida em que a temperatura diminui, começa a surgir um pico muito intenso para energias um pouco abaixo da energia do gap. Existe uma assinatura experimental dos éxcitons, (REZENDE, 2004) de maneira que, a E_g é a energia mínima para uma transição banda-a-banda, ou melhor, para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução. Nesta situação, tanto os estados de valência como o de condução são estados de Bloch, delocalizados espacialmente, de modo que não há nenhuma correlação espacial entre as coordenadas do elétron e do buraco (SCHOLES; RUMBLES, 2006).

Em temperaturas mais baixas, os elétrons e buracos podem se aproximar mais um do outro devido à diminuição da agitação térmica, o que aumenta a probabilidade de formação de pares elétron-buraco chamados de éxcitons. Nesse caso, a transição ótica envolve a promoção de um éxciton, que é uma entidade quase-localizada, formada por um elétron excitado e um buraco em uma região restrita do cristal. Esses éxcitons têm uma energia associada menor que a do gap, o que explica o aparecimento de um pico intenso em energias ligeiramente menores que a do gap (REYNOLDS, 2012).

A redução da energia necessária para a transição ótica se considerarmos a possibilidade de que elétron que é uma partícula e buraco que é ausência de um elétron na banda de valência, e os éxcitons são “quase-partículas”, formadas pela atração eletrostática de um par elétron-buraco, de forma análoga a um átomo de hidrogênio. Isso ocorre porque a

atração Coulombiana entre o elétron e o buraco cria um potencial de ligação que diminui a energia necessária para a transição óptica. Esse par ligado é conhecido como éxciton e possui características semelhantes a um átomo de hidrogênio, onde o elétron e o buraco orbitam em torno do centro de massa do par (SCHOLES; RUMBLES, 2006).

Entre os principais tipos de éxcitons, destacam-se os éxcitons de Frenkel e os éxcitons de Wannier-Mott, que diferem significativamente em suas características físicas e no tipo de material em que predominam (BAI et al., 2020).

Os éxcitons de Frenkel são altamente localizados, com raios de Bohr da ordem do comprimento de uma célula unitária cristalina (tipicamente < 1 , nm) (MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016). Eles ocorrem predominantemente em materiais isolantes com constante dielétrica baixa, como cristais moleculares ou sistemas orgânicos, onde a interação coulombiana entre elétron e buraco é pouco blindada (BAI et al., 2020). Essa forte interação resulta em altas energias de ligação, geralmente superiores a 1 eV, permitindo que esses éxcitons sejam estáveis mesmo à temperatura ambiente. Sua localização restrita implica que a transição entre estados excitônicos envolva apenas átomos ou moléculas próximas (MUELLER; MALIC, 2018).

Por outro lado, os éxcitons de Wannier-Mott são delocalizados, com raios de Bohr que podem alcançar dezenas ou centenas de nanômetros, abrangendo múltiplas células unitárias (SCHOLES; RUMBLES, 2006). Eles são encontrados em semicondutores com constante dielétrica alta, como TMDs e alótropos de carbono 2D, onde a blindagem dielétrica reduz significativamente a interação coulombiana entre elétron e buraco (BAI et al., 2020). Essa redução resulta em energias de ligação muito menores (geralmente na faixa de meV a dezenas de meV) (MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016). Os éxcitons de Wannier-Mott estão intimamente relacionados à estrutura de bandas do material, ocupando os estados próximos à borda da banda de valência e de condução, o que os torna sensíveis às propriedades eletrônicas e geométricas do cristal (ANDERSEN et al., 2021).

A existência do éxciton pode ser observada experimentalmente em espectros de absorção, onde é possível identificar um pico correspondente à energia de ligação do éxciton (MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016). A formação de éxcitons tem implicações importantes para o comportamento óptico e eletrônico dos semicondutores.¹ (RASHBA; STERDZHA, 1985).

É melhor dizendo, a definição de um éxciton é um estado ligado de um elétron e um buraco que são atraídos um pelo outro pela força de Coulomb eletrostática (BAI et al., 2020).

O elétron na banda de condução é menos atraído por este buraco localizado devido às forças de Coulomb de um grande número de elétrons ao redor do buraco e do elétron

¹ A analogia mais precisa seria em relação ao positrônio, o par ligado entre um elétron e sua antipartícula, o pósitron

excitado (BAI et al., 2020). Essas forças fornecem um equilíbrio energético consolidador (MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016). De modo que o éxciton tem um pouco menos energia do que o elétron não ligado e o buraco. A função de onda do estado ligado é chamada de hidrogenoides, um estado de átomo exótico semelhante ao de um átomo de hidrogênio (REYNOLDS, 2012).

A energia de ligação é muito menor e o tamanho da partícula muito maior do que um átomo de hidrogênio. Isso se deve à proteção da força de Coulomb por outros elétrons no semiconductor (ou seja, sua permissividade relativa) e às pequenas massas efetivas do elétron excitado e do buraco (REZENDE, 2004),(MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016). A recombinação do elétron e do buraco, ou seja, o decaimento do éxciton, é limitada pela estabilização da ressonância devido à sobreposição das funções de onda do elétron e do buraco, resultando em uma vida útil prolongada para o éxciton (REZENDE, 2004),(BAI et al., 2020). O elétron e o buraco podem ter spins paralelos ou antiparalelos. Os spins são acoplados pela interação de troca, dando origem à estrutura fina do éxciton. Em redes periódicas, as propriedades de um éxciton mostram dependência de momento (vetor \vec{k})(MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016).

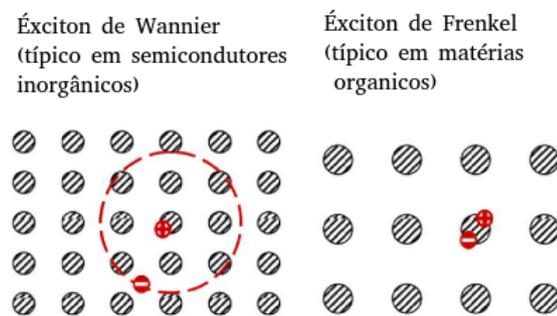


Figura 20 – Dois modelos para éxcitons, em duas situações extremas: éxcitons de Mott-Wannier (mais estendidos) e éxcitons de Frenkel (mais localizados), com adaptações. (REZENDE, 2004)

A Figura 20 ilustra dois modelos fundamentais para éxcitons, que representam situações extremas de comportamento excitônico em materiais. Esses modelos, o éxciton de Wannier-Mott e o éxciton de Frenkel, refletem diferenças marcantes na localização espacial, energia de ligação e propriedades dos materiais em que são formados (BAI et al., 2020). Se o par elétron-buraco é pouco localizado, de modo que a distância média entre eles é muito maior que o parâmetro de rede, considera-se o modelo de Mott-Wannier (BAI et al., 2020). No extremo oposto, em que o par é bastante localizado, como se fosse uma excitação atômica que pode viajar pelo cristal através de "saltos", temos os éxcitons de

Frenkel.(REZENDE, 2004)

1.8.1 Éxciton em Dicalcogenetos de Metais de Transição(TMDs)

Os (TMDs) devido às suas propriedades ópticas e optoeletrônicas (BAI et al., 2020). A combinação de forte acoplamento luz-matéria, gaps de banda direta e a formação de excítons fortemente ligados confere aos TMDs grande potencial no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos (JIANG et al., 2021).

A riqueza de sua paisagem excitônica e suas implicações para aplicações em optoeletrônica serão exploradas. Serão abordados os diferentes tipos de excítons presentes nesses materiais, desde os claros e escuros até os localizados e intercadas, elucidando suas propriedades e seu papel na resposta óptica dos TMDs (MUELLER; MALIC, 2018).

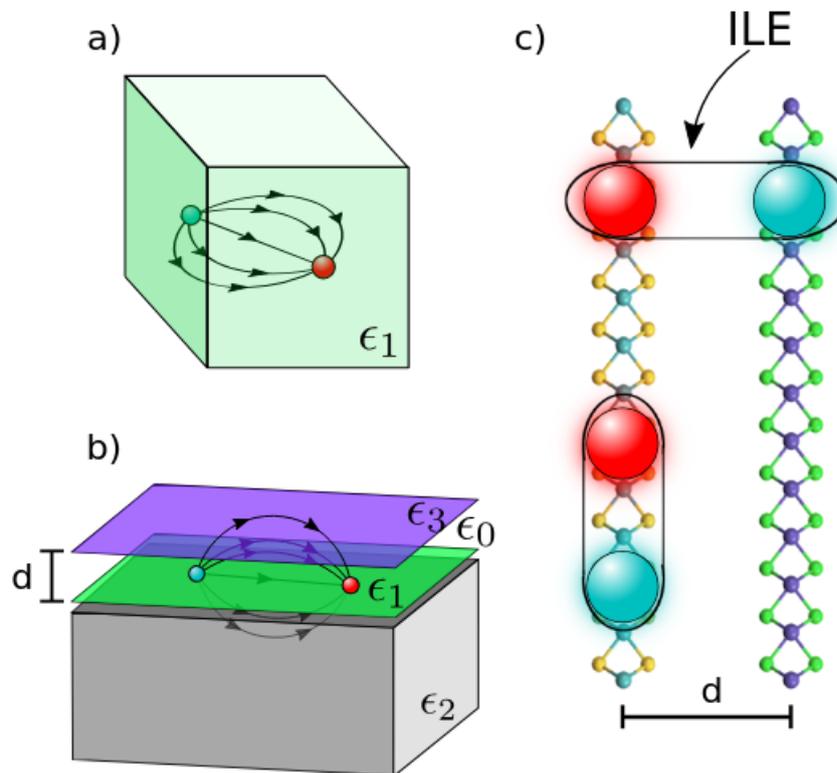


Figura 21 – a) Em um bulk as linhas de campo passam por um único material com constante dielétrica. b) em materiais bidimensionais as linhas de campo passam por regiões com diferentes permissividade elétrica. Quando essa permissividade do meio externo é menor que a do meio no qual o excíton é formado a blindagem dielétrica diminui e como consequência a interação elétron (vermelho) buraco (azul) é maior. c) A figura mostra o excíton intercadas (ILE) para o caso de uma bicamada de MX_2 , adaptado (GUTIÉRREZ et al., 2016)

A Figura 21 ilustra três cenários distintos envolvendo a interação entre elétron e buraco em materiais com diferentes propriedades dielétricas.

(a) No caso de materiais em bulk, as linhas de campo elétrico atravessam um único meio com constante dielétrica uniforme. Isso resulta em uma blindagem relativamente elevada da interação Coulombiana entre o elétron e o buraco, reduzindo a força de atração entre essas partículas.

(b) Em materiais bidimensionais, as linhas de campo atravessam regiões com permissividades elétricas distintas: uma dentro do material bidimensional e outra no meio externo. Quando a permissividade dielétrica do meio externo é menor do que a do material bidimensional, a blindagem dielétrica é reduzida, aumentando significativamente a interação Coulombiana entre o elétron (representado em vermelho) e o buraco (representado em azul). Esse efeito é particularmente relevante em semicondutores bidimensionais, como os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), e influencia diretamente as propriedades excitônicas desses materiais.

(c) a figura apresenta um éxciton intercamada (ILE) no contexto de uma bicamada de MX_2 . Nesse caso, o elétron e o buraco estão localizados em camadas diferentes, separados por uma distância intercamada controlada pela estrutura cristalina e pela orientação relativa das camadas. Esse tipo de éxciton é particularmente sensível à interação Coulombiana, que pode ser modulada pela permissividade dielétrica dos materiais vizinhos e pela aplicação de campos elétricos externos.

Essas características tornam os éxcitons intercamada altamente relevantes para aplicações optoeletrônicas, permitindo o controle fino das propriedades ópticas e excitônicas das heteroestruturas bidimensionais ([GUTIÉRREZ et al., 2016](#)).

Os éxcitons desempenham um papel primordial na resposta óptica dos (TMDs) mesmo em temperatura ambiente devido a diversas razões. Primeiramente, eles são fortemente ligados, graças às interações coulombianas aprimoradas pela estrutura bidimensional e pela fraca blindagem dielétrica ([MUELLER; MALIC, 2018](#)). Essa configuração resulta em éxcitons estáveis com altas energias de ligação, capazes de sobreviver em temperatura ambiente. Dominam a resposta óptica dos TMDs, influenciando propriedades como absorção de luz, emissão de luz e transporte de carga, sendo fundamentais para compreender e controlar o comportamento óptico desses materiais ([JIANG et al., 2021](#)).

Os éxcitons presentes nos TMD, podem ser claros e há a presença de éxcitons escuros, localizados e inter-camadas, cada um contribuindo de maneira única para a resposta óptica dos materiais. Essa diversidade amplia as possibilidades de manipulação das propriedades ópticas dos TMDs, tornando-os atrativos. A presença e as propriedades dos éxcitons nos TMDs são essenciais para determinar a resposta óptica desses materiais, mesmo em condições de temperatura ambiente ([MUELLER; MALIC, 2018](#)). Essas quase partículas podem ser classificadas em claros, escuros, localizados e inter-camadas, cada um com características diferentes. Os éxcitons claros são pares elétron-buraco que podem recombinar radiativamente, emitindo luz visível.

Eles são os mais comuns e têm um impacto significativo na emissão de luz dos TMDs, contribuindo de maneira significativa para suas propriedades óticas (JIANG et al., 2021). Os excítons escuros não emitem luz visível devido à sua recombinação não radiativa. Embora menos comuns que os excítons claros, eles desempenham um papel importante na resposta ótica dos materiais (MUELLER; MALIC, 2018). E os excítons localizados surgem quando um elétron e um buraco ficam presos em potenciais de impurezas ou defeitos no material, resultando em uma recombinação radiativa específica que influencia as propriedades óticas de regiões específicas dos TMDs (JIANG et al., 2021).

A compreensão dos diferentes tipos de excítons nos TMDs é relevante para explorar e controlar suas propriedades óticas, abrindo caminho para uma ampla gama de aplicações tecnológicas avançadas (SCHOLES; RUMBLES, 2006). A capacidade de manipular esses excítons oferece oportunidades promissoras no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos inovadores, destacando a importância contínua da pesquisa nesta área (MUELLER; MALIC, 2018).

1.8.2 Éxcitons de Moiré

O éxciton de Moiré refere-se a um estado excitônico que surge em uma super-rede Moiré, que é um arranjo periódico de materiais bidimensionais 2D com uma ligeira incompatibilidade em suas estruturas de rede. Quando dois desses materiais 2D são empilhados um sobre o outro com um pequeno ângulo de torção, um padrão Moiré é formado, o que leva ao surgimento de novas propriedades eletrônicas e óticas (DEAN et al., 2013), (JIN et al., 2019).

Em particular, quando o ângulo de torção é pequeno o suficiente, o padrão Moiré cria uma modulação periódica na estrutura da banda eletrônica, que dá origem a um novo tipo de quasipartícula chamado éxciton Moiré. O éxciton Moiré é formado pela ligação de um elétron e um buraco na estrutura da banda Moiré e possui um conjunto único de propriedades eletrônicas e óticas (XIAN et al., 2021).

A superrede de Moiré em heteroestruturas rotacionadas é uma ferramenta poderosa para o estudo de materiais, particularmente em bicamadas rotacionadas com pequenos ângulos de desalinhamento θ em padrões Moiré de cristais bidimensionais 2D (YU et al., 2017). Essas bicamadas Moiré consistem em camadas 2D empilhadas e separadas por uma rede de tensão de pontos quânticos (XIAN et al., 2021). A estrutura Moiré resultante cria um potencial periódico para elétrons e buracos, resultando em uma variedade de fenômenos físicos interessantes, incluindo o aparecimento de novos estados quânticos, como estados de Dirac e de Hofstadter, que podem ser controlados por variações precisas do ângulo de rotação (TRAN et al., 2019).

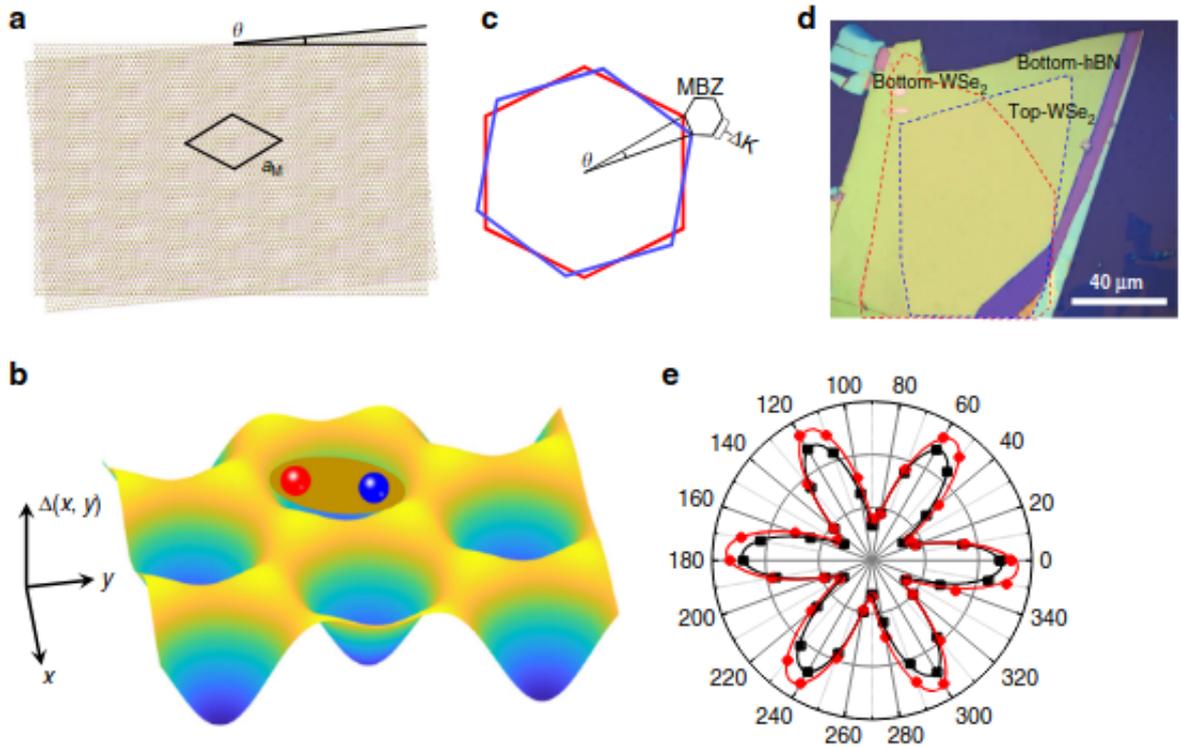


Figura 22 – a) Representação esquemática da estrutura de super-rede Moiré gerada pela camada de WSe_2 com um ângulo de torção θ , onde a_M é o período do potencial moiré. b) A super-rede Moiré resulta em uma modulação periódica do potencial eletrostático na homocamada rotacionada, o que pode aprisionar excítons no potencial periódico. c) A formação da célula unitária moiré na homocamada rotacionada leva à formação da zona de Brillouin Moiré. d) Imagem óptica da homocamada rotacionada de $\text{WSe}_2/\text{WSe}_2$ colocado sobre nitreto de boro hexagonal (hBN). As regiões de monocamada de WSe_2 na parte inferior e superior são representadas por linhas tracejadas vermelhas e azuis, respectivamente. e) Sinais de SHG (geração de segundo harmônico) medidos e ajustados da área de monocamada de WSe_2 na parte superior e inferior da amostra para determinar que o ângulo de torção entre as bicamadas de WSe_2 é próximo de zero., adaptado(WU et al., 2022)

A Figura 22 apresenta uma análise detalhada de heteroestruturas rotacionadas, destacando as características estruturais e ópticas geradas pelo padrão de super-rede Moiré em camadas de WSe_2 . A descrição da figura é dividida em várias partes:

(a) A representação esquemática inicial mostra a estrutura de super-rede Moiré formada pela rotação relativa entre as camadas de WSe_2 , caracterizada pelo ângulo de torção θ . Esse ângulo define o período do potencial Moiré, denotado por a_M , que desempenha um papel fundamental na modulação das propriedades eletrônicas e excitônicas das heteroestruturas.

(b) A super-rede Moiré induz uma modulação periódica do potencial eletrostático dentro da homocamada rotacionada. Essa modulação periódica cria potenciais localizados capazes de aprisionar excítons, formando estados excitônicos confinados em regiões específicas do padrão Moiré. Esse aprisionamento é particularmente relevante para a ma-

nipulação de propriedades ópticas em dispositivos bidimensionais.

(c) A formação da célula unitária Moiré na homocamada rotacionada também dá origem à zona de Brillouin Moiré. Essa zona é uma extensão do espaço recíproco associada ao padrão de periodicidade Moiré e está diretamente relacionada à dispersão das bandas eletrônicas e excitônicas.

(d) A imagem óptica da homocamada rotacionada de WSe_2/WSe_2 sobreposta ao nitrato de boro hexagonal (hBN) revela as regiões de monocamada de WSe_2 . Essas regiões são destacadas por linhas tracejadas vermelhas (parte inferior) e azuis (parte superior), facilitando a visualização das interfaces entre as camadas.

(e) Por fim, os sinais de geração de segundo harmônico (SHG) obtidos experimentalmente são apresentados e ajustados para confirmar o alinhamento angular das bicamadas de WSe_2 . A análise mostra que o ângulo de torção entre as bicamadas é próximo de zero, uma condição que maximiza os efeitos ópticos associados ao padrão Moiré. Esses sinais ópticos são críticos para determinar a simetria e as propriedades excitônicas das heteroestruturas, corroborando os resultados teóricos apresentados na tese (WU et al., 2022).

Essa figura ilustra claramente a inter-relação entre as propriedades estruturais e ópticas das heteroestruturas Moiré, destacando seu potencial para aplicações em optoeletrônica avançada.

As bicamadas de dicalcogenetos de metais de transição do tipo II , como MoX_2/WX_2 , onde $X = S, Se$, são exemplos de sistemas nos quais o padrão de Moiré pode induzir a formação de estados ligados elétron-buraco. Esses estados excitônicos gerados pelo padrão Moiré podem se manifestar em transições infravermelhas tanto intrabanda quanto intracamada (TRAN et al., 2019), (WU et al., 2022). Esses sistemas aproveitam o alinhamento de bandas e as interações de longo alcance do potencial de moiré, que introduzem modulações periódicas no potencial eletrostático, criando condições favoráveis para o aprisionamento e a manipulação de excítons. A partir dessas condições, as transições ópticas infravermelhas emergem como consequência direta dos estados excitônicos confinados pelas armadilhas periódicas na rede moiré (WU et al., 2022).

Quando duas camadas de dicalcogeneto de metal de transição são empilhadas com um pequeno ângulo de desalinhamento, a estrutura Moiré resultante pode criar uma rede periódica de poços quânticos, que confinam elétrons e buracos em um espaço limitado. O forte confinamento elétron-buraco nesses poços quânticos pode levar à formação de estados ligados excitônicos e biexcitônicos. (LIU et al., 2021b), (XU et al., 2020). Além disso, a estrutura Moiré também pode afetar as transições de elétrons entre diferentes estados quânticos, produzindo transições infravermelhas intrabanda e intracamada que são sensíveis ao ângulo de desalinhamento e à tensão aplicada nas camadas (XIAN et al.,

2021),(XU et al., 2020).

Um efeito interessante observado em sistemas de bicamadas Moiré de dicalcogeneto de metal de transição é o desvio para o vermelho na linha de redefinição dos éxciton, que produz emissores de fóton único ajustáveis em torno de $1eV$ por desalinhamento do ângulo. Esse efeito ocorre devido ao forte confinamento elétron-buraco nos poços quânticos e à modificação da estrutura de bandas induzida pela rede Moiré. Esse tipo de sistema tem sido explorado como uma plataforma para a criação de dispositivos optoeletrônicos, como emissores de fóton único e fotodetectores de alta eficiência (LIU et al., 2021b),(ANDERSEN et al., 2021). Os pontos auto-organizados podem formar em bicamadas com MoX_2 alinhado e invertido e células unitárias WX_2 , emitindo fótons com polarizações diferentes. Os pontos quânticos reduzem a energia do éxciton MoX_2 na intracamada, permitindo a seleção dos estados de ponto quânticos.(LIU et al., 2021b),(XU et al., 2020),(ANDERSEN et al., 2021),(TRAN et al., 2019).

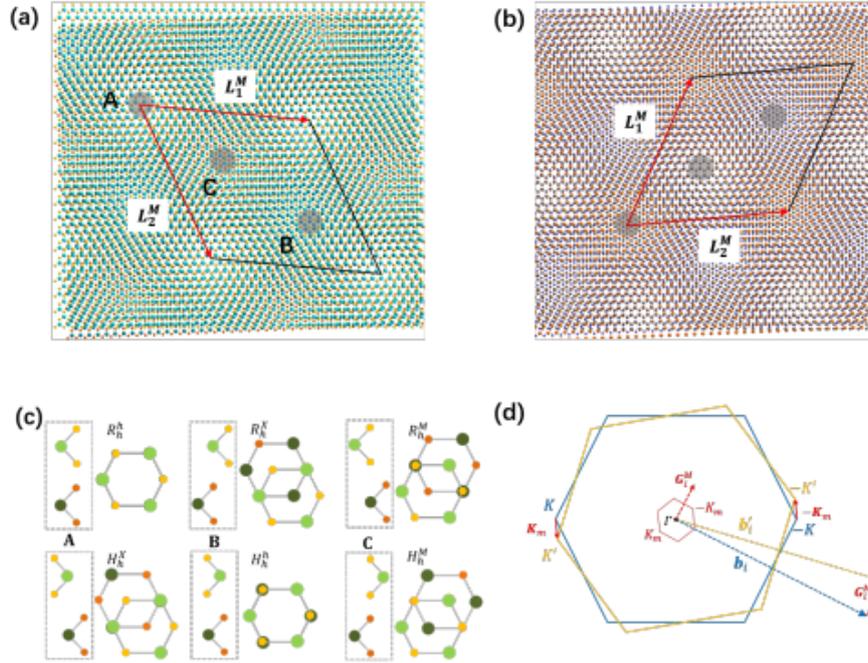


Figura 23 – Na figura (a): O padrão Moiré na bicamada de TMDs. L_1^M e L_2^M são vetores primitivos da supercélula Moiré. As regiões sombreadas têm registros de intercadas de átomos locais de alta simetria. Na figura (b): As esferas ciano (ciano escuro) representam átomos de metal, e as esferas amarelas (alaranjadas) representam átomos de calcogênio (WU et al., 2022). Na figura (c): O padrão Moiré em supercélula de grafeno em nitreto de boro hexagonal. As esferas cinza representam átomos de carbono; as esferas azuis (laranja) representam átomos de nitrogênio e boro, respectivamente. Na figura (d): Os três tipos de empilhamento R e empilhamento H em pontos de alta simetria no padrão Moiré de TMDs. Na figura (e): Zonas de Brillouin de duas camadas individuais com torção relativa. A zona de Brillouin da super-rede Moiré está em vermelho (WU et al., 2022).

A Figura 23 ilustra detalhadamente os padrões de super-rede moiré formados em diferentes materiais bidimensionais e suas respectivas características estruturais e simétricas, relevantes para a análise das propriedades ópticas e eletrônicas de heteroestruturas.

Em (a), é apresentado o padrão de Moiré em uma bicamada de dicalcogenetos de metais de transição (TMDs). Os vetores primitivos da supercélulas moiré, representados como L_1^M e L_2^M , delimitam as regiões sombreadas, que correspondem a registros intercada locais de alta simetria. Essas regiões são formadas pela sobreposição periódica das camadas, induzindo uma modulação espacial que influencia diretamente as propriedades excitônicas das heteroestruturas.

Em (b) fornece uma visualização esquemática detalhada dos átomos constituintes de uma bicamada de TMDs no padrão de Moiré. As esferas ciano (ciano escuro) representam os átomos de metal, enquanto as esferas amarelas (alaranjadas) correspondem

aos átomos de calcogênio. Essa organização atômica destaca a natureza bidimensional e a estrutura lamelar dos TMDs, elementos essenciais para a formação das super-redes Moiré.

Em (c), o padrão de Moiré é mostrado para uma supercélula de grafeno sobreposta a nitreto de boro hexagonal (hBN). As esferas cinzas representam os átomos de carbono do grafeno, enquanto as esferas azuis e laranja correspondem aos átomos de nitrogênio e boro do hBN, respectivamente. Esse padrão demonstra que a periodicidade e os efeitos Moiré não se restringem a TMDs, mas também emergem em outras heteroestruturas bidimensionais, influenciando suas propriedades eletrônicas.

Em (d) apresenta os três tipos principais de empilhamento registrados em padrões de Moiré para TMDs: os empilhamentos R e H , que correspondem a pontos de alta simetria. Além disso, são mostradas as zonas de Brillouin das duas camadas individuais que possuem uma torção relativa. A zona de Brillouin da super-rede moiré, destacada em vermelho, ilustra o impacto dessa torção na formação de novos estados eletrônicos no espaço recíproco, diretamente relacionados às bandas de energia excitônica e às propriedades ópticas emergentes (WU et al., 2022).

Assim temos uma boa visão da estrutura e simetria das super-redes de Moiré em diferentes materiais bidimensionais, evidenciando seu papel crucial no comportamento óptico e eletrônico dessas heteroestruturas, conforme explorado ao longo desta tese. A formação de mini-bandas é um efeito Moiré comum nas super-redes de Moiré (mSL), muitas vezes relacionado a uma estrutura rígida de rotação de um cristal 2D, (COSTA, 2011), (YU et al., 2017).

As monocamadas com torção nas bordas (pequeno ângulo) de cristais com constantes de rede muito próximas, oferecem espaço suficiente para criar uma área de empilhamento. Ou seja, o ganho de energia devido à melhor adesão pode superar o custo da deformação intracamada em cada um dos cristais constituintes (BROTONS-GISBERT et al., 2021), (XU et al., 2020).

Os efeitos produzidos por esses pontos quânticos de tensão em heterobcamadas de mesmo calcogênios marginalmente rotacionadas MoX_2/WX_2 ($X = S, Se$), enquanto formam em ambos, homo e heterobcamadas, a deformação $U(r)$ intra-camada no plano nesses dois sistemas são diferentes qualitativamente. Em homobcamadas, a formação do empilhamento de domínios é causada pela torção local (TRAN et al., 2019), (XU et al., 2020).

2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

2.1 Problemas de muitos corpos

O problema de muitos corpos na mecânica quântica refere-se à complexidade de resolver a equação de Schrödinger para sistemas compostos por múltiplas partículas interagentes. À medida que o número de partículas aumenta, as interações entre elas tornam-se mais intrincadas, resultando em equações de movimento acopladas que são extremamente difíceis de solucionar de forma exata. Essa complexidade surge porque cada partícula influencia e é influenciada por todas as outras, tornando a análise do sistema como um todo um obstáculo significativo (PEDROZA, 2016).

Para contornar essas dificuldades, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory) propõe uma abordagem alternativa. Em vez de focar na função de onda completa do sistema, que depende de todas as coordenadas das partículas, a DFT utiliza a densidade eletrônica como a variável fundamental. A densidade eletrônica é uma função que depende apenas das coordenadas espaciais, representando a probabilidade de encontrar um elétron em uma determinada região do espaço. Essa simplificação reduz significativamente a complexidade do problema, pois a densidade eletrônica é uma função de três coordenadas espaciais, independentemente do número de elétrons no sistema (PEDROZA, 2016).

A DFT baseia-se nos teoremas de Hohenberg-Kohn, que estabelecem que a densidade eletrônica do estado fundamental determina univocamente todas as propriedades observáveis do sistema. Isso significa que, conhecendo-se a densidade eletrônica, é possível calcular a energia total e outras propriedades relevantes sem a necessidade de resolver diretamente a equação de Schrödinger para a função de onda completa. Essa abordagem torna a DFT uma ferramenta poderosa para o estudo de sistemas de muitos corpos, especialmente em física do estado sólido, onde é essencial lidar com um grande número de elétrons interagentes.

Apesar das vantagens, a DFT enfrenta diversos desafios. A precisão dos resultados depende da escolha do funcional de troca e correlação, que aproxima os efeitos das interações eletrônicas complexas. Desenvolver funcionais mais precisos e universais continua sendo uma área ativa de pesquisa. No entanto, a DFT permanece uma das metodologias mais eficientes e amplamente utilizadas para abordar o problema de muitos corpos na mecânica quântica, permitindo a investigação de sistemas complexos que seriam intratáveis por métodos tradicionais baseados na função de onda (PEDROZA, 2016).

2.2 Equação de Schrödinger com muitos corpos

A equação de Schrödinger é fundamental na mecânica quântica, descrevendo a evolução temporal do estado quântico de um sistema. Para uma única partícula sem dependência temporal no potencial, a equação de Schrödinger independente do tempo é expressa como:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r) \quad (2.1)$$

Onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano, $\psi(r)$ é a função de onda dependente da posição r , e E representa a energia do sistema. O Hamiltoniano geralmente é composto por termos de energia cinética e potencial:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \quad (2.2)$$

Aqui, \hbar é a constante de Planck reduzida, m é a massa da partícula, ∇^2 é o operador laplaciano, e $V(r)$ é o potencial que a partícula experimenta (PEDROZA, 2016).

Quando consideramos sistemas com múltiplos elétrons, a complexidade aumenta significativamente. Para um sistema de N elétrons, a função de onda depende das coordenadas de todas as partículas (MARTIN, 2020):

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.3)$$

A equação de Schrödinger para esse sistema é:

$$\hat{H}\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.4)$$

O Hamiltoniano agora inclui termos de energia cinética para cada elétron e termos de energia potencial que consideram tanto os potenciais externos quanto as interações entre os elétrons:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(r_i) \right) + \sum_{i<j} V_{\text{int}}(r_i, r_j) \quad (2.5)$$

Aqui, $V_{\text{ext}}(r_i)$ representa o potencial externo que afeta o elétron i , e $V_{\text{int}}(r_i, r_j)$ é o potencial de interação entre os elétrons i e j .

A principal dificuldade em resolver essa equação para sistemas com muitos elétrons reside na alta dimensionalidade do problema. A função de onda ψ depende de $3N$ coordenadas espaciais, tornando o espaço de soluções extremamente vasto. Além disso, as interações eletrônicas introduzem correlações complexas entre as partículas, dificultando

a obtenção de soluções exatas. Esses desafios tornam a resolução direta da equação de Schrödinger impraticável para sistemas de muitos corpos, exigindo o desenvolvimento de métodos aproximados e técnicas computacionais avançadas para estudar tais sistemas (PEDROZA, 2016).

O problema de muitos corpos é fundamental para compreender a estrutura eletrônica de átomos, moléculas, sólidos e líquidos, bem como fenômenos como supercondutividade e magnetismo. Em sistemas com múltiplos elétrons, as interações entre eles são complexas e determinam propriedades essenciais da matéria (MARTIN, 2020).

Estrutura eletrônica de átomos e moléculas: Em átomos multieletrônicos e na equação 2.4 a função de onda ψ depende das coordenadas de todos os N elétrons, refletindo a complexidade do problema de muitos corpos. Essas interações determinam a distribuição eletrônica e, conseqüentemente, as propriedades químicas e físicas dos átomos e moléculas (PEDROZA, 2016).

Propriedades de sólidos e líquidos: As propriedades macroscópicas de sólidos e líquidos, como condutividade elétrica, térmica e estrutura cristalina, emergem das interações entre um grande número de partículas. No caso de sólidos cristalinos, a estrutura de bandas eletrônicas, que determina a condutividade elétrica, é resultado das interações periódicas dos elétrons com a rede cristalina. A equação de Schrödinger para um elétron em um potencial periódico $V(r)$ é:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r) \quad (2.6)$$

A solução dessa equação leva à formação de bandas de energia, cuja estrutura é crucial para entender as propriedades eletrônicas dos materiais (MARTIN, 2020). O problema de muitos corpos é central para a compreensão de uma ampla gama de fenômenos físicos e químicos, desde a estrutura eletrônica de átomos e moléculas até propriedades macroscópicas de materiais, como supercondutividade e magnetismo (PEDROZA, 2016).

2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer, formulada em 1927 por Max Born e Robert Oppenheimer, é um pilar fundamental na mecânica quântica e na física molecular. Ela simplifica a descrição de sistemas moleculares, que consistem em núcleos e elétrons interagindo, explorando a grande diferença de massa entre essas duas partículas. Fazendo uma analogia com um enxame de abelhas ao redor de uma pessoa: as abelhas, leves e rápidas, se movem freneticamente, enquanto a pessoa, mais pesada e lenta, se movimenta em um ritmo completamente diferente. Os elétrons, muito mais leves que os núcleos, se movem em velocidades muito maiores.

Com base nessa disparidade de massas, a aproximação de Born-Oppenheimer ABO considera que os núcleos se movem tão lentamente em relação aos elétrons que podem ser considerados estacionários. Em virtude da significativa disparidade de massa entre elétrons e núcleos, a ABO postula que os elétrons se ajustem instantaneamente à configuração nuclear. Assim sendo, o movimento eletrônico pode ser descrito como se os núcleos estivessem estacionários, constituindo um campo de potencial eletrostático fixo no qual os elétrons se movem. Essa separação de movimentos permite desacoplar a equação de Schrödinger, que descreve o sistema molecular completo, em duas equações mais simples: uma para o movimento dos elétrons em um campo de núcleos fixos e outra para o movimento dos núcleos no potencial gerado pelos elétrons.

A aplicação da ABO tem um impacto profundo na forma como entendemos e estudamos moléculas. Ela possibilita a construção de superfícies de energia potencial, que descrevem a energia da molécula em função das posições dos núcleos. Essas superfícies são essenciais para a compreensão de reações químicas, espectroscopia molecular e propriedades termodinâmicas. Imagine um mapa topográfico que representa a energia da molécula: os vales correspondem a configurações estáveis, enquanto os picos representam estados de transição.

Apesar de sua enorme utilidade, a ABO possui limitações. Em certos casos, como em moléculas com cruzamentos de superfícies de energia potencial ou em processos que envolvem transferência de energia entre núcleos e elétrons, a separação de movimentos não é mais válida. Nesses casos, métodos mais sofisticados que levam em conta o acoplamento entre os movimentos nuclear e eletrônico são necessários para descrever o sistema com precisão. No entanto, a ABO permanece como uma ferramenta poderosa e essencial para a investigação do mundo molecular.

2.4 Formalismo

2.4.1 Os teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema 2.4.1 (Densidade Eletrônica). *A densidade eletrônica do estado fundamental determina univocamente o potencial externo aplicado ao sistema, exceto por uma constante aditiva* (PEDROZA, 2016),(HOHENBERG; KOHN, 1964).

Demonstração: Considere dois sistemas de N elétrons com potenciais externos diferentes, $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$, que resultam na mesma densidade eletrônica de estado fundamental $n(\mathbf{r})$. Sejam Ψ e Ψ' as funções de onda de estado fundamental correspondentes a $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$, (PEDROZA, 2016),(HOHENBERG; KOHN, 1964) respectivamente.

O Hamiltoniano para cada sistema é dado por:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \int v(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{U} + \int v'(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.8)$$

onde \hat{T} é o operador de energia cinética, \hat{U} representa a interação entre os elétrons e $\hat{n}(\mathbf{r})$ é o operador de densidade (MARTIN, 2020).

Assumindo que Ψ e Ψ' são não degeneradas, temos:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

$$E' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle$$

Utilizando o princípio variacional, para qualquer função de onda normalizada Φ :

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \geq E$$

Aplicando $\Phi = \Psi'$ no Hamiltoniano \hat{H} :

$$E \leq \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle$$

$$E \leq E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Analogamente, aplicando $\Phi = \Psi$ no Hamiltoniano \hat{H}' :

$$E' \leq \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle$$

$$E' \leq E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Somando as duas desigualdades:

$$E + E' \leq E' + E$$

O que é uma contradição, a menos que:

$$\int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$$

Portanto, $v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})$ deve ser uma constante. Isso prova que a densidade eletrônica do estado fundamental $n(\mathbf{r})$ determina univocamente o potencial externo $v(\mathbf{r})$, exceto por uma constante aditiva (MARTIN, 2020).

Teorema 2.4.2 (Funcional da Energia). *A energia do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica, e a densidade que minimiza esse funcional é a densidade eletrônica exata do estado fundamental* (MARTIN, 2020).

Demonstração: Definimos o funcional de energia $E[n]$ como:

$$E[n] = F[n] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

onde $F[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{U} | \Psi[n] \rangle$ é um funcional universal que não depende do potencial externo $v(\mathbf{r})$, e $\Psi[n]$ é a função de onda associada à densidade $n(\mathbf{r})$ (PEDROZA, 2016), (HOHENBERG; KOHN, 1964).

Para uma densidade $n'(\mathbf{r})$ que não corresponde à densidade do estado fundamental, temos:

$$E[n'] = F[n'] + \int v(\mathbf{r})n'(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Pelo princípio variacional, a energia associada a $n'(\mathbf{r})$ é maior ou igual à energia do estado fundamental E_0 :

$$E[n'] \geq E_0$$

Portanto, o funcional de energia $E[n]$ atinge seu mínimo quando $n(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica exata do estado fundamental (MARTIN, 2020).

2.4.2 Método de Kohn-Shan

A abordagem central na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) que permite tratar sistemas de muitos elétrons de forma mais acessível, mantendo a precisão necessária para descrever propriedades eletrônicas de átomos, moléculas e sólidos. Desenvolvido por (KOHN; SHAM, 1965), esse método reformula o problema de muitos corpos em termos de um sistema fictício de elétrons não interagentes que reproduz a densidade eletrônica do sistema real. Na DFT, a energia total de um sistema de elétrons é expressa como um funcional da densidade eletrônica $\rho(r)$. No entanto, a forma exata desse funcional é desconhecida, especialmente para a energia cinética dos elétrons interagentes. O método de Kohn-Sham propõe uma solução para esse problema ao introduzir um sistema auxiliar de elétrons não interagentes que possui a mesma densidade eletrônica do sistema real.

A energia total do sistema é decomposta da seguinte forma:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.9)$$

Onde:

$T_s[\rho]$: energia cinética do sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(r)$.

$E_{\text{ext}}[\rho] = \int v_{\text{ext}}(r)\rho(r) dr$: energia de interação com o potencial externo aplicado.

$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$: energia de repulsão coulombiana clássica (energia de Hartree).

$E_{xc}[\rho]$: energia de troca e correlação, que incorpora os efeitos quânticos de troca e correlação entre os elétrons.

2.4.3 Derivação das Equações de Kohn-Sham

O ponto de partida para a derivação do método de Kohn-Sham na *Teoria do Funcional da Densidade* (DFT) é a formulação variacional para sistemas de muitos corpos que falamos na seção anterior.

Na DFT, a energia total do sistema é funcional da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int_{v_{\text{ext}}} (\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.10)$$

onde:

$T_s[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons **não interagentes**. $\int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3r$ é a energia de interação com o potencial externo. $E_H[\rho]$ é o termo de energia de Hartree (ou Coulombiana):

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r',$$

$E_{xc}[\rho]$ é o funcional de troca-correlação, que inclui todos os efeitos quânticos de muitos corpos não incluídos nos outros termos.

Para é minimizar $E[\rho]$ sujeito à condição de normalização da densidade:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3r = N, \quad (2.11)$$

onde N é o número total de elétrons.

Ao aplicar o método variacional, usamos o multiplicador de Lagrange μ (o potencial químico). O funcional a ser minimizado é:

$$\mathcal{L}[\rho] = E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d^3r - N \right). \quad (2.12)$$

Ao minimizar $\mathcal{L}[\rho]$, obtemos:

$$\frac{\delta \mathcal{L}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \mu = 0. \quad (2.13)$$

Os funcionais variacionais levam às seguintes derivadas funcionais:

$$\begin{aligned} \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \text{ aproximado pelo sistema de partículas independentes,} \\ \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \int v_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3r = v_{ext}(\mathbf{r}), \\ \frac{\delta E_{Hartree}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r', \\ \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v_{xc}(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Com isso, a equação de Euler-Lagrange resulta em:

$$\mu = v_{eff}(\mathbf{r}), \quad (2.14)$$

onde o potencial efetivo $v_{eff}(\mathbf{r})$ é dado por:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2.15)$$

Para tratar a energia cinética de forma prática, introduzimos orbitais de Kohn-Sham $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$, cuja densidade reproduz $\rho(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.16)$$

A substituição no funcional gera o conjunto de equações de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.17)$$

onde ϵ_i são os autovalores das equações de Kohn-Sham, relacionados às energias do sistema.

Como foi feito anteriormente a determinação da densidade eletrônica que minimiza a energia total, Kohn e Sham, derivando um conjunto de equações diferenciais acopladas conhecidas como Equações de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (2.18)$$

Aqui, $\psi_i(r)$ são os orbitais de Kohn-Sham, ϵ_i são as energias orbitais, e $v_{eff}(r)$ é o potencial efetivo dado por:

$$v_{eff}(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \quad (2.19)$$

Onde:

$v_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$: potencial de Hartree,
 $v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}$: potencial de troca e correlação, definido como a derivada funcional da energia de troca e correlação em relação à densidade eletrônica.

A densidade eletrônica é então obtida a partir dos orbitais de Kohn-Sham:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (2.20)$$

Onde N é o número de elétrons no sistema.

Procedimento de auto-consistente:

A solução das equações de Kohn-Sham é geralmente realizada por meio de um procedimento iterativo auto-consistente:

1. **Suposição Inicial:** Assume-se uma densidade eletrônica inicial $\rho^{(0)}(r)$.
2. **Cálculo do Potencial Efetivo:** Com $\rho^{(n)}(r)$, calcula-se o potencial efetivo $v_{\text{eff}}^{(n)}(r)$.
3. **Resolução das Equações de Kohn-Sham:** Resolve-se as equações de Kohn-Sham para obter os orbitais $\psi_i^{(n)}(r)$ e as energias $\epsilon_i^{(n)}$.
4. **Atualização da Densidade:** Calcula-se uma nova densidade eletrônica $\rho^{(n+1)}(r)$ a partir dos orbitais obtidos.
5. **Convergência:** Compara-se a energia total associada a $\rho^{(n+1)}(r)$ com a energia total associada a $\rho^{(n)}(r)$. Se a diferença for menor que um critério predefinido, o processo converge; caso contrário, retorna-se ao passo 2.

Teorema 2.4.3 (Teorema de Kohn-Sham). *Para um sistema de N elétrons em um potencial externo $v_{\text{ext}}(r)$, existe um sistema fictício de elétrons não interagentes que reproduz exatamente a densidade eletrônica de estado fundamental do sistema real.*

Demonstração: *Seguindo todos os passos anteriores, temos a demonstração do teorema.*

2.5 Funcionais de Troca-Correlação (LDA, GGA e HSE06)

Os funcionais de troca-correlação constituem o núcleo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), um método amplamente utilizado na física da matéria condensada para calcular a estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos. Esses funcionais são responsáveis por descrever a energia de troca e correlação dos elétrons, efeitos quânticos complexos que emergem das interações eletrônicas. A precisão e a aplicabilidade da DFT

dependem diretamente da qualidade das aproximações empregadas para os funcionais de troca-correlação, tornando-os elementos centrais na modelagem de sistemas eletrônicos.

2.5.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A Aproximação da Densidade Local (LDA) é a forma mais simples de tratar o funcional de troca e correlação na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Ela assume que a densidade eletrônica varia lentamente no espaço, permitindo que a energia de troca e correlação em cada ponto seja aproximada pela energia correspondente de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade.

Uma das vantagens é simplicidade e eficiência computacional: Devido à sua formulação direta, a LDA é computacionalmente menos exigente, facilitando a aplicação em sistemas de grande porte e as desvantagens seriam, superestimação das energias de ligação: (PEDROZA, 2016), (MARTIN, 2020), (KOHN; SHAM, 1965). A LDA tende a prever energias de ligação mais altas do que as observadas experimentalmente, o que pode levar a descrições imprecisas de interações químicas e também, subestimação dos gaps de energia em materiais sólidos, a LDA frequentemente subestima os gaps de energia, resultando em previsões inadequadas das propriedades eletrônicas desses materiais. Apesar de suas limitações, a LDA tem sido amplamente utilizada devido à sua simplicidade e capacidade de fornecer resultados qualitativos úteis em diversos contextos (MARTIN, 2020).

2.5.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) aprimora a Aproximação da Densidade Local (LDA) ao considerar não apenas a densidade eletrônica local, mas também seu gradiente espacial. Essa abordagem permite uma descrição mais precisa de sistemas onde a densidade eletrônica varia rapidamente no espaço, como em moléculas e superfícies (MARTIN, 2020).

Vantagens: Maior precisão em relação à LDA: A GGA oferece melhorias significativas na previsão de energias de ligação, geometrias moleculares e gaps de energia em sólidos, proporcionando resultados mais próximos dos dados experimentais (PEDROZA, 2016), (DIAS; SILVEIRA; QU, 2023).

Desvantagens: Limitações em sistemas com fortes correlações eletrônicas: Apesar dos avanços, a GGA ainda enfrenta desafios na descrição de sistemas com interações eletrônicas fortemente correlacionadas, como materiais de transição e compostos de terras raras, onde as aproximações podem não capturar adequadamente os efeitos de correlação (DIAS; SILVEIRA; QU, 2023).

A GGA representa um avanço em relação à LDA, oferecendo uma melhor descrição de sistemas com variações significativas na densidade eletrônica, embora ainda apresente

limitações em casos de correlações eletrônicas complexas (DIAS; SILVEIRA; QU, 2023).

2.5.3 HSE06 (Funcionais Híbridos)

O funcional HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof 2006) (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003) é uma aproximação híbrida que integra uma fração da troca exata de Hartree-Fock com os termos de troca e correlação da Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA). Além disso, o HSE06 incorpora um termo de separação de alcance, dividindo a interação de troca em componentes de curto e longo alcance, o que melhora a descrição de interações eletrônicas em sistemas complexos (DIAS; SILVEIRA; QU, 2023).

Vantagens: Maior precisão na determinação de gaps de energia: O HSE06 corrige a tendência da GGA de subestimar os gaps de energia em sólidos, fornecendo valores mais próximos dos experimentais. **Melhoria na descrição de propriedades eletrônicas:** Ao considerar a troca exata, o HSE06 oferece uma representação mais fiel das propriedades eletrônicas, como energias de excitação e estados de defeitos em semicondutores. **Desvantagens:** Custo computacional elevado: A inclusão da troca exata e a separação de alcance aumentam significativamente a demanda computacional em comparação com os funcionais LDA e GGA, podendo limitar sua aplicação em sistemas de grande porte.

Apesar das limitações computacionais, o funcional HSE06 tem-se mostrado uma ferramenta valiosa para estudos que requerem alta precisão na descrição de propriedades eletrônicas, especialmente em materiais onde os funcionais tradicionais falham em fornecer resultados satisfatórios (DIAS; SILVEIRA; QU, 2023).

2.6 Método das Ondas Planas (PW)

O método das ondas planas é amplamente utilizado para resolver as equações de Kohn-Sham em sistemas periódicos, como cristais. A periodicidade do potencial permite a aplicação do teorema de Bloch, que afirma que as funções de onda eletrônicas podem ser expressas como o produto de uma função periódica e uma onda plana. Matematicamente, isso é representado por:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

onde $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ é a função de onda do estado n com vetor de onda \mathbf{k} , e $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ é uma função periódica com a periodicidade da rede cristalina.

Esta seção apresenta uma descrição detalhada do método das ondas planas (PW), uma técnica fundamental para a solução de problemas de estrutura eletrônica em física da matéria condensada. O método PW se destaca por sua eficiência computacional e precisão na descrição de uma variedade de sistemas, desde cristais perfeitos até materiais com defeitos e interfaces (DIAS; SILVEIRA; QU, 2023).

A aplicação do método PW se baseia na expansão das funções de onda eletrônicas em uma base de ondas planas. Essa abordagem permite transformar as equações diferenciais que descrevem o sistema em um problema de álgebra linear, simplificando a sua solução numérica.

Expansão das funções de onda: A função periódica $u_{nk}(r)$ é expandida em uma série de ondas planas:

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.22)$$

onde G são os vetores da rede recíproca e $c_{n\mathbf{k}}(G)$ são os coeficientes a serem determinados. A inserção da função de onda de Bloch, $\psi_{nk}(r)$, na equação de Kohn-Sham, e a subsequente utilização das propriedades de periodicidade do cristal, leva a uma reformulação da equação que facilita a sua solução numérica.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

onde:

$\psi_i(r)$ são os orbitais de Kohn-Sham,

ϵ_i são as energias dos orbitais,

$V_{eff}(r)$ é o potencial efetivo, que inclui o potencial externo, o potencial Hartree e o potencial de troca-correlação.

A função onda é 2.21, e substituindo a função de onda de Bloch na equação de Kohn-Sham, obtemos:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{n\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

Aplicando as propriedades de periodicidade, no potencial efetivo $V_{eff}(r)$, também possui a periodicidade da rede cristalina, o operador laplaciano, ∇^2 , aplicado à função de onda de Bloch, resulta em termos que podem ser simplificados usando a periodicidade de $u_{nk}(r)$, encontramos a equação de Kohn-Sham se transformada em uma equação para a função periódica $u_{nk}(r)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla + i\mathbf{k})^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{n\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

Esse truncamento da série: Na prática, a série de ondas planas é truncada, considerando apenas os vetores G cujo módulo satisfaz $|k + G| \leq K_{max}$, onde K_{max} é um corte de energia escolhido para equilibrar precisão e custo computacional. Na formação e diagonalização da matriz de Hamiltoniano: Com o truncamento, a equação de Kohn-Sham

transforma-se em um problema de autovalores matricial:

$$\sum_{\mathbf{G}'} H_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}') = E_{n\mathbf{k}} c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (2.26)$$

Onde:

$\sum_{\mathbf{G}'}$ denota a soma sobre todos os vetores da rede recíproca \mathbf{G}' ,
 $H_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(k)$ são os elementos da matriz Hamiltoniana na representação das ondas planas,
 $c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}')$ são os coeficientes da expansão da função de onda em ondas planas,
 $c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ são os coeficientes da expansão da função de onda em ondas planas,
 $E_{n\mathbf{k}}$ é a energia do estado eletrônico com índice de banda n e vetor de onda k ,
 $c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ são os coeficientes da expansão da função de onda em ondas planas,

O cálculo dos autovalores e autovetores: A diagonalização da matriz $H_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(k)$ fornece os autovalores $E_{n\mathbf{k}}$ (energias) e os autovetores $c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ (coeficientes das ondas planas) para cada vetor de onda k e a construção da densidade eletrônica: Com os coeficientes $c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G})$, a densidade eletrônica é calculada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} |\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.27)$$

onde

$\rho(r)$ é a densidade eletrônica no ponto r ,
 $\sum_{n,\mathbf{k}}$ representa a soma sobre todos os estados eletrônicos, indexados pelo índice de banda n e pelo vetor de onda k ,
 $f_{n\mathbf{k}}$ é o fator de ocupação do estado $n\mathbf{k}$, que indica a probabilidade de o estado estar ocupado por um elétron,
 $|\psi_{n\mathbf{k}}(r)|^2$ é o módulo quadrado da função de onda de Bloch, que representa a densidade de probabilidade de encontrar um elétron no estado $n\mathbf{k}$ na posição r ,

Iteração até a autocoerência: A densidade eletrônica obtida é usada para recalculer o potencial efetivo $V_{eff}(r)$, e o processo é repetido até que a densidade e o potencial converjam, atingindo a autocoerência.

2.7 Método PAW(Projector Augmented Wave)

O Método PAW (Projector Augmented Wave) é uma técnica avançada empregada em cálculos de estrutura eletrônica no âmbito da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Desenvolvido por Peter E. Blöchl em 1994, o PAW combina a precisão dos métodos *all-electron* com a eficiência computacional dos métodos de pseudopotenciais, oferecendo uma descrição detalhada das propriedades eletrônicas de materiais (MARTIN, 2020).

O método PAW baseia-se na divisão do espaço em duas regiões distintas: Região de caroço: Próxima aos núcleos atômicos, onde os elétrons de caroço estão localizados e as funções de onda apresentam oscilações rápidas devido à forte atração nuclear. Região de valência: Mais distante dos núcleos, onde os elétrons de valência, responsáveis pelas ligações químicas, estão localizados e as funções de onda são mais suaves. Na região de caroço, as funções de onda oscilam rapidamente, exigindo uma base numérica extensa para sua descrição precisa. O método PAW contorna essa dificuldade introduzindo uma transformação linear que mapeia as funções de onda *all-eléctron* em funções de onda auxiliares suaves, facilitando sua representação numérica. Essa transformação é realizada por meio de operadores de projeção que atuam nas funções de onda, permitindo a recuperação das propriedades *all-eléctron* a partir das funções de onda suavizadas (MARTIN, 2020).

O método PAW descreve com precisão os elétrons de caroço, essencial para propriedades que dependem da região próxima ao núcleo, como interações hiperfinas e efeitos de spin-órbita. Ao utilizar funções de onda suaves na região de valência, o método reduz significativamente o custo computacional em comparação com métodos *all-eléctron* tradicionais. O PAW permite o uso de diferentes funcionais de troca-correlação e pseudopotenciais, adaptando-se a uma ampla gama de sistemas e propriedades eletrônicas.

O método PAW é amplamente utilizado em cálculos de estrutura eletrônica de diversos sistemas, incluindo: Sólidos Cristalinos: Metais, semicondutores e isolantes, onde a precisão na descrição das bandas eletrônicas é crucial. Superfícies e Interfaces: Estudos de catálise, crescimento de filmes finos e propriedades de adsorção. Moléculas: Análise de estruturas, propriedades eletrônicas e mecanismos de reações químicas. Materiais Nanoestruturados: Investigação de nanotubos de carbono, grafeno, pontos quânticos e outros nanomateriais. O método PAW representa um avanço significativo nos cálculos de estrutura eletrônica, combinando precisão e eficiência. Ele se tornou uma ferramenta essencial para a pesquisa em física da matéria condensada, ciência dos materiais e química, permitindo a investigação detalhada de uma ampla gama de propriedades de materiais (MARTIN, 2020).

2.8 Método Tight-Binding (TB)

Abordaremos agora os métodos semi-empíricos de TB, que podem ser utilizados como uma abordagem alternativa aos cálculos de primeiros princípios (FP) (DIAS, 2019). Esses métodos são particularmente úteis para sistemas com um grande número de átomos ou para cálculos computacionalmente intensivos, como a equação de Bethe-Salpeter

(DIAS, 2016),(DIAS, 2019).

O Hamiltoniano de Tight-Binding pode ser parametrizado diretamente a partir de simulações de FP ou de dados experimentais, com o objetivo de reproduzir uma estrutura eletrônica próxima à obtida por FP (DIAS, 2019). Geralmente, o TB é empregado para descrever estruturas eletrônicas, mas algumas variações do método permitem também realizar dinâmica molecular, especialmente quando o Hamiltoniano TB possui dependência explícita das distâncias interatômicas (DIAS; SILVEIRA; QU, 2023).

Uma das principais vantagens do formalismo TB é a facilidade de acesso ao Hamiltoniano, permitindo ao usuário inserir Hamiltonianos efetivos externos para simular determinados efeitos físicos (DIAS, 2019). Exemplos incluem efeitos de proximidade devido à magnetização externa ou o efeito Rashba, cuja simulação em formalismos de FP pode ser mais custosa computacionalmente (DIAS, 2019).

2.8.1 Formalismo Geral

Um átomo isolado possui seus próprios níveis eletrônicos, que variam dependendo de suas características fundamentais (DIAS, 2019). Quando dois ou mais átomos se aproximam, seus estados eletrônicos se acoplam, originando uma nova estrutura para o sistema como um todo. Esse aglomerado periódico formando uma única estrutura é conhecido como estrutura cristalina (DIAS; SILVEIRA; QU, 2023).

Em materiais isolantes, a sobreposição das funções de onda dos elétrons de valência na rede cristalina é pequena, uma vez que esses estados eletrônicos estão bem localizados próximos aos núcleos atômicos, apresentando uma forte atração eletrostática com os mesmos (DIAS, 2019). Por outro lado, em materiais condutores, essa sobreposição torna-se maior, resultando em maior mobilidade dos elétrons de valência na estrutura cristalina. Os semicondutores situam-se entre essas classificações, apresentando uma distribuição eletrônica menos localizada e uma sobreposição moderada entre as funções de onda (MARTIN, 2020).

Os elétrons de valência dos átomos vizinhos interagem entre si. Nessa situação, o método Tight-Binding (TB) pode ser extremamente útil, pois a sobreposição entre os orbitais atômicos vizinhos é grande o suficiente para exigir correções nas funções de onda dos átomos isolados, mas não tão grande a ponto de tornar a descrição atômica irrelevante (DIAS, 2019). Assim, podemos assumir que o Hamiltoniano da rede cristalina pode ser aproximado, nas proximidades de cada ponto da rede, pelo Hamiltoniano H do átomo localizado nesse ponto (DIAS, 2019).

Para descrever a estrutura de bandas de uma rede cristalina, é necessário resolver a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle \quad (2.28)$$

onde o Hamiltoniano H é descrito por:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_{\vec{R}} V(\vec{r} - \vec{R}), \quad (2.29)$$

em que o primeiro termo corresponde à energia cinética do elétron, e o segundo termo caracteriza o potencial efetivo da rede cristalina. A distância $\vec{r} - \vec{R}$ representa a separação entre a posição do elétron \vec{r} e o núcleo atômico \vec{R} (DIAS; SILVEIRA; QU, 2023).

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_{\vec{R}_C, \vec{R}_i} V(\vec{r} - (\vec{R}_C + \vec{R}_i)), \quad (2.30)$$

Aqui, \vec{R}_C representa a posição das células vizinhas, e \vec{R}_i são as posições atômicas dentro da célula unitária. Na aproximação Tight-Binding, delimitamos o número de células vizinhas, desconsiderando o potencial efetivo da rede para as células além das vizinhas selecionadas (MARTIN, 2020).

A autofunção $\Psi(\vec{k}, \vec{r})$ é definida pela combinação linear de orbitais atômicos *do inglês Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)* de Bloch, $\phi_n(\vec{k}, \vec{r})$, para cada nível eletrônico n , sendo centrada em cada posição atômica. Essas funções de Bloch são amplamente utilizadas para estruturas periódicas e são definidas como:

$$\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{n'=1}^j c_{nn'}(\vec{k}) \phi_{n'}(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.31)$$

onde $c_{nn'}(\vec{k})$ são os coeficientes do LCAO, definidos por autovetores obtidos da diagonalização do Hamiltoniano, e $\phi_{n'}(\vec{k}, \vec{r})$ que são descritas por:

$$\phi_{n'}(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_C, \vec{R}_i} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_C} \phi_{n'}(\vec{r} - (\vec{R}_C + \vec{R}_i)); (n = 1, 2 \dots j) \quad (2.32)$$

onde N 's são os números de células unitárias R_c , $\phi_{n'}$ corresponde ao orbital atômico. O fator de fase $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_C}$ tem como rede periódica e número de orbital atômico considerado no LCAO como base em j . Portanto, temos j funções de Bloch em um sólido para um dado (\vec{k}). As funções de Bloch são invariáveis por translações dos vetores da rede

(DIAS; SILVEIRA; QU, 2023).

$$\phi_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{a}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_C, \vec{R}_i} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_C} \phi_n(\vec{r} + \vec{a} - \vec{R}_C - \vec{R}_i) \quad (2.33)$$

$$= e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_C, \vec{R}_i} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_C - \vec{a})} \phi_n(\vec{r} - (\vec{R}_C + \vec{R}_i - \vec{a})) \quad (2.34)$$

$$= e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \phi_n(\vec{k}, \vec{r}). \quad (2.35)$$

Como a autofunção $\Psi_n(\vec{k}, \vec{r})$ também satisfaz o teorema de Bloch 2.35, a soma na equação 2.31 é realizada apenas sobre os orbitais de Bloch $\phi_n(\vec{k}, \vec{r})$ com o mesmo valor de \vec{k} . O n-ésimo autovalor $E_n(\vec{k})$, como uma função de \vec{k} , é dado por:

$$E_n(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_n | H | \Psi_n \rangle}{\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle} = \frac{\int d\mathbf{r} \Psi_n^* H \Psi_n}{\int d\mathbf{r} \Psi_n^* \Psi_n} \quad (2.36)$$

Substituindo a equação 2.31 na 2.37 e mudando o índice mudo, temos:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\sum_j \sum_{n,n'} c_{in}^* c_{in'} \langle \phi_n | H | \phi_{n'} \rangle}{\sum_j \sum_{n,n'} c_{in}^* c_{in'} \langle \phi_n | \phi_{n'} \rangle} \equiv \frac{\sum_j \sum_{n,n'} H_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}}{\sum_j \sum_{n,n'} S_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}}. \quad (2.37)$$

onde $H_{nn'}(\vec{k})$ são definidos como integrais de salto (*hopping integrals*), pois descrevem o salto do elétron entre diferentes átomos da rede. $S_{nn'}(\vec{k})$ são os elementos integrais de sobreposição (*overlap integrals*), que representam a sobreposição orbital. Em uma base ortogonal, temos $S_{nn'}(\vec{k}) = \delta_{n,n'}$. Por definição, temos (DIAS; SILVEIRA; QU, 2023):

$$H_{nn'}(\vec{k}) = \langle \phi_n | H | \phi_{n'} \rangle \quad (2.38)$$

$$S_{nn'}(\vec{k}) = \langle \phi_n | \phi_{n'} \rangle \quad (2.39)$$

Quando os valores das matrizes $H_{nn'}(\vec{k})$ e $S_{nn'}(\vec{k})$ são fixos para um dado \vec{k} , o coeficiente c_{in}^* é otimizado minimizando a energia $E_i(\vec{k})$. Como o coeficiente c_{in}^* também é uma função de \vec{k} , tomamos a derivada parcial em relação a c_{in}^* , mantendo $c_{in'}^*$, $c_{in'}$ e c_{in} constantes, obtendo um mínimo local para a energia:

$$\frac{\partial E_i(\vec{k})}{\partial c_{in}^*} = \frac{\sum_{n'} H_{nn'}(\vec{k}) c_{in'}}{\sum_{n'} S_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}} - \frac{\sum_{n'} H_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}}{\left(\sum_{n'} S_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}\right)^2} \sum_{n'} S_{nn'}(\vec{k}) c_{in'} = 0. \quad (2.40)$$

Multiplicando ambos os lados da equação 2.40 por $\sum_{n'} S_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}$ e usando a expressão 2.36 no segundo termo, obtemos:

$$\sum_{n'}^N H_{nn'}(\vec{k}) c_{in'} = E_i(\vec{k}) \sum_{n'}^N S_{nn'}(\vec{k}) c_{in'} \quad (2.41)$$

definindo $c_{in'}$ como vetor coluna:

$$\begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ \vdots \\ c_{iN} \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

Podemos escrever:

$$H\vec{c}_i = E_i(\vec{k})S\vec{c}_i, \quad (2.43)$$

Transpondo o lado direito da equação 2.43, temos:

$$H - E_i(\vec{k})S]\vec{c}_i = 0, \quad (2.44)$$

Temos como solução trivial $\vec{c}_i = 0$. Para encontrar as soluções não triviais, precisamos satisfazer a seguinte condição:

$$\det[H - ES] = 0. \quad (2.45)$$

Neste formalismo, também podemos escrever nossos elementos da matriz Hamiltoniana e da matriz de sobreposição, na base dos orbitais de Bloch, utilizando a seguinte notação simplificada (DIAS; SILVEIRA; QU, 2023):

$$\langle j, \gamma', \vec{k} | H | i, \gamma, \vec{k} \rangle = \sum_{\vec{R}_I} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_I} t_{i,j}^{\gamma,\gamma'}(l, m, n) + \epsilon_i^\gamma \delta_{\gamma,\gamma'} \delta_{i,j}, \quad (2.46)$$

$$\langle j, \gamma', \vec{k} | S | i, \gamma, \vec{k} \rangle = \sum_{\vec{R}_I} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_I} s_{i,j}^{\gamma,\gamma'}(l, m, n) + \delta_{\gamma,\gamma'} \delta_{i,j}, \quad (2.47)$$

e

$$|i, \gamma, \vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_C} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_C} \phi_\gamma(\vec{r} - \vec{R}_C - \vec{R}_i), \quad (2.48)$$

onde os índices i, j correspondem aos sítios atômicos dentro da célula unitária, os índices γ, γ' correspondem ao tipo de orbital atômico (por exemplo, s, p_x, p_y, \dots), e \vec{R}_I são os vetores entre dois sítios atômicos.

As células unitárias vizinhas C, C' são descritas por $\vec{R}_I = \vec{R}_C - \vec{R}_{C'}$. Os valores ϵ_i^γ representam a energia local (on-site) do orbital atômico γ localizado no sítio i , e os parâmetros de salto (hopping) ou sobreposição $t(s)_{i,j}^{\gamma,\gamma'}(l, m, n)$ descrevem a interação entre os orbitais γ e γ' localizados nos sítios i e j na direção (l, m, n) , definida por:

$$\frac{\vec{R}_I + \vec{R}_i - \vec{R}_j}{|\vec{R}_I + \vec{R}_i - \vec{R}_j|}. \quad (2.49)$$

Esses parâmetros de energia local e de salto são ajustados diretamente a partir de cálculos de primeiros princípios (FP). No entanto, tratar cada $t(s)_{i,j}^{\gamma,\gamma'}(l, m, n)$ como um parâmetro independente pode tornar o procedimento de ajuste muito complicado e pode também desconsiderar algumas simetrias intrínsecas da rede cristalina (DIAS; SILVEIRA; QU, 2023).

Uma solução para isso é reduzir o número de parâmetros aproveitando essas simetrias. Uma aproximação comum para essa redução é a aproximação de dois centros de Slater-Koster, explicada na próxima seção.

2.8.2 A aproximação de dois centros de Slater–Koster

Em 1954, Slater e Koster estabeleceram uma parametrização para ajustar a estrutura de bandas cristalinas utilizando o modelo de Tight Binding (DIAS, 2016). Nesta metodologia, os elementos da matriz entre orbitais atômicos são descritos como constantes, que são utilizados como parâmetros de ajuste do modelo (DIAS; SILVEIRA; QU, 2023).

Neste trabalho, Slater e Koster apresentaram o que chamam de aproximação de dois centros para os elementos da matriz. Esse nome deriva da aproximação do potencial cristalino pela soma de potenciais esfericamente simétricos ao redor de cada átomo. Nesta aproximação, os elementos da matriz entre dois orbitais de sítios distintos podem envolver o potencial de ambos os átomos, mas apenas dois a dois (DIAS; SILVEIRA; QU, 2023). Os elementos da matriz que correspondem à interação de um terceiro sítio com os dois já citados são desprezados (DIAS, 2016).

Em vez de usar os elementos da matriz entre os orbitais quantizados em relação a uma direção particular no espaço, esta aproximação define os elementos da matriz como uma combinação dos integrais de dois centros de Slater–Koster em relação ao eixo entre esses orbitais (DIAS; SILVEIRA; QU, 2023). Esses elementos da matriz são comumente denominados como: $V_{ss\sigma}, V_{sp\sigma}, V_{pp\sigma}, V_{pp\pi}, V_{sd\sigma}, V_{pd\sigma}, V_{pd\pi}, V_{dd\sigma}, V_{dd\delta}$ e $V_{dd\pi}$, conforme mos-

trado na Figura 24. Essa representação pode ser estendida para orbitais f , se necessário (DIAS, 2016). Esses integrais podem ser definidos pelas seguintes expressões:

$$\begin{aligned}
V_{ss\sigma} &= \int \phi_s^*(\vec{r}) H \phi_s(\vec{r} - |\vec{R}_{ij}|\hat{z}) d\vec{r}, \\
V_{sp\sigma} &= \int \phi_s^*(\vec{r}) H \phi_{pz}(\vec{r} - |\vec{R}_{ij}|\hat{z}) d\vec{r}, \\
V_{pp\sigma} &= \int \phi_{pz}^*(\vec{r}) H \phi_{pz}(\vec{r} - |\vec{R}_{ij}|\hat{z}) d\vec{r}, \\
V_{pp\pi} &= \int \phi_{py}^*(\vec{r}) H \phi_{py}(\vec{r} - |\vec{R}_{ij}|\hat{z}) d\vec{r}, \\
V_{sd\sigma} &= \int \phi_s^*(\vec{r}) H \phi_{d_{z^2}}(\vec{r} - |\vec{R}_{ij}|\hat{z}) d\vec{r}, \\
V_{pd\sigma} &= \int \phi_{pz}^*(\vec{r}) H \phi_{d_{z^2}}(\vec{r} - |\vec{R}_{ij}|\hat{z}) d\vec{r}, \\
V_{pd\pi} &= \int \phi_{py}^*(\vec{r}) H \phi_{d_{yz}}(\vec{r} - |\vec{R}_{ij}|\hat{z}) d\vec{r}, \\
V_{dd\sigma} &= \int \phi_{d_{z^2}}^*(\vec{r}) H \phi_{d_{z^2}}(\vec{r} - |\vec{R}_{ij}|\hat{z}) d\vec{r}, \\
V_{dd\delta} &= \int \phi_{d_{x^2-y^2}}^*(\vec{r}) H \phi_{d_{x^2-y^2}}(\vec{r} - |\vec{R}_{ij}|\hat{z}) d\vec{r}, \\
V_{dd\pi} &= \int \phi_{d_{yz}}^*(\vec{r}) H \phi_{d_{yz}}(\vec{r} - |\vec{R}_{ij}|\hat{z}) d\vec{r}.
\end{aligned}$$

Aqui, H é o Hamiltoniano cristalino, $|\vec{R}_{ij}|$ é a distância entre os dois sítios atômicos (i, j) e ϕ_γ é o orbital atômico identificado pelo índice de sua parte angular γ .

Essa formulação permite o cálculo dos elementos da matriz para qualquer estrutura cristalina arbitrária (DIAS, 2016). Esses elementos da matriz dependem dos parâmetros de Slater-Koster, mostrados na Figura 5.1, e da direção entre os dois átomos interagentes, definida pelos seus cossenos direcionais l, m, n , que correspondem, respectivamente, às componentes das direções x, y, z (DIAS; SILVEIRA; QU, 2023).

Representamos como \vec{R}_{ij} o vetor de salto (hopping vector) que conecta dois sítios diferentes, utilizando a seguinte notação:

$$\vec{R}_{ij} = |\vec{R}_{ij}|(l, m, n),$$

onde (l, m, n) são os cossenos direcionais. Os elementos da matriz Hamiltoniana podem ser obtidos pela combinação dos integrais de dois centros de Slater-Koster e a direção do salto (l, m, n) , utilizando a notação $t_{i,j}^{\gamma,\gamma'}(l, m, n)$, onde $\gamma(\gamma')$ representa o orbital atômico no sítio $i(j)$. Nesta notação, os elementos da matriz Hamiltoniana podem ser escritos como (DIAS, 2016),(DIAS, 2019):

$$\begin{aligned}
t_{i,j}^{s,s}(l, m, n) &= V_{ss\sigma}, \\
t_{i,j}^{s,p_x}(l, m, n) &= lV_{sp\sigma}, \\
t_{i,j}^{s,p_y}(l, m, n) &= mV_{sp\sigma}, \\
t_{i,j}^{s,p_z}(l, m, n) &= nV_{sp\sigma}, \\
t_{i,j}^{p_x,p_x}(l, m, n) &= l^2V_{pp\sigma} + (1 - l^2)V_{pp\pi}, \\
t_{i,j}^{p_x,p_y}(l, m, n) &= lmV_{pp\sigma} - lmV_{pp\pi}, \\
t_{i,j}^{p_x,p_z}(l, m, n) &= lnV_{pp\sigma} - lnV_{pp\pi}, \\
t_{i,j}^{p_y,p_y}(l, m, n) &= m^2V_{pp\sigma} + (1 - m^2)V_{pp\pi}, \\
t_{i,j}^{p_y,p_z}(l, m, n) &= mnV_{pp\sigma} - mnV_{pp\pi}, \\
t_{i,j}^{p_z,p_z}(l, m, n) &= n^2V_{pp\sigma} + (1 - n^2)V_{pp\pi}.
\end{aligned}$$

Para orbitais d , temos:

$$\begin{aligned}
t_{i,j}^{s,d_{z^2}}(l, m, n) &= \left(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2) \right) V_{sd\sigma}, \\
t_{i,j}^{s,d_{xy}}(l, m, n) &= \sqrt{3}lmV_{sd\sigma}, \\
t_{i,j}^{s,d_{x^2-y^2}}(l, m, n) &= \frac{\sqrt{3}}{2}(l^2 - m^2)V_{sd\sigma}, \\
t_{i,j}^{s,d_{yz}}(l, m, n) &= \sqrt{3}mnV_{sd\sigma}, \\
t_{i,j}^{s,d_{zx}}(l, m, n) &= \sqrt{3}lnV_{sd\sigma}.
\end{aligned}$$

Para interações $p - d$:

$$\begin{aligned}
t_{i,j}^{p_x,d_{z^2}}(l, m, n) &= l \left(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2) \right) V_{pd\sigma} - \sqrt{3}ln^2V_{pd\pi}, \\
t_{i,j}^{p_y,d_{z^2}}(l, m, n) &= m \left(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2) \right) V_{pd\sigma} - \sqrt{3}mn^2V_{pd\pi}, \\
t_{i,j}^{p_z,d_{z^2}}(l, m, n) &= n \left(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2) \right) V_{pd\sigma} - \sqrt{3}n(l^2 + m^2)V_{pd\pi}.
\end{aligned}$$

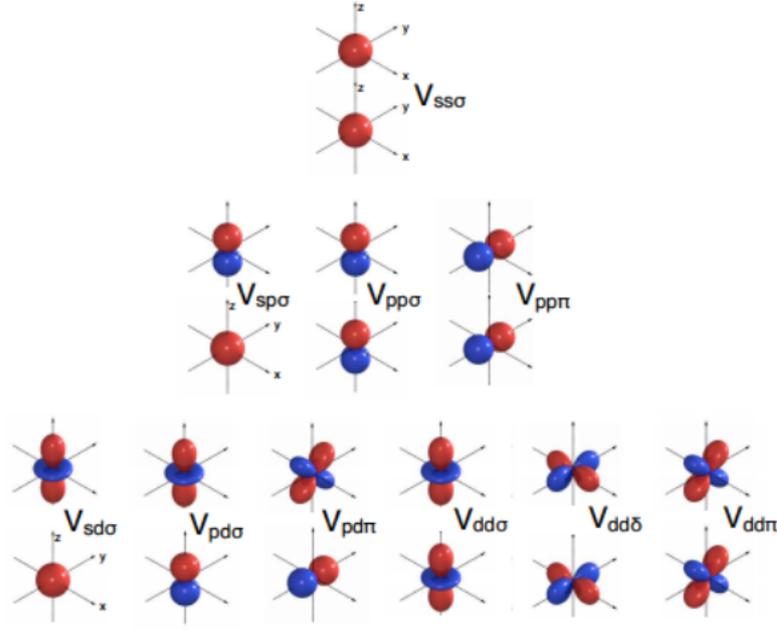


Figura 24 – Representação gráfica das integrais de dois centros de Slater-Koster

Os elementos para orbitais $d-d$ seguem uma estrutura similar, utilizando combinações dos integrais $V_{dd\sigma}$, $V_{dd\pi}$ e $V_{dd\delta}$, dependendo dos cossenos direcionais (l, m, n) . Essas expressões são fundamentais para construir o Hamiltoniano em sistemas de tight binding e capturam as interações entre orbitais de acordo com a direção relativa e os parâmetros de Slater-Koster (DIAS, 2016),(DIAS, 2019).

$$t_{i,j}^{d_{yz},d_{yz}}(l, m, n) = 3m^2n^2V_{dd\sigma} + (m^2 + n^2 - 4m^2n^2)V_{dd\pi} + (l^2 + m^2n^2)V_{dd\delta},$$

$$t_{i,j}^{d_{yz},d_{xz}}(l, m, n) = 3ln^2mV_{dd\sigma} + lm(1 - 4n^2)V_{dd\pi} + lm(n^2 - 1)V_{dd\delta},$$

$$t_{i,j}^{d_{xz},d_{xz}}(l, m, n) = 3l^2n^2V_{dd\sigma} + (l^2 + n^2 - 4l^2n^2)V_{dd\pi} + (m^2 + l^2n^2)V_{dd\delta}.$$

Para avaliar os elementos conjugados complexos da matriz de salto, podemos utilizar a regra do número quântico angular, definida como:

$$t_{i,j}^{\gamma',\gamma}(l, m, n) = (-1)^{L_\gamma + L_{\gamma'}} t_{i,j}^{\gamma,\gamma'}(l, m, n), \quad (2.50)$$

onde L_γ e $L_{\gamma'}$ são os números de momento angular dos orbitais γ e γ' , respectivamente.

As integrais de Slater-Koster mencionadas nesta seção são utilizadas como os parâmetros do Hamiltoniano de Tight Binding (TB), em vez de definir um parâmetro para cada elemento da matriz. Contudo, na formulação tradicional, é necessário inserir novos parâmetros de integrais de Slater-Koster para cada distância diferente entre vizinhos na

rede cristalina. Assim, conforme consideramos ordens superiores de vizinhos (n -ésimos vizinhos), o número de parâmetros aumenta significativamente (DIAS, 2016),(DIAS, 2019).

Os valores numéricos desses parâmetros (isto é, os integrais de Slater-Koster) são obtidos ajustando os autovalores do Hamiltoniano TB aos autovalores de primeiros princípios (FP). Essa aproximação também pode ser usada para calcular os elementos da matriz de sobreposição ($s_{i,j}^{\gamma,\gamma}(l, m, n)$), no entanto, nas expressões dos integrais de Slater-Koster, o Hamiltoniano cristalino H é substituído por 1. Por isso, é necessário definir um novo conjunto de parâmetros para esses termos (DIAS, 2016).

2.9 Teoria do Funcional da Densidade baseada no método Tight-Binding (DFTB)

A Teoria do Funcional da Densidade baseada no método de *tight binding* (DFTB, do inglês Density Functional based Tight Binding) é uma aproximação à Teoria do Funcional da Densidade (DFT) que busca equilibrar precisão e eficiência computacional. Enquanto a DFT oferece uma descrição detalhada das interações eletrônicas, seu alto custo computacional pode ser proibitivo para sistemas de grande porte (DIAS, 2016). Por outro lado, o método de ligação forte (*tight binding*) simplifica o tratamento das interações eletrônicas, mas pode carecer de precisão em determinadas situações (DIAS, 2019). O DFTB combina elementos de ambos os métodos, utilizando uma expansão da energia total da DFT e incorporando parâmetros derivados de cálculos de DFT completos, resultando em uma abordagem que mantém a precisão essencial da DFT com uma redução significativa no custo computacional (DIAS, 2016). Essa combinação torna o DFTB especialmente adequado para a simulação de sistemas grandes e complexos, como moléculas orgânicas, polímeros, biomoléculas e materiais nanoestruturados. Ao reduzir a complexidade computacional sem comprometer substancialmente a precisão, o DFTB permite a investigação de propriedades eletrônicas e estruturais desses sistemas de forma mais acessível e eficiente (DIAS, 2019).

A densidade eletrônica é expressa como uma densidade de referência ρ_0 somada a uma pequena flutuação $\delta\rho$:

$$\rho = \rho_0 + \delta\rho \quad (2.51)$$

Essa densidade eletrônica é inserida na expressão de energia total da DFT:

$$E[\rho] = E[\rho_0] + \int \frac{\delta\rho}{\delta E} \delta\rho dr + \frac{1}{2} \int \left. \frac{\delta^2 E}{\delta\rho^2} \right|_{\rho_0} \delta\rho dr + \dots \quad (2.52)$$

Após expandir $E_{xc}[\rho_0 + \delta\rho]$ em série de Taylor até a segunda ordem, a energia pode ser reescrita como:

$$E[\rho] = E_{bnd} + E_{rep} + E_{corr} \quad (2.53)$$

onde

$E[\rho]$ representa o valor esperado da densidade de energia,

E_{bnd} representa a energia de ligação,

E_{rep} representa a energia de repulsão,

E_{corr} representa a energia de correlação.

2.9.1 Modelo Padrão do DFTB Sem Auto-Consistência

No modelo padrão do DFTB, o termo de segunda ordem E_{corr} é negligenciado, simplificando o cálculo. Os orbitais de Kohn-Sham são representados como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO):

$$\psi_i = \sum_n C_{in} \phi_n \quad (2.54)$$

Dessa forma, o problema secular é dado por:

$$\sum_n (H_{mn}^0 - ES_{mn}) C_{in} = 0 \quad (2.55)$$

\sum_n representa o somatório sobre o índice n,

H_{mn}^0 representa o elemento de matriz do Hamiltoniano. O sobrescrito 0 pode indicar um estado de referência ou não perturbado,

E representa a energia,

S_{mn} representa o elemento de matriz de sobreposição,

C_{in} representa o coeficiente da função de onda.

2.9.2 Correção de Carga Auto-Consistente: SCC-DFTB

Para melhorar a descrição de interações de longo alcance e sistemas heteronucleares, o DFTB foi estendido para incluir correções de segunda ordem. A flutuação de densidade $\delta\rho$ é escrita como uma superposição de contribuições atômicas $\delta\rho_a$:

$$\delta\rho = \sum_a \delta\rho_a \quad (2.56)$$

Na aproximação monopolar, a flutuação de densidade é simplificada para

$$\delta\rho_a = \Delta q_a F_a(r) \quad (2.57)$$

onde

- $\delta\rho_a$ representa a variação na densidade de carga associada ao átomo a.
- Δq_a representa a variação na carga do átomo a.
- $F_a(r)$ representa uma função que descreve a distribuição espacial da densidade de carga do átomo a.

A energia total no SCC-DFTB é então expressa como:

$$E_{total} = E_{bnd} + E_{rep} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} \gamma_{ab} \Delta q_a \Delta q_b \quad (2.58)$$

E_{total} representa a energia total do sistema,

E_{bnd} representa a energia de ligação,

E_{rep} representa a energia de repulsão,

$\frac{1}{2}$ é um fator de escala,

$\sum_{a \neq b}$ representa o somatório sobre todos os pares de átomos a e b , onde a é diferente de b ,

γ_{ab} representa o parâmetro de interação entre os átomos a e b ,

Δq_a representa a variação na carga do átomo a,

Δq_b representa a variação na carga do átomo b.

3 Funções de Wannier maximamente localizadas

As funções de Wannier localizadas e as funções de Bloch são conceitos fundamentais da teoria de bandas em sólidos cristalinos. Enquanto as funções de Bloch são soluções para a equação de Schrödinger que descrevem a propriedade de onda dos elétrons em um sólido, as funções de Wannier localizadas são definidas a partir das funções de Bloch e são utilizadas para descrever as propriedades dos elétrons em um sólido de forma mais intuitiva (IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013).

Enquanto as funções de Bloch são distribuídas periodicamente em todo o cristal, as funções de Wannier localizadas são centradas em torno de um átomo ou sítio específico do cristal. Em outras palavras, as funções de Bloch são delocalizadas em todo o cristal, enquanto as funções de Wannier localizadas são altamente localizadas em torno de um ponto (CASTRO, 2023),(RIDOLFI, 2017).

As funções de Bloch são comumente utilizadas para calcular a estrutura eletrônica de sólidos cristalinos, incluindo propriedades como bandas de energia, densidades de estados e transporte eletrônico. As funções de Wannier localizadas são frequentemente usadas para calcular propriedades de elétrons fortemente localizados, tais como polarização elétrica, momentos dipolares e polarizabilidades (IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013).

A determinação das funções de Wannier localizadas e as generalizações associadas a um conjunto de bandas de Bloch em um sólido cristalino. As funções Wannier generalizadas que queremos são um conjunto de orbitais ortonormais localizados, abrangendo o mesmo espaço que o conjunto especificado de bandas de Bloch (CASTRO, 2023),(RIDOLFI, 2017).

A minimização da expressão $\sum_n \langle r^2 \rangle_n - \langle r \rangle^2 n$ das funções de Wannier no espaço real é realizada para obter a localização espacial das funções Wannier e minimizar sua extensão espacial. Esse cálculo é baseado nas funções de Bloch representadas em uma rede de pontos k . A minimização é feita no espaço das matrizes unitárias $U_{mn}^{(k)}$, que descrevem a rotação nas bandas de Bloch em cada ponto k (RIDOLFI, 2017).

Ao minimizar essa expressão, estamos procurando as funções Wannier que melhor se aproximam das funções de Bloch, no sentido de minimizar a extensão espacial das funções Wannier. Essas funções Wannier localizadas representam uma base ortonormal de funções espaciais, que abrangem o mesmo espaço que o conjunto especificado de bandas de Bloch (YU et al., 2017).

Uma vez determinadas as funções Wannier localizadas, podemos calcular a polari-

zação elétrica total localizada em cada centro de Wannier. Essa polarização elétrica total pode ser usada para entender as propriedades eletrônicas e ópticas do material.

O estudo de sólidos cristalinos periódicos leva naturalmente a uma representação para o estado fundamental eletrônico em termos de orbitais de Bloch estendidos ψ_{nk} , que são chamados através de suas bandas n e momento cristal k números quânticos. Tornando nosso estudo mais interessante e atrativo quando os nossos termos nas orbitais localizados da função de Wannier $W(r - R)$. E isso é formalmente definido por meio de uma transformação unitária dos orbitais de Bloch e são expressas no espaço real de acordo com a banda n e o vetor da rede célula unitária R a que pertencem (RIDOLFI, 2017).

A representação de Wannier do problema eletrônico é amplamente conhecida por sua utilidade como ponto de partida para desenvolvimentos formais, como a teoria semi-clássica da dinâmica de elétrons ou a teoria das interações magnéticas em sólidos. Mas recentemente, a importância prática das funções de Wannier na teoria da estrutura eletrônica computacional está aumentando com dois desenvolvimentos recentes.

Para desenvolver o chamado métodos ordem- N ou escala linear, ou seja, métodos para os quais o tempo computacional para a resolução para as escalas eletrônicas do estado fundamental apenas como a primeira potência do tamanho do sistema, em vez da terceira potência típica de métodos convencionais baseados na resolução de estados de Bloch. (YU et al., 2017)

Esses métodos são baseados na resolução direta de orbitais Wannier ou semelhantes a Wannier localizados que abrangem o subespaço ocupado e, portanto, dependem das propriedades de localização das funções Wannier. Em segundo lugar, uma teoria moderna de polarização elétrica de isolantes cristalinos surgiu recentemente, e pode ser formulada em termos de uma geometria de uma fase na representação de Bloch, ou equivalentemente, em termos das localizações dos centros Wannier.

Então a ideia é realizar, para uma dada molécula ou cluster, uma transformação unitária da unidade ocupada por partículas e auto-estados Hamiltonianos para um conjunto de orbitais localizados, que correspondem mais de perto à visão química (Lewis) de orbitais em ligação molecular. Definimos os orbitais moleculares localizados como sendo a maximização das auto-interações Coulombianas ou quadráticas dos orbitais moleculares (WANG; MA; LI, 2021). Uma das motivações para tais abordagens é a noção de que as moléculas de orbitais localizados podem formar a base para uma representação eficiente de correlações eletrônicas em abordagens de muitos corpos e no caso de estado sólido estendido.(YU et al., 2017)

Mesmo no caso de uma única banda isolada, sabe-se que a função de Wannier $w_n(r)$ não é única, devido a uma indeterminação de fase $\exp[i\phi_n(k)S]$ dos orbitais de Bloch $\psi_{nk}(r)$. No caso, as condições necessárias para obter um conjunto de valores loca-

lizados máximos, com o decaimento exponencial das funções Wannier, são conhecidas. A determinação das funções Wannier localizadas ao máximo para o caso de bandas compostas. Agora, uma indeterminação mais forte está presente, representável por uma matriz unitária livre U_{mn}^k entre os orbitais de Bloch ocupados em cada vetor de onda. Exigimos a escolha de um conjunto particular de U_{mn}^k de acordo com o critério de que a soma Σ dos segundos momentos das funções Wannier correspondentes seja minimizada (YU et al., 2017). Mostramos que Σ pode ser decomposto em uma soma de duas contribuições.

- É invariante em relação ao U_{mn}^k e reflete a dispersão de k -espaço do operador de projeção de banda,
- Reflete até que ponto as funções Wannier falham ser autofunções dos operadores de posição projetada em banda. A formulação se reduz às anteriores no caso de uma única banda isolada, ou em uma dimensão, ou para cristais centros simétricos. (YU et al., 2017)

3.0.1 Bandas compostas e isoladas

Para um potencial periódico real $V(r)$, as autofunções de $H = \frac{p^2}{2m} + V(r)$ podem ser escritas como funções de Bloch $\psi_{nk}(r)$ onde o índice n refere-se à banda e o vetor de onda k é um número quântico que caracteriza a periodicidade do potencial. As funções de Bloch são dadas por:

$$\psi_{nk}(r) = u_k(r) \exp(ik \cdot r) \quad (3.1)$$

onde $u_k(r)$ é uma função periódica de período igual ao período do potencial, e r é o vetor posição. A constante k é um vetor no espaço recíproco, que é definida em termos dos vetores da rede de Bravais que caracterizam a periodicidade do potencial. Assumimos assim a ausência de eletricidade e campos magnéticos e suprimimos o spin.

Uma banda de Bloch é dita isolada se não é degenerada com qualquer outra banda em qualquer lugar na zona Brillouin (BZ). Por outro lado, diz-se que um grupo de bandas forma um grupo composto se estiverem ligados entre si por degenerações, mas são isolados de todas as bandas inferiores ou superiores. Por exemplo, no *Si* as quatro bandas de valência formam um composto, enquanto no *GaAs* a banda de valência mais baixa é isolada e os três superiores formam um grupo composto. No caso de bandas isoladas, é natural definir funções Wannier individualmente para cada banda. Ou seja, a função Wannier para a banda n (juntamente com suas imagens periódicas) abrange o mesmo espaço que a banda de Bloch isolada.

No caso de bandas compostas, porém, é mais natural considerar um conjunto de J “funções Wannier generalizadas” que (juntamente com suas imagens periódicas) ocupam o mesmo espaço que o conjunto composto de bandas Bloch J . Ou seja, a "generalização

Funções de Bloch " ψ_{nk} " que estão conectadas com a n -ésima função de Wannier generalizada não serão necessariamente autoestados do Hamiltoniano neste k , mas será relacionada a eles por uma transformação unitária $J \times J$.

A função de Wannier generalizada é uma função que pode ser usada para descrever o comportamento de elétrons em sólidos. Ela é geralmente aplicável a casos de sistemas periódicos, como cristais e sólidos. Ela é definida como uma transformação unitária que mapeia as funções de Bloch, que são soluções da equação de Schrödinger para um potencial periódico, em uma base localizada no espaço real. Essa transformação unitária é uma expressão matemática que fornece uma maneira de construir uma base de funções localizadas a partir das funções de Bloch. Também pode ser aplicada em todos os casos de sistemas periódicos, como cristais e sólidos. Isso inclui tanto sistemas isolados, como moléculas em sólidos, quanto sistemas compostos, como materiais complexos, metais e semicondutores; no entanto, é importante notar que, para sistemas compostos, a função de Wannier geralmente precisa ser adaptada para levar em conta as interações entre os átomos e as diferentes espécies de átomos presentes no material.

Isso pode exigir a utilização de métodos numéricos mais avançados e a incorporação de outros efeitos, como a presença de impurezas e defeitos no material. Para o caso isolado, $J = 1$, e as somas sobre n podem ser ignoradas. Para o caso composto, os termos "Função Bloch" e "Função Wannier" devem ser entendidos no sentido generalizado. Às vezes, pode ser conveniente considerar um grupo de bandas como compostas, mesmo quando alguns dos membros são realmente isolados.

Para *GaAs*, pode-se optar por considerar todas as quatro bandas de valência como um grupo composto. Neste caso, as funções Wannier irão assemelhar-se a pares de híbridos sp^3 ligados em s , sem dúvida a escolha mais natural. Além disso, as funções Wannier do *GaAs* definidas desta forma são consideravelmente mais localizadas do que as das três bandas de valência superiores ou inferiores separadamente. Novamente, a formulação abaixo deve ser aplicada igualmente a este caso, com n correndo sobre as J bandas adjacentes. O formalismo se aplica igualmente a qualquer banda ou grupo composto que pode existir em um metal ou isolante, independentemente da ocupação. No entanto, como os valores esperados dos operadores físicos dependem apenas dos estados ocupados, geralmente se está interessado no caso de bandas ocupadas em isolantes.

3.0.2 Definição

A função de Wannier R associada com a banda n é denotada por $w_n(r - R)$ ou $|R_n\rangle$. Em termos da função de Bloch $\psi_{nk}(r)$ ela é definida como:

$$|R_n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) |\psi_{n\vec{k}}\rangle \quad (3.2)$$

que é a região do espaço de onda k que contém todas as possíveis combinações dos vetores de rede que caracterizam o sólido. O vetor R denota o centro da função de Wannier, que pode ser escolhido em qualquer ponto dentro da célula unitária do sólido. A função de Wannier R representa a distribuição espacial dos elétrons na banda n e é normalmente usada para descrever as propriedades eletrônicas locais do material. A função de Wannier R é uma função real, normalizada e localizada no espaço, o que a torna mais conveniente para cálculos numéricos e análises teóricas.

As funções de Wannier também são usadas para descrever o transporte eletrônico em sólidos e para entender a natureza da ligação química nos materiais. Elas são particularmente úteis para descrever sistemas com forte acoplamento entre a eletrônica e a estrutura cristalina, como materiais ferroelétricos e supercondutores, e assim

$$|\psi_{nk}\rangle = \sum_R \exp(ikR) |R_n\rangle \quad (3.3)$$

O V é o volume da célula primitiva no espaço real. Podemos ver que as funções de Wannier formam um conjunto ortonormal. E a parte periódica da função Bloch é definida como

$$U_{nk} = \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \psi_{nk}(\vec{r}) \quad (3.4)$$

Os elementos da matriz das posições entre as funções Wannier assumem a forma

$$\langle Rn | r | 0m \rangle = i \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk \exp(-ikR) \langle u_{nk} | \nabla_k | u_{mk} \rangle \quad (3.5)$$

sendo a relação inversa

$$\langle u_{nk} | \nabla_k | u_{mk} \rangle = -i \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_R d\vec{k} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) \langle Rn | r | 0m \rangle \quad (3.6)$$

Nas equações entendemos que ∇_k atua à direita, ou seja, apenas no ket. A consistência dessas duas equações é validada e a última pode ser derivada observando que

$$\langle \psi_{nk} | \exp(-i \cdot br) | \psi_{m,k+b} \rangle = \sum_k \exp(-ik \cdot R) \langle Rn | \exp(-i \cdot br) | 0m \rangle \quad (3.7)$$

e então, igualando as primeiras ordens em b . Da mesma forma, igualar a segunda ordem em b leva a

$$\langle Rn | r^2 | 0m \rangle = -\frac{V}{(2\pi)^3} \int dk \exp(ik \cdot R) \langle u_{nk} | \nabla_k^2 | u_{mk} \rangle \quad (3.8)$$

A notação para $\bar{r}_n = \langle 0n | r | 0n \rangle$ e $\langle r^2 \rangle_n = \langle 0n | r^2 | 0n \rangle$ para os elementos diagonais na célula de origem, temos

$$\bar{r}_n = i \frac{V}{(2\pi)^2} \int d\vec{k} \langle u_{nk} | \nabla_k | u_{nk} \rangle \quad (3.9)$$

e

$$\langle r^2 \rangle_n = i \frac{V}{(2\pi)^2} \int dk |\nabla_k u_{nk}|^2 \quad (3.10)$$

Este último segue da Eq. 3.8 após uma integração por partes.

3.0.3 Arbitrariedade na definição de funções Wannier

Como se sabe, as funções Wannier não são únicas. Para uma única banda isolada, a liberdade de escolha das funções Wannier corresponde à liberdade na escolha das fases dos orbitais de Bloch em função do vetor de onda k .

Assim, dado um conjunto de orbitais de Bloch e Wannier associando as funções, outro conjunto igualmente bom é obtido de

$$|u_{nk}\rangle \rightarrow \exp(i\phi_n(k)) |u_{nk}\rangle \quad (3.11)$$

onde ϕ_n é uma função real de k . Tal transformação preserva o centro de Wannier \bar{r} módulo do vetor da rede, mas é claro que não preserva a propagação $\langle r^2 \rangle_n - \bar{r}_n^2$. Para um conjunto composto de bandas, a liberdade correspondente é

$$|u_{nk}\rangle \rightarrow \sum_m U_{mn}^k |u_{mk}\rangle \quad (3.12)$$

onde U_{mn} é uma matriz unitária que mistura as bandas no vetor de onda. Na equação 3.11 pode ser considerado um caso especial de 3.12 que resulta quando os U são escolhidos na diagonal.

3.1 Estrutura favo de mel

A estrutura de favo de mel, composta por hexágonos regulares justapostos, apresenta uma combinação única de alta resistência e baixo consumo de material. Essa configuração geométrica, que preenche o plano de forma eficiente, desperta interesse em diversas áreas devido às suas propriedades eletrônicas e mecânicas, diretamente influenciadas pela forma hexagonal.

Em uma rede óptica é dessintonizada em azul, na figura 25, ($\delta > 0$), com potencial positivo V_0 e átomos são “buscadores de campo fraco”. Os máximos e mínimos do potencial

coincidem com os da intensidade do campo elétrico. Escolhendo o sistema de coordenadas de forma que os máximos se localizem na rede de Bravais, o potencial adimensional atinge seu valor máximo de $v(0) = 9$ nos cantos O, P, Q, R da célula primitiva da forma de diamante.

Dentro da rede, dois mínimos distintos do potencial, dados pelos zeros da amplitude total de campo adimensional $f(r)$, são esperados em posições simétricas devido à simetria da rede e da célula primitiva. Um mínimo é esperado no centro da célula, e o outro em posições simétricas ao longo das diagonais, entre os máximos nos cantos. A determinação precisa das localizações requer a análise da expressão matemática de $f(r)$.

$$r_A = \frac{1}{3}(a_1 + a_2) = \frac{\Lambda}{\sqrt{3}}e_3, \quad r_B = 2r_A \quad (3.13)$$

Uma célula primitiva com dois pontos na base, ao ser repetida por translações na rede de Bravais, gera duas sub-redes distintas de potenciais mínimos: uma composta por sítios do tipo A e outra por sítios do tipo B .

Essa configuração resulta em uma estrutura de favo de mel (*honeycomb*) para os potenciais mínimos, similar à organização dos átomos de carbono no grafeno.

Os três deslocamentos que movem uma rede A para uma rede vizinha B - eles transladam com as sub-redes A para a sub-rede B - são parametrizados por

$$c_1 = \frac{1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) = ae_x \quad (3.14)$$

$$c_2 = \frac{1}{3}(\vec{a}_2 - 2\vec{a}_1) = a \frac{-e_x + \sqrt{3}e_y}{2} \quad (3.15)$$

$$c_3 = \frac{1}{3}(\vec{a}_1 - 2\vec{a}_2) = a \frac{-e_x - \sqrt{3}e_y}{2} \quad (3.16)$$

onde $a = |c_j| = \frac{\Lambda}{\sqrt{3}} = \frac{4\pi}{3\kappa} = \frac{2\lambda_L}{\sqrt{27}}$ é constante da estrutura do *honeycomb*. É a distância de um sítio A a um vizinho de B ou a distância mínima do centro do hexágono a um de seus cantos. O caminho mínimo entre dois vizinhos, o potencial tem pontos de sela onde $\nu(r) = 1$. Eles estão localizados no centro e no meio das bordas, enquanto os pontos de sela em lados opostos, são conectados por deslocamentos de Bravais, portanto, há três não equivalentes sub-redes triangulares de pontos de sela e assim contamos três pontos de sela por célula primitiva.

Observamos que o potencial é invariante sob rotações de 120° em torno dos mínimos e máximos locais, indicando que o potencial é isotrópico nas proximidades desses pontos. Em contrapartida, o potencial local em um ponto de sela não apresenta isotropia, sendo possível identificar claramente as diferentes sub-redes triangulares.

Os átomos de Fermi presos neste potencial óptico seriam encontrados nos sítios A e B , semelhantes à ligação de elétrons em grafeno aos íons de carbono. Como observação

adicional, vale ressaltar que os pontos de sela podem influenciar a dinâmica clássica de uma partícula no potencial do favo de mel com uma dada energia. Devido à inseparabilidade do potencial e à não conservação do momento angular, os pontos de sela podem gerar instabilidades, levando a um movimento não integrável e caótico.

Caso ocorra esse comportamento caótico, ele deve se manifestar nas propriedades estatísticas dos espectros quânticos, como nas flutuações do espaçamento entre níveis de energia, que seriam descritas por um *ensemble* Gaussiano ortogonal.

3.2 Potencial óptico favo de mel e grafeno

Nas folhas de grafeno, o potencial eletrostático que governa a dinâmica dos elétrons, resultante da soma dos potenciais de Coulomb dos íons de carbono, apresenta as simetrias características de um padrão de favo de mel (ANDERSEN et al., 2021),(BISTRITZER; MACDONALD, 2011).

É fundamental notar que, apesar das intensas forças experimentadas pelos elétrons próximos aos íons no grafeno não encontrarem paralelo na rede óptica, e da interação entre átomos carregados no potencial óptico diferir da repulsão elétrica entre elétrons, o grupo de simetria compartilhado por ambos os sistemas implica em notáveis similaridades entre suas estruturas de bandas (YU et al., 2017). Nos regimes de parâmetros em que a aproximação de *tight-binding* é válida, os Hamiltonianos efetivos se mostram praticamente idênticos.(IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013)

Em particular, experimentos com átomos podem fornecer novas perspectivas de exploração, e, levando em consideração as diferenças entre os sistemas físicos, essas observações podem aprofundar nossa compreensão dos fenômenos observados em amostras de grafeno (ANDERSEN et al., 2021),(BISTRITZER; MACDONALD, 2011).

Em um sentido específico, o potencial do favo de mel destaca-se como o mais simples entre os potenciais do tipo grafeno. Sua forma geral é expressa como uma soma de Fourier sobre os vetores de Brillouin,

$$V(r) = \sum_{Q \in \hat{\beta}} \exp(iQr) \nu_Q \quad (3.17)$$

com $\nu_{-Q} = \nu_Q^*$

As propriedades de simetria do potencial de favo de mel garantem que os coeficientes ν_Q s se agrupem em conjuntos. Se um coeficiente na Eq. 3.17 for não nulo, um conjunto de coeficientes inteiros relacionados também terá valores não nulos correspondentes. Além da solução trivial constante $V(r) = \nu_0$, o caso mais simples ocorre quando todos os coeficientes, exceto o conjunto associado a $\nu_{b_1} = V_0$ (e, por convenção, $\nu_0 = 3V_0$), são nulos (ANDERSEN et al., 2021),(BISTRITZER; MACDONALD, 2011).

Isso resulta no potencial de favo de mel com

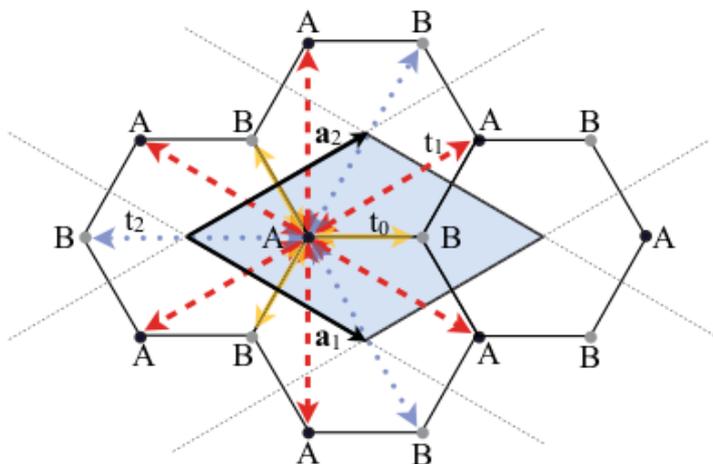


Figura 25 – Esboço da estrutura em forma de colmeia e da célula elementar em forma de diamante com base A e B . O comprimento de cada lado do hexágono é $a = \frac{4\pi}{(3\sqrt{3}k_L)}$. Os diferentes tipos de tunelamento definidos no texto são indicados para um local do tipo A . (IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013)

onde b_i são os vetores da rede recíproca (ANDERSEN et al., 2021), (BISTRITZER; MACDONALD, 2011).

3.3 Aproximação Tight-binding para potencial favo de mel

Os átomos ultra-frios em redes ópticas emergiram como ferramentas poderosas para a simulação quântica de sistemas de matéria condensada, (ANDERSEN et al., 2021), (BISTRITZER; MACDONALD, 2011).

Essa versatilidade decorre da capacidade de manipular átomos com alta precisão, permitindo a construção de diversas geometrias de redes e o controle preciso dos parâmetros do sistema. Dentre as configurações possíveis, as redes ópticas de favo de mel têm atraído particular atenção por sua capacidade de mimetizar a física do grafeno, um material bidimensional com propriedades eletrônicas únicas originadas da presença de pontos de Dirac - defeitos topológicos no espaço de momento que conferem aos elétrons um comportamento relativístico (IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013).

Embora os potenciais que descrevem as redes ópticas sejam contínuos e admitam expressões analíticas convenientes, como a superposição de funções senoidais, a descrição teórica frequentemente se beneficia da adoção de um modelo tight-binding em uma rede discreta (BÖER; POHL, 2023). Essa abordagem se justifica quando a amplitude do potencial óptico é suficientemente intensa para confinar os átomos nos estados vi-

bracionais fundamentais dos poços de potencial. Nesse regime, a dinâmica dos átomos pode ser efetivamente descrita em termos de coeficientes de tunelamento (hopping) entre sítios vizinhos (mínimos do potencial) e de interações locais entre átomos no mesmo sítio. Essa estratégia tem sido amplamente empregada na investigação de redes de favo de mel, em analogia com o grafeno, impulsionando o desenvolvimento de diversos modelos tight-binding (IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013).

A transição entre a descrição contínua e a discreta do Hamiltoniano do sistema depende crucialmente da existência de uma base de funções espacialmente localizadas em torno dos mínimos de potencial, no caso funções de Wannier maximamente localizadas. Além de fundamentar a validade da expansão tight-binding, o conhecimento preciso dessas funções de base permite estabelecer uma conexão direta entre os coeficientes do modelo tight-binding e os parâmetros experimentais (DIAS, 2019),(BÖER; POHL, 2023). Em redes ópticas com estrutura cúbica, onde cada célula unitária contém um único poço de potencial, as funções de Wannier, introduzidas por Kohn, fornecem a base adequada, exibindo um decaimento exponencial. Contudo, essa abordagem se torna inadequada em potenciais com múltiplos poços por célula unitária. No caso específico da rede de favo de mel, com dois mínimos degenerados por célula unitária, as funções de Wannier de Kohn não podem ser associadas a um único sítio, estendendo-se por ambas as células unitárias devido a restrições de simetria (IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013).

Embora a analogia com o grafeno seja valiosa, a aplicação do modelo de átomos frios se estende a outras estruturas que exibem simetria hexagonal, como as heteroestruturas de TMDs. No presente trabalho, exploramos essa adaptabilidade conceitual para investigar as propriedades de uma heteroestrutura de $\frac{MoSe_2}{WSe_2}$ (ANDERSEN et al., 2021). A estrutura hexagonal da bicamada de TMDs, similar à do grafeno, permite a implementação de redes ópticas de favo de mel para simular o comportamento dos elétrons e buracos nesse sistema, abrindo caminho para a investigação de fenômenos físicos singulares e o controle preciso de suas propriedades optoeletrônicas (BÖER; POHL, 2023).

Contudo, como mencionado anteriormente, a descrição teórica de sistemas com múltiplos poços de potencial por célula unitária, como a rede de favo de mel, exige a superação das limitações das funções de Wannier tradicionais. Para contornar essa dificuldade, este trabalho utiliza a generalização das funções de Wannier maximamente localizadas (MLWFs)(MARZARI; VANDERBILT, 1997). Essas funções são obtidas pela minimização de sua dispersão espacial através de uma transformação de gauge apropriada aplicada às funções de Bloch, considerando a contribuição de múltiplas bandas. A aplicação dessa técnica permite a construção de MLWFs adequadas para sistemas com múltiplos mínimos, como a rede de colmeia, garantindo a distribuição simétrica das funções entre os sítios da rede (MARZARI; VANDERBILT, 1997),(IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013)

As MLWFs fornecem, portanto, uma base otimizada para a construção de modelos

tight-binding, permitindo uma descrição mais precisa da dinâmica de átomos ou elétrons em potenciais complexos. Essa abordagem se mostra particularmente relevante para a simulação de sistemas como o grafeno e heteroestruturas de TMDs, que exibem pontos de Dirac (MARZARI; VANDERBILT, 1997). A utilização das MLWFs na construção do modelo tight-binding viabiliza uma conexão mais robusta entre a teoria e os parâmetros experimentais, como os coeficientes de tunelamento e as interações entre os sítios, aprimorando a capacidade de previsão e análise do modelo (MARZARI; VANDERBILT, 1997).

Considerando a rede, com $r = (x, y)$ e $b_{\frac{1}{2}} = \sqrt{3}k_L(e_x \mp \sqrt{3}e_y)$, (k_L o módulo dos vetores de onda de laser), correspondendo a uma estrutura em favo de mel, com uma célula elementar em forma de diamante com base A e B. A rede de Bravais β no espaço real gerado pelos dois vetores a_1, a_2 que são definidos por $a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij}$, assim $\beta = \{j_1 a_1 + j_2 a_2 | j_1, j_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots\}$; (IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013) começamos com a construção de um modelo tight-binding para o Hamiltoniano de muitos corpos para partículas bosônicas ou fermiônicas, descrito pelo operador de campo $\psi(r)$ (MARZARI; VANDERBILT, 1997).

Vamos concentrar no termo de partícula única:

$$\hat{H}_0 = \int dr \hat{\psi}^*(r) \hat{H}_0 \hat{\psi}(r) \quad (3.18)$$

À medida que o mapeamento para o modelo tight-binding é determinado pelo espectro do Hamiltoniano de partícula única $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + sE_R V(r)$. Aqui, s representa a amplitude do potencial em unidades da energia de recuo $E_R = \frac{\hbar^2 k_L^2}{2m}$. Em geral, quando os poços potenciais são suficientemente profundos,

O Hamiltoniano 3.18 pode ser convenientemente mapeado em um modelo tight-binding definido na rede discreta correspondente aos potenciais mínimos, expandindo o operador de campo em termos de um conjunto de funções $\{w_{j\nu}(r)\}$ localizadas em cada mínimo, como

$$\hat{\psi}(r) = \sum_{j\nu} \hat{a}_{j\nu} \omega_{j\nu}(r) \quad (3.19)$$

onde $j = (j_1, j_2)$ rotula a célula e ν é um índice de banda. Dentro da equação 3.19 $\hat{a}_{j\nu}^*$ ($\hat{a}_{j\nu}$) representa os operadores de criação (destruição) para uma simples partícula na célula j , e satisfaz a regra usual da comutação $[\hat{a}_{j\nu}, \hat{a}_{j'\nu'}^*] = \delta_{jj'} \delta_{\nu\nu'}$.

Para construir uma base de funções localizadas em cada local da rede, aqui consideramos as funções de Wannier maximamente localizadas (MLWF) para uma composição de bandas. Estes são um conjunto de funções de Wannier generalizadas $w_{j\nu}$, definidas como uma combinação linear de autoestados de Bloch ψ_{nk} .

$$\omega_{j\nu}(r) = \frac{1}{\sqrt{S_\beta}} \int_{S_\beta} dk \exp(-ik \cdot R_j) \sum_{m=1}^N U_{\nu m}(k) \psi_{mk}(r) \quad (3.20)$$

com S_β indicando a primeira zona de Brillouin, e $U \in U(N)$ começando com a transformação de calibre que minimiza o funcional de localização $\sum_\nu \langle r^2 \rangle_\nu - \langle r \rangle_\nu^2$. Para um conjunto isolado de bandas, e na ausência de acoplamento spin-órbita, os (MLWF) são reais e decaem exponencialmente.

Assim, essas funções representam uma base ideal para a vinculação no modelo do tight-binding discutido, desde que as condições acima sejam cumpridas.

A célula unitária do favo de mel contém dois potenciais mínimos A e B . Podemos construir uma base de (MLWF) considerando uma banda composta que consiste nas bandas de Bloch mais baixas; destinando-se a resolver a equação de Schrödinger de partícula única associada ao potencial externo.

Considerando uma expansão em onda plana dos estados de Bloch, atingindo convergência com um corte de energia correspondente a $E_c = 10,5 E_R$.

A forte localização de $|w_{0\nu}(r)|^2 (\nu = A, B)$ em torno de sites A e B , e seu decaimento exponencial são claramente visíveis em figura (a). Em (c) observa-se a distribuição de $|w_{0\nu}(r)|^2$ ao redor da célula unitária original $j = 0$; a sobreposição do (MLWF) com os sites B e A vizinhos, indicado respectivamente pelo sólido (amarelo) e tracejado (vermelho) e pelas setas na figura 25. Além disso, os (MLWF) são caracterizados por nós na passagem de sítios do tipo A para B , correspondendo a uma mudança de sinal.

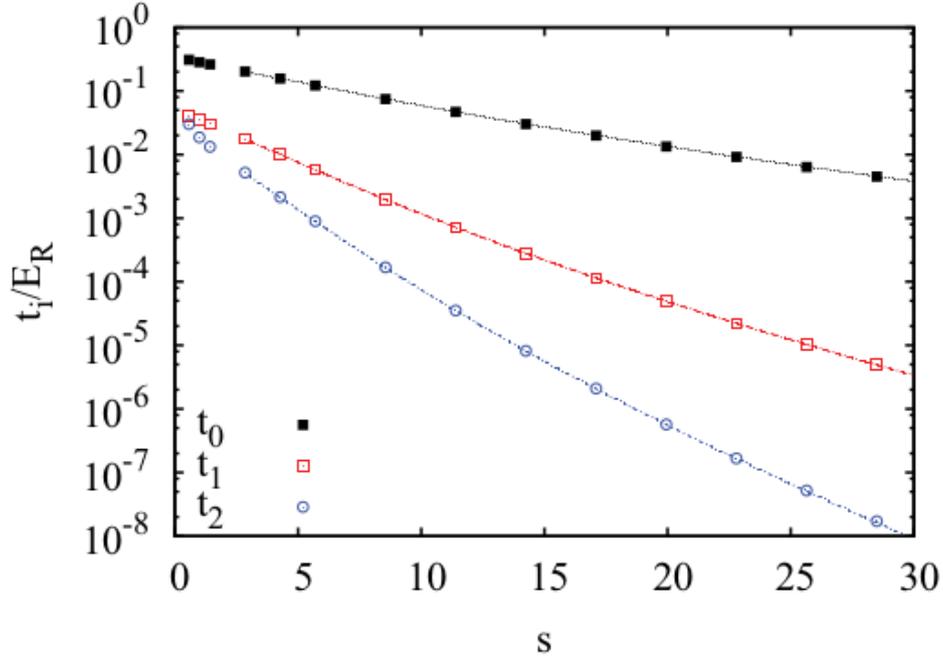


Figura 26 – Comportamento dos vários termos de tunelamento como uma função da amplitude da rede s . As linhas são o resultado de um ajuste dos dados numéricos, e as de t_0 e t_1 coincidem com as extraídas de um ajuste do espectro de Bloch. (IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013)

A abordagem seguida deve incluir duas bandas de Bloch e a aproximação mínima, corresponde à generalização da aproximação de banda única empregada para redes do tipo cúbico. Dentro dessa aproximação, o Hamiltoniano 3.18 pode ser escrito como:

$$\hat{H}_0 = \sum_{\nu\nu'=A,B} \sum_{j,j'} \hat{a}_{j'\nu'} \langle \omega_{j\nu} | \hat{H}_0 | \omega_{j'\nu'} \rangle \equiv \hat{H}_0^{tb} \quad (3.21)$$

onde os coeficientes de expansão na equação acima correspondem às energias no local $E_\nu = \langle \omega_{j\nu} | \hat{H}_0 | \omega_{j'\nu'} \rangle$ e às amplitudes de tunelamento entre diferentes locais.

Ambas as quantidades são reais devido às propriedades dos (MLWF). Aqui incluiremos confinamentos até o terceiro vizinho mais próximo $T_{\nu\nu'}^i \equiv -\langle \omega_{j\nu} | \hat{H}_0 | \omega_{(j+i)\nu'} \rangle$, com $i \equiv (0, \mp 1; 0, \mp 1)$. As taxas de confinamento dependem apenas da distância relativa devido à uniformidade da rede.

Então, os tunelamentos podem ser divididos em três classes, para o caso $\nu = A$.

Entre os termos A(B) e próximos ao terceiro vizinho do tipo B(A), isto é,

$$t_0 = \langle \omega_{j_A} | \hat{H}_0 | \omega_{j'_B} \rangle, \text{ Termo } t_\nu \text{ entre os sítios de mesmo tipo (A ou B) com as células vizinhas, isto é, } t_\nu = \langle \omega_{j_1+1, j_2\nu} | \hat{H}_0 | \omega_{j_1, j_2\nu} \rangle,$$

O termo de conexão A(B) para B(A) os cantos opostos do hexágono

$$t_\nu = \langle \omega_{j_1, j_2A} | \hat{H}_0 | \omega_{j_1-1, j_2-1B} \rangle$$

Os dois coeficientes de tunelamento t_A e t_B são diferentes. O cálculo explícito para o caso de mínimos degenerados onde $t_A = t_B$. Neste caso podemos definir $t_1 \equiv -t_\nu$, onde o sinal é positivo t_1 .

Observamos que a derivação acima da ligação forte modelo é válida, em geral, para qualquer potencial com estrutura favo de mel, com dois mínimos por célula unitária, e não apenas para o potencial com dois mínimos degenerados. A seguir, consideraremos explicitamente o último caso para fornecer um exemplo específico.

O comportamento dos coeficientes é diferente no tunelamento da função da amplitude da rede s . Em ordem de extrair dos valores numéricos uma análise da fórmula que consideramos um ajuste do tipo $\frac{t_i}{E_R} = As^\alpha \exp(-\beta\sqrt{s})$ ($i = 0, 1, 2$) no intervalo de $s > 3$, com A, α e β pode melhorar os parâmetros(fitting). Para t_0 encontramos

$$\frac{t_0}{E_R} = 1,16s^{0,95} \exp(-1,634\sqrt{s}) \quad (3.22)$$

que comparado com a estimativa semiclássica $\frac{t_0}{E_R} = 1,86s^{0,75} \exp(-1,582\sqrt{s})$. O intervalo de s , encontramos superestimação do valor real na equação 3.24 sobre 8% para $s = 30$, em até 40% para $s = 3$. Na figura 26

$$\frac{t_1}{E_R} = 0,78s^{1,85} \exp(-3,404\sqrt{s}) \quad (3.23)$$

$$\frac{t_2}{E_R} = 1,81s^{2,75} \exp(-5,196\sqrt{s}) \quad (3.24)$$

O espectro de modelo tight-binding é uma maneira de verificar o regime de validade de uma determinada aproximação tight-binding e comparar sua previsão para o espectro de energia com o espectro exato de Bloch. A estrutura das duas bandas mais baixas $E_{\mp}(k)$ é caracterizada por pontos de Dirac nos vértices da zona de Brillouin (um hexágono regular), onde a dispersão local é linear e as duas bandas são degeneradas. Por conveniência, corrigimos $E_{mp}(k_D) = 0$ nos pontos de Dirac.

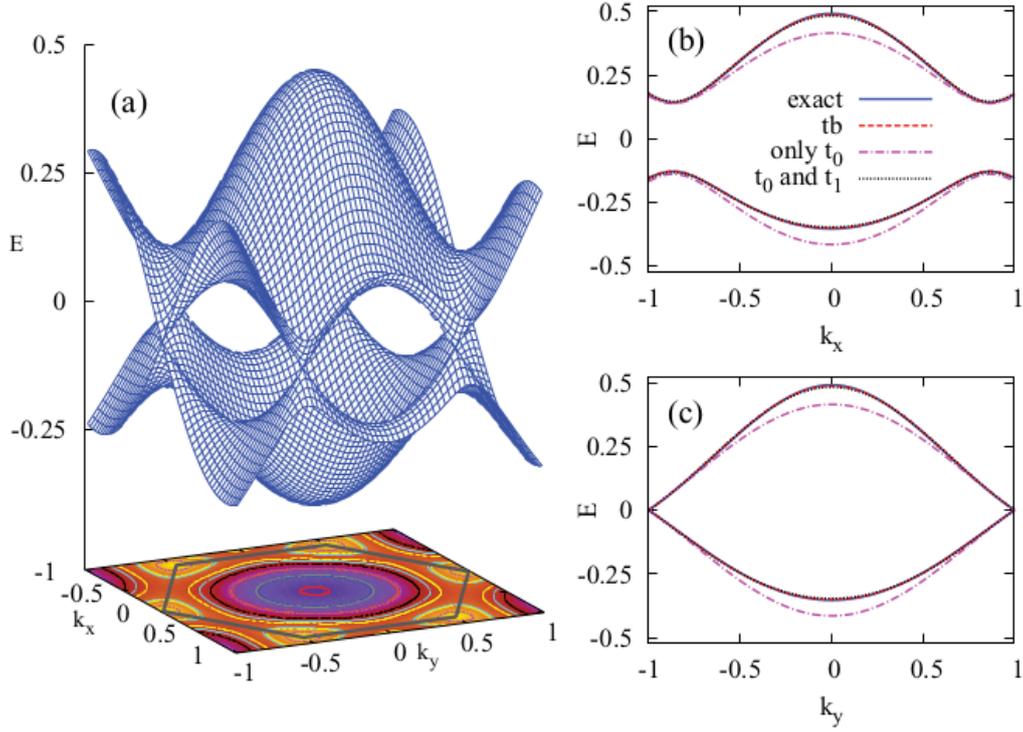


Figura 27 – (a) Espectro de Bloch $E_{\pm}(k)$ do menor duas bandas para $s = 5$. O hexágono representa a primeira zona de Brillouin (as energias estão em unidades de E_R , momentos em unidades de kL). (b), (c) Corte para $k_y = 0$ e $k_x = 0$, respectivamente (azul, linhas contínuas). Estes últimos são comparado com a previsão do modelo de vinculação total (vermelho, linha tracejada), que com t_0 e t_1 (preto, linha pontilhada), e com apenas t_0 (magenta, linha pontilhada). Observe a assimetria das duas bandas. (IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013)

com $h_{\nu\nu'} = -\sum_i \exp(ik \cdot R_i) T_{\nu\nu'}^i$. Finalmente, a matriz $h_{\nu\nu'}$ é dar forma

$$h_{\nu\nu'}(k) = \begin{pmatrix} \epsilon_A(k) & z(k) \\ z^*(k) & \epsilon_B(k) \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

Quanto aos termos diagonais, a contribuição principal vem das energias locais E_{ν} , que podem ser convenientemente escritas como $E_{\frac{A}{B}} = \pm \epsilon$, deslocando a energia total por uma constante geral. Além disso, há uma correção devido a t_{ν} , de modo que eventualmente obtemos

$$\epsilon_{\frac{A}{B}} = E_{\frac{A}{B}} - t_{\frac{A}{B}} F(k) \quad (3.26)$$

$$F(k) = 2 \cos[k \cdot (a_1 - a_2)] + 2 \sum_{i=1,2} \cos(k \cdot a_i) \quad (3.27)$$

Em vez disso, os termos fora da diagonal obtêm a contribuição principal do termo proporcional a t_0 , e uma correção devido a t_2 , $z(K) = t_0 Z_0(k) + t_2 Z_2(K)$, em que $Z_0(k) =$

$1 + \exp(-ik \cdot a_1) + \exp(-ik \cdot a_2)$ e $Z_2(k) = 1 + \exp(-ik \cdot (a_1 + a_2)) + \exp(-ik \cdot (a_1 - a_2)) + \exp(-ik \cdot (a_2 - a_1))$.

Finalmente, diagonalizando a matriz $h_{\nu\nu'}$ e definindo $t_{\pm} \equiv \frac{(t_A + t_B)}{2}$ obtemos a seguinte expressão para o espectro tight-binding

$$\epsilon_{\pm}(k) = -t_+ F(K) \mp \sqrt{[t_- F(k) - \epsilon] + |z(k)|^2} \quad (3.28)$$

Isso é válido para uma estrutura de favo de mel genérica com dois mínimos por célula unitária. Tanto para o caso particular de degeneração de mínimos, como para o potencial, esta expressão ainda reduz a

$$\bar{\epsilon}_{\pm}(k) = -t_1 F(K) \mp |t_0 Z_0(k) + t_2 Z_2(k)| + 3t_1 \quad (3.29)$$

onde o último termo foi adicionado para fazer a energia desaparecer nos pontos de Dirac, consistente com a definição do espectro de Bloch. Podemos avaliar o grau de precisão ao reproduzir o espectro exato de Bloch, da seguinte forma:

$$\delta_{\epsilon_n} \equiv \frac{1}{\Delta E_n} \sqrt{\frac{1}{S_{\beta}} \int_{S_{\beta}} dk [E_n(K) - \epsilon_n(k)]^2} \quad (3.30)$$

com ΔE_n começando n com a largura ($n = 1, 2$).

O poder da função de Wannier maximamente localizado para bandas compostas na determinação dos parâmetros de Hamiltonianos de tight-binding descrevendo átomos ultrafrios em redes ópticas. A aplicação em uma estrutura em favo de mel, diretamente ligada à física do grafeno, nos permite parametrizar com precisão os parâmetros ideais de tight-binding, fornecendo uma análise completa do intervalo de validade de abordagens diferentes.

3.4 Acoplamento inter-camada nos vales \vec{k}

Começamos com a monocamada usando a função onda de Bloch no vale $\tau\vec{k}$.

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | n, \vec{k} \rangle = e^{i(\tau\vec{K} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.31)$$

Aqui $n = (\tau, l)$ que representa respectivamente o vale e o índice da banda, em que $l = \dots, c+1, c, v, v+1, \dots$, se $\vec{k} = 0$, temos que $\psi_{n,0}(\vec{r}) = e^{i(\tau\vec{k} \cdot \vec{r})} \cdot u_{n,0}(\vec{r})$, portanto

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i(\tau\vec{k} \cdot \vec{r})} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (3.32)$$

sob a aproximação do envelope $u_{n,\vec{k}} \approx u_{n,0}(\vec{r})$, assim temos que

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i(\tau\vec{k}\cdot\vec{r})} u_{n,0}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (3.33)$$

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i(\tau\vec{k}\cdot\vec{r})} \cdot \psi_{n,0} \quad (3.34)$$

para $\vec{k} \rightarrow 0$.

Por outro lado, $\psi_{n,0}(\vec{r})$ pode ser interpretado a partir das funções de base local como

$$\psi_{n,0}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\tau\vec{K}\cdot\vec{R}} D_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (3.35)$$

Em que N é célula unitária e $D_n(\vec{r} - \vec{R})$ é a combinação linear dos orbitais atômicos localizados perto da posição do metal \vec{R} .

Assim temos que

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i(\tau\vec{k}\cdot\vec{r})} \psi_{n,0} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\tau\vec{K}\cdot\vec{R}} D_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (3.36)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i(\tau\vec{K}+\vec{k})\cdot\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-i\tau\vec{k}\cdot\vec{R}} D_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (3.37)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i(\tau\vec{K}+\vec{k})\cdot\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{R})} D_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (3.38)$$

para elétrons de baixa energia e buracos com \vec{k}

$$e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{R})} D_n(\vec{r} - \vec{R}) \approx D_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (3.39)$$

para $\vec{k} \rightarrow 0$, temos

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i(\tau\vec{K}-\vec{k})\cdot\vec{R}} D_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (3.40)$$

Agora adicionamos o acoplamento entre camadas \hat{H}_t como uma perturbação à integral de hopping entre as duas funções de onda $\psi_{n',k'}$ e $\psi_{n,k}$ localizadas acima e abaixo da camada.

$$\langle n, \vec{k} | \hat{H} \rangle_t | n', \vec{k}' \rangle = \int \psi_{n,\vec{k}}^* \hat{H}_t \psi_{n',\vec{k}'} d\vec{r} \quad (3.41)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{NN'}} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{R}'} \int e^{-i(\tau\vec{K}-\vec{k})\cdot\vec{R}} D_n^*(\vec{r} - \vec{R}) \hat{H}_t e^{i(\tau\vec{K}'-\vec{k}')\cdot\vec{R}'} D_{n'}(\vec{r} - \vec{R}') \quad (3.42)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{NN'}} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{R}'} e^{-i(\tau\vec{K}-\vec{k})\cdot\vec{R}} \cdot e^{i(\tau\vec{K}'-\vec{k}')\cdot\vec{R}'} \int D_n^*(\vec{r}-\vec{R}) \hat{H}_t D_{n'}(\vec{r}-\vec{R}') \quad (3.43)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{NN'}} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{R}'} e^{[-i(\tau\vec{K}-\vec{k})\cdot\vec{R}+i(\tau\vec{K}'-\vec{k}')\cdot\vec{R}']} \langle D_{n,\vec{k}} | \hat{H}_t | D_{n',\vec{k}'} \rangle \quad (3.44)$$

A integral de hopping entre os dois orbitais localizados

$$\langle D_{n,\vec{k}} | \hat{H}_t | D_{n',\vec{k}'} \rangle = T_{nn'}(\vec{R}' - \vec{R}) \quad (3.45)$$

Em que a transformada de Fourier é $T_{nn'}(q) = \frac{1}{\sqrt{(\Omega\Omega')}} \int d\vec{r} T_{nn'}(r) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}$

$$T_{nn'}(\vec{k}' - \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{(NN')}} \sum_{\vec{q}} t_{nn'}(\vec{q}) e^{-i\vec{q}(\vec{R}' - \vec{R})} \quad (3.46)$$

portanto, os elementos da matriz de salto entre camadas têm então uma forma

$$\langle n, \vec{k} | \hat{H}_t | n', \vec{k}' \rangle = \frac{1}{\sqrt{(NN')}} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{R}'} e^{[i(\tau\vec{K}'-\vec{k}')\cdot\vec{R}'] - i(\tau\vec{K}-\vec{k})\cdot\vec{R}} \frac{1}{\sqrt{(NN')}} \sum_{\vec{q}} t_{nn'}(\vec{q}) e^{-i\vec{q}(\vec{R}' - \vec{R})} \quad (3.47)$$

$$= \frac{1}{(NN')} \sum_{\vec{q}} t_{nn'} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} e^{[i(\tau\vec{K}' + \vec{k}' - \vec{q})\cdot\vec{R}'] - i(\tau\vec{K} + \vec{k} - \vec{q})\cdot\vec{R}} \quad (3.48)$$

$$= \frac{1}{(N')} \sum_{\vec{q}} t_{nn'}(\vec{q}) \sum_{\vec{R}'} e^{[i(\tau\vec{K}' + \vec{k}' - \vec{q})\cdot\vec{R}']} \frac{1}{(N)} \sum_{\vec{R}} e^{[-i(\tau\vec{K} + \vec{k} - \vec{q})\cdot\vec{R}]} \quad (3.49)$$

$$= \sum_{\vec{q}} p t_{nn'}(\vec{q}) \sum_{\vec{G}'} \delta_{\tau'\vec{K}' + \vec{k}' - \vec{q}, \vec{G}'} \frac{1}{N} \sum_{R_0} e^{[-i(\tau\vec{K} + \vec{k} - \vec{q})\cdot(-\vec{r}_0 + \vec{R}_0)]} \quad (3.50)$$

$$= \sum_{\vec{q}} t_{nn'}(\vec{q}) \sum_{\vec{G}'} \delta_{\tau'\vec{K}' + \vec{k}' - \vec{q}, \vec{G}'} e^{[i(\tau\vec{K} + \vec{k} - \vec{q})\cdot\vec{r}_0]} \cdot \delta_{\tau\vec{K} + \vec{k} - \vec{q}, \vec{G}} \quad (3.51)$$

$$= \sum_{\vec{q}} t_{nn'}(\vec{q}) \sum_{\vec{G}'} \delta_{\tau'\vec{K}' + \vec{k}' - \vec{q}, \vec{G}'} e^{i\tau\vec{G}\cdot\vec{r}_0} \cdot \delta_{\tau\vec{K} + \vec{k} - \vec{q}, \vec{G}} \quad (3.52)$$

sendo que $\vec{q} = \tau\vec{K} + \vec{k} - \vec{G}$, assumindo que $\vec{G} = -\vec{G}_0$, temos que

$$\langle n, \vec{k} | \hat{H}_t | n', \vec{k}' \rangle = \sum_{\vec{G}\vec{G}'} \delta_{\tau\vec{K} + \vec{k} + \vec{G}, \tau'\vec{K}' + \vec{k}' + \vec{G}'} t_{nn'}(\tau\vec{K} + \vec{k} + \vec{G}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_0} \quad (3.53)$$

onde \vec{r}_0 encontra-se dentro de uma célula unitária da camada inferior. Assumindo que $\tau'\vec{K}' \approx \tau'\vec{K}' + \vec{G}'$ e $\tau\vec{K} \approx \tau\vec{K} + \vec{G}$

Obtemos então,

$$\langle n, \vec{k} | \hat{H}_t | n', \vec{k}' \rangle = e^{i\tau \vec{K} \cdot \vec{r}_0} \sum_{\substack{\vec{k} \\ \vec{k}'}} \delta_{\vec{k}' - \vec{k}, \tau \vec{k} - \tau' \vec{k}'} t_{nn'}(\tau \vec{k} + \vec{K}) e^{-i\tau \vec{K} \cdot \vec{r}_0} \quad (3.54)$$

então

$$e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}_0} \langle n, 0 | \hat{H}_t | n', 0 \rangle = \sum_{\substack{\vec{k} \\ \vec{k}'}} \delta_{0, \tau \vec{k} - \tau' \vec{k}'} t_{nn'}(\tau \vec{k}) e^{-i\tau \vec{K} \cdot \vec{r}_0} \quad (3.55)$$

onde $\vec{k} = \vec{k}' = 0$,

$\tau \vec{k} = \tau \vec{k} + \vec{G}$ e $\tau' \vec{k}' = \tau' \vec{k}' + \vec{G}'$ então, quando $\vec{k} = \vec{k}' = 0$ temos que $\tau \vec{k} = \tau' \vec{k}'$ o que implica que $\vec{k}' = \frac{\tau}{\tau'} \vec{k}$ e, portanto, temos

$$e^{-i\tau \vec{K} \cdot \vec{r}_0} \langle n, 0 | \hat{H}_t | n', 0 \rangle = \sum_{\vec{k}} t_{nn'}(\tau \vec{k}) e^{-i\tau \vec{K} \cdot \vec{r}_0} \quad (3.56)$$

portanto, $\tau \vec{k} = \tau \vec{k} + \vec{G}$, logo temos $\vec{k} = \vec{k} + \frac{1}{\tau} \vec{G}$ que temos o seguinte (1) $\vec{k} = \vec{k} + \frac{1}{\tau} \vec{G}$ para $\tau = 1$ e (2) $\vec{k} = \vec{k} - \frac{1}{\tau} \vec{G}$ para $\tau = -1$. (LAVOR et al., 2021) A interação Coulomb elétron-buraco entre camadas (a luz anômala e as regras de seleção óptica), o éxciton inter-camada são autoestados do Hamiltoniano.

$$\begin{aligned} \hat{H}_x = & \sum_{\tau', \vec{k}'} (E_{\tau', \vec{k}', c} + \Delta_g) |e_{\tau', \vec{k}'}\rangle \langle e_{\tau', \vec{k}'}| + \sum_{\tau, \vec{k}} (E_{\tau, \vec{k}, v} |h_{\tau, \vec{k}}\rangle \langle h_{\tau, \vec{k}}| + \\ & + \sum_{\tau \tau'} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \sum_{\Delta \vec{k}} V(\Delta \vec{k}) |e_{\tau', \vec{k}' + \Delta \vec{k}}\rangle |h_{\tau, \vec{k} - \Delta \vec{k}}\rangle \langle h_{\tau, \vec{k}}| \langle e_{\tau', \vec{k}'}| \end{aligned} \quad (3.57)$$

com $Q = \vec{k}' + \vec{k}$

A função de onda do éxciton inter-camada é

$$|\chi_{\tau', \tau, \vec{Q}}^*\rangle = \sum_{\Delta \vec{Q}} \phi_I(\Delta \vec{Q}) |e_{\tau', \frac{m_e}{M_0} \vec{Q} + \Delta \vec{Q}}\rangle |h_{\tau, \frac{m_h}{M_0} \vec{Q} - \Delta \vec{Q}}\rangle \quad (3.58)$$

fazendo que $\vec{k} + \vec{k}' = \vec{Q}$ e $m_e \vec{k} - m_h \vec{k}' = M_0 \Delta \vec{Q}$, então temos que $\vec{k} = \frac{m_h}{M_0} \vec{Q} + \Delta \vec{Q}$ e $\vec{k}' = \frac{m_e}{M_0} \vec{Q} + \Delta \vec{Q}$

3.5 Redes artificiais do éxciton de Moiré

3.5.1 Propriedades eletrônicas na heterobicamadas de Moiré

3.5.1.1 Caracterização atômica inter-camada local no padrão de Moiré

Considerando um padrão Moiré em heteroestrutura formada por duas camadas MoX_2 e WX'_2 , em que X representa os calcogênios, usamos as constantes de redes das mesmas camadas como $a(a')$, e $\delta\theta$ é um pequeno ângulo entre os eixos cristalinos zigzag para as duas camadas. Para $\delta = \frac{a'}{a} - 1 \ll 1$ e $\delta\theta \ll 1$, que formam um padrão de Moiré para uma super-rede com constante $b \approx \frac{a}{\sqrt{\delta\theta^2 + \delta^2}}$, que a é muito maior que a' e pode ser ajustado $\delta\theta$. (YU et al., 2017)

A origem é definida para a coordenada no plano (R) em um átomo de Mo . O registro atômico entre camadas localmente diferentes no padrão Moiré pode ser quantificado por $r_0(R)$, o vetor de deslocamento no plano de um átomo de W próximo a um átomo de Mo localizado em R , e sem perder a generalidade, restringimos $r_0(R)$ variando dentro de uma célula unitária WX'_2 . (YU et al., 2017)

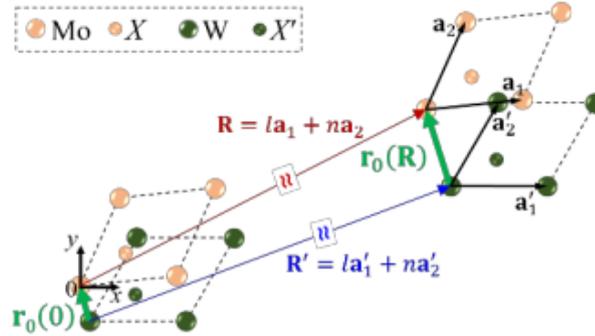


Figura 28 – Esquema do vetor translação $r_0(R)$ em função da posição no plano do vetor R , r_0 é definido no vetor do ponto próximo do átomo W para o átomo Mo localizado em R (YU et al., 2017)

A função $r_0(R)$ é o mapeamento para a super-rede Moiré para uma célula unitária de monocamada: quando R atravessa uma super-célula Moiré, que corresponde $r_0(R)$ valores transversais na célula unitária WX'_2 . Assumindo que não houve mudança de coordenadas no plano devido à deformação ou modulação topográfica por causa do padrão de Moiré, $r_0(R)$ é uma simples função linear de R

$$r_0(R) = r_0 + R - R' = r_0(R) + l(a_1 - a'_1) + n(a_2 - a'_2) \quad (3.59)$$

com $R \approx la_1 + na_2$ e $R' \approx la'_1 + na'_2 = (1 + \delta)\hat{C}_{-\delta\theta}R$, com $a'_{1,2} = (a_{1,2} = \frac{1}{1+\delta}\hat{C}_{\delta\theta}a'_{1,2})$ que o vetor da rede primitiva em $WX'_2(MoX_2)$, e l, n são inteiros. $\hat{C}_{-\delta\theta}$ significa uma rotação de R em torno do ângulo $-\delta\theta$. Na presença da deformação e modulação topográfica pelo

padrão de Moiré, o mapeamento $r_0(R)$ pode se desviar quantitativamente da 3.59.(YU et al., 2017)

3.5.1.2 Distância inter-camada local modulada lateralmente e gap de banda local

No padrão Moiré ao longo período com $b \ll a'$, a , a separação local de intercamada e o gap local da banda são determinados pela intercamada local $r_0(R)$, e ambos são modulados como $r_0(R)$. O grande comprimento de a' em relação a a , mas pequeno em comparação com b , o registro local atômico em R (sobre um grande número de células unitárias) é quase indistinguível de uma rede heterobcamada correspondente do registro intercalar (constante) $r_0(R)$.

A estrutura eletrônica local e a distância entre camadas pode ser bem aproximada por aquelas da bicamada combinada com rede, como mostrado pela comparação dos valores medidos em diferentes locais no MoS_2/WSe_2 Moiré e os cálculos de primeiros princípios de bicamadas MoS_2/WSe_2 com correspondência de rede do correspondente r_0 . (YU et al., 2017) A heterobcamada MoS_2/WSe_2 alinhada rotacionalmente como uma heterobcamada na estrutura de van der Waals. Com o alinhamento rotacional, o desacoplamento da rede leva a uma variação periódica do registro atômico entre camadas individuais de van der Waals, exibindo um padrão Moiré com uma periodicidade bem definida. E foi determinada quantitativamente a influência do acoplamento entre camadas na estrutura eletrônica da heterobcamada em diferentes pontos críticos.

No semiconductor de gap direto o conceito foi mantido na bicamada, embora as bordas das bandas de valência e condução estejam localizadas em camadas diferentes. ainda que o bandgap local é periodicamente modulado na direção $X - Y$ com uma amplitude de $\approx 0,15eV$, levando à formação de uma super-rede eletrônica bidimensional. Existem estudos que mostram claramente que o registro atômico entre as camadas vdW determina o comportamento do acoplamento eletrônico entre camadas, que pode ser usado como um parâmetro de projeto para novos sistemas eletrônicos $2D$ baseados em heteroestruturas vdW (YU et al., 2017),(RIDOLFI, 2017), (IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013).

O mesmo princípio deve ser comumente aplicado a hétero-bicamadas vdW torcidas também. A grande amplitude de modulação do *bandgap* aumenta as perspectivas para aplicações de dispositivos em temperatura ambiente para essas super-redes eletrônicas $2D$. As descobertas estimularão extensivamente os interesses de pesquisa em superestruturas semelhantes formadas na florescente família de materiais $2D$.(YU et al., 2017)

Usando o cálculo dos primeiros princípios na separação entre camadas d e *band gap* E_g para Heterobcamadas MoS_2/WSe_2 e $MoSe_2/WSe_2$ com correspondência de rede do tipo R e H (BREM et al., 2020).

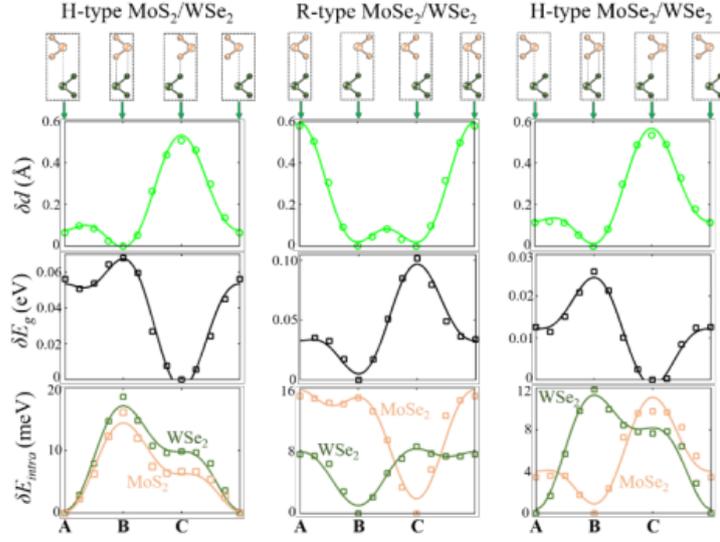


Figura 29 – As modulações de separação de camada δd , bandgap inter-camada δE_g e bandgap intra-camada δE_{intra} para H -tipo $\frac{MoS_2}{WSe_2}$, R -tipo $\frac{MoSe_2}{WSe_2}$, e H -tipo $\frac{MoSe_2}{WSe_2}$ heterobicamadas de vários registros atômicos inter-camadas. (IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013)

O bandgap (local) E_g em função de r_0 pode ser bem aproximado como

$$E_g(r_0) = E_{g,0} + \Delta E_{g,1}|f_0(r_0)|^2 + \Delta E_{g,2}|f_+(r_0)|^2 \quad (3.60)$$

com

$$f_0(r_0) \equiv \frac{\exp(-i\vec{k} \cdot r_0) + \exp(-i\hat{C}_3\vec{k} \cdot r_0) + \exp(-i\hat{C}_3^2\vec{k} \cdot r_0)}{3} \quad (3.61)$$

$$f_{\pm}(r_0) \equiv \frac{\exp(-i\vec{k} \cdot r_0) + \exp(-i(\hat{C}_3\vec{k} \cdot r_0 \pm \frac{2\pi}{3})) + \exp(-i(\hat{C}_3^2\vec{k} \cdot r_0 \pm \frac{4\pi}{3}))}{3} \quad (3.62)$$

são as formas de acoplamentos entre duas bandas em camadas diferentes, sob a aproximação de dois centros e mantendo apenas os componentes de Fourier principais. Este salto entre camadas afeta o gap da heterojunção *tipoII* através de uma correção de energia de segunda ordem.

Aqui, \vec{K} é o vetor de onda, \hat{C}_3 é a operação de rotação por 120° (ou $\frac{2\pi}{3}$ radianos), e r_0 é o vetor de posição na rede cristalina.

A rede hexagonal é uma estrutura cristalina comum em materiais como MoX_2 . Os vetores primitivos da rede hexagonal podem ser definidos como:

- $a_1 = a(\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})$

- $a_2 = a(\frac{3}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2})$

Para o cálculo, siga os passos:

A matriz de rotação \hat{C}_3 é

$$C^3 = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) & \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) \\ -\sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) \end{pmatrix} \quad (3.63)$$

As funções f_0 e f_+ são calculadas usando as operações de rotação e a multiplicação com o vetor de onda \vec{k} . Essas funções levam em conta a simetria da rede e a posição r_0 .

Para cada ponto na rede definida pelos vetores l e n (que são índices de multiplicação dos vetores primitivos a_1 e a_2 , calculamos r_0 e, conseqüentemente, E_g .

Como E_g varia em função dos índices l e n , que são multiplicadores dos vetores primitivos da rede. As cores no gráfico representam os valores de E_g , com diferentes níveis de contorno para destacar as variações sutis. A equação acima se ajusta bem aos nossos resultados de primeiro princípio, conforme as curvas 32 na parte (e) e na figura 29.

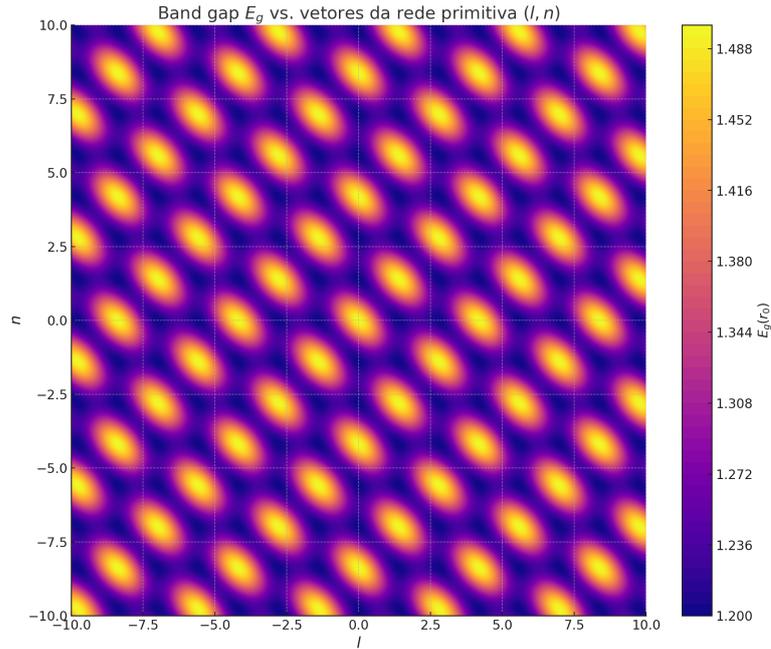


Figura 30 – Band Gap E_g versus (l, n) , Autor

Curiosamente, descobrimos que a separação entre camadas d em função de r_0 também pode ser bem ajustada por

$$d(r_0) = d_0 + \Delta d_1 |f_0(r_0)|^2 + \Delta d_2 |f_+(r_0)|^2 \quad (3.64)$$

onde:

- d_0 é a separação entre camadas na posição $r_0 = 0$,

- Δd_1 e Δd_2 são parâmetros que representam a variação da separação que dependem das funções $f_0(r_0)$ e $f_+(r_0)$,
- $f_0(r_0)$ e $f_+(r_0)$ são funções que dependem da simetria da rede hexagonal e do vetor de onda k .

	$\Delta E_{g,1}$ (eV)	$\Delta E_{g,2}$ (eV)	d_0 (Å)	Δd_1 (Å)	Δd_2 (Å)
R-type MoS ₂ /WSe ₂	-0.116	-0.094	6.387	0.544	0.042
H-type MoS ₂ /WSe ₂	0.058	0.072	6.919	-0.456	-0.537
R-type MoSe ₂ /WSe ₂	-0.064	-0.092	6.541	0.578	0.002
H-type MoSe ₂ /WSe ₂	0.014	0.026	7.082	-0.446	-0.553

Figura 31 – Parâmetros de ajuste usando *DFT*

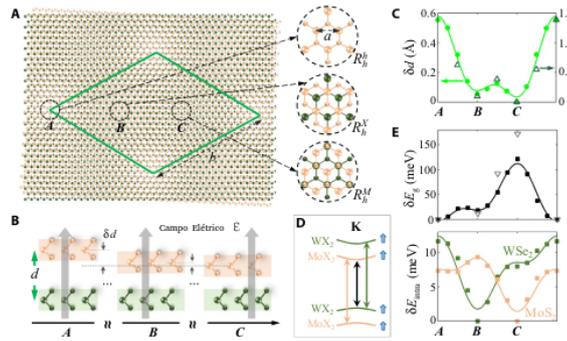


Figura 32 – Distribuição espacial dos gaps de energia locais modulados pela super-rede Moiré em heteroestruturas. Essas modulações surgem devido à periodicidade do padrão de Moiré, resultante do desalinhamento rotacional entre as camadas atômicas da heterobcamada. Os valores dos gaps variam conforme os mínimos de potencial associados ao padrão de Moiré, com adaptações. (YU et al., 2017)

A separação entre camadas $d(r_0)$ é uma medida na caracterização de materiais bidimensionais como *MoS₂* e *WSe₂*. Variando em função da posição relativa na rede cristalina, essa separação pode influenciar fortemente as propriedades eletrônicas e mecânicas dos materiais.

Aqui estão os gráficos da separação entre camadas $d(r_0)$ em função dos vetores da rede primitiva (l, n) para cada material listado:

1. R-type $\frac{MoS_2}{WSe_2}$
2. H-type $\frac{MoS_2}{WSe_2}$

3. R -type $\frac{MoS_2}{WSe_2}$

4. H -type $\frac{MoS_2}{WSe_2}$

Cada gráfico mostra como a separação entre camadas varia espacialmente na rede cristalina, com as cores representando os valores de $d(r_0)$.

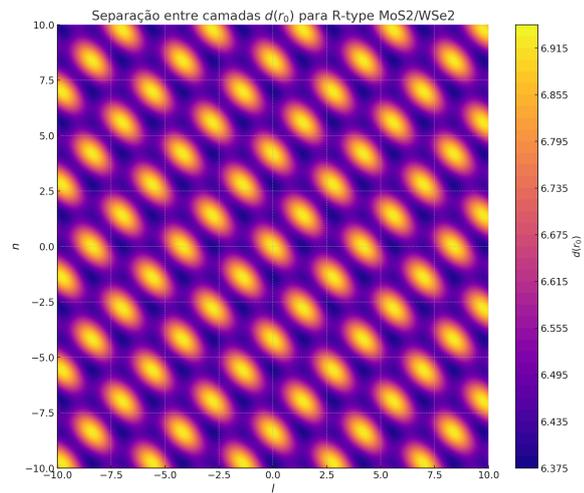


Figura 33 – Separação entre Camadas $D(r_0)$, para R -type $\frac{MoS_2}{WSe_2}$, Autor

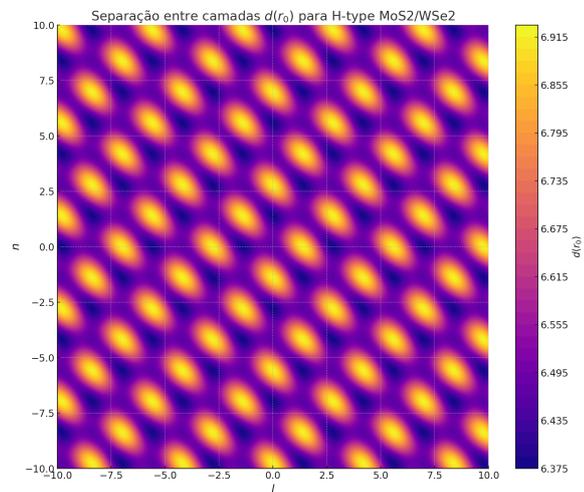


Figura 34 – Separação entre Camadas $D(r_0)$, para H -type $\frac{MoS_2}{WSe_2}$, Autor

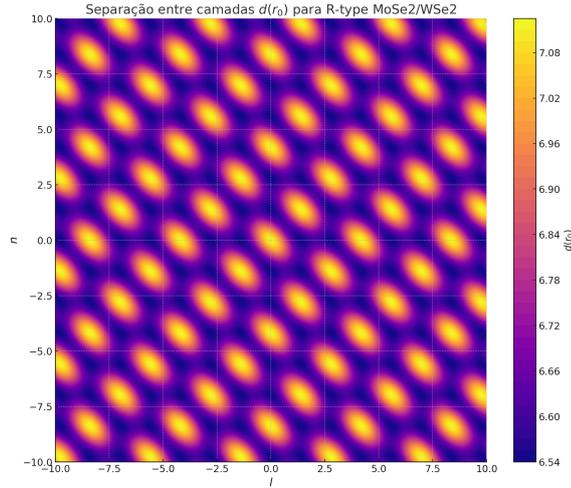


Figura 35 – Separação entre Camadas $D(r_0)$, para R -type $\frac{MoS_2}{WSe_2}$, Autor

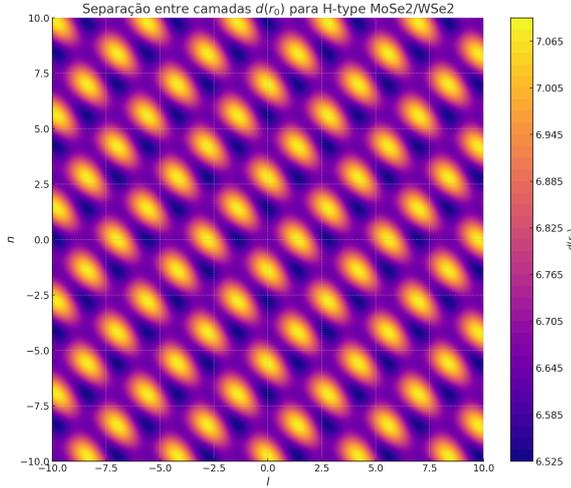


Figura 36 – Separação entre Camadas $D(r_0)$, para H -type $\frac{MoS_2}{WSe_2}$, Autor

Cada gráfico mostra a variação $d_0(r_0)$ em uma grade de pontos (l, m) , que representam multiplicadores do vetor primitivo a_1ea_2 da rede hexagonal.

Para o R -type $\frac{MoS_2}{WSe_2}$

Parâmetros: $d_0 = 6.387 \text{ \AA}$, $\Delta d_1 = 0.544 \text{ \AA}$, $\Delta d_2 = 0.042 \text{ \AA}$

A separação $d(r_0)$ varia suavemente com padrões de simetria hexagonal, indicando regiões de maior e menor separação entre camadas devido à influência dos parâmetros Δd_1 e Δd_2 . As variações são relativamente pequenas, refletindo os valores baixos de Δd_2 .

Para o H -type $\frac{MoS_2}{WSe_2}$ Parâmetros: $d_0 = 6.919 \text{ \AA}$, $\Delta d_1 = -0.456 \text{ \AA}$, $\Delta d_2 = -0.537 \text{ \AA}$

A separação $d(r_0)$ mostra padrões mais pronunciados de variação devido aos valores negativos e relativamente maiores de Δd_1 e Δd_2 . Isso resulta em uma alternância mais significativa entre regiões de maior e menor separação entre camadas. Para o R -type

$\frac{MoS_2}{WSe_2}$ Parâmetros: $d_0 = 6.541 \text{ \AA}$, $\Delta d_1 = 0.578 \text{ \AA}$, $\Delta d_2 = 0.002 \text{ \AA}$

A separação $d(r_0)$ varia com padrões suaves, similares ao primeiro gráfico, mas com uma variação um pouco maior devido ao valor ligeiramente mais alto de Δd_1 . A influência Δd_2 de é mínima.

Para o *R*-type $\frac{MoS_2}{WSe_2}$

Parâmetros: $d_0 = 7.082 \text{ \AA}$, $\Delta d_1 = -0.446 \text{ \AA}$, $\Delta d_2 = -0.553 \text{ \AA}$

Semelhante ao segundo gráfico, este mostra variações pronunciadas devido aos valores negativos e significativos de Δd_1 e Δd_2 . As regiões de menor separação são destacadas de forma clara, refletindo a influência dos parâmetros de ajuste.

Assim, os gráficos refletem a simetria hexagonal da rede, mostrando padrões repetitivos e simétricos. As cores representam os valores de $d(r_0)$, com regiões mais claras indicando maiores separações entre camadas e regiões mais escuras indicando menores separações.

Agora, mostrando os gráficos seguindo os parâmetros $d(r_0)$ valor para separação entre camadas com $E_g(r_0)$ valor do band gap, os $\Delta d_1, \Delta d_2, E_{g,0}, E_{g,1}$ e $E_{g,2}$ determinam como a separação entre camadas e o band gap variam na rede cristalina. Alterações nesses parâmetros mudam a altura e a forma da superfície no gráfico, refletindo a interação entre a estrutura da rede e as propriedades eletrônicas do material.

Band gap E_g e Separação $d(r_0)$ em função dos vetores da rede (l, n)

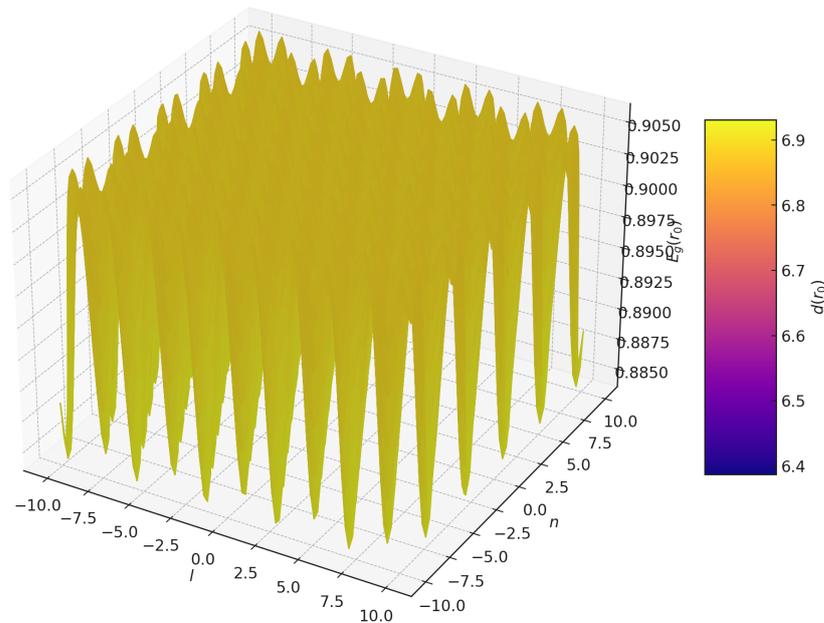


Figura 37 – *R*- tipo, *Band Gap* E_g e separação $D(r_0)$ em função dos vetores primitivos (l, n) , Autor

Band gap E_g e Separação $d(r_0)$ em função dos vetores da rede (l, n) para H-type MoS2/WSe2

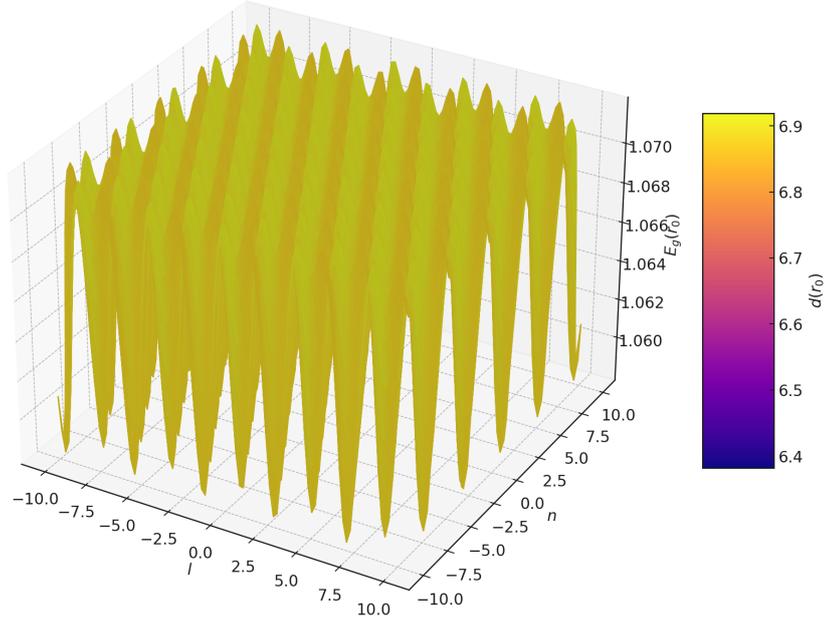


Figura 38 – H- tipo, Band Gap E_g e separação $D(r_0)$ em função dos vetores primitivos (l, n) , Autor

3.5.1.3 Propriedades ópticas nano padronizadas dos excítons intercamada no Moiré

Em monocamadas de MX_2 , as bordas das bandas de condução e valência localizam-se nos cantos K e $-K$ da zona de Brillouin (BZ) hexagonal. Nesses pontos, a forte interação spin-órbita resulta em um bloqueio efetivo de spin por vale: a borda da banda de valência em K contém apenas estados de spin para cima, enquanto a borda em $-K$ apresenta apenas estados de spin para baixo. Essa característica confere aos excítons, quase-partículas neutras com natureza bosônica, um spin- $\frac{1}{2}$ estendido ao longo das bordas das bandas bloqueadas por spin e vale.

Na análise apresentada, consideramos excítons intercamadas com spin para cima, formados em heterobcamadas do tipo R , onde os elétrons ocupam o vale K e os buracos, o vale K' . Essas estruturas são utilizadas como exemplo para explorar as propriedades ópticas. De forma análoga, os excítons

No excíton inter-camada na forma de pacote de onda, os autoestados do momento na inter-camada na presença de incompatibilidade de rede foram derivados, assim temos que

Vamos assumir que $\vec{R}_x = \frac{m_e \vec{r}_e + m_h \vec{r}_h}{M_0}$ e na equação a seguir,

$$\langle \chi_Q | R_x | \chi_Q \rangle = \frac{\hbar}{M_0} \vec{Q} \quad (3.65)$$

que é o momento cinético do éxciton, considerando que $\vec{k} + \vec{k}' = \vec{Q}$ e $\frac{m_h \vec{k}' - m_e \vec{k}}{M_0} = \Delta \vec{Q}$. Sendo que $\vec{k}' = \vec{Q} - \vec{k}$ então temos que

$$m_h(\vec{Q} - \vec{k}) - m_e \vec{k} = M_0 \Delta \vec{Q}$$

$$m_h \vec{Q} - M_0 \vec{k} = M_0 \Delta \vec{Q}$$

$$\text{Assim } \vec{k} = \frac{m_h}{M_0} \vec{Q} - \Delta \vec{Q} \text{ e } \vec{k}' = \frac{m_e}{M_0} \vec{Q} + \Delta \vec{Q}$$

$$X_Q(r_e, r_h) = \sum_{\Delta Q} \phi(\Delta Q) \psi_{\frac{m_e}{M_0} Q + \Delta Q, c}(r_e) \psi_{\frac{m_h}{M_0} Q + \Delta Q, v}^*(r_e) \quad (3.66)$$

Com $\psi_{k,c}(r_e) = \exp[i(\vec{K} + \vec{k}) \cdot r_e] u_{k,c}$ ($\psi_{k,c}(r_h) = \exp[i(\vec{K}' + \vec{k}') \cdot r_h] u_{k',v}$) é função Bloch com o vetor de onda $\vec{K} + \vec{k}$ ($\vec{K}' + \vec{k}'$), e $u_{k,c}$ ($u_{k',v}$) é a parte do período, $M_0 = m_e + m_h$ é a massa do éxciton, com m_e (m_h) a massa efetiva do elétron (buraco).

$\phi(\Delta Q)$ descreve o movimento relativo elétron-buraco no espaço k, $X_Q(r_e, r_h)$ é autoestado da energia cinética, com autovalores $E_Q = \frac{\hbar |Q|^2}{2M_0}$, então o índice Q correspondente ao momento cinético:

$\langle X_Q | R_X | X_Q \rangle \equiv \langle X_Q | \frac{m_e}{M_0} \cdot r_e + \frac{m_h}{M_0} \cdot r_h | X_Q \rangle = \frac{\hbar}{M_0} \cdot Q$, com $R_X \equiv \frac{m_e}{M_0} \cdot r_e + \frac{m_h}{M_0 \cdot r_h}$ é a coordenada do centro de massa do éxciton (COM).

Na presença de potencial de super rede devido ao band gap local modulado em Moiré e distância inter-camada, a descrição das propriedades ópticas dos éxcitons inter-camadas pode ser facilitada por pacotes de ondas movendo-se adiabaticamente no potencial periódico. O momento autoestados na equação 3.66 pode servir de base para construir os pacotes de ondas. Consideramos apenas éxcitons inter-camadas de baixa energia, onde o movimento relativo elétron-buraco está sempre no estado fundamental. Um pacote de ondas de éxciton centrado em R é dado por

$$\chi_R = \sum_Q [\exp -i(Q + \vec{K} - \vec{K}') \cdot R] W(Q) X_Q(r_e, r_h) \quad (3.67)$$

com $W(Q) = \sqrt{\frac{4\pi}{s}} \omega \exp -(\frac{\omega^2 Q^2}{2})$, normalizando tal que

$$\sum_Q |W(Q)|^2 = \frac{s}{(2\pi)^2} \int |W(Q)|^2 dQ = 1, \quad (3.68)$$

S é normalização da área da caixa. ω corresponde à extensão do espaço real para o éxciton (COM) a função de onda, é pequena comparado ao período de Moiré b .

Quando a luz acoplada é no pacote de onda do éxciton inter-camada para altas simetrias locais, considere χ_R para alta simetria local de A, B ou C , que tem rotação- $\frac{2\pi}{3}$

C_3 que é a simetria em torno do centro R . O número quântico \hat{C}_3 do éxciton pode ser determinado por ambos pontos K no estado de Bloch $\psi_c(r_e)$ e estado de Bloch dos pontos K' dos buracos $\psi_v^*(r_h)$, que consistem principalmente de átomos de metal $d_{m=0} \equiv d_{z^2}$ e $d_{m=\pm 2} \equiv \frac{d_{x^2-y^2} \pm id_{xy}}{\sqrt{2}}$ orbitais respectivamente. O Estado de Bloch tem a forma

$$\psi_c(r_e) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \exp(i\vec{k} \cdot R_n) d_{m=0}(r_e - R_n) \quad (3.69)$$

$$\psi_v(r_h) = \frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_n \exp(i\vec{k}' \cdot R'_n) d_{m=\pm 2}(r_h - R'_n) \quad (3.70)$$

Como $N(N')$ é número de lados da rede da camada $Mo(W)$, e $R_n(R'_n)$ é coordenada do lado n th. Sob $\frac{2\pi}{3}$ -rotação, ambos fatores de fases ($\exp(i\vec{K} \cdot R_n)$) e ($\exp(i\vec{K}' \cdot R'_n)$) e dos orbitais d_m contribuem para o resultado do número quântico \hat{C}_3 . A contribuição para ($\exp(i\vec{K} \cdot R_n)$) e ($\exp(i\vec{K}' \cdot R'_n)$) depende da escolha do centro da rotação. Assim, \hat{C}_3 autovalores de ψ_c e ψ_v^* são rotações permitidas do centro. As combinações de autovalores \hat{C}_3 do par elétron-buraco $\psi_c\psi_v^*$ na mesma camada não têm dependência da escolha do centro de rotação, que determina a regra de seleção óptica da transição intra-camada.

Para o éxciton inter-camada na heterobcamada, o registro inter-camada é importante. Podemos fixar a rotação em um centro h da camada do buraco, então a função de onda do buraco se transforma como $\hat{C}_3\psi_v^* = \psi_v^*$. Os \hat{C}_3 autovalores do éxciton inter-camadas são então a do elétron em torno do centro de rotação comum. Nos locais A, B e C na supercélulas, os centros h correspondentes aos buracos de hX e M na camada do elétron, respectivamente.

$$\hat{C}_3\chi_A = \exp\left(\frac{2i\pi}{3}\right)\chi_A \quad (3.71)$$

$$\hat{C}_3\chi_B = \exp\left(-\frac{2i\pi}{3}\right)\chi_B \quad (3.72)$$

$$\hat{C}_3\chi_C = \chi_C \quad (3.73)$$

para o éxciton de spin up ($s = +$). a equação 3.73 é uma consequência do registro inter-camada diferente nesses locais de alta simetria. Diferentes opções de rotação do centro do buraco que levam à mesma conclusão. Quando o éxciton se recombina radiativamente, o fóton emitido deve ter o mesmo auto-estado \hat{C}_3 com a excitação. A equação 3.73 então implica que o pacote de ondas do éxciton $\chi_A(\chi_B)$ acopla a $\sigma_+(\sigma_-)$ fóton polarizado circularmente, enquanto o acoplamento de luz é proibido para χ_C .

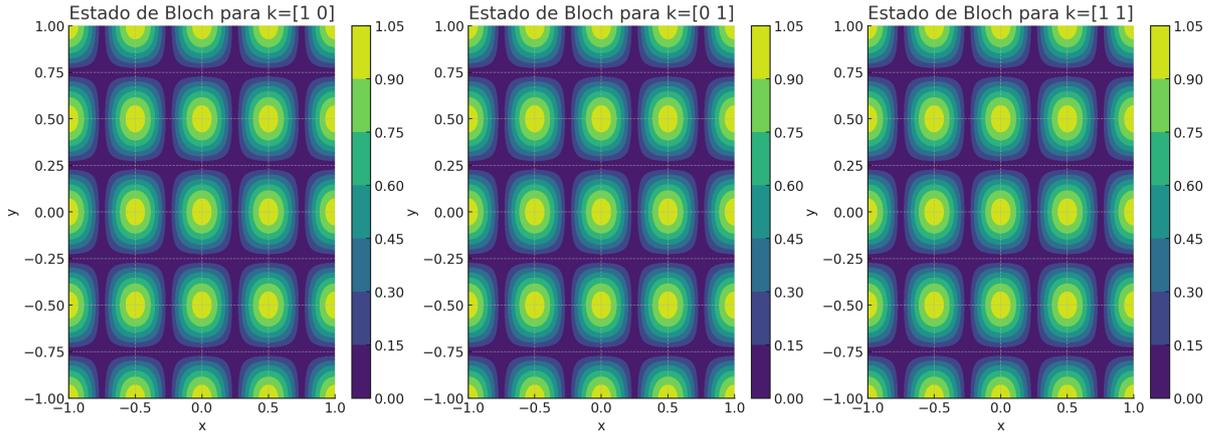


Figura 39 – Estado de Bloch, Autor

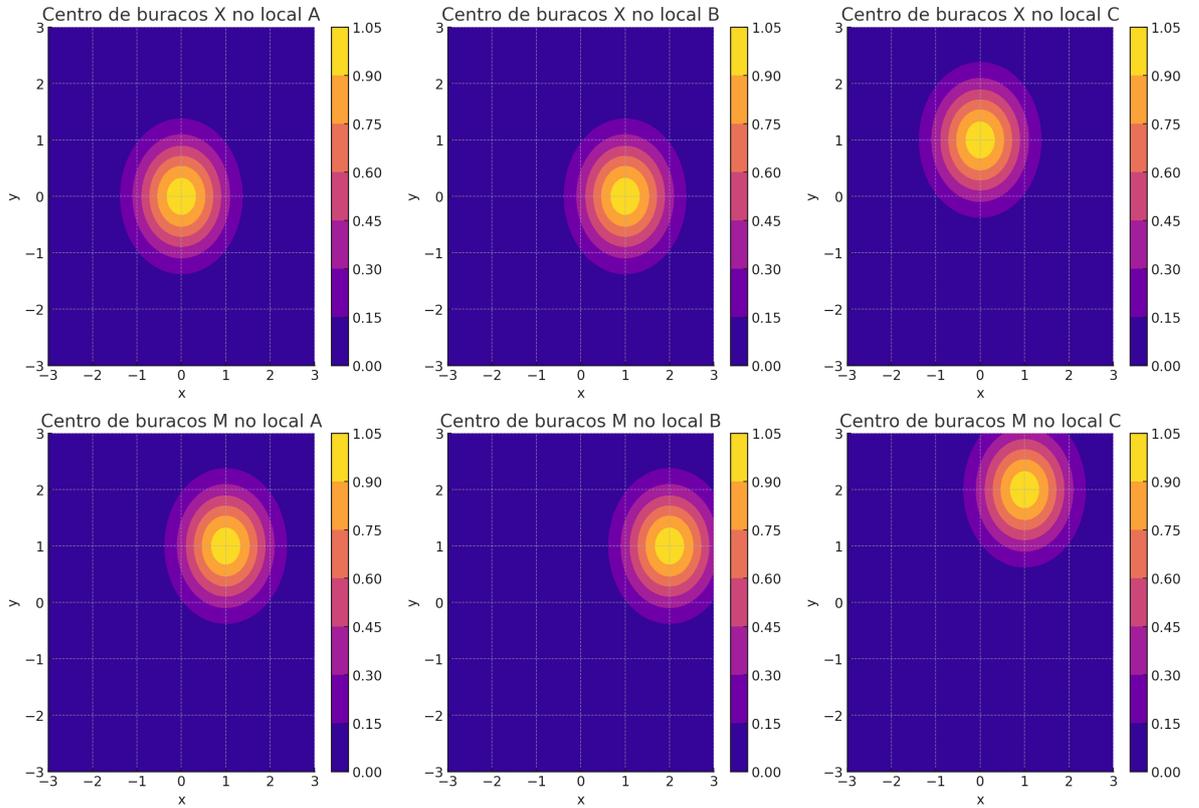


Figura 40 – Simetrias nos pontos ABC , Autor

3.5.1.4 Hopping do éxciton na inter-camada de Moiré

Agora obtemos a fase da amplitude hopping entre dois pacotes de onda de centro nas configurações A e B , respectivamente, baseado no número quântico \hat{C}_3 do pacote de onda do éxciton, 3.73. A derivação hopping entre dois locais generalizados de Moiré.

Sob aproximação da função envelope nas funções de Bloch do elétron e do buraco $\psi_{\vec{k},c}(r_e) \approx [\exp i(\vec{K} + \vec{k}) \cdot r_e] u_{\vec{k}=0,c}$ e $\psi_{\vec{k}',v}(r_h) \approx [\exp i(\vec{K}' + \vec{k}') \cdot r_h] u_{\vec{k}'=0,v}$, são os autoestados do momento do "éxciton" em 3.66 então,

$$X_Q(r_e, r_h) \approx \exp(iQ \cdot R_X) \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot R_X] \phi(r_{eh}) u_{k=0,c} u_{k'=0,v}^*(r_h) \quad (3.74)$$

com $\phi(r_{eh}) \equiv \sum_{\Delta Q} \phi(\Delta Q) \exp i(\Delta Q + \frac{m_h}{M_0} \cdot \vec{K} + \frac{m_e}{M_0} \cdot \vec{K}') \cdot r_{eh}$ é a função envelope para momento relativo do elétron-buraco (no estado fundamental do momento relativo), e $r_{eh} \equiv r_e - r_h$ é a coordenada relativa do elétron-buraco.

$$\chi_R(r_e, r_h) \approx \exp i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (R_x - R) \cdot W(R_X - R) \phi(r_{eh}) u_{k=0,c}^*(r_e) u_{k'=0,v}^*(r_h) \quad (3.75)$$

Em que $W(R_X - R) = \frac{1}{w\sqrt{\pi}} \exp \frac{-(R_X - R)^2}{2w^2}$. A integral de hopping para pacote de onda na configuração R_1 e para R_2 é

$$t(R_2 - R_1) \equiv \int \chi_{R_2}^*(r_e, r_h) \mathbf{H}_T \chi_{R_1}(r_e, r_h) dr_e dr_h \quad (3.76)$$

$$\cong [\exp i(k - k') \cdot (R_2 - R_1)] \int W^*(R_X - R_2) \mathbf{H}_T W(R_X - R_1) dR_X \int |\phi(r_{eh})|^2 dr_{eh} \quad (3.77)$$

o H_T é o hamiltoniano para o momento (COM) no potencial do éxciton da super-rede. No último passo da Equação 3.77, separamos a componente que oscila rapidamente $u_c(r_e) u_v^*(r_h)$ da função envelope do éxciton que varia na escala de comprimento muito maior do que o raio de Bohr do éxciton, w é largura do pacote de onda (IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013), (AUTRETO, 2011).

Assim, $\int W^*(R_X - R_2) \mathbf{H}_T W(R_X - R_1) dR_X$ é real, a integral de hopping $t(R_2 - R_1)$ tem o fator de fase em $\exp i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (R_2 - R_1)$. Este resultado é totalmente consistente com as fases ditadas pela simetria do vizinho mais próximo (terceiro vizinho mais próximo) saltando entre os estados A e B . No salto do vizinho mais próximo (terceiro vizinho mais próximo), o deslocamento do vetor $R_2 - R_1$ as equações $d_0 \equiv \frac{b}{\sqrt{3}}(1, 0)$, $\hat{C}_3 d_0$ ou $\hat{C}_3^2 d_0$, ($d_2 \equiv \frac{2b}{\sqrt{3}}(-1, 0)$, $\hat{C}_3 d_2$ ou $\hat{C}_3^2 d_2$), assim o fator fase de hopping são então $\exp [i(k - k') \cdot \frac{d_0}{2}] = 1$, $\exp [i(k - k') \cdot \hat{C}_3 \frac{d_0}{2}] = \exp -i(\frac{4\pi}{3})$ ou $\exp [i(k - k') \cdot \hat{C}_3^2 \frac{d_0}{2}] = \exp -i(\frac{4\pi}{3})$. Observe que $k - k' = \frac{4\pi}{3b}(0, 1)$. Para os saltos do vizinho mais próximo que estão entre dois sites A (ou dois sites B), $R_2 - R_1$ igual $d_1 \equiv b(0, 1)$, $\hat{C}_3 d_1$ ou $\hat{C}_3^2 d_1$, fator de fase são $\exp [i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot d_1] = \exp [i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \hat{C}_3 \cdot d_1]$, $\exp [i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \hat{C}_3^2 \cdot d_1]$

3.5.1.5 Bandas éxciton no potencial da super rede: Solução exata e modelo *tight-binding*

Considere as equações 3.60 e 3.64, o potencial da super-rede $V(R) = E_g(r_0(R)) + e\epsilon d(r_0(R)) - E_b$ para o éxciton inter-camada em Moiré pode ser expresso como

$$V(R) = (E_{g,0} + e\epsilon d_0 - E_b) + (\Delta E_{g,1} + e\epsilon \Delta_1) |f_0(r_0(R))|^2 + (\Delta E_{g,2} + e\epsilon \Delta d_2) |f_+(r_0(R))|^2 \quad (3.78)$$

$$= E_X(\epsilon) + \sum_{n=1}^3 (V(\epsilon) \exp(i g_n \cdot R) + V_*(\epsilon) \exp(-i g_n \cdot R)) \quad (3.79)$$

Com $V(\epsilon) \equiv \frac{\Delta E_{g,1} + e\epsilon \Delta d_1}{9} + \frac{\Delta E_{g,2} + e\epsilon \Delta d_2}{9} \exp\left(\frac{i2\pi}{3}\right)$ e $E_X(\epsilon) \equiv E_{g,0} + e\epsilon d_0 - E_b + \frac{\Delta E_{g,1} + e\epsilon \Delta d_1 + \Delta E_{g,2} + e\epsilon \Delta d_2}{3} g_{1,2,3}$, são 3 vetores da rede recíproca no padrão Moiré. (IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013)

A base dos autoestados de momento na equação 3.66 pode ser expressa em termos da coordenada R (COM) e relativa à coordenada r_{eh} :

$$\chi_Q(r_e, r_Q) = \exp[(Q + k - k') \cdot R] U_Q(R, r_{eh}) \quad (3.80)$$

onde $U_Q(R, r_{eh}) \equiv \sum_{\Delta Q} \exp[i(\Delta + \frac{m_h}{M_0} \cdot k + \frac{m_e}{M_0} \cdot k') \cdot r_{eh}] \phi(\Delta Q) U_{\frac{m_e}{M_0} Q + \Delta Q, c}(R + \frac{m_h}{M_0} \cdot r_{eh}) U_{\frac{-m_h}{M_0} Q + \Delta Q, v}^*(R - \frac{m_e}{M_0} \cdot r_{eh})$ é uma função periódica de R com a periodicidade do padrão Moiré, $U_Q(R + B_m, r_{eh}) = U_Q(R, r_{eh})$ com B_m o vetor de rede da super-rede Moiré. Para éxciton com baixas energias cinéticas ($|Q| \ll |k|$), podemos usar a aproximação de envelope $U_{\frac{m_e}{M_0} Q + \Delta Q, c} \approx U_{\Delta Q, c}$ e $U_{\frac{-m_h}{M_0} Q + \Delta Q, v} \approx U_{\Delta Q, v}$, o que implica que $U_Q \approx U_{Q=0}$

O elemento de matriz de $V(R)$

$$\begin{aligned} \langle \chi_{Q'} | V(R) | \chi_Q \rangle &= \epsilon_X(\epsilon) \left(\sum_m \exp[i(Q - Q') \cdot B_m] \right) \\ &\times \int_{SC} U_{Q'}^*(R, r_{eh}) \exp[i(Q - Q') \cdot R] U_Q(R, r_{eh}) dR dr_{eh} \\ &\quad + V(\epsilon) \sum_{n=1}^3 \left(\sum_m \exp[i(g_n + Q - Q') \cdot B_m] \right) \\ &\times \int_{SC} U_{Q'}^*(R, r_{eh}) \exp[i(g_n + Q - Q') \cdot R] U_Q(R, r_{eh}) dR dr_{eh} \\ &\quad + V^*(\epsilon) \sum_{n=1}^3 \left(\sum_m \exp[i(Q - Q' - g_n) \cdot B_m] \right) \\ &\times \int_{SC} U_{Q'}^*(R, r_{eh}) \exp[i(Q - Q' - g_n) \cdot R] U_Q(R, r_{eh}) dR dr_{eh} \end{aligned} \quad (3.81)$$

onde a integral $\int_{SC} (\dots) dR$ é restrita à super-célula de Moiré, $\sum_m \exp(ik \cdot B_m)$ é diferente de zero apenas em $k = g_l$ com g_l em geral no vetor da rede recíproca da super-rede Moiré. Enquanto isso, para pequenos valores de $|Q|$, $|Q'|$, $|g_l| \ll |k|$, estamos interessados, pode-se usar a aproximação do envelope $U_{Q'} \approx U_{Q=0} \approx U_{Q-g_l}$ que leva a

$$\begin{aligned}
& \left(\sum_m \exp(ig_l \cdot B_m) \right) \int_{SC} U_{Q'}^*(R, r_{eh}) \exp[ig_l \cdot R] U_Q(R, r_{eh}) dR dr_{eh} \\
&= \int U_{Q'}^*(R, r_{eh}) \exp[ig_l \cdot R] U_Q(R, r_{eh}) dR dr_{eh} \\
&= \int \left(\exp[i(Q - g_l + K - k') \cdot R] U_{Q'}(R, r_{eh}) \right)^* \\
&\quad \times \left(\exp[i(Q + K - k') \cdot R] U_{Q'}(R, r_{eh}) \right) dR dr_{eh} \\
&\approx \int \chi_{Q-g_l}^*(r_e, r_h) \chi_Q(r_e, r_h) dr_e dr_h \\
&= \delta_{0, g_l}.
\end{aligned}$$

Fazendo a orto-normalização dos autoestados dos momentos, temos que

$$\langle \chi_{Q'} V(R) | \chi_Q \rangle \approx E_\chi(\epsilon) \delta_{Q, Q'} + \sum_{n=1}^3 (V(\epsilon) \delta_{g_n+Q, Q'} + V^*(\epsilon) \delta_{-g_n+Q, Q'})$$

Portanto, as bases dos autoestados do momento, o Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_T$ para éxciton (COM) movimento consiste no deslocamento da diagonal Stark e termo de energia cinética $E_\chi(\epsilon) + \frac{\hbar^2 |Q|^2}{2M_0}$, e os termos fora da diagonal devido ao potencial da superrede, $V(R)$. Escrevendo $Q = g_l + q$ em geral no vetor da rede recíproca na superrede Moiré, e q é um vetor de onda com BZ -Moiré, temos que $\hat{\mathcal{H}}_T = \sum_q \hat{H}_q$, onde

$$\hat{H}_q = \sum_l \left[\left(E_\chi(\epsilon) + \frac{\hbar^2 |g_l + q|^2}{2M_0} \right) |g_l + q\rangle \langle g_l + q| + \sum_{n=1,2,3} (V(\epsilon) |g_l + g_n + q\rangle \langle g_l + q| + h.c.) \right] \quad (3.82)$$

Descrevendo as duas bandas de éxciton mais baixas com um modelo efetivo tight-binding, em uma rede óptica de honeycomb com o mesmo perfil do potencial, $V(R)$ temos que é suficiente manter até o terceiro termo de salto do vizinho mais próximo. A diferença está nas fases de salto complexas que já foram totalmente determinadas enquanto as magnitudes das forças de salto $t_{0,1,2} \equiv |t(d_{0,1,2})|$. Podemos fazer um fitting do resultado numérico e assim temos os hopping. (IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013)(YU et al., 2017)

$$\begin{aligned}
t_0 &\approx 1, 16E_R \left(\frac{V}{E_R} \right)^{0,95} \exp \left[-1, 634 \sqrt{\frac{V}{E_R}} \right] \\
t_1 &\approx 0, 78E_R \left(\frac{V}{E_R} \right)^{1,85} \exp \left[-3, 404 \sqrt{\frac{V}{E_R}} \right] \\
t_2 &= 1, 81E_R \left(\frac{V}{E_R} \right)^{2,75} \exp \left[-5, 196 \sqrt{\frac{V}{E_R}} \right]
\end{aligned} \quad (3.83)$$

Em que $E_R = \frac{\hbar^2}{2M_0} \left(\frac{4\pi}{3b} \right)^2$ é a energia, $V \approx 10\text{meV}$ é a altura da barreira. $t_{0,1,2}$ em função de b .

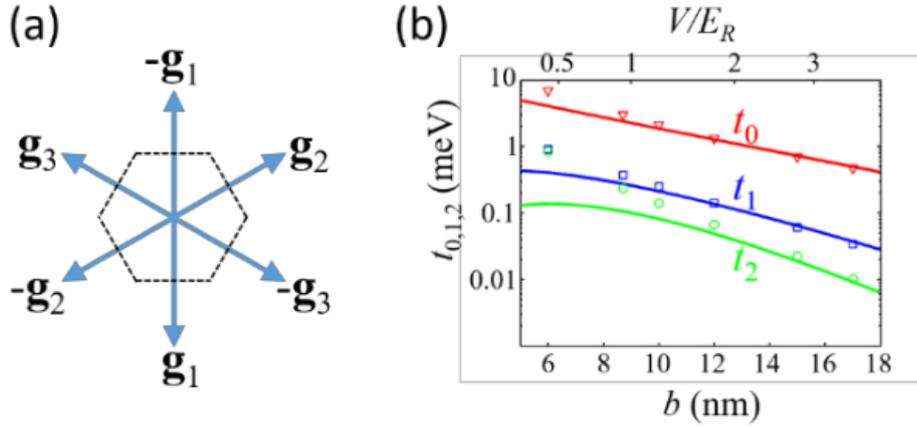


Figura 41 – Os seis vetores de rede recíproca nos componentes de Fourier do potencial excitônico, e os resultados obtidos magnitudes de salto $t_{0,1,2}$ em função do período Moiré b ou $\frac{V}{E_R}$. (a) Os componentes de Fourier do excitônico potencial correspondem a seis vetores de rede recíproca $\pm g_n$ ($n = 1, 2, 3$). O hexágono tracejada é a super-rede Moiré BZ. (b) As magnitudes obtidas de $t_{0,1,2}$ como funções do período Moiré b ou V/E_R . Os símbolos são os ajustes para o resultados numéricos sob $\epsilon = \epsilon_0$, enquanto as curvas são as formas assintóticas. Para $b \approx 10$ nm ou menor, as Equações. 3.84 subestima $t_{0,1,2}$. (YU et al., 2017)

4 Método de tight-binding no contexto da Equação de Bethe-Salpeter(BSE)

4.1 O método de tight binding no contexto da Equação de Bethe-Salpeter(BSE), para éxcitons

O objetivo do formalismo BSE é resolver o problema de dois corpos (elétron-buraco) para descrever os estados excitônicos. Esses estados emergem da interação entre um elétron excitado e a lacuna (buraco) deixada por ele, devido às forças de Coulomb (DIAS, 2019).

Dado um Hamiltoniano Excitônico H_{exc} , ele é composto por : O Hamiltoniano do elétron H_e , o Hamiltoniano do buraco H_h e o potencial de interação elétron-buraco V_{eh} ,

$$H_{exc} = H_e + H_h + V_{eh} \quad (4.1)$$

Estamos levando em consideração o potencial Coulombiano Truncado 2D (V2DT) (DIAS; SILVEIRA; QU, 2023) foi proposto para sistemas 2D e evita divergências típicas de potenciais convencionais em baixas dimensões.

O potencial em espaço recíproco é dado por:

$$V(Q) = -\frac{e^2}{2V_{uc}\epsilon_0 Q^2} [1 - e^{-C_2} (C_1 \sin(C_3) - \cos(C_3))]$$

onde

Volume da célula unitária: V_{uc} e define o volume da célula unitária no espaço real,
Permissividade do vácuo: ϵ_0 que representa a constante de permissividade elétrica no vácuo,

Definição do vetor Q no espaço recíproco: $Q^2 = Q_x^2 + Q_y^2 + Q_z^2$, em que Q_x , Q_y , e Q_z são as componentes do vetor Q ao longo dos eixos x , y e z , respectivamente,

Cálculo do parâmetro C_1 : $C_1 = \frac{|Q_z|}{\sqrt{Q_x^2 + Q_y^2}}$, em que C_1 é uma relação entre a componente z de Q e as componentes no plano $x-y$,

Cálculo do parâmetro C_2 : $C_2 = \frac{r_3}{2} \sqrt{Q_x^2 + Q_y^2}$, em que C_2 está relacionado ao comprimento da terceira dimensão real r_3 e ao módulo das componentes Q_x e Q_y ,

Cálculo do parâmetro C_3 : $C_3 = \frac{r_3}{2}|Q_z|$, onde C_3 combina o comprimento r_3 com a componente z de Q ,

Comprimento do vetor da terceira dimensão real: r_3 , que representa o comprimento do vetor associado à terceira dimensão real do sistema, utilizado para descrever a periodicidade ou a extensão na direção z (DIAS, 2019).

Com os casos especiais:

- **Caso 1:** Para $Q_x^2 + Q_y^2 < Q_{tol}$ e $Q_z \geq Q_{tol}$, o potencial coulombiano é dado por:

$$V(Q) = -\frac{e^2}{2V_{uc}\epsilon_0 Q^2} [1 - \cos(0.5|Q_z|r_3) - (0.5|Q_z|r_3) \sin(0.5|Q_z|r_3)],$$

onde:

- V_{uc} : Volume da célula unitária.
 - ϵ_0 : Permissividade do vácuo.
 - $Q^2 = Q_x^2 + Q_y^2 + Q_z^2$: Soma das componentes quadráticas de Q .
 - r_3 : Comprimento da terceira dimensão real.
 - $|Q_z|$: Valor absoluto da componente z do vetor Q .
- **Caso 2:** Para $Q_x^2 + Q_y^2 < Q_{tol}$ e $Q_z < Q_{tol}$, o potencial Coulombiano se reduz a:

$$V(Q) = -\frac{e^2}{2V_{uc}\epsilon_0} \left(\frac{r_3^2}{8} \right),$$

onde os mesmos parâmetros acima se aplicam, e $r_3^2/8$ descreve a dependência simplificada do comprimento r_3 .

Essas expressões são específicas para evitar divergências no potencial em sistemas 2D, regularizando o comportamento em limites próximos de zero.

Esses parâmetros são utilizados para ajustar o potencial Coulombiano e evitar divergências no espaço recíproco, especialmente em limites próximos de $Q \rightarrow 0$.

Assim como a função de onda excitônica, os estados excitônicos com momento do centro de massa Q podem ser expandidos em termos do produto de funções de onda dos pares elétron-buraco (DIAS, 2019):

$$\Psi_n^{exc}(\mathbf{Q}) = \sum_{\mathbf{k}, c, v} A_n^{c, v, \mathbf{k}, \mathbf{Q}} (|\mathbf{c}, \mathbf{k} + \mathbf{Q}\rangle \otimes |\mathbf{v}, \mathbf{k}\rangle) \quad (4.2)$$

Calculando o valor esperado de H_{exc} na base da função de onda do éxciton, temos a equação de Bethe-Salpeter é derivada ao inserir a expansão acima:

$$(E_{c,\mathbf{k}+\mathbf{Q}} - E_{v,\mathbf{k}})A_n^{c,v,\mathbf{k},\mathbf{Q}} + \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k}',v',c'} W_{(\mathbf{k},v,c),(\mathbf{k}',v',c'),\mathbf{Q}} A_n^{c',v',\mathbf{k}',\mathbf{Q}} = E_n^{\mathbf{Q}} A_n^{c,v,\mathbf{k},\mathbf{Q}}$$

onde:

$(E_{c,\mathbf{k}+\mathbf{Q}} - E_{v,\mathbf{k}})$: Diferença de energia de partículas únicas entre os estados de condução e valência.

$W_{(\mathbf{k},v,c),(\mathbf{k}',v',c'),\mathbf{Q}}$: Elementos de matriz de Coulomb, divididos em:

Interação direta (W^d)

Interação de troca (W^x)

E para resolver o problema de autovalores na equação BSE agora tem a forma padrão de um problema de autovalores (DIAS, 2019).

$$H^{exc} \mathbf{A}^n = E_n^{\mathbf{Q}} \mathbf{A}^n, \quad (4.3)$$

onde:

- H^{exc} : Matriz excitônica (dimensão proporcional ao número de pares c, v, k).
- \mathbf{A}^n : Autovetor que define a função de onda excitônica no estado n .
- $E_n^{\mathbf{Q}}$: Autovalor correspondente à energia do estado excitônico.

A matriz excitônica H_{exc} possui uma dimensão proporcional ao número de pares de estados envolvidos (c, v, k), e é conhecida como o "Hamiltoniano excitônico". Essa matriz descreve as energias do sistema elétron-buraco, combinando as energias individuais das partículas ($E_{c,k+Q} - E_{v,k}$) com os efeitos de interação $W_{(k,v,c),(k',v',c'),Q}$.

O autovetor A_n está associado ao estado excitônico n e define a função de onda excitônica no espaço de momento. Ele revela como o par elétron-buraco está distribuído no material, fornecendo informações detalhadas sobre a configuração e dinâmica do éxciton.

O autovalor $E_n^{\mathbf{Q}}$ corresponde à energia total do estado excitônico. Esse valor engloba tanto a energia cinética quanto o potencial de ligação do éxciton, refletindo as propriedades fundamentais do sistema. Em resumo, $E_n^{\mathbf{Q}}$ é crucial para entender as características energéticas dos éxcitons em materiais.

Os termos de Coulomb, temos como elementos de matriz de Coulomb os seguintes:

para interação direta, temos

$$W^d = V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \langle c, \mathbf{k} + \mathbf{Q} | c', \mathbf{k}' + \mathbf{Q} \rangle \langle v', \mathbf{k}' | v, \mathbf{k} \rangle$$

onde:

W^d : Termo de interação direta na matriz de Coulomb.

$V(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$: Potencial de Coulomb entre os estados \mathbf{k} e \mathbf{k}' .

$\langle c, \mathbf{k} + \mathbf{Q} | c', \mathbf{k}' + \mathbf{Q} \rangle$: Integral de recobrimento entre os estados de Bloch do elétron nas bandas de condução c e c' com momentos $\mathbf{k} + \mathbf{Q}$ e $\mathbf{k}' + \mathbf{Q}$.

$\langle v', \mathbf{k}' | v, \mathbf{k} \rangle$: Integral de recobrimento entre os estados de Bloch do buraco nas bandas de valência v' e v com momentos \mathbf{k}' e \mathbf{k} .

para a interação de troca, temos

$$W^x = -V(\mathbf{Q}) \langle c, \mathbf{k} + \mathbf{Q} | v, \mathbf{k} \rangle \langle v', \mathbf{k}' | c', \mathbf{k}' + \mathbf{Q} \rangle$$

onde:

W^x : Termo de interação de troca na matriz de Coulomb.

$V(\mathbf{Q})$: Potencial de Coulomb para o momento transferido \mathbf{Q} .

$\langle c, \mathbf{k} + \mathbf{Q} | v, \mathbf{k} \rangle$: Integral de recobrimento entre o estado de Bloch do elétron na banda de condução c com momento $\mathbf{k} + \mathbf{Q}$ e o estado de Bloch do buraco na banda de valência v com momento \mathbf{k} .

$\langle v', \mathbf{k}' | c', \mathbf{k}' + \mathbf{Q} \rangle$: Integral de recobrimento entre o estado de Bloch do buraco na banda de valência v' com momento \mathbf{k}' e o estado de Bloch do elétron na banda de condução c' com momento $\mathbf{k}' + \mathbf{Q}$.

4.2 Propriedades Ópticas e Tensor Dielétrico

No formalismo BSE, as propriedades ópticas são descritas por meio do cálculo do tensor dielétrico complexo, cujas componentes reais e imaginárias ($\epsilon_{1,\alpha\beta}^{BSE}(\omega)$ e $\epsilon_{2,\alpha\beta}^{BSE}(\omega)$, respectivamente) são obtidas considerando os estados excitônicos. Para o caso de estados excitônicos diretos ($Q = 0$), temos:

4.2.1 Parte Real do Tensor Dielétrico

A parte real do tensor dielétrico é dada pela expressão:

$$\epsilon_{1,\alpha\beta}^{BSE}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{e^2}{\epsilon_0 \Omega N_k} \sum_n \frac{F_{n,\alpha\beta}^{BSE}}{(E_n^0 - \hbar\omega)^2 + \eta^2},$$

onde:

$\delta_{\alpha\beta}$: Delta de Kronecker,
 e : Carga do elétron,
 ϵ_0 : Permissividade do vácuo,
 Ω : Volume da célula unitária,
 N_k : Número de pontos k na zona de Brillouin,
 $F_{n,\alpha\beta}^{BSE}$: Força oscilatória excitônica (definida abaixo),
 E_n^0 : Energia do n -ésimo estado excitônico com $Q = 0$,
 \hbar : Constante de Planck reduzida,
 ω : Frequência do fóton incidente,
 η : Parâmetro de suavização.

4.2.2 Parte Imaginária do Tensor Dielétrico

A parte imaginária do tensor dielétrico é dada por:

$$\epsilon_{2,\alpha\beta}^{BSE}(\omega) = \frac{e^2}{\epsilon_0 \Omega N_k} \sum_n \frac{F_{n,\alpha\beta}^{BSE} \eta}{(E_n^0 - \hbar\omega)^2 + \eta^2}.$$

4.2.3 Taxa de Transição para estados excitônicos

A Taxa de Transição para a ocorrência do estado excitônico é dada pela força do oscilador da transição óptica, $F_{n,\alpha\beta}^{BSE}$, modula as contribuições das transições ópticas excitônicas e é definida como:

$$F_{n,\alpha\beta}^{BSE} = \left(\sum_{c,v,k} A_n^{c,v,k,0} \langle c, k | P_\alpha | v, k \rangle \right) \left(\sum_{c',v',k'} A_n^{c',v',k',0*} \langle v', k' | P_\beta | c', k' \rangle \right) \quad (4.4)$$

onde:

$A_n^{c,v,k,0}$: Amplitudes da função de onda excitônica para o estado excitônico n com $Q = 0$,
 P_α : Operador de interação luz-matéria para o eixo α ,
 $\langle c, k | P_\alpha | v, k \rangle$: Elemento de matriz representando a interação entre os estados de condução (c) e valência (v) no ponto k .

Essas expressões descrevem a resposta dielétrica de materiais considerando os efeitos excitônicos, os quais emergem das interações entre elétrons e buracos. Essas interações são tratadas de forma rigorosa por meio do formalismo de Bethe–Salpeter, que incorpora os efeitos de ligação excitônica em nível microscópico (DIAS, 2019).

O tensor dielétrico ajustado pelo BSE permite uma descrição detalhada das propriedades ópticas dos materiais, indo além das aproximações de partículas independentes. Isso possibilita a previsão de comportamentos ópticos realistas, incluindo absorção de luz e emissão, que são sensíveis aos estados excitônicos (DIAS, 2019).

Esses avanços são especialmente importantes para o desenvolvimento de tecnologias em fotônica e optoeletrônica. Aplicações como LEDs, células solares e moduladores ópticos dependem diretamente da compreensão das propriedades ópticas, que o formalismo BSE é capaz de descrever com alta precisão, que usamos em nosso estudo (DIAS, 2019).

4.3 Eficiência de Absorção de Fótons em Materiais 2D para Conversão de Energia Solar

A busca por materiais eficientes para a conversão de energia solar tem sido uma das prioridades na área de ciências dos materiais e dispositivos fotovoltaicos. Entre as novas classes de materiais, os materiais bidimensionais (2D), (TMD) e grafeno, destacam-se devido às suas propriedades únicas (DIAS; SILVEIRA; QU, 2023). A interação entre elétrons e fótons nesses materiais resulta em transições eletrônicas com alta probabilidade de absorção, tornando-os candidatos promissores para aplicações fotovoltaicas de próxima geração.

No contexto das propriedades excitônicas, a solução da equação de Bethe-Salpeter (BSE) surge como uma abordagem poderosa para descrever a interação elétron-buraco nos materiais 2D. A abordagem implementada no código WanTiBEXOS permite calcular com precisão os estados excitônicos, levando em conta tanto a interação Coulombiana direta quanto os efeitos de triagem no meio dielétrico (DIAS; SILVEIRA; QU, 2023). Essa metodologia proporciona uma representação fiel da função dielétrica, permitindo prever a eficiência de absorção de fótons ao longo de um espectro amplo de energia.

Materiais 2D, como o MoS₂ e heteroestruturas de van der Waals (vdW), apresentam uma eficiência de absorção superior em regiões espectrais onde as transições eletrônicas estão ressonantes com excitações excitônicas. Esse comportamento é uma consequência direta do confinamento quântico, que resulta em forte acoplamento fóton-exciton (DIAS; SILVEIRA; QU, 2023). Os cálculos realizados no regime IPA (Independent Particle Approximation) e no formalismo BSE revelam um aumento significativo do coeficiente de absorção no regime excitônico, especialmente em materiais com baixa triagem dielétrica.

No caso do MoS₂, a eficiência de absorção é calculada sob diferentes potenciais de Coulomb, incluindo o potencial truncado 2D e o potencial Keldysh, ambos implementados no WanTiBEXOS. Os resultados mostram que o uso do potencial Keldysh leva a valores mais precisos de energia de ligação excitônica, o que influencia diretamente a absorção de fótons. Em contraste, o potencial truncado simplificado também fornece uma boa aproximação para materiais com espessura finita, como heteroestruturas vdW (DIAS; SILVEIRA; QU, 2023).

A vantagem dos materiais 2D reside também na capacidade de ajustar a banda proibida por meio de técnicas como tensão mecânica, funcionalização química ou empilhamento de camadas em heteroestruturas. Essa flexibilidade permite otimizar a absorção em comprimentos de onda específicos, aumentando a eficiência fotovoltaica global. Além disso, a alta mobilidade eletrônica dos materiais 2D facilita a separação e transporte dos portadores de carga gerados pela absorção de fótons.

Por fim, a implementação de códigos computacionais como o WanTiBEXOS representa um marco significativo na modelagem de propriedades excitônicas em materiais 2D. A capacidade de simular sistemas complexos com baixo custo computacional e alta precisão abre novas possibilidades para o desenvolvimento de dispositivos solares baseados em materiais 2D. Estudos futuros podem explorar a combinação de materiais com diferentes bandas proibidas e perfis dielétricos, visando aumentar ainda mais a absorção de fótons e a eficiência de conversão de energia solar.

4.4 Experimentos Computacionais

4.4.1 Detalhes Computacionais

As simulações computacionais para a otimização estrutural e de energia total foram realizadas utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), implementada no *Vienna Ab Initio Simulation Package* (VASP) (KRESSE; HAFNER, 1993), (DIAS et al., 2024).

Para a descrição das propriedades eletrônicas e estruturais, utilizamos o funcional de troca-correlação semilocal através da aproximação de gradiente generalizado (GGA) (LANGRETH; MEHL, 1983), conforme proposto por: Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

No entanto, é sabido que o PBE subestima o *band gap* eletrônico devido a problemas de auto-interação e à descrição insuficiente das interações fracas (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003). Para obter uma descrição mais realista do *band gap*, adotamos o funcional híbrido de troca-correlação de Coulomb triado proposto por Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) (DIAS et al., 2024).

As equações de Kohn-Sham (KS) foram resolvidas utilizando o método de onda aumentada por projetores (PAW) (BLÖCHL, 1994), onde os estados de KS foram expandidos em ondas planas. A estrutura de equilíbrio foi obtida através da otimização do tensor de estresse e da minimização da força atômica, empregando uma energia de corte de 827,984 eV. As forças atômicas foram mantidas abaixo de $0,01 \text{ eV}\text{\AA}^{-1}$, e um critério de energia total de 10^{-6} eV foi aplicado no ciclo autoconsistente de KS. Para as demais propriedades eletrônicas, empregamos uma energia de corte de 465,741 eV com os mesmos parâmetros

de simulação. A integração na Zona de Brillouin foi realizada utilizando uma densidade de pontos- \vec{k} de 40 \AA^{-1} em cada direção do vetor de rede recíproco no plano xy . Para prevenir interações indesejadas entre o alótropo de carbono 2D e suas imagens periódicas na direção z , empregamos uma espessura de vácuo de 20 \AA , uma vez que esses alótropos foram construídos com periodicidade xy (AUTRETO, 2011), (DIAS et al., 2024).

A dispersão de fônons foi obtida utilizando o DFTB com carga autoconsistente (SCC)(ARADI; HOURAHINE; FRAUENHEIM, 2007), combinando o código DFTB+ e o pacote *Phonopy*(TOGO; OBA; TANAKA, 2008). Empregamos o método de deslocamento finito com uma supercélula $4 \times 4 \times 1$ e uma malha de pontos-k $4 \times 4 \times 1$. Os alótropos de carbono 2D foram descritos dentro da estrutura do DFTB usando a parametrização de Slater-Koster proposta por Gaus e colaboradores (AUTRETO, 2011).

As simulações de dinâmica molecular (MD) foram realizadas utilizando o método SCC-DFTB, com os mesmos parâmetros de SK mencionados anteriormente. Utilizamos o termostato de Berendsen (BERENDSEN et al., 1984) por aproximadamente 22 ps, com um passo de tempo de 1 fs. O perfil de temperatura empregado para nossas simulações MD foi o seguinte: (i) 1 ps de 0 a 400 K, (ii) 10 ps a 400 K, (iii) 1 ps de 400 a 300 K e (iv) 10 ps a 300 K. Optamos por perfis de temperatura de 300 e 400 K, que são temperaturas razoáveis para a operação de células solares. Essas simulações empregaram supercélulas com aproximadamente 300 átomos cada e uma malha $3 \times 3 \times 1$ de pontos-k (DIAS et al., 2024).

4.4.2 Protocolo de Triagem

O protocolo de simulação utilizado neste estudo é ilustrado na Figura 42. Inicialmente, selecionamos 30 alótropos de carbono 2D, dos quais 27 foram retirados de um banco de dados de alótropos de carbono 2D (DIAS et al., 2024) e os outros três da literatura: Hexatetra-Carbon (HT-GRA), Me graphene (Me-GRA) e Pentagraphene (Penta-GRA). Os critérios de seleção incluíram: (i) designação como semicondutor com um *band gap* superior a 0,5 eV e (ii) célula unitária contendo igual ou menos de 40 átomos. Realizamos a otimização estrutural com o conjunto de 30 alótropos 2D representados na Figura 42. Analisamos suas propriedades energéticas e estruturais utilizando o DFT, especificamente dentro da estrutura funcional de troca-correlação PBE implementada no VASP.

Para avaliar a estabilidade estrutural e termodinâmica desses sistemas, inicialmente realizamos cálculos de dispersão de fônons usando a abordagem DFTB, utilizando o código DFTB+ em conjunto com o pacote *Phonopy*. Baseando-se nos resultados de fônons, classificamos esses sistemas como estáveis (ST), semiestáveis (SS) ou instáveis (UN), conforme os critérios propostos por (INUI; TANABE; ONODERA, 2012). Sistemas estáveis exibem ausência de frequências imaginárias (representadas como valores negativos na dispersão de fônons) ou, se presentes, tais valores negativos ao redor do ponto Γ são meno-

res que 1% da frequência mais alta. Sistemas semiestáveis possuem pequenas frequências imaginárias, principalmente próximas ao ponto Γ , inferiores a 10% da frequência mais alta, e seus modos vibracionais são predominantemente acústicos. Também classificamos como semiestáveis quaisquer sistemas que atendam às características acima, mas também apresentem frequências imaginárias em outros pontos-k, com valores inferiores a 1% da frequência mais alta. Qualquer sistema que não atenda a esses critérios é considerado instável. Além disso, realizamos simulações de MD dentro da abordagem DFTB (MD-DFTB), focando explicitamente nos sistemas ST e SS para investigar sua estabilidade dinâmica sob condições de temperatura finita (DIAS et al., 2024).

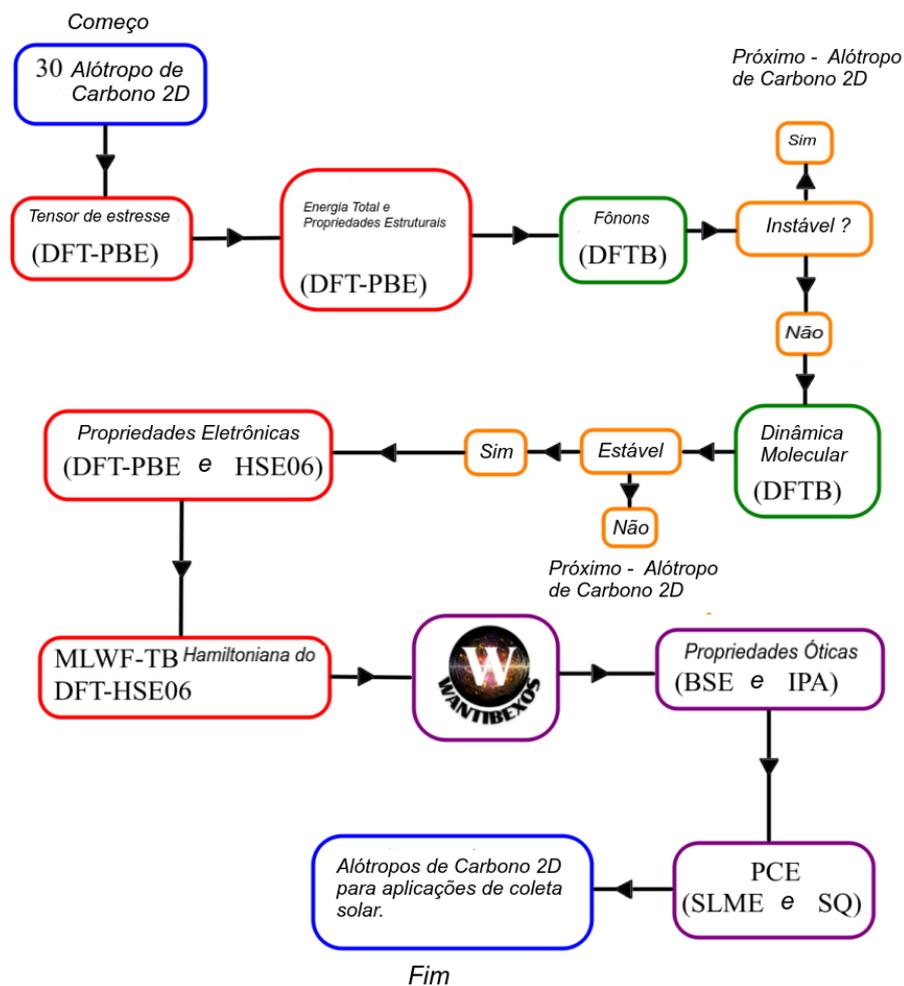


Figura 42 – Fluxograma ilustrando o procedimento de triagem, com adaptações, (DIAS et al., 2024).

5 Derivação do modelo contínuo

5.1 Abordagem de tight-binding efetiva para éxciton de moiré intercamada

Considerando uma heterobcamada rotacionada, pode-se analisar o comportamento dos portadores de carga quando esta estrutura é submetida a um potencial periódico característico (AUTRETO, 2011).

A heterobcamada, composta por duas camadas de materiais diferentes com um ângulo de torção, cria um padrão de Moiré que leva à modulação periódica das propriedades eletrônicas e ópticas ao longo do plano. Esta modulação resulta em um potencial periódico que influencia diretamente o movimento dos éxcitons intercamada, criando locais de energia mínima onde os éxcitons podem se localizar (AUTRETO, 2011).

A análise desse potencial periódico é fundamental para compreender a dinâmica de confinamento e a interação entre éxcitons, o que tem implicações importantes na manipulação das propriedades optoeletrônicas da heterobcamada (AUTRETO, 2011), (YU et al., 2017).

$$V(\vec{r}) = E_g(\vec{r}_0(\vec{r})) + e\varepsilon d(\vec{r}_0(\vec{r})) - E_b, \quad (5.1)$$

onde d é a distância entre camadas e E_g o gap de banda do ILE, ambos modulados ao longo do plano devido ao padrão de moiré (veja a Figura 43), e ε é um campo elétrico aplicado perpendicularmente. Aqui, \vec{r}_0 é o vetor de deslocamento no plano metálico na camada de buracos para o plano metálico vizinho mais próximo na camada de elétrons, dependendo da localização \vec{r} no padrão de Moiré. A energia de ligação E_b , por outro lado, não é esperada ser significativamente dependente dos potenciais locais (YU et al., 2017) e, portanto, é assumida como constante.

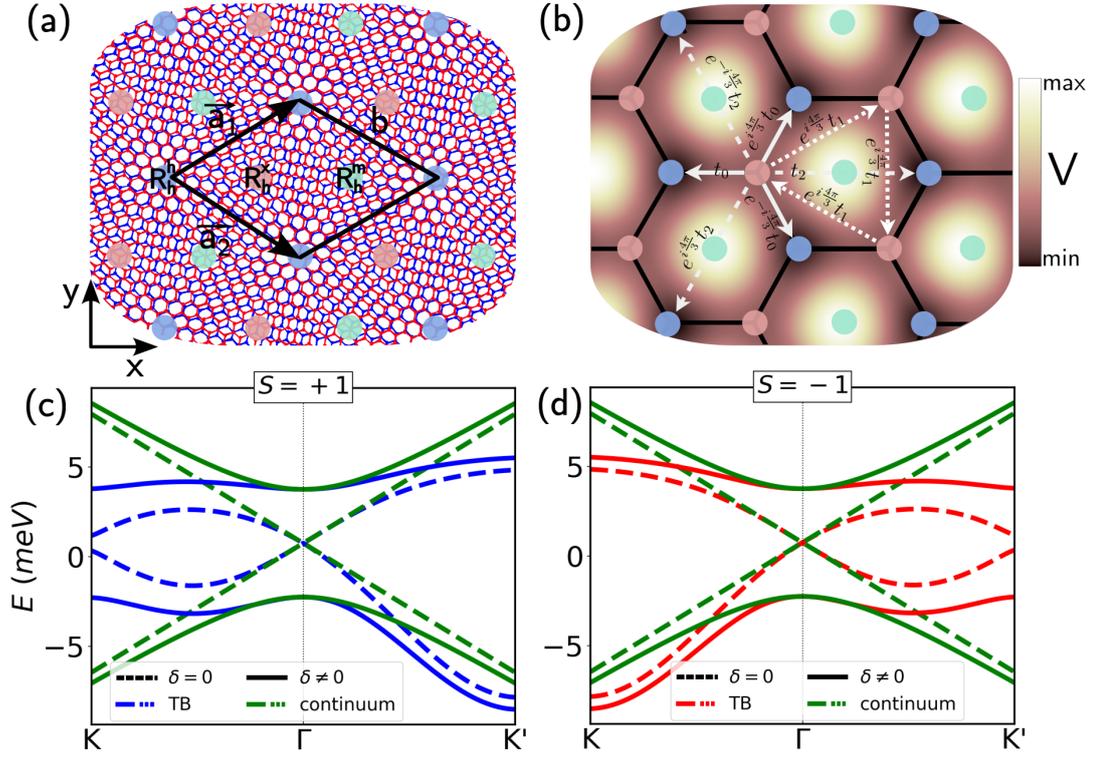


Figura 43 – (a) Ilustração de estrutura cristalina de hétero-bicamada de $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ rotacionada. Regiões circulares em cores azul, vermelho, e verde representam os empilhamentos R_h^h , R_h^x , e R_h^m , respectivamente. Os vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são mostrados por setas pretas, assim como a célula unitária. (b) Perfil do potencial de Moiré, apresentando os parâmetros de *hopping* de primeiro (setas com linhas sólidas), segundo (setas com linhas pontilhadas), e terceiro (setas com linhas tracejadas) vizinhos. (c, d) Estruturas de bandas ao longo do caminho $\vec{k}' - \vec{k} - \vec{\Gamma} - \vec{k}'$ passando pelos pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin para éxcitons inter-camadas de Moiré em hétero-bicamadas de $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ uniformemente rotacionadas com um ângulo de rotação de 3° , calculadas dentro do modelo *tight-binding* conforme reportado na Ref. (YU et al., 2017) e abordagem contínua derivada aqui nesta tese. Resultados para os casos com ($\delta = 0$ - linhas tracejadas) e sem ($\delta \neq 0$ linhas sólidas) campo elétrico aplicado, e para spin Up do éxciton ($s = +1$ - linhas azuis) e spin Down do éxciton ($s = -1$ - linhas vermelhas) são apresentados.

Na Figura 43 temos:

- (a) Estrutura cristalina da hétero-bicamada, mostrando diferentes tipos de empilhamento atômico destacados por regiões circulares: azul (R_{hh}), vermelho (R_{hx}) e verde (R_{hm}). Os vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 estão indicados por setas pretas, delimitando a célula unitária. Esses empilhamentos representam variações no registro atômico entre as camadas, essenciais para a formação do potencial de Moiré.

- (b) Perfil do potencial de Moiré, destacando os parâmetros de *hopping* entre diferentes vizinhos:
- Primeiros vizinhos: representados por setas de linhas sólidas.
 - Segundos vizinhos: indicados por setas de linhas pontilhadas.
 - Terceiros vizinhos: descritos por setas de linhas tracejadas.
- (c, d) Estruturas de bandas ao longo do caminho de alta simetria $K' - \Gamma - K - K'$ na primeira zona de Brillouin. Resultados para éxcitons intercamadas de Moiré são apresentados em dois cenários:

Esse perfil define as interações eletrônicas e ópticas do sistema, modulando propriedades como as bandas de energia.

- Com campo elétrico aplicado ($\delta \neq 0$, linhas sólidas).
- Sem campo elétrico aplicado ($\delta = 0$, linhas tracejadas).

As linhas azuis representam éxcitons com *spin* Up ($s = +1$), enquanto as vermelhas correspondem a *spin* Down ($s = -1$). Esses cálculos consideram o modelo tight-binding reportado por (YU et al., 2017) e a abordagem contínua derivada nesta tese, destacando o impacto de um ângulo de rotação de 3° nas propriedades eletrônicas do sistema.

Éxcitons em tal paisagem potencial seriam presos em seus mínimos locais e exibiriam um hopping não nulo (complexo) para os mínimos vizinhos. Em uma bicamada torcida $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$, essa paisagem de mínimos de energia possui uma simetria de favo de mel, com as sub-redes A (R_h^h) e B (R_h^X) em energias ligeiramente diferentes, $+\delta$ e $-\delta$, respectivamente. Uma quasi-partícula de baixa energia - neste caso, um éxciton - em tais características se comportaria como um éxciton - em tais características se comportaria como um férmion de Dirac-Weyl de massa não nula, cujo Hamiltoniano, dentro da abordagem de terceiras vizinhanças, é dado por (IBANEZ-AZPIROZ et al., 2013; YU et al., 2017)

$$\mathcal{H}_{mex} = \begin{pmatrix} \delta - t_A F(\tilde{\mathbf{k}}) & t_0 Z_0(\tilde{\mathbf{k}}) + t_2 Z_2(\tilde{\mathbf{k}}) \\ t_0 Z_0^*(\tilde{\mathbf{k}}) + t_2 Z_2^*(\tilde{\mathbf{k}}) & -\delta - t_B F(\tilde{\mathbf{k}}) \end{pmatrix}, \quad (5.2)$$

onde $t_{A(B)}$ é o hopping entre os mínimos vizinhos mais próximos das sub-redes A e B que compõem o potencial de moiré em forma de favo de mel, t_0 e t_2 são parâmetros de hopping entre a primeira e a terceira vizinhança, veja a Figura. 43 (b), e os fatores estruturais são dados por

$$F(\vec{k}) = 2 \left\{ \cos \left[\vec{k} \cdot (a_1 - a_2) - \theta_s \right] + \cos(\vec{k} \cdot a_1 + \theta_s) + \cos(\vec{k} \cdot a_2 - \theta_s) \right\},$$

$$Z_0(\vec{k}) = 1 + e^{-i(\vec{k}\cdot a_1 + \theta_s)} + e^{-i(\vec{k}\cdot a_2 - \theta_s)}, \quad (5.3)$$

$$Z_2(\vec{k}) = e^{-i\vec{k}\cdot(a_1+a_2)} + 2 \cos \left[\vec{k} \cdot (a_1 - a_2) + \theta_s \right], \quad (5.4)$$

onde $\theta_s = 4\pi s/3$ se origina da parte complexa dos parâmetros de hopping do éxciton de moiré (YU et al., 2017) com sinal de spin $s = \pm 1$. A diagonalização de H_{mex} leva à estrutura de bandas do éxciton de moiré.

$$E_{\pm} = -t_+ F(\vec{k}) \pm \sqrt{|t_0 Z_0(\vec{k}) + t_2 Z_2(\vec{k})|^2 + (t_- F(\vec{k}) - \delta)^2}, \quad (5.5)$$

onde $t_{\pm} = (t_A \pm t_B)/2$. Exemplos de tal estrutura de bandas são mostrados na Figura. 43 (c-d). Na ausência de campo externo, como as energias das sub-redes A e B são diferentes [veja o painel esquerdo da Figura. 44 (e)], $\delta \neq 0$ e a estrutura de bandas do éxciton de moiré apresenta um gap, como ilustrado pelas linhas sólidas na Figura. 43(c-d). No entanto, à medida que o campo aplicado ε aumenta, as sub-redes tornam-se semelhantes em energia e δ se aproxima de zero conforme o campo atinge um valor crítico ε_0 , que é 0,44 V/nm para os vdWhs considerados aqui [veja o painel do meio na Figura. 44 (e)]. Nesse caso, as linhas tracejadas na Figura. 43 (c-d) exibem uma estrutura de bandas sem gap tipo Dirac para o éxciton de moiré nas proximidades do ponto Γ da zona de Brillouin do Moiré, que corresponde aos pontos K ou K' da zona de Brillouin do cristal. Cores diferentes na Figura. 43 (c-d) representam as estruturas de bandas excitônicas dos dois possíveis spins do éxciton, para cima ou para baixo para $s = +$ (vermelho) ou $s = -$ (azul), respectivamente. Devido ao bloqueio de spin-vale, o índice de spin-vale s também corresponde a um éxciton de moiré no vale \mathbf{K} (\mathbf{K}') para $s = +$) e δb , obtém-se $(-)$ no caso considerado de empilhamento do tipo R. Como consideraremos apenas pacotes de ondas de éxciton de moiré grandes centrados em Γ , onde as bandas para os dois spins diferentes são semelhantes, não se espera que os spins desempenhem um papel significativo neste estudo.

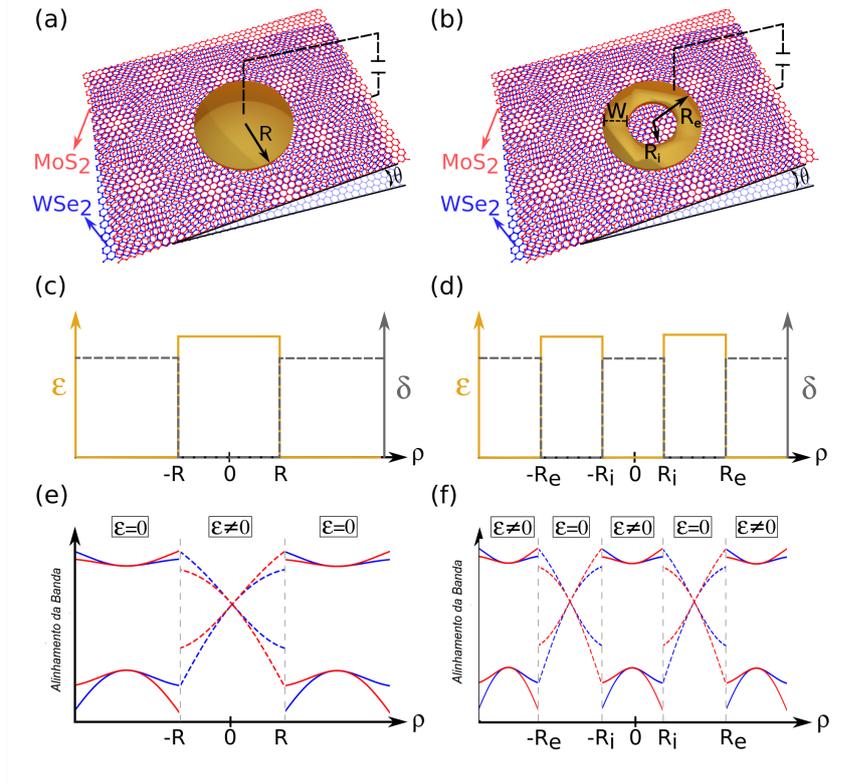


Figura 44 – Ilustrações esquemáticas das estruturas de confinamento quântico de éxcitons de Moiré investigadas neste trabalho, induzidas por portões eletrostáticos em uma hétero-bicamada torcida de MoSe₂/WSe₂ com ângulo de torção $\theta \leq 3^\circ$. (a) Um potencial de polarização em forma de ponto, e (b) Um potencial em forma de anel, ambos com simetria circular, são aplicados para aprisionar éxcitons intercamadas de Moiré. No caso do potencial pontual, os éxcitons são confinados em uma região (destacada em dourado) com $|r| \leq R$, onde R é o raio do ponto. Para o potencial em forma de anel, os éxcitons são confinados em uma região definida por $R_i \leq |r| \leq R_e$, onde R_i e R_e representam, respectivamente, os raios interno e externo do anel, com largura $W = R_e - R_i$. (c) Esboços da dependência radial do campo elétrico induzido $\varepsilon(r)$, aplicado perpendicularmente ao plano da hétero-bicamada de van der Waals (curva dourada), mostram como esse campo gera uma lacuna $\delta(r)$ ajustável no espectro excitônico, indicada pela curva cinza. (d) Essa relação é representada, respectivamente, para os casos de confinamento em ponto quântico e em anel. (e) A modulação correspondente da estrutura de bandas ao longo da direção radial, exibindo uma lacuna de banda e características do cone Dirac-Weyl, é ilustrada para o caso de confinamento pontual. (f) De maneira semelhante, a modulação para o confinamento em forma de anel é apresentada.

5.2 Abordagem de contínuo para éxciton de Moiré intercamada

Com o Hamiltoniano dado pela Equação (5.2), pode-se expandir os elementos da matriz com séries de Taylor para obter uma aproximação de primeira ordem para o problema. Como o principal interesse é o comportamento do éxciton próximo ao cone de Dirac, é direto que se deve expandir $F(\mathbf{k})$, $Z_0(\mathbf{k})$ e $Z_2(\mathbf{k})$ em torno do ponto Γ . As expansões em série de Taylor em torno do ponto Γ , até a primeira ordem, são dadas por

$$F(\tilde{\mathbf{k}}) \simeq F(\Gamma) + \tilde{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\tilde{\mathbf{k}}} F(\tilde{\mathbf{k}}) \Big|_{\tilde{\mathbf{k}}=\Gamma}, \quad (5.6a)$$

$$Z_0(\tilde{\mathbf{k}}) \simeq Z_0(\Gamma) + \tilde{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\tilde{\mathbf{k}}} Z_0(\tilde{\mathbf{k}}) \Big|_{\tilde{\mathbf{k}}=\Gamma}, \quad (5.6b)$$

$$Z_2(\tilde{\mathbf{k}}) \simeq Z_2(\Gamma) + \tilde{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\tilde{\mathbf{k}}} Z_2(\tilde{\mathbf{k}}) \Big|_{\tilde{\mathbf{k}}=\Gamma}. \quad (5.6c)$$

onde $\nabla_{\mathbf{k}} = (\partial_{k_x}, \partial_{k_y})$ e $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$. Calculando explicitamente os gradientes de \mathbf{k} obtemos

$$\nabla_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) = -2 \{ \sin[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) - \theta_s] (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) \quad (5.7a)$$

$$+ \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 + \theta_s) \mathbf{a}_1 + \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2 - \theta_s) \mathbf{a}_2 \}$$

$$\nabla_{\mathbf{k}} Z_0(\mathbf{k}) = -i [\mathbf{a}_1 e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 + \theta_s)} + \mathbf{a}_2 e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2 - \theta_s)}] \quad (5.7b)$$

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{k}} Z_2(\mathbf{k}) &= -i(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} \\ &\quad - 2(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) \sin[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) + \theta_s], \end{aligned} \quad (5.7c)$$

logo

$$\nabla_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\Gamma} = \mathbf{0}, \quad (5.8a)$$

$$\nabla_{\mathbf{k}} Z_0(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\Gamma} = -i (\mathbf{a}_1 e^{-i\theta_s} + \mathbf{a}_2 e^{i\theta_s}), \quad (5.8b)$$

$$\nabla_{\mathbf{k}} Z_2(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\Gamma} = -i(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) - 2(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) \sin(\theta_s). \quad (5.8c)$$

Avaliando $F(\mathbf{k})$, $Z_0(\mathbf{k})$ e $Z_2(\mathbf{k})$ em $\mathbf{k} = \Gamma$ obtemos

$$F(\Gamma) = 6 \cos \theta_s, \quad (5.9a)$$

$$Z_0(\Gamma) = 0, \quad (5.9b)$$

$$Z_2(\Gamma) = 0. \quad (5.9c)$$

Finalmente, a expansão em série de Taylor para $F(\mathbf{k})$, $Z_0(\mathbf{k})$ e $Z_2(\mathbf{k})$ pode ser expressa como

$$F(\mathbf{k}) \simeq -3, \quad (5.10a)$$

$$Z_0(\mathbf{k}) \simeq \frac{i}{2} \mathbf{k} \cdot \left\{ (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) + is (\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1) \sqrt{3} \right\}, \quad (5.10b)$$

$$Z_2(\mathbf{k}) \simeq \mathbf{k} \cdot \left\{ -i(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) + s(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) \sqrt{3} \right\}. \quad (5.10c)$$

Portanto, os termos diagonais na aproximação de primeira ordem do Hamiltoniano na equação (5.2), obtemos

$$\mathcal{H}_{mex}^{00} = \delta - t_A F(\mathbf{k}) \simeq \delta + 3t_A, \quad (5.11a)$$

$$\mathcal{H}_{mex}^{11} = -\delta - t_B F(\mathbf{k}) \simeq -\delta + 3t_B. \quad (5.11b)$$

O Hamiltoniano é hermitiano, portanto $\mathcal{H}_{mex}^{01} = (\mathcal{H}_{mex}^{10})^*$. Como $\mathbf{a}_1 = \frac{b}{2}(\sqrt{3}, 1)$ e $\mathbf{a}_2 = \frac{b}{2}(\sqrt{3}, -1)$

$$\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 = (\sqrt{3}b, 0) = \sqrt{3}b\hat{i} \quad (5.12a)$$

$$\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2 = (0, b) = b\hat{j} \quad (5.12b)$$

Portanto, ao calcular \mathcal{H}_{mex}^{01} obtemos

$$\mathcal{H}_{mex}^{01} \simeq -i\mu_- k_x + s\mu_+ k_y \quad (5.13)$$

onde $\mu_- = \sqrt{3}b(t_2 - t_0/2)$ e $\mu_+ = \sqrt{3}b(t_2 + t_0/2)$. Portanto,

$$\mathcal{H}_{mex} \simeq \mathcal{H}_{mex}^c = \begin{pmatrix} \delta + 3t_A & -i\mu_- k_x + s\mu_+ k_y \\ i\mu_- k_x + s\mu_+ k_y & -\delta + 3t_B \end{pmatrix}, \quad (5.14)$$

onde \mathcal{H}_{mex}^c é a aproximação de primeira ordem do Hamiltoniano do éxciton de Moiré \mathcal{H}_{mex} , que será referida como a contraparte de *contínuo* de \mathcal{H}_{mex} . A diagonalização desta matriz leva à seguinte relação de dispersão

$$E_{\pm}^c(k) = 3t_{\pm} \pm \sqrt{(\delta + 3t_-)^2 + \mu_-^2 k_x^2 + s^2 \mu_+^2 k_y^2}, \quad (5.15)$$

que é representada graficamente junto com a dispersão de energia de \mathcal{H}_{mex} nos painéis (c) e (d) da Figura (43). Como $\Psi = (\psi_a \ \psi_b)^T$, o problema de autovetor-autovalor $\mathcal{H}_{mex}^c \Psi = E\Psi$ leva às seguintes equações diferenciais

$$(s\mu_+ \hat{p}_y - i\mu_- \hat{p}_x)\psi_b = \hbar\xi_a \psi_a, \quad (5.16a)$$

$$(s\mu_+ \hat{p}_y + i\mu_- \hat{p}_x)\psi_a = \hbar\xi_b \psi_b, \quad (5.16b)$$

onde $\xi_a = E - 3t_A - \delta(\mathbf{r})$ e $\xi_b = E - 3t_B + \delta(\mathbf{r})$. Finalmente, resolvendo (5.16a) e (5.16b) para as funções apropriadas $\delta(\mathbf{r})$ deve levar aos espectros de energia dos problemas de ponto quântico e anel quântico. As funções apropriadas $\delta(\mathbf{r})$ para os problemas de confinamento de ponto/anel, como os da Figura 44 (c) e (d), podem ser escritas como

$$\delta_{dot}(\mathbf{r}) = \delta_0 \Theta(r^2 - R^2), \quad (5.17a)$$

$$\delta_{ring}(\mathbf{r}) = -\delta_0 \Theta(r^2 - R_i^2) + \delta_0 \Theta(r^2 - R_e^2) + \delta_0, \quad (5.17b)$$

onde R é o raio do ponto, R_i (R_e) é o raio interno (externo) do anel, $r^2 = x^2 + y^2$ é a coordenada radial, $\delta_0 = 22$ meV é a constante relacionada ao gap em torno do ponto Γ

na ausência de campo elétrico perpendicular ε e $\Theta(r^2 - R^2)$ é a função Heaviside definida como

$$\Theta(r^2 - R^2) = \begin{cases} 0 & \text{se } r^2 \leq R^2 \\ 1 & \text{se } r^2 > R^2 \end{cases}. \quad (5.18)$$

Ambas as funções são representadas na Figura 45 (a). Como ambas as funções $\delta(\mathbf{r})$ podem ser escritas como

$$\delta(\mathbf{r}) = \sum_n a_n + \delta_0 \Theta(r^2 - R_n^2) \quad (5.19)$$

onde a_n é uma constante, aplicando uma derivada parcial nela sempre resultará em

$$\partial_j \delta(\mathbf{r}) = -2\delta_0 j \sum_n \Delta_{dir}(r^2 - R_n^2) \quad (5.20)$$

onde $\Delta_{dir}(r^2 - R_n^2)$ é a função delta de Dirac e $j = x, y, r$. A partir disso, pode-se ver que os termos envolvendo a primeira derivada serão diferentes de zero apenas nas bordas do ponto/anel $r = R_n$, portanto, optamos por negligenciar esses termos em nossos cálculos seguintes. Embora soluções numéricas para (5.16a) e (5.16b) possam ser perseguidas, soluções analíticas podem ser consideravelmente difíceis de obter. Aqui, optamos por resolver este problema numericamente, discretizando o sistema de EDP's e tentando uma solução analítica removendo a anisotropia do sistema por meio de uma aproximação. Das Equações. (5.16a) e (5.16b) pode-se claramente ver que a anisotropia do sistema vem do fato de que $|\mu_+| \neq |\mu_-|$, porém se o fator $\Delta t_{02} = t_0/2t_2 \gg 1$, resulta que $|\mu_-| = |\mu_+| \equiv \mu$ e o sistema torna-se isotópico. Isso equivale a negligenciar os efeitos dos hopping de terceiro vizinho t_2 . Como os hopping de primeiro, segundo e terceiro NN podem ser ajustados através das seguintes funções (YU et al., 2017), respectivamente

$$t_0 \approx 1.16 E_R \left(\frac{V_0}{E_R} \right)^{0.95} \exp \left[-1.634 \sqrt{\frac{V_0}{E_R}} \right], \quad (5.21a)$$

$$t \approx 0.78 E_R \left(\frac{V_0}{E_R} \right)^{1.85} \exp \left[-3.404 \sqrt{\frac{V_0}{E_R}} \right], \quad (5.21b)$$

$$t_2 \approx 1.81 E_R \left(\frac{V_0}{E_R} \right)^{2.75} \exp \left[-5.196 \sqrt{\frac{V_0}{E_R}} \right], \quad (5.21c)$$

onde $E_R = \frac{\hbar^2}{2M_0} \left(\frac{4\pi}{3b} \right)^2$ é a energia de recuo, $M_0 = 0.8m$ é a massa do éxciton em termos da massa do elétron livre, b é a constante da superlâmina de Moiré e $V_0 \approx 10$ meV (YU et al., 2017) é a altura da barreira de potencial separando os sítios dos registros R_h^h e R_h^x . Como pode ser visto na Figura 45 (b) isso é de fato o caso para todos os ângulos de torção $|\theta| < 3^\circ$ que serão usados neste trabalho.

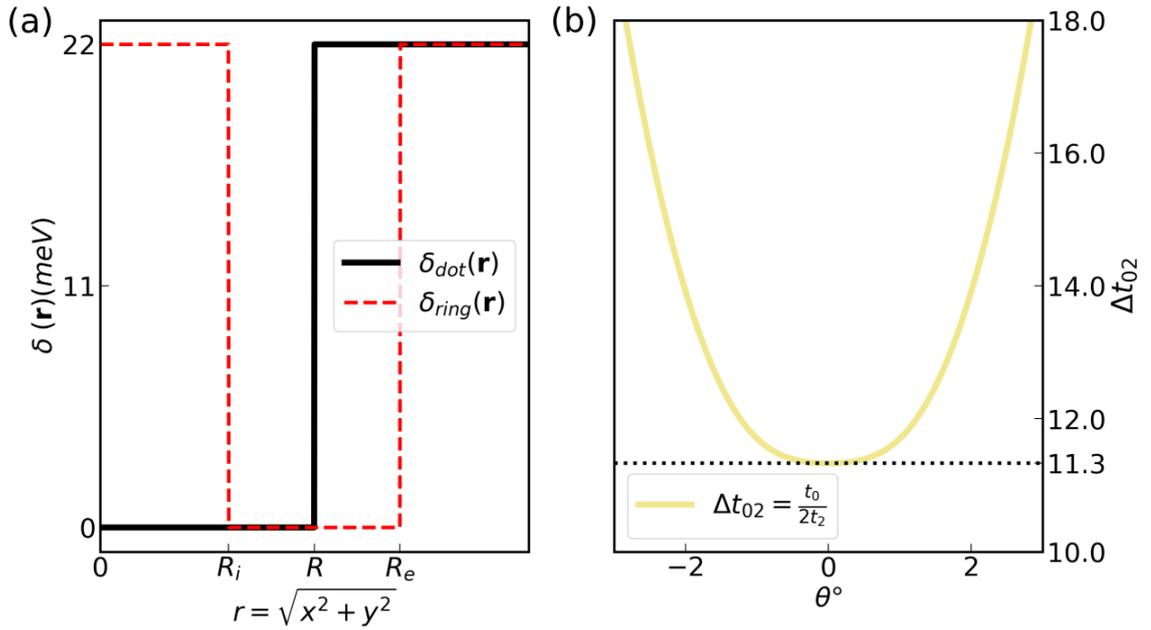


Figura 45 – (a) $\delta_{dot}(\mathbf{r})$ (Linha sólida preta) e $\delta_{ring}(\mathbf{r})$ (Linha tracejada vermelha) com o raio das funções $r = \sqrt{x^2 + y^2}$. (b) Fator $\Delta t_{02} = t_0 / (2t_2)$ Com um função do ângulo de torção θ° entre MoSe₂/WSe₂ camadas.

Finalmente, a partir daqui, assumiremos $t_A = t_B \equiv t$, o que de fato é o caso para um ângulo de torção fixo θ dentro da região de confinamento ($\delta = 0$), já que tanto t_A quanto t_B são aproximadamente dados por (5.21b). Portanto $\xi_a = \xi_b = E - 3t \equiv E'$, assim, todos os nossos cálculos seguintes serão sob essas suposições.

5.3 Solução numérica

Para simplicidade, escolhemos procurar a solução numérica em coordenadas cartesianas. Começamos desacoplando as equações. (5.16a) e (5.16b) como

$$\hat{D}_- \hat{D}_+ \psi_a - \xi_b^{-1} \hat{D}_- \delta(\mathbf{r}) \hat{D}_+ \psi_a = [\epsilon^2 - V(\mathbf{r})^2] \psi_a, \quad (5.22)$$

$$\hat{D}_+ \hat{D}_- \psi_b + \xi_a^{-1} \hat{D}_+ \delta(\mathbf{r}) \hat{D}_- \psi_b = [\epsilon^2 - V(\mathbf{r})^2] \psi_b, \quad (5.23)$$

onde $\hat{D}_\pm = \frac{1}{\hbar}(s\mu_+ \hat{p}_y \pm i\mu_- \hat{p}_x)$ e

$$\epsilon_n^2 = E_n [E_n - 6t] + 9t^2, \quad (5.24)$$

$$V(\mathbf{r})^2 = \delta^2(\mathbf{r}). \quad (5.25)$$

Portanto, resolvendo (5.22) e (5.23) para ϵ_n^2 e depois resolvendo (5.24) para E_n , encontra-se que as energias do éxciton podem ser obtidas por $E_n^\pm = 3t \pm |\epsilon_n|$. Como $[D_-, D_+]f(\mathbf{r}) = 0$, para um arbitrário $f(\mathbf{r})$, negligenciando os termos que envolvem derivadas de $\delta(\mathbf{r})$ resulta

que na equação (5.26) se tornam a mesma equação diferencial parcial de segunda ordem para ambas as funções de onda $\psi_a(\mathbf{r})$ e $\psi_b(\mathbf{r})$

$$- [\mu_-^2 \partial_x^2 + \mu_+^2 \partial_y^2] \phi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})^2 \phi(\mathbf{r}) = \epsilon_n^2 \phi(\mathbf{r}), \quad (5.26)$$

onde definimos $[\psi_a(\mathbf{r}) \ \psi_b(\mathbf{r})]^T = [A \ B]^T \phi(\mathbf{r})$, com A e B sendo constantes arbitrárias. Esta equação pode ser transformada em um sistema de equações algébricas lineares por discretização através do método de diferenças finitas, que por sua vez pode ser resolvido para encontrar os autovalores ϵ_n^2 e as energias E_n^\pm . Uma comparação entre os resultados numéricos para os casos anisotrópico e isotópico para o ponto quântico e o anel como função do raio do ponto R , largura do anel W e ângulo de torção θ pode ser vista na Figura 46.

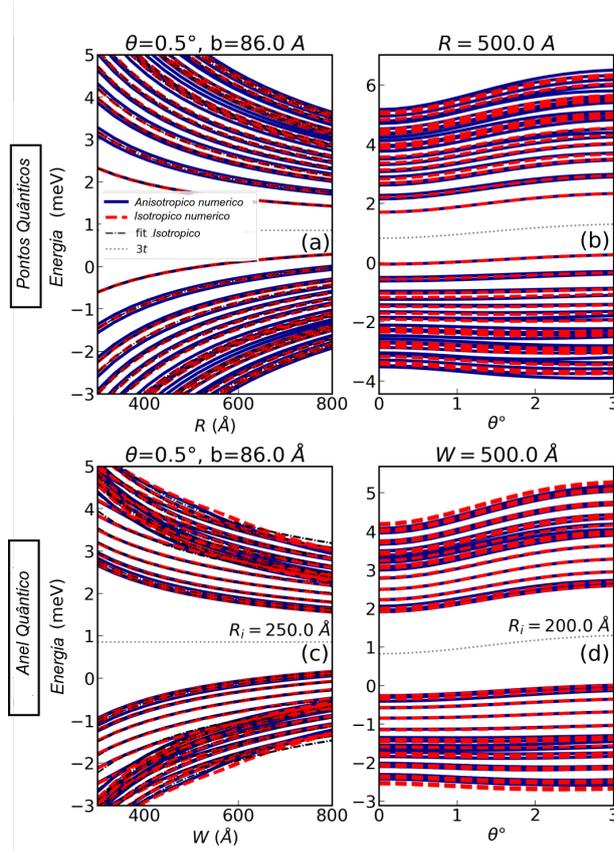


Figura 46 – Resultados numéricos das energias de confinamento, em meV, para o sistema anisotrópico (isotrópico), representados por linhas sólidas azuis (linhas tracejadas cinzas), em um ponto quântico e um anel quântico, como função dos seguintes parâmetros:(a) Raio do ponto (R), Å, com um ângulo de torção fixo de $\theta = 0.5^\circ$ entre as camadas de $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$.(b) Ângulo de torção (θ°), com um raio fixo de ponto quântico de $R = 500 \text{ \AA}$. (c) Largura do anel (W), Å, com um ângulo de torção fixo de $\theta = 0.5^\circ$ entre as camadas de $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ e raio interno $R_i = 250 \text{ \AA}$. (d) Ângulo de torção (θ°), com largura fixa do anel de $W = 500 \text{ \AA}$ e raio interno $R_i = 200 \text{ \AA}$.

5.4 Solução analítica na aproximação isotrópica

Conforme mencionado anteriormente, os saltos para os primeiros vizinhos t_0 são consideravelmente maiores do que os saltos para os terceiros vizinhos t_2 . Assim, neste limite tem-se que

$$\lim_{t_2 \rightarrow 0} \mu_+ = \sqrt{3}bt_0/2 \equiv \mu, \quad (5.27a)$$

$$\lim_{t_2 \rightarrow 0} \mu_- = -\sqrt{3}bt_0/2 \equiv -\mu. \quad (5.27b)$$

Com esta aproximação, as Equações. (5.16a) e (5.16b) tornam-se

$$\mu(s\hat{p}_y + i\hat{p}_x)\psi_b = \hbar\xi_a\psi_a, \quad (5.28a)$$

$$\mu(s\hat{p}_y - i\hat{p}_x)\psi_a = \hbar\xi_b\psi_b. \quad (5.28b)$$

Em coordenadas polares, com os operadores de momento explicitamente escritos em sua representação no espaço real, essas equações são

$$\mu e^{-i\theta s} \left(\partial_r - is \frac{\partial_\theta}{r} \right) \psi_b = \xi_a \psi_a, \quad (5.29a)$$

$$-\mu e^{i\theta s} \left(\partial_r + is \frac{\partial_\theta}{r} \right) \psi_a = \xi_b \psi_b. \quad (5.29b)$$

Usando o ansatz

$$\Psi = \begin{bmatrix} \psi_a \\ \psi_b \end{bmatrix} = e^{im\theta} \begin{bmatrix} R_a(r) \\ e^{i\theta s} R_b(r) \end{bmatrix}, \quad (5.30)$$

onde $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ é o número quântico angular, as equações podem ser reduzidas para

$$\left(\partial_r + \frac{ms+1}{r} \right) R_b = \frac{\xi_a}{\mu} R_a, \quad (5.31a)$$

$$-\left(\partial_r - \frac{ms}{r} \right) R_a = \frac{\xi_b}{\mu} R_b. \quad (5.31b)$$

Substituindo uma equação na outra e negligenciando os termos envolvendo derivadas, como (5.20), obtém-se as seguintes equações diferenciais de Bessel para $R_a(r)$ e $R_b(r)$:

$$r^2 \partial_r^2 R_a + r \partial_r R_a + [(\xi r)^2 - (ms)^2] R_a = 0, \quad (5.32a)$$

$$r^2 \partial_r^2 R_b + r \partial_r R_b + [(\xi r)^2 - (ms+1)^2] R_b = 0, \quad (5.32b)$$

onde $\xi \equiv \sqrt{\xi_a \xi_b} / \mu = |E'| / \mu$. Dado um potencial $\delta(\mathbf{r})$, buscamos agora soluções $R_a(r)$ para a Eq. (5.32a) e então obtemos $R_b(r)$ por meio de (5.29b) e (5.30). Considerando que o potencial fora da região de confinamento δ_0 é muito maior do que as energias E de interesse, ou seja, $\delta_0 \gg E$, pode-se tratar o potencial externo como infinito e desprezar as soluções externas. Para impor essa condição, escolhemos duas abordagens: a condição de

contorno de parede rígida (HWBC), onde um dos componentes do pseudospinor é forçado a anular-se nas fronteiras da região de confinamento:

$$\psi_a(R_n) = 0, \quad (5.33)$$

onde $r = R_n$ é o raio que define uma das fronteiras da região de confinamento. A outra abordagem é através da condição de contorno de massa infinita (IMBC), onde a corrente dirigida para fora da região de confinamento é forçada a ser zero. Para um potencial confinante infinito, isso é garantido pela imposição da relação

$$\psi_b(R_n, \theta) = -\mu e^{i\alpha s} \psi_a(R_n, \theta), \quad (5.34)$$

onde α é o ângulo do vetor normal $\mathbf{n}(r, \alpha)$ apontando para fora da fronteira da região de confinamento em $r = R_n$. Assim, para o ponto quântico temos apenas $\alpha = \theta$, enquanto para o anel há uma equação extra para o raio interno $\alpha = \theta + \pi$.

5.4.1 Éxcitons de Moiré confinados em nanoestruturas pontuais

Para estruturas do tipo ponto, as soluções da Equação (5.32a) são simplesmente as funções de Bessel de primeira espécie $J_{ms}(\xi r)$, já que há uma singularidade em $r = 0$ para $Y_{ms}(\xi r)$. Assim, as soluções gerais são

$$R_a(r) = C_{ms} J_{ms}(\xi r), \quad (5.35a)$$

$$R_b(r) = \text{sign}(E') C_{ms} J_{ms+1}(\xi r), \quad (5.35b)$$

onde C_{ms} é uma constante arbitrária determinada pelas condições de contorno. Aplicando as condições de contorno definidas nas Eqs. (5.33) e (5.34), respectivamente, nas soluções acima, obtém-se

$$J_{ms}(X) = 0 \quad (5.36a)$$

$$\text{sign}(E') J_{ms+1}(X) + \mu J_{ms}(X) = 0, \quad (5.36b)$$

onde $X = |E'|R/\mu$. As equações (5.36a) e (5.36b) são equações transcendentais que podem ser resolvidas numericamente para o espectro de energia do confinamento do éxciton de Moiré no ponto quântico, utilizando HWBC e IMBC, respectivamente. Ou seja, para um ângulo de torção fixo θ entre as camadas de MoSe₂/WSe₂, raio do ponto R , número quântico angular m e polarização de spin s , a n -ésima energia é dada por $E_n^\pm = 3t + E'_n$. Alguns níveis de energia obtidos das soluções numéricas das equações transcendentais (5.36a) e (5.36b) são mostrados na Figura 53, como funções do raio do ponto R e do ângulo de torção θ° entre as camadas, junto com uma comparação entre a solução numérica no limite isotrópico de (5.26) para a HWBC.

5.4.2 Éxcitons de Moiré confinados em nanoestruturas do tipo anel

Para estruturas do tipo anel, como a singularidade de $Y_{ms}(\xi r)$ em $r = 0$ não está dentro da região de confinamento, a solução geral do problema é uma combinação das funções de Bessel de primeira espécie $J_{ms}(\xi r)$ e segunda espécie $Y_{ms}(\xi r)$, como

$$R_a(r) = C_{ms}J_{ms}(\xi r) + D_{ms}Y_{ms}(\xi r), \quad (5.37a)$$

$$R_b(r) = \text{sign}(E') [C_{ms}J_{ms+1}(\xi r) + D_{ms}Y_{ms+1}(\xi r)]. \quad (5.37b)$$

onde C_{ms} e D_{ms} são constantes arbitrárias a serem determinadas pelas condições de contorno. De maneira similar, aplicando HWBC e IMBC, respectivamente, às soluções acima, conforme descrito nas Equações (5.33) e (5.34), com a IMBC sendo aplicada no raio externo (interno) R_e (R_i) usando $\alpha = \theta$ ($\alpha = \theta + \pi$), obtém-se

$$J_{ms}(XR_e)Y_{ms}(XR_i) = J_{ms}(XR_i)Y_{ms}(XR_e), \quad (5.38a)$$

$$\tilde{J}_{ms}(R_e, 0)\tilde{Y}_{ms}(R_i, \pi) = \tilde{Y}_{ms}(R_e, 0)\tilde{J}_{ms}(R_i, \pi), \quad (5.38b)$$

onde as funções $\tilde{J}_{ms}(r, \theta)$ e $\tilde{Y}_{ms}(r, \theta)$ são dadas por

$$\tilde{J}_{ms}(r, \theta) = \text{sign}(E')J_{ms+1}(Xr) + \mu J_{ms}(Xr)e^{i\theta s}, \quad (5.39a)$$

$$\tilde{Y}_{ms}(r, \theta) = \text{sign}(E')Y_{ms+1}(Xr) + \mu Y_{ms}(Xr)e^{i\theta s}, \quad (5.39b)$$

e $X = |E'|/\mu$. Se E'_n é a n -ésima solução de (5.38a) ou (5.38b), então, para um ângulo de torção fixo θ entre as camadas de MoS₂/WSe₂, raio interno (externo) do anel R_i (R_e), número quântico angular m e polarização de spin s , a n -ésima energia é dada por $E_n^\pm = 3t + E'_n$. Um fato interessante é que não há dependência de θ , ou seja, as densidades de probabilidade são esfericamente simétricas. Isso é razoável, já que essas soluções são válidas para o caso isotrópico.

6 Resultados

6.1 Resultados dos alótropos de carbono

6.1.1 Propriedades Optoeletrônicas de Alótropos de Carbono 2D para Aplicações Fotovoltaicas

Nesta seção, exploramos a aplicação de alótropos de carbono bidimensionais (2D) como absorvedores fotovoltaicos em dispositivos de coleta solar. Motivados pela crescente demanda por soluções energéticas sustentáveis, investigamos o potencial desses materiais para revolucionar a eficiência e a sustentabilidade dos painéis solares. Os alótropos de carbono 2D, com suas propriedades estruturais e eletrônicas únicas, surgem como candidatos promissores para aumentar a eficiência na conversão de energia solar.

Para avaliar a viabilidade desses materiais, empregamos uma abordagem computacional robusta que abrange a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), Teoria do Funcional da Densidade baseada no método de ligação forte (DFTB) e simulações de Dinâmica Molecular (MD). Essas técnicas nos permitiram investigar as propriedades eletrônicas e estruturais de 30 alótropos de carbono 2D distintos, fornecendo informações valiosas sobre seus recursos de conversão de energia solar. Nossos resultados revelam uma ampla gama de valores de Eficiência de Conversão de Energia (PCE), variando de 7% a 30%, assumindo a absorção completa da luz incidente (DIAS et al., 2024).

Curiosamente, descobrimos que os materiais que exibem alta mobilidade de átomos de carbono, como K-GRA, Liskene, HS-GRA e OCD-GRA, demonstraram maior suscetibilidade aos efeitos da temperatura. Por outro lado, materiais como HT-GRA e Penta-GRA apresentaram maior estabilidade térmica devido à presença de locais sp_3 , resultando em maior rigidez estrutural. Essas descobertas destacam a intrincada relação entre estrutura e estabilidade nesses materiais (DIAS et al., 2024).

Além disso, nossa análise revelou que, dos 30 sistemas estudados, 14 exibiram notável estabilidade. Entre eles, dois exibiram comportamento metálico, enquanto os 12 restantes permaneceram semicondutores, com gaps de banda variando de 0,71 a 3,24 eV. Esses materiais semicondutores possuem potencial para aplicações em células solares, e sua ampla gama de gaps de banda oferece flexibilidade para projetar dispositivos com características de absorção específicas (DIAS et al., 2024).

O estudo lança luz sobre o potencial dos alótropos de carbono 2D como absorvedores fotovoltaicos em dispositivos de coleta solar. Ao combinar métodos computacionais, obtivemos *insights* sobre as propriedades estruturais e eletrônicas que influenciam o

desempenho desses materiais em aplicações de células solares. Nossas descobertas contribuem para a busca por tecnologias de energia renovável eficientes e sustentáveis, abrindo caminho para pesquisas e desenvolvimentos futuros neste domínio (DIAS et al., 2024).

6.1.2 Estabilidade Estrutural

Todos os alótropos semicondutores de carbono 2D investigados são representados por suas células unitárias (destacadas em vermelho) na Figura 42. Informações complementares sobre suas características estruturais foram determinadas com base no número de coordenação efetivo (*Effective Coordination Number*, ECN) e no comprimento médio de ligação (*average weighted bond length*, d_{av}). Para mais detalhes metodológicos, consulte as Informações Suplementares (DIAS et al., 2024).

Entre as configurações analisadas, HT-GRA, Penta-GRA e Me-GRA são as únicas classificadas como configurações quase-2D. Esses alótropos apresentam $ECN > 3,00$ e são influenciados pela presença de átomos fora do plano, conferindo características relacionadas ao carbono sp^3 . Em contraste, as demais configurações são formadas por uma única camada de átomos, coordenados alotropicamente, e apresentam ECN na faixa de $2,73 - 2,94$, baseados predominantemente no carbono sp^2 .

Os isômeros estão ordenados sequencialmente, do menos estável para o mais estável. Por exemplo, HT-GRA, com a maior energia relativa ($E_{rel} = 1,02$ eV) em relação a OPH-GRA ($E_{rel} = 0,00$ eV), define o limite superior para todos os isômeros dentro desse intervalo. Com base apenas nos valores de E_{rel} , os alótropos podem ser classificados em grupos de degenerescência para sistemas onde $E_{rel} < 0,03$ eV. Esses agrupamentos incluem:

- $\Delta E_{rel} = 0,01$ eV para ORL3 em relação a Liskene, também observado para TL-GRA, HPS e os isômeros HPS'-GRA.
- ST-GRA possui $\Delta E_{rel} = 0,02$ eV maior que SLO-GRA, e o mesmo ocorre para HP-GRA em relação a SOI-GRA, assim como para OPI-GRA, ORL2 e Me-GRA.
- ScH-, ORL0 e OCD-GRA apresentam diferença de energia de $\Delta E_{rel} = 0,02$ eV.
- $\Delta E_{rel} = 0,03$ eV para ROPS, ORL1, HPS-GRA e OI-GRA.

Os demais alótropos não mencionados, com $\Delta E_{rel} > 0,03$ eV, estão mais energeticamente separados, como Liskene-D, K-GRA, PENTA-GRA, ORL4, OF-GRA, PHI-GRA, DPH-GRA e OPH-GRA. Apesar de esses agrupamentos sugerirem alguma degenerescência entre os isômeros, essa abordagem não fornece informações intrínsecas sobre a estabilidade termodinâmica de cada isômero (DIAS et al., 2024).

A estabilidade termodinâmica dos alótropos de carbono foi avaliada por meio da análise de dispersão de fônons. Frequências negativas, que indicam modos vibracionais cristalinos imaginários, levaram à classificação das estruturas como semiestáveis (SS) ou instáveis (UN), conforme descrito na Seção 48. Em contraste, estruturas sem frequências negativas foram consideradas estáveis (ST), representando mínimos locais dos isômeros. Por exemplo, a Figura 47 ilustra as dispersões de fônons para as configurações OCD-GRA (ST), Liskene (SS) e Liskene-D (UN), representando exemplos de cada classificação (DIAS et al., 2024).

No caso do OCD-GRA, caracterizado como uma configuração ST, a ausência de frequências negativas confirma sua estabilidade mecânica. Por outro lado, para isômeros SS, como Liskene, modos imaginários surgem em determinados ramos, como no ponto M da zona de Brillouin, onde os modos vibracionais são reais, mas se tornam imaginários ao longo do caminho $X \rightarrow \Gamma \rightarrow Y$. Liskene-D exemplifica uma configuração UN, onde vários modos são imaginários em todos os ramos da zona de Brillouin (DIAS et al., 2024).

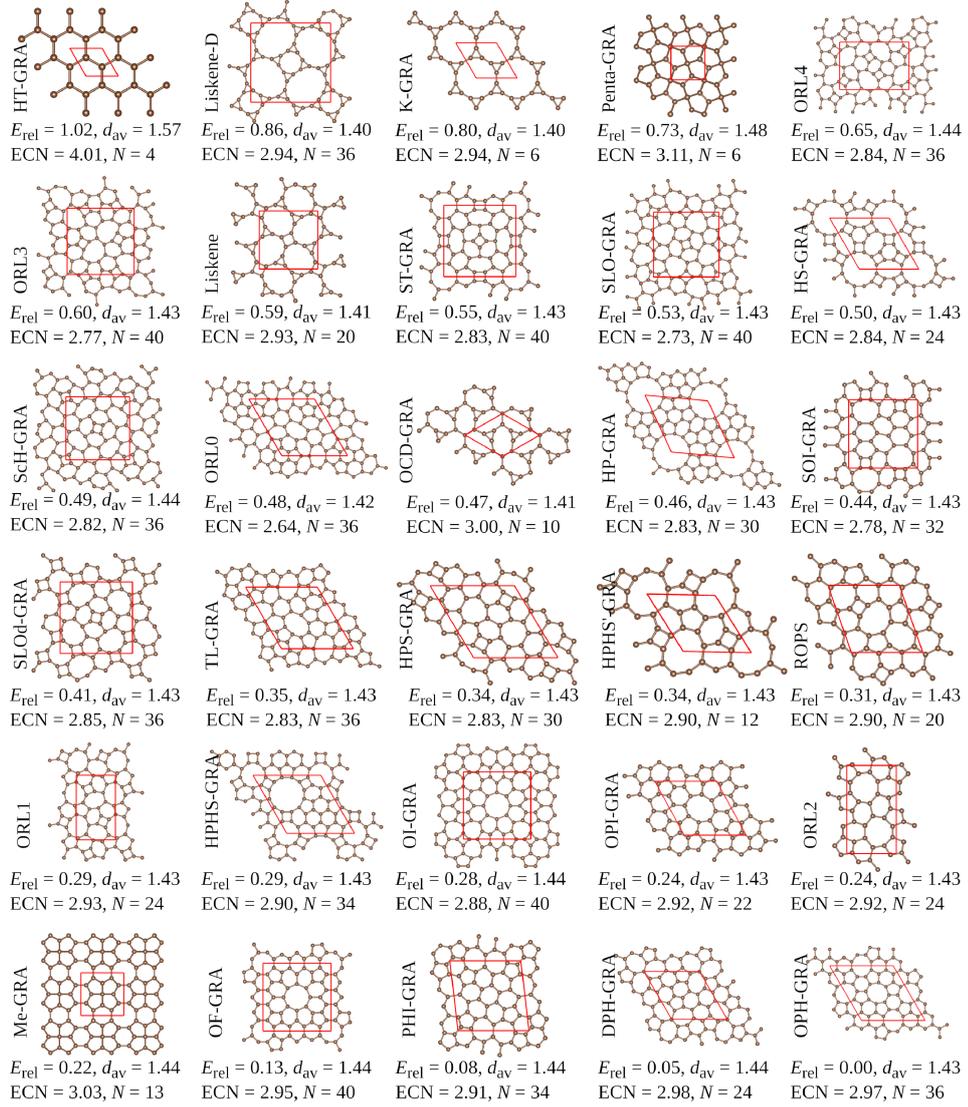


Figura 47 – Célula unitária dos alótropos de carbono 2D com informações complementares sobre propriedades estruturais e energéticas, onde E_{rel} representa a energia total relativa (eV/átomo) em relação ao alótropo com menor energia por átomo, d_{av} (Å) denota o comprimento médio da ligação C-C em cada estrutura cristalina, E_{CN} indica o número de coordenação efetivo, e N representa o número de átomos em cada célula unitária (DIAS et al., 2024).

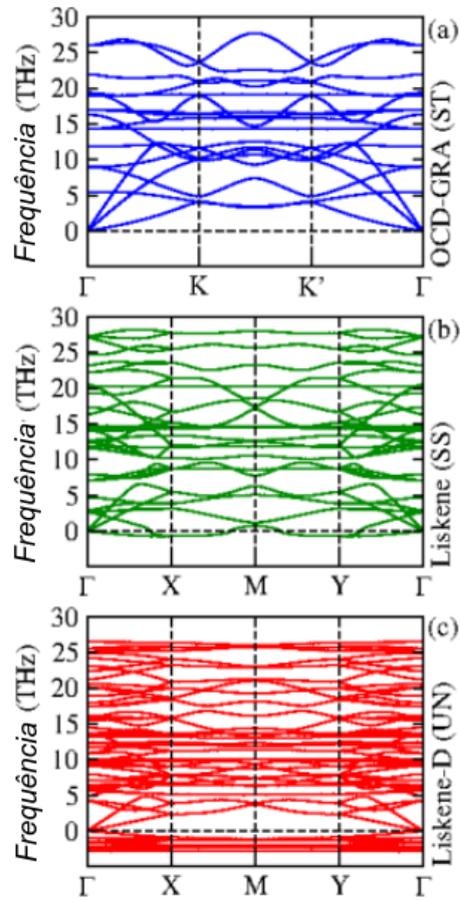


Figura 48 – Exemplos de dispersão de fônons para monocamadas de alótropos de carbono 2D: (a) estável (ST) - OCD-GRA, (b) semiestável (SS) - Liskene, e (c) instável (UN) - Liskene-D, (DIAS et al., 2024).

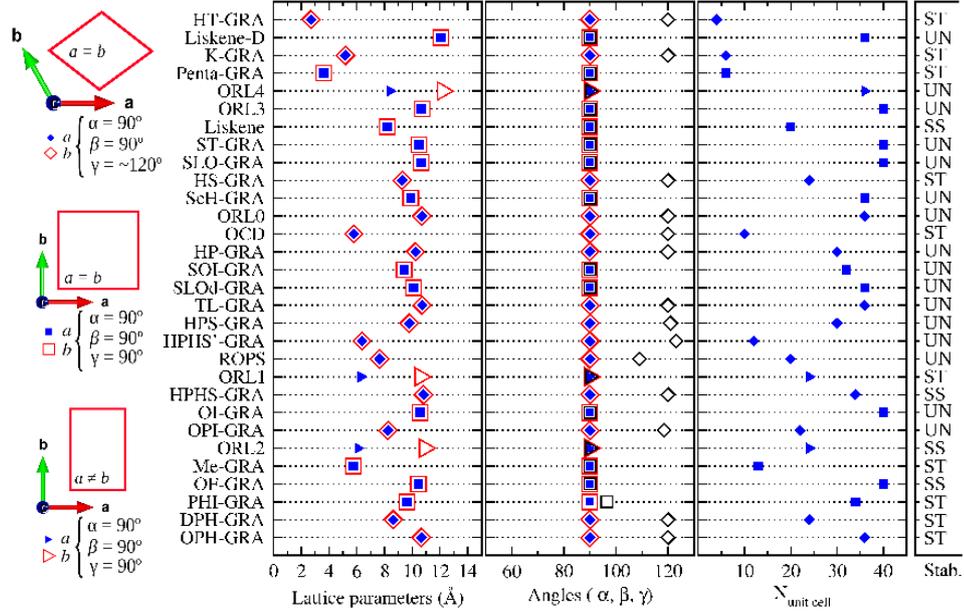


Figura 49 – As células unitárias são baseadas nos formatos de diamante (\diamond com $a = b$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma \sim 120^\circ$), quadrado (\square com $a = b$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) e retângulo (\square , $a \neq b$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Os parâmetros de rede a e b (em Å) estão listados no lado esquerdo; os ângulos α , β e γ estão no centro; e o número de átomos na célula unitária ($N_{\text{unit cell}}$) está no lado direito. A classificação dos isômeros como ST, SS e UN é destacada para cada alótropo (DIAS et al., 2024).

6.1.3 Propriedades Eletrônicas

Com base nos cálculos de dispersão de fônons e nas simulações dinâmicas apresentadas no artigo, os 14 sistemas estáveis identificados são os seguintes:

1. HT-GRA
2. K-GRA
3. Penta-GRA
4. Liskene
5. HS-GRA
6. OCD-GRA
7. ORL1
8. HPHS
9. ORL2
10. Me-GRA

11. OF-GRA

12. PHI-GRA

13. DPH-GRA

14. OPH-GRA

Observa-se que dois alótropos exibem comportamento metálico (K-GRA e DPH-GRA), enquanto os demais são semicondutores, conforme representado nas estruturas de bandas eletrônicas mostradas na Figura 51. Os gaps fundamental (E_g) e direto (E_{dg}) no nível HSE06 .

Entre os 12 alótropos de carbono 2D semicondutores, apenas HS-GRA, OF-GRA e ORL1 apresentam um gap fundamental direto, enquanto os demais são semicondutores com gap indireto. Apesar de todos os sistemas serem compostos exclusivamente por átomos de carbono, o gap eletrônico varia no intervalo de 0,71 a 3,24 eV, destacando uma dependência significativa do gap eletrônico em relação às propriedades estruturais e ao tamanho de cada ligação C-C.

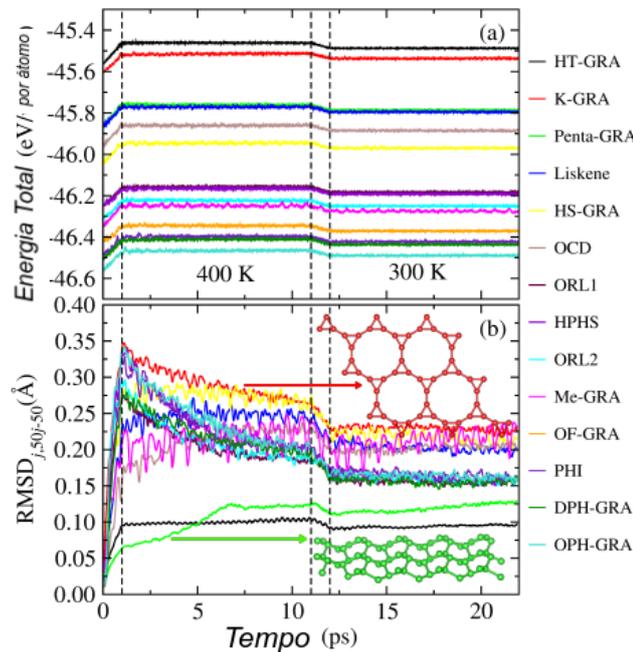


Figura 50 – a) Energias totais (eV/átomo) para todas as configurações ST e SS (HT-GRA, K-GRA, Penta-GRA, Liskene, HS-GRA, OCD, ORL1, HPHS, ORL2, Me-GRA, OF-GRA, PHI-GRA, DPH-GRA e OPH-GRA) obtidas através do termostato de Berendsen a 400 K e após a termalização à temperatura ambiente (300 K). (b) Desvio quadrático médio (RMSD_j) calculado para cada quadro j , ao longo de $j = 1, 2, 3, \dots, 22000$. As configurações K-GRA e Penta-GRA são destacadas como as mais e menos suscetíveis aos efeitos da temperatura, respectivamente (DIAS et al., 2024).

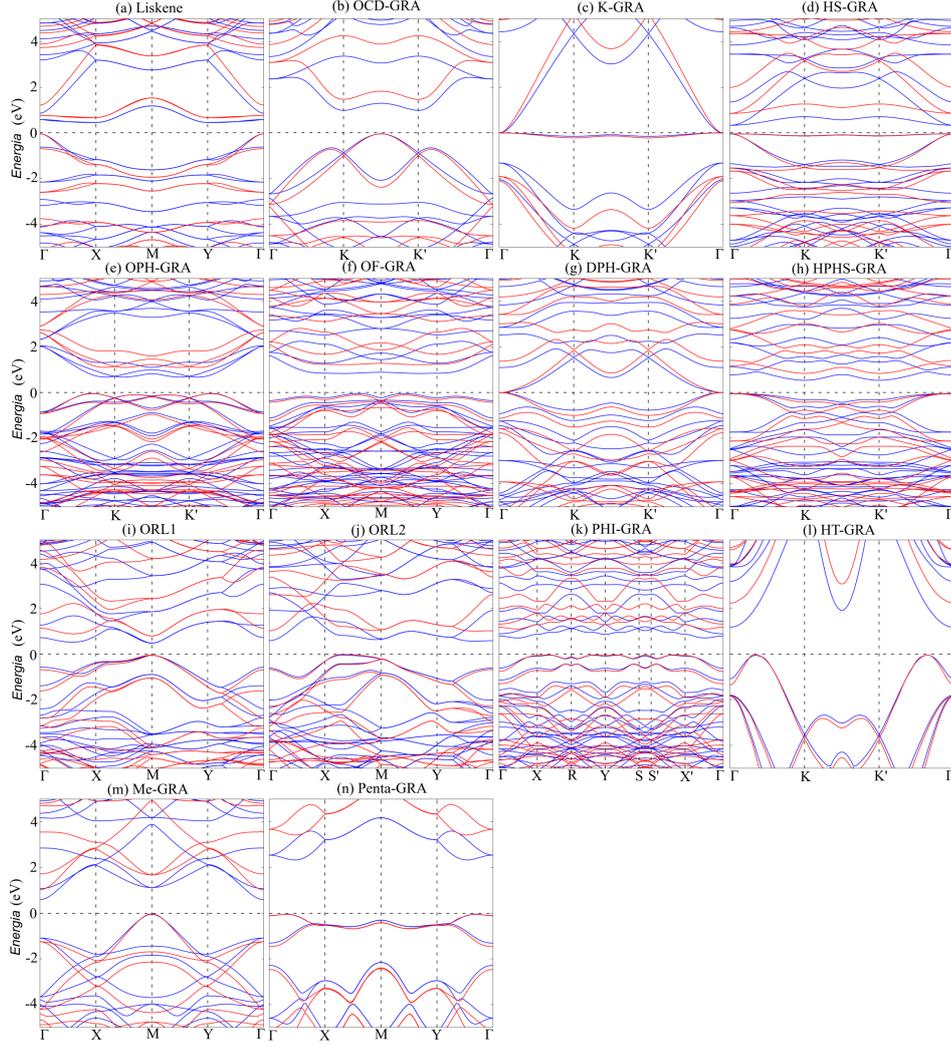


Figura 51 – Estruturas de bandas eletrônicas para alótropos de carbono 2D estáveis: (a) Liskene, (b) OCD-GRA, (c) K-GRA, (d) HS-GRA, (e) OPH-GRA, (f) OF-GRA, (g) DPH-GRA, (h) HPHS-GRA, (i) ORL1, (j) ORL2, (k) PHI-GRA, (l) HT-GRA, (m) Me-GRA e (n) Penta-GRA, com os resultados de PBE representados em curvas azuis e os resultados de HSE06 em curvas vermelhas (DIAS et al., 2024).

6.1.4 Propriedades Ótica e Excitônicas

Os efeitos excitônicos são fundamentais para descrever a resposta óptica linear em materiais 2D. Este estudo investiga esses efeitos resolvendo a BSE para éxcitons diretos (onde o momento do éxciton é zero; isto é, os pares de elétron e buraco possuem o mesmo momento) e éxcitons indiretos (com momento do éxciton diferente de zero). Através da estrutura de bandas dos éxcitons, foi possível identificar o estado fundamental do éxciton E_{xgs} e o estado fundamental do éxciton direto E_{dg} , o que também permite estimar a energia de ligação do éxciton. Definida como $E_g - E_{xgs}$, a energia de ligação do éxciton é apresentada para os 12 alótropos de carbono semicondutores 2D na (DIAS et al., 2024).

Como esperado, todos os alótropos de carbono 2D com gap indireto possuem um estado fundamental excitônico indireto. Entre as 3 monocamadas com gap direto, duas possuem um estado fundamental excitônico direto (OF-GRA e ORL1), enquanto HS-GRA apresenta um estado fundamental excitônico indireto. Esse comportamento, embora incomum, pode ser justificado pela composição orbital dos pares elétron-buraco que compõem a função de onda do estado fundamental do éxciton. Esse cenário, embora raro, e o cenário oposto, onde o sistema possui um gap indireto e um estado fundamental excitônico direto, também foi documentado.

A energia de ligação do éxciton varia de 83,44 a 574,74 meV, com a maioria dos sistemas apresentando valores entre 180 a 300 meV, conforme esperado para materiais 2D (DIAS et al., 2024). Isso demonstra o papel significativo desses efeitos de quasi-partículas na descrição do gap óptico. A presença de estados fundamentais excitônicos indiretos também indica a possibilidade de transições ópticas assistidas por fônons, com picos de absorção em energias inferiores ao gap óptico. Através da força do oscilador, ou seja, da probabilidade de transição óptica, identificamos que todos os estados fundamentais de excitônicos diretos são claros, com força de oscilador superior a $0,1 \text{ \AA}^2$ para a polarização linear da luz nas direções \hat{x} ou \hat{y} .

A Figura 51 (a)-(1) ilustra a resposta óptica linear dos 12 alótropos de carbono semicondutores 2D, considerando a polarização linear da luz nas direções \hat{x} (curvas azuis) e \hat{y} (curvas vermelhas), nos níveis teóricos (curvas tracejadas) e BSE (curvas sólidas).

A comparação entre os picos de absorção calculados pelos métodos BSE e IPA destaca como os efeitos de quasi-partículas excitônicas alteram significativamente a resposta óptica linear desses materiais 2D. No nível IPA, que considera apenas estados de partícula única, ORL1, ORL2 e HT-GRA exibem anisotropia óptica significativa, indicando diferentes respostas ópticas para as polarizações de luz \hat{x} e \hat{y} . Em ORL1 e ORL2, essa diferença é ainda mais pronunciada para transições ópticas de maior energia. Essa anisotropia óptica decorre principalmente da estrutura atômica desses compostos combinada com a composição orbital dos estados de valência e condução.

No nível BSE, a anisotropia óptica observada em ORL1, ORL2 e HT-GRA persiste e também emerge nos demais alótropos semicondutores, ressaltando a influência dos efeitos de quasi-partículas excitônicas. Embora a anisotropia óptica exista para a maioria desses sistemas no nível BSE, ela não é tão pronunciada, exceto para OCD-GRA, ORL2 e HT-GRA. Nesses casos, a posição do primeiro pico de transição óptica muda, sugerindo a possibilidade de engenharia do gap óptico através da polarização da luz incidente.

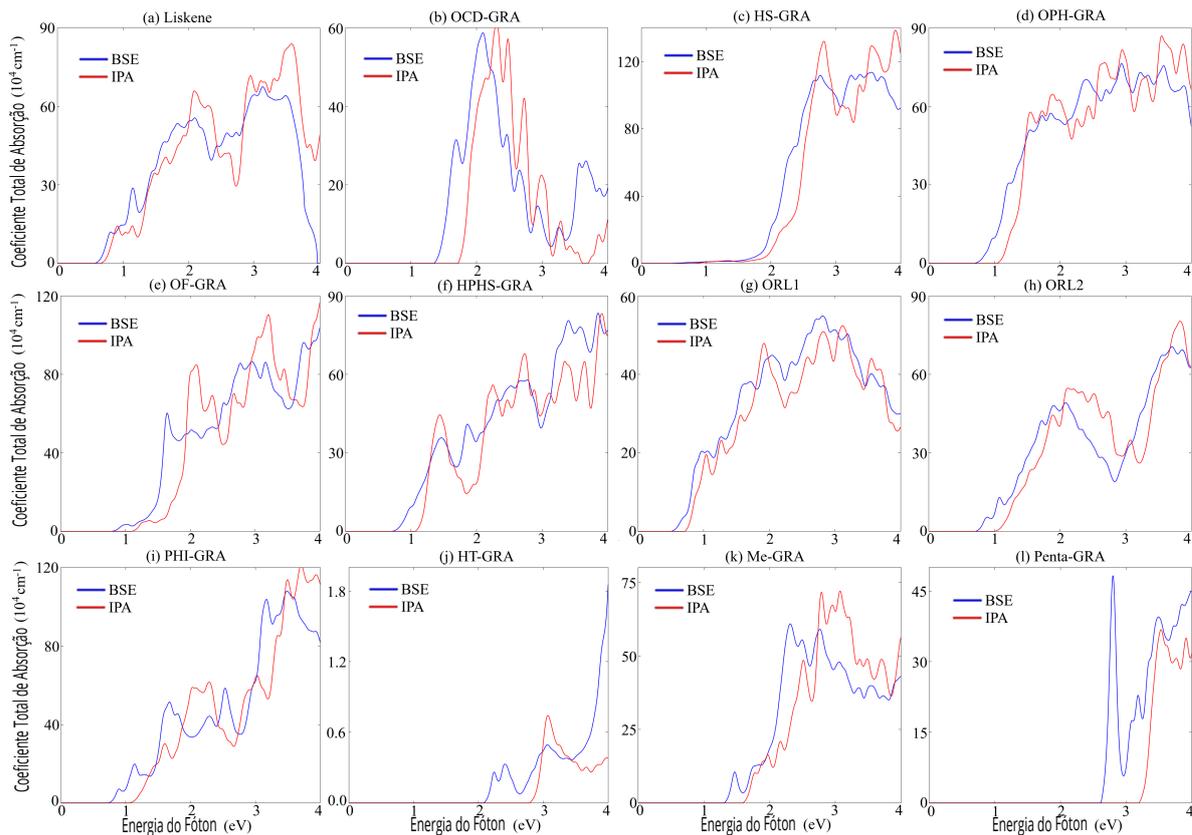


Figura 52 – Coeficiente de absorção para alótropos de carbono 2D semicondutores estáveis: (a) Liskene, (b) OCD-GRA, (c) HS-GRA, (d) OPH-GRA, (e) OF-GRA, (f) HPHS-GRA, (g) ORL1, (h) ORL2, (i) PHI-GRA, (j) HT-GRA, (k) Me-GRA e (l) Penta-GRA, com os resultados de BSE representados por curvas sólidas e os resultados de IPA por curvas tracejadas. As curvas azuis representam a polarização linear da luz ao longo da direção \hat{x} , enquanto as curvas vermelhas representam a polarização linear da luz ao longo da direção \hat{y} (DIAS *et al.*, 2024).

6.1.5 Compreensões sobre o Desempenho da Conversão de Energia Solar

A eficiência de captação solar das 12 monocamadas de alótropos de carbono 2D foi estimada calculando a PCE (power conversion efficiency) utilizando os métodos do limite de Shockley-Queisser (SQ-limit) e da SLME (Spectroscopic Limited Maximum Efficiency). A PCE é diretamente obtida a partir do gap óptico da monocamada na abordagem do limite de SQ. Por outro lado, o método SLME considera fatores adicionais, como a espessura da camada, a natureza do gap fundamental (direto ou indireto) e o coeficiente de absorção da monocamada.

Independentemente do método utilizado para o cálculo da PCE, é crucial notar que os valores obtidos representam o limite superior da eficiência de captação solar. Alcançar esses valores experimentalmente frequentemente requer anos de investigação. Por exem-

plo, a PCE experimental do perovskita MAPbI₃ aumentou significativamente na última década, de 3,8% para 25,2% (LABORATORY, 2023).

As estimativas de PCE para os métodos SQ-Limit e SLME, considerando os efeitos excitônicos. Os resultados correspondentes no nível IPA (Independent Particle Approximation). Usando o limite de Shockley-Queisser (PCE_{SQ}), a PCE no nível IPA varia de 1,98% a 32,34%, enquanto no nível BSE varia de 7,58% a 31,26%. Isso indica como os efeitos excitônicos influenciam o PCE_{SQ} ao determinar o gap óptico. No limite de SQ, a PCE máxima de 33% ocorre em sistemas com um gap de energia próximo a 1,33 eV (DIAS et al., 2024). As mudanças observadas em PCE_{SQ} estão diretamente relacionadas a isso, pois sistemas cujo gap óptico no nível BSE se aproxima de 1,33 eV tendem a apresentar maior PCE_{SQ}, enquanto a tendência oposta também é observada.

Considerando a abordagem SLME, os valores de PCE_{SLME} diminuem significativamente, ficando abaixo de 0,5%, independentemente de os cálculos serem realizados no nível BSE ou IPA. Esses valores marcadamente inferiores em comparação com os obtidos no limite de SQ (PCE_{SQ}) podem ser atribuídos à pequena espessura dessas monocamadas. Conseqüentemente, elas exibem taxas de absorção muito baixas, o que significa que o material absorve apenas uma pequena fração dos fótons incidentes. Essa característica pode tornar o material quase transparente, representando um desafio significativo para a aplicação de materiais 2D em dispositivos fotovoltaicos.

De fato, o conceito de técnicas de confinamento de luz, como proposto por (JIN et al., 2019), oferece uma solução promissora para aumentar a taxa de absorção de materiais 2D, potencialmente melhorando seu desempenho em aplicações de captação solar. Para abordar essa questão, reconsideramos a estimativa de PCE usando o método SLME (PCE_{SLME}^{max}), aproximando a curva de absorção por uma função de Heaviside. Essa suposição considera que todos os fótons com energia igual ou superior ao gap óptico são absorvidos, proporcionando um cenário mais realista para a aplicação de materiais 2D em dispositivos fotovoltaicos.

Em nossa investigação, PCE_{SLME}^{max} varia de 1,90% a 32,08% no nível IPA e de 7,49% a 29,05% no nível BSE. Para sistemas onde o gap óptico é igual ao gap fundamental (IPA) ou ao estado fundamental do exciton (BSE), PCE_{SLME}^{max} é igual a PCE_{SQ}. Entre as 12 monocamadas analisadas, identificamos 5 com PCE_{SLME}^{max} no nível BSE superior a 20%: OCD-GRA, OPH-GRA, OF-GRA, ORL2 e PHI-GRA. Esses materiais mostram-se promissores para aplicações de captação solar (LABORATORY, 2023).

6.2 Resultados dos Éxcitons de Moiré

6.2.1 Éxcitons de Moiré Confinados Eletrostaticamente em Pontos e Anéis Quânticos de Hétero-bicamadas de van der Waals rotacionadas

Seguindo os objetivos traçados e baseando-se na metodologia descrita via modelagem computacional através de modelo *tight-binding* e solução analítica obtida via modelo contínuo, resolveremos de duas abordagens teóricas distintas o problema dos estados confinados de éxciton de Moiré em hétero-bicamada de dicalcogenetos de metais de transição rotacionados.

Analizamos a dinâmica e o comportamento dos *éxcitons de Moiré* em sistemas de heterobicamadas rotacionadas, com enfoque nas características de confinamento em nanoestruturas do tipo ponto e anel quântico. Os resultados são apresentados de forma sistemática, com base em cálculos numéricos e aproximações teóricas.

Inicialmente, a Figura 53 ilustra os níveis de energia em função do rótulo do momento angular $|m| \leq 5$ para diferentes configurações geométricas. Nota-se que, para $\theta = 0.5^\circ$, os níveis de energia exibem uma dependência acentuada com relação à largura e ao raio das estruturas. Observa-se que a polarização de spin positiva ($s = +1$) e negativa ($s = -1$) apresenta comportamentos distintos, representados por sinais vermelhos e cruzes azuis, respectivamente. A introdução de uma torção pequena (θ) impacta diretamente na simetria do sistema, como esperado teoricamente.

Além disso, a Figura 54 detalha as densidades de probabilidade total $|\Psi^\pm|^2$ para as duas polarizações de spin. Os resultados demonstram claramente a localização das funções de onda, que dependem fortemente dos parâmetros geométricos da nanoestrutura. A contribuição das componentes do pseudoespino $|\psi_a^\pm|^2$ e $|\psi_b^\pm|^2$, evidenciadas em linhas verdes e azuis, revela que a interação intercamada desempenha um papel crucial na modulação da densidade eletrônica.

Por fim, a Figura 55 apresenta uma comparação entre pontos e anéis quânticos, destacando as densidades de probabilidade para diferentes momentos angulares e valores do raio interno R_i . A análise quantitativa reforça que os anéis quânticos possuem maior eficiência de confinamento devido à simetria circular, enquanto os pontos quânticos exibem uma maior sensibilidade às condições de contorno (HWBC e IMBC). Os resultados obtidos indicam que o confinamento de éxcitons em heterobicamadas rotacionadas é altamente sensível à geometria e à torção angular. Pequenas variações no ângulo θ modificam significativamente os níveis de energia e as densidades de probabilidade, refletindo o efeito Moiré no sistema. Além disso, a polarização de spin influencia diretamente a localização dos estados eletrônicos, com uma clara separação entre as duas componentes de pseudo-

espinor.

A comparação entre pontos e anéis quânticos mostra que as nanoestruturas do tipo anel oferecem maior estabilidade em relação ao confinamento dos éxcitons, o que pode ser explorado em aplicações optoeletrônicas, como emissores de luz e dispositivos fotovoltaicos. Essa conclusão é corroborada pelos resultados apresentados nas Figuras 53, 54 e 55. Demonstra que a interação entre a estrutura periódica de Moiré e as condições de confinamento geométrico leva à formação de estados eletrônicos bem localizados, com propriedades que podem ser ajustadas através de parâmetros como o ângulo de torção e o tamanho das nanoestruturas. Tais resultados fornecem uma base sólida para futuras investigações experimentais e teóricas no campo dos materiais de van der Waals rotacionados. E validamos o modelo contínuo obtido, plotando as estruturas de bandas para spin Up e spin Down do elétron que compõe o éxciton utilizando ambos os modelos *tight-binding* e contínuo. Figuras 43(c) e 43(d) apresentam em linhas

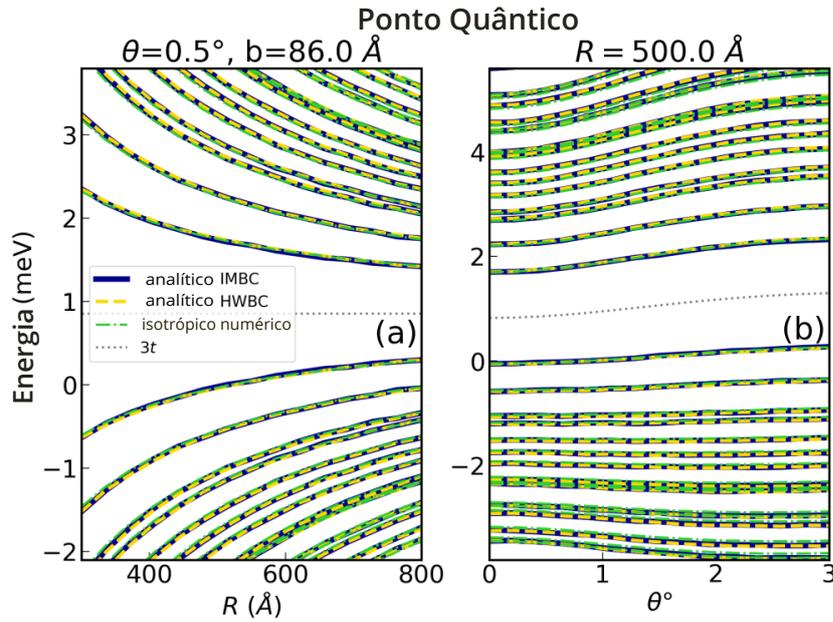


Figura 53 – Resultados para as energias de confinamento em meV para um ponto quântico com a aproximação isotrópica em linhas sólidas azuis, linhas tracejadas amarelas e linhas tracejadas verdes para IMBC, HWBC e numérico, respectivamente, em função do (a) raio do ponto R em \AA , com um ângulo de torção fixo de $\theta = 0,5^\circ$ entre as camadas de $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ e de (b) ângulo de torção θ° das camadas de $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$, com um raio de ponto fixo de $R=500 \text{ \AA}$.

A Figura 53 apresenta os resultados das energias de confinamento para um ponto quântico com a aproximação isotrópica. O gráfico mostra a dependência das energias de confinamento em função do raio do ponto quântico (R) e do ângulo de torção θ entre as camadas de $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$. Observa-se que, para um raio fixo, pequenas variações no ângulo θ resultam em mudanças significativas nos níveis de energia. Além disso, as curvas representam três abordagens diferentes: condições de contorno *ideal mixed boundary con-*

ditions (IMBC), *hard wall boundary conditions* (HWBC) e resultados numéricos exatos. Nota-se que os resultados numéricos (curvas verdes) convergem para os valores obtidos com IMBC (curvas azuis) e HWBC (curvas amarelas) conforme o raio do ponto quântico aumenta.

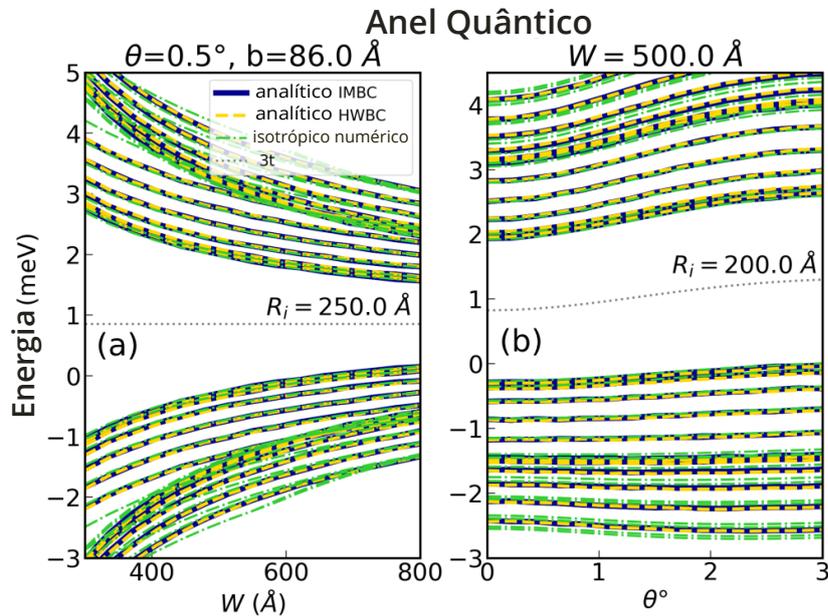


Figura 54 – Resultados para as energias de confinamento, em meV, de um anel quântico com a aproximação isotrópica são apresentados em linhas sólidas azuis, linhas tracejadas amarelas e linhas tracejadas-pontilhadas verdes para IMBC, HWBC e resultados numéricos, respectivamente, como uma função de:(a) a largura do anel W , Å, com um ângulo de torção fixo de $\theta = 0.5^\circ$ entre as camadas de $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ e raio interno do anel $R_i = 250$ Å, e(b) o ângulo de torção θ° entre as camadas de $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$, com largura fixa do anel $W = 500$ Å e raio interno do anel ($R_i = 200$) Å.

A Figura 54 ilustra os níveis de energia excitônica como função do momento angular $|m| \leq 5$ para as nanoestruturas consideradas. Os gráficos diferenciam claramente entre pontos e anéis quânticos, utilizando duas condições de contorno: HWBC e IMBC. Para um ponto quântico de raio fixo ($R = 1000$ Å) e um anel quântico com largura definida ($W = 800$ Å), nota-se que os níveis de energia são discretizados e dependem fortemente do momento angular. Além disso, as polarizações de spin positiva ($s = +1$) e negativa ($s = -1$) estão representadas, revelando uma separação energética significativa entre os dois estados, principalmente em baixas energias.

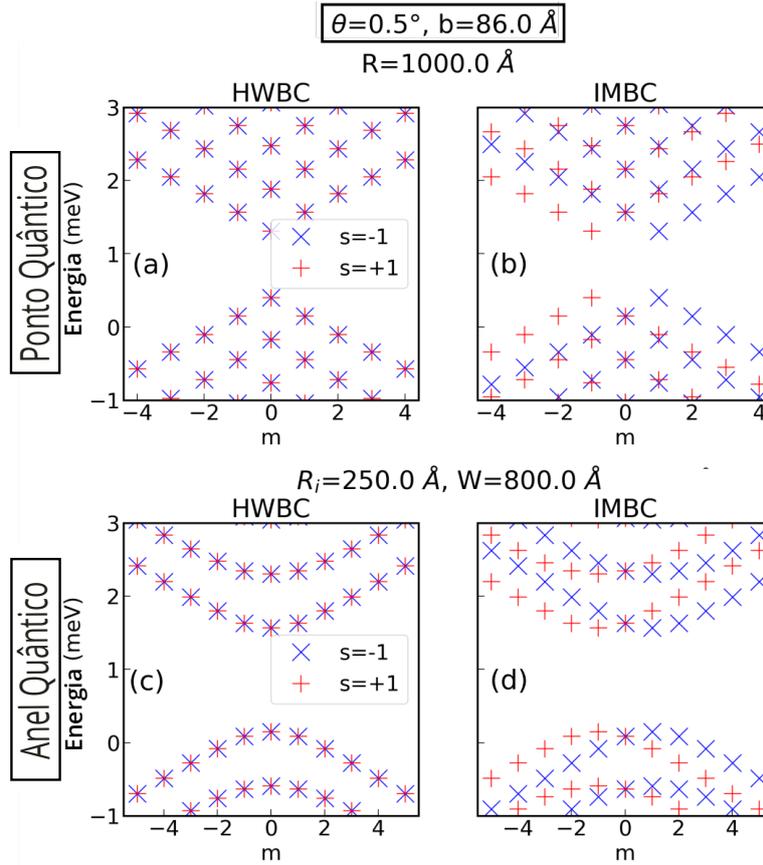


Figura 55 – Níveis de energia como função do rótulo do momento angular $|m| \leq 5$, com um ângulo de torção fixo de $\theta = 0.5^\circ$, para [um ponto quântico com raio $R = 1000 \text{ \AA}$ (a, b) e um anel quântico com largura $W = 800 \text{ \AA}$ e raio interno $R_i = 250 \text{ \AA}$ (c, d)], utilizando [HWBC (a, c) e IMBC (b, d)]. A polarização de spin positiva (negativa) s é representada por sinais de mais vermelhos (cruzes azuis).

Na Figura 55, analisam-se as energias de confinamento em anéis quânticos. O gráfico explora a dependência dessas energias em relação à largura do anel (W) e ao ângulo de torção θ . Em particular, são considerados dois cenários: um com largura fixa e variação do ângulo θ , e outro com ângulo fixo e variação da largura do anel. Observa-se que o confinamento em anéis quânticos é mais robusto quando comparado ao confinamento em pontos quânticos, devido à simetria circular da nanoestrutura. Além disso, a dependência das energias com o ângulo θ é menos acentuada nos anéis quânticos, sugerindo uma maior estabilidade estrutural.

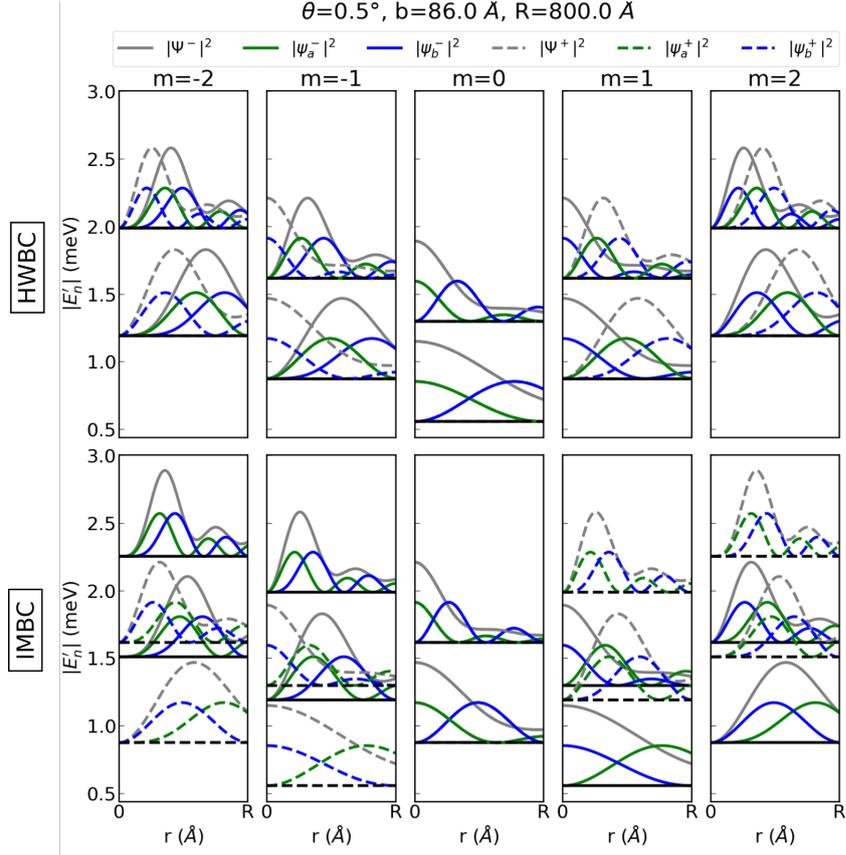


Figura 56 – Gráfico das densidades de probabilidade total para polarização de spin positiva (negativa) $|\Psi^+|^2$ ($|\Psi^-|^2$) em linhas cinzas tracejadas (linhas cinzas sólidas) para $|m| \leq 2$ e $n = 0, 1$ como funções do raio r , para um ponto quântico com raio $R = 800 \text{ \AA}$ e ângulo de torção fixo $\theta = 3^\circ$ entre as camadas de $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$. Além disso, são apresentadas as componentes do pseudoespinoir $|\psi_a^\pm|^2$ ($|\psi_b^\pm|^2$) em linhas verdes (linhas azuis). O eixo vertical representa o valor absoluto das energias $|E'|$ em meV, e os mínimos das funções de onda são deslocados verticalmente para seus níveis de energia correspondentes, os quais são representados por linhas horizontais pretas sólidas (tracejadas) para $s = -1$ ($s = +1$). Os resultados para HWBC (IMBC) são indicados nos painéis superiores (inferiores).

A Figura 56 mostra as densidades de probabilidade total $|\Psi^\pm|^2$ para os estados excitônicos em pontos quânticos. Os gráficos exploram as distribuições espaciais das funções de onda em função do raio r para diferentes momentos angulares ($|m| \leq 2$). As contribuições das componentes do pseudoespinoir $|\psi_a^\pm|^2$ e $|\psi_b^\pm|^2$ são representadas em linhas verdes e azuis, respectivamente. Observa-se que as densidades de probabilidade se concentram fortemente próximas ao centro do ponto quântico, com uma ligeira oscilação modulada pela polarização de spin. Essa característica indica um forte confinamento espacial dos éxcitons.

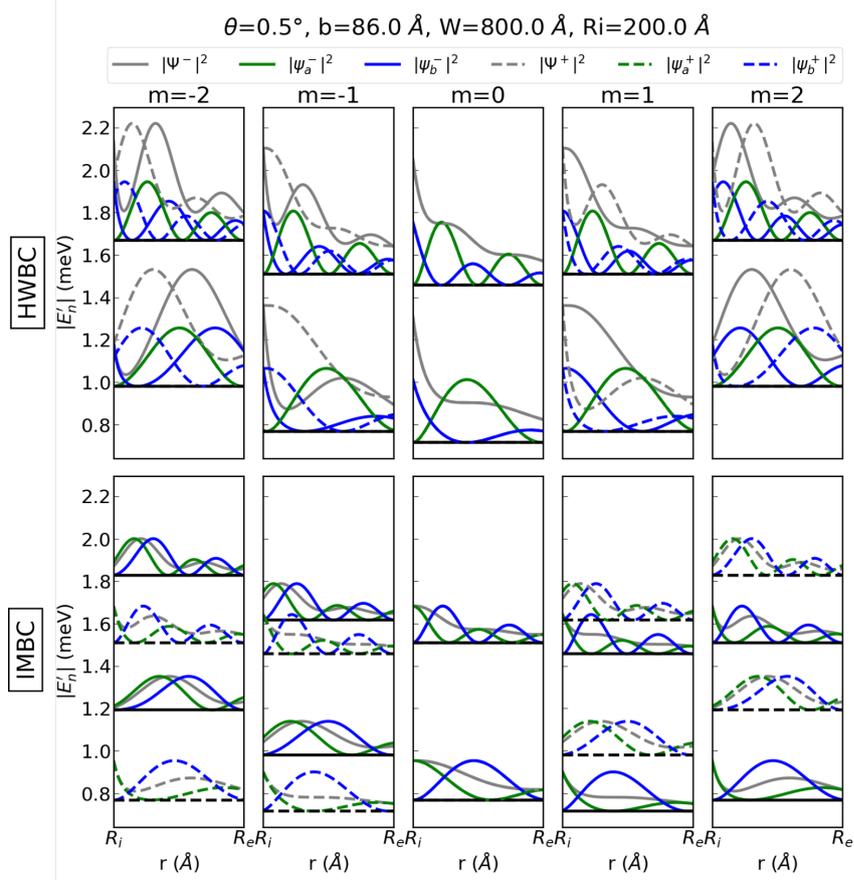


Figura 57 – Gráfico das densidades de probabilidade total para polarização de spin positiva (negativa) $|\Psi^+|^2$ ($|\Psi^-|^2$) em linhas cinzas tracejadas (linhas cinzas sólidas) para $|m| \leq 2$ e $n = 0, 1$ como funções do raio r , para um anel quântico com largura $W = 800 \text{ \AA}$ e raio interno $R_i = 200 \text{ \AA}$ com ângulo de torção fixo $\theta = 3^\circ$ entre as camadas de $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$. Além disso, são apresentadas as componentes do pseudoespinoir $|\psi_a^\pm|^2$ ($|\psi_b^\pm|^2$) em linhas verdes (linhas azuis). O eixo vertical representa o valor absoluto das energias $|E'|$ em meV, e os mínimos das funções de onda são deslocados verticalmente para seus níveis de energia correspondentes, os quais são representados por linhas horizontais pretas sólidas (tracejadas) para $s = -1$ ($s = +1$). Os resultados para HWBC (IMBC) são indicados nos painéis superiores (inferiores).

Por fim, a Figura 57 apresenta as densidades de probabilidade total $|\Psi^\pm|^2$ para os estados excitônicos em anéis quânticos. Diferentemente dos pontos quânticos, as distribuições espaciais das funções de onda exibem uma localização preferencial ao longo das bordas internas e externas do anel. A análise em função do raio r evidencia que os estados excitônicos estão mais distribuídos em anéis quânticos do que em pontos quânticos, devido à simetria geométrica. Além disso, as componentes pseudoespinoir $|\psi_a^\pm|^2$ e $|\psi_b^\pm|^2$ mostram uma alternância clara na intensidade, indicando a presença de efeitos topológicos induzidos pela geometria do anel.

As figuras discutidas fornecem uma visão abrangente do confinamento de éxcitons em nanoestruturas rotacionadas. Enquanto os pontos quânticos exibem um confinamento

mais localizado e sensível às condições de contorno, os anéis quânticos oferecem maior estabilidade e distribuição espacial, com dependência moderada do ângulo de torção θ . Esses resultados destacam a importância da geometria e da simetria no comportamento excitônico, com implicações significativas para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos baseados em heterobicamadas de van der Waals.

7 Conclusão

7.1 Conclusão para os Alotrópicos de carbono

Neste estudo, realizamos uma investigação abrangente sobre as características estruturais, estabilidade térmica, perfis dinâmicos e propriedades excitônicas de diversos alótropos semicondutores de carbono 2D. Utilizando cálculos de dispersão de fônons e dinâmica molecular, identificamos vários candidatos estáveis e semiestáveis, incluindo configurações como HT-GRA, K-GRA, Penta-GRA, Liskene, HS-GRA, OCD-GRA, ORL1, HPHS-GRA, ORL2, Me-GRA, OF-GRA, PHI-GRA, DPH-GRA e OPH-GRA. Por meio do termostato de Berendsen, correlacionamos os perfis topológicos das estruturas com a análise de desvio quadrático médio (RMSD), caracterizando a alta mobilidade dos átomos de carbono em configurações como K-GRA, Liskene, HS-GRA e OCD-GRA, devido à presença de grandes cadeias cíclicas de carbono. Por outro lado, configurações como HT-GRA e Penta-GRA exibiram menor mobilidade devido aos sítios sp^3 , resultando em maior rigidez estrutural.

Entre os 30 sistemas iniciais estudados, 14 passaram nos testes de estabilidade. Notavelmente, K-GRA e DPH-GRA demonstraram comportamento metálico, enquanto os demais permaneceram como semicondutores, com *band gaps* calculados pelo funcional HSE06 tipicamente variando de 0,7 a 3,5 eV, com a maioria em torno de 1,0 eV. Os efeitos excitônicos observados foram significativos, com energias de ligação variando de 180 a 300 meV na maioria dos monocamadas investigados. Esses efeitos de quase-partículas também resultaram em anisotropia óptica em monocamadas como OCD-GRA, OF-GRA e Penta-GRA.

Em relação à eficiência de conversão solar, determinados monocamadas, incluindo OCD-GRA, ORL2, OF-GRA, PHI-GRA e OPH-GRA, mostraram potencial como absorvedores fotovoltaicos, com limites superiores de eficiência acima de 20%. Nossos achados apoiam a viabilidade teórica de utilizar alótropos de carbono 2D como absorvedores em dispositivos de captação de energia solar. No entanto, desafios permanecem, como o desenvolvimento de rotas de síntese para esses materiais e a produção de filmes finos em larga escala. Alcançar esses limites superiores de eficiência pode levar anos de pesquisa adicional.

Os nossos resultados visam catalisar investigações teóricas e experimentais, mais profundas sobre a aplicação de alótropos de carbono 2D em dispositivos fotovoltaicos. Além disso, sabemos que algoritmos de aprendizado de máquina, como otimização Bayesiana, podem ser utilizados para explorar uma gama mais ampla de alótropos de

carbono. Integrar esses algoritmos avançados em fluxos de trabalho científicos pode aprimorar significativamente nossa capacidade de identificar candidatos promissores de forma eficiente. Este será o foco de nosso próximo projeto, que visa expandir o universo de alótropos de carbono 2D e acelerar a descoberta de materiais com propriedades superiores para aplicações em energia renovável.

7.2 Perspectiva para o alotrópicos de carbono

Exploração de efeitos de correlação eletrônica em alótropos de carbono 2D utilizando métodos de muitos corpos: Expandir a investigação teórica para incluir efeitos de correlação eletrônica, empregando técnicas avançadas como a teoria GW e a solução da equação de Bethe-Salpeter. Este estudo poderia revelar como interações eletrônicas afetam as propriedades ópticas e excitônicas desses materiais, oferecendo uma descrição mais precisa de fenômenos como excitações plasmônicas, energias de ligação excitônica e dinâmicas de recombinação de portadores de carga.

Estudo de propriedades topológicas e fases exóticas em redes estruturais derivadas de alótropos de carbono 2D: Analisar possíveis propriedades topológicas, como estados de borda protegidos, quando estruturas de carbono 2D são projetadas com padrões de deformação, empilhamento ou interações spin-órbita. Este enfoque pode abrir caminho para a descoberta de novos materiais topológicos, como isolantes topológicos ou semimetais de Weyl, e explorar sua viabilidade para aplicações em dispositivos quânticos e spintrônica.

7.3 Conclusão para éxcitons de moiré

O trabalho investigou teoricamente os níveis de energia confinados e a distribuição espacial das funções de onda localizadas para o éxciton de moiré entre camadas em nanoestruturas definidas eletrostaticamente, formadas em dicalcogenetos de metais de transição em heterobcamadas torcidas. Para pequenos ângulos de torção $\theta \leq 3^\circ$, utilizamos um modelo eficaz de ligação forte. Além disso, derivamos um modelo contínuo válido para baixas energias em materiais de van der Waals de heterobcamadas torcidas infinitas, mostrando que esse modelo é consistente com o de ligação forte na aproximação de comprimento de onda longo. Com isso, investigamos nanoestruturas de confinamento, aplicando condições de contorno apropriadas.

Resolvemos, de forma analítica, o Hamiltoniano tipo Dirac utilizando um procedimento semelhante aos de problemas de espalhamento quântico, considerando dois perfis de potencial de polarização dependentes da posição, aplicados para gerar nanoestruturas com configurações de pontos e anéis. Os resultados mostraram as energias confinadas em função do raio do ponto e da largura do anel, discutindo-se também a dependência da

polarização dos espectros de energia dos pontos e anéis excitônicos de moiré.

Nossas descobertas principais são:

- (i) os níveis de energia seguem uma inclinação de $\frac{1}{R^\gamma}$ para pontos e $\frac{1}{W^\gamma}$ para anéis;
- (ii) há excelente concordância entre os resultados do modelo de ligação forte e os contínuos para os níveis de energia em nanoestruturas definidas eletrostaticamente;
- (iii) embora as bandas de energia obtidas por ambos os modelos, eficaz e padrão, mostrem semelhanças qualitativas e quantitativas para baixas energias, nossa abordagem não captura a localização preferencial das funções de onda excitônicas em torno dos pontos AB, gerados pelo potencial de moiré devido à torção das camadas.

Consequentemente, não observamos forte dependência do raio do ponto ou da largura do anel ao comparar com o tamanho das supercélulas de moiré.

Esse estudo reforça a aplicabilidade de modelos eficazes de ligação forte para descrever nanoestruturas de confinamento em materiais bidimensionais torcidos, com implicações importantes para o controle de propriedades optoeletrônicas em dispositivos baseados em heteroestruturas de moiré.

7.4 Perspectiva para o éxciton de Moiré

Explorar estratégias inovadoras para intensificar o confinamento de éxcitons de moiré em heterobicamadas de van der Waals. A aplicação de deformações controladas ou campos externos, por exemplo, pode ser investigada como mecanismo para modular as propriedades optoeletrônicas desses sistemas. Essa abordagem abre caminho para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos e eletrônicos ajustáveis, com potencial aplicação em áreas como computação quântica e comunicação óptica.

Analisar o impacto da integração das heterobicamadas de van der Waals com outros materiais, como metais, dielétricos ou materiais magnéticos.

Estudar como a proximidade desses materiais pode influenciar o confinamento dos éxcitons de moiré, por exemplo, através de efeitos de blindagem, transferência de carga ou interação spin-órbita.

Referências

- AHN, S.; KIM, G.; NAYAK, P. K.; YOON, S. I.; LIM, H.; SHIN, H.-J.; SHIN, H. S. Prevention of transition metal dichalcogenide photodegradation by encapsulation with h-bn layers. *ACS nano*, ACS Publications, v. 10, n. 9, p. 8973–8979, 2016.
- ALFEROV, Z. I.; ANDREEV, V.; RUMYANTSEV, V. Iii-v heterostructures in photovoltaics. *Concentrator Photovoltaics (Springer Series in Optical Sciences Volume 130)*, Springer, v. 130, p. 25–50, 2007.
- ANDERSEN, T. I.; SCURI, G.; SUSHKO, A.; GREVE, K. D.; SUNG, J.; ZHOU, Y.; WILD, D. S.; GELLY, R. J.; HEO, H.; BÉRUBÉ, D. et al. Excitons in a reconstructed moiré potential in twisted wse₂/wse₂ homobilayers. *Nature materials*, Nature Publishing Group UK London, v. 20, n. 4, p. 480–487, 2021.
- ARADI, B.; HOURAHINE, B.; FRAUENHEIM, T. Dftb+, a sparse matrix-based implementation of the dftb method. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 111, n. 26, p. 5678–5684, 2007.
- ARQUER, F. P. García de; TALAPIN, D. V.; KLIMOV, V. I.; ARAKAWA, Y.; BAYER, M.; SARGENT, E. H. Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 373, n. 6555, p. eaaz8541, 2021.
- ASLAN, N. Structural, photovoltaic and optoelectronic properties of graphene–amorphous carbon nanocomposite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 32, n. 12, p. 16927–16936, 2021.
- AUTRETO, P. A. da S. *Do metal ao carbono= propriedades estruturais e de transporte de novas nanoestruturas*. Tese (Doutorado) — [sn], 2011.
- BAI, Y.; ZHOU, L.; WANG, J.; WU, W.; MCGILLY, L. J.; HALBERTAL, D.; LO, C. F. B.; LIU, F.; ARDELEAN, J.; RIVERA, P. et al. Excitons in strain-induced one-dimensional moiré potentials at transition metal dichalcogenide heterojunctions. *Nature Materials*, Nature Publishing Group UK London, v. 19, n. 10, p. 1068–1073, 2020.
- BERENDSEN, H. J.; POSTMA, J. v.; GUNSTEREN, W. F. V.; DINOLA, A.; HAAK, J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984.
- BISTRITZER, R.; MACDONALD, A. H. Moiré bands in twisted double-layer graphene. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 108, n. 30, p. 12233–12237, 2011.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical review B*, APS, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994.
- BÖER, K. W.; POHL, U. W. *Semiconductor physics*. [S.l.]: Springer Nature, 2023.

BREM, S.; LINDERALV, C.; ERHART, P.; MALIC, E. Tunable phases of moiré excitons in van der waals heterostructures. *Nano letters*, ACS Publications, v. 20, n. 12, p. 8534–8540, 2020.

BROTONS-GISBERT, M.; BAEK, H.; CAMPBELL, A.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; GERARDOT, B. D. Moiré-trapped interlayer trions in a charge-tunable wse 2/mose 2 heterobilayer. *Physical Review X*, APS, v. 11, n. 3, p. 031033, 2021.

BUTLER, S. Z.; HOLLEN, S. M.; CAO, L.; CUI, Y.; GUPTA, J. A.; GUTIÉRREZ, H. R.; HEINZ, T. F.; HONG, S. S.; HUANG, J.; ISMACH, A. F. et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS nano*, ACS Publications, v. 7, n. 4, p. 2898–2926, 2013.

CASTRO, E. C. d. Dinâmica de éxcitons no vale de heteroestruturas de van der waals formada por dicalcogenetos de metais de transição (dmts-2h). 2023.

CLOUD, G. L. *Optical methods of engineering analysis*. [S.l.]: Cambridge university press, 1998.

COSTA, D. R. d. Anéis quânticos semicondutores ideais. 2011.

COSTA, D. R. d. Transportes e confinamento em monocamada e bicamada de nanoestruturas de grafeno com diferentes bordas, interfaces e potenciais. 2014.

DEAN, C. R.; WANG, L.; MAHER, P.; FORSYTHE, C.; GHAHARI, F.; GAO, Y.; KATOCH, J.; ISHIGAMI, M.; MOON, P.; KOSHINO, M. et al. Hofstadter's butterfly and the fractal quantum hall effect in moiré superlattices. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 497, n. 7451, p. 598–602, 2013.

DIAS, A. C. Estrutura eletrônica e propriedades magneto ópticas dos pontos quânticos de dissulfeto de molibdênio. 2016.

DIAS, A. C. Estrutura eletrônica, propriedades ópticas, e dinâmica dos éxcitons no vale dos dicalcogenetos de metais de transição 2h. 2019.

DIAS, A. C.; CORNELIO, C. D. A.; PIOTROWSKI, M. J.; JUNIOR, L. A. R.; BASTOS, C. M. de O.; REGO, C. R. C.; GUEDES-SOBRINHO, D. Can 2d carbon allotropes be used as photovoltaic absorbers in solar harvesting devices? *ACS Applied Energy Materials*, ACS Publications, v. 7, n. 19, p. 8572–8582, 2024.

DIAS, A. C.; SILVEIRA, J. F.; QU, F. Wannier based tight binding code for electronic band structure, excitonic and optoelectronic properties of solids. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 285, p. 108636, 2023.

ECKERT, J.-F.; NICOUD, J.-F.; NIERENGARTEN, J.-F.; LIU, S.-G.; ECHEGOYEN, L.; BARIGELLETTI, F.; ARMAROLI, N.; OUALI, L.; KRASNIKOV, V.; HADZIIOANNOU, G. Fullerene- oligophenylenevinylene hybrids: Synthesis, electronic properties, and incorporation in photovoltaic devices. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 122, n. 31, p. 7467–7479, 2000.

FUHRER, A.; LÜSCHER, S.; IHN, T.; HEINZEL, T.; ENSSLIN, K.; WEGSCHEIDER, W.; BICHLER, M. Energy spectra of quantum rings. *Microelectronic Engineering*, Elsevier, v. 63, n. 1-3, p. 47–52, 2002.

- GEETHAPRIYA, C.; ELUMALAIIM, K. Mannichbases: An overview of heterocyclic compound with various biological activities. *heterocycles*, v. 18, p. 24, 2021.
- GEIM, A. K.; GRIGORIEVA, I. V. Van der waals heterostructures. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 499, n. 7459, p. 419–425, 2013.
- GOMES, T. C. F. *MOIRÉ POTENTIAL OF HOMOBILAYER MOLYBDENUM DISULFIDE VIA DENSITY FUNCTIONAL THEORY: AN INVESTIGATION CONSIDERING SPIN-ORBIT COUPLING INTERACTIONS*. Tese (Doutorado) — Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2023.
- GUTIÉRREZ, C.; BROWN, L.; KIM, C.-J.; PARK, J.; PASUPATHY, A. N. Klein tunnelling and electron trapping in nanometre-scale graphene quantum dots. *Nature Physics*, Nature Publishing Group UK London, v. 12, n. 11, p. 1069–1075, 2016.
- HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- HORI, M.; ITO, T.; YOSHIDA, K.; SHIMIZU, M. Effect of anticonvulsants on spiking activity induced by cortical freezing in cats. *Epilepsia*, Wiley Online Library, v. 20, n. 1, p. 25–36, 1979.
- IBANEZ-AZPIROZ, J.; EIGUREN, A.; BERGARA, A.; PETTINI, G.; MODUGNO, M. Tight-binding models for ultracold atoms in honeycomb optical lattices. *Physical Review A*, APS, v. 87, n. 1, p. 011602, 2013.
- INUI, T.; TANABE, Y.; ONODERA, Y. *Group theory and its applications in physics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 78.
- JIANG, Y.; CHEN, S.; ZHENG, W.; ZHENG, B.; PAN, A. Interlayer exciton formation, relaxation, and transport in tmd van der waals heterostructures. *Light: Science & Applications*, Nature Publishing Group UK London, v. 10, n. 1, p. 72, 2021.
- JIN, C.; REGAN, E. C.; YAN, A.; UTAMA, M. I. B.; WANG, D.; ZHAO, S.; QIN, Y.; YANG, S.; ZHENG, Z.; SHI, S. et al. Observation of moiré excitons in wse₂/ws₂ heterostructure superlattices. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 567, n. 7746, p. 76–80, 2019.
- JR, F. M.; FREIRE, J.; FREIRE, V.; FARIAS, G.; JR, E. da S. Interface properties in znse/zns based strained superlattices and quantum wells. *Applied surface science*, Elsevier, v. 237, n. 1-4, p. 261–265, 2004.
- KLOEFFEL, C.; LOSS, D. Prospects for spin-based quantum computing in quantum dots. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, Annual Reviews, v. 4, n. 1, p. 51–81, 2013.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical review B*, APS, v. 47, n. 1, p. 558, 1993.

- KROEMER, H. A proposed class of hetero-junction injection lasers. *Proceedings of the IEEE*, IEEE, v. 51, n. 12, p. 1782–1783, 1963.
- KUC, A. Low-dimensional transition-metal dichalcogenides. 2014.
- LABORATORY, N. R. E. *Best Research-Cell Efficiency Chart*. 2023. Acesso em: 5 de dezembro de 2024. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>>.
- LANGRETH, D. C.; MEHL, M. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. *Physical Review B*, APS, v. 28, n. 4, p. 1809, 1983.
- LAVOR, I.; COSTA, D. da; COVACI, L.; MILOŠEVIĆ, M.; PEETERS, F.; CHAVES, A. Zitterbewegung of moiré excitons in twisted mos 2/wse 2 heterobilayers. *Physical Review Letters*, APS, v. 127, n. 10, p. 106801, 2021.
- LIN, Y. et al. *Optical properties of two-dimensional transition metal dichalcogenides*. Tese (Doutorado) — Massachusetts Institute of Technology, 2014.
- LITVIN, A.; MARTYNENKO, I.; PURCELL-MILTON, F.; BARANOV, A.; FEDOROV, A.; GUN'KO, Y. Colloidal quantum dots for optoelectronics. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 26, p. 13252–13275, 2017.
- LIU, G.-B.; SHAN, W.-Y.; YAO, Y.; YAO, W.; XIAO, D. Three-band tight-binding model for monolayers of group-vib transition metal dichalcogenides. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, APS, v. 88, n. 8, p. 085433, 2013.
- LIU, W.-D.; YU, Y.; DARGUSCH, M.; LIU, Q.; CHEN, Z.-G. Carbon allotrope hybrids advance thermoelectric development and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 141, p. 110800, 2021.
- LIU, Y.; ZENG, C.; YU, J.; ZHONG, J.; LI, B.; ZHANG, Z.; LIU, Z.; WANG, Z. M.; PAN, A.; DUAN, X. Moiré superlattices and related moiré excitons in twisted van der waals heterostructures. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 50, n. 11, p. 6401–6422, 2021.
- MAK, K. F.; LEE, C.; HONE, J.; SHAN, J.; HEINZ, T. F. Atomically thin mos 2: a new direct-gap semiconductor. *Physical review letters*, APS, v. 105, n. 13, p. 136805, 2010.
- MARTIN, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. [S.l.]: Cambridge university press, 2020.
- MARZARI, N.; VANDERBILT, D. Maximally localized generalized wannier functions for composite energy bands. *Physical review B*, APS, v. 56, n. 20, p. 12847, 1997.
- MOELLER, A.; ASK, K.; WARBURTON, D.; GAULDIE, J.; KOLB, M. The bleomycin animal model: a useful tool to investigate treatment options for idiopathic pulmonary fibrosis? *The international journal of biochemistry & cell biology*, Elsevier, v. 40, n. 3, p. 362–382, 2008.
- MOODY, G.; SCHAIBLEY, J.; XU, X. Exciton dynamics in monolayer transition metal dichalcogenides. *JOSA B*, Optica Publishing Group, v. 33, n. 7, p. C39–C49, 2016.
- MUELLER, T.; MALIC, E. Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. *npj 2D Materials and Applications*, Nature Publishing Group UK London, v. 2, n. 1, p. 29, 2018.

- NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.-e.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- NOVOSELOV, K. S.; MISHCHENKO, A.; CARVALHO, A.; NETO, A. C. 2d materials and van der waals heterostructures. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 353, n. 6298, p. aac9439, 2016.
- OSTER, G. The science of moiré patterns. (*No Title*), 1969.
- PATORSKI, K. Handbook of the moiré fringe technique. (*No Title*), 1993.
- PEDROZA, A. C. Teoria do funcional da densidade uma possível solução para o problema de muitos elétrons da mecânica quântica. *Physicae Organum-Revista dos Estudantes de Física da UnB*, v. 2, n. 1, 2016.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- RASHBA, E. I.; STERDZHA, M. Excitons. *Moscow Izdatel Nauka*, 1985.
- REN, W.; OUYANG, Y.; JIANG, P.; YU, C.; HE, J.; CHEN, J. The impact of interlayer rotation on thermal transport across graphene/hexagonal boron nitride van der waals heterostructure. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 21, n. 6, p. 2634–2641, 2021.
- REYNOLDS, D. C. *Excitons: their properties and uses*. [S.l.]: Elsevier, 2012.
- REZENDE, S. M. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2004.
- RIBEIRO, E.; GOVOROV, A.; JR, W. C.; MEDEIROS-RIBEIRO, G. Aharonov-bohm signature for neutral polarized excitons in type-ii quantum dot ensembles. *Physical review letters*, APS, v. 92, n. 12, p. 126402, 2004.
- RIDOLFI, E. Electronic structure, transport and optical properties of mos2 monolayers and nanoribbons. Niterói, 2017.
- SCHOLES, G. D.; RUMBLES, G. Excitons in nanoscale systems. *Nature materials*, Nature Publishing Group UK London, v. 5, n. 9, p. 683–696, 2006.
- SEGUNDO, J.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista eletrônica de materiais e processos*, v. 11, n. 2, p. 54–57, 2016.
- SPLENDIANI, A.; SUN, L.; ZHANG, Y.; LI, T.; KIM, J.; CHIM, C.-Y.; GALLI, G.; WANG, F. Emerging photoluminescence in monolayer mos2. *Nano letters*, ACS Publications, v. 10, n. 4, p. 1271–1275, 2010.
- TAKASAKI, H. Moiré topography. *Applied optics*, Optica Publishing Group, v. 9, n. 6, p. 1467–1472, 1970.
- TAN, Ü.; SLENYUVA, F.; MARANGOZ, C. Electrocorticographic effects of topically applied scopolamine. *Epilepsia*, Wiley Online Library, v. 19, n. 3, p. 223–232, 1978.

- TOGO, A.; OBA, F.; TANAKA, I. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and cacl 2-type sio 2 at high pressures. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, APS, v. 78, n. 13, p. 134106, 2008.
- TRAN, K.; MOODY, G.; WU, F.; LU, X.; CHOI, J.; KIM, K.; RAI, A.; SANCHEZ, D. A.; QUAN, J.; SINGH, A. et al. Evidence for moiré excitons in van der waals heterostructures. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 567, n. 7746, p. 71–75, 2019.
- WANG, H.; MA, J.; LI, D. Two-dimensional hybrid perovskite-based van der waals heterostructures. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 12, n. 34, p. 8178–8187, 2021.
- WON, Y.-H.; CHO, O.; KIM, T.; CHUNG, D.-Y.; KIM, T.; CHUNG, H.; JANG, H.; LEE, J.; KIM, D.; JANG, E. Highly efficient and stable inp/znse/zns quantum dot light-emitting diodes. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 575, n. 7784, p. 634–638, 2019.
- WU, B.; ZHENG, H.; LI, S.; DING, J.; HE, J.; ZENG, Y.; CHEN, K.; LIU, Z.; CHEN, S.; PAN, A. et al. Evidence for moiré intralayer excitons in twisted wse2/wse2 homobilayer superlattices. *Light: Science & Applications*, Nature Publishing Group UK London, v. 11, n. 1, p. 166, 2022.
- XIAN, L.; CLAASSEN, M.; KIESE, D.; SCHERER, M. M.; TREBST, S.; KENNES, D. M.; RUBIO, A. Realization of nearly dispersionless bands with strong orbital anisotropy from destructive interference in twisted bilayer mos2. *Nature communications*, Nature Publishing Group UK London, v. 12, n. 1, p. 5644, 2021.
- XU, Y.; LIU, S.; RHODES, D. A.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; HONE, J.; ELSER, V.; MAK, K. F.; SHAN, J. Correlated insulating states at fractional fillings of moiré superlattices. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 587, n. 7833, p. 214–218, 2020.
- YADAV, B.; KUMAR, R. Structure, properties and applications of fullerenes. *International Journal of Nanotechnology and Applications*, v. 2, n. 1, p. 15–24, 2008.
- YONG, V.; TOUR, J. M. Theoretical efficiency of nanostructured graphene-based photovoltaics. *Small*, Wiley Online Library, v. 6, n. 2, p. 313–318, 2010.
- YU, H.; LIU, G.-B.; TANG, J.; XU, X.; YAO, W. Moiré excitons: From programmable quantum emitter arrays to spin-orbit-coupled artificial lattices. *Science advances*, American Association for the Advancement of Science, v. 3, n. 11, p. e1701696, 2017.
- ZHU, Z. Y.; CHENG, Y. C.; SCHWINGENSCHLÖGL, U. Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors. *Physical Review B*, APS, v. 84, n. 15, p. 153402, 2011.

8 Apêndice

8.1 Expansão de Taylor

Sabendo que

$$\cos x|_{x=x_0} = \sum_{n=n_0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} x^{2n} \quad \text{and} \quad e^x = \sum_{n=n_0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$$

Usando a expansão de Taylor, temos que

$$\cos x \approx \frac{\cos(x-x_0)}{0!} (x-x_0)^0 + \frac{-\sin(x-x_0)}{1!} (x-x_0)^1 + \frac{[\cos(x-x_0)]}{2!} (x-x_0)^2 \dots$$

$$e^{ax}|_{x=x_0} = \frac{e^{a(x-x_0)}}{0!} (x-x_0)^0 + \frac{e^{a(x-x_0)}}{1!} (x-x_0)^1 + \frac{e^{a(x-x_0)}}{2!} (x-x_0)^2 \dots$$

Usando as identidades trigonométricas

$$\cos(A \pm B) = \cos A \cos B \mp \sin A \sin B$$

Expandido em torno do ponto Γ

• $\mathbf{F}(\tilde{\mathbf{k}})$:

$$F\vec{k}|_{k=\Gamma} \approx F(\vec{\Gamma}) + \left. \frac{\partial F}{\partial k_x} \right|_{k=\vec{\Gamma}} (k_x - \Gamma_x) + \left. \frac{\partial F}{\partial k_y} \right|_{k=\vec{\Gamma}} (k_y - \Gamma_y)$$

Onde

$$F(\vec{\Gamma}) = 2 \cos(-s\theta_s) + 2 \cos(s\theta_s) + 2 \cos(-s\theta_s)$$

Como $\cos \theta = \cos(-\theta)$, então

$$F(\vec{\Gamma}) = 2 \cos(s\theta_s) + 2 \cos(s\theta_s) + 2 \cos(s\theta_s) = 6 \cos(s\theta_s)$$

e

$$\left. \frac{\partial F}{\partial k_x} \right|_{k_x=0} = -2 \sin \left[\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2) - s\theta_s \right] \cdot (a_{1x} - a_{2x}) - 2 \sin \left[\vec{k} \cdot \vec{a}_1 + s\theta_s \right] \cdot a_{1x}$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial k_x} \right|_{k_x=0} = -2 \sin \left[k_y \cdot (a_{1y} - a_{2y}) - s\theta_s \right] \cdot (a_{1x} - a_{2x}) - 2 \sin \left[k \cdot \vec{a}_1 + s\theta_s \right] \cdot a_{1x}$$

$$\frac{\partial F}{\partial k_y} = -2 \sin \left[\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2) - s\theta_s \right] \cdot (a_{1y} - a_{2y}) - 2 \sin \left[\vec{k} \cdot \vec{a}_1 + s\theta_s \right] \cdot a_{1y} - 2 \sin \left[\vec{k} \cdot \vec{a}_2 - s\theta_s \right] \cdot a_{2y}$$

$$\frac{\partial F}{\partial k_x} \Big|_{k_x=0} = -2 \sin [k_x \cdot (a_{1x} - a_{2x}) - s\theta_s] \cdot (a_{1y} - a_{2y}) - 2 \sin [k_x a_{1x} + s\theta_s] \cdot a_{1y} - 2 \sin [k_x a_{2x} - s\theta_s] \cdot a_{2x}$$

Então

$$F(\vec{k}) = 6 \cos(s\theta_s) - 2k_x \left\{ \sin [k_y (a_{1y} - a_{2y}) - s\theta_s] (a_{1x} - a_{2x}) + \sin [k_y a_{1y} + s\theta_s] a_{1x} + \sin [k_y a_{2y} - s\theta_s] a_{2x} \right\} - 2k_y \left\{ \sin [k_x (a_{1x} - a_{2x}) - s\theta_s] (a_{1y} - a_{2y}) + \sin [k_x a_{1x} + s\theta_s] a_{1y} + \sin [k_x a_{2x} - s\theta_s] a_{2y} \right\} \quad (8.1)$$

Para $\vec{k} = \vec{\Gamma} = (0, 0)$, temos que

$$F(\vec{k}) = 6 \cos(s\theta_s) - 2k_x \left\{ \sin(-s\theta_s)(a_{1x} - a_{2x}) + \sin(s\theta_s)a_{1x} + \sin(-s\theta_s)a_{2x} \right\} - 2k_y \left\{ \sin(-s\theta_s)(a_{1y} - a_{2y}) + \sin(s\theta_s)a_{1y} + \sin(-s\theta_s)a_{2y} \right\} \quad (8.2)$$

Como $\sin \theta = -\sin(-\theta)$, então:

$$F(\vec{k})|_{\vec{k}=\vec{\Gamma}} = 6 \cos(s\theta_s) - 2k_x \left\{ -\sin(s\theta_s)(a_{1x} - a_{2x}) + \sin(s\theta_s)a_{1x} - \sin(s\theta_s)a_{2x} \right\} - 2k_y \left\{ -\sin(s\theta_s)(a_{1y} - a_{2y}) + \sin(s\theta_s)a_{1y} + -\sin(s\theta_s)a_{2y} \right\} \quad (8.3)$$

$$F(\vec{k})|_{\vec{k}=\vec{\Gamma}} = 6 \cos(s\theta_s)$$

Note que $\theta_s = \frac{4\pi}{3}$, então $\cos(s\theta_s) = \cos\left(s \frac{4\pi}{3}\right) = \cos\left(s \frac{4\pi s^2}{3}\right)$

como $s = \pm 1$, assim:

$$\cos(s\theta_s) = \cos\left(\pm \frac{4\pi}{3}\right) = -\cos\left(\frac{\pi}{3}\right) = -\frac{1}{2}$$

Então:

$$F(\vec{k})|_{\vec{k}=\vec{\Gamma}} = 6 \cos(s\theta_s) = 6 \cdot \left(-\frac{1}{2}\right)$$

A matriz diagonal é assim :

$$\mathbb{H} = \mathbb{H}_0 + \mathbb{H}_{0D}$$

onde

$$\mathbb{H}_D = \begin{pmatrix} V_A - t_A F(\vec{k}) & 0 \\ 0 & V_B - t_B F(\vec{k}) \end{pmatrix}$$

Na primeira aproximação, temos :

$$\mathbb{H}_D = \begin{pmatrix} V_A - t_A F(\vec{k}) & 0 \\ 0 & V_B - t_B F(\vec{k}) \end{pmatrix} \implies \mathbb{H}_D = \begin{pmatrix} V_A - 3t_A & 0 \\ 0 & V_B - 3t_B \end{pmatrix}$$

• $Z_0(\vec{k})$:

$$Z_0(\vec{k})|_{\vec{k}=\vec{\Gamma}} \approx Z_0(\vec{\Gamma}) + \frac{\partial Z_0}{\partial k_x}|_{\vec{k}=\vec{\Gamma}}(k_x - \Gamma_x) + \frac{\partial Z_0}{\partial k_y}|_{\vec{k}=\vec{\Gamma}}(k_y - \Gamma_y)$$

Então

$$Z_0(\vec{k}) = 1 + e^{-is\theta_s} + e^{is\theta_s} = 1 + 2 \cos(s\theta_s) = 1 + 2 \cdot \left(-\frac{1}{2}\right)$$

e escrevendo $Z_0(\vec{k})$ como:

$$Z_0(\vec{k}) = 1 + e^{-i[k_x a_{1x} + k_y a_{1y} + s\theta_s]} + e^{-i[k_x a_{2x} + k_y a_{2y} - s\theta_s]}$$

Então

$$\frac{\partial Z_0}{\partial k_x} = -ia_{1x} e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{a}_1 + s\theta_s)} - ia_{2x} e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{a}_2 - s\theta_s)}$$

$$\frac{\partial Z_0}{\partial k_x}|_{\vec{k}=\vec{\Gamma}} = -ia_{1x} e^{-i(s\theta_s)} - ia_{2x} e^{-i(s\theta_s)}$$

$$\frac{\partial Z_0}{\partial k_y} = -ia_{1y} e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{a}_1 + s\theta_s)} - ia_{2y} e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{a}_2 - s\theta_s)}$$

$$\frac{\partial Z_0}{\partial k_y}|_{\vec{k}=\vec{\Gamma}} = -ia_{1y} e^{-i(s\theta_s)} - ia_{2y} e^{-i(s\theta_s)}$$

Então

$$\begin{aligned} Z_0(\vec{k})|_{\vec{k}=\vec{\Gamma}} &\approx 0 - ik_x (a_{1x} e^{-is\theta_s} + a_{2x} e^{+is\theta_s}) - ik_y (a_{1y} e^{-is\theta_s} + a_{2y} e^{+is\theta_s}) \\ &= -i \left[\vec{k} \cdot \vec{a}_1 e^{-is\theta_s} + \vec{k} \cdot \vec{a}_2 e^{is\theta_s} \right] \end{aligned}$$

$$e^{\pm is\theta_s} = \cos(s\theta_s) \pm i \sin(s\theta_s), \text{ como } \theta_s = \frac{4\pi}{3} \text{ e } s = \pm 1, \sin(s\theta_s) = \sin \theta_s$$

$$e^{\pm is\theta_s} = \cos\left(1 \cdot \frac{4\pi}{3}\right) \pm i \sin\left(1 \cdot \frac{4\pi}{3}\right) = -\cos\left(\frac{\pi}{3}\right) \pm i \left[-s \sin\left(\frac{\pi}{3}\right)\right] = -\frac{1}{2} \mp$$

$$is \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Então

$$Z_0(\vec{k})|_{\vec{k}=\vec{\Gamma}} = i \left[\vec{k} \cdot \vec{a}_1 \left(-\frac{1}{2} + i \cdot s \frac{\sqrt{3}}{2} \right) + \vec{k} \cdot \vec{a}_2 \left(-\frac{1}{2} - i \cdot s \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \right]$$

$$= \frac{i}{2} \vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2) + s \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2) = \frac{\vec{k}}{2} \cdot \left[s\sqrt{3} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2) + i(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) \right]$$

• $Z_2(\vec{k})$:

$$Z_2(\vec{k})|_{\vec{k}=\vec{\Gamma}} \approx Z_2(\vec{\Gamma}) + \frac{\partial Z_2}{\partial k_x}|_{\vec{k}=\vec{\Gamma}}(k_x - \Gamma_x) + \frac{\partial Z_2}{\partial k_y}|_{\vec{k}=\vec{\Gamma}}(k_y - \Gamma_y)$$

onde

$$Z_2(\vec{k})|_{\vec{k}=\vec{\Gamma}} = 2 \cos(s\theta_s) = 2 \cos\left(\frac{4\pi}{3}\right) = -\cos\left(\frac{\pi}{3}\right) = -2 \cdot \left(\frac{1}{2}\right) = -1$$

e escrevendo o

$$Z_2(\vec{k})$$

como :

$$Z_2(\vec{k}) = e^{-i[k_x(a_{1x}+a_{2x})+k_y(a_{1y}+a_{2y})]} + 2 \cos [k_x(a_{1x} - a_{2x}) + k_y(a_{1y} - a_{2y}) + s\theta_s]$$

Então

$$\frac{\partial Z_2}{\partial k_x} = -i(a_{1x} - a_{2x})e^{-i(\vec{k}) \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2)} - 2 \sin [\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2) + s\theta_s] \cdot (a_{1x} - a_{2x})$$

$$\frac{\partial Z_2}{\partial k_x}|_{\vec{k}=\vec{\Gamma}} = -i(a_{1x} - a_{2x}) - 2(a_{1x} - a_{2x}) \sin(s\theta_s)$$

Usando o ângulo então teremos

$$= \sin\left(s \cdot \frac{4\pi}{3}\right) = s \sin\left(\frac{4\pi}{3}\right) = -s \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) = -s \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\frac{\partial Z_2}{\partial k_x}|_{\vec{k}=\vec{\Gamma}} = -i(a_{1x} - a_{2x}) - 2\left(-s \frac{\sqrt{3}}{2}\right)(a_{1x} - a_{2x}) = a_{1x}(-i + s\sqrt{3}) + a_{2x}(-i - s\sqrt{3})$$

$$= a_{1x}(s\sqrt{3} - i) - a_{2x}(s\sqrt{3} + i)$$

$$\frac{\partial Z_2}{\partial k_y} = -i(a_{1y} - a_{2y})e^{-i(\vec{k}) \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2)} - 2 \sin [\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2) + s\theta_s] \cdot (a_{1y} - a_{2y})$$

$$\frac{\partial Z_2}{\partial k_y} \Big|_{\vec{k}=\vec{\Gamma}} = -i(a_{1y} - a_{2y}) - 2(a_{1y} - a_{2y}) \sin(s\theta_s)$$

como é mesmo ângulo, temos

$$= a_{1y}(s\sqrt{3} - i) - a_{2y}(s\sqrt{3} + i)$$

Então

$$Z_2 \Big|_{\vec{k}=\vec{\Gamma}} = -1 + k_x [a_{1x}(s\sqrt{3} - i) - a_{2x}(s\sqrt{3} + i)] + K_y [a_{1y}(s\sqrt{3} - i) - a_{2y}(s\sqrt{3} + i)]$$

$$= -1 + (s\sqrt{3} - i)\vec{k} \cdot \vec{a}_1 - (s\sqrt{3} + i)\vec{k} \cdot \vec{a}_2$$

$$= -1 + \vec{k} \cdot [s\sqrt{3} - i]\vec{a}_1 - [s\sqrt{3} + i]\vec{a}_2$$

Como a equação

$$t_0 Z_0 + t_2 Z_2$$

no ponto Γ é dado por

$$\frac{t_0}{2} \vec{k}_0 [s\sqrt{3}(\vec{a}_1 - \vec{a}_2) + i(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)] + t_2 [-1 + (s\sqrt{3} - i)\vec{a}_1 - (s\sqrt{3} + i)\vec{a}_2]$$

$$\frac{t_0}{2} \vec{k}_0 [(s\sqrt{3} + i)\vec{a}_1 - (s\sqrt{3} - i)\vec{a}_2] + t_2 \vec{k} \cdot [(s\sqrt{3} - i)\vec{a}_1 - (s\sqrt{3} + i)\vec{a}_2] - t_2$$

$$= \vec{k} \cdot \vec{a}_1 \left[\frac{t_0}{2} (s\sqrt{3} + i) + t_2 (s\sqrt{3} - i) \right] - \vec{k} \cdot \vec{a}_2 \left[\frac{t_0}{2} (s\sqrt{3} - i) + t_2 (s\sqrt{3} + i) \right] - t_2$$

$$= \vec{k} \cdot \vec{a}_1 \left[s \frac{\sqrt{3}}{2} (t_0 + 2t_2) + \frac{i}{2} (t_0 + 2t_2) \right] - \vec{k} \cdot \vec{a}_2 \left[s \frac{\sqrt{3}}{2} (t_0 + 2t_2) - \frac{i}{2} (t_0 - 2t_2) \right] - t_2$$

$$= \frac{s\sqrt{3}}{2} (t_0 + 2t_2) \vec{k} (\vec{a}_1 - \vec{a}_2) + \frac{i}{2} (t_0 - 2t_2) \vec{k} (\vec{a}_1 + \vec{a}_2) - t_2$$

$$\begin{aligned}
&= \vec{k} \left[\frac{s\sqrt{3}}{2} (t_0 + 2t_2) (\vec{a}_1 - \vec{a}_2) + \frac{i}{2} (t_0 - 2t_2) (\vec{a}_1 - \vec{a}_2) \right] - t_2 \\
&= \vec{k} \left\{ \left[\frac{s\sqrt{3}}{2} (t_0 + 2t_2) + \frac{i}{2} (t_0 - 2t_2) \right] \vec{a}_1 + \left[\frac{s\sqrt{3}}{2} (t_0 + 2t_2) + \frac{i}{2} (t_0 - 2t_2) \right] \vec{a}_2 \right\}
\end{aligned}$$

Usando os vetores primitivos da rede honeycomb, temos

$$\vec{a}_1 = \frac{b}{2} (3 - \sqrt{3}) \text{ e } \vec{a}_2 = \frac{b}{2} (3 + \sqrt{3})$$

$$\begin{cases} \vec{a}_1 - \vec{a}_2 = -b\sqrt{3}\hat{y} \\ \vec{a}_1 + \vec{a}_2 = 3b\hat{x} \end{cases}$$

temos que

$$\begin{aligned}
t_0 Z_0(\vec{k})|_{\vec{k}=\vec{\Gamma}} + t_2 Z_2(\vec{k})|_{\vec{k}=\vec{\Gamma}} &= \vec{k} \left\{ \frac{s\sqrt{3}}{2} (t_0 + 2t_2) (-b\sqrt{3}\hat{y}) + \frac{i}{2} (t_0 + 2t_2) 3b\hat{x} \right\} - t_2 \\
&\quad - i3b \left(\frac{t_0}{2} - t_2 \right) k_x - 3b \left(\frac{t_0}{2} + t_2 \right) s k_y - t_2
\end{aligned}$$

Em que $\alpha = 3b(t_2 - \frac{t_0}{2})$, $\beta = -3b(t_2 + \frac{t_0}{2})$ e $\gamma = -t_2$

8.2 Artigo

Can 2D Carbon Allotropes Be Used as Photovoltaic Absorbers in Solar Harvesting Devices?

Autoria: Alexandre Cavalheiro Dias, Carlos Derli Almeida Cornélio, Maurício Jeomar Piotrowski, Luiz Antônio Ribeiro Júnior, Carlos Maciel de Oliveira Bastos, Celso Ricardo Caldeira Rêgo e Diego Guedes-Sobrinho
ACS Applied Energy Materials, vol. 7, p. 8572-8582, 2024. DOI: 10.1021/acsaem.4c01544.

Can 2D Carbon Allotropes Be Used as Photovoltaic Absorbers in Solar Harvesting Devices?

Alexandre Cavalheiro Dias,* Carlos Derli Almeida Cornélio, Maurício Jeomar Piotrowski, Luiz Antônio Ribeiro Júnior, Carlos Maciel de Oliveira Bastos, Celso Ricardo Caldeira Rêgo, and Diego Guedes-Sobrinho*



Cite This: *ACS Appl. Energy Mater.* 2024, 7, 8572–8582



Read Online

ACCESS |

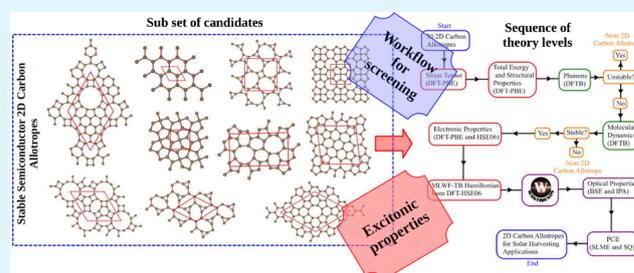
Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Sustainable energy solutions have led to extensive research into materials for the conversion of solar energy. Two-dimensional carbon allotropes have garnered significant attention due to their unique structural and electronic properties, which can enhance the efficiency and sustainability of solar panels. This study used several computational methods, including density functional theory, density functional tight binding, and molecular dynamics simulations, to explore the solar energy conversion capabilities of 30 different 2D carbon-based allotropes. After a thorough analysis, we found that these materials exhibited a wide range of power conversion efficiency values, from 7% to 30%, assuming complete absorption of incident light. Our research provides valuable insights into the structural and electronic properties that impact the performance of these materials in solar cell applications.

KEYWORDS: Density functional theory, Tight-binding, Wannier functions, Excitons, Electronic and optical properties, 2D materials, Carbon allotropes



1. INTRODUCTION

The rapid advancement of nanoscience has revolutionized material design for various energy storage and conversion applications.^{1–3} The groundbreaking synthesis of graphene marked a pivotal moment, igniting a wave of exploration within nanoelectronics.⁴ Graphene's exceptional traits, including its lightweight composition, formidable mechanical resilience, optical transparency, and unparalleled electrical and thermal conductivity, have captivated researchers' attention.^{5,6} This milestone has spurred extensive experimental^{7,8} and theoretical^{9,10} inquiries into novel 2D carbon allotropes. The primary objective is to engineer all-carbon 2D materials replicating graphene's remarkable properties while overcoming its limitations, particularly the absence of an electronic band gap.¹¹ This pursuit has culminated in a multifaceted approach, blending computational screening with experimental endeavors to unveil alternatives poised to redefine flat electronics.

The physicochemical properties of all-carbon 2D materials are intricately tied to the synthesis process, offering a realm of controllability.^{12,13} Based on this, numerous candidates have emerged, each presenting a unique suite of characteristics.^{14–16} Among these materials, several have transcended theoretical speculation to become experimental realities.^{17,18} Noteworthy examples include monolayer amorphous carbon (MAC),¹⁷ the 2D biphenylene network (BPN),¹⁹ the monolayer fullerene network (2DC₆₀),¹⁸ and multilayer γ -graphyne.²⁰

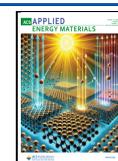
MAC and BPN exhibit similarities with graphene, revealing a zero semimetal band gap and Dirac cones indicative of linear dispersion.^{17,18,21–23} However, they differ significantly in their structural compositions.^{24,25} MAC is characterized by randomly distributed defects with carbon rings of varying sizes (five, six, seven, and eight atoms), which present a lattice distinct from that of disordered graphene. In contrast, BPN features a periodic arrangement of four-, six-, and eight-carbon rings. On another front, γ -Graphyne and 2DC₆₀ address the zero band gap limitation common in other 2D carbon materials, making them suitable for digital electronics applications. γ -Graphyne has a small direct bandgap of 0.48 eV,²⁰ while 2DC₆₀ demonstrates a direct semiconducting band gap of 1.6 eV.²⁶ The crystalline structure of 2DC₆₀ arises from covalently bonded C₆₀ polymers arranged in a planar configuration, yielding stable crystals with quasi-hexagonal and quasi-tetragonal phases.²⁷ This innovative clustering

Received: June 16, 2024

Revised: August 21, 2024

Accepted: August 29, 2024

Published: September 5, 2024



9

Anexo

9.1 Rede óptica favo de mel

9.1.1 Forças Radiativas e redes ópticas

Um átomo de dois níveis (com separação de frequência angular ω_{at} e largura de frequência angular de estado excitado τ) que interage com um campo laser monocromático com amplitude complexa $\epsilon(r, t) = E(r) \exp(-i\omega_L t)$ fica polarizado e experimenta forças radiativas devido aos ciclos de absorção e emissão de fótons. Quando a frequência da luz está sintonizada longe da ressonância atômica, ou seja, quando a $\delta = \omega_L - \omega_{at}$ é muito maior que τ , os efeitos de saturação induzidos pelo campo são desprezíveis e o átomo permanece essencialmente em seu estado fundamental. Nesta situação, a interação átomo-campo é dominada por processos de emissão estimulada onde o dipolo atômico absorve um fóton de um componente de Fourier do campo e o irradia de volta para o mesmo ou outro desses modos de Fourier. Em cada um desses ciclos estimulados, há uma transferência de momento para o átomo; como resultado líquido, o átomo experimenta uma força média ao longo do tempo. Esta força dipolar exercida pelo campo sobre o átomo em seu estado fundamental é conservativa. Ela deriva do deslocamento de energia de polarização dos níveis atômicos (ac Stark ou deslocamentos de luz) e o potencial de dipolo é dado por

$$V(r) = \frac{\hbar \tau}{8} \frac{\tau}{\delta} \frac{I(r)}{I_s} \quad (9.1)$$

Onde $I(r) = \epsilon_0 c |E(r)|^2$ é a intensidade do campo de luz (densidade de corrente de energia média no tempo) na posição do centro de massa r do átomo e I_s é a intensidade de saturação do átomo em consideração.

Para átomos multiníveis, a situação é mais complicada, pois o potencial dipolar agora depende do átomo particular subnível do estado fundamental em consideração. No entanto, se o dessintonização a laser δ é muito maior que o fino e o hiperfino divisões de estrutura da transição eletrônica atômica, então todos os subníveis atômicos do estado fundamental experimentarão essencialmente o mesmo potencial dipolar. Este potencial comum acaba por ser dado pela Equação (9.1) também. Assim, adaptando convenientemente a dependência de espaço e tempo do campo do

laser, pode-se produzir uma grande variedade de potenciais dipolares e, assim, manipular o movimento atômico do estado fundamental. As redes ópticas são padrões periódicos de intensidade de luz obtidos através da interferência de vários feixes de laser monocromáticos. Ao carregar átomos ultrafrios em tais cristais artificiais de luz, obtém-se arranjos periódicos de átomos. De fato, como visto na Equação.(9.1), quando o campo de luz é azul- dessintonizado da ressonância atômica ($\delta > 0$), então os átomos podem ser aprisionados nos mínimos de intensidade de campo, enquanto que para luz vermelha sintonizada ($\delta < 0$) eles podem ser aprisionados na intensidade de campo, eles podem ficar presos nos máximos de intensidade de campo. Tais arranjos de átomos ultrafrios presos na rede existem uma variedade ampla de experimentos. Como recentemente evidenciado pela observação do Mott-Hubbard transição com gases degenerados, eles provaram ser uma ferramenta única para imitar, testar e ir além dos fenômenos observados até agora no estudo da matéria condensada. Eles também têm um potencial promissor para a implementação de simuladores quânticos e para os propósitos de processamento de informações quânticas.

9.1.2 Rede ópticas com a estrutura favo de mel

9.1.2.1 Configuração do campo e associação potencial dipolo

A estrutura óptica mais simples possível com honeycomb A estrutura é gerada pela superposição de três ondas planares coplanares que têm a mesma frequência angular $\omega_L = ck_L$, a mesma intensidade de campo $E_0 > 0$, a mesma polarização e os três vetores de onda k_a formam um triângulo: sua soma se anula e o ângulo entre quaisquer dois deles é $\frac{2\pi}{3}$,

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 = 0, \quad \vec{k}_a \cdot \vec{k}_b = k_L^2 \left(\frac{3}{2} \delta_{ab} - \frac{1}{2} \right) \quad (9.2)$$

com $a, b = 1, 2, 3$ e δ_{ab} é o delta de Kronecker. Escolhendo os planos x, y como plano de propagação e para uso específico temos:

$$k_1 = K_L e_y, \quad (9.3)$$

$$k_L \frac{\mp \sqrt{3} e_x - e_y}{2} = \begin{cases} k_2 \\ k_3 \end{cases} \quad (9.4)$$

para a parametrização dos vetores de onda. Além disso, consideramos que todos os campos são linearmente polarizados, ortogonais ao plano, de modo que as três amplitudes de campo complexas são dadas por

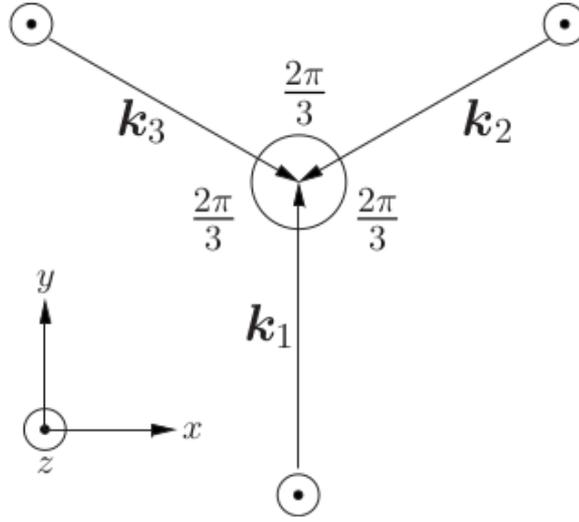


Figura 58 – Planos k 's

A figura coplanar de três feixes usada para gerar a rede do honeycomb. Todos os feixes têm a mesma frequência, força e polarização linear ortogonal ao seu plano de propagação comum. A rede alveolar em consideração é obtida para vigas desafinadas em azul com os respectivos ângulos $\frac{2\pi}{3}$. Para estes feixes de laser simétricos, a pressão de radiação média no tempo (embora pequena em grande desafinação) desaparece nesta configuração. De invertendo a direção de propagação de um dos lasers, de modo que $\vec{k}_1 = \vec{k}_2 + \vec{k}_3$, digamos, uma rede triangular formada. No entanto, lidaremos exclusivamente com o caso $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 = 0$.

$$\epsilon_a(r, t) = E_0 \exp i(k_a r - \phi_a) \exp(-i\omega_L t) e_Z, \quad (9.5)$$

onde ϕ_a é a fase de ath para o campo $t = 0$ e $r = 0$. Notamos que um deslocamento conjunto dos pontos de referência no tempo e espaço é

$$t \rightarrow t - \frac{1}{3\omega_L} \sum_a \phi_a \quad (9.6)$$

$$r \rightarrow r + \frac{2}{3\omega_L^2} \sum_a \phi_a k_a \quad (9.7)$$

revolvendo as fases das equações 9.5, para uma simples escolha das fases $\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 = 0$, é válido; adotamos essa convenção. Em uma implementação experimental, seria necessário estabilizar as diferenças de fase $\phi_a - \phi_b$ para evitar uma vibração rápida da rede que poderia perturbar os átomos presos nos potenciais mínimos.

O potencial de dipolo 9.1 gerado pelo campo elétrico $E = \sum_a \epsilon_a$ é dar forma

$$V(r) = V_0 |f(r)|^2 = V_0 \nu(r) \quad (9.8)$$

com $V_0 = \frac{\hbar \tau}{8} \frac{\tau}{\delta} \frac{I_0}{I_s}$ onde I_0 é a intensidade associada com a força de campo E_0 . A amplitude total do campo adimensional $f(r)$ e o potencial óptico adimensional $v(r)$ são dados por

$$f(r) = 1 + \exp(-ib_1 r) + \exp(-ib_2 r) \quad (9.9)$$

e

$$v(r) = 3 + 2\cos(b_1 r) + 2\cos(b_2 r) + 2\cos[(b_1 - b_2)r] \quad (9.10)$$

onde

$b_1 = K_3 - k_1$ e $b_2 = K_1 - k_2$ apresentam os vetores primitivos recíprocos. Para a parametrização 9.4, temos

$$\kappa \frac{\sqrt{3}e_x - e_y}{2} = \begin{cases} b_2 \\ b_3 \end{cases} \quad (9.11)$$

com $\kappa = |b_a| = \sqrt{3}k_L$. Notamos ainda que os padrões periódicos associados a cada um dos termos cosseno na Equação 9.10 têm o mesmo período espacial de $\lambda_L = \frac{2\pi}{k_L}$. Combinações lineares dos vetores Brillouin com inteiros coeficientes definem a rede recíproca $\hat{\beta}$, um padrão regular no espaço k ,

$$\hat{\beta} = \{n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 | n_1, n_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots\} \quad (9.12)$$

A rede recíproca é central para todos os estudos da dinâmica de partículas que se movem sob a influência de um determinado potencial periódico. A rede recíproca é central para todos os estudos da dinâmica de partículas que se movem sob a influência de um determinado potencial periódico.

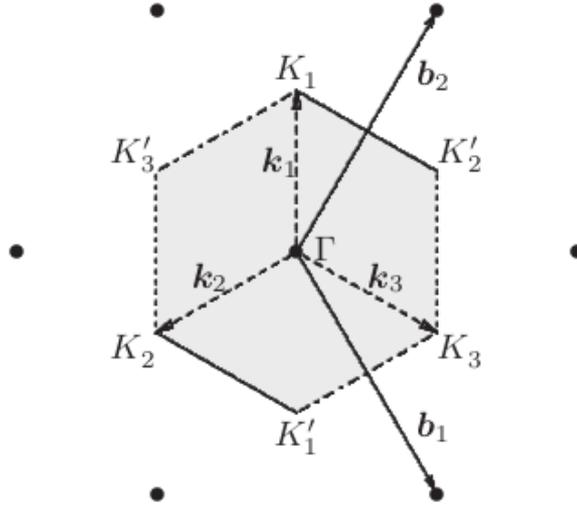


Figura 59 – Rede recíproca triangular $\hat{\beta}$ associada com a rede de Bravais triangular

Em particular, um domínio no espaço recíproco de extrema importância é a primeira zona de Brillouin Ω definida como célula primitiva de Wigner-Seitz de $\hat{\beta}$. Isto é um hexágono regular, mas com a característica sutil com arestas opostas que devem ser identificadas umas com as outras, pois podem ser relacionados por um vetor deslocamento em $\hat{\beta}$. Da mesma forma, os três cantos K_a (respectivamente, K'_a) devem ser identificados um com o outro e denotamos coletivamente por K (respectivamente, K'). Esses dois cantos diferentes K e K' são conhecidos na literatura de grafeno como pontos de Dirac por uma razão que ficará clara na próxima seção. Ao denotar $K \approx k_1$ e $K' \approx k'_1$, suas posições em Ω são dadas pelo vetor de onda dos lasers que geram o potencial,

$$K = -K = \frac{1}{3}(b_1 - b_2) = k_1 \quad (9.13)$$

e $K_2 = k_2 = K - b_2, K_3 = k_3 = K + b_1$, também como $K_a = -K'_a$.

9.1.2.2 Rede Triangular de Bravais

O potencial adimensional 9.10 consiste em um matriz bidimensional de pontos de máximo, mínimo e sela gerados pelas translações repetidas de um vetor primitivo que chamamos de base. A própria geometria da rede subjacente é encapsulada na rede Bravais β associada, ou seja,

$$\beta = \{m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 | m_1, m_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots\} \quad (9.14)$$

tal que o valor do potencial não seja afetado por qualquer deslocamento $R \in \beta, \nu(r+R) = \nu(r)$.

Os vetores primitivos de Bravais a_a são construídos baseados na relação $a_a \cdot b_b = 2\pi\delta_{ab}$. Em outras palavras, a rede de Bravais β e a rede de Brillouin $\hat{\beta}$ constituem espaços duais. Complementando a Equação 9.11, temos a parametrização explícita.

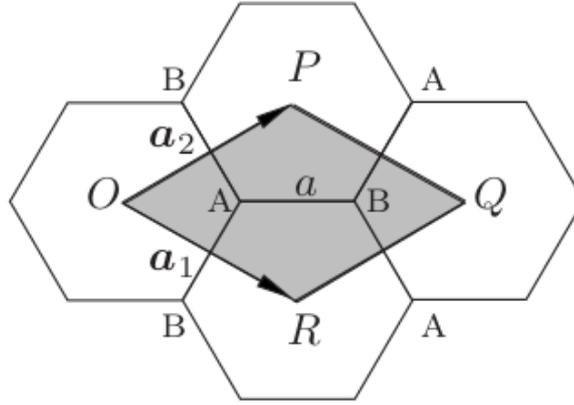


Figura 60 – A rede de Bravais subjacente β de uma estrutura bidimensional honeycomb é a rede triangular bidimensional de Bravais com uma base de dois pontos A e B . A área sombreada em cinza é a célula primitiva Σ . A constante de rede do honeycomb a é definida como a distância entre os locais vizinhos mais próximos.

$$\Lambda \frac{\sqrt{3}e_x \mp e_y}{2} = \begin{cases} a_1 \\ a_2 \end{cases} \quad (9.15)$$

onde $\Lambda = |a_a| = \frac{4\pi}{(3k_L)} = \frac{2\lambda_L}{3}$ é o comprimento comum dos vetores primitivos de Bravais.

A rede de Bravais definida pela Equação 9.15 é um triângulo. Optamos aqui pela célula primitiva em forma de diamante Σ delineada pelos dois vetores de rede de Bravais como uma rede para potencial óptico 9.10. Outra escolha possível seria a célula hexagonal de Wigner-Seitz; esta célula é útil ao discutir o grupo de simetria da rede.

Para continuar é preciso analisar a estrutura do potencial óptico 9.10 dentro da célula primitiva. E ainda, podemos citar os lasers com desafinação vermelha ($\delta < 0$) fornecem $V_0 < 0$ e existe apenas um mínimo potencial em cada célula primitiva Σ . Que ao prender os átomos nesses potenciais mínimos, obtemos uma rede triangular que não é do tipo grafeno. O que é uma situação interessante para o magnetismo quântico e que é uma frustração do fenômeno 9.15 .