



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estrutura Eletrônica e Propriedades Magneto Ópticas
dos Pontos Quânticos de Dissulfeto
de Molibdênio**

Alexandre Cavalheiro Dias

Brasília, Julho de 2016

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE FÍSICA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Instituto de Física

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estrutura Eletrônica e Propriedades Magneto Ópticas
dos Pontos Quânticos de Dissulfeto
de Molibdênio**

Alexandre Cavalheiro Dias

*Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Física
como requisito parcial para obtenção
do grau de Mestre em Física Teórica*

Banca Examinadora

Prof. Qu Fanyao, Dr, IF/UnB

Orientador

Prof. João Batista Lopes Martins, Dr, IQ/UnB

Examinadora

Prof. Ricardo Gargano, PhD, IF/UnB

Examinador

Prof. Leonardo Villegas-Lelovsky, Dr, IF/UnB

Co-Orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

DIAS, ALEXANDRE CAVALHEIRO

Estrutura Eletrônica e Propriedades Magneto Ópticas dos Pontos Quânticos de Dissulfeto de Molibdênio [Distrito Federal] 2016.

xvi, 97 p., 210 x 297 mm (IF/UnB, Mestre, Física, 2016).

Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília, Instituto de Física.

1. Dicalcogenetos de Metais de Transição

2. Método de Ligação Forte

3. Propriedades Magneto Ópticas

4. Acoplamento Spin-vale

I. IF/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

DIAS, A.C. (2016). *Estrutura Eletrônica e Propriedades Magneto Ópticas dos Pontos Quânticos de Dissulfeto de Molibdênio*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 97 p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Alexandre Cavalheiro Dias

TÍTULO: Estrutura Eletrônica e Propriedades Magneto Ópticas dos Pontos Quânticos de Dissulfeto de Molibdênio.

GRAU: Mestre em Física Teórica ANO: 2016

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta Dissertação de Mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. Os autores reservam outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa Dissertação de Mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito dos autores.

Alexandre Cavalheiro Dias

Instituto de Física (IF)

Universidade de Brasília (UnB)

Campus Darcy Ribeiro

CEP 70919-970 - Brasília - DF - Brasil

Dedicatória

Dedico esse trabalho aos meus pais, Nilton e Maria Adelaide, e à minha esposa Priscila que sempre acreditaram na minha capacidade.

Alexandre Cavalheiro Dias

Agradecimentos

Primeiramente agradeço à Deus, por ter me dado força e perseverança para nunca desistir.

À minha família pela compreensão e o apoio incondicional em todos os momentos, em especial à minha esposa por relevar muitas vezes a minha ausência em importantes momentos de nossas vidas.

Aos colegas de trabalho, do sistema socioeducativo, por terem diversas vezes sustentado um fardo maior na minha ausência, bem como pela compreensão do meu objetivo maior.

Ao Prof. Dr. Qu Fanyao, meu orientador, pela disponibilidade, dedicação e paciência, para me guiar nesse trajetória, e me colocar no rumo correto embora eu tenha insistido diversas vezes trilhar por outros caminhos.

Ao Prof. Dr. Leonardo Villegas-Lelovsky, meu co-orientador, por ter me ensinado a aceitar, que nem sempre o que queremos é o melhor para nosso trabalho, por ter me mostrado que devemos pensar por nós mesmos e sempre buscar compreender o que realmente estamos realizando.

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

Ao Prof. Dr. David Luiz Azeredo pela cooperação na melhora do trabalho.

Ao amigo Diógenes, por ter me ajudado nos momentos de dificuldade, e pela compreensão nos momentos em que eu estava errado.

Aos alunos de Pibic, Rainer, Jader, Bruno e André pela companhia nas longas horas de trabalho e pelo apoio na realização da dissertação.

Aos demais professores do instituto, por estarem sempre disponíveis para responder os meus questionamentos.

Alexandre Cavalheiro Dias

RESUMO

Monocamadas de Dicalcogenetos de metais de transição (DCMT) possuem um *gap* direto na região de espectro visível, ideal para aplicação em optoeletrônica. A monocamada do *bulk* bidimensional de DCMT com geometria infinita exibe um forte confinamento unidimensional de portadores de carga, mas preserva a dispersão do tipo *bulk* no plano 2D. Em contraste, o ponto quântico (PQ) de DCMT é restrito nas três dimensões, as quais apresentam propriedades ópticas e eletrônicas ajustáveis ao tamanho, além das notáveis características relacionadas aos graus de liberdade do spin e do vale herdados dos materiais bidimensionais do tipo *bulk*. Assim PQs de DCMT são promissores blocos de construção em sistemas integrados de informação quântica, spintrônica e optoeletrônica. Nós obtivemos a energia efetiva do efeito Zeeman (EEZ) e o espectro de absorção magneto-óptico em PQs circulares de monocamadas de DCMT sujeitos a um campo magnético perpendicular fora do plano, mais especificamente o MoS₂. Em contraste, a monocamada do *bulk* bidimensional de DCMT, os níveis de energia nos PQs de DCMT apresentam dependência não linear com o campo magnético aplicado. Conforme o aumento do campo magnético, os níveis evoluem de energias atômicas degeneradas no vale para níveis de Landau com quebra de simetria inverso temporal (SIT). Nós calculamos que a energia Zeeman do vale, a qual mede a separação entre os níveis de energia nos vales K e K', mostra uma dependência linear com o campo magnético, e seu sinal pode ser invertido através da mudança de direção do campo magnético aplicado. Notavelmente, a energia Zeeman no vale é robusta em relação ao tamanho do PQ. Além disso, nós também prevemos o espectro de absorção magneto-óptico em PQs de DCMT sob luz circularmente polarizada (CP) e luz linearmente polarizada (LP). Para luz CP, nós observamos um espectro de absorção com seleção do vale pela polarização, conforme mostrado na monocamada do *bulk* bidimensional. Entretanto, diferente da monocamada, a qual possui um espectro de absorção com frequências fixas, tanto a intensidade como a frequência de absorção podem ser ajustadas através da geometria do PQ em conjunto com o campo magnético. Além disso, para luz LP, nós achamos a absorção óptica dependente do spin mas sem a polarização do vale.

ABSTRACT

Transition metal dichalcogenide (TMDC) monolayers have a direct band gap in the visible region of the spectrum, ideal for optoelectronic applications. The 2D monolayer bulk TMDCs with infinite geometry exhibit strong carrier confinement in one dimension but preserve the bulk-like dispersion in the 2D plane. In contrast, a TMDC quantum dot (QD) is restricted in three dimensions which presents size tunable electronic and optical properties in addition to the remarkable characteristics related to spin-valley degree of freedom inherited from its 2D bulk materials. Thus TMDCs QDs are promising building blocks in integrated quantum information, spintronic and optoelectronic systems. We report effective valley Zeeman energy and magneto-optical absorption in monolayer TMDC circular QDs subject to an out-of-plane magnetic field, more specifically for MoS₂. In contrast to 2D monolayer bulk TMDCs, energy levels in the TMDC QDs display nonlinear dependence on applied magnetic field. As the magnetic field increases from zero, they evolve from valley degenerate atomic energy levels into time-reversal symmetry broken Landau levels. We find that the valley Zeeman energy, which measures the splitting between energy levels in K- and K'- valleys, shows a linear dependence on magnetic field and its sign can be reversed by changing the direction of applied magnetic field. Remarkably, the valley Zeeman energy is robust against dot size. Besides, we also predict the magneto-optical absorption spectra in TMDC QDs under both the circularly polarized (CP) and linearly polarized (LP) light fields. For the CP light, we observe an absorption spectrum with valley selected polarization, as reported in the 2D monolayer bulk. However, unlike the 2D monolayer bulk in which the absorption spectrum having a fixed frequency, both the intensity and frequency of the absorption can be tuned by the dot geometry in addition to by a magnetic field. Furthermore, for the LP light, we find the spin dependent but valley unpolarized optical absorption.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	MODELO TEÓRICO	6
2.1	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	6
2.2	O MÉTODO DE LIGAÇÃO FORTE	9
2.3	OS ORBITAIS MOLECULARES DE LÖWDIN.....	12
2.4	O MÉTODO DE PARTIÇÃO DE LÖWDIN	15
2.5	O MÉTODO DE LIGAÇÃO FORTE APLICADO AO MoS_2	16
2.6	EFEITO DO ACOPLAMENTO SPIN-ÓRBITA	26
3	ESTRUTURA ELETRÔNICA DE DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO DE MONOCAMADAS E PONTOS QUÂNTICOS	31
3.1	DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO DE MONOCAMADA.....	31
3.2	PONTO QUÂNTICO DE DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO	33
4	NÍVEIS DE LANDAU E ENERGIAS ZEEMAN EFETIVAS	40
4.1	MONOCAMADA	40
4.2	PONTO QUÂNTICO	44
4.3	EFEITO ZEEMAN EFETIVO	49
5	ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓPTICA E MAGNETO ÓPTICA COM SPIN E VALE SELECIONADOS	54
5.1	INTERAÇÃO RADIAÇÃO-MATÉRIA.....	54
5.2	INTERAÇÃO RADIAÇÃO-MATÉRIA APLICADO AO MoS_2	57
5.3	PROPRIEDADES ÓPTICAS NA MONOCAMADA DE DCMT	58
5.4	PROPRIEDADES MAGNETO ÓPTICAS DA MONOCAMADA DE DCMT	59
5.5	PROPRIEDADES ÓPTICAS NO PONTO QUÂNTICO	60
5.6	PROPRIEDADES MAGNETO ÓPTICAS NO PONTO QUÂNTICO	63
5.7	ESPECTRO DE ABSORÇÃO DOS PONTOS QUÂNTICOS IRRADIADOS PELA LUZ LINEARMENTE POLARIZADA	65
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	68
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
	APÊNDICES	74
I.1	OBTENÇÃO DA BASE DOS ESTADOS FUNDAMENTAIS DAS BANDAS DE CONDUÇÃO E VALÊNCIA NOS PONTOS DE ALTA SIMETRIA K E K'	74

I.1.1	PARÂMETROS DE SALTO ENTRE MO-S	74
I.1.2	PARÂMETROS DE SALTO ENTRE MO-MO	78
I.1.3	PARÂMETROS DE SALTO ENTRE S-S.....	79
I.1.4	MATRIZ DO HAMILTONIANO	81
I.2	CORREÇÃO DE MASSA EFETIVA NA ESTRUTURA ELETRÔNICA	91
I.2.1	MONOCAMADA	92
I.2.2	PONTO QUÂNTICO.....	93
I.2.3	NÍVEIS DE LANDAU NA MONOCAMADA.....	94
I.2.4	NÍVEIS DE LANDAU E EFEITO ZEEMAN EFETIVO NO PONTO QUÂNTICO .	95

LISTA DE FIGURAS

1.1	(a) Existem por volta de 40 tipos de DCMTs, 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. (b) Vista de uma estrutura trigonal prismática (2H) de um DCMT. (c) Vista de uma estrutura octaédrica (1T) de um DCMT (7).	3
2.1	(a) Estrutura da banda do MoS ₂ no caminho $M \rightarrow \Gamma \rightarrow K \rightarrow M$, obtidos através do cálculo TFD (b) Densidade dos Estados.	9
2.2	Estrutura da monocamada de MoS ₂ (a) vista de cima (b) vista lateral (27).	17
2.3	Vetores da rede no espaço real	17
2.4	(a) Distância, no plano xy , $a_0 = l \cos \theta$ entre os primeiros vizinhos e constante da rede; (b) Vetores que conectam os primeiros vizinhos	18
2.5	Vetores que conectam os segundos vizinhos do átomo de Mo	19
2.6	Zona de Brillouin do MoS ₂ e seus pontos de alta simetria	20
2.7	Orbitais Atômicos do MoS ₂	20
2.8	Integrais independentes de dois centros de Slater-Koster para os orbitais s , p , d , o índice σ indica que o estado de ligação é simétrico com relação às rotações no eixo de ligação, o índice π indica que o eixo de ligação situa-se em um plano nodal, o índice δ indica que o eixo de ligação situa-se em dois planos nodais (30).	24
2.9	Banda de energia calculada com MLF, sem interação spin-órbita, com os parâmetros de otimização da BC-BV (a) e BV (b) da Tabela (2.2), no caminho $M \rightarrow \Gamma \rightarrow K \rightarrow M$. A banda de condução está representada na cor azul e a banda de valência na cor vermelha.	27
2.10	Banda de energia calculada com MLF, sem interação spin-órbita, com os parâmetros do modelo simplificado da Tabela (2.2), no caminho $M \rightarrow \Gamma \rightarrow K \rightarrow M$. A banda de condução está representada na cor azul e a banda de valência na cor vermelha.	28
2.11	Banda de energia calculada com MLF, com interação spin-órbita, utilizando os parâmetros de otimização da BC-BV (a) e BV (b) da Tabela (2.2), no caminho $M \rightarrow \Gamma \rightarrow K \rightarrow M$. A banda de condução está representada na cor azul e a banda de valência na cor vermelha.	29
2.12	(a) Estrutura da Banda obtida pelo cálculo de TFD da monocamada de MoS ₂ , utilizando o pacote Quantum Espresso (b) Um zoom da área hachurada em vermelho em (a), as curvas azul, vermelha, verde e roxa correspondem aos resultados obtidos pelo TFD, k.p de 1 ^a , 2 ^a e 3 ^a respectivamente, observe que na vizinhança do ponto de alta simetria K , todos os modelos k.p fornecem resultados praticamente idênticos.	30

3.1	Monocamada de MoS ₂	31
3.2	Estrutura eletrônica da Banda na vizinhança dos pontos de alta simetria K (a) e K' (b) com interação spin-órbita, sendo o spin-up representado pela cor azul e o spin-down pela cor vermelha, sendo $k_y = 0$ e sem a aplicação de campo magnético, observe que o <i>gap</i> ($\Delta = 1.660 eV$) entre as bandas está fora da escala se comparado com o restante da figura, apenas para que se pudesse ver melhor as duas bandas.	33
3.3	Superfície S com um vetor unitário normal \vec{n} utilizado para descrever como a condição de massa infinita é utilizada para confinar os elétrons. $\alpha(s)$ é o ângulo entre o vetor unitário externo na borda e o eixo x . M é o potencial de massa, o qual é zero dentro do PQ e infinito fora.	34
3.4	(a) Esquema de um PQ de uma monocamada de MoS ₂ com raio R ; (b) Vista de cima da estrutura cristalina do PQ de MoS ₂	36
3.5	Espectro da energia dos quatro níveis ($n = 1, 2, 3, 4$) mais baixos da banda de condução (curvas sólidas) e dos quatro níveis mais altos da banda de valência (curvas tracejadas) em função do momento angular efetivo j no vale K com spin-up (a) e no vale K' com spin-down (b) do PQ de MoS ₂ , o raio do PQ é de 40 nm	38
3.6	Espectro da energia da banda de condução nos vales K (a) e K' (b), espectro da banda de valência nos vales K (c) e K' (d), em um PQ de 40 nm, sendo o spin-up representado pelos níveis com a cor azul e o spin-down representado pelos níveis com a cor vermelha.	38
4.1	Monocamada de MoS ₂ sob a ação de um campo magnético B na direção \hat{z}	40
4.2	Estrutura da Banda na vizinhança dos pontos de alta simetria K (a) e K' (b) com interação spin-órbita, na banda de condução, mesma estrutura nos pontos K (c) e K' (d) na banda de valência, sendo o spin-up representado pela cor azul e o spin-down pela cor vermelha.	43
4.3	PQ circular de MoS ₂ com raio R na presença de um campo magnético B perpendicular ao PQ.	44
4.4	Espectro de energia dos quatro níveis mais baixos da banda de condução no vale K com spin-up (a) e no vale K' com spin-down (b), e os quatro níveis mais energéticos da banda de valência no vale K com spin-up (e) e no vale K' com spin-down (f), em função do campo magnético, para um PQ de MoS ₂ com $R = 70 nm$. Foram considerados diversos valores para o momento angular efetivo m , com $m = 0$ (curva vermelha), -1 (curva rosa), 1 (curva verde), -2 (curva preta), 2 (curva azul) . Os correspondentes análogos a um PQ com $R = 40 nm$ são mostrados em (c), (d), (g) e (h) respectivamente.	47
4.5	Espectro de energia da banda de condução no vale K com spin-up (a) e no vale K' com spin-down (b), em função do campo magnético em um PQ com $R = 70 nm$ (curvas sólidas) e do caso do <i>bulk</i> (curvas tracejadas).	48

4.6	Efeito da mudança de direção do campo magnético em um PQ com $R = 70 \text{ nm}$, para diversos valores de momento angular efetivo m	48
4.7	Figura ilustrativa mostrando o efeito Zeeman, em (a) temos os níveis de energia, degenerados, na ausência de campo magnético, em (b) na presença de um campo magnético a degenerescência dos estados mostrados em (a) é quebrada pelo efeito Zeeman. Encontrada no sítio http://lambdasys.com/products/detail/204	50
4.8	(a) Espectro energético do nível mais baixo da banda de condução e do nível mais alto da banda de valência no vale K com spin-up (linhas pontilhadas) e no vale K' com spin-down (linhas sólidas) em função do campo magnético para PQs com $R = 40 \text{ nm}$ (linhas vermelha e verde) e $R = 70 \text{ nm}$ (linhas azul e rosa), a linha horizontal tracejada preta separa a banda de condução da banda de valência. (b) Energia Efetiva do efeito Zeeman (EEZ) para os estados mais baixos da banda de condução (ΔE_c) e os estados mais altos da banda de valência (ΔE_v) vs. $B(T)$, para um PQ com $R = 40 \text{ nm}$. (c) Dependência de ΔE_v com relação ao tamanho do PQ, para diversos valores de campo magnético	51
5.1	Regras de transição ópticas do vale e do spin nos vales K (a) e K' (b), onde ω_u e ω_d são as frequências de transição, geradas pelas transições dos estados da banda de valência para a banda de condução, para spin-up e spin-down, sendo ω_u a menor frequência e ω_d a maior (19).	59
5.2	Regras de seleção para o <i>bulk</i> com campo magnético na direção \hat{z} , nos vales K a esquerda e K' a direita, com luz CP; mostrando as transições da banda de valência (amarelo) para a banda de condução (verde), sendo as transições de σ_+ representadas pela cor azul e as transições de σ_- representadas pela cor vermelha, adaptado de (41).	60
5.3	Esquema de um PQ, formado por uma monocamada de MoS_2 , com raio R , indicado por um círculo vermelho, excitado pela luz. Um campo magnético B , pode ser aplicado perpendicularmente ao material.	61
5.4	Transição entre os estados fundamentais da banda de condução e valência na ausência de campo magnético, com luz CP, demonstrando a seleção do vale, em (a) temos o vale K e em (b) o vale K' , em um PQ com $R = 40 \text{ nm}$	62
5.5	(a)-(d) Intensidade do espectro de absorção para os estados com spin-up no vale K sobre a excitação de σ_+ , luz CP no sentido horário, para PQs de $R = 20, 35, 50$ e 80 nm , respectivamente, (e) Diagrama de transições identificando as transições numeradas em (a)-(d). As cores nas curvas servem para identificar o número quântico principal (n) das transições dos estados envolvidos.	63
5.6	(a)-(d) Intensidade do espectro de absorção para os estados com spin-down no vale K' sobre a excitação de σ_- , luz CP no sentido anti-horário, para PQs de $R = 20, 35, 50$ e 80 nm , respectivamente, (e) Diagrama de transições identificando as transições numeradas em (a)-(d). As cores nas curvas servem para identificar o número quântico principal (n) das transições dos estados envolvidos.....	64

5.7	Espectro de absorção óptica, na ausência de campo magnético, representando energias de transição mais elevadas, para o vale K com spin-up (a)-(c) e o vale K' com spin-down (d)-(f) em um PQ com $R = 70 \text{ nm}$, sob luz CP com σ_+ (a)-(c) e σ_- (d)-(f). Três valores para energia de Fermi são considerados $E_F = 0, 831, 832 \text{ meV}$ respectivamente.	65
5.8	(a)-(d) Intensidade do espectro de absorção para os estados com spin-up no vale K sobre a excitação de σ_+ , luz CP no sentido horário, para um PQ com $R = 40 \text{ nm}$, com a aplicação de campos magnéticos com intensidade $B = 0, 2, 10 \text{ e } 15 \text{ T}$ respectivamente, as transições são identificadas conforme o diagrama da figura (5.5)(e). (e)-(f) Intensidade do espectro de absorção para os estados com spin-down no vale K' sobre a excitação de σ_- , luz CP no sentido anti-horário, para um PQ com $R = 40 \text{ nm}$, com a aplicação de campos magnéticos com intensidade $B = 0, 2, 10 \text{ e } 15 \text{ T}$ respectivamente, as transições são identificadas conforme o diagrama da figura (5.6)(e).	66
5.9	Espectro de absorção magneto-óptico para um PQ com $R = 70 \text{ nm}$, para estados no vale K com spin-up (curvas azuis) e spin-down (curvas vermelhas), sob luz CP na direção σ_+ (a), luz LP (b) e luz CP na direção σ_- (c). Os análogos correspondentes no vale K' e à contribuição total são mostrados em (d)-(f) e (g)-(i), respectivamente.	67
5.10	Espectro de absorção magneto-óptico para um PQ com $R = 70 \text{ nm}$, para estados no vale K com spin-up (curvas azuis) e spin-down (curvas vermelhas), sob luz CP na direção σ_+ (a), luz LP (b) e luz CP na direção σ_- (c). Os análogos correspondentes no vale K' e à contribuição total são mostrados em (d)-(f) e (g)-(i), respectivamente. Foi escolhido um campo magnético $B = 8 \text{ T}$	67
1	Estrutura eletrônica da banda na monocamada na vizinhança dos pontos de alta simetria K (a) e K' (b) com interação spin órbita, sendo o spin-up representado pela cor azul e o spin-down representado pela cor vermelha, com $k_y = 0$, os gráficos com as linhas tracejadas representam a estrutura eletrônica obtida através do Hamiltoniano efetivo e os gráficos com as linhas cheias representam a estrutura eletrônica obtida pelo Hamiltoniano Efetivo levando em consideração a correção de massa efetiva.	92
2	Estrutura Eletrônica da banda no PQ, com $R=40\text{nm}$, com relação ao momento angular efetivo j , em (a) temos os estados da banda de condução na vizinhança do ponto de alta simetria K com spin-up, em (b) temos os estados da banda de condução na vizinhança do ponto de alta simetria K' com spin-down, em (c) e (d) temos os estados da banda de valência análogos a (a) e (b) respectivamente, os gráficos com as linhas vermelhas tracejadas representam a estrutura eletrônica obtida através do Hamiltoniano efetivo e os gráficos com as linhas azuis cheias representam a estrutura eletrônica obtida pelo Hamiltoniano Efetivo levando em consideração a correção de massa efetiva.	93

- 3 Estrutura eletrônica da banda de condução, na monocamada, com a aplicação de um campo magnético na direção perpendicular ao plano da monocamada, dos estados na vizinhança do ponto de alta simetria K, com spin-up (a) e spin-down(b), e na vizinhança do ponto de alta simetria K', com spin-up(c) e spin-down(d); os gráficos com as linhas vermelhas tracejadas representam a estrutura eletrônica obtida através do Hamiltoniano efetivo e os gráficos com as linhas azuis cheias representam a estrutura eletrônica obtida pelo Hamiltoniano Efetivo levando em consideração a correção de massa efetiva..... 94
- 4 Estrutura eletrônica da banda de valência, na monocamada, com a aplicação de um campo magnético na direção perpendicular ao plano da monocamada, dos estados na vizinhança do ponto de alta simetria K, com spin-up (a) e spin-down(b), e na vizinhança do ponto de alta simetria K', com spin-up(c) e spin-down(d); os gráficos com as linhas vermelhas tracejadas representam a estrutura eletrônica obtida através do Hamiltoniano efetivo e os gráficos com as linhas azuis cheias representam a estrutura eletrônica obtida pelo Hamiltoniano Efetivo levando em consideração a correção de massa efetiva..... 95
- 5 Estrutura Eletrônica da banda no PQ, com R=70nm, com relação ao campo magnético B(T), aplicado perpendicularmente ao PQ, em (a) temos os estados da banda de condução na vizinhança do ponto de alta simetria K com spin-up, em (b) temos os estados da banda de condução na vizinhança do ponto de alta simetria K' com spin-down, em (c) e (d) temos os estados da banda de valência análogos a (a) e (b) respectivamente, os gráficos com as linhas vermelhas cheias representam a estrutura eletrônica obtida através do Hamiltoniano efetivo e os gráficos com as linhas azuis tracejadas representam a estrutura eletrônica obtida pelo Hamiltoniano Efetivo levando em consideração a correção de massa efetiva. .. 96
- 6 Energia Efetiva do Zeeman para a banda de condução ΔEC (a) e banda de valência ΔEV (b), para um PQ com R=70nm, com relação ao campo magnético B(T), aplicado perpendicularmente ao PQ , os gráficos com as linhas vermelhas tracejadas representam a energia efetiva do zeeman obtida através do Hamiltoniano efetivo e os gráficos com as linhas azuis cheias representam a energia efetiva do zeeman obtida pelo Hamiltoniano Efetivo levando em consideração a correção de massa efetiva..... 97

LISTA DE TABELAS

2.1	Relação entre os Auto-vetores e Orbitais	24
2.2	Parâmetros para MLF, no modelo simplificado os parâmetros de salto entre S-S não são considerados (28).	26
2.3	Resultado do termo $\vec{L} \cdot \vec{S}$ para os orbitais atômicos s e p	28
2.4	Resultado do termo $\vec{L} \cdot \vec{S}$ para os orbitais atômicos d	28

Siglas

BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição Química de Vapor)
CP	Circularmente Polarizada
DCMT	Dicalcogenetos de Metais de Transição
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria do Funcional de Densidade)
EEZ	Energia Efetiva do Efeito Zeeman
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i> (Aproximação Generalizada de Gradiente)
ISO	Interação Spin-Órbita
LDA	<i>Local Density Approximation</i> (Aproximação de Densidade Local)
LEM	<i>Liquid Exfoliation Method</i> (Método de Esfoliação Líquida)
LP	Linearmente Polarizada
LSDA	<i>Local Spin Density Approximation</i> (Aproximação de Densidade Local do Spin)
MLF	Método de Ligação Forte
PQ	Ponto Quântico
SIT	Simetria de Inversão Temporal
TFD	Teoria do Funcional de Densidade

1 INTRODUÇÃO

Atualmente a criação de dispositivos eletrônicos em escala industrial tem desencadeado grandes avanços tecnológicos, assim, a necessidade de cada vez mais miniaturizar esses dispositivos, buscando-se maior eficiência no consumo energético e maior rapidez, tem incentivado cientistas e engenheiros a desenvolverem o estudo da nanotecnologia. Este é atualmente um ramo muito promissor, tanto para a física fundamental, quanto para a física aplicada, buscando a descoberta e criação de novas tecnologias com as mais diversas aplicações em nossa sociedade.

Pesquisas na área de nanotecnologia têm tido um amplo crescimento nas últimas décadas, tanto em trabalhos teóricos como experimentais. Esse ramo de pesquisa tem tornado possível o desenvolvimento e a arquitetura de diversos dispositivos eletrônicos com propriedades extraordinárias, tais como: processadores de computadores e seus componentes nanoscópicos dentro das placas de vídeo, bem como processadores para smartphones e tablets, além de diversos dispositivos utilizados na indústria do entretenimento (video games e seus acessórios por exemplo). Dessa forma, a nanotecnologia tem impulsionado nas últimas décadas um importante interesse no estudo de sistemas de baixa dimensionalidade, devido as propriedades exóticas oriundas do confinamento espacial dessas nanoestruturas. Sistemas como ponto quântico (confinamento nas três direções espaciais), fio quântico (possui apenas um grau de liberdade) e poço quântico (confinamento em uma direção espacial), feito de materiais semicondutores têm sido objeto de intensa investigação com o intuito de desenvolver transistores e circuitos eletrônicos para futura aplicação em dispositivos eletrônicos.

Nos últimos anos a comunidade científica tem demonstrado um enorme interesse em produzir cristais atômicos nanoestruturados bidimensionalmente, os quais podem ser vistos como planos da espessura de um átomo, provenientes de cristais *bulk*. Durante várias décadas, havia um consenso que esses materiais bidimensionais (2D) não poderiam existir em sua forma livre, pois os mesmos retornariam a seus cristais tridimensionais (3D), pois flutuações térmicas nessas redes cristalinas conduziriam a deslocamentos atômicos que se tornariam comparáveis às distâncias interatômicas em qualquer temperatura finita, tornando a estrutura instável (1). Essa idéia foi refutada pelo físicos Novoselov e Geim, ambos da Universidade de Manchester, ao conseguirem isolar uma folha simples de átomos de carbono, material que fora denominada grafeno. Primeiramente o estudo teórico desse novo material fora realizado por Wallace (2) para descrever a estrutura do grafite. O grafite é um derivado do carbono composto por camadas de grafeno superpostas e fracamente ligadas. Apesar do seu amplo estudo teórico, somente foi possível sua obtenção experimental em 2004 (3), mediante a técnica de esfoliação mecânica comumente conhecida como "Técnica da Fita Adesiva". O seu descobrimento gerou o aparecimento de um grande número de trabalhos teóricos e experimentais, sendo atualmente um campo de pesquisa muito estudado.

O grafeno possui propriedades únicas, as quais podem ser utilizadas na próxima geração de dispositivos eletrônicos, dentre suas notáveis propriedades podemos citar: alta flexibilidade, ductibilidade e alta mobilidade eletrônica. Tais propriedades geram diversas possibilidades de aplicação do material. A construção de dispositivos baseados em grafeno poderia trazer um forte impacto na eletrônica, fotônica, spintrônica e optoeletrônica, levando a uma revolução da indústria tecnológica. Essa diversidade de propriedades do grafeno em conjunto com suas possíveis aplicações motivaram a comunidade científica a buscar outras estruturas bidimensionais similares ao grafeno. Dentre elas temos os dicalcogenetos com metais de transição (DCMT).

Monocamadas bidimensionais de DCMTs, os quais possuem a fórmula generalizada MX_2 , onde M é um metal de transição dos grupos 4-10 e X é um calcogênio, exibem propriedades químicas versáteis. Isso oferece oportunidades para pesquisas fundamentais e tecnológicas em uma grande variedade de campos, incluindo dispositivos eletrônicos como transistores e circuitos lógicos.

As propriedades do *bulk* de DCMT são diversas, indo dos isolantes como HfS_2 , semicondutores como o MoS_2 e WS_2 , semimetais como WTe_2 e TiSe_2 até os metais como NbS_2 e VSe_2 . A exfoliação desses materiais em monocamadas ou em algumas poucas camadas preservam suas propriedades e ainda adicionam algumas características devido ao efeito do confinamento (4, 5, 6). A química dos componentes do MX_2 nos oferece oportunidade de ir além do grafeno e abrir novos caminhos tecnológicos com o uso de materiais inorgânicos bidimensionais.

Os DCMTs dos grupos 4-7 possuem predominantemente suas estruturas divididas em camadas enquanto os grupos 8-10 comumente não se encontram com esse tipo de divisão. Cada camada tem a espessura de 6-7 Å, as quais consistem em uma camada de metal de transição entre duas camadas de calcogênios.

Os átomos do metal fornecem quatro elétrons para preencher os estados de ligação dos DCMTs, de modo que os números de oxidação do metal M e do calcogênio X são +4 e -2 respectivamente. O par solitário dos elétrons oriundos do calcogênio terminam na superfície das camadas, e a ausência de ligações pendentes tornam essas camadas estáveis. O comprimento das ligações do tipo M-M variam de 3.15 Å a 4.03 Å, dependendo do tamanho do metal e dos íons do calcogênio. Esses valores são 15 a 25% maiores que o comprimento de ligação encontrado nos sólidos formados por metais de transição, indicando sobreposição energética e espacial limitada dos orbitais *d* nos componentes dos DCMTs. As camadas de DCMTs podem ser encontradas, tanto com estrutura geométrica trigonal prismática quanto octaédrica (também chamada de trigonal anti-prismática), dependendo da combinação do metal com o calcogênio, uma das duas estruturas é termodinamicamente mais estável.

A estrutura eletrônica dos DCMTs depende fortemente da geometria estrutural da rede do metal de transição e seus elétrons no orbital *d*, a estrutura octaédrica forma os orbitais degenerados d_{z^2, x^2-y^2} e $d_{xy, xz, yz}$ que podem acomodar conjuntamente os elétrons, por outro lado os orbitais na estrutura trigonal prismática se dividem em três grupos d_{z^2} , $d_{x^2-y^2, xy}$ e $d_{xz, yz}$ com um *gap* ($\approx 1 \text{ eV}$) entre os primeiros dois grupos de orbitais.

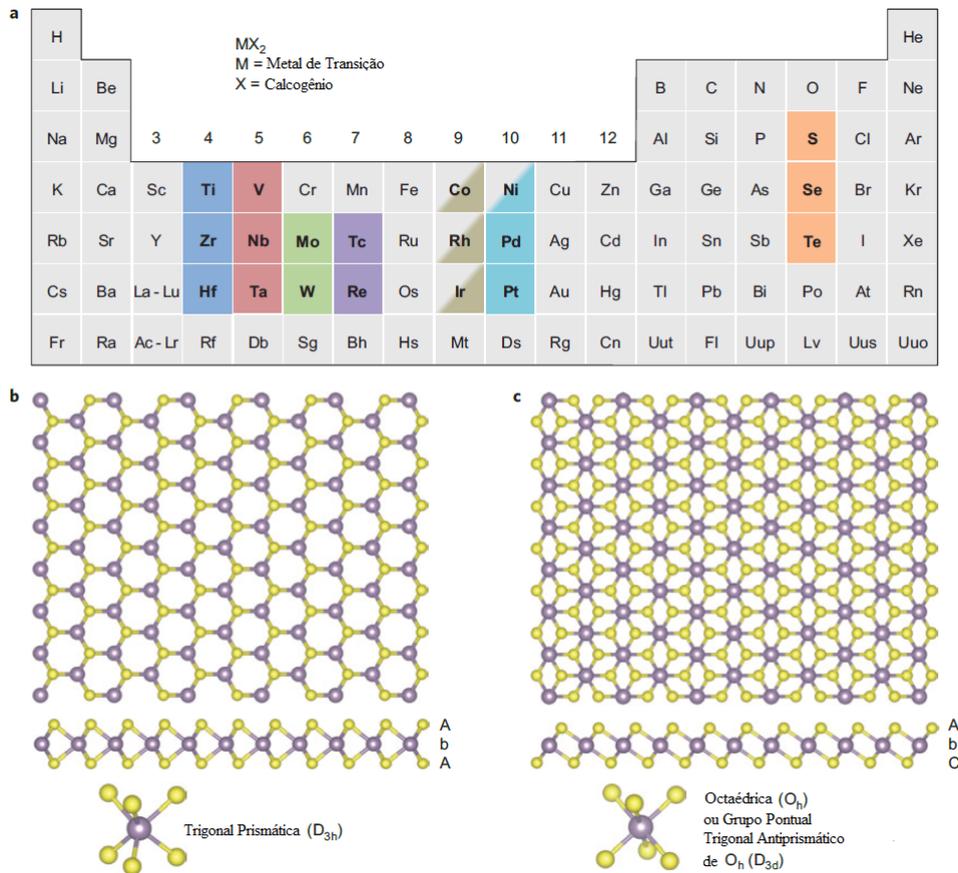


Figura 1.1: (a) Existem por volta de 40 tipos de DCMTs, os metais de transição e os três calcogênios que predominantemente formam cristais com estruturas em camadas estão sublinhados na tabela periódica, os elementos parcialmente sublinhados não formam estruturas em camadas com todos os calcogênios sublinhados. (b) Vista de uma estrutura trigonal prismática (2H) de um DCMT. (c) Vista de uma estrutura octaédrica (1T) de um DCMT (7).

A escolha da estrutura predominante adotada pelos DCMTs dependem primeiramente do elétron oriundo do orbital d do metal de transição, no grupo 4 todos se encontram com estrutura octaédrica, já o grupo 5 se encontra tanto com estrutura octaédrica, quanto trigonal prismática, o grupo 6 é geralmente encontrado com a estrutura trigonal prismática, o grupo 7 na estrutura octaédrica distorcida e o grupo 10 na estrutura octaédrica. Existem diversas técnicas para se obter esses materiais, tais como métodos de esfoliação líquida (LEM) e deposição química de vapor (CVD), mais detalhes sobre as propriedades químicas desses materiais podem ser achados em (7).

Monocamadas de DCMTs, possuem um *gap* grande na banda grande, com dois vales inequivalentes (K e K') degenerados na zona de Brillouin da sua estrutura eletrônica, além de uma curvatura de Berry não nula (6, 8). A quebra da simetria de inversão da monocamada permite que os graus de liberdade dos vales sejam acessados seletivamente através da helicidade óptica, tornando possível sondar e manipular os portadores de carga nos dois vales (4). Além disso, a forte interação spin-órbita em conjunto com o acoplamento do spin e do vale resultam em uma física de acoplamento do spin com o pseudo-spin do vale, demonstrado não somente de forma

experimental, na luminescência seletiva do vale (9, 10), geração de coerência óptica no vale (9), espectroscopia de magneto-fotoluminescência com vale resolvido (11, 12), mas também da forma teórica (13, 14, 15). Portanto, além das características físicas convencionais, os DCMTs também exibem um grau robusto de liberdade no vale. Isso torna os DCMTs uma plataforma única e muito promissora para o processamento de informação quântica baseada tanto no spin do elétron como no pseudo-spin do vale (16, 17, 18). Um requisito crucial para atingirmos esse objetivo é achar estados em que a degenerescência do vale seja quebrada. Desde que o momento magnético de um estado no vale K e K' possuem a mesma magnitude mas sinais opostos (10, 19), o campo magnético pode quebrar a degenerescência do vale. Conformemente, o requisito para realizar o processamento de informação quântica envolvendo o pseudo-spin do vale é satisfeito.

A monocamada de DCMTs com uma geometria infinita, exibe um forte confinamento de portadores em uma dimensão, mas preserva a dispersão do tipo *bulk* no plano bidimensional (20). Diferentemente, o ponto quântico de DCMT é restrito nas três dimensões, o que o faz apresentar propriedades eletrônicas e ópticas ajustáveis com o tamanho, além das suas características relacionadas ao grau de liberdade do spin e do vale, herdadas dos materiais bidimensionais do tipo *bulk*. Portanto os PQs de DCMTs tem o potencial de serem promissores blocos de construção de sistemas integrados de informação quântica, além de sistemas optoeletrônicos e spintrônicos. Por outro lado, o emergente campo de tecnologia da informação quântica, como incondicionalmente a criptografia quântica, comunicação e computação quantum-fotônicas necessitam do desenvolvimento de fontes de fótons individuais (17). Recentemente, emissores de fótons individuais baseados em defeitos em monocamadas de DCMTs com diferentes tipos de amostras (WSe_2 e MoSe_2) foram relatados, porém somente funcionam em temperaturas criogênicas (17). Contrastantemente, a emissão de fótons individuais, polarizados e com intensidade de emissão ultra-intensa, à temperatura ambiente, tem sido demonstrada em outros materiais bidimensionais, tais como o nitrato hexagonal de boro (hBN). Como o nitrato hexagonal de boro (hBN) possui uma estrutura cristalina similar aos DCMTs, um questionamento direto é por que o hBN possui um *gap* entre as bandas de condução e valência muito superior ao da monocamada de DCMT. Com essa idéia em mente, a temperatura operacional de uma fonte de fótons individuais pode ser elevada através do confinamento quântico dos PQs, os quais podem efetivamente aumentar a separação entre as bandas de condução e valência, devido à quantização.

Alguns desses materiais bidimensionais, em contraste com o grafeno, são semicondutores com um *bandgap* normalmente na faixa do espectro visível, dentre eles temos o MoS_2 como exemplo, tornando-os altamente atrativos para aplicações na optoeletrônica(21, 22). As propriedades semicondutoras que o MoS_2 e alguns outros DCMT possuem, os tornam altamente adequados para transistores de baixa potência, os quais podem ser melhores que quaisquer dispositivos conhecidos com grafeno, porém esses sistemas atualmente são muito desordenados e possuem baixa mobilidade dos elétrons (23). Vemos que possuímos uma grande família de cristais bidimensionais (2D) com uma vasta gama de estruturas eletrônicas, as quais podem se manifestar em uma grande variedade de sistemas eletrônicos.

Esse trabalho tem como objetivo apresentar as propriedades da estrutura eletrônica da banda

do MoS₂, com estrutura trigonal prismática, tanto para a monocamada como para o PQ, além de suas propriedades magneto ópticas, através do estudo do espectro de absorção. No capítulo 2, será feita uma descrição geral da teoria do funcional de densidade (TFD) e o método de ligação forte (MLF), com o intuito de observarmos as propriedades da estrutura eletrônica da banda, será também estudado o efeito da interação spin-órbita na estrutura eletrônica, bem como utilizado um modelo efetivo para análise dos níveis de energia e demais propriedades nos níveis de energia mínima, os quais se encontram nos pontos de alta simetria K e K' . No capítulo 3 mostraremos a estrutura de banda do material, tanto para o *bulk* como para o PQ, na região próxima aos pontos de alta simetria K e K' . No capítulo 4 analisaremos o efeito do campo magnético na estrutura da banda do bulk e do PQ, além de estudarmos a quebra de degenerescência do spin e do vale causada pelo efeito Zeeman efetivo no vale. No capítulo 5 estudaremos o espectro de absorção tanto para o *bulk* como para o PQ. No Capítulo 6 faremos a conclusão do trabalho, bem como a expectativa para novos trabalhos. É importante salientar que todo o formalismo utilizado nesse trabalho serve também para outros materiais com DCMT, não apenas para o MoS₂, sendo apenas necessário realizar a troca dos parâmetros físicos de um material para outro, bem como considerar a mudança da geometria estrutural.

2 MODELO TEÓRICO

Este capítulo tem por objetivo abordar o TFD (conhecido na literatura como DFT) na seção 2.1, para depois introduzir o MLF (conhecido na literatura como método de *Tight-Binding*) na Seção 2.2, nas Seções 2.3 e 2.4 explicaremos sobre os orbitais moleculares de Löwdin e o método de partição de Löwdin, na seção 2.5 será aplicado o MLF para o MoS₂, desprezando a interação spin-órbita. Na seção 2.6 estudaremos o efeito do acoplamento spin-órbita no MoS₂.

2.1 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Ao lidar com sólidos, nós devemos considerar um sistema com núcleo pesado, e com carga positiva e elétrons leves e negativamente carregados. A fim de descrever as propriedades do sistema temos de resolver um problema quântico de multicorpos com $N_N + N_e$ partículas interagentes, onde $N_{N(e)}$ é o número de núcleos (elétrons). O Hamiltoniano do sistema é expresso

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_i^{N_N} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 \right) + \sum_i^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \right) + \sum_{ij} \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right) \\ & + \sum_{i \neq j} \left(-\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \sum_{i \neq j} \left(-\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right) \end{aligned} \quad (2.1)$$

onde R_i e R_j são as posições dos núcleos, r_i e r_j são as posições dos elétrons, M_i é a massa do núcleo, m_i é a massa dos elétrons e $Z_{i/j}$ é o número atômico. É impossível resolver esse problema de forma exata. A utilização da aproximação de Born-Oppenheimer (24) faz com que o primeiro termo da equação (2.1) desapareça e o último termo se torne uma constante, para cada conjunto de valores de \vec{R} , como resultados obtemos:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad (2.2)$$

onde \hat{V} é específico de cada sistema e descreve o potencial do cristal, \hat{U} é o termo de interação elétron-elétron e \hat{T} é o termo de energia cinética.

O sistema, para obter soluções aproximadas, pode ser tratado adicionalmente com as bases dos teoremas de *Hohenberg-Kohn*. O primeiro dos teoremas dos estados de *Hohenberg-Kohn* diz que tanto o potencial externo $V(\vec{r})$ como a energia total do sistema, são um único funcional da densidade eletrônica $n(\vec{r})$. Portanto o funcional da energia $E[n(\vec{r})]$ pode ser expresso como

$$E[n(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int n(\vec{r})V(\vec{r})d\vec{r} + F[n(\vec{r})] \quad (2.3)$$

onde o funcional universal $F[n(\vec{r})]$ é dado por

$$\hat{F} = \hat{T} + \hat{U} \quad (2.4)$$

O segundo diz que a densidade eletrônica que minimiza a energia total é a densidade do estado fundamental e portanto, o estado fundamental pode ser obtido pelo método variacional. Isso significa que, se somente o funcional $F[n(\vec{r})]$ é conhecido, através da minimização da energia total, podemos obter a densidade do estado fundamental $n(\vec{r})$ correspondente ao potencial externo $V(\vec{r})$.

Os funcionais de densidade $F[n(\vec{r})]$ são determinados pelas equações de *Kohn-Shan*. Na aproximação de *Kohn-Shan* nós supomos um sistema de elétrons não interagentes possuindo a mesma densidade que o sistema físico já estudado. O funcional do estado fundamental $F[n(\vec{r})]$ pode então ser expresso

$$F[n] = T_s[n] + U_H[n] + E_{XC}[n] \quad (2.5)$$

onde o funcional $T_s[n]$ é a energia cinética do sistema não interagente e a segunda parte da equação (2.5) é a energia de *Hartree*, um termo de interação clássico, correspondente a função de onda construída como um produto do estado de partículas isoladas. O último termo da expressão $E_{XC}[n]$ é a relacionado à energia de troca-correlação, o qual leva em conta a repulsão quântica elétron-elétron resultante do princípio da exclusão de Pauli (energia de troca) e a energia de correlação é o termo que permanece desconhecido dentro do funcional $F[n(\vec{r})]$

$$E_c = F[n] - T_s[n] - U_H[n] - E_X \quad (2.6)$$

Achar uma aproximação confiável do funcional de troca-correlação é o objetivo da TFD. Nós agora podemos resolver o problema de uma única partícula em um potencial $v_s(\vec{r})$, descrito pela equação de *Kohn-Shan*

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) = E_i\phi_i(\vec{r}) \quad (2.7)$$

onde

$$v_s(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{XC}[n](\vec{r}) \quad (2.8)$$

e

$$U_H[n](\vec{r}) = \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.9)$$

É importante notar que a solução da equação (2.7) necessita de um procedimento auto-consistente. Começamos com um "chute" inicial para a densidade do sistema não interagente, o qual determina o potencial $v_s[n]$. Então a equação (2.7) pode ser resolvida, e a densidade obtida $|\phi_i(\vec{r})|^2$ comparada com a do passo anterior, esse passo é repetido reiteradas vezes até que haja uma convergência entre a densidade $v_s[n]$ e a densidade obtida $|\phi_i(\vec{r})|^2$, obtida a convergência essa densidade é definida como a densidade do estado fundamental, minimizando o funcional da energia para o sistema físico

$$E[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_s | \Psi[n] \rangle \quad (2.10)$$

Existem muitas formas de aproximação para o funcional de troca-correlação, uma delas é a aproximação da densidade local (LDA), que é expressa

$$E_{XC}^{LDA} = \int d\vec{r} f(n(\vec{r})) \quad (2.11)$$

onde $f(n)$ é uma função de n (densidade do estado fundamental). Algumas outras aproximações incluem a aproximação generalizada do gradiente (GGA), expressando E_{XC} dependente dos gradientes da densidade n , também temos a aproximação da densidade local do spin (LSDA), que é uma generalização com escala de spin da LDA e permite que as equações sejam resolvidas com a inclusão do spin.

Métodos *Ab-initio* como o TFD, são muito úteis para uma análise inicial das propriedades de um material, pois não necessitam de quaisquer parâmetros, sendo que os dados obtidos desses métodos podem ser utilizados na obtenção de parâmetros para se fazer um cálculo de MLF. Os parâmetros de MLF ainda não estão muito bem definidos na literatura para o MoS₂, havendo muita discrepância entre os mesmos em diferentes artigos, motivo pelo qual é importante realizar o ajuste desses parâmetros com o cálculo de métodos *Ab-initio*, visando garantir resultados coerentes na realização do método de MLF. A figura (2.1) (a) mostra que a estrutura da banda da monocamada de MoS₂. Vimos que este material é com banda direta no ponto K e K' . Observamos que a interação spin-órbita é forte nos pontos K e K' , mas ela se torna muito fraca no

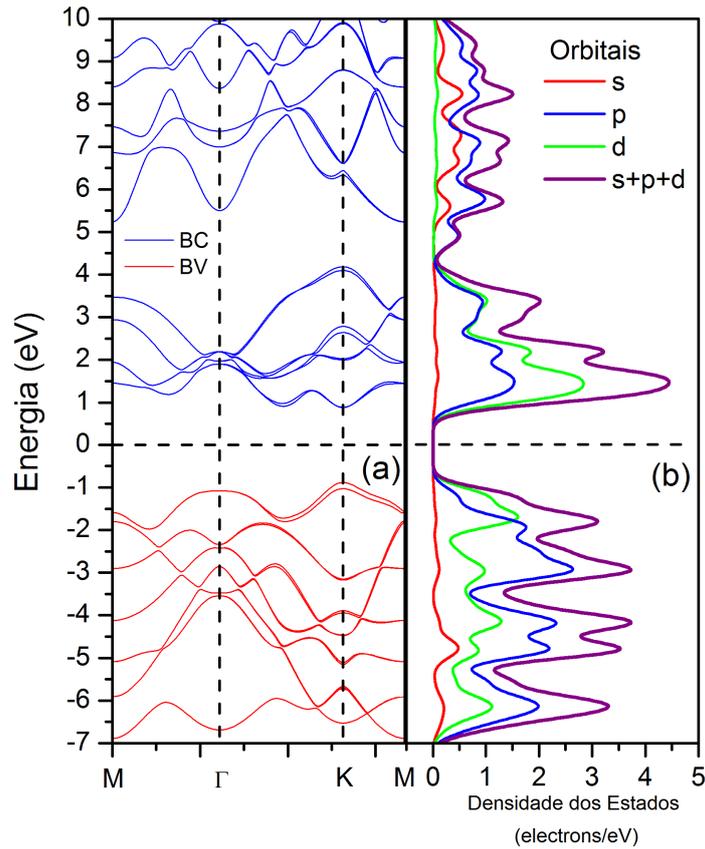


Figura 2.1: (a) Estrutura da banda do MoS₂ no caminho $M \rightarrow \Gamma \rightarrow K \rightarrow M$, obtidos através do cálculo TFD (b) Densidade dos Estados.

ponto Γ , a figura (2.1) (b) ilustra a densidade dos estados, percebemos um grande *gap* na banda; esses dados foram obtidos utilizando o pacote Quantum Espresso (25) com pseudopotenciais *full relativistic* sobre a aproximação do funcional de gradiente de Perdew-Burke-Ernzerhof e uma grade de $16 \times 16 \times 1 \vec{k}$.

2.2 O MÉTODO DE LIGAÇÃO FORTE

Um átomo isoladamente possui níveis eletrônicos próprios os quais variam e dependem de suas características fundamentais. Quando dois átomos ou mais se aproximam, os estados dos átomos se acoplam obtendo uma nova estrutura para o sistema como um todo, a aglomeração periódica de átomos numa única estrutura forma o que se entende por estrutura cristalina. Em um material isolante, a superposição das funções de onda dos elétrons de valência nos átomos da rede cristalina é baixa, devido ao fato de estarem bem localizadas junto ao núcleo atômico e possuírem forte atração eletrostática com o mesmo. Para um material condutor, essa superposição das funções de onda é grande e os elétrons atingem grande mobilidade através do sólido. Os materiais semicondutores estão no meio dessa classificação, possuindo uma distribuição eletrô-

nica não muito bem localizada, e com uma baixa superposição entre os elétrons de valência dos átomos vizinhos. O MLF é útil nesses casos, em que a sobreposição das funções de onda entre esses dois átomos vizinhos são suficientemente grandes para que sejam exigidas correções nas funções de onda de átomos isolados, mas não tão grandes a ponto de tornar a descrição atômica irrelevante. Dessa maneira, assume-se que o Hamiltoniano, H_{rede} , de toda rede cristalina pode ser aproximado, na vizinhança de cada ponto da rede, pelo Hamiltoniano, H , do átomo localizado nesse ponto. Porém, isso traz algumas desvantagens, pois esse método não nos permite incluir espectros contínuos (não sendo possível a descrição de níveis acima das bandas de condução) e também não possui boa descrição para níveis abaixo dos estados de valência. Para se encontrar as bandas de energia num sólido cristalino, temos que resolver a equação de Schrödinger:

$$H|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle, \quad (2.12)$$

sendo o Hamiltoniano escrito como:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \sum_{\vec{R}} V(\vec{r} - \vec{R}), \quad (2.13)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética do elétron, o segundo termo caracteriza o potencial periódico e $\vec{r} - \vec{R}$ é a distância entre o elétron e o núcleo do átomo. A auto-função $\Psi_n(\vec{k}, \vec{r})$ é uma função expressa como combinação linear de funções orbitais atômicas de Bloch $\phi_{n'}(\vec{k}, \vec{r})$ para cada nível n e centrada em um átomo na origem. De forma que:

$$\Psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{n'=1}^j c_{nn'}(\vec{k}) \phi_{n'}(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.14)$$

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

$$\phi_{n'}(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}); (n = 1, 2 \dots j) \quad (2.15)$$

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

$$\begin{aligned}
\phi_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{a}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi_n(\vec{r} + \vec{a} - \vec{R}) \\
&= e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi_n(\vec{r} - (\vec{R} - \vec{a})) \\
&= e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \phi_n(\vec{k}, \vec{r}).
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Como a auto-função $\Phi_n(\vec{k}, \vec{r})$ também precisa satisfazer o teorema de Bloch (2.16), o somatório da equação (2.14) é tomada somente para orbitais de Bloch $\phi_{n'}(\vec{k}, \vec{r})$ com o mesmo valor de \vec{k} .

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

$$E_n(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_n | H | \Psi_n \rangle}{\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle} = \frac{\int dr \Psi_n^* H \Psi_n}{\int dr \Psi_n^* \Psi_n} \tag{2.17}$$

Substituindo (2.14) em (2.17) e modificando os índices mudos temos:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\sum_{n,n'=1}^j c_{in}^* c_{in'} \langle \phi_n | H | \phi_{n'} \rangle}{\sum_{n,n'=1}^j c_{in}^* c_{in'} \langle \phi_n | \phi_{n'} \rangle} \equiv \frac{\sum_{n,n'=1}^j H_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}}{\sum_{n,n'=1}^j S_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}}. \tag{2.18}$$

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

$$H_{nn'}(\vec{k}) = \langle \phi_n | H | \phi_{n'} \rangle \tag{2.19}$$

$$S_{nn'}(\vec{k}) = \langle \phi_n | \phi_{n'} \rangle \tag{2.20}$$

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

$$\frac{\partial E_i(\vec{k})}{\partial c_{in}^*} = \frac{\sum_{n'=1}^N H_{nn'}(\vec{k}) c_{in'}}{\sum_{n'=1}^N S_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}} - \frac{\sum_{n'=1}^N H_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}}{\left(\sum_{n'=1}^N S_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}\right)^2} \sum_{n'=1}^N S_{nn'}(\vec{k}) c_{in'} = 0 \tag{2.21}$$

Multiplicando os dois lados da equação(2.21) por $\sum_{n'=1}^N S_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}$ e usando a expressão

(2.17) no segundo termo, obtemos

$$\sum_{n'}^N H_{nn'}(\vec{k})c_{in'} = E_i(\vec{k}) \sum_{n'}^N S_{nn'}(\vec{k})c_{in'} \quad (2.22)$$

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

$$c_i = \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ \cdot \\ \cdot \\ c_{iN} \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

com isso escrevemos

$$Hc_i = E_i(\vec{k})Sc_i. \quad (2.24)$$

Podemos ainda transpor o lado direito da equação (2.24), obtendo-se

$$[H - E_i(\vec{k})S]c_i = 0. \quad (2.25)$$

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

$$\det[H - ES] = 0, \quad (2.26)$$

conhecida como equação característica de grau j , a qual nos fornece a solução de todos os j autovalores de $E_i(\vec{k})(i = 1, \dots, j)$ para um dado \vec{k} .

2.3 OS ORBITAIS MOLECULARES DE LÖWDIN

Os orbitais atômicos φ_n , usados na seção anterior se sobrepõem, dando origem a uma matriz de sobreposição. Muitas dessas matrizes são simplesmente desconsideradas e as vezes podem levar a algumas complicações. Um dos tratamentos que pode ser dado a esse problema é se fazer

a substituição dos orbitais atômicos por funções ortonormalizadas ψ_n conhecidas como orbitais de Löwdin (26).

Partiremos dos orbitais atômicos $\varphi_n (n = 1, 2, \dots, j)$, que são funções somente do vetor das coordenadas espaciais \vec{r} . A primeira condição que se faz sobre eles é que sejam normalizados, da seguinte forma:

$$\int d^3r \varphi_n^* \varphi_n = 1 \quad (2.27)$$

As integrais de sobreposição podem então ser definidas como:

$$S_{nn'} = \int d^3r \varphi_n^* \varphi_{n'} - \delta_{nn'} \quad (2.28)$$

sendo $S_{nn} = 0$. Como os orbitais Ψ_n podem ser escritos como combinação linear dos orbitais atômicos, conforme mostrado em (2.14) e (2.15), tem-se:

$$\int d^3r \Psi_n^* \Psi_n = 1 \quad (2.29)$$

onde as equações (2.29) e (2.24) podem ser reescritas como:

$$\sum_{n'=1}^j H_{nn'} c_{n'm} = \sum_{n'=1}^j (\delta_{nn'} + S_{nn'}) c_{n'm} E_m \quad (2.30)$$

$$\sum_{nn'} c_{nm}^* (\delta_{nn'} + S_{nn'}) c_{n'm} = 1. \quad (2.31)$$

As equações (2.30) e (2.31) podem ser simplificadas se for feita a substituição:

$$c_{nm} = (1 + S)_{nn'}^{-\frac{1}{2}} C_{n'm} \quad (2.32)$$

em que

$$(1 + S)_{nn'}^{-\frac{1}{2}} = \delta_{nn'} - \frac{1}{2} S_{nn'} + \frac{3}{8} \sum_k S_{nk} S_{kn'} - \frac{5}{16} \sum_{kl} S_{nk} S_{kl} S_{ln'} + \dots \quad (2.33)$$

A substituição da equação (2.32) faz com que as equações (2.30) e (2.31) possam ser reescritas como

$$H'_{nn'} C_{n'm} = C_{kl} E_l \quad (2.34)$$

$$C_{nm}^* C_{mn} = 1 \quad (2.35)$$

$$H'_{nn'} = (1 + S)_{nn'}^{-\frac{1}{2}} H_{n'k} (1 + S)_{kl}^{-\frac{1}{2}} \quad (2.36)$$

Portanto, pode-se escrever o seguinte teorema (nas palavras do próprio Löwdin (26)): *O problema de se resolver equações características incluindo integrais de sobreposição $S_{nn'}$ podem ser tratadas da mesma maneira do que em uma teoria simplificada (com S negligenciado) se a matriz H for substituída pela matriz (2.36) . Essa nova matriz H' é auto-adjunta e pode ser expandida na forma:*

$$\begin{aligned} H'_{nn'} = H_{nn'} - \frac{1}{2} \sum_k (S_{nk} H_{kn'} + H_{nk} S_{kn'}) + \\ + \frac{3}{8} \sum_{kl} (S_{nk} S_{kl} H_{ln'} + \frac{2}{3} S_{nk} H_{kl} S_{ln'} + \\ H_{nk} S_{kl} S_{ln'}) - \dots \end{aligned} \quad (2.37)$$

Os orbitais moleculares podem ser reescritos, usando-se da substituição definida pela equação (2.32), como:

$$\Psi_n = \phi_n c_{nn'} = \phi_n (1 + S)_{nn'}^{-\frac{1}{2}} C_{n'm} = \psi_n C_{nm}, \quad (2.38)$$

em que se faz

$$\psi_n = \phi_n (1 + S)_{nn'}^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.39)$$

Dessa equação, pode-se escrever:

$$\psi_n = \phi_n - \frac{1}{2} \sum_k \phi_k S_{kn} + \frac{3}{8} \sum_{kl} \phi_k S_{kl} S_{ln} \quad (2.40)$$

e, finalmente:

$$H'_{nn'} = \int d^3r \psi_n^* H \psi_n \quad (2.41)$$

Vê-se portanto que $H'_{nn'}$ são os elementos matriciais da integral dos orbitais ψ_n . E, sendo C_{nm} os coeficientes de expansão com respeito às mesmas funções, Löwdin afirma (26): *A solução do problema de se construir orbitais moleculares, levando as integrais de sobreposição em consideração, é a mesma que se considerarmos as funções ortonormalizadas, da equação (2.38), como orbitais atômicos reais.* Nota-se que as funções de Löwdin ψ_n são reduzidas aos orbitais atômicos ϕ_n quando a distância interatômica é muito grande, mas que esses orbitais são deformados quando a sobreposição é apreciável.

2.4 O MÉTODO DE PARTIÇÃO DE LÖWDIN

O método de partição de Löwdin é um método geral e poderoso para obter a diagonalização aproximada de um Hamiltoniano (27). É similar a teoria convencional de perturbação estacionária, porém mais poderosa pois não distingue entre estados degenerados e não-degenerados. Esse método utiliza um operador unitário anti-hermitiano S , de maneira que obtemos o seguinte Hamiltoniano transformado

$$\tilde{H} = e^{-S} H e^S \approx H + [H, S] + \frac{1}{2} [[H, S], S] \quad (2.42)$$

tal que S tem a seguinte forma

$$S = \begin{pmatrix} 0 & M \\ -M^\dagger & 0 \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

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

$$H = \begin{pmatrix} H_0 & T \\ T^\dagger & \Delta \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

em que H_0 é a parte do Hamiltoniano inicial que modela as bandas de nosso interesse e T é a matriz de interação entre os subespaços H_0 e Δ , tendo como única condição para a matriz H que os elementos da matriz T sejam pequenos com relação aos autovalores da matriz Δ . Nós queremos que o Hamiltoniano transformado na equação (2.42) seja bloco-diagonal. Portanto, a matriz M pode ser obtida através da equação:

$$T + H_0M - M\Delta + MT^\dagger M = 0 \quad (2.45)$$

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

$$M \approx T\Delta^{-1} + H_0T\Delta^{-2} \quad (2.46)$$

Inserindo essa expressão na equação (2.45), o primeiro elemento inclui o Hamiltoniano efetivo

$$H_{ef} = H_0 - T\Delta^{-1}T^\dagger \quad (2.47)$$

onde os termos de segunda ordem em Δ^{-1} foram negligenciados.

2.5 O MÉTODO DE LIGAÇÃO FORTE APLICADO AO MoS_2

Nessa seção aplicaremos o método de Ligação Forte, muito conhecido pelo nome *Tight-Binding* na literatura, considerando apenas os parâmetros de salto (*hopping*) entre o átomo de Mo e o átomo de S, dentro da primeira zona de Brillouin (apenas primeiros vizinhos). Consideraremos apenas os orbitais d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} do átomo de Mo e os orbitais p_x , p_y , p_z do átomo de S, os quais se encontram na camada de valência de seu respectivo átomo. O orbital s contribui muito pouco na região dos pontos de alta simetria K e K' (28), tal informação fora obtida através de cálculos realizados pelo TFD. A estrutura do MoS_2 pode ser vista na figura (2.2).

A rede do MoS_2 possui três átomos de base (um Mo e dois S), os dois vetores primitivos da rede de Bravais, mostrados na figura (2.3), são:

$$\begin{aligned} \vec{R}_1 &= (a, 0, 0) \\ \vec{R}_2 &= \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}a, 0 \right) \end{aligned} \quad (2.48)$$

onde $a = 3.16(3.19) \text{ \AA}$ (28) é a constante da rede, os átomos S, estão localizados em um plano de

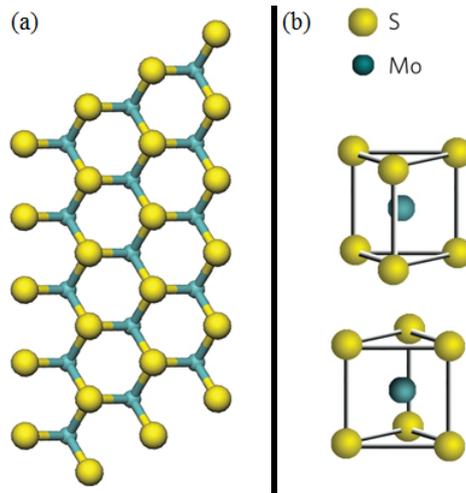


Figura 2.2: Estrutura da monocamada de MoS_2 (a) vista de cima (b) vista lateral (27).

1.56 \AA acima e abaixo do plano que contém o átomo de Mo, isso faz com que a distância entre os átomos de Mo e S seja de $l = 2.40 \text{ \AA}$. O ângulo formado entre a ligação de Mo-S e o plano do Mo é $\theta = 40.6^\circ$ (29). A distância entre as duas camadas de S é $l \cos(\theta) = a/\sqrt{3}$, os vetores que conectam os primeiros vizinhos, mostrados na figura (2.4), são:

$$\vec{d}_{1\pm} = l (0, \cos\theta, \pm \sin\theta) \quad (2.49)$$

$$\vec{d}_{2\pm} = l \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} \cos\theta, -\frac{1}{2} \cos\theta, \pm \sin\theta \right) \quad (2.50)$$

$$\vec{d}_{3\pm} = l \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \cos\theta, -\frac{1}{2} \cos\theta, \pm \sin\theta \right) \quad (2.51)$$

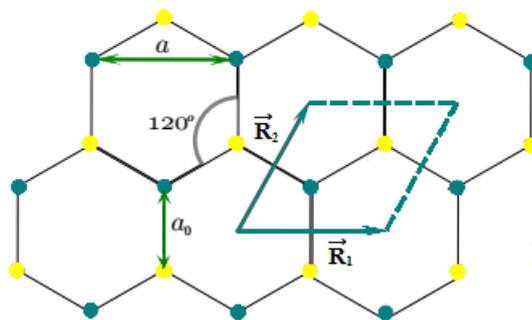


Figura 2.3: Vetores da rede no espaço real

Os vetores que conectam os seis segundos vizinhos do átomo de Mo, mostrados na figura (2.5), são:

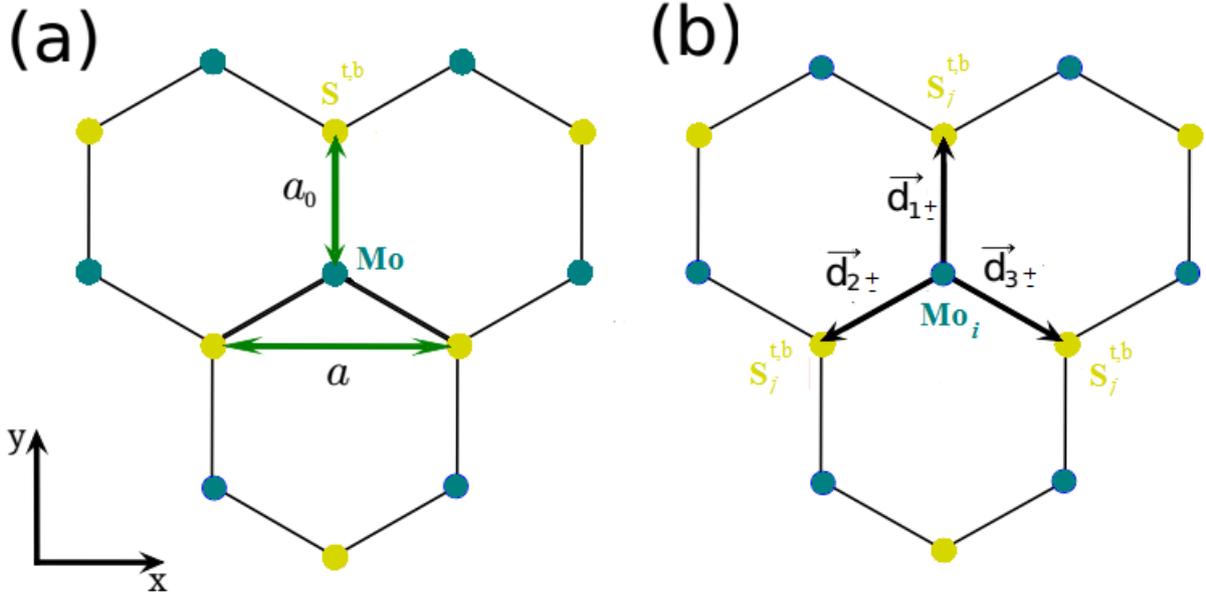


Figura 2.4: (a) Distância, no plano xy , $a_0 = l \cos \theta$ entre os primeiros vizinhos e constante da rede; (b) Vetores que conectam os primeiros vizinhos

$$\vec{\delta}_1 = \vec{R}_1 \quad (2.52)$$

$$\vec{\delta}_2 = \vec{R}_2 \quad (2.53)$$

$$\vec{\delta}_3 = \vec{R}_2 - \vec{R}_1 \quad (2.54)$$

$$\vec{\delta}_4 = -\vec{R}_1 \quad (2.55)$$

$$\vec{\delta}_5 = -\vec{R}_2 \quad (2.56)$$

$$\vec{\delta}_6 = -\vec{R}_2 + \vec{R}_1 \quad (2.57)$$

$$(2.58)$$

Os vetores que conectam os seis segundos vizinhos do átomo de S são:

$$\vec{\delta}_{1\pm} = \vec{R}_1 + \vec{d}_{1\pm} \quad (2.59)$$

$$\vec{\delta}_{2\pm} = \vec{R}_2 + \vec{d}_{1\pm} \quad (2.60)$$

$$\vec{\delta}_{3\pm} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1 + \vec{d}_{1\pm} \quad (2.61)$$

$$\vec{\delta}_{4\pm} = -\vec{R}_1 + \vec{d}_{1\pm} \quad (2.62)$$

$$\vec{\delta}_{5\pm} = -\vec{R}_2 + \vec{d}_{1\pm} \quad (2.63)$$

$$\vec{\delta}_{6\pm} = -\vec{R}_2 + \vec{R}_1 + \vec{d}_{1\pm} \quad (2.64)$$

$$(2.65)$$

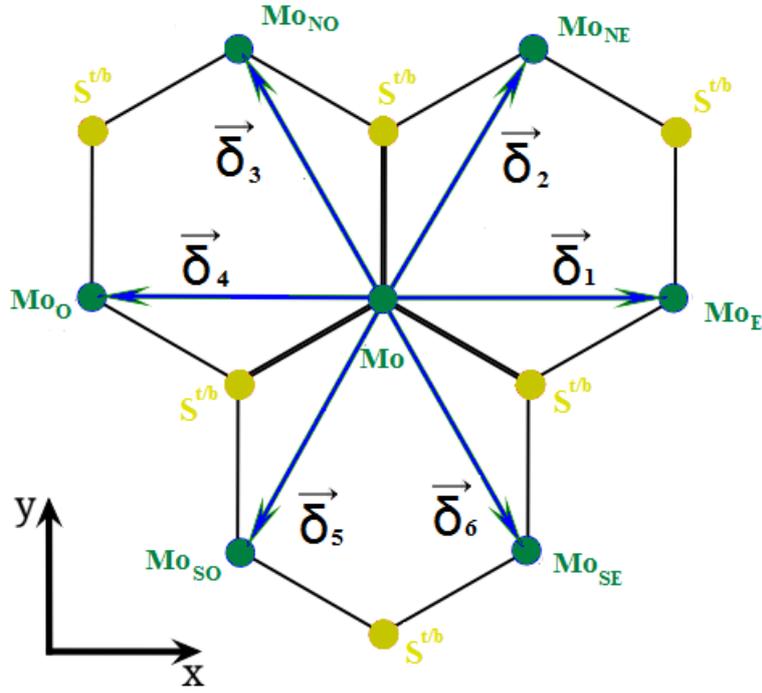


Figura 2.5: Vetores que conectam os segundos vizinhos do átomo de Mo

A zona de Brillouin do MoS₂, mostrada na figura (2.6), é hexagonal, sendo os pontos de alta simetria mais importantes : $\Gamma = (0, 0)$, $K = \left(\frac{4\pi}{3a_0}, 0\right)$ e $K' = \left(-\frac{4\pi}{3a_0}, 0\right)$. Os vetores de base da rede recíproca são:

$$\vec{K}_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0 \right) \quad (2.66)$$

$$\vec{K}_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} (0, 1, 0) \quad (2.67)$$

Agora montaremos o Hamiltoniano composto pelos 8 orbitais (5 orbitais d e 3 orbitais p), mostrados na figura (2.7), levando em consideração os parâmetros de salto entre o Mo-S (t) de primeiros vizinhos, entre S^t-S^b (s) de primeiros vizinhos, entre Mo-Mo (v), de segundos vizinhos e entre S-S (u) (em um mesmo plano) também de segundos vizinhos, além das energias no sítio (E^d e E^p), as demais interações serão desprezadas nesse modelo. O Hamiltoniano desse modelo é descrito nas equações (2.68) a (2.94).

$$H = H_0 + H_1 + H_{2-Mo} + H_{2-S} \quad (2.68)$$

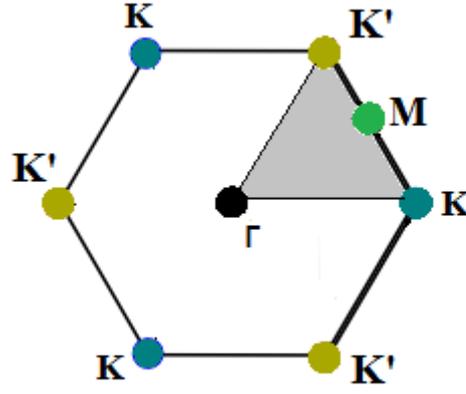


Figura 2.6: Zona de Brillouin do MoS₂ e seus pontos de alta simetria

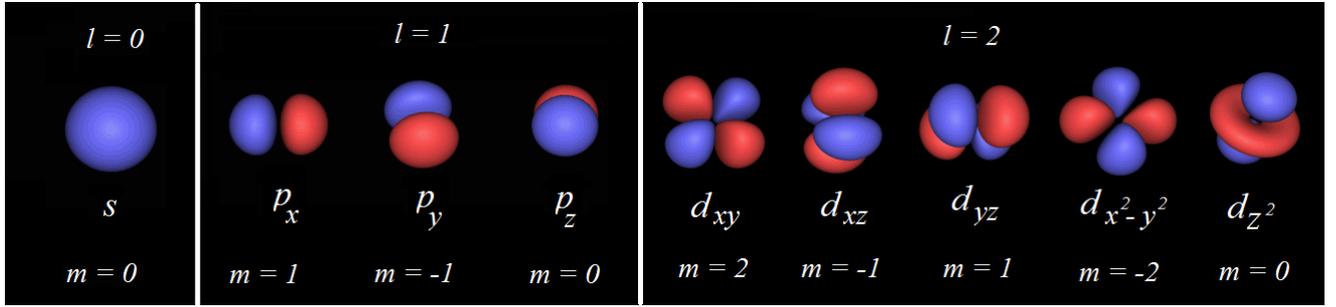


Figura 2.7: Orbitais Atômicos do MoS₂

$$\begin{aligned}
 H_0 = & \sum_{j,\mu,\nu} t_{\mu,\nu}^t |d_\mu; \vec{r}_j\rangle \langle p_\nu^t; \vec{r}_j + \vec{d}_{1+} | \\
 & + \sum_{j,\mu,\nu} t_{\mu,\nu}^b |d_\mu; \vec{r}_j\rangle \langle p_\nu^b; \vec{r}_j + \vec{d}_{1-} | \\
 & + \sum_{j,\mu,\nu} t_{\mu,\nu}^{tEs} |d_\mu; \vec{r}_j\rangle \langle p_\nu^t; \vec{r}_j + \vec{d}_{2+} | \\
 & + \sum_{j,\mu,\nu} t_{\mu,\nu}^{bEs} |d_\mu; \vec{r}_j\rangle \langle p_\nu^b; \vec{r}_j + \vec{d}_{2-} | \\
 & + \sum_{j,\mu,\nu} t_{\mu,\nu}^{tDi} |d_\mu; \vec{r}_j\rangle \langle p_\nu^t; \vec{r}_j + \vec{d}_{3+} | \\
 & + \sum_{j,\mu,\nu} t_{\mu,\nu}^{bDi} |d_\mu; \vec{r}_j\rangle \langle p_\nu^b; \vec{r}_j + \vec{d}_{3-} | + H.C
 \end{aligned} \tag{2.69}$$

$$\begin{aligned}
H_1 = & \sum_{j,\nu,\nu'} s_{\nu\nu'} \left| p_\nu^t; \vec{r}_j + \vec{d}_{1+} \right\rangle \left\langle p_{\nu'}^b; \vec{r}_j + \vec{d}_{1-} \right| \\
& + \sum_{j,\mu} E_\mu^d |d_\mu; \vec{r}_j\rangle \langle d_\mu; \vec{r}_j| \\
& + \sum_{j,\nu} E_\nu^p \left| p_\nu^t; \vec{r}_j + \vec{d}_{1+} \right\rangle \left\langle p_\nu^t; \vec{r}_j + \vec{d}_{1+} \right| \\
+ & \sum_{j,\nu} E_\nu^p \left| p_\nu^b; \vec{r}_j + \vec{d}_{1-} \right\rangle \left\langle p_\nu^b; \vec{r}_j + \vec{d}_{1-} \right| + H.C
\end{aligned} \tag{2.70}$$

$$\begin{aligned}
H_{2-Mo} = & \sum_{j,\mu,\mu'} v_{\mu\mu'}^E |d_\mu; \vec{r}_j\rangle \left\langle d_{\mu'}; \vec{r}_j + \vec{\delta}_1 \right| \\
& + \sum_{j,\mu,\mu'} v_{\mu\mu'}^{NE} |d_\mu; \vec{r}_j\rangle \left\langle d_{\mu'}; \vec{r}_j + \vec{\delta}_2 \right| \\
& + \sum_{j,\mu,\mu'} v_{\mu\mu'}^{NO} |d_\mu; \vec{r}_j\rangle \left\langle d_{\mu'}; \vec{r}_j + \vec{\delta}_3 \right| \\
& + \sum_{j,\mu,\mu'} v_{\mu\mu'}^O |d_\mu; \vec{r}_j\rangle \left\langle d_{\mu'}; \vec{r}_j + \vec{\delta}_4 \right| \\
& + \sum_{j,\mu,\mu'} v_{\mu\mu'}^{SO} |d_\mu; \vec{r}_j\rangle \left\langle d_{\mu'}; \vec{r}_j + \vec{\delta}_5 \right| \\
+ & \sum_{j,\mu,\mu'} v_{\mu\mu'}^{SE} |d_\mu; \vec{r}_j\rangle \left\langle d_{\mu'}; \vec{r}_j + \vec{\delta}_6 \right| + H.C
\end{aligned} \tag{2.71}$$

$$\begin{aligned}
H_{2-S} = & \sum_{j,\nu,\nu'} u_{\nu\nu'}^E \left| p_{\nu}^t; \vec{r}_j + \vec{d}_{1+} \right\rangle \left\langle p_{\nu'}^t; \vec{r}_j + \vec{d}_{1+} + \vec{R}_1 \right| \\
& + \sum_{j,\nu,\nu'} u_{\nu\nu'}^E \left| p_{\nu}^b; \vec{r}_j + \vec{d}_{1-} \right\rangle \left\langle p_{\nu'}^b; \vec{r}_j + \vec{d}_{1-} + \vec{R}_1 \right| \\
& + \sum_{j,\nu,\nu'} u_{\nu\nu'}^{NE} \left| p_{\nu}^t; \vec{r}_j + \vec{d}_{1+} \right\rangle \left\langle p_{\nu'}^t; \vec{r}_j + \vec{d}_{1+} + \vec{R}_2 \right| \\
& + \sum_{j,\nu,\nu'} u_{\nu\nu'}^{NE} \left| p_{\nu}^b; \vec{r}_j + \vec{d}_{1-} \right\rangle \left\langle p_{\nu'}^b; \vec{r}_j + \vec{d}_{1-} + \vec{R}_2 \right| \\
& + \sum_{j,\nu,\nu'} u_{\nu\nu'}^{NO} \left| p_{\nu}^t; \vec{r}_j + \vec{d}_{1+} \right\rangle \left\langle p_{\nu'}^t; \vec{r}_j + \vec{d}_{1+} + \vec{R}_2 - \vec{R}_1 \right| \\
& + \sum_{j,\nu,\nu'} u_{\nu\nu'}^{NO} \left| p_{\nu}^b; \vec{r}_j + \vec{d}_{1-} \right\rangle \left\langle p_{\nu'}^b; \vec{r}_j + \vec{d}_{1-} + \vec{R}_2 - \vec{R}_1 \right| \\
& + \sum_{j,\nu,\nu'} u_{\nu\nu'}^O \left| p_{\nu}^t; \vec{r}_j + \vec{d}_{1+} \right\rangle \left\langle p_{\nu'}^t; \vec{r}_j + \vec{d}_{1+} - \vec{R}_1 \right| \\
& + \sum_{j,\nu,\nu'} u_{\nu\nu'}^O \left| p_{\nu}^b; \vec{r}_j + \vec{d}_{1-} \right\rangle \left\langle p_{\nu'}^b; \vec{r}_j + \vec{d}_{1-} - \vec{R}_1 \right| \\
& + \sum_{j,\nu,\nu'} u_{\nu\nu'}^{SO} \left| p_{\nu}^t; \vec{r}_j + \vec{d}_{1+} \right\rangle \left\langle p_{\nu'}^t; \vec{r}_j + \vec{d}_{1+} - \vec{R}_2 \right| \\
& + \sum_{j,\nu,\nu'} u_{\nu\nu'}^{SO} \left| p_{\nu}^b; \vec{r}_j + \vec{d}_{1-} \right\rangle \left\langle p_{\nu'}^b; \vec{r}_j + \vec{d}_{1-} - \vec{R}_2 \right| \\
& + \sum_{j,\nu,\nu'} u_{\nu\nu'}^{SE} \left| p_{\nu}^t; \vec{r}_j + \vec{d}_{1+} \right\rangle \left\langle p_{\nu'}^t; \vec{r}_j + \vec{d}_{1+} - \vec{R}_2 + \vec{R}_1 \right| \\
& + \sum_{j,\nu,\nu'} u_{\nu\nu'}^{SE} \left| p_{\nu}^b; \vec{r}_j + \vec{d}_{1-} \right\rangle \left\langle p_{\nu'}^b; \vec{r}_j + \vec{d}_{1-} - \vec{R}_2 + \vec{R}_1 \right| + H.C
\end{aligned} \tag{2.72}$$

onde o índice \pm se refere à camada dos átomos de S de cima (+) e de baixo (-), $\mu(\mu') = 0, 1, 2, 3, 4$ se refere aos orbitais d e $\nu(\nu') = 1, 2, 3$ se refere aos orbitais p, conforme a tabela 2.1; os índices t, b nos parâmetros de salto se referem aos átomos de S de cima e de baixo em relação ao vizinho definido por $\vec{d}_{1,\pm}$, os índices tEs, bEs nos parâmetros de salto se referem aos átomos de S de cima e de baixo em relação ao vizinho definido por $\vec{d}_{2,\pm}$, os índices tDi, bDi nos parâmetros de salto se referem aos átomos de S de cima e de baixo em relação ao vizinho definido por $\vec{d}_{3,\pm}$. Os índices E, NE, NO, O, SO, SE referem-se aos segundos vizinhos do átomos de Mo e S, na ordem (1,2,3,4,5,6) respectivamente. O índice j se refere á célula unitária, representada na cor cinza na figura (2.6). Os índices de spin foram omitidos e a interação spin-órbita desconsiderada nesse momento. Por definição temos:

$$E_\nu^p = \left\langle p_\nu^{t/b}, \vec{r}_j + \vec{d}_{1\pm} \middle| H \middle| p_\nu^{t/b}, \vec{r}_j + \vec{d}_{1\pm} \right\rangle \quad (2.73)$$

$$E_\mu^d = \langle d_\mu, \vec{r}_j | H | d_\mu, \vec{r}_j \rangle \quad (2.74)$$

$$t_{\mu,\nu}^t = \left\langle p_\nu^t, \vec{r}_j + \vec{d}_{1+} \middle| H \middle| d_\mu, \vec{r}_j \right\rangle \quad (2.75)$$

$$t_{\mu,\nu}^b = \left\langle p_\nu^b, \vec{r}_j + \vec{d}_{1-} \middle| H \middle| d_\mu, \vec{r}_j \right\rangle \quad (2.76)$$

$$t_{\mu,\nu}^{tEs} = \left\langle p_\nu^t, \vec{r}_j + \vec{d}_{2+} \middle| H \middle| d_\mu, \vec{r}_j \right\rangle \quad (2.77)$$

$$t_{\mu,\nu}^{bEs} = \left\langle p_\nu^b, \vec{r}_j + \vec{d}_{2-} \middle| H \middle| d_\mu, \vec{r}_j \right\rangle \quad (2.78)$$

$$t_{\mu,\nu}^{tDi} = \left\langle p_\nu^t, \vec{r}_j + \vec{d}_{3+} \middle| H \middle| d_\mu, \vec{r}_j \right\rangle \quad (2.79)$$

$$t_{\mu,\nu}^{bDi} = \left\langle p_\nu^b, \vec{r}_j + \vec{d}_{3-} \middle| H \middle| d_\mu, \vec{r}_j \right\rangle \quad (2.80)$$

$$s_{\nu\nu'} = \left\langle p_\nu^t, \vec{r}_j + \vec{d}_{1+} \middle| H \middle| p_{\nu'}^b, \vec{r}_j + \vec{d}_{1-} \right\rangle \quad (2.81)$$

$$v_{\mu,\mu'}^E = \langle d_\mu, \vec{r}_j | H | d_{\mu'}, \vec{r}_j + \vec{R}_1 \rangle \quad (2.82)$$

$$v_{\mu,\mu'}^{NE} = \langle d_\mu, \vec{r}_j | H | d_{\mu'}, \vec{r}_j + \vec{R}_2 \rangle \quad (2.83)$$

$$v_{\mu,\mu'}^{NO} = \langle d_\mu, \vec{r}_j | H | d_{\mu'}, \vec{r}_j + \vec{R}_2 - \vec{R}_1 \rangle \quad (2.84)$$

$$v_{\mu,\mu'}^O = \langle d_\mu, \vec{r}_j | H | d_{\mu'}, \vec{r}_j - \vec{R}_1 \rangle \quad (2.85)$$

$$v_{\mu,\mu'}^{SO} = \langle d_\mu, \vec{r}_j | H | d_{\mu'}, \vec{r}_j - \vec{R}_2 \rangle \quad (2.86)$$

$$v_{\mu,\mu'}^{SE} = \langle d_\mu, \vec{r}_j | H | d_{\mu'}, \vec{r}_j - \vec{R}_2 + \vec{R}_1 \rangle \quad (2.87)$$

$$u_{\nu\nu'}^E = \left\langle p_\nu^{t/b}, \vec{r}_j + \vec{d}_{1\pm} \middle| H \middle| p_{\nu'}^{t/b}, \vec{r}_j + \vec{R}_1 + \vec{d}_{1\pm} \right\rangle \quad (2.88)$$

$$u_{\nu\nu'}^{NE} = \left\langle p_\nu^{t/b}, \vec{r}_j + \vec{d}_{1\pm} \middle| H \middle| p_{\nu'}^{t/b}, \vec{r}_j + \vec{R}_2 + \vec{d}_{1\pm} \right\rangle \quad (2.89)$$

$$u_{\nu\nu'}^{NO} = \left\langle p_\nu^{t/b}, \vec{r}_j + \vec{d}_{1\pm} \middle| H \middle| p_{\nu'}^{t/b}, \vec{r}_j + \vec{R}_2 - \vec{R}_1 + \vec{d}_{1\pm} \right\rangle \quad (2.90)$$

$$(2.91)$$

$$u_{\nu\nu'}^O = \left\langle p_\nu^{t/b}, \vec{r}_j + \vec{d}_{1\pm} \middle| H \middle| p_{\nu'}^{t/b}, \vec{r}_j - \vec{R}_1 + \vec{d}_{1\pm} \right\rangle \quad (2.92)$$

$$u_{\nu\nu'}^{SO} = \left\langle p_\nu^{t/b}, \vec{r}_j + \vec{d}_{1\pm} \middle| H \middle| p_{\nu'}^{t/b}, \vec{r}_j - \vec{R}_2 + \vec{d}_{1\pm} \right\rangle \quad (2.93)$$

$$u_{\nu\nu'}^{SE} = \left\langle p_\nu^{t/b}, \vec{r}_j + \vec{d}_{1\pm} \middle| H \middle| p_{\nu'}^{t/b}, \vec{r}_j - \vec{R}_2 + \vec{R}_1 + \vec{d}_{1\pm} \right\rangle \quad (2.94)$$

Para simplificar podemos definir os vetores $\vec{d}_{2,\pm}$ e $\vec{d}_{3,\pm}$ em função do vetor $\vec{d}_{1,\pm}$ e os vetores da rede \vec{R}_1 e \vec{R}_2 , da seguinte maneira:

$$d_{2,\pm}^{\vec{r}} = d_{1,\pm}^{\vec{r}} - \vec{R}_2 \quad (2.95)$$

$$d_{3,\pm}^{\vec{r}} = d_{1,\pm}^{\vec{r}} + \vec{R}_1 - \vec{R}_2 \quad (2.96)$$

É possível obter os parâmetros de salto, em função das integrais independentes de dois centros de Slater-Koster (30, 31), exemplificadas na figura (2.8), e da geometria da rede, tais expressões se encontram no apêndice.

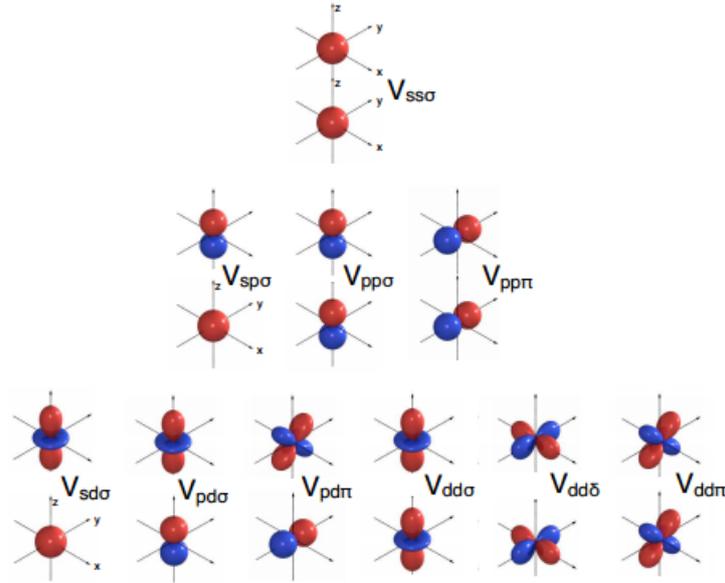


Figura 2.8: Integrais independentes de dois centros de Slater-Koster para os orbitais s , p , d , o índice σ indica que o estado de ligação é simétrico com relação às rotações no eixo de ligação, o índice π indica que o eixo de ligação situa-se em um plano nodal, o índice δ indica que o eixo de ligação situa-se em dois planos nodais (30).

Notação	Orbitais
$ d_0\rangle$	d_{z^2}
$ d_1\rangle$	$d_{x^2-y^2}$
$ d_2\rangle$	d_{xy}
$ d_3\rangle$	d_{xz}
$ d_4\rangle$	d_{yz}
$ p_1\rangle$	p_x
$ p_2\rangle$	p_y
$ p_3\rangle$	p_z

Tabela 2.1: Relação entre os Auto-vetores e Orbitais

O auto-vetor desse Hamiltoniano pode ser descrito da seguinte maneira:

$$|\vec{k}\rangle = \sum_j e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \begin{pmatrix} \alpha_{k,0} |d_0; \vec{r}_j\rangle \\ \alpha_{k,1} |d_1; \vec{r}_j\rangle \\ \alpha_{k,2} |d_2; \vec{r}_j\rangle \\ \alpha_{k,3} |d_3; \vec{r}_j\rangle \\ \alpha_{k,4} |d_4; \vec{r}_j\rangle \\ c_{k,1} |p_1^t; \vec{r}_j + \vec{d}_{1+}\rangle \\ c_{k,2} |p_2^t; \vec{r}_j + \vec{d}_{1+}\rangle \\ c_{k,3} |p_3^t; \vec{r}_j + \vec{d}_{1+}\rangle \\ \beta_{k,1} |p_1^b; \vec{r}_j + \vec{d}_{1-}\rangle \\ \beta_{k,2} |p_2^b; \vec{r}_j + \vec{d}_{1-}\rangle \\ \beta_{k,3} |p_3^b; \vec{r}_j + \vec{d}_{1-}\rangle \end{pmatrix} \quad (2.97)$$

A escolha dessa base para o auto-vetor já tem incorporada as simetrias de reflexão nos eixos x e z, visando simplificar o Hamiltoniano.

Fazendo $\langle \vec{k} | H | \vec{k} \rangle$, na base $[d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, p_x^t, p_y^t, p_z^t, p_x^b, p_y^b, p_z^b]$, e considerando $\vec{k} = (k_x, k_y, 0)$, obtemos a matriz do Hamiltoniano:

$$H = \begin{pmatrix} H_{Mo} + V & T^t & T^b \\ (T^t)^\dagger & H_S + U & s \\ (T^b)^\dagger & s & H_S + U \end{pmatrix} \quad (2.98)$$

A estrutura da banda gerada por esse modelo de MLF, pode ser vista nas figuras (2.9) e (2.10) sem o efeito da interação spin-órbita, e na figura (2.11) com o efeito da interação spin-órbita.

Através de sucessivas mudanças de base, na região dos pontos de alta simetria K e K' , podemos transformar o nosso Hamiltoniano 11×11 em um Hamiltoniano com 5 matrizes blocadas 2×2 e uma 1×1 , de forma que as matrizes blocadas 2×2 correspondentes à banda de condução e banda de valência são formadas : pelo orbital d_{z^2} na condução e pela hibridização dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} , na valência, na forma $1/\sqrt{2}(d_{x^2-y^2} + i\tau d_{xy})$, onde τ é o índice do vale, se $\tau = 1(-1)$ temos o vale $K(K')$.

Definida a base dos estados fundamentais das bandas de condução e valência, foi possível obter um Hamiltoniano efetivo 2×2 , do tipo Dirac, na vizinhança dos pontos de alta simetria $K(K')$ (28), o modelo utilizado nesse trabalho é conhecido como modelo de Xiao, possuindo a seguinte expressão

$$H_{ef} = \begin{pmatrix} \frac{\Delta}{2} & ta(\tau k_x - ik_y) \\ ta(\tau k_x + ik_y) & -\frac{\Delta}{2} \end{pmatrix} \quad (2.99)$$

Parâmetros	Modelo Simplificado	Optimização BC-BV	Optimização BV
E_0^d	-11.683 eV	0.201 eV	0.191 eV
$E_{1 2}^d$	-208.435 eV	-1.563 eV	-1.599 eV
$E_{3 4}^d$	-75.942 eV	-0.352 eV	0.081 eV
$E_{1 2}^p$	-23.761 eV	-54.839 eV	-48.934 eV
E_3^p	-35.968 eV	-39.275 eV	-37.981 eV
$V_{pd\pi}$	1.318 eV	4.196 eV	4.115 eV
$V_{pd\sigma}$	-56.738 eV	-9.880 eV	-8.963 eV
$V_{pp\sigma}$	0	12.734 eV	10.707 eV
$V_{pp\pi}$	0	-2.175 eV	-4.084 eV
$V_{dd\sigma}$	-2.652 eV	-1.153 eV	-1.154 eV
$V_{dd\pi}$	1.750 eV	0.612 eV	0.964 eV
$V_{dd\delta}$	1.482 eV	0.086 eV	0.117 eV
a	3.16Å	3.16Å	3.16Å
θ	0.710 rad	0.710 rad	0.710 rad

Tabela 2.2: Parâmetros para MLF, no modelo simplificado os parâmetros de salto entre S-S não são considerados (28).

onde o parâmetro de salto $t = 1.1$ eV, originado das integrais de salto dos orbitais d com os orbitais p , o gap entre as bandas $\Delta = 1.606$ eV e a constante da rede $a = 3.193$ Å (28).

Podemos reescrever esse Hamiltoniano, sem o termo de spin-órbita, da seguinte forma:

$$H_{ef} = at (\tau\sigma_x k_x + \sigma_y k_y) + \frac{\Delta}{2}\sigma_z \quad (2.100)$$

2.6 EFEITO DO ACOPLAMENTO SPIN-ÓRBITA

A interação spin-órbita (ISO) é um fenômeno relativístico, que entra como um termo de correção das energias na equação de Schrödinger. Esta interação é responsável pela divisão dos níveis de energia levando à observação de *gaps* em moléculas e átomos. A interação spin-órbita acontece devido ao fato de que o elétron sente um campo elétrico devido ao núcleo atômico, que conseqüentemente faz que este elétron experimente um campo magnético efetivo, o qual se acopla ao momento magnético do elétron. Sendo dado por

$$H_{so} = \xi(r) \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2.101)$$

onde o termo $\xi(r) = \frac{1}{2m^2 c^2 r} \frac{dV}{dr}$ é o parâmetro de acoplamento spin-órbita, m é a massa do elétron, c é a velocidade da luz, \vec{L} é o momento angular do elétron e \vec{S} é o momento angular do spin. O potencial de Coulomb é dado por

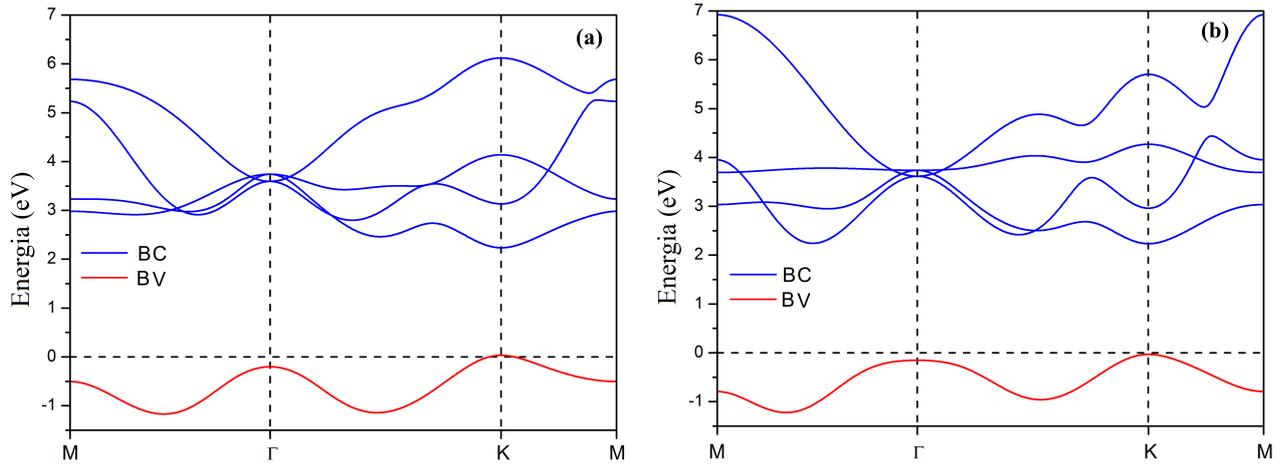


Figura 2.9: Banda de energia calculada com MLF, sem interação spin-órbita, com os parâmetros de otimização da BC-BV (a) e BV (b) da Tabela (2.2), no caminho $M \rightarrow \Gamma \rightarrow K \rightarrow M$. A banda de condução está representada na cor azul e a banda de valência na cor vermelha.

$$V(r) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.102)$$

onde Z é o número atômico e ϵ_0 a constante dielétrica, de forma que o parâmetro $\xi(r)$, resulta

$$\xi(r) = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2 r^3} \quad (2.103)$$

podemos definir uma constante de estrutura fina α , da forma

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad (2.104)$$

onde α é uma constante adimensional que caracteriza a força da interação eletromagnética, com isso podemos escrever H_{so} da seguinte forma

$$H_{so} = \frac{Z\alpha\hbar}{2m^2 c r^3} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2.105)$$

Consideramos apenas a interação spin-órbita intrínseca nos sítios do Mo e do S, podendo escrever o nosso Hamiltoniano de interação da seguinte forma

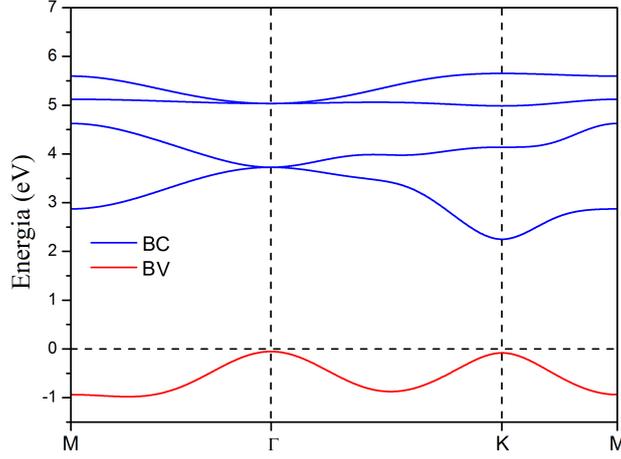


Figura 2.10: Banda de energia calculada com MLF, sem interação spin-órbita, com os parâmetros do modelo simplificado da Tabela (2.2), no caminho $M \rightarrow \Gamma \rightarrow K \rightarrow M$. A banda de condução está representada na cor azul e a banda de valência na cor vermelha.

Orbital	$ s\rangle$	$ p_x\rangle$	$ p_y\rangle$	$ p_z\rangle$
$\langle s $	0	0	0	0
$\langle p_x $	0	0	$-is_z$	is_y
$\langle p_y $	0	is_z	0	$-is_x$
$\langle p_z $	0	$-is_y$	is_x	0

Tabela 2.3: Resultado do termo $\vec{L} \cdot \vec{S}$ para os orbitais atômicos s e p .

$$H_{so} = \frac{\lambda_{Mo}}{\hbar} \vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{\lambda_{St}}{\hbar} \vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{\lambda_{Sb}}{\hbar} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2.106)$$

Sendo que $\lambda_{Mo} = \lambda_{so} = 75 \text{ meV}$ e $\lambda_{Sb} = \lambda_{St} = 0.52 \text{ meV} \approx 0$ (29).

Observando a tabela 2.3, podemos ver que o produto de $\langle p_z | \vec{L} \cdot \vec{S} | p_z \rangle$ é nulo, sendo essa uma das causas da fraca interação spin-órbita presente no grafeno, sendo necessário levar em consideração a interação entre segundos vizinhos para se obter seu termo de spin-órbita.

O Hamiltoniano completo pode ser descrito da seguinte forma:

Orbital	$ d_{xy}\rangle$	$ d_{x^2-y^2}\rangle$	$ d_{xz}\rangle$	$ d_{yz}\rangle$	$ d_{z^2}\rangle$
$\langle d_{xy} $	0	$2is_z$	$-is_x$	is_y	0
$\langle d_{x^2-y^2} $	$-2is_z$	0	is_y	is_x	0
$\langle d_{xz} $	is_x	$-is_y$	0	$-is_z$	$i\sqrt{3}s_y$
$\langle d_{yz} $	$-is_y$	$-is_x$	is_z	0	$-i\sqrt{3}s_x$
$\langle d_{z^2} $	0	0	$-i\sqrt{3}s_y$	$i\sqrt{3}s_x$	0

Tabela 2.4: Resultado do termo $\vec{L} \cdot \vec{S}$ para os orbitais atômicos d .

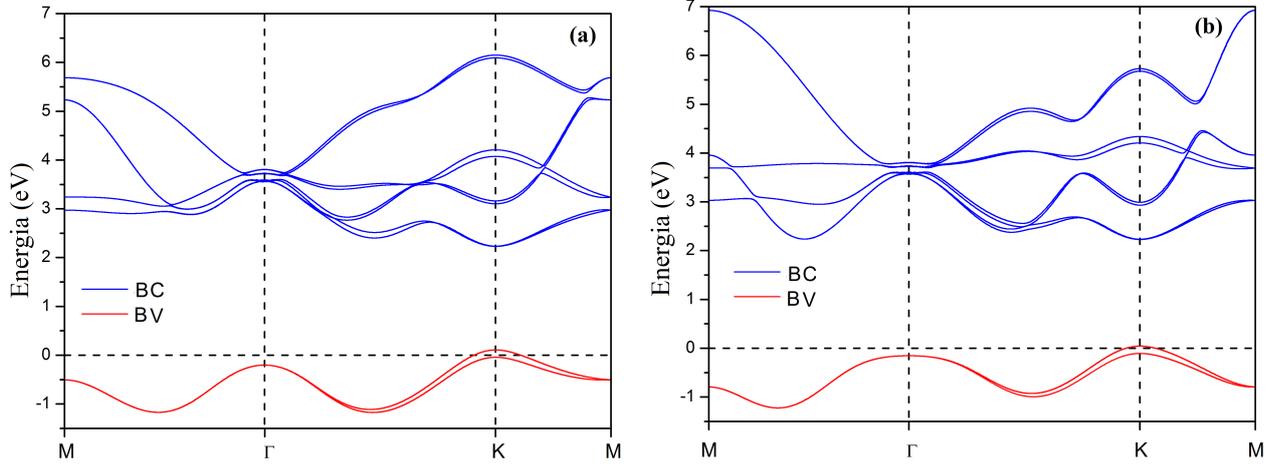


Figura 2.11: Banda de energia calculada com MLF, com interação spin-órbita, utilizando os parâmetros de otimização da BC-BV (a) e BV (b) da Tabela (2.2), no caminho $M \rightarrow \Gamma \rightarrow K \rightarrow M$. A banda de condução está representada na cor azul e a banda de valência na cor vermelha.

$$H = \begin{pmatrix} \langle \uparrow | H_{ef} + H_{so} | \uparrow \rangle & 0 \\ 0 & \langle \downarrow | H_{ef} + H_{so} | \downarrow \rangle \end{pmatrix} \quad (2.107)$$

Na base de H_{ef} , temos que :

$$\langle s_z | H_{so} | s_z \rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{so} \tau s_z \end{pmatrix} \quad (2.108)$$

sendo $|s_z\rangle$ o estado do spin e s_z o índice do spin, tendo $|1\rangle = |\uparrow\rangle$ e $|-1\rangle = |\downarrow\rangle$.

Agora podemos finalmente escrever o Hamiltoniano com o efeito da interação spin-órbita intrínseca

$$H_{ef} = at(\tau\sigma_x k_x + \sigma_y k_y) + \frac{\Delta}{2}\sigma_z + \lambda_{so}s_z\tau \frac{(1 - \sigma_z)}{2} \quad (2.109)$$

Esse modelo até 30 de Abril de 2016, fora citado 911 vezes, segundo Google Scholar, por várias revistas de alto impacto, existe também na literatura modelos de massa efetiva, os quais analisam as bandas de condução e valência de forma separada bem como outros modelos efetivos, porém obtidos através do método de partição de Löwdin aplicado em ordens superiores. Optamos por esse modelo devido ao grande número de citações na literatura, bem como o fato de o mesmo possuir solução analítica para os PQs, possibilitando realizar estudos ópticos com os mesmos. Os modelos efetivos de ordem superior, são bastante utilizados para cálculo no *bulk*, porém o mesmo não possui soluções analíticas para PQs, além do fato do modelo utilizado se aproximar bastante

dos resultados obtidos pelo TFD nas proximidades dos vales $K(K')$, conforme mostrado na figura (2.12).

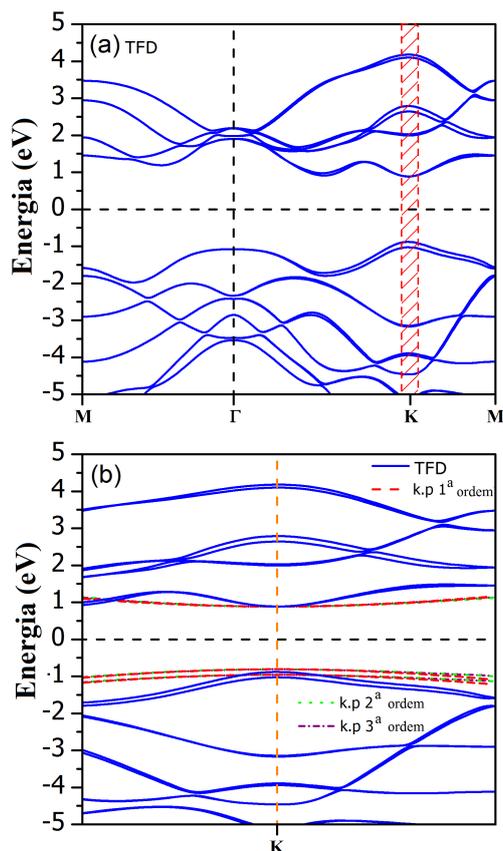


Figura 2.12: (a) Estrutura da Banda obtida pelo cálculo de TFD da monocamada de MoS_2 , utilizando o pacote Quantum Espresso (b) Um zoom da área hachurada em vermelho em (a), as curvas azul, vermelha, verde e roxa correspondem aos resultados obtidos pelo TFD, k.p de 1^a, 2^a e 3^a respectivamente, observe que na vizinhança do ponto de alta simetria K , todos os modelos k.p fornecem resultados praticamente idênticos.

O modelo de Xiao está identificado como modelo k.p de 1^a ordem, os modelos de ordem superior e seus respectivos parâmetros podem ser encontrados na referência (32). Observe que na proximidade do vale K os 3 modelos praticamente não diferem, sendo o resultado de uma correção de massa efetiva, oriundo do modelo k.p de 2^a ordem, mostrado no apêndice. Os modelos de ordem superior, além de não adicionarem muitas novidades ao cálculo, sua contribuição no espectro de absorção modifica a intensidade em torno de 0.1% (42).

3 ESTRUTURA ELETRÔNICA DE DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO DE MONOCAMADAS E PONTOS QUÂNTICOS

Nesse capítulo utilizaremos o modelo efetivo demonstrado no capítulo anterior, para obtermos o espectro das energias tanto para o *bulk* do MoS₂ na seção 3.1, como para o PQ do mesmo na seção 3.2, apresentaremos a condição de contorno de massa infinita, utilizada no PQ, também, mostraremos as auto-funções tanto para o *bulk* como para o PQ, bem como será abordado o efeito do confinamento com relação à simetria de inversão temporal (SIT).

3.1 DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO DE MONOCAMADA

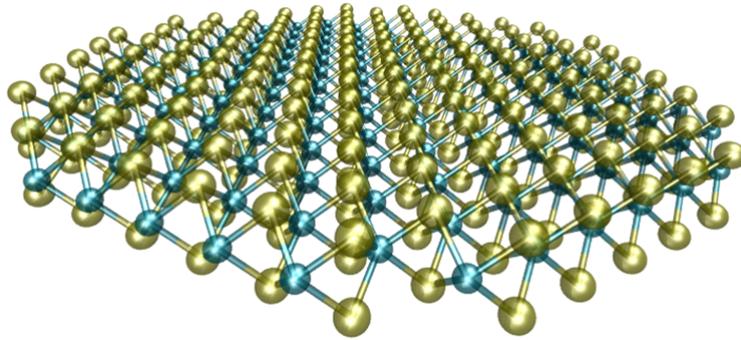


Figura 3.1: Monocamada de MoS₂

O Hamiltoniano da monocamada de MoS₂ na sua forma matricial pode ser escrito da seguinte forma:

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\Delta}{2} & ta(\tau k_x - ik_y) \\ ta(\tau k_x + ik_y) & -\frac{\Delta}{2} + \tau \lambda_{so} s_z \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

Como no *bulk* não existe quaisquer tipo de confinamento, os operadores k_x e k_y podem ser tratados apenas como se números fossem, uma condição totalmente diferente ocorre na presença de algum tipo de confinamento. A monocamada de MoS₂ é ilustrada na figura (3.1).

Do Hamiltoniano, podemos obter a expressão para os auto-valores através do seguinte deter-

minante:

$$\begin{vmatrix} \frac{\Delta}{2} - E & ta(\tau k_x - ik_y) \\ ta(\tau k_x + ik_y) & -\frac{\Delta}{2} + \tau\lambda_{so}s_z - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.2)$$

Desse determinante obtemos a seguinte expressão para os auto-valores:

$$E_{\pm}(k_x, k_y) = \frac{\tau\lambda_{so}s_z}{2} \pm \sqrt{\frac{(\Delta - \lambda_{so}\tau s_z)^2}{4} + t^2 a^2 (k_x^2 + k_y^2)} \quad (3.3)$$

Tendo os auto-vetores da seguinte forma:

$$\begin{aligned} |c, \vec{k}, \tau, s_z\rangle &= |s_z\rangle \otimes \begin{pmatrix} \cos(\frac{\vartheta_n}{2}) \\ \tau \sin(\frac{\vartheta_n}{2}) e^{i\tau\phi_{\vec{k}}} \end{pmatrix} \\ |v, \vec{k}, \tau, s_z\rangle &= |s_z\rangle \otimes \begin{pmatrix} -\tau \sin(\frac{\vartheta_n}{2}) e^{-i\tau\phi_{\vec{k}}} \\ \cos(\frac{\vartheta_n}{2}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.4)$$

onde $\tan(\phi_{\vec{k}}) = \frac{k_y}{k_x}$. $\cos \vartheta_n = \frac{\Delta + (-1)^n \lambda_{so}}{2\sqrt{(\Delta + (-1)^n \lambda_{so})^2 + 4t^2 a^2 k^2}}$

Sendo os auto-vetores $|c, \vec{k}, \tau, s_z\rangle$ e $|v, \vec{k}, \tau, s_z\rangle$ da banda de condução e da banda de valência respectivamente.

Da expressão dos auto-valores do *bulk*, vemos que a estrutura da banda $E_{\pm}(k_x, k_y)$ forma dois cones, um na banda de condução e outro na banda de valência, bem similares ao que encontramos no grafeno, porém agora temos um *gap* entre as bandas, o qual é alterado pelo spin do elétron, esse *gap* entre as bandas é muito importante pelo fato de gerar as propriedades ópticas do material, as quais abordaremos mais adiante.

Na figura (3.2) podemos observar que existe uma separação dos estados de diferente spin na banda de valência, de fato também há uma pequena separação de spin na banda de condução, mas devido ao fato da mesma ser insignificante ela fora omitida, visando simplificar o modelo, essa separação na banda de valência é resultado dos orbitais d , causado pela interação entre o orbital $|d_z^2\rangle$ e o orbital hibridizado $|d_{x^2-y^2} + i\tau d_{xy}\rangle$, observe que o orbital hibridizado é diferente em cada vale, isso faz com que esses pontos de alta simetria sejam diferenciáveis com relação aos seus auto-valores.

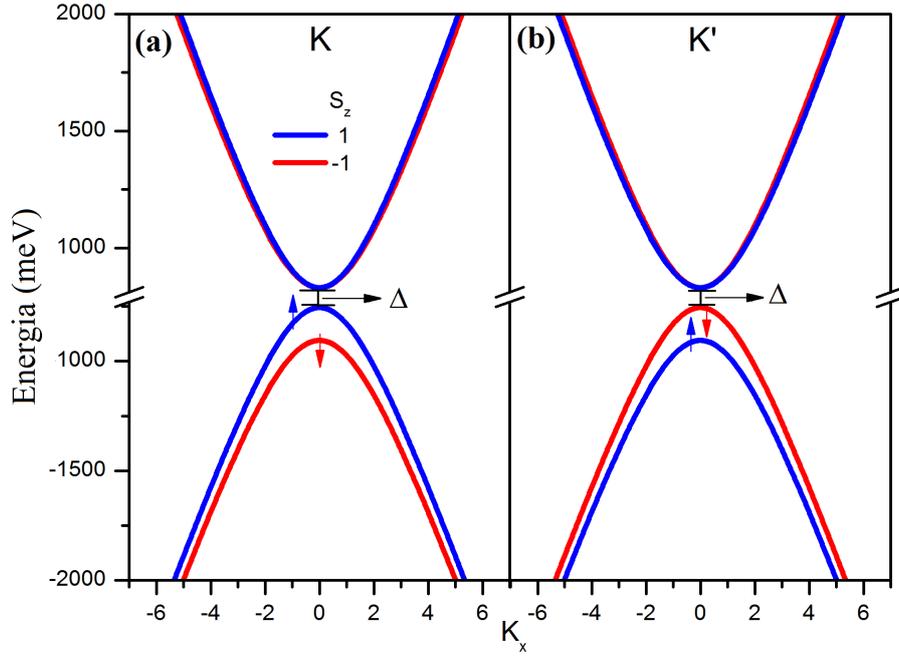


Figura 3.2: Estrutura eletrônica da Banda na vizinhança dos pontos de alta simetria K (a) e K' (b) com interação spin-órbita, sendo o spin-up representado pela cor azul e o spin-down pela cor vermelha, sendo $k_y = 0$ e sem a aplicação de campo magnético, observe que o gap ($\Delta = 1.660 \text{ eV}$) entre as bandas está fora da escala se comparado com o restante da figura, apenas para que se pudesse ver melhor as duas bandas.

3.2 PONTO QUÂNTICO DE DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Para calcularmos o PQ de MoS_2 , exemplificado na figura (3.4), podemos utilizar condições de contorno do tipo *zig-zag* ou *armchair*, sendo esses tipos de contorno oriundos do fim abrupto da rede através do corte de átomos do sistema, por outro lado podemos também pensar sobre uma condição de contorno que confine os elétrons através de um potencial, é conhecido na literatura que nanoestruturas de semicondutores são feitas através da utilização de potenciais escalares. Entretanto, em princípio não é possível confinar os elétrons sem massa em uma região restrita com qualquer configuração de potencial puramente eletrostático (escalar), entretanto o confinamento pode ser obtido através da abertura do gap , o qual o MoS_2 já possui, por isso ao invés de aplicarmos um potencial escalar $V(r)$ devemos considerar um potencial da forma:

$$m(r) = M(r)\sigma_z \quad (3.5)$$

esse tipo de potencial é conhecido como termo massa ou potencial de massa, ilustrado na figura (3.3). Para o caso mais simples, podemos considerar o potencial constante ($M(r) = M/2$), de forma que as auto-energias do Hamiltoniano (3.1) podem ser escritas como:

$$E_{\pm}(k_x, k_y) = \frac{\tau \lambda_{so} s_z}{2} \pm \sqrt{\frac{(\Delta + M - \lambda_{so} \tau s_z)^2}{4} + t^2 a^2 (k_x^2 + k_y^2)} \quad (3.6)$$

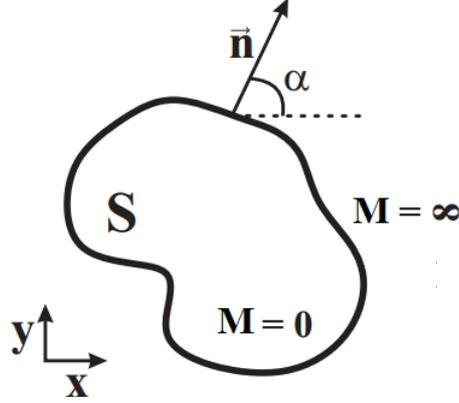


Figura 3.3: Superfície S com um vetor unitário normal \vec{n} utilizado para descrever como a condição de massa infinita é utilizada para confinar os elétrons. $\alpha(s)$ é o ângulo entre o vetor unitário externo na borda e o eixo x . M é o potencial de massa, o qual é zero dentro do PQ e infinito fora.

A inclusão desse potencial aumenta o *gap* entre as bandas no espectro de energia. Agora vamos considerar uma superfície S , com um vetor unitário externo \vec{n} para lidarmos como um termo de massa mais complicado. A condição de massa infinita na monocamada de MoS_2 é obtida quando consideramos o termo de massa igual a zero no interior da região de confinamento e igual a infinito na região exterior ao confinamento. Isso pode ser alcançado quando a corrente local deve ser nula na região da borda do PQ (33, 34, 35, 36), tal condição pode ser representada através da seguinte expressão:

$$\vec{n}(s) \cdot \vec{u}(r) = 0 \quad (3.7)$$

onde $\vec{n}(s) = (\cos\alpha, \sin\alpha)$ e a corrente local $\vec{u}(r)$ em um estado $\Psi = [\psi_a, \psi_b]^T$ é definida pelo valor esperado do operador corrente

$$\hat{u} = \nabla_p H = at\vec{\sigma} \quad (3.8)$$

Da equação acima podemos obter

$$\vec{u}(r) = at(\psi_a^*, \psi_b^*) \vec{\sigma} \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \end{pmatrix} = 2at [R(\psi_a^* \psi_b) \hat{x} + I(\psi_a^* \psi_b) \hat{y}] \quad (3.9)$$

Das equações (3.7) e (3.9) e da definição de $\vec{n}(s)$, temos

$$\cos\alpha R(\psi_a^*\psi_b) + \sin\alpha I(\psi_a^*\psi_b) = 0 \quad (3.10)$$

Podemos dividir a equação (3.10) da seguinte forma

$$\begin{aligned} \cos\alpha R(\psi_a^*\psi_b) &= -C \sin\alpha \cos\alpha \\ \sin\alpha I(\psi_a^*\psi_b) &= C \sin\alpha \cos\alpha \end{aligned} \quad (3.11)$$

levando a $\psi_a^*\psi_b = iC e^{i\tau\alpha(s)}$, desde que C seja uma constante arbitrária, podemos assumir que $\psi_a^*\psi_b = i\tau \psi_a^*\psi_a e^{i\tau\alpha(s)}$, finalmente obtemos

$$\psi_b/\psi_a = i\tau e^{i\tau\alpha(s)} \quad (3.12)$$

Observe que essa condição de contorno não é invariante sobre o operador SIT.

Para estudarmos o PQ, é necessário acrescentar o potencial de confinamento ao nosso Hamiltoniano, reescrevendo o mesmo da seguinte forma:

$$H = at(\tau\sigma_x k_x + \sigma_y k_y) + \frac{\Delta}{2}\sigma_z + \frac{\lambda_{so}}{2}s_z\tau(1 - \sigma_z) + V(r)\sigma_z. \quad (3.13)$$

Sendo o nosso potencial $V(r)$ nulo no interior do PQ e infinito na região exterior ao mesmo. Esse potencial pode ser gerado experimentalmente através da aplicação de eletrodos ou colocando nosso material envolto de outro material com um *gap* bem superior. Como agora temos um potencial de confinamento não podemos mais simplesmente tratar os operadores k_x e k_y como apenas números quânticos, sendo agora os mesmos definidos da seguinte forma:

$$\begin{aligned} k_x &= -i\frac{\partial}{\partial x} \\ k_y &= -i\frac{\partial}{\partial y} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Devido a simetria radial do nosso potencial de confinamento aplicado, para facilitar a aplicação da condição de contorno, devemos mudar das coordenadas cartesianas para as polares ($x = r \cos\theta$; $y = r \sin\theta$), reescrevendo nossos operadores da seguinte forma:

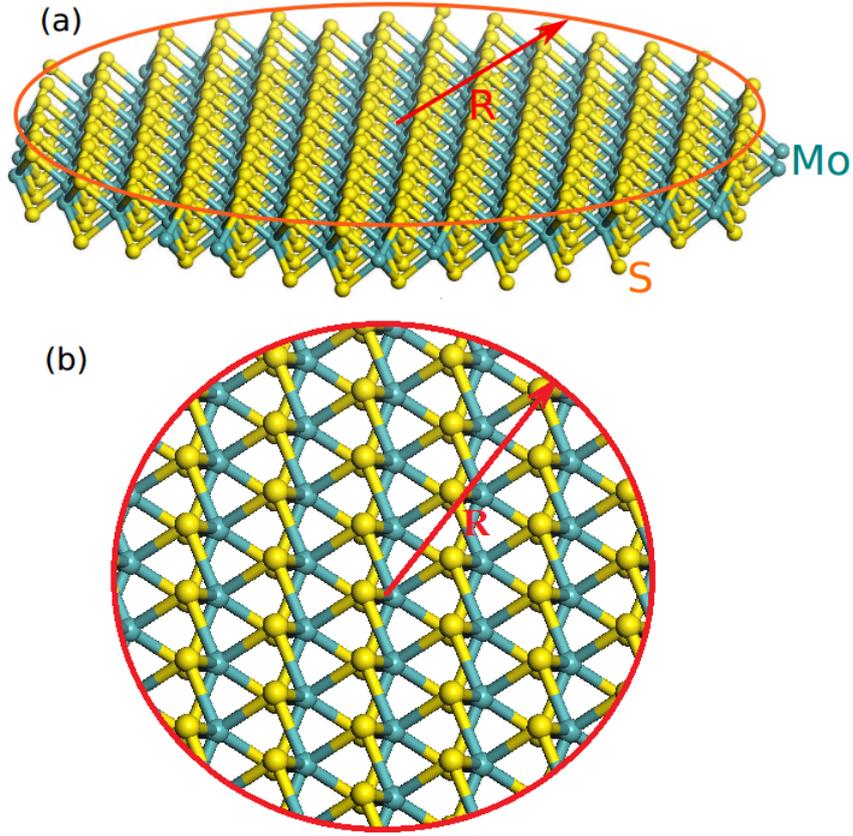


Figura 3.4: (a) Esquema de um PQ de uma monocamada de MoS₂ com raio R; (b) Vista de cima da estrutura cristalina do PQ de MoS₂

$$\begin{aligned}
 k_x &= -i \cos\theta \frac{\partial}{\partial r} + i \frac{\sin\theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \\
 k_y &= -i \sin\theta \frac{\partial}{\partial r} - i \frac{\cos\theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

Dessa forma agora podemos reescrever o Hamiltoniano nessas novas coordenadas

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\Delta}{2} & tae^{-i\tau\theta} \left(-i\tau \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ tae^{i\tau\theta} \left(-i\tau \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) & -\frac{\Delta}{2} + \tau s_z \lambda_{so} \end{pmatrix} \tag{3.16}$$

Para nos livrarmos da parte angular do Hamiltoniano, podemos escrever o seguinte *ansatz* para as suas auto-funções

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1(r, \theta) \\ \psi_2(r, \theta) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{im\theta} \bar{a}(r) \\ e^{i(m+\tau)\theta} \bar{b}(r) \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

sendo o número quântico $m = j - \tau/2$, j é o número quântico relacionado ao operador momento angular efetivo $J_{\text{eff}}^r = L_z + \hbar\tau\sigma_z/2$, de forma que $[H, J_{\text{eff}}^r] = 0$, onde L_z é o momento angular orbital ao longo da direção \hat{z} . Com a aplicação da equação (3.16) na equação de auto valores $H\Psi = E\Psi$ obtemos o seguinte sistema de equações diferenciais

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta}{2} - E\right) \bar{a}(r) &= ita \left(\tau \bar{b}'(r) + \bar{b}(r) \frac{(m+\tau)}{r} \right) \\ \left(\frac{\Delta}{2} - \tau s_z \lambda_{so} + E\right) \bar{b}(r) &= ita \left(-\tau \bar{a}'(r) + \bar{a}(r) \frac{m}{r} \right). \end{aligned} \quad (3.18)$$

A desacoplagem do sistema nos leva as seguintes equações

$$\bar{a}''(r) + \frac{\bar{a}'(r)}{r} + \bar{a}(r) \left(\chi - \frac{m^2}{r^2} \right) = 0 \quad (3.19)$$

$$\bar{b}''(r) + \frac{\bar{b}'(r)}{r} + \bar{b}(r) \left(\chi - \frac{(m+\tau)^2}{r^2} \right) = 0 \quad (3.20)$$

onde $\chi = \frac{(2E-\Delta)(\Delta+2E-2\lambda_{so}s_z\tau)}{4t^2a^2}$, da solução do sistema obtemos

$$\bar{a}(r) = \bar{N} \left(\frac{2iat\sqrt{\chi}}{\Delta - 2E} \right) J_{|m|}(r\sqrt{\chi}) \quad (3.21)$$

$$\bar{b}(r) = \bar{N} J_{|m+\tau|}(r\sqrt{\chi}) \quad (3.22)$$

onde \bar{N} é a constante de normalização e $J_n(x)$ é a função de Bessel do primeiro tipo.

Aplicando a condição de contorno de massa infinita $\frac{\psi_2(R,\theta)}{\psi_1(R,\theta)} = i\tau e^{i\tau\theta}$ obtemos uma equação para determinar os auto-valores

$$J_{|m+\tau|}(R\sqrt{\chi}) = -\frac{\tau(2at\sqrt{\chi})J_{|m|}(R\sqrt{\chi})}{\Delta - 2E} \quad (3.23)$$

onde R é o raio do PQ.

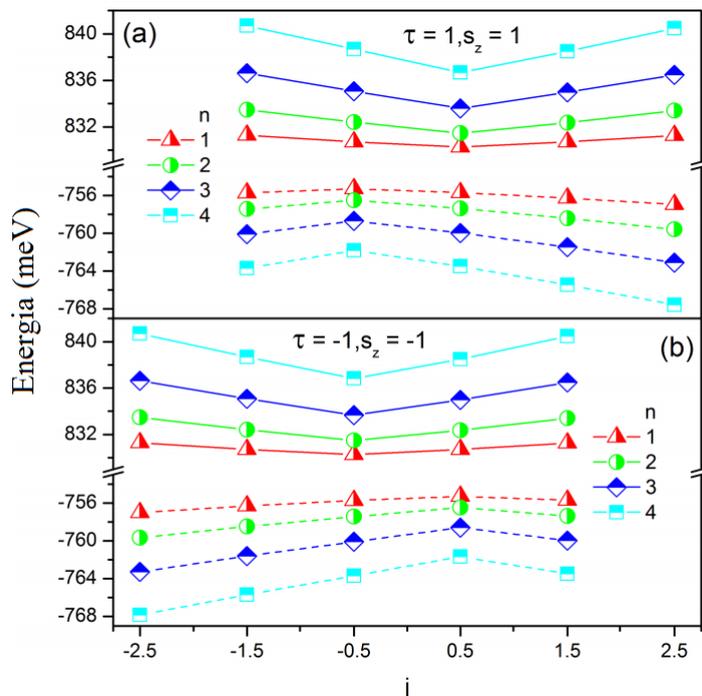


Figura 3.5: Espectro da energia dos quatro níveis ($n = 1, 2, 3, 4$) mais baixos da banda de condução (curvas sólidas) e dos quatro níveis mais altos da banda de valência (curvas tracejadas) em função do momento angular efetivo j no vale K com spin-up (a) e no vale K' com spin-down (b) do PQ de MoS_2 , o raio do PQ é de 40 nm

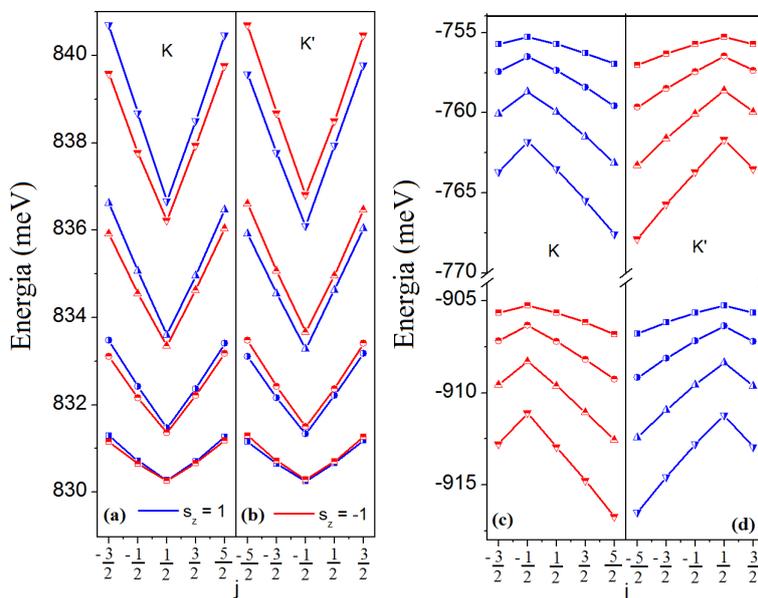


Figura 3.6: Espectro da energia da banda de condução nos vales K (a) e K' (b), espectro da banda de valência nos vales K (c) e K' (d), em um PQ de 40 nm, sendo o spin-up representado pelos níveis com a cor azul e o spin-down representado pelos níveis com a cor vermelha.

Observando as figuras (3.5) e (3.6) vemos que os estados ligados formados em um único vale

$E^\tau(j) \neq E^\tau(-j)$ tanto para a banda de condução como para a banda de valência. Além disso, a simetria elétron-buraco é quebrada, conforme visto no espectro das figuras (3.5) e (3.6). Devido ao potencial de confinamento, a simetria de inversão temporal efetiva (SIT) é quebrada dentro de um único vale, mesmo sem a presença de um campo magnético, similar aos PQs de grafeno (37). Como consequência em um único vale, há $E^\tau(j) \neq E^\tau(-j)$ tanto para a banda de condução como para a banda de valência. Por outro lado, a assimetria inversa da estrutura cristalina, os termos da interação spin-órbita e do potencial de confinamento, não comutam com o operador de inversão efetiva, definido em um único vale por $P_e = I_\tau \otimes \sigma_x$, onde I_τ é a matriz identidade. Consequentemente os PQs não preservam a simetria elétron-buraco no mesmo vale. Entretanto, comparando as figuras 3.5 (a) e 3.5 (b), podemos achar que a igualdade $E^\tau(j) = E^{-\tau}(-j)$ se mantém. Isso é atribuído à SIT, sendo $THT^{-1} = H$, onde o operador SIT é definido $T = i\tau_x \otimes s_y C$, C é o operador complexo conjugado. O aumento do PQ faz com que as energias fiquem mais próximas, se o tamanho do PQ for $R \approx \infty$ teremos novamente um espectro igual ao do *bulk*.

4 NÍVEIS DE LANDAU E ENERGIAS ZEEMAN EFETIVAS

Nesse capítulo trataremos sobre o efeito do campo magnético na estrutura da banda, para o *bulk* na seção 4.1, como para o PQ na seção 4.2, na seção 4.3 abordaremos o efeito Zeeman na quebra de degenerescência dos vales, bem como o cálculo do fator g de Landé, para o MoS_2 .

4.1 MONOCAMADA

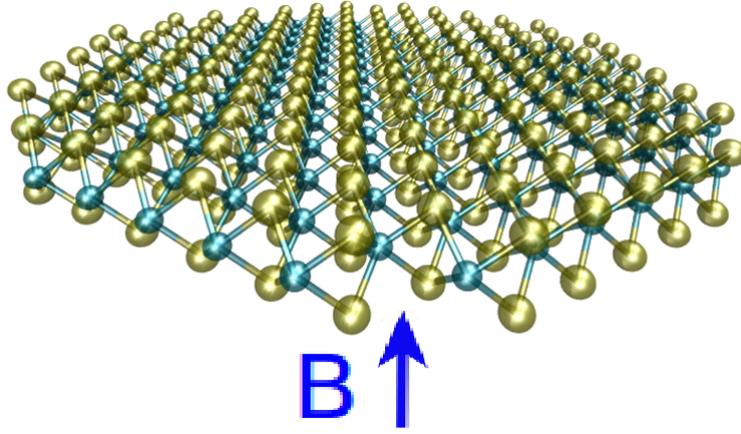


Figura 4.1: Monocamada de MoS_2 sob a ação de um campo magnético B na direção \hat{z}

Para um campo magnético perpendicular aplicado à folha de MoS_2 , conforme mostrado na figura (4.1), é necessário realizar a substituição de Peierls (38) $K_i \rightarrow \Pi_i = K_i + (e/\hbar) A_i$, sendo e o módulo da carga elementar do elétron; devido ao princípio da invariância de calibre e para simplificar as equações escolhemos o seguinte calibre de Landau $\vec{A} = (0, Bx)$, o qual resulta em um campo magnético na direção \hat{z} com intensidade B . Com isso podemos definir o operador $\Pi_{\pm} = \tau\Pi_x \pm i\Pi_y$. Esse operador tem a seguinte propriedade

$$[\Pi_-, \Pi_+] = (2\tau/l_B^2) \quad (4.1)$$

sendo l_B o comprimento magnético, definido por $l_B = \sqrt{\hbar/eB} \approx (25.6/\sqrt{B})$, para usarmos a segunda quantização podemos definir os operadores de criação \hat{b} e destruição \hat{b}^\dagger , através dos operadores Π_+ e Π_- , de forma que atendam à condição $[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1$. Para $B > 0$, podemos definir os operadores no vale K ($\tau = 1$) da seguinte forma

$$\begin{aligned}\hat{b} &= \left(l_B/\sqrt{2}\right) \Pi_- \\ \hat{b}^\dagger &= \left(l_B/\sqrt{2}\right) \Pi_+\end{aligned}\quad (4.2)$$

no vale K' ($\tau = -1$) os operadores são definidos

$$\begin{aligned}\hat{b} &= \left(l_B/\sqrt{2}\right) \Pi_+ \\ \hat{b}^\dagger &= \left(l_B/\sqrt{2}\right) \Pi_-.\end{aligned}\quad (4.3)$$

Com os operadores definidos podemos agora obter a expressão do Hamiltoniano em segunda quantização, para valores positivos de B

$$H^{\tau=1} = \begin{pmatrix} \frac{\Delta}{2} & ta(\sqrt{2}/l_B)\hat{b} \\ ta(\sqrt{2}/l_B)\hat{b}^\dagger & -\frac{\Delta}{2} + s_z\lambda_{so} \end{pmatrix}\quad (4.4)$$

$$H^{\tau=-1} = \begin{pmatrix} \frac{\Delta}{2} & ta(\sqrt{2}/l_B)\hat{b}^\dagger \\ ta(\sqrt{2}/l_B)\hat{b} & -\frac{\Delta}{2} - s_z\lambda_{so} \end{pmatrix}.\quad (4.5)$$

Observe que nesse modelo teórico o termo de efeito Zeeman foi negligenciado, devido a sua desprezível intensidade ($< 5 \text{ meV}$), uma vez que apenas altera ligeiramente a divisão do vale, não alterando nossas conclusões. Ambos os Hamiltonianos fornecem a mesma expressão para os auto-valores

$$E_{\pm}(\omega_c, n) = \frac{\lambda_{so}\tau s_z}{2} \pm \sqrt{\frac{(\Delta - \lambda_{so}\tau s_z)^2}{4} + t^2 a^2 \omega_c^2 n}\quad (4.6)$$

onde n é um número inteiro e $n \geq 1$, $\omega_c = \sqrt{2}/l_B$.

As auto-funções correspondentes são dadas por

$$\Psi_{n,\pm}^{\tau=1} = \frac{1}{N_{\tau=1}^n} \begin{pmatrix} -\alpha_{\lambda_{so},s_z,\pm}^n \phi_{n-1} \\ \phi_n \end{pmatrix}\quad (4.7)$$

$$\Psi_{n,\pm}^{\tau=-1} = \frac{1}{N_{\tau=-1}^n} \begin{pmatrix} \phi_n \\ -\beta_{\lambda_{so},s_z,\pm}^n \phi_{n-1} \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

onde

$$\alpha_{\lambda_{so},s_z,\pm}^n = \frac{ta(\sqrt{2}/l_B)\sqrt{n}}{\Delta/2 - E_{\pm}} \quad (4.9)$$

$$\beta_{\lambda_{so},s_z,\pm}^n = \frac{ta(\sqrt{2}/l_B)\sqrt{n}}{(-\Delta/2 - \lambda_{so}s_z) - E_{\pm}} \quad (4.10)$$

$$N_{\tau=1}^{n,\pm} = \sqrt{(\alpha_{\lambda_{so},s_z,\pm}^n)^2 + 1} \quad (4.11)$$

$$N_{\tau=-1}^{n,\pm} = \sqrt{(\beta_{\lambda_{so},s_z,\pm}^n)^2 + 1} \quad (4.12)$$

$$\phi_n = \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-m\omega r^2/2\hbar} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} r\right) \quad (4.13)$$

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} \quad (4.14)$$

ϕ_n representa o grupo de auto-vetores correspondentes às soluções de um oscilador harmônico unidimensional, $H_n(x)$ representa os polinômios de Hermite, sendo ϕ_n uma função ortogonal e normalizada. De forma generalizada podemos representar nosso auto-vetor da seguinte forma

$$\Psi_{n,\pm}^{\tau} = \frac{1}{N_{\tau}^{n,\pm}} \begin{pmatrix} c_{1,n}^{\tau,\pm} \phi_{n-(\frac{\tau+1}{2})} \\ c_{2,n,\pm}^{\tau} \phi_{n-(\frac{1-\tau}{2})} \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

Para o caso específico $n = 0$, temos o seguinte

$$E_{n=0}^{\tau=1} = -\frac{\Delta}{2} + \lambda_{so}s_z \quad (4.16)$$

$$E_{n=0}^{\tau=-1} = \frac{\Delta}{2} \quad (4.17)$$

E os auto-vetores são

$$\Psi_0^{\tau=1} = \begin{pmatrix} 0 \\ \phi_0 \end{pmatrix} \quad (4.18)$$

$$\Psi_0^{\tau=-1} = \begin{pmatrix} \phi_0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.19)$$

Esses estados com $n = 0$ podem ser chamados de modos "zero" do *bulk* do MoS₂ com campo magnético, devido ao fato de serem equivalentes aos modos "zero" do grafeno. Se quisermos mudar o sinal do campo magnético, basta substituir nas equações (4.2) a (4.10) $B \rightarrow |B|$ e $\tau \rightarrow -\tau$, com exceção da equação (4.6) onde apenas devemos fazer a substituição em τ , para observarmos o efeito da mudança de direção do campo magnético.

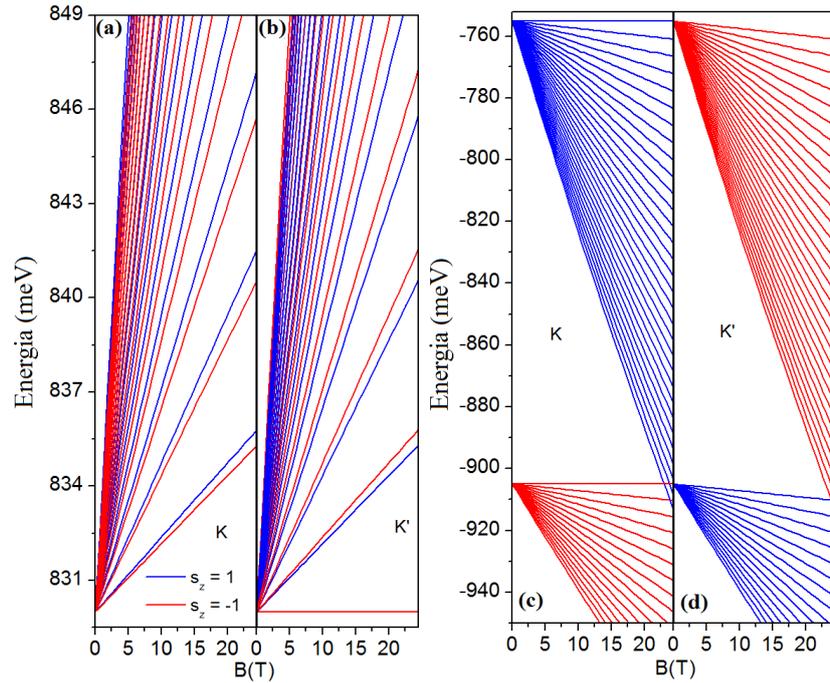


Figura 4.2: Estrutura da Banda na vizinhança dos pontos de alta simetria K (a) e K' (b) com interação spin-órbita, na banda de condução, mesma estrutura nos pontos K (c) e K' (d) na banda de valência, sendo o spin-up representado pela cor azul e o spin-down pela cor vermelha.

Na presença do campo magnético, os níveis de energia são também conhecidos como níveis de Landau, mostrados na figura (4.2). Observe que o campo magnético, sozinho já gera um

confinamento, discretizando os estados, isso ocorre devido ao fato da aplicação de um campo magnético gerar uma corrente induzida.

4.2 PONTO QUÂNTICO

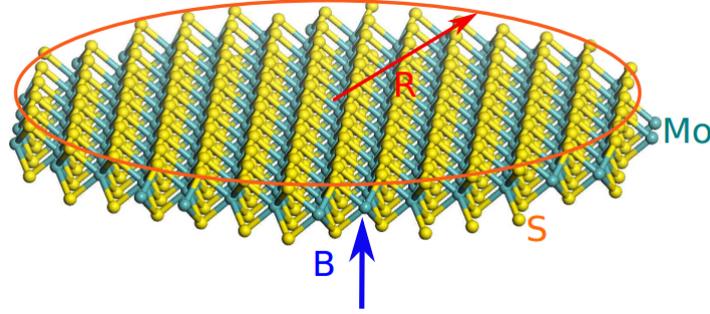


Figura 4.3: PQ circular de MoS₂ com raio R na presença de um campo magnético B perpendicular ao PQ.

Para adicionarmos o campo magnético perpendicular ao PQ, conforme mostrado na figura (4.3), devemos fazer o mesmo procedimento da seção anterior, utilizando a substituição de Peierls (38), porém devido a simetria radial do nosso potencial, escolheremos o seguinte calibre de Landau $\vec{A} = (-By/2, Bx/2)$, o qual também gera um campo magnético na direção \hat{z} , perpendicular à folha do material.

Com essa substituição nosso Hamiltoniano pode ser dividido $H_F = H + H_B$, sendo H o Hamiltoniano do sistema na ausência de campo magnético, mostrado na equação (3.16) e H_B o Hamiltoniano que descreve o efeito do campo magnético, dado pela seguinte expressão

$$H_B = \begin{pmatrix} 0 & \frac{ta}{2l_B^2} (-\tau y - ix) \\ \frac{ta}{2l_B^2} (-\tau y + ix) & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.20)$$

Em coordenadas polares H_B se torna

$$\mathcal{H}_B = \begin{pmatrix} 0 & \frac{ta}{2l_B^2} (-ie^{-i\tau\theta}r) \\ \frac{ta}{2l_B^2} (ie^{i\tau\theta}r) & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.21)$$

O Hamiltoniano completo é dado pela seguinte expressão

$$H_F = \begin{pmatrix} \frac{\Delta}{2} & ta e^{-i\tau\theta} \left(-i\tau \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - i \frac{r}{2l_B^2} \right) \\ ta e^{i\tau\theta} \left(-i\tau \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + i \frac{r}{2l_B^2} \right) & -\frac{\Delta}{2} + \tau S_z \lambda_{so} \end{pmatrix}. \quad (4.22)$$

A equação de auto-valores, nos leva ao seguinte sistema acoplado

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta}{2} - E\right) \bar{a}(r) &= iat \left(\tau \bar{b}'(r) + \bar{b}(r) \left(\frac{(m + \tau)}{r} + \frac{r}{2l_B^2} \right) \right) \\ \left(E + \frac{\Delta}{2} - \lambda_{so} s_z \tau\right) \bar{b}(r) &= iat \left(-\tau \bar{a}'(r) + \bar{a}(r) \left(\frac{m}{r} + \frac{r}{2l_B^2} \right) \right). \end{aligned} \quad (4.23)$$

A desacoplagem do sistema nos leva às seguintes equações

$$\bar{a}''(r) + \frac{\bar{a}'(r)}{r} + \bar{a}(r) \left(-\frac{r^2}{4l_B^4} - \kappa - \frac{m^2}{r^2} \right) = 0 \quad (4.24)$$

$$\bar{b}''(r) + \frac{\bar{b}'(r)}{r} + \bar{b}(r) \left(-\frac{r^2}{4l_B^4} - \phi - \frac{(m + \tau)^2}{r^2} \right) = 0 \quad (4.25)$$

onde

$$\kappa = \frac{(m + \tau)}{l_B^2} + \frac{(\Delta - 2E)(\Delta + 2E - 2\lambda_{so} s_z \tau)}{4t^2 a^2} \quad (4.26)$$

$$\phi = \frac{m}{l_B^2} + \frac{(\Delta - 2E)(\Delta + 2E - 2\lambda_{so} s_z \tau)}{4t^2 a^2} \quad (4.27)$$

Ao resolvermos as equações, obtemos as seguintes auto-funções

$$\bar{a}(r) = G_\xi \bar{N} r^{|m|} e^{-\frac{r^2}{4l_B^2}} {}_1F_1 \left(\frac{1}{2} (\kappa l_B^2 + |m| + 1); |m| + 1; \frac{r^2}{2l_B^2} \right) \quad (4.28)$$

$$\bar{b}(r) = \bar{N} r^{|m+\tau|} e^{-\frac{r^2}{4l_B^2}} {}_1F_1 \left(\frac{1}{2} (\phi l_B^2 + |m + \tau| + 1); |m + \tau| + 1; \frac{r^2}{2l_B^2} \right) \quad (4.29)$$

onde

$$G_\xi = iW(\tau m) \left(\frac{4ta(m + \tau Q_+(\tau m))}{\Delta - 2EW(\tau m) - 2\tau s_z \lambda_{so} Q_-(\tau m)} \right)^{W(\tau m)} \quad (4.30)$$

$$W(\tau m) = S(\tau m + \epsilon) \quad (4.31)$$

$$Q_{\pm}(\tau m) = \frac{1 \pm S(\tau m + \epsilon)}{2} \quad (4.32)$$

onde ϵ é uma constante arbitrária, $0 < \epsilon < 1$, apenas para evitar o 0 na função $S(x)$, sendo $S(x)$ a função sinal, e ${}_1F_1(a, b, x)$ é a função hipergeométrica confluyente de primeiro tipo.

Aplicando a condição de contorno de massa infinita, obtemos a seguinte equação para determinar os auto-valores

$$\frac{{}_1F_1\left(\frac{1}{2}(\phi l_B^2 + |m + \tau| + 1); |m + \tau| + 1; \frac{R^2}{2l_B^2}\right)}{{}_1F_1\left(\frac{1}{2}(\kappa l_B^2 + |m| + 1); |m| + 1; \frac{R^2}{2l_B^2}\right)} = i\tau R^{|m| - |m + \tau|} G_{\xi} \quad (4.33)$$

Agora voltemos a nossa atenção para o efeito do campo magnético, na direção \hat{z} , e seu efeito no espectro de energia. A figura 4.4 (a) mostra o espectro da energia para os quatro níveis mais baixos de energia da banda de condução no vale K ($\tau = 1$, $s_z = 1$) em função do campo magnético, para os orbitais com momento angular efetivo $m = 0, \pm 1, \pm 2$ em um PQ com $R = 70 \text{ nm}$. Na ausência de campo magnético, as camadas eletrônicas de um átomo artificial, como as camadas s , p e d emergem. Em um certo vale, como o vale K , os estados atômicos possuem degenerescência tanto de spin como de orbitais, da forma $E(m) = E(-m)$. Adicionalmente devemos enfatizar que o espectro da energia em diferentes vales mostram SIT com $B = 0$. Por outro lado, na presença de campo magnético, os orbitais atômicos do PQ se dividem. Além disso, no regime de campo magnético fraco, diferente do *bulk* da monocamada de MoS_2 no qual a energia demonstra uma resposta linear com relação a B , os níveis de energia dependentes do vale mostram um resposta não linear a B . Isso é atribuído a competição entre o efeito do confinamento no PQ e o efeito do campo magnético; conforme a intensidade de B aumenta, um confinamento efetivo ($\approx l_B$) induzido pelo campo magnético gradualmente se torna comparável ao do PQ. Consequentemente, suas contribuições à energia do elétron são balanceadas. Com mais um aumento posterior de B , o efeito do campo magnético começa a dominar as características do espectro energético. Conformemente, os níveis de Landau, os quais mostram uma dependência linear de B , devido as características massivas dos férmions de dirac, como no *bulk* da monocamada. Quanto maior a energia, maior o campo magnético necessário para formar o nível de Landau correspondente. Por exemplo, o nível de Landau mais baixo é formado em torno de um valor crítico de $B = B_c = 2 \text{ T}$. Curiosamente, no regime de efeito hall, um modo de energia bloqueada (energia independente de B) referente ao estado mais baixo de spin-down na banda de condução no vale K' emerge, conforme mostrado na figura (4.4) (b). É esperado que isso seja um análogo

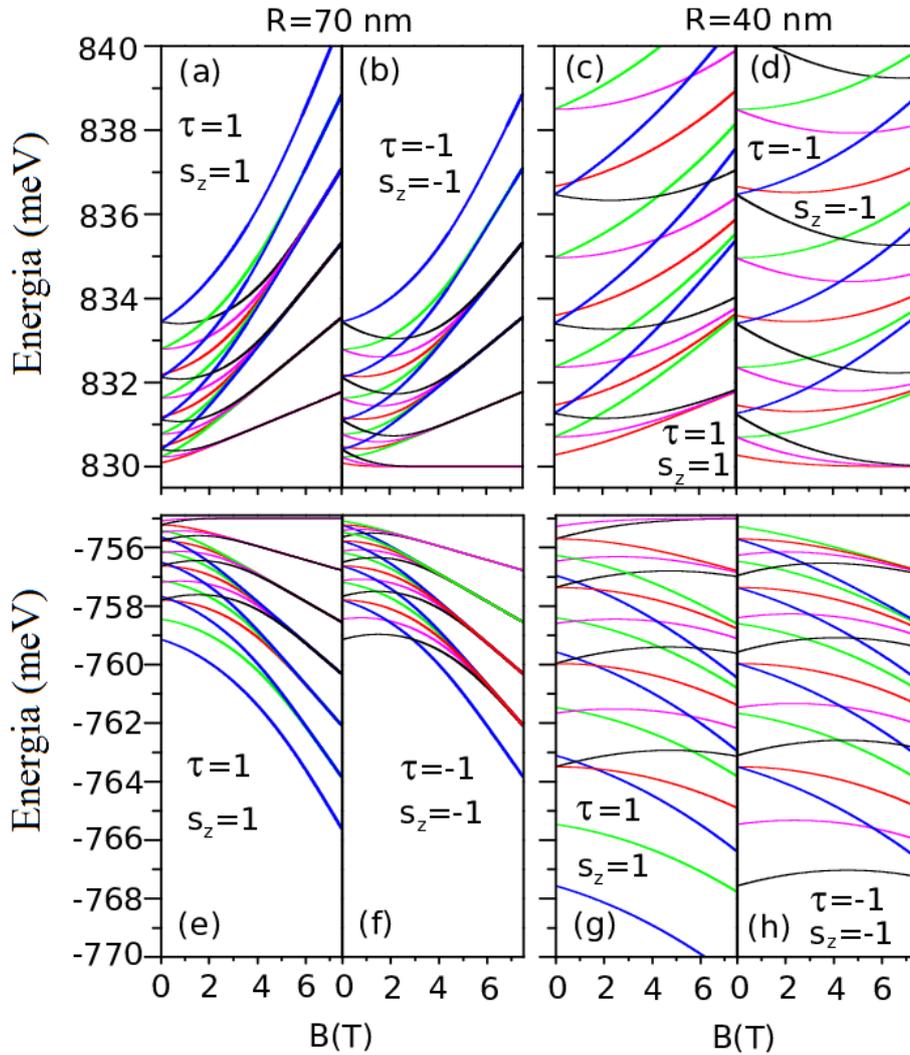


Figura 4.4: Espectro de energia dos quatro níveis mais baixos da banda de condução no vale K com spin-up (a) e no vale K' com spin-down (b), e os quatro níveis mais energéticos da banda de valência no vale K com spin-up (e) e no vale K' com spin-down (f), em função do campo magnético, para um PQ de MoS₂ com $R = 70 \text{ nm}$. Foram considerados diversos valores para o momento angular efetivo m , com $m = 0$ (curva vermelha), -1 (curva rosa), 1 (curva verde), -2 (curva preta), 2 (curva azul). Os correspondentes análogos a um PQ com $R = 40 \text{ nm}$ são mostrados em (c), (d), (g) e (h) respectivamente.

ao modo de zero energia do grafeno sem *gap*, associado a certas propriedades topológicas. Essas características inovadoras do espectro de energia do PQ são ajustáveis através do tamanho do PQ. As figuras (4.4) (c) e (4.4) (d) são os análogos correspondentes às figuras (4.4) (a) e (4.4) (b) para um PQ com $R = 40 \text{ nm}$. Comparando ao PQ com $R = 70 \text{ nm}$ ($B_c = 2 \text{ T}$), aqui o modo de energia bloqueado apenas aparece a partir de $B_c = 4 \text{ T}$, muito maior do que aquele (2 T) para o PQ com $R = 70 \text{ nm}$, o que indica que o aparecimento do modo de energia bloqueada surge da competição entre o confinamento e o campo magnético aplicado.

Voltemos para o espectro de energia da banda de valência para o PQ com $R = 70 \text{ nm}$, as figuras (4.4) (e) e (4.4) (f) mostram a dependência do espectro de energia dos quatro níveis mais altos da banda de valência, para diversos valores de momento angular efetivo $m = 0, \pm 1, \pm 2$

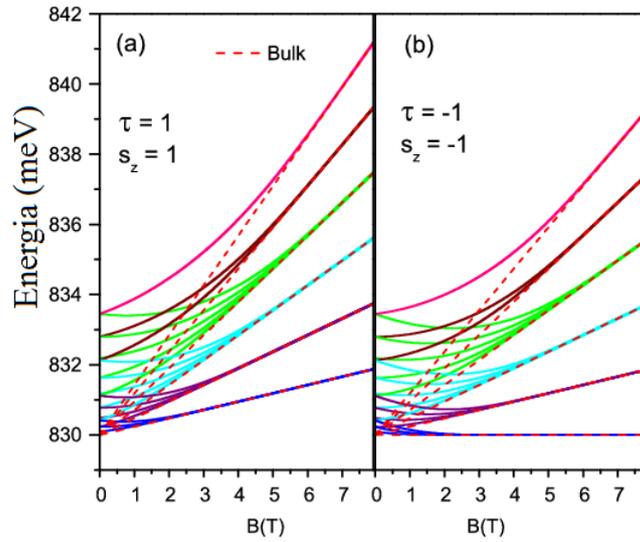


Figura 4.5: Espectro de energia da banda de condução no vale K com spin-up (a) e no vale K' com spin-down (b), em função do campo magnético em um PQ com $R = 70 \text{ nm}$ (curvas sólidas) e do caso do *bulk* (curvas tracejadas).

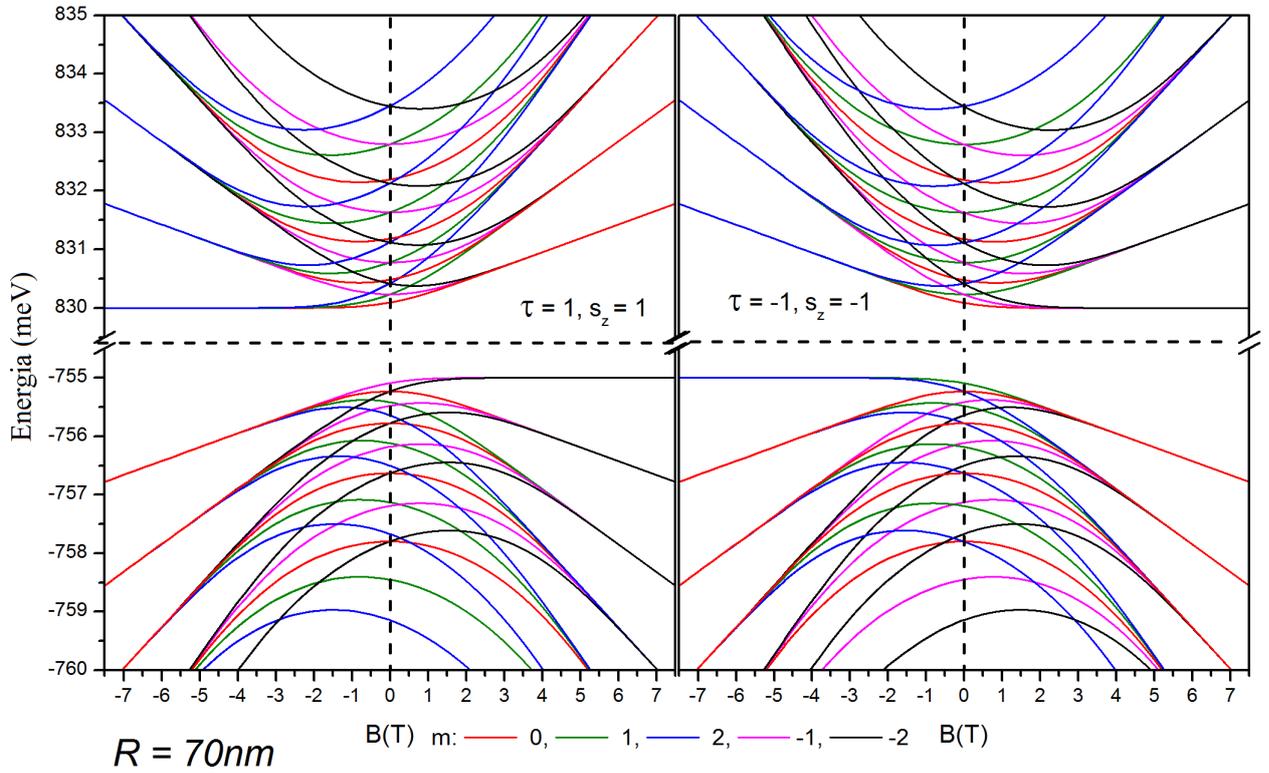


Figura 4.6: Efeito da mudança de direção do campo magnético em um PQ com $R = 70 \text{ nm}$, para diversos valores de momento angular efetivo m .

no vale K com spin-up ($\tau = 1, s_z = 1$) e no vale K' com spin-down ($\tau = -1, s_z = -1$) respectivamente. Diferentemente da banda de condução, aqui nós achamos $E(m) \neq E(-m)$ mesmo em $B = 0$ devido ao acoplamento spin-órbita, conforme mostrada nas figuras (4.4) (a),

(4.4) (b), (4.4) (e) e (4.4) (f). Além disso, também observamos o surgimento do modo de energia bloqueado por volta de um $B_c = 2 T$, mas referente ao modo mais alto da banda de valência. Nós devemos enfatizar que os modos de energia bloqueados para as bandas de condução e valência aparecem em distintos vales com spin oposto, veja as figuras (4.4) (b) e (4.4) (c). O espectro de energia equivalente para o PQ com $R = 40 \text{ nm}$ é mostrado nas figuras (4.4) (g) e (4.4) (h), onde o modo de energia bloqueado, associado a um $B_c = 4 T$ também surge do efeito combinado do confinamento e do campo magnético aplicado, similar à banda de condução. Portanto, a banda plana ou modos de energia bloqueados aparecem apenas na banda de valência do vale K e na banda de condução do vale K' , a mudança da direção do campo magnético de \hat{z} para $-\hat{z}$ faz com que os modos bloqueados de energia dos respectivos vales passem da banda de condução para a banda de valência e vice-versa, conforme mostrado na figura (4.6). A comparação da energia do espectro de um PQ com $R = 70 \text{ nm}$ com o *bulk* de MoS_2 é mostrado na figura (4.5).

Devido a grande massa efetiva na borda das bandas, os níveis de Landau do *bulk* são definidos pela equação (4.6), na região de baixa energia (vales K e K'), o que mais se assemelha semicondutores bidimensionais convencionais ao invés de férmions de Dirac. Os níveis de Landau com $n = 0$ aparecem apenas na banda de condução do vale K' , e banda de valência do vale K , o que implica no levantamento da degenerescência do vale para o estado fundamental. Conforme o campo magnético aumenta, há uma evolução do espectro energético de energias atômicas para níveis de Landau. Mais especificamente, no regime de campo magnético fraco, as energias referentes à estrutura atômica emergem, onde a energia é diferente do caso do *bulk*. Por outro lado, no regime de campo forte, a energia do *bulk* e a do PQ se tornam idênticas pois o confinamento efetivo originário do campo magnético domina o comportamento físico do PQ. Note que, embora o modelo de duas bandas que nós usamos aqui seja amplamente adotado na literatura, ele ainda tem suas limitações, ele não pode propriamente descrever a separação do spin na banda de condução, o empenamento trigonal (*trigonal warping*) do espectro e a quebra de degenerescência dos níveis de Landau por um campo magnético aplicado, com o mesmo número quântico n . Entretanto na vizinhança do vale K (figura (2.12)), região na qual estamos interessados, e para *set-ups* experimentais usuais, esses efeitos tem uma menor participação e podem ser seguramente negligenciados. O mais importante aqui é que focamos principalmente na diferença de energia dos níveis de Landau mais baixos da banda de condução nos dois vales.

4.3 EFEITO ZEEMAN EFETIVO

O desdobramento das linhas espectrais de um átomo por ação de um campo magnético externo, previsto por Lorentz com base na teoria clássica, foi observado pela primeira vez por Zeeman, nome pelo qual o efeito é hoje conhecido. Por causa deste trabalho, Zeeman recebeu o Prêmio Nobel de 1902. Com equipamento moderno é possível observar as linhas espectrais dividindo-se em componentes discretas.

Na mecânica quântica, a mudança da frequência e do comprimento de onda de uma linha

espectral indica que houve uma mudança da energia de um dos estados envolvidos na transição ou das energias dos dois estados. Por razões históricas, o efeito Zeeman associado a transições entre estados do tipo *singlete* é chamado de efeito Zeeman *normal*, enquanto o efeito associado a transições entre estados dos quais pelo menos um tem o spin diferente de zero recebe o nome de efeito Zeeman *anômalo*. O efeito Zeeman é demonstrado na figura (4.7).

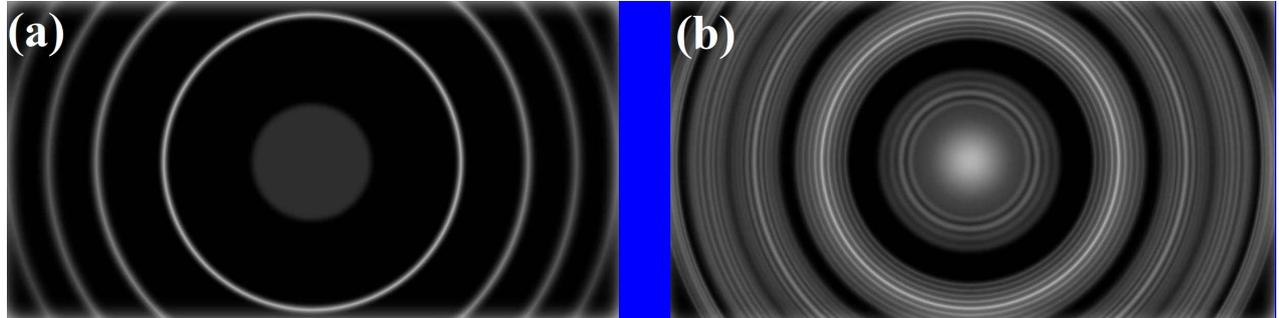


Figura 4.7: Figura ilustrativa mostrando o efeito Zeeman, em (a) temos os níveis de energia, degenerados, na ausência de campo magnético, em (b) na presença de um campo magnético a degenerescência dos estados mostrados em (a) é quebrada pelo efeito Zeeman. Encontrada no sítio <http://lambdasys.com/products/detail/204>.

Como estamos tratando de férmions, em uma rede de MoS_2 , temos um efeito Zeeman anômalo. O Hamiltoniano desse efeito Zeeman é dado pela seguinte expressão

$$H_z = g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{S} \quad (4.34)$$

como temos apenas um campo magnético na direção \hat{z} podemos simplificar esse Hamiltoniano da seguinte forma

$$H_z = g\mu_B \hbar B \sigma_z = \begin{pmatrix} g\mu_B \hbar B & 0 \\ 0 & -g\mu_B \hbar B \end{pmatrix} \quad (4.35)$$

Pela expressão podemos ver que o efeito Zeeman apenas adiciona um acréscimo no *gap* da estrutura eletrônica da banda, porém o acréscimo ao *gap* gerado pelo efeito Zeeman é muito pequeno quando comparado ao termo de *gap* $\Delta = 1.660 \text{ eV}$ do material, motivo pelo qual o termo do Zeeman no Hamiltoniano fora negligenciado. Apenas teríamos um novo efeito físico caso o campo magnético tivesse componentes na direção \hat{x} ou \hat{y} . O termo $\mu_B = e\hbar/2m_e \approx 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$ é também conhecido como magnéton de Bohr, onde e é o módulo carga do elétron e m_e é a massa do elétron, o termo g chamado na literatura de fator g de Landé, o qual determina a razão entre o momento de dipolo magnético total e o momento angular total em estados onde esse momento angular é parcialmente de spin e de orbital. O fator g de Landé pode ser expresso por

$$g = \frac{4m_e}{\hbar^2} \left(\frac{\gamma_3^2}{E_c - E_v} \right) \quad (4.36)$$

onde $\gamma_3 = 3.01 \text{ eV\AA}(39)$, E_c é a energia mais baixa da banda de condução e E_v é a energia mais alta da banda de valência.

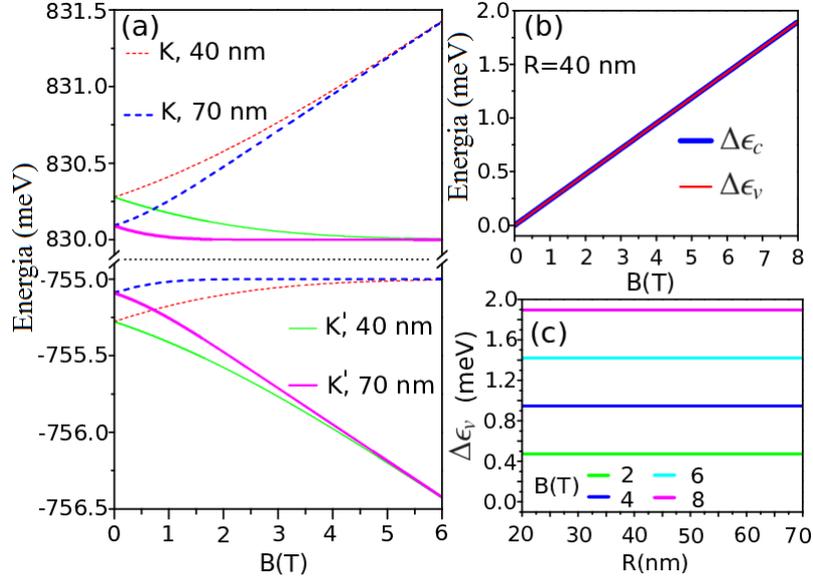


Figura 4.8: (a) Espectro energético do nível mais baixo da banda de condução e do nível mais alto da banda de valência no vale K com spin-up (linhas pontilhadas) e no vale K' com spin-down (linhas sólidas) em função do campo magnético para PQs com $R = 40 \text{ nm}$ (linhas vermelha e verde) e $R = 70 \text{ nm}$ (linhas azul e rosa), a linha horizontal tracejada preta separa a banda de condução da banda de valência. (b) Energia Efetiva do efeito Zeeman (EEZ) para os estados mais baixos da banda de condução (ΔE_c) e os estados mais altos da banda de valência (ΔE_v) vs. $B(T)$, para um PQ com $R = 40 \text{ nm}$. (c) Dependência de ΔE_v com relação ao tamanho do PQ, para diversos valores de campo magnético .

Agora podemos discutir sobre a energia Zeeman efetiva no MoS_2 , tanto para a banda de condução (ΔE_c) como para a banda de valência (ΔE_v), definidas por $\Delta E_c = E_{c,\uparrow}^K - E_{c,\downarrow}^{K'}$ e $\Delta E_v = E_{v,\uparrow}^K - E_{v,\downarrow}^{K'}$. A expressão de ΔE_c mede a diferença de energia entre estados de spin opostos mais baixos da banda de condução em vales distintos, a expressão ΔE_v é o análogo para a banda de valência, os índices $c(v)$ referem-se a banda de condução (valência) e os índices $\uparrow(\downarrow)$ a "direção" do spin. Percebe que com campo magnético nulo, os estados são degenerados tanto para com o spin como para o vale, e o valor da energia absoluta para o PQ com $R = 40 \text{ nm}$ é bem maior que a energia para o com $R = 70 \text{ nm}$, como esperado na figura 4.8 (a). O campo magnético separa cada um desses estados em estados com spin-up e spin-down. No regime de campo magnético fraco, existem quatro níveis distintos de energia associados com 2 vales e dois PQs de tamanhos diferentes, tanto na banda de condução como na banda de valência. Com o aumento da intensidade do campo magnético ($B(T)$), eles tendem a formar dois grupos pertencentes ao spin-up e ao spin-down na banda de condução. O mesmo vale para a banda de valência. Por conseguinte, em torno $B = 4.5 \text{ T}$ nós vemos que apenas dois níveis de energia permanecem,

tanto na banda de condução como na de valência, isso indica que no regime de campo magnético forte, os níveis de energia principalmente manifestam-se as características do *bulk*, ao invés das características dominadas pelo confinamento do PQ.

Com o intuito de revelar a física subjacente envolvida na dependência dos níveis de energia com relação ao tamanho do PQ e à intensidade do campo magnético, nós mostramos na figura 4.8 (b) a energia efetiva do efeito Zeeman (EEZ) vs B e na figura 4.8 (c) a EEZ vs raio do PQ com diversas intensidades de campo magnético. Note que, tanto para ΔE_c como ΔE_v nos PQs aumentam linearmente com o campo magnético, similar ao que acontece com o bulk da monocamada de MoS₂. Surpreendentemente, essas EEZs são essencialmente independentes do tamanho raio do PQ. Apesar de nosso modelo, encontramos que ΔE_c tem praticamente o mesmo valor que ΔE_v , esse comportamento "robusto" das EEZs contra o confinamento do PQ abrem a oportunidade de um controle magnético universal sobre o grau de liberdade, para PQs de todos os tamanhos. Devido ao fato das energias serem dependentes tanto do campo magnético quanto do confinamento, à primeira vista os resultados parecem incompreensíveis. A física subjacente pode ser entendida através de uma aproximação adiabática, em que se pode, aproximadamente considerar os resultados sendo compostos por duas contribuições: uma do confinamento e outra do campo magnético. Devido a SIT, o primeiro fator não contribui na EEZ. Portanto, a EEZ surge principalmente do campo magnético aplicado e permanece essencialmente invariante com a mudança do tamanho do raio no PQ. No regime do efeito Hall quântico, essa conclusão é trivial, pois os níveis de Landau são determinados somente pelo campo magnético.

Agora vamos falar sobre o fator g do vale, ingrediente crucial na determinação da física do vale. No cálculo do nosso modelo de duas bandas (modelo efetivo), nós obtemos a inclinação da energia Zeeman do vale vs B no PQ com $R = 40 \text{ nm}$ (vide figura (4.8 (b))), $\Delta E/\Delta B \approx 238 \mu\text{eV}/T$, da qual podemos extrair um fator g do vale $g_v = 4.11$. Por outro lado, para o espectro de energia do *bulk* da monocamada (equação(4.6)), nós obtemos um fator g para o *bulk* $g_v^{\text{bulk}} \approx 2(at/(2.56)^2)/(\Delta - \lambda_{so})\mu_B = 4.10$. Para obter g_v^{bulk} , nós havíamos ignorado a dependência não linear da energia Zeeman do vale em um campo magnético, a qual é desprezivelmente pequena. Uma boa concordância entre g_v do PQ com $R = 40 \text{ nm}$ e g_v^{bulk} para o *bulk* da monocamada, proporciona um maior apoio para a "robustez" da energia Zeeman do vale contra a geometria do PQ.

Devido ao *gap* entre as bandas contido nessa classe de materiais ser muito maior que outras escalas de energia relevantes, um modelo efetivo de uma banda fora adotado para descrever aproximadamente a física do vale (39, 40, 41), na qual o fator g da banda de condução é dado pela expressão (4.36), através do uso dos orbitais de Kohn-Sham e ajustando à dispersão da banda, obtemos $g_v^{\text{eff}} = 3.87$. Vale a pena notar que (i) para o modelo efetivo (de uma banda), o fator g depende principalmente dos parâmetros de banda do *bulk*, assim não é adequada para verificar a dependência do efeito Zeeman no vale com relação ao tamanho do raio do PQ, (ii) usando o modelo efetivo (de uma banda), ainda que possamos obter magnitude similar da energia Zeeman do vale, o efeito subjacente do confinamento é difícil de se revelar, (iii) não é uma boa escolha usar o modelo efetivo (de uma banda) para determinar o espectro magneto-óptico de absorção/e-

missão, sobre o qual trataremos no próximo capítulo, que depende tanto do espectro de energia da banda de condução como da de valência. Do modelo de duas bandas, nós determinamos os níveis de energia das duas bandas simultaneamente e consistentemente, algo que não pode ser feito de forma similar pelo modelo efetivo (de uma banda), no qual as bandas são resolvidas separadamente.

5 ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓPTICA E MAGNETO ÓPTICA COM SPIN E VALE SELECIONADOS

Neste capítulo abordaremos as propriedades ópticas e magneto-ópticas do MoS_2 excitado pela luz CP e LP, sendo na seção 5.1 abordado os aspectos teóricos da interação radiação-matéria, na seção 5.2 aplicaremos a teoria ao MoS_2 , na seção 5.3 e 5.4 abordaremos de forma breve as propriedades ópticas da monocamada do MoS_2 para os casos com e sem campo magnético, nas seções 5.5 e 5.6 faremos o mesmo, porém agora no PQ, na seção 5.6 abordaremos o efeito da luz LP no PQ do MoS_2 .

5.1 INTERAÇÃO RADIAÇÃO-MATÉRIA

Nós usaremos uma aproximação semi-clássica para derivar o Hamiltoniano que descreve a interação entre um campo eletromagnético externo e os elétrons em um semiconductor. Nessa aproximação o campo eletromagnético é tratado classicamente enquanto os elétrons são descritos pelas funções de onda da mecânica quântica. Embora essa aproximação não possa ser considerada tão rigorosa quanto o tratamento puramente quântico, no qual as ondas eletromagnéticas são quantizadas em fótons, tal aproximação tem a vantagem de ser mais fácil e simples de entender, além de gerar os mesmos resultados que o tratamento puramente quântico, incluindo as emissões espontâneas.

Começaremos pelo Hamiltoniano não perturbado de um elétron, introduzido pela equação

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (5.1)$$

Para descrever o campo eletromagnético, introduzimos um potencial vetor $\vec{A}(\vec{r}, t)$ e um potencial escalar $\Phi(\vec{r}, t)$. Devido à invariância de calibre, a escolha desses potenciais não é única, por simplicidade escolheremos o calibre de Coulomb

$$\begin{aligned} \Phi &= 0 \\ \nabla \cdot \vec{A} &= 0 \end{aligned} \quad (5.2)$$

Sendo os campos elétrico e magnético dados pelas seguintes expressões

$$\begin{aligned}\vec{E} &= -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \\ \vec{B} &= \nabla \times \vec{A}\end{aligned}\quad (5.3)$$

onde m é a massa do elétron.

Para adicionarmos o efeito do campo eletromagnético no Hamiltoniano do elétron basta fazer a substituição de Peierls (38), obtendo o Hamiltoniano da seguinte forma

$$H = \frac{1}{2m} [\vec{p} + e\vec{A}]^2 + V(r) \quad (5.4)$$

O termo $\frac{1}{2m} [\vec{p} + e\vec{A}]^2$, pode ser expandido da seguinte forma

$$\frac{1}{2m} \left[\vec{p} + \frac{e\vec{A}}{c} \right]^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{2m} \vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{e}{2m} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e^2 A^2}{2m} \quad (5.5)$$

Usando a definição de \vec{p} como um operador $(-i\hbar)\nabla$, podemos expressar o termo $\vec{p} \cdot \vec{A}$ como

$$(\vec{p} \cdot \vec{A})f(r) = \vec{A} \cdot (-i\hbar\nabla f) + (-i\hbar\nabla \cdot \vec{A}) \cdot f \quad (5.6)$$

Da equação (5.2) em conjunto com a equação (5.6) temos que $\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}$, como queremos calcular as propriedades ópticas do material, o termo $e^2 A^2/2m$ pode ser desprezado, pois estamos considerando que a intensidade da luz aplicada é fraca, partindo desse pressuposto temos

$$H = H_0 + \frac{e}{m} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (5.7)$$

Esse termo extra adicionado a H_0 descreve a interação entre a radiação e o elétron, dessa forma o Hamiltoniano de interação luz-matéria, pode ser expresso

$$H_{L-M} = \frac{e}{m} \vec{A} \cdot \vec{p} = e \vec{A} \cdot \vec{v} \quad (5.8)$$

Note que a forma de H_{L-M} depende da escolha de calibre, outra forma comumente utilizada na literatura é

$$\mathbf{H}_{L-M} = (-e)\vec{r}\cdot\vec{E}. \quad (5.9)$$

A equação (5.9) é equivalente a equação (5.8) no limite em que o vetor de onda \vec{k} da onda eletromagnética é pequeno; a equação (5.9) corresponde à aproximação do dipolo elétrico, já a equação (5.8) é mais geral, além disso ambas as formas desprezam o termo quadrático $e^2 A^2/2m$.

Novamente, tomaremos a abordagem mais simples, primeiramente assumindo que \vec{A} é fraco o suficiente para aplicarmos uma teoria de perturbação dependente do tempo, na forma da regra de ouro de Fermi, para calcular a probabilidade de transição por unidade de volume para um elétron com estado na banda de valência $|v\rangle$ (com energia E_v e vetor de onda k_v) para a banda de condução $|c\rangle$ (com uma energia correspondente E_c e vetor de onda k_c). Para isso devemos avaliar o elemento de matriz $|\langle c|\mathbf{H}_{L-M}|v\rangle|^2$:

$$|\langle c|\mathbf{H}_{L-M}|v\rangle|^2 = (e/m)^2 |\langle c|\vec{A}\cdot\vec{p}|v\rangle|^2 \quad (5.10)$$

Podemos escrever \vec{A} da seguinte forma

$$\vec{A} = A_0\vec{\alpha} \left(e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} + e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \right). \quad (5.11)$$

O cálculo do elemento de matriz $\langle c|\vec{A}\cdot\vec{p}|v\rangle$ envolve uma integração sobre o termo dependente do tempo $e^{-i\omega t}$, a qual em conjunto com os fatores nas funções dos elétrons de Bloch levam formalmente a

$$\int e^{iE_c t/\hbar} e^{-i\omega t} e^{-iE_v t/\hbar} dt \propto \delta(E_c(k_c) - E_v(k_v) - \hbar\omega) \quad (5.12)$$

sendo a função δ achada na regra de ouro de Fermi. Esse resultado significa que o elétron na banda de valência absorve a energia do fóton e então é excitado para a banda de condução. Consequentemente o termo $e^{-i\omega t}$ descreve um processo de absorção. De maneira similar, o elemento de matriz para $e^{i\omega t}$ dá origem à $\delta(E_c(k_c) - E_v(k_v) + \hbar\omega)$, sendo que esse termo descreve um processo de emissão. Em outras palavras, a equação (5.11) descreve tanto um processo de absorção quanto de emissão de fótons por elétrons em um semicondutor sobre a influência de um campo eletromagnético externo.

5.2 INTERAÇÃO RADIAÇÃO-MATÉRIA APLICADO AO MOS₂

Agora, aplicando a teoria geral, descrita na seção anterior, queremos descobrir uma expressão para o Hamiltoniano de Interação Radiação-Matéria, afim de calcularmos a intensidade da absorção, bem como as regras de seleção do material, tanto no caso do *bulk*, como do PQ, além de analisar o efeito do campo magnético na intensidade das transições.

Para luz CP consideramos $\vec{\alpha}_{CP} = (1, \cos(\omega t - \sigma\pi/2), 0)^T$ com $\sigma = \pm 1$ correspondentes a helicidades positiva e negativa respectivamente, já para a luz LP consideramos $\vec{\alpha}_{LP} = (\alpha_x, \alpha_y, 0)^T$, onde $\alpha_{x/y}$ corresponde a componente na direção $\hat{x}(\hat{y})$ da polarização da luz.

Considerando $\vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1$ e definindo $\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_k H_{ef}$, observe que pela definição de \vec{v} já podemos afirmar que a adição de um campo magnético não irá alterar o nosso Hamiltoniano, podemos reescrevê-lo da seguinte forma

$$H_{L-M} = e^{i\omega t} \hat{W}^\dagger + e^{-i\omega t} \hat{W} \quad (5.13)$$

onde, para a luz CP temos

$$\hat{W}^\dagger = e \frac{ta}{2\hbar} A_0 (\tau \sigma_x - i \sigma_y) \quad (5.14)$$

$$\hat{W} = e \frac{ta}{2\hbar} A_0 (\tau \sigma_x + i \sigma_y) \quad (5.15)$$

para a luz LP as expressões ficam da seguinte forma

$$\hat{W}^\dagger = \hat{W} = e \frac{ta}{\hbar} A_0 (\tau \alpha_x \sigma_x + \alpha_y \sigma_y). \quad (5.16)$$

Agora podemos reescrever o Hamiltoniano de interação para absorção, H_{L-M} na forma matricial para luz CP

$$H_{L-M}^{CP,\sigma} = e \frac{ta}{2\hbar} A_0 \begin{pmatrix} 0 & \tau + \sigma \\ \tau - \sigma & 0 \end{pmatrix} \quad (5.17)$$

e para a luz LP

$$H_{L-M}^{LP,\vec{\alpha}} = e \frac{ta}{\hbar} A_0 \begin{pmatrix} 0 & \tau \alpha_x - i \alpha_y \\ \tau \alpha_x + i \alpha_y & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.18)$$

Como a intensidade de absorção é proporcional à taxa de transição entre os estados, podemos expressá-la da seguinte forma

$$I \propto \sum_{c,v} |\langle \Psi_c | H_{L-M} | \Psi_v \rangle|^2 \Upsilon \Omega \quad (5.19)$$

sendo $\Psi_c(\Psi_v)$ a função de onda dos estados da banda de condução (valência), e

$$\Upsilon = \delta(E_c(k_c) - E_v(k_v) - \hbar\omega) = \frac{\gamma}{\pi ((\hbar\omega - (E_c - E_v))^2 + \gamma^2)} \quad (5.20)$$

essa versão diferente da regra de ouro de fermi, mostrada na equação (5.12) é utilizada para deixar o resultado teórico similar ao experimental, trocando uma função delta de dirac por uma lorentziana, com um parâmetro γ que define a largura do pico.

A expressão de Ω é dada pela distribuição de fermi-dirac, a qual para uma temperatura próxima ao zero absoluto, é dada pela expressão

$$\Omega = \chi(E_F - E_c) - \chi(E_F - E_v) \quad (5.21)$$

onde E_F é o nível de Fermi e $\chi(x)$ é a função degrau. Neste capítulo estudaremos apenas as transições dentro de um mesmo vale, bem como para estados com o mesmo número quântico de spin.

5.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS NA MONOCAMADA DE DCMT

Primeiramente vamos analisar como ocorrem as transições dos níveis no *bulk*, na ausência do campo magnético, dada as auto funções para o *bulk* na equação (3.4), podemos calcular a taxa de transição, obtendo para $\tau = 1$, $s_z = \pm 1$ a seguinte expressão

$$\langle c, \vec{k} | H_{L-M}^{CP,+} | v, \vec{k} \rangle = \frac{2m_0at}{\hbar} \delta_{szc,szv} (\sin\phi_{\vec{k}} + \cos\phi_{\vec{k}} \cos\vartheta_n) \quad (5.22)$$

$$\langle c, \vec{k} | H_{L-M}^{CP,-} | v, \vec{k} \rangle = 0 \quad (5.23)$$

onde $s_zv(szc)$ é o índice do spin do estado na banda de valência (condução), para $\tau = -1$, $s_z = \pm 1$ basta trocar o sinal + pelo - em $H_{L-M}^{CP,\sigma}$. Como resultado temos como efeito da interação da

luz uma seleção do vale, de forma que a polarização da luz "escolhe" se a transição ocorrerá no vale K ou K' . A luz LP, não seleciona o vale, por esse motivo provoca transições com maior intensidade, pois ocorrem ao mesmo tempo em ambos os vales.

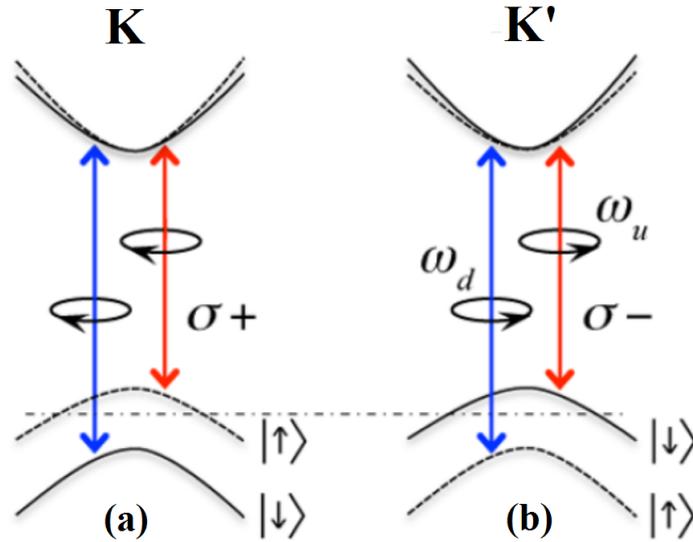


Figura 5.1: Regras de transição ópticas do vale e do spin nos vales K (a) e K' (b), onde ω_u e ω_d são as frequências de transição, geradas pelas transições dos estados da banda de valência para a banda de condução, para spin-up e spin-down, sendo ω_u a menor frequência e ω_d a maior (19).

O Hamiltoniano de interação com a luz acopla somente a parte orbital da função de onda, sendo o spin conservado nas transições ópticas. Devido ao contraste da separação dos spins no topo da banda de valência nos vales K e K' a regra de seleção óptica do vale se torna dependente das regras de seleção do spin, conforme mostrado na figura (5.1)(a) e (5.1)(b). Por causa do acoplamento do spin e do vale, além das regras de seleção óptica do vale, devido à quebra da simetria de inversão, a luz e a polarização do spin são relacionados de formas opostas com relação às duas frequências (ω_u , ω_d), efeito similar às transições entre bandas envolvendo buracos "pesados" e "leves" em semicondutores do tipo III-V.

5.4 PROPRIEDADES MAGNETO ÓPTICAS DA MONOCAMADA DE DCMT

A presença de campo magnético, gera uma quantização dos níveis de energia, sendo que a taxa de transição, pode ser calculada utilizando a expressão generalizada dos auto-vetores, fornecida pela equação (4.15), temos:

$$\langle \Psi_n^{\tau,+} | H_{L-M}^{CP,\pm} | \Psi_m^{\tau,-} \rangle = M \delta_{szc,szv} [(\tau + \sigma) c_{1,n}^{\tau,+} c_{2,m}^{\tau,-} \delta_{n,m+\tau} + (\tau - \sigma) c_{2,n}^{\tau,+} c_{1,m}^{\tau,-} \delta_{n+\tau,m}] \quad (5.24)$$

onde

$$M = \frac{etaA_0}{2\hbar N_\tau^{n,+} N_\tau^{m,-}}. \quad (5.25)$$

A regra de seleção para esse caso é exemplificada na figura (5.2).

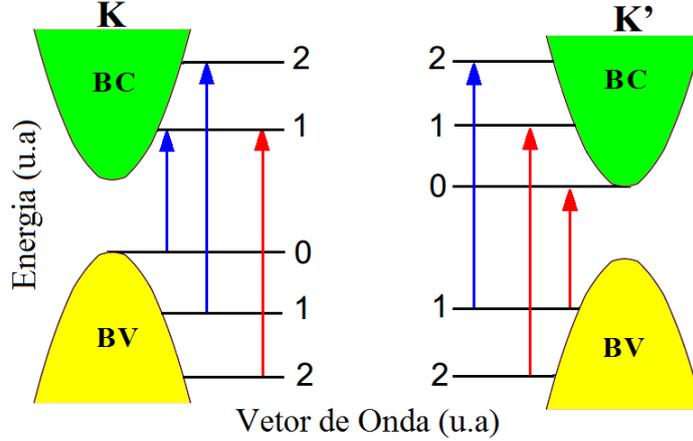


Figura 5.2: Regras de seleção para o *bulk* com campo magnético na direção \hat{z} , nos vales K a esquerda e K' a direita, com luz CP; mostrando as transições da banda de valência (amarelo) para a banda de condução (verde), sendo as transições de σ_+ representadas pela cor azul e as transições de σ_- representadas pela cor vermelha, adaptado de (41).

Diferente do caso sem campo, agora temos transições ocorrendo em ambos os vales, para os dois tipos de polarização, sendo apenas as transições do modo "zero" de cada vale, permitidas para apenas uma única polarização, porém a intensidade das transições oriundas de σ_- no vale K são da ordem de 10^{-4} se comparadas com as transições de σ_+ no mesmo vale, o mesmo efeito ocorre no vale K' , porém de forma inversa (42). Portanto, na prática existe uma seleção do vale através da polarização da luz, porém como temos uma quantização do espectro, cada polarização da luz gera um conjunto de vários picos, tendo o campo magnético como efeito aumentar a diferença de energia entre tais picos, com o aumento da intensidade. A mudança de direção do campo desloca o modo "zero" de uma banda para a outra, tendo na prática o efeito de "transformar" o vale K no vale K' porém sem inverter a sua polarização. As correções da banda, oriundas de modelos k.p de ordens superiores, modificam a intensidade da absorção por volta de 0.1% (42).

5.5 PROPRIEDADES ÓPTICAS NO PONTO QUÂNTICO

No PQ, podemos calcular o elemento da matriz de transição, através da seguinte expressão

$$\begin{aligned} \langle \Psi_c | H_{L-M}^{CP,\pm} | \Psi_v \rangle = & \pi \frac{A_0}{\hbar} \delta_{szc,szv} ((\tau - \sigma) \delta_{mv,mc+\tau}) R_{-\sigma} \\ & + \pi \frac{A_0}{\hbar} \delta_{szc,szv} ((\tau + \sigma) \delta_{mc,mv+\tau}) R_{+\sigma} \end{aligned} \quad (5.26)$$

onde

$$\begin{aligned} R_{-\sigma} &= \int_0^R \bar{b}_c^* \bar{a}_v r dr \\ R_{+\sigma} &= \int_0^R \bar{a}_c^* \bar{b}_v r dr \end{aligned} \quad (5.27)$$

$a_{c/v}$ e $b_{c/v}$ são as componentes radiais do espinor dos estados da banda de condução/valência, definidos pelas equações (3.21) e (3.22) respectivamente.

A equação (5.26) claramente mostra a regra de seleção para as transições ópticas excitadas pela luz CP nos PQs de MoS₂, também definidas por $mv - mc = \pm\tau$ e $szv = szc$.

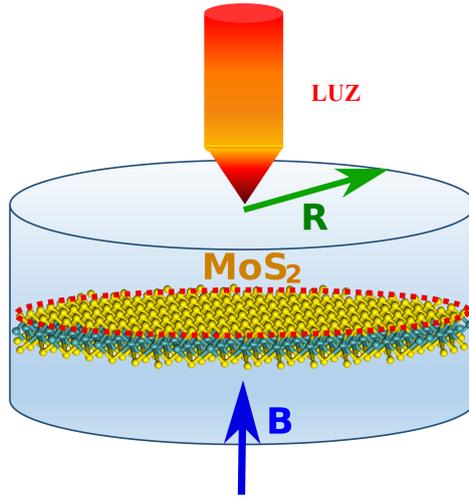


Figura 5.3: Esquema de um PQ, formado por uma monocamada de MoS₂, com raio R , indicado por um círculo vermelho, excitado pela luz. Um campo magnético B , pode ser aplicado perpendicularmente ao material.

A magnitude das taxas de transição são determinadas pelas integrais $R_{-\sigma}$ e $R_{+\sigma}$, para as transições que ocorrem quando $\tau = \pm\sigma$ respectivamente. Desde que $|a_c(r)| > |b_c(r)|$ e $|a_v(r)| < |b_v(r)|$, a integral $R_{-\sigma}$ é menor que $R_{+\sigma}$. Portanto, a absorção no vale $\tau = \sigma$ é mais forte do que a absorção no vale $\tau = -\sigma$, o que leva a uma seleção do vale com relação ao espectro de absorção.

As figuras (5.4)(a) e (5.4)(b), descrevem o espectro de absorção óptico, na ausência de campo magnético, de um PQ com $R = 40 \text{ nm}$, bombeado por uma luz CP, conforme mostrado na figura (5.3). Interessantemente, podemos ver que a polarização do espectro de absorção está bloqueado com o grau de liberdade do vale, manifestado pela intensidade do espectro de absorção com $\sigma = \tau$, sendo 10^6 vezes mais forte que aquele com $\sigma = -\tau$, além disso o espectro é polarizado pelo spin. Assim, os PQs herdam a dependência na regra de seleção óptica relacionada ao spin e ao vale, da sua contraparte, o *bulk* bidimensional de MoS₂. Apesar da distinção da polarização do vale e do spin no espectro de absorção em vales distintos, seus padrões são os mesmos requeridos pela SIT.

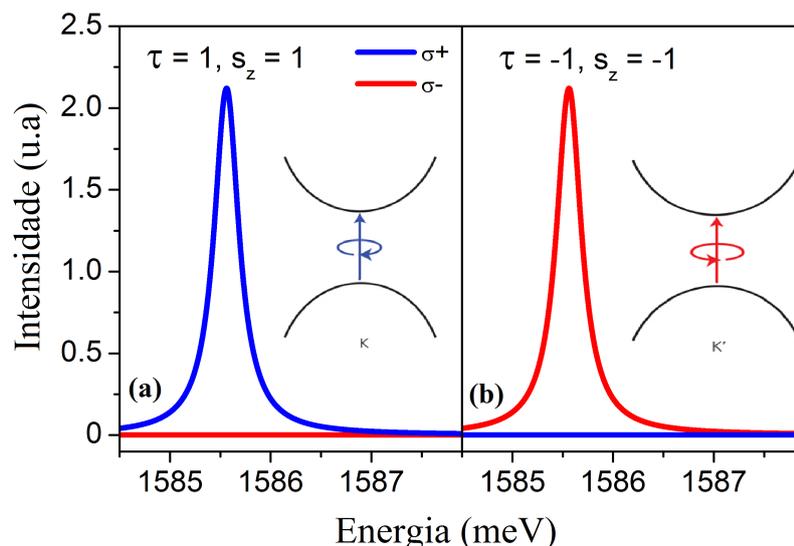


Figura 5.4: Transição entre os estados fundamentais da banda de condução e valência na ausência de campo magnético, com luz CP, demonstrando a seleção do vale, em (a) temos o vale K e em (b) o vale K' , em um PQ com $R = 40 \text{ nm}$

Nas figuras (5.5) (a)-(d) e (5.6) (a)-(d) nós mostramos o espectro de absorção óptica, na ausência de campo magnético, como função da energia de excitação para diversos valores de raio para o PQ, R entre 20 e 80 nm. As transições envolvidas nas figuras (5.5) (a)-(d) e (5.6) (a)-(d) marcadas pelos números de 1 a 16, são identificadas pelas transições dos números quânticos m e n contidos nas figuras (5.5)(e) para o vale K e (5.6)(e) para o vale K' .

Nós observamos que diferentemente do PQ tradicional dos semicondutores, vários picos resultantes da excitação discretizada do PQ de MoS_2 são observados. Conforme o tamanho do PQ diminui, os picos do espectro de absorção se submetem a um deslocamento em direção ao comprimento de onda do azul. Em outras palavras, a redução do tamanho do PQ, empurra as excitações do elétron a tomar lugar entre estados mais energéticos, como resultado do aumento do confinamento nos elétrons induzidos pelo encolhimento do PQ. Portanto, a absorção seletiva do acoplamento do spin e do vale, tem o ajuste da frequência de transição feito através do controle da geometria do PQ, em contraste com o *bulk* bidimensional, onde a frequência de transição era unicamente determinada pela estrutura eletrônica da banda. Além do deslocamento para o azul da frequência de transição, a intensidade da absorção também pode ser controlada pela geometria do PQ, devido ao fato de o tamanho do intervalo entre os picos, ser dependente do tamanho do PQ. De fato, o aumento do tamanho do PQ, resulta na redução da energia de separação entre os estados confinados. Assim como o tamanho do ponto aumenta, os picos de absorção ficam cada vez mais perto uns dos outros, conforme mostrado nas figuras (5.5) (a)-(d) e (5.6) (a)-(d). Eventualmente, vários picos, oriundos de transições individuais se fundem para obter um único pico composto com intensidade aumentada. Por exemplo, para o PQ com $R = 20 \text{ nm}$, figura (5.6) (a), o pico de menor energia é gerado apenas pela transição (1) (conforme figura (5.6) (e)), entretanto para o PQ com $R = 80 \text{ nm}$ nós observamos uma intensidade de absorção muito superior, oriunda da

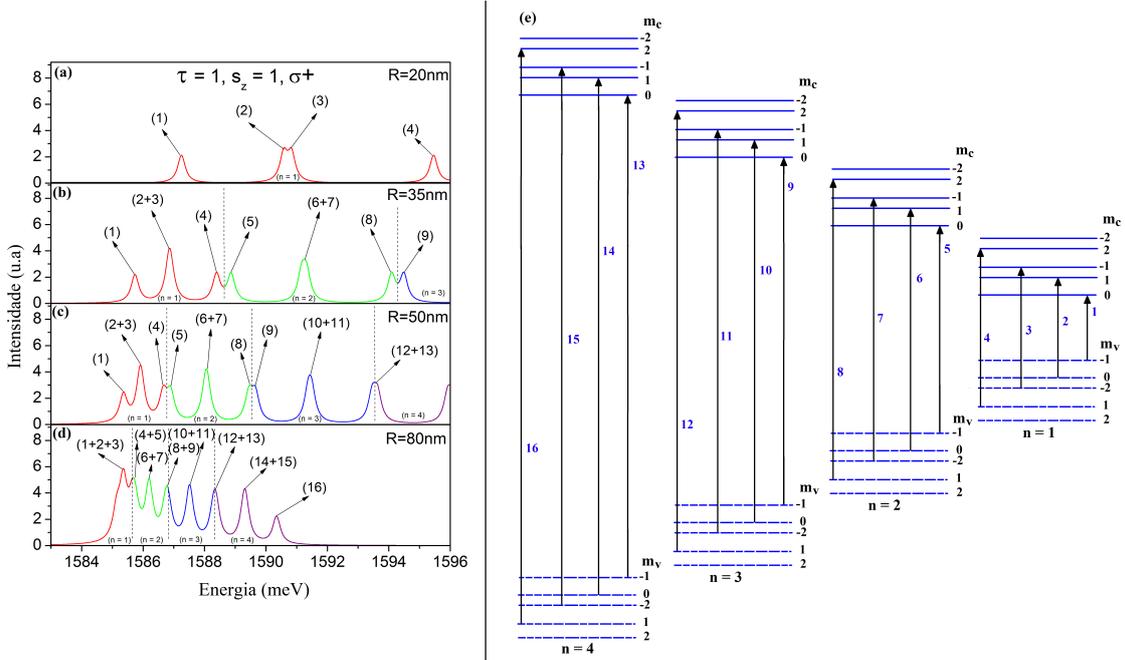


Figura 5.5: (a)-(d) Intensidade do espectro de absorção para os estados com spin-up no vale K sobre a excitação de σ_+ , luz CP no sentido horário, para PQs de $R = 20, 35, 50$ e 80 nm, respectivamente, (e) Diagrama de transições identificando as transições numeradas em (a)-(d). As cores nas curvas servem para identificar o número quântico principal (n) das transições dos estados envolvidos.

fusão dos picos originados pelas transições (1+2+3), as quais no PQ com $R = 20$ nm referem-se a três picos distintos, com intensidade de absorção mais fraca, indicada pelas transições (1), (2) e (3) respectivamente.

Um outro método alternativo de controlar o espectro de absorção é através do ajuste do nível de Fermi (E_F). A figura (5.7)(a)-(c) mostra o espectro de absorção para estados no vale K com spin-up, para três valores do nível de Fermi, $E_F = 0, 831, 832$ meV respectivamente, os estados correspondentes no vale K' para spin-down são mostrados na figura (5.7)(d)-(f). É observado que a regra de seleção óptica do vale e do spin é independente do nível de Fermi, como esperado, entretanto, tanto no vale K como no K' , o número de picos de absorção diminuem quando o nível de Fermi é aumentado. Isso é atribuído ao aumento do número de estados ocupados, os quais proíbem transições ópticas envolvendo os mesmos. A dependência do nível de Fermi para a absorção óptica permite um controle do espectro de absorção, através da dopagem e/ou aplicação de um potencial.

5.6 PROPRIEDADES MAGNETO ÓPTICAS NO PONTO QUÂNTICO

Com o conhecimento dos níveis de energia do PQ, sob efeito de um campo magnético perpendicular, nós estamos prontos para estudar as propriedades magneto ópticas do material. As componentes radiais dos espinores são agora definidas pelas equações (4.28) e (4.29). A figura

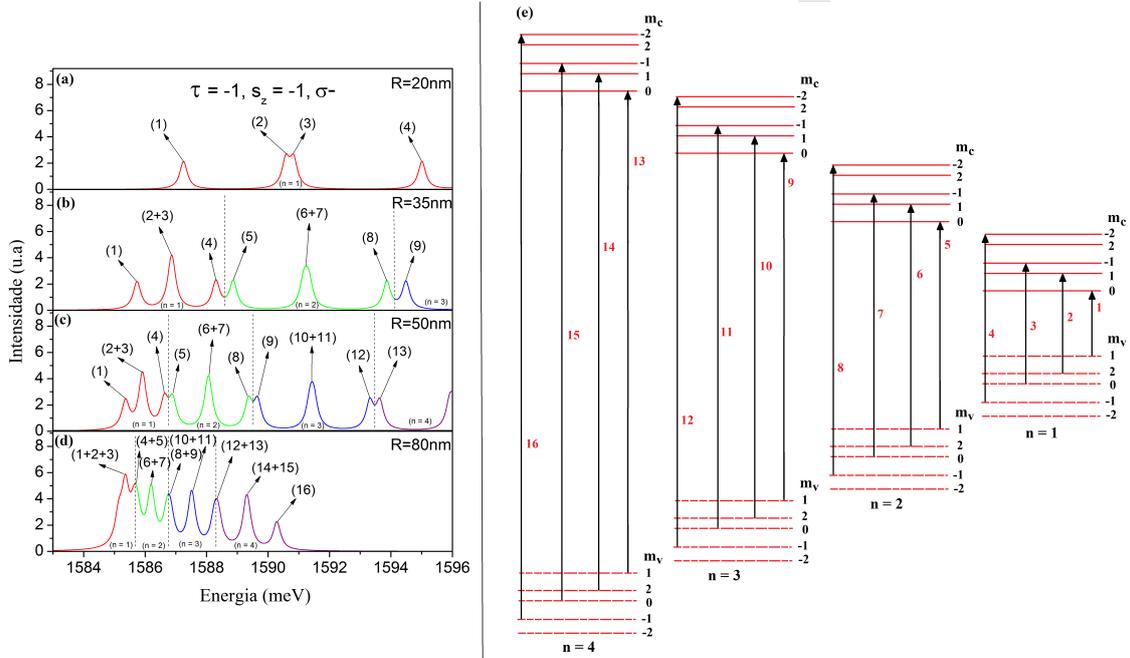


Figura 5.6: (a)-(d) Intensidade do espectro de absorção para os estados com spin-down no vale K' sobre a excitação de σ_- , luz CP no sentido anti-horário, para PQs de $R = 20, 35, 50$ e 80 nm, respectivamente, (e) Diagrama de transições identificando as transições numeradas em (a)-(d). As cores nas curvas servem para identificar o número quântico principal (n) das transições dos estados envolvidos.

(5.8) mostra o espectro de absorção magneto-óptica para um PQ com $R = 40$ nm no vale K , com spin-up (a)-(d), sob uma luz CP na direção σ_+ , e no vale K' , com spin-down (e)-(h), sob uma luz CP na direção σ_- ; para diversos valores de campo magnético $B = 0, 2, 10$ e 15 T. Algumas características interessantes são observadas. Primeiramente, a absorção magneto-óptica é dependente tanto do spin como do vale, da mesma forma que ocorre na ausência de campo magnético. Particularmente o pico correspondente a energia de excitação mais baixa, relacionada a transição entre bandas, envolvendo o nível de Landau zero (0), é totalmente polarizado pelo vale, com dichroísmo igual a um. Assim a polarização da absorção magneto-óptica é bloqueada com o vale. Segundamente, para um valor fixo do tamanho do ponto, aumentando (diminuindo) a intensidade do campo magnético resulta em um deslocamento do espectro de absorção para o azul (vermelho). Isso acontece, pois o campo magnético induz um confinamento efetivo, caracterizado pelo comprimento magnético l_B , o qual é mais evidente em um campo magnético forte. Adicionalmente, o campo magnético induz uma quantização magnética, que força o PQ a absorver fótons de maior energia, quanto maior é o campo magnético, maior é a capacidade do PQ de absorver fótons com energias maiores. Terceiramente, no regime de campo magnético forte a intensidade da absorção pode ser aumentada através do aumento da intensidade do campo magnético, o qual aumenta a degenerescência dos níveis de Landau.

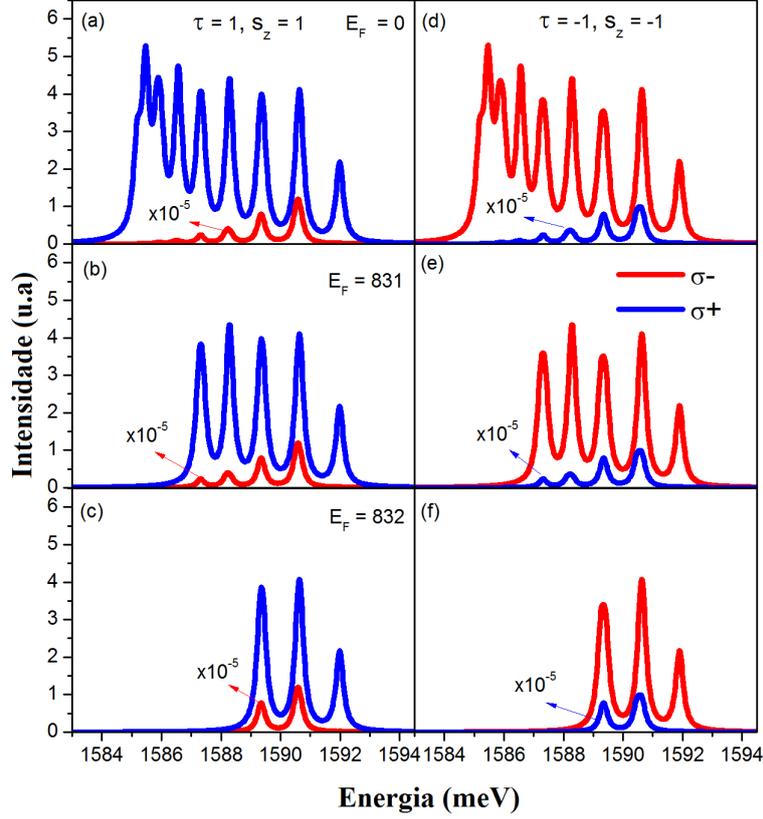


Figura 5.7: Espectro de absorção óptica, na ausência de campo magnético, representando energias de transição mais elevadas, para o vale K com spin-up (a)-(c) e o vale K' com spin-down (d)-(f) em um PQ com $R = 70 \text{ nm}$, sob luz CP com σ_+ (a)-(c) e σ_- (d)-(f). Três valores para energia de Fermi são considerados $E_F = 0, 831, 832 \text{ meV}$ respectivamente.

5.7 ESPECTRO DE ABSORÇÃO DOS PONTOS QUÂNTICOS IRRADIADOS PELA LUZ LINEARMENTE POLARIZADA

Para a luz LP o elemento da matriz de transição pode ser dado pela expressão

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_c | H_{L-M}^{LP, \vec{\alpha}} | \Psi_v \rangle = & 2\pi \frac{A_0}{\hbar} \delta_{szc, szv} ((\tau\alpha_x + i\alpha_y)\delta_{mv, mc+\tau}) R_{-\sigma} \\
 & + 2\pi \frac{A_0}{\hbar} \delta_{szc, szv} ((\tau\alpha_x - i\alpha_y)\delta_{mc, mv+\tau}) R_{+\sigma}.
 \end{aligned} \quad (5.28)$$

A equação (5.28) claramente mostra a regra de seleção para as transições ópticas excitadas pela luz LP nos PQs de MoS_2 , também definidas por $mv - mc = \pm\tau$ e $szv = szc$, a mesma do caso com luz CP. Adicionalmente, parecido com o caso da luz CP, a magnitude das taxas de transição é também determinadas pelas integrais $R_{\pm\sigma}$ para as transições nos vales $\tau = \pm\sigma$ respectivamente, entretanto não há polarização do vale no espectro de absorção, como no caso com luz CP.

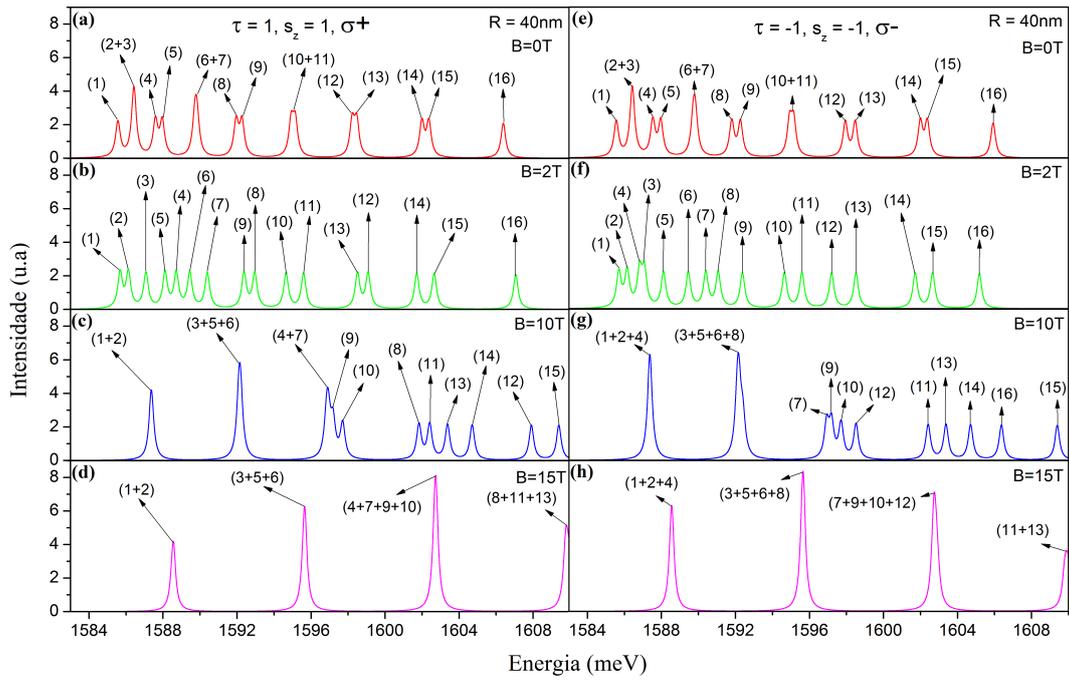


Figura 5.8: (a)-(d) Intensidade do espectro de absorção para os estados com spin-up no vale K sobre a excitação de σ_+ , luz CP no sentido horário, para um PQ com $R = 40 \text{ nm}$, com a aplicação de campos magnéticos com intensidade $B = 0, 2, 10 \text{ e } 15 \text{ T}$ respectivamente, as transições são identificadas conforme o diagrama da figura (5.5)(e). (e)-(f) Intensidade do espectro de absorção para os estados com spin-down no vale K' sobre a excitação de σ_- , luz CP no sentido anti-horário, para um PQ com $R = 40 \text{ nm}$, com a aplicação de campos magnéticos com intensidade $B = 0, 2, 10 \text{ e } 15 \text{ T}$ respectivamente, as transições são identificadas conforme o diagrama da figura (5.6)(e).

Com o intuito de focar na dependência da absorção óptica dos PQs sob o efeito de uma luz incidente LP, podemos ver na figura (5.9) o espectro de absorção tanto para spin-up como spin-down, sob efeito de luz CP σ_+ e σ_- além de luz LP, nos vales K e K' em um PQ de $R = 70 \text{ nm}$. A contribuição total do espectro de absorção para ambos os vales, a qual se refere ao que se pode ser obtido experimentalmente também é mostrado. Obviamente a luz LP gera excitações ópticas em ambos os vales, diferentemente da luz CP, onde o grau de liberdade do vale pode ser seletivamente acessado pela helicidade óptica (σ_+ e σ_-). Portanto a magnitude da intensidade total de absorção sob luz LP é o dobro da obtida sob luz CP.

Agora vamos falar do efeito do campo magnético, na figura (5.10) nós mostramos o espectro de absorção magneto-óptico de um PQ com $R = 70 \text{ nm}$ sob efeito de luz CP e LP com um campo magnético perpendicular $B = 8 \text{ T}$. Uma vez que o campo magnético induz um confinamento magnético extra em adição ao potencial de confinamento do PQ, nós observamos que existe uma maior separação entre os picos de absorção, do que encontrado na ausência de campo magnético, basta comparar as figuras (5.9) e (5.10). Além disso, a formação de níveis de Landau degenerados com a presença de campo magnético forte, leva ao aumento da intensidade da absorção, a qual depende da degenerescência dos níveis de Landau. Essa é a manifestação da contribuição coletiva dos ramos nos quais os níveis de Landau são compostos.

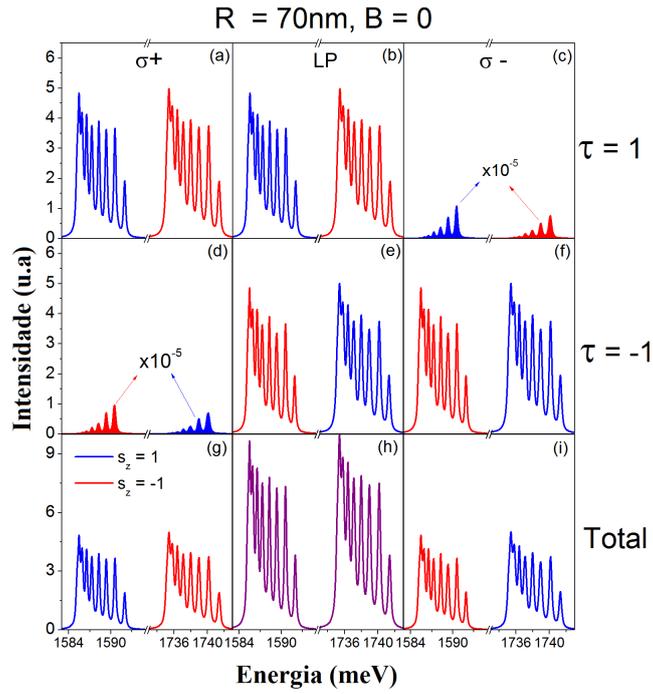


Figura 5.9: Espectro de absorção magneto-óptica para um PQ com $R = 70\text{ nm}$, para estados no vale K com spin-up (curvas azuis) e spin-down (curvas vermelhas), sob luz CP na direção σ_+ (a), luz LP (b) e luz CP na direção σ_- (c). Os análogos correspondentes no vale K' e à contribuição total são mostrados em (d)-(f) e (g)-(i), respectivamente.

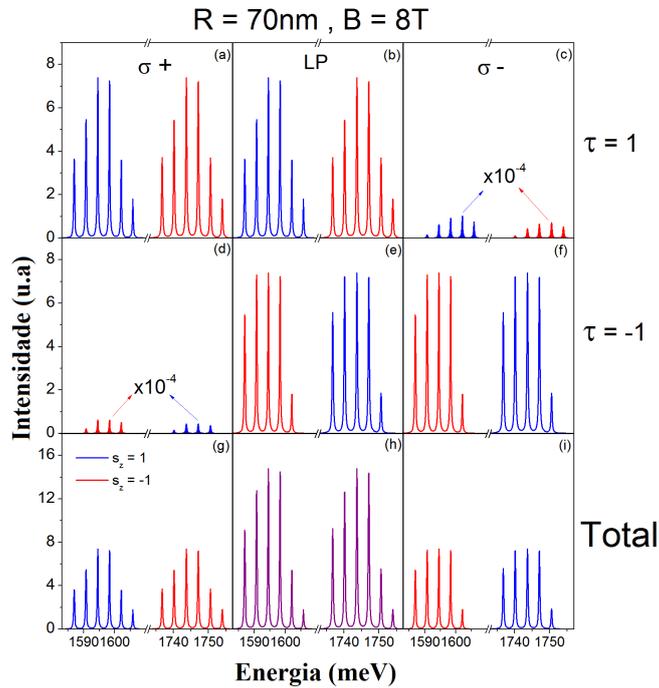


Figura 5.10: Espectro de absorção magneto-óptica para um PQ com $R = 70\text{ nm}$, para estados no vale K com spin-up (curvas azuis) e spin-down (curvas vermelhas), sob luz CP na direção σ_+ (a), luz LP (b) e luz CP na direção σ_- (c). Os análogos correspondentes no vale K' e à contribuição total são mostrados em (d)-(f) e (g)-(i), respectivamente. Foi escolhido um campo magnético $B = 8\text{ T}$

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nós determinamos o espectro de energia e depois avaliamos a energia efetiva do efeito Zeeman, nos PQs de monocamadas de MoS_2 . Nós observamos o surgimento de modos de energia independentes do campo magnético (*locked energy modes*), presentes tanto no nível mais baixo da banda de condução como o mais alto da banda de valência, os quais podem ser associados à certas propriedades topológicas semelhantes ao modo de energia zero no grafeno. Observamos que conforme o campo magnético aumentava, víamos uma evolução dos níveis de energia atômica no vale degenerado (campo magnético zero) para a quebra da simetria de reversão temporal nos níveis de Landau, oriunda da competição entre o efeito do potencial de confinamento, originado pela geometria do PQ, e o confinamento efetivo originado pelo campo magnético perpendicular. Uma comparação entre o espectro de energia do PQ e do *bulk* da monocamada é também discutido, através do mapeamento da estrutura da banda nos PQs e o espectro de energia do *bulk* no regime de campo magnético forte, e os cruzamentos dos níveis de Landau. Além disso, nós achamos que a energia efetiva do efeito Zeeman, aumenta linearmente com um campo magnético perpendicular aplicado, porém permanece robusta contra o potencial de confinamento do PQ, abrindo oportunidade para um controle universal do pseudospin do vale em PQs de quaisquer tamanhos. Nós enfatizamos que a dependência do efeito Zeeman no vale, com relação ao campo magnético, nos PQs mostra propriedades distintas, se comparadas com as induzidas pelo efeito Aharonov-Bohm em anéis quânticos (43), onde a energia Zeeman do vale exibe um comportamento oscilatório em função do fluxo magnético, adicionalmente o efeito Zeeman no vale induzido pelo efeito Aharonov-Bohm, é muito mais fraco do que o apresentado no PQ sujeito a um campo magnético.

Ao investigar as propriedades ópticas e magneto-ópticas dos PQs e monocamadas de MoS_2 , obtemos o espectro óptico e magneto-óptico de absorção para o MoS_2 . Para o espectro magneto-óptico de absorção, consideramos tanto a luz CP, como LP, por outro lado observamos que os PQs herdam a seleção do vale e do spin, com luz CP, do *bulk* da monocamada. Por outro lado, interessante, nós observamos que a absorção dependente do vale e do spin, com uma frequência de transição ajustável, abre a oportunidade de se ter a absorção desejada, apenas variando o tamanho do PQ, opostamente ao *bulk*, no qual essa frequência é única. Além disso, a luz LP, vemos que a absorção óptica depende do spin, mas não há polarização do vale. Adicionalmente, demonstramos o controle do espectro de absorção através de uma elevação do nível de Fermi, o que pode ser alcançado através da variação da condição de dopagem e/ou aplicação de um potencial.

Todo o formalismo utilizado nesse trabalho, pode ser aplicado para os mais de 40 tipos de combinações de DCMTs, sendo apenas necessários alterar os parâmetros referentes à geometria e aos elementos químicos que compõem o material, além das integrais de Slater. Esses novos materiais são um campo ainda pouco explorado na atualidade, havendo oportunidades de tra-

balho com o cálculo de TFD para diferentes estruturas, como nanofitas, nanotubos, bicamadas e "PQs" de formato diverso, tudo isso para as diversas possíveis combinações desses materiais, também podemos realizar o método de Ligação Forte para todas essas estruturas. Existe também a carência na literatura de trabalhos em que combinem esses materiais com outros tipos de materiais bidimensionais, como o grafeno. Com relação a espectroscopia, podem ser feitos espectro Raman, tanto teórico como experimental desses materiais. Existe ainda uma enorme possibilidade de trabalhos relacionados com transporte envolvendo tais materiais. Como vemos essa nova classe de materiais está no início de sua exploração na literatura, havendo diversas possibilidades de aplicações tecnológicas dos mesmos, como por exemplo na construção de células fotovoltaicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 R.E.PIERLS. Quelques proprietes typiques des corpses solides. *Ann.I.H.Poincare*, v. 5, p. 177–222, 1935.
- 2 WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 71, p. 622–634, May 1947. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.622>>.
- 3 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/content/306/5696/666.abstract>>.
- 4 CAO, T.; WANG, G.; HAN, W.; YE, H.; ZHU, C.; SHI, J.; NIU, Q.; TAN, P.; WANG, E.; LIU, B.; FENG, J. Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide. *Nat Commun*, Nature Publishing Group, a division of Macmillan Publishers Limited. All Rights Reserved., v. 3, p. 887, Jun 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms1882>>.
- 5 ZENG JUNFENG DAI, W. Y. D. X. H.; CUI, X. Valley polarization in mos2 monolayers by optical pumping. *Nature Nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 7, p. 490–493, Jun 2012. Disponível em: <<http://www.nature.com/nnano/journal/v7/n8/abs/nnano.2012.95.html>>.
- 6 MAK, K. F.; HE, K.; SHAN, J.; HEINZ, T. F. Control of valley polarization in monolayer mos2 by optical helicity. *Nat. Nanotechnol.*, v. 7, p. 494–498, 2012.
- 7 CHHOWALLA, M.; SHIN, H. S.; EDA, G.; LI, L.-J.; LOH, K. P.; ZHANG, H. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat Chem*, Nature Publishing Group, a division of Macmillan Publishers Limited. All Rights Reserved., v. 5, n. 4, p. 263–275, Apr 2013. ISSN 1755-4330. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nchem.1589>>.
- 8 ZAUMSEIL, J. Electronic control of circularly polarized light emission. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 344, n. 6185, p. 702–703, 2014. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/344/6185/702>>.
- 9 MAK, K. F.; MCGILL, K. L.; PARK, J.; MCEUEN, P. L. The valley hall effect in mos2 transistors. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 344, n. 6191, p. 1489–1492, 2014. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/344/6191/1489>>.
- 10 SHAN, W.-Y.; LU, H.-Z.; XIAO, D. Spin hall effect in spin-valley coupled monolayers of transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 88, p. 125301, Sep 2013. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.125301>>.
- 11 LI, Y.; LUDWIG, J.; LOW, T.; CHERNIKOV, A.; CUI, X.; AREFE, G.; KIM, Y. D.; ZANDE, A. M. van der; RIGOSI, A.; HILL, H. M.; KIM, S. H.; HONE, J.; LI, Z.; SMIRNOV, D.; HEINZ, T. F. Valley splitting and polarization by the zeeman effect in monolayer mose₂. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 113, p. 266804, Dec 2014. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.113.266804>>.
- 12 MACNEILL, D.; HEIKES, C.; MAK, K. F.; ANDERSON, Z.; KORMÁNYOS, A.; ZÓLYOMI, V.; PARK, J.; RALPH, D. C. Breaking of valley degeneracy by magnetic field in monolayer mose₂. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 114, p. 037401, Jan 2015. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.114.037401>>.

- 13 CHU, R.-L.; LI, X.; WU, S.; NIU, Q.; YAO, W.; XU, X.; ZHANG, C. Valley-splitting and valley-dependent inter-landau-level optical transitions in monolayer mos_2 quantum hall systems. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 90, p. 045427, Jul 2014. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.045427>>.
- 14 ROSTAMI, H.; ASGARI, R. Valley zeeman effect and spin-valley polarized conductance in monolayer mos_2 in a perpendicular magnetic field. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 91, p. 075433, Feb 2015. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.075433>>.
- 15 WU, F.; QU, F.; MACDONALD, A. H. Exciton band structure of monolayer mos_2 . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 91, p. 075310, Feb 2015. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.075310>>.
- 16 CHAKRABORTY, C.; KINNISCHTZE, L.; GOODFELLOW, K. M.; BEAMS, R.; VAMIVAKAS, A. N. Voltage-controlled quantum light from an atomically thin semiconductor. *Nat Nano*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 6, p. 507–511, Jun 2015. ISSN 1748-3387. Letter. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2015.79>>.
- 17 KOPERSKIM.; NOGAJEWSKIK.; ARORAA.; CHERKEZV.; MALLETP.; VEUILLENJ.-Y.; MARCUSJ.; KOSSACKIP.; POTEMSKIM. Single photon emitters in exfoliated wse2 structures. *Nat Nano*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 6, p. 503–506, Jun 2015. ISSN 1748-3387. Letter. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2015.67>>.
- 18 TRAN, T. T.; BRAY, K.; FORD, M. J.; TOTH, M.; AHARONOVICH, I. Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers. *Nat Nano*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 1, p. 37–41, Jan 2016. ISSN 1748-3387. Letter. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2015.242>>.
- 19 XIAO, D.; LIU, G.-B.; FENG, W.; XU, X.; YAO, W. Coupled spin and valley physics in monolayers of mos_2 and other group-vi dichalcogenides. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 108, p. 196802, May 2012. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.196802>>.
- 20 LIU, G.-B.; PANG, H.; YAO, Y.; YAO, W. Intervalley coupling by quantum dot confinement potentials in monolayer transition metal dichalcogenides. *New Journal of Physics*, v. 16, n. 10, p. 105011, 2014. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1367-2630/16/i=10/a=105011>>.
- 21 PEELAERS, H.; WALLE, C. G. Van de. Effects of strain on band structure and effective masses in mos_2 . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 86, p. 241401, Dec 2012. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.241401>>.
- 22 GHORBANI-ASL, M.; BORINI, S.; KUC, A.; HEINE, T. Strain-dependent modulation of conductivity in single-layer transition-metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 87, p. 235434, Jun 2013. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.235434>>.
- 23 HE, K.; POOLE, C.; MAK, K. F.; SHAN, J. Experimental demonstration of continuous electronic structure tuning via strain in atomically thin mos_2 . *Nano Letters*, v. 13, n. 6, p. 2931–2936, 2013. PMID: 23675872. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nl4013166>>.
- 24 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, WILEY-VCH Verlag, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. ISSN 1521-3889. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002>>.
- 25 GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G. L.; COCOCIONI, M.; DABO, I.; CORSO, A. D.; GIRONCOLI, S. de; FABRIS, S.; FRATESI, G.; GEBAUER, R.; GERSTMANN, U.; GOUGOUSSIS, C.; KOKALJ, A.; LAZZERI, M.; MARTIN-SAMOS, L.; MARZARI, N.; MAURI, F.; MAZZARELLO,

- R.; PAOLINI, S.; PASQUARELLO, A.; PAULATTO, L.; SBRACCIA, C.; SCANDOLO, S.; SCLAUZERO, G.; SEITSONEN, A. P.; SMOGUNOV, A.; UMARI, P.; WENTZCOVITCH, R. M. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=39/a=395502>>.
- 26 LÖWDIN, P.-O. On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. *The Journal of Chemical Physics*, v. 18, n. 3, p. 365–375, 1950.
- 27 LÖWDIN, P.-O. Partitioning technique, perturbation theory, and rational approximations. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 21, n. 1, p. 69–92, 1982. ISSN 1097-461X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/qua.560210105>>.
- 28 LIU, G.-B.; XIAO, D.; YAO, Y.; XU, X.; YAO, W. Electronic structures and theoretical modelling of two-dimensional group-vib transition metal dichalcogenides. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 44, p. 2643–2663, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4CS00301B>>.
- 29 RIDOLFI, E.; LE, D.; RAHMAN, T. S.; MUCCIOLO, E. R.; LEWENKOPF, C. H. A tight-binding model for mos 2 monolayers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 27, n. 36, p. 365501, 2015. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/27/i=36/a=365501>>.
- 30 SLATER, J. C.; KOSTER, G. F. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 94, p. 1498–1524, Jun 1954. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.94.1498>>.
- 31 CORRELATED Electron: From Models to Materials. [S.l.]: Forschungszentrum Jülich GmbH Institute for Advanced Simulation, 2012.
- 32 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. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 88, p. 085433, Aug 2013. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.085433>>.
- 33 BERRY, M. V.; MONDRAGON, R. J. Neutrino billiards: Time-reversal symmetry-breaking without magnetic fields. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society, v. 412, n. 1842, p. 53–74, 1987. ISSN 0080-4630. Disponível em: <<http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/412/1842/53>>.
- 34 PÉTERFALVI, C. G.; KORMÁNYOS, A.; BURKARD, G. Boundary conditions for transition-metal dichalcogenide monolayers in the continuum model. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 92, p. 245443, Dec 2015. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.245443>>.
- 35 AKHMEROV, A. R.; BEENAKKER, C. W. J. Boundary conditions for dirac fermions on a terminated honeycomb lattice. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 77, p. 085423, Feb 2008. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.085423>>.
- 36 MCCANN, E.; FAL'KO, V. I. Symmetry of boundary conditions of the dirac equation for electrons in carbon nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 16, n. 13, p. 2371, 2004. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/16/i=13/a=016>>.
- 37 RECHER, P.; TRAUZETTEL, B.; RYCERZ, A.; BLANTER, Y. M.; BEENAKKER, C. W. J.; MORPURGO, A. F. Aharonov-bohm effect and broken valley degeneracy in graphene rings. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 76, p. 235404, Dec 2007. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.235404>>.
- 38 PEIERLS, R. On the theory of diamagnetism of conduction electrons. *Z. Phys (World Scientific)*, v. 80, p. 763–791, 1933.

- 39 WANG, G.; BOUET, L.; GLAZOV, M. M.; AMAND, T.; IVCHENKO, E. L.; PALLEAU, E.; MARIE, X.; URBASZEK, B. Magneto-optics in transition metal diselenide monolayers. *2D Materials*, v. 2, n. 3, p. 034002, 2015. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/2053-1583/2/i=3/a=034002>>.
- 40 KORMÁNYOS, A.; ZÓLYOMI, V.; DRUMMOND, N. D.; BURKARD, G. Spin-orbit coupling, quantum dots, and qubits in monolayer transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. X*, American Physical Society, v. 4, p. 011034, Mar 2014. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.4.011034>>.
- 41 KORMÁNYOS, A.; BURKARD, G.; GMITRA, M.; FABIAN, J.; ZÓLYOMI, V.; DRUMMOND, N. D.; FAL'KO, V. $k \cdot p$ theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. *2D Materials*, v. 2, n. 2, p. 022001, 2015. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/2053-1583/2/i=2/a=022001>>.
- 42 ROSE, F.; GOERBIG, M. O.; PIÉCHON, F. Spin- and valley-dependent magneto-optical properties of mos_2 . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 88, p. 125438, Sep 2013. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.125438>>.
- 43 OLIVEIRA, D.; FU, J.; VILLEGAS-LELOVSKY, L.; DIAS, A. C.; QU, F. Valley zeeman energy in monolayer mos_2 quantum rings: Aharonov-bohm effect. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 93, p. 205422, May 2016. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.205422>>.

I.1 OBTENÇÃO DA BASE DOS ESTADOS FUNDAMENTAIS DAS BANDAS DE CONDUÇÃO E VALÊNCIA NOS PONTOS DE ALTA SIMETRIA K E K'

Neste apêndice mostraremos com detalhes, as equações para a obtenção da base dos estados fundamentais das bandas de condução e valência do MoS₂, nos pontos de alta simetria *K* e *K'*, bem como as expressões para o MLF.

Através das integrais de Slater (30), podemos obter uma expressão para os termos dos parâmetros de salto, termos estes dependentes dos orbitais e da geometria da rede, os termos que não constam mencionados abaixo são nulos.

I.1.1 Parâmetros de salto entre Mo-S

Aqui apresentamos os parâmetros de salto apenas para t^t , t^{tEs} e t^{tDi} , os parâmetros de salto com t^b , t^{bEs} e t^{bDi} tem expressões semelhantes, bastando fazer a mudança $\theta \rightarrow -\theta$ para obtê-las

$$t_{0,2}^t = \cos\theta \left(\sin^2\theta - \frac{1}{2}\cos^2\theta \right) V_{pd\sigma} - \sqrt{3}\cos\theta\sin^2\theta V_{pd\pi} \quad (1)$$

$$t_{0,3}^t = \sin\theta \left(\sin^2\theta - \frac{1}{2}\cos^2\theta \right) V_{pd\sigma} + \sqrt{3}\sin\theta\cos^2\theta V_{pd\pi} \quad (2)$$

$$t_{1,2}^t = -\frac{\sqrt{3}}{2}\cos^3\theta V_{pd\sigma} - \cos\theta\sin^2\theta V_{pd\pi} \quad (3)$$

$$t_{1,3}^t = -\sin\theta\cos^2\theta \left(\frac{\sqrt{3}}{2} V_{pd\sigma} - V_{pd\pi} \right) \quad (4)$$

$$t_{2,1}^t = \cos\theta V_{pd\pi} \quad (5)$$

$$t_{3,1}^t = \sin\theta V_{pd\pi} \quad (6)$$

$$t_{4,2}^t = \sqrt{3} \cos^2\theta \sin\theta V_{pd\sigma} + \sin\theta (1 - 2\cos^2\theta) V_{pd\pi} \quad (7)$$

$$t_{4,3}^t = \sqrt{3} \sin^2\theta \cos\theta V_{pd\sigma} + \cos\theta (1 - 2\sin^2\theta) V_{pd\pi} \quad (8)$$

$$t_{0,1}^{tEs} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \cos\theta \left(\sin^2\theta - \frac{1}{2} \cos^2\theta \right) V_{pd\sigma} + \frac{3}{2} \cos\theta \sin^2\theta V_{pd\pi} \quad (9)$$

$$t_{0,2}^{tEs} = -\frac{1}{2} \cos\theta \left(\sin^2\theta - \frac{1}{2} \cos^2\theta \right) V_{pd\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{2} \cos\theta \sin^2\theta V_{pd\pi} \quad (10)$$

$$t_{0,3}^{tEs} = \sin\theta \left(\sin^2\theta - \frac{1}{2} \cos^2\theta \right) V_{pd\sigma} + \sqrt{3} \sin\theta \cos^2\theta V_{pd\pi} \quad (11)$$

$$t_{1,1}^{tEs} = -\frac{3}{8} \cos^3\theta V_{pd\sigma} - \frac{\sqrt{3}}{2} \cos\theta \left(1 - \frac{1}{2} \cos^2\theta \right) V_{pd\pi} \quad (12)$$

$$t_{1,2}^{tEs} = -\frac{\sqrt{3}}{8} \cos^3\theta V_{pd\sigma} + \frac{1}{2} \cos\theta \left(1 + \frac{1}{2} \cos^2\theta \right) V_{pd\pi} \quad (13)$$

$$t_{1,3}^{tEs} = \frac{1}{2} \sin\theta \cos^2\theta \left(\frac{\sqrt{3}}{2} V_{pd\sigma} - V_{pd\pi} \right) \quad (14)$$

$$t_{2,1}^{tEs} = -\frac{3\sqrt{3}}{8} \cos^3\theta V_{pd\sigma} - \frac{1}{2} \cos\theta \left(1 - \frac{3}{2} \cos^2\theta \right) V_{pd\pi} \quad (15)$$

$$t_{2,2}^{tEs} = -\frac{3}{8}\cos^3\theta V_{pd\sigma} - \frac{\sqrt{3}}{2}\cos\theta \left(1 - \frac{1}{2}\cos^2\theta\right) V_{pd\pi} \quad (16)$$

$$t_{2,3}^{tEs} = \frac{\sqrt{3}}{4}\sin\theta\cos^2\theta \left(\sqrt{3} V_{pd\sigma} - 2V_{pd\pi}\right) \quad (17)$$

$$t_{3,1}^{tEs} = \frac{3\sqrt{3}}{4}\cos^2\theta\sin\theta V_{pd\sigma} + \sin\theta \left(1 - \frac{3}{2}\cos^2\theta\right) V_{pd\pi} \quad (18)$$

$$t_{3,2}^{tEs} = t_{4,1}^{Lt}(\theta) = t_{2,3}^{Lt}(\theta) \quad (19)$$

$$t_{3,3}^{tEs} = -\frac{3}{2}\sin^2\theta\cos\theta V_{pd\sigma} - \frac{\sqrt{3}}{2}\cos\theta (1 - 2\sin^2\theta) V_{pd\pi} \quad (20)$$

$$t_{4,2}^{tEs} = \frac{\sqrt{3}}{4}\cos^2\theta\sin\theta V_{pd\sigma} + \sin\theta \left(1 - \frac{1}{2}\cos^2\theta\right) V_{pd\pi} \quad (21)$$

$$t_{4,3}^{tEs} = -\frac{\sqrt{3}}{2}\sin^2\theta\cos\theta V_{pd\sigma} - \frac{1}{2}\cos\theta (1 - 2\sin^2\theta) V_{pd\pi} \quad (22)$$

$$t_{0,1}^{tDi} = -t_{0,1}^{tEs} \quad (23)$$

$$t_{0,2}^{tDi} = t_{0,2}^{tEs} \quad (24)$$

$$t_{0,3}^{tDi} = t_{0,3}^{tEs} \quad (25)$$

$$t_{1,1}^{tDi} = -t_{1,1}^{tEs} \quad (26)$$

$$t_{1,2}^{tDi} = t_{1,2}^{tEs} \quad (27)$$

$$t_{1,3}^{tDi} = t_{1,3}^{tEs} \quad (28)$$

$$t_{2,1}^{tDi} = t_{2,1}^{tEs} \quad (29)$$

$$t_{2,2}^{tDi} = -t_{2,2}^{tEs} \quad (30)$$

$$t_{2,3}^{tDi} = -t_{2,3}^{tEs} \quad (31)$$

$$t_{3,1}^{tDi} = t_{3,1}^{tEs} \quad (32)$$

$$t_{3,2}^{tDi} = -t_{3,2}^{tEs} \quad (33)$$

$$t_{3,3}^{tDi} = -t_{3,3}^{tEs} \quad (34)$$

$$t_{4,1}^{tDi} = -t_{4,1}^{tEs} \quad (35)$$

$$t_{4,2}^{tDi} = t_{4,2}^{tEs} \quad (36)$$

$$t_{4,3}^{tDi} = t_{4,3}^{tEs} \quad (37)$$

I.1.2 Parâmetros de salto entre Mo-Mo

$$v_{0,0}^E = \frac{1}{4} V_{dd\sigma} + \frac{3}{4} V_{dd\delta} \quad (38)$$

$$v_{0,1}^E = -\frac{\sqrt{3}}{4} V_{dd\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{4} V_{dd\delta} \quad (39)$$

$$v_{1,1}^E = \frac{3}{4} V_{dd\sigma} + \frac{1}{4} V_{dd\delta} \quad (40)$$

$$v_{2,2}^E = v_{3,3}^E = V_{dd\pi} \quad (41)$$

$$v_{4,4}^E = V_{dd\delta} \quad (42)$$

$$v_{0,0}^{NE} = v_{0,0}^E = v_{0,0}^{NO} \quad (43)$$

$$v_{0,1}^{NE} = v_{1,0}^{NE} = -\frac{1}{2} v_{0,1}^E = v_{0,1}^{NO} = v_{1,0}^{NO} \quad (44)$$

$$v_{0,2}^{NE} = v_{2,0}^{NE} = -\frac{3}{8} V_{dd\sigma} + \frac{3}{8} V_{dd\delta} = -v_{0,2}^{NO} = -v_{2,0}^{NO} \quad (45)$$

$$v_{1,1}^{NE} = \frac{1}{4} v_{1,1}^E + \frac{3}{4} v_{2,2}^E = v_{1,1}^{NO} \quad (46)$$

$$v_{1,2}^{NE} = v_{2,1}^{NE} = -\frac{3\sqrt{3}}{16} V_{dd\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{4} V_{dd\pi} - \frac{\sqrt{3}}{16} V_{dd\delta} = -v_{1,2}^{NO} = -v_{2,1}^{NO} \quad (47)$$

$$v_{2,2}^{NE} = \frac{1}{4} v_{2,2}^E + \frac{3}{4} v_{1,1}^E = v_{2,2}^{NO} \quad (48)$$

$$v_{3,3}^{NE} = \frac{1}{4} v_{3,3}^E + \frac{3}{4} v_{4,4}^E = v_{3,3}^{NO} \quad (49)$$

$$v_{3,4}^{NE} = v_{4,3}^{NE} = \frac{\sqrt{3}}{4} V_{dd\pi} - \frac{\sqrt{3}}{4} V_{dd\delta} = -v_{3,4}^{NO} = -v_{4,3}^{NO} \quad (50)$$

$$v_{4,4}^{NE} = \frac{1}{4} v_{4,4}^E + \frac{3}{4} v_{3,3}^E = v_{4,4}^{NO} \quad (51)$$

$$v_{\mu,\mu'}^O = v_{\mu,\mu'}^E \quad (52)$$

$$v_{\mu,\mu'}^{SE} = v_{\mu,\mu'}^{NE} \quad (53)$$

$$v_{\mu,\mu'}^{SO} = v_{\mu,\mu'}^{NO} \quad (54)$$

I.1.3 Parâmetros de salto entre S-S

$$u_{1,1}^E = V_{pp\sigma} \quad (55)$$

$$u_{2,2}^E = u_{3,3}^E = V_{pp\pi} \quad (56)$$

$$u_{1,1}^{NE} = \frac{1}{4}u_{1,1}^E + \frac{3}{4}u_{2,2}^E = u_{1,1}^{NO} \quad (57)$$

$$u_{1,2}^{NE} = u_{2,1}^{NE} = \frac{\sqrt{3}}{4}(V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) = -u_{1,2}^{NO} = -u_{2,1}^{NO} \quad (58)$$

$$u_{2,2}^{NE} = \frac{1}{4}u_{2,2}^E + \frac{3}{4}u_{1,1}^E = u_{2,2}^{NO} \quad (59)$$

$$u_{3,3}^{NE} = u_{3,3}^E = u_{3,3}^{NO} \quad (60)$$

$$u_{\nu,\nu'}^O = u_{\mu,\mu'}^E \quad (61)$$

$$u_{\nu,\nu'}^{SE} = u_{\mu,\mu'}^{NE} \quad (62)$$

$$u_{\nu,\nu'}^{SO} = u_{\mu,\mu'}^{NO} \quad (63)$$

$$s_{1,1} = s_{2,2} = V_{pp\pi} \quad (64)$$

$$s_{3,3} = V_{pp\sigma} \quad (65)$$

I.1.4 Matriz do Hamiltoniano

A escolha dessa base para o auto-vetor já tem incorporada as simetrias de reflexão nos eixos x e z, visando simplificar o Hamiltoniano.

Fazendo $\langle \vec{k} | H | \vec{k} \rangle$, na base $[d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, p_x^t, p_y^t, p_z^t, p_x^b, p_y^b, p_z^b]$, e considerando $\vec{k} = (k_x, k_y, 0)$, obtemos a matriz do Hamiltoniano:

$$H = \begin{pmatrix} H_{Mo} + V & T^t & T^b \\ (T^t)^\dagger & H_S + U & s \\ (T^b)^\dagger & s & H_S + U \end{pmatrix} \quad (66)$$

Será considerado: $E_0^d \equiv \Delta_0$, $E_1^d \approx E_2^d \equiv \Delta_2$, $E_3^d \approx E_4^d \equiv \Delta_1$, $E_1^p \approx E_2^p \equiv \Delta_{xy}$ e $E_3^p \equiv \Delta_z$ (29). onde:

$$H_{Mo} = \begin{pmatrix} \Delta_0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta_1 \end{pmatrix} \quad (67)$$

$$H_S = \begin{pmatrix} \Delta_{xy} & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_{xy} & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_z \end{pmatrix} \quad (68)$$

$$T^{t/b} = \begin{pmatrix} T_{0,1}^{t/b} & T_{0,2}^{t/b} & T_{0,3}^{t/b} \\ T_{1,1}^{t/b} & T_{1,2}^{t/b} & T_{1,3}^{t/b} \\ T_{2,1}^{t/b} & T_{2,2}^{t/b} & T_{2,3}^{t/b} \\ T_{3,1}^{t/b} & T_{3,2}^{t/b} & T_{3,3}^{t/b} \\ T_{4,1}^{t/b} & T_{4,2}^{t/b} & T_{4,3}^{t/b} \end{pmatrix} \quad (69)$$

$$V = \begin{pmatrix} V_{0,0} & V_{0,1} & V_{0,2} & V_{0,3} & V_{0,4} \\ V_{1,0} & V_{1,1} & V_{1,2} & V_{1,3} & V_{1,4} \\ V_{2,0} & V_{2,1} & V_{2,2} & V_{2,3} & V_{2,4} \\ V_{3,0} & V_{3,1} & V_{3,2} & V_{3,3} & V_{3,4} \\ V_{4,0} & V_{4,1} & V_{4,2} & V_{4,3} & V_{4,4} \end{pmatrix} \quad (70)$$

$$U = \begin{pmatrix} U_{1,1} & U_{1,2} & U_{1,3} \\ U_{2,1} & U_{2,2} & U_{2,3} \\ U_{3,1} & U_{3,2} & U_{3,3} \end{pmatrix} \quad (71)$$

$$s = \begin{pmatrix} s_{1,1} & 0 & 0 \\ 0 & s_{2,2} & 0 \\ 0 & 0 & s_{3,3} \end{pmatrix} \quad (72)$$

onde:

$$T_{\mu,\nu}^{t/b} = t_{\mu,\nu}^{t/b} + z_2^* (t_{\mu,\nu}^{(t/b)Es} + z_1 t_{\mu,\nu}^{(t/b)Di}) \quad (73)$$

$$V_{\mu,\mu'} = 2(c_1 v_{\mu,\mu'}^E + c_2 v_{\mu,\mu'}^{NE} + c_{12} v_{\mu,\mu'}^{NO}) \quad (74)$$

$$U_{\nu,\nu'} = 2(c_1 u_{\nu,\nu'}^E + c_2 u_{\nu,\nu'}^{NE} + c_{12} u_{\nu,\nu'}^{NO}) \quad (75)$$

$$z_1 = e^{iak_x} \quad (76)$$

$$z_2 = e^{iak_x/2} e^{i\sqrt{3}ak_y/2} \quad (77)$$

$$c_1 = \cos(k_x a) \quad (78)$$

$$c_2 = \cos(k_x a/2 + k_y \sqrt{3}a/2) \quad (79)$$

$$c_{12} = \cos(k_x a/2 - k_y \sqrt{3} a/2) \quad (80)$$

Embora tenhamos obtido o Hamiltoniano na forma matricial, ainda podemos fazer algumas transformações nessa matriz, alterando a base desse Hamiltoniano, com o intuito de conseguir zerar uma boa parte desses elementos de matriz, com o objetivo de simplificar os cálculos para a diagonalização da mesma.

Primeiro faremos a mudança para a base $[d_z^2, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, p_{x/sim}, p_{y/sim}, p_{z/sim}, p_{x/a-sim}, p_{y/a-sim}, p_{z/a-sim}]$, onde:

$$p_{i/sim} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_i^t + p_i^b) \quad (81)$$

$$p_{i/a-sim} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_i^t - p_i^b) \quad (82)$$

A matriz de transformação de base U_0 é dada por

$$U_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (83)$$

Agora podemos reescrever o Hamiltoniano, através da seguinte transformação:

$$H \rightarrow H_1 = U_0^\dagger H U_0 \quad (84)$$

$$H_1 = \begin{pmatrix} H_{M_0} + V & T^P & T^I \\ (T^P)^\dagger & H_S + U + s & 0 \\ (T^I)^\dagger & 0 & H_S + U + s \end{pmatrix} \quad (85)$$

onde :

$$T^P = \frac{1}{\sqrt{2}} (T^t + T^b) \quad (86)$$

$$T^I = \frac{1}{\sqrt{2}} (T^t - T^b) \quad (87)$$

Agora faremos uma mudança para a base $[d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, p_{x/sim}, p_{y/sim}, p_{z/a-sim}, d_{xz}, d_{yz}, p_{x/a-sim}, p_{y/a-sim}, p_{z/sim}]$, através da matriz

$$U_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (88)$$

Agora podemos reescrever o Hamiltoniano, através da seguinte transformação:

$$H_1 \rightarrow H_2 = U_1^\dagger H_1 U_1 \quad (89)$$

Essa transformação faz com que nosso Hamiltoniano, seja agora transformado em 2 matrizes blocadas, uma 6×6 e a outra 5×5 , ficando da forma

$$H_2 = \begin{pmatrix} H_A & 0 \\ 0 & H_B \end{pmatrix} \quad (90)$$

onde

$$H_A = \begin{pmatrix} H_A^{Mo} + V^A & T^A \\ T^{A\dagger} & H_{AB}^S + U^{AB} + S^{AB} \end{pmatrix} \quad (91)$$

$$H_B = \begin{pmatrix} H_B^{Mo} + V^B & T^B \\ T^{B\dagger} & H_{AB}^S + U^{AB} - S^{AB} \end{pmatrix} \quad (92)$$

$$H_A^{Mo} = \begin{pmatrix} \Delta_0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_2 \end{pmatrix} \quad (93)$$

$$H_B^{Mo} = \begin{pmatrix} \Delta_1 & 0 \\ 0 & \Delta_1 \end{pmatrix} \quad (94)$$

$$H_{AB}^S = \begin{pmatrix} \Delta_{xy} & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_{xy} & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_z \end{pmatrix} \quad (95)$$

$$U^{AB} = \begin{pmatrix} U_{1,1} & U_{1,2} & 0 \\ U_{1,2} & U_{2,2} & 0 \\ 0 & 0 & U_{3,3} \end{pmatrix} \quad (96)$$

$$T^A = \begin{pmatrix} T_{0,1}^P & T_{0,2}^P & T_{0,3}^I \\ T_{1,1}^P & T_{1,2}^P & T_{1,3}^I \\ T_{2,1}^P & T_{2,2}^P & T_{2,3}^I \end{pmatrix} \quad (97)$$

$$T^B = \begin{pmatrix} T_{3,1}^I & T_{3,2}^I & T_{3,3}^P \\ T_{4,1}^I & T_{4,2}^I & T_{4,3}^P \end{pmatrix} \quad (98)$$

$$V^A = \begin{pmatrix} V_{0,0} & V_{0,1} & V_{0,2} \\ V_{0,1} & V_{1,1} & V_{1,2} \\ V_{0,2} & V_{1,2} & V_{2,2} \end{pmatrix} \quad (99)$$

$$V^B = \begin{pmatrix} V_{3,3} & V_{3,4} \\ V_{3,4} & V_{4,4} \end{pmatrix} \quad (100)$$

$$S^{AB} = \begin{pmatrix} s_{1,1} & 0 & 0 \\ 0 & s_{2,2} & 0 \\ 0 & 0 & -s_{3,3} \end{pmatrix} \quad (101)$$

Como nosso objetivo é obter a base, que compõe o nível mais baixo da banda de condução e o nível mais alto da banda de valência, na vicinidade dos pontos de alta simetria $K(K')$, iremos agora analisar nosso Hamiltoniano no ponto K' , o qual também pode ser definido por $k_x = 2\pi/3a$ e $k_y = -2\pi/\sqrt{3}a$, resultando em $z_1 = e^{i2\pi/3}$ e $z_2 = -e^{i\pi/3}$, $c_1 = c_2 = c_{12} = -1/2$. Agora iremos montar as matrizes H_A e H_B nesses pontos, através das definições

$$T^{A,K'} = \sqrt{2} \begin{pmatrix} i\sqrt{3}t_{0,1}^{tEs} & t_{0,2}^t - t_{0,2}^{tEs} & 0 \\ i\sqrt{3}t_{1,1}^{tEs} & t_{1,2}^t - t_{1,2}^{tEs} & t_{1,3}^t - t_{1,3}^{tEs} \\ t_{2,1}^t - t_{2,1}^{tEs} & i\sqrt{3}t_{2,2}^{tEs} & i\sqrt{3}t_{2,3}^{tEs} \end{pmatrix} \quad (102)$$

$$T^{B,K'} = \sqrt{2} \begin{pmatrix} t_{3,1}^t - t_{3,1}^{tEs} & i\sqrt{3}t_{3,2}^{tEs} & i\sqrt{3}t_{3,3}^{tEs} \\ i\sqrt{3}t_{4,1}^{tEs} & t_{4,2}^t - t_{4,2}^{tEs} & t_{4,3}^t - t_{4,3}^{tEs} \end{pmatrix} \quad (103)$$

$$V^{A,K'} = -\frac{3}{2} \begin{pmatrix} 2v_{0,0}^E & 0 & 0 \\ 0 & v_{1,1}^E + v_{2,2}^E & 0 \\ 0 & 0 & v_{2,2}^E + v_{1,1}^E \end{pmatrix} \quad (104)$$

$$V^{B,K'} = -\frac{3}{2} \begin{pmatrix} v_{3,3}^E + v_{4,4}^E & 0 \\ 0 & v_{3,3}^E + v_{4,4}^E \end{pmatrix} \quad (105)$$

$$U^{AB,K'} = -\frac{3}{2} \begin{pmatrix} u_{1,1}^E + u_{2,2}^E & 0 & 0 \\ 0 & u_{1,1}^E + u_{2,2}^E & 0 \\ 0 & 0 & 2u_{3,3}^E \end{pmatrix} \quad (106)$$

para a obtenção dessas matrizes, foi imposto $t_{0,3}^t = t_{0,3}^{tEs}$ (29), as definições omitidas são exatamente as mesmas da seção anterior

Para simplificar mais um pouco a matriz, faremos a transformação quiral, indo para a base $[d_{z^2}, d_{1,ch-}, d_{1,ch+}, p_{sim/ch-}, p_{sim/ch+}, p_{z/a-sim}, d_{2,ch-}, d_{2,ch+}, p_{a-sim/ch-}, p_{a-sim/ch+}, p_{z/sim}]$ onde:

$$d_{1,ch+} = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{x^2-y^2} + id_{xy}) \quad (107)$$

$$d_{1,ch-} = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{x^2-y^2} - id_{xy}) \quad (108)$$

$$d_{2,ch+} = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{xz} + id_{yz}) \quad (109)$$

$$d_{2,ch-} = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{xz} - id_{yz}) \quad (110)$$

$$p_{sim/ch+} = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_{x/sim} + ip_{y/sim}) \quad (111)$$

$$p_{sim/ch-} = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_{x/sim} - ip_{y/sim}) \quad (112)$$

$$p_{a-sim/ch+} = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_{x/a-sim} + ip_{y/a-sim}) \quad (113)$$

$$p_{a-sim/ch-} = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_{x/a-sim} - ip_{y/a-sim}) \quad (114)$$

Através da matriz U_2 , dada por:

$$U_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (115)$$

Agora podemos reescrever o Hamiltoniano, através da seguinte transformação:

$$H_2 \rightarrow H_3 = U_2^\dagger H_2 U_2 \quad (116)$$

$$H_3 = \begin{pmatrix} H_A^{K'} & 0 \\ 0 & H_B^{K'} \end{pmatrix} \quad (117)$$

onde

$$H_A^{K'} = \begin{pmatrix} \Delta^A & 0 & 0 & 0 & i\phi_a & 0 \\ 0 & \Delta_{1,1}^{VA} & 0 & i\phi_b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_{2,2}^{VA} & 0 & 0 & \phi_c \\ 0 & -i\phi_b & 0 & \Delta_{1,1}^{U+} & 0 & 0 \\ -i\phi_a & 0 & 0 & 0 & \Delta_{2,2}^{U+} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_c & 0 & 0 & \Delta_{3,3}^{Uz-} \end{pmatrix} \quad (118)$$

$$H_B^{K'} = \begin{pmatrix} \Delta_{3,3}^{VB} & 0 & 0 & 0 & i\phi_d \\ 0 & \Delta_{4,4}^{VB} & \phi_e & 0 & 0 \\ 0 & \phi_e & \Delta_{1,1}^{U-} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta_{2,2}^{U-} & 0 \\ -i\phi_d & 0 & 0 & 0 & \Delta_{3,3}^{Uz+} \end{pmatrix} \quad (119)$$

$$\phi_a = \sqrt{3} t_{0,1}^{tEs} - (t_{0,2}^t - t_{0,2}^{tEs}) \quad (120)$$

$$\phi_b = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{3} t_{1,1}^{tEs} - (t_{2,1}^t - t_{2,1}^{tEs}) + (t_{1,2}^t - t_{1,2}^{tEs}) + \sqrt{3} t_{2,2}^{tEs} \right) \quad (121)$$

$$\phi_c = t_{1,3}^t - t_{1,3}^{tEs} - \sqrt{3} t_{2,3}^{tEs} \quad (122)$$

$$\phi_d = \sqrt{3} t_{3,3}^{tEs} - (t_{4,3}^t - t_{4,3}^{tEs}) \quad (123)$$

$$\phi_e = \frac{1}{\sqrt{2}} \left((t_{3,1}^t - t_{3,1}^{tEs}) - (\sqrt{3} t_{4,1}^{tEs} + \sqrt{3} t_{3,2}^{tEs}) - (t_{4,2}^t - t_{4,2}^{tEs}) \right) \quad (124)$$

$$\Delta^A = \Delta_0 + V_{0,0}^{A,K'} \quad (125)$$

$$\Delta_{i,i}^{VA} = \Delta_2 + V_{i,i}^{A,K'} \quad (126)$$

$$\Delta_{i,i}^{VB} = \Delta_1 + V_{i,i}^{B,K'} \quad (127)$$

$$\Delta_{i,i}^{U\pm} = \Delta_{xy} + U_{i,i}^{AB,K'} \pm s_{i,i} \quad (128)$$

$$\Delta_{i,i}^{Uz\pm} = \Delta_z + U_{i,i}^{AB,K'} \pm s_{i,i} \quad (129)$$

É possível transformar esse Hamiltoniano em um conjunto de 5 matrizes 2×2 e uma matriz 1×1 bloco diagonais através da mudança para a base

$$[d_{z^2}, p_{sim/ch+}, d_{1,ch-}, p_{sim/ch-}, d_{1,ch+}, p_{z/a-sim}, d_{2,ch+}, p_{a-sim/ch-}, d_{2,ch-}, p_{z/sim}, p_{a-sim/ch+}]$$

Através da matriz U_3 , dada por

$$U_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (130)$$

Agora podemos reescrever o Hamiltoniano, através da seguinte transformação:

$$H_3 \rightarrow H_4 = U_3^\dagger H_3 U_3 \quad (131)$$

$$H_4 = \begin{pmatrix} \Delta^A & i\phi_a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -i\phi_a & \Delta_{1,1}^{U+} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_{1,1}^{VA} & i\phi_b & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i\phi_b & \Delta_{2,2}^{U+} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta_{2,2}^{VA} & \phi_c & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \phi_c & \Delta_{3,3}^{Uz-} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta_{4,4}^{VB} & \phi_e & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \phi_e & \Delta_{2,2}^{U-} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta_{3,3}^{VB} & i\phi_d & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i\phi_d & \Delta_{3,3}^{Uz+} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta_{1,1}^{U-} \end{pmatrix} \quad (132)$$

A banda de condução é dada pela matriz

$$H_{BC} = \begin{pmatrix} \Delta^A & i\phi_a \\ -i\phi_a & \Delta_{1,1}^{U+} \end{pmatrix} \quad (133)$$

e a banda de valência

$$H_{BV} = \begin{pmatrix} \Delta_{1,1}^{VA} & i\phi_b \\ -i\phi_b & \Delta_{2,2}^{U+} \end{pmatrix} \quad (134)$$

De H_{BC} e H_{BV} obtemos a energia mais baixa da banda de condução E_c e a energia mais alta da banda de valência E_v , dadas por

$$E_c = \frac{(\Delta_{1,1}^{U+} + \Delta^A)}{2} + \sqrt{\frac{(\Delta_{1,1}^{U+} - \Delta^A)^2}{4} + \phi_a^2} \quad (135)$$

$$E_v = \frac{(\Delta_{2,2}^{U+} + \Delta_{1,1}^{VA})}{2} + \sqrt{\frac{(\Delta_{2,2}^{U+} - \Delta_{1,1}^{VA})^2}{4} + \phi_b^2} \quad (136)$$

Definindo o auto-vetor de E_c como $|\psi_{BC}\rangle$ e o auto-vetor de E_v como $|\psi_{BV}\rangle$, onde

$$|\psi_{BC}\rangle = \frac{1}{\sqrt{1+|c|^2}} |d_{z^2}\rangle + \frac{c}{\sqrt{1+|c|^2}} |p_{sim/ch+}\rangle \quad (137)$$

$$|\psi_{BV}\rangle = \frac{1}{\sqrt{1+|v|^2}} |d_{1,ch-}\rangle + \frac{v}{\sqrt{1+|v|^2}} |p_{sim/ch-}\rangle \quad (138)$$

onde

$$c = \frac{-2\phi_a}{\sqrt{4\phi_a^2 + (\Delta_{1,1}^{U+} - \Delta^A)^2 + \Delta_{1,1}^{U+} - \Delta^A}} \quad (139)$$

$$v = \frac{-2\phi_b}{\sqrt{4\phi_b^2 + (\Delta_{2,2}^{U+} - \Delta_{1,1}^{VA})^2 + \Delta_{2,2}^{U+} - \Delta_{1,1}^{VA}}} \quad (140)$$

Para os vales K e K' , podemos escrever os auto-vetores de forma generalizada

$$|\psi_{BC}\rangle = \frac{1}{\sqrt{1+|c|^2}} |d_{z^2}\rangle + \frac{c}{\sqrt{1+|c|^2}} |p_{sim/ch-\tau}\rangle \quad (141)$$

$$|\psi_{BV}\rangle = \frac{1}{\sqrt{1+|v|^2}} |d_{1,ch\tau}\rangle + \frac{v}{\sqrt{1+|v|^2}} |p_{sim/ch\tau}\rangle \quad (142)$$

sendo τ o índice do vale, se $\tau = 1(-1)$ temos o vale $K(K')$, quando $\tau = \pm 1$ deve-se trocar nos auto-vetores τ por \pm , respectivamente.

I.2 CORREÇÃO DE MASSA EFETIVA NA ESTRUTURA ELETRÔNICA

Este apêndice tem por objetivo, mostrar o efeito da correção de massa efetiva, tratado como perturbação, na estrutura eletrônica da monocamada e do PQ. O Hamiltoniano de correção da massa efetiva é dado pela seguinte expressão:

$$H_{mf} = \begin{pmatrix} \gamma_1 (k_x^2 + k_y^2) & 0 \\ 0 & \gamma_2 (k_x^2 + k_y^2) \end{pmatrix} \quad (143)$$

onde $\gamma_1 = 17.2 \text{ meV nm}^2$ e $\gamma_2 = -1.3 \text{ meV nm}^2$ (42).

I.2.1 Monocamada

Para o *bulk* da monocamada, a nova expressão dos auto-valores pode ser obtida através do seguinte determinante:

$$\begin{vmatrix} \frac{\Delta}{2} + \gamma_1 (k_x^2 + k_y^2) - E & ta(\tau k_x - ik_y) \\ ta(\tau k_x + ik_y) & -\frac{\Delta}{2} + \tau\lambda_{so}s_z + \gamma_2 (k_x^2 + k_y^2) - E \end{vmatrix} = 0 \quad (144)$$

Desse determinante obtemos a seguinte expressão para os auto-valores:

$$E_{\pm}(k_x, k_y) = \frac{\tau\lambda_{so}s_z + (\gamma_1 + \gamma_2)k^2}{2} \pm \sqrt{\frac{(\Delta - \lambda_{so}\tau s_z + (\gamma_1 - \gamma_2)k^2)^2}{4} + t^2 a^2 k^2} \quad (145)$$

onde $k^2 = k_x^2 + k_y^2$, o resultado dessa correção na monocamada pode ser visto na figura (1).

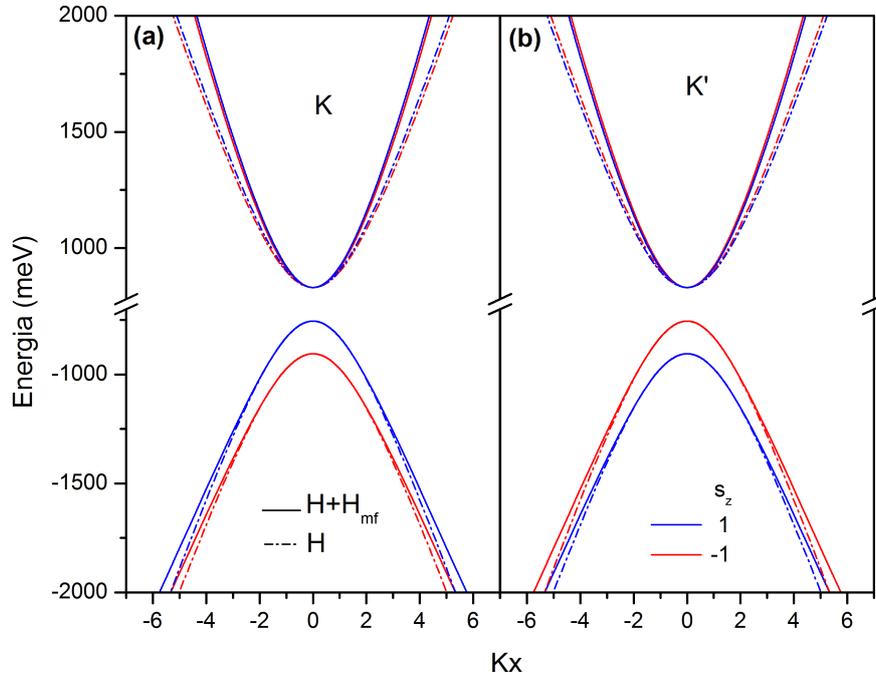


Figura 1: Estrutura eletrônica da banda na monocamada na vizinhança dos pontos de alta simetria K (a) e K'(b) com interação spin órbita, sendo o spin-up representado pela cor azul e o spin-down representado pela cor vermelha, com $k_y = 0$, os gráficos com as linhas tracejadas representam a estrutura eletrônica obtida através do Hamiltoniano efetivo e os gráficos com as linhas cheias representam a estrutura eletrônica obtida pelo Hamiltoniano Efetivo levando em consideração a correção de massa efetiva.

Na figura (1) observamos que a correção de massa efetiva altera a estrutura da banda, conforme nos distanciamos dos pontos de alta simetria K(K'), sendo que a banda de condução sofre uma alteração na sua curvatura e a banda de valência praticamente não possui correção na sua estrutura, isso ocorre devido ao fato do Hamiltoniano de correção de massa efetiva ter o termo γ_1

consideravelmente maior que γ_2 , quebrando a simetria elétron-buraco.

I.2.2 Ponto Quântico

Para o PQ, o Hamiltoniano de correção de massa efetiva pode ser dado pela seguinte expressão:

$$H_{mf} = \begin{pmatrix} \gamma_1 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) & 0 \\ 0 & \gamma_2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \end{pmatrix} \quad (146)$$

A correção dos auto-valores pode ser obtida considerando esse Hamiltoniano de correção de massa efetiva, como uma perturbação e aplicando uma correção perturbativa de primeira ordem aos auto-valores, as correções de ordem superiores são nulas.

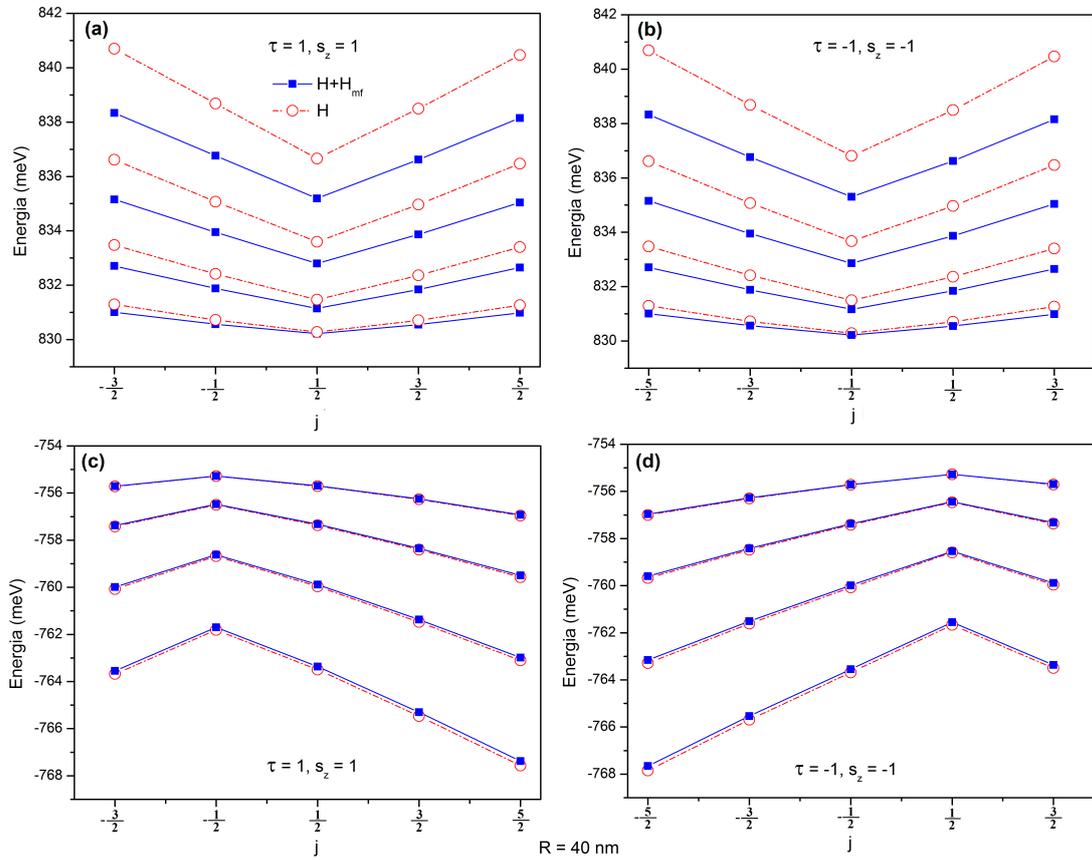


Figura 2: Estrutura Eletrônica da banda no PQ, com $R=40\text{nm}$, com relação ao momento angular efetivo j , em (a) temos os estados da banda de condução na vizinhança do ponto de alta simetria K com spin-up, em (b) temos os estados da banda de condução na vizinhança do ponto de alta simetria K' com spin-down, em (c) e (d) temos os estados da banda de valência análogos a (a) e (b) respectivamente, os gráficos com as linhas vermelhas tracejadas representam a estrutura eletrônica obtida através do Hamiltoniano efetivo e os gráficos com as linhas azuis cheias representam a estrutura eletrônica obtida pelo Hamiltoniano Efetivo levando em consideração a correção de massa efetiva.

Na figura (2) observamos um comportamento similar à monocamada, a banda de condução sofre uma leve alteração nos níveis de energia, enquanto a banda de valência praticamente não tem seus níveis de energia alterados.

I.2.3 Níveis de Landau na Monocamada

Para a monocamada com a aplicação de um campo magnético perpendicular, na direção \hat{z} , o Hamiltoniano de correção de massa efetiva, pode ser escrito, através da utilização da segunda quantização, pela seguinte expressão:

$$H_{mf} = \begin{pmatrix} \frac{\gamma_1}{l_B^2} (bb^\dagger + b^\dagger b) & 0 \\ 0 & \frac{\gamma_2}{l_B^2} (bb^\dagger + b^\dagger b) \end{pmatrix} \quad (147)$$

A correção dos auto-valores pode ser obtida considerando esse Hamiltoniano de correção de massa efetiva, como uma perturbação e aplicando uma correção perturbativa de primeira ordem aos auto-valores, as correções de ordem superiores são nulas.

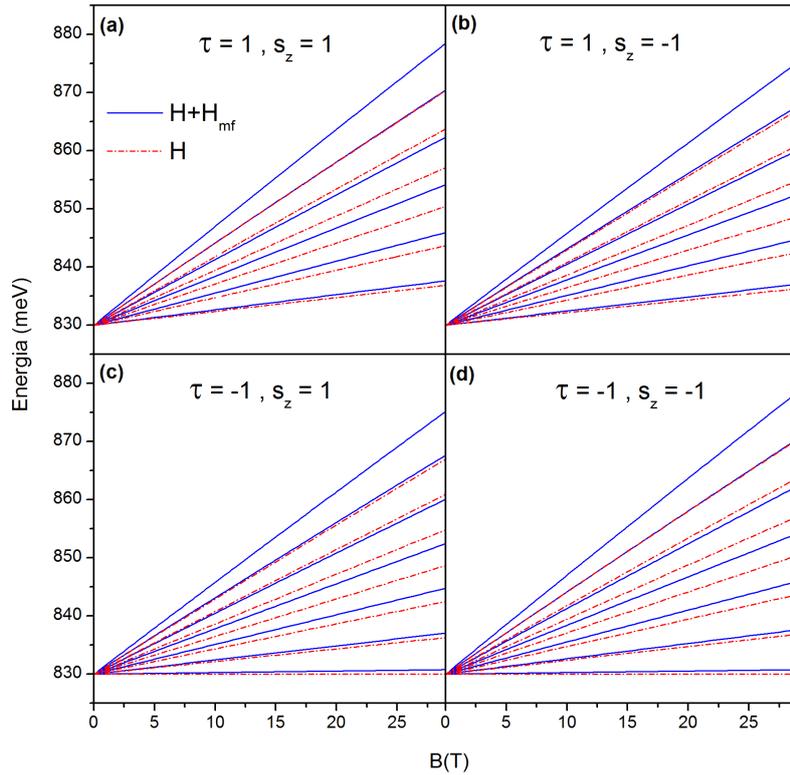


Figura 3: Estrutura eletrônica da banda de condução, na monocamada, com a aplicação de um campo magnético na direção perpendicular ao plano da monocamada, dos estados na vizinhança do ponto de alta simetria K, com spin-up (a) e spin-down(b), e na vizinhança do ponto de alta simetria K', com spin-up(c) e spin-down(d); os gráficos com as linhas vermelhas tracejadas representam a estrutura eletrônica obtida através do Hamiltoniano efetivo e os gráficos com as linhas azuis cheias representam a estrutura eletrônica obtida pelo Hamiltoniano Efetivo levando em consideração a correção de massa efetiva.

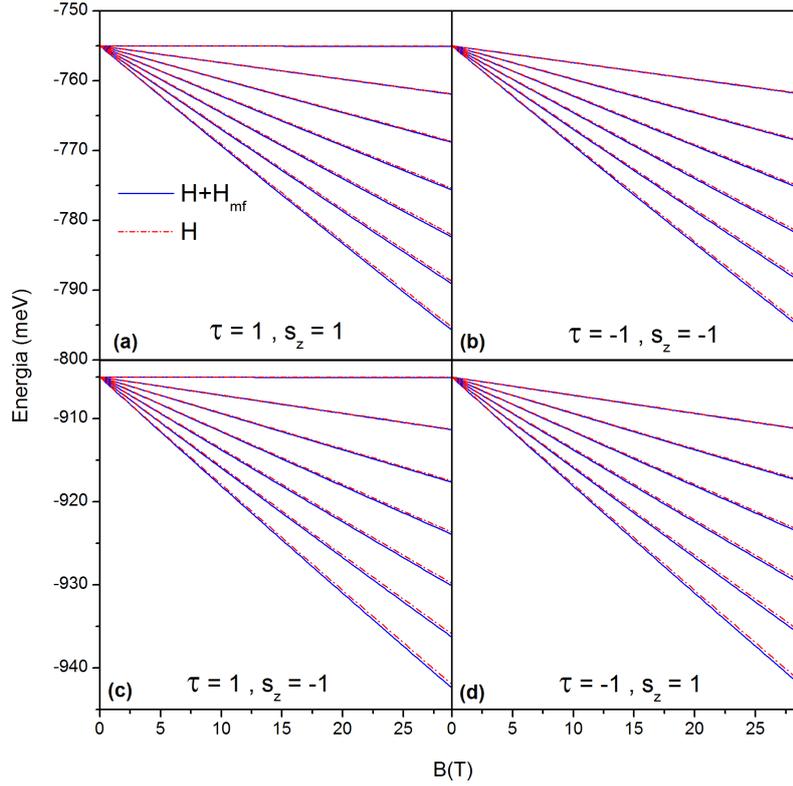


Figura 4: Estrutura eletrônica da banda de valência, na monocamada, com a aplicação de um campo magnético na direção perpendicular ao plano da monocamada, dos estados na vizinhança do ponto de alta simetria K, com spin-up (a) e spin-down(b), e na vizinhança do ponto de alta simetria K', com spin-up(c) e spin-down(d); os gráficos com as linhas vermelhas tracejadas representam a estrutura eletrônica obtida através do Hamiltoniano efetivo e os gráficos com as linhas azuis cheias representam a estrutura eletrônica obtida pelo Hamiltoniano Efetivo levando em consideração a correção de massa efetiva.

Nas figuras (3) e (4) observamos que os níveis de Landau da banda de condução são levemente alterados com a correção de massa efetiva, enquanto os níveis de Landau da banda de valência praticamente não sofrem qualquer alteração.

1.2.4 Níveis de Landau e Efeito Zeeman Efetivo no Ponto Quântico

Para o PQ com a aplicação de um campo magnético perpendicular, na direção \hat{z} , o Hamiltoniano de correção de massa efetiva pode ser dado pela seguinte expressão:

$$H_{mf} = \begin{pmatrix} \gamma_1 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{r^2}{4l_B^4} - \frac{i}{l_B^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) & 0 \\ 0 & \gamma_2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{r^2}{4l_B^4} - \frac{i}{l_B^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \end{pmatrix} \quad (148)$$

A correção dos auto-valores pode ser obtida considerando esse Hamiltoniano de correção de massa efetiva, como uma perturbação e aplicando uma correção perturbativa de primeira ordem aos auto-valores, as correções de ordem superiores são nulas.

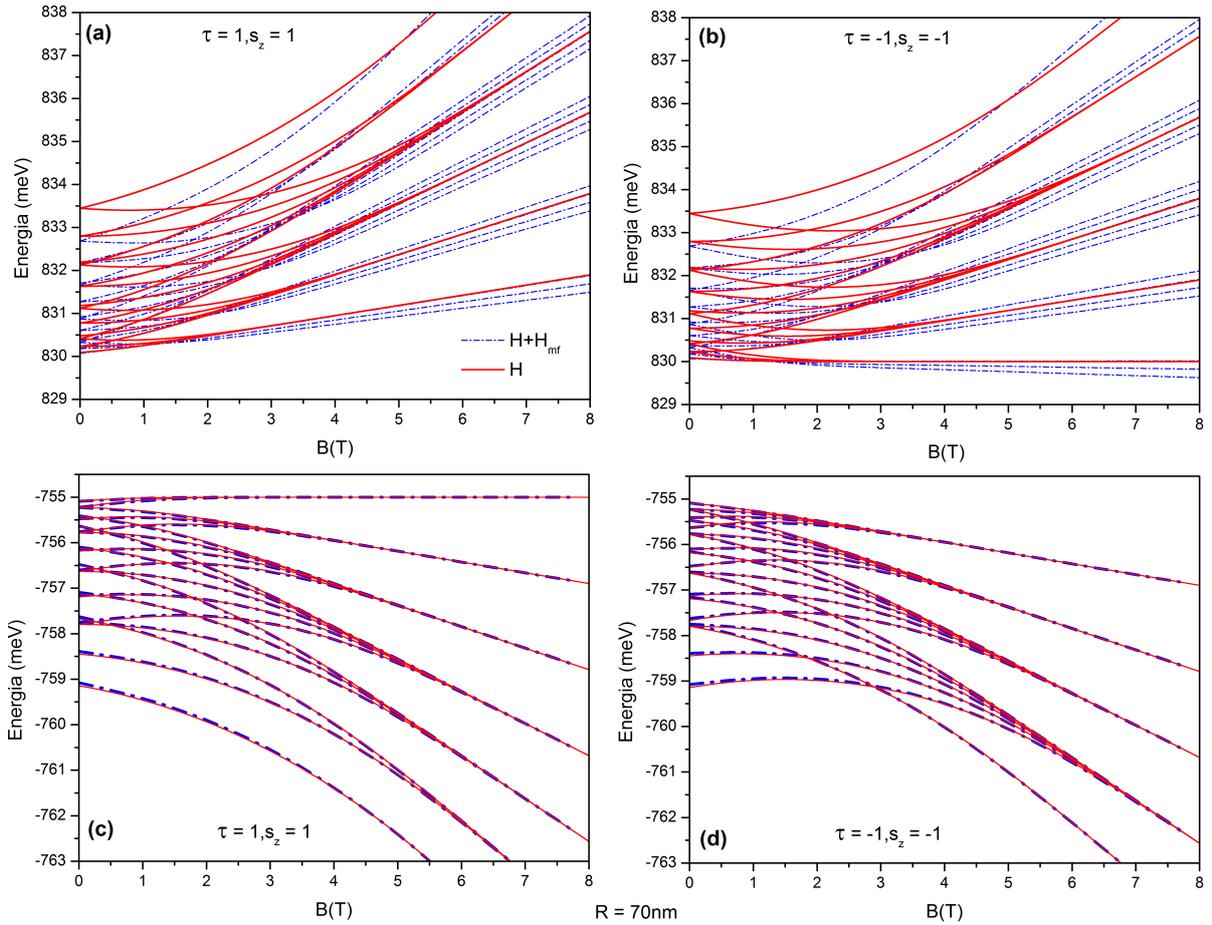


Figura 5: Estrutura Eletrônica da banda no PQ, com $R=70\text{nm}$, com relação ao campo magnético $B(T)$, aplicado perpendicularmente ao PQ, em (a) temos os estados da banda de condução na vizinhança do ponto de alta simetria K com spin-up, em (b) temos os estados da banda de condução na vizinhança do ponto de alta simetria K' com spin-down, em (c) e (d) temos os estados da banda de valência análogos a (a) e (b) respectivamente, os gráficos com as linhas vermelhas cheias representam a estrutura eletrônica obtida através do Hamiltoniano efetivo e os gráficos com as linhas azuis tracejadas representam a estrutura eletrônica obtida pelo Hamiltoniano Efetivo levando em consideração a correção de massa efetiva.

Na figura (5) vemos que com a correção de massa efetiva, devido à assimetria elétron-buraco, não temos mais a formação dos níveis de Landau na banda de condução, enquanto tais níveis aparecem na banda de valência, os níveis de energia da banda de valência praticamente não sofrem alterações com essa correção.

Na figura (6)(a) vemos que a EEZ na banda de condução sofre uma alteração insignificante quando comparado ao resultado obtido sem a correção da massa efetiva, na figura (6)(b) vemos que a EEZ na banda de valência permanece praticamente a mesma quando comparado os dois modelos teóricos, embora a correção da massa efetiva altere um pouco a EEZ na banda de condução, tal alteração é insignificante, sendo uma boa aproximação considerar a EEZ na banda de condução ΔEC igual à EEZ na banda de valência ΔEV , dessa maneira podemos concluir que apesar de levarmos em consideração a assimetria elétron-buraco gerada pela correção de massa efetiva o efeito Zeeman no vale permanece robusto.

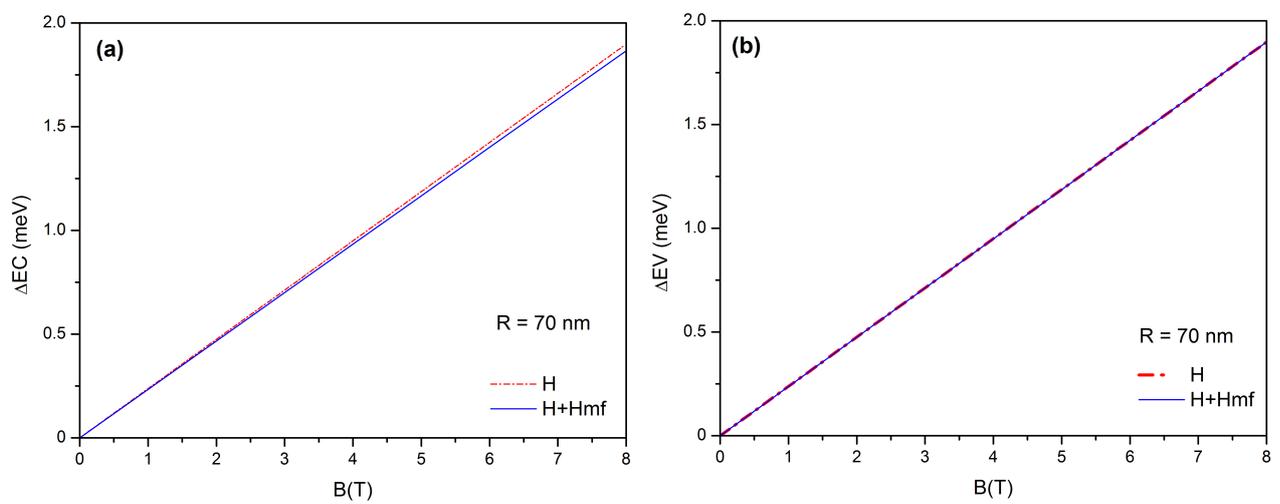


Figura 6: Energia Efetiva do Zeeman para a banda de condução ΔEC (a) e banda de valência ΔEV (b), para um PQ com $R=70\text{nm}$, com relação ao campo magnético $B(\text{T})$, aplicado perpendicularmente ao PQ, os gráficos com as linhas vermelhas tracejadas representam a energia efetiva do zeeman obtida através do Hamiltoniano efetivo e os gráficos com as linhas azuis cheias representam a energia efetiva do zeeman obtida pelo Hamiltoniano Efetivo levando em consideração a correção de massa efetiva.