

Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física Atômica.

Diana Maria Navroski Thomen

**ESTUDO DE ÉXCITON-POLÁRITONS EM MATERIAIS ANISOTRÓPICOS
BIDIMENSIONAIS: UMA ABORDAGEM AB INITIO**

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:

 Documento assinado digitalmente
LARA KUHL TELES
Data: 29/11/2024 13:12:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Lara Kühl Teles
Orientadora

 Documento assinado digitalmente
ANDREY CHAVES
Data: 29/11/2024 22:18:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Andrey Chaves
Coorientador

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP – Brasil
2024

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Divisão de Informação e Documentação

Thomen, Diana Maria Navroski

Estudo de Éxciton-Polárítons em Materiais Anisotrópicos bidimensionais: Uma Abordagem Ab Initio / Diana Maria Navroski Thomen.

São José dos Campos, ano.

123f.

Tese de doutorado – Curso de Física. Área de Física Atômica – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2024. Orientadora: Profa. Dra. Lara Kühl Teles. Coorientador: Prof. Dr. Andrey Chaves.

1. Materiais bidimensionais. 2. Éxciton-Poláríton Hiperbólico. 3. Métodos Ab Initio I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Título

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

THOMEN, Diana Maria Navroski Thomen. **Estudo de Éxciton-Polárítons em Materiais Anisotrópicos bidimensionais: Uma Abordagem Ab Initio**. 2024. 123f. Tese de Doutorado na Área de Física Atômica e Molecular – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, ano de defesa.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DA AUTORA: Diana Maria Navroski Thomen

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo de Éxciton-Polárítons em Materiais Anisotrópicos bidimensionais: Uma Abordagem Ab Initio.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2024

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. A autora reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação ou tese pode ser reproduzida sem a sua autorização (da autora).

Diana Maria Navroski Thomen

Praça Marechal Eduardo Gomes, 50 - Vila das Acácias

12.228-900 – São José dos Campos–SP

**ESTUDO DE ÉXCITON-POLÁRITONS EM MATERIAIS
ANISOTRÓPICOS BIDIMENSIONAIS: UMA
ABORDAGEM AB INITIO**

Diana Maria Navroski Thomen

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr.	Marcelo Marques	Presidente	- ITA
Profa. Dra.	Lara Kühn Teles	Orientador	- ITA
Prof. Dr.	Andrey Chaves	Coorientador	- UFC
Prof. Dr.	Filipe Matusalém de Souza	Membro Interno	- ITA
Profa. Dra.	Ingrid David Barcelos	Membro Externo	- CNPEM
Prof. Dr.	Diego Rabelo da Costa	Membro Externo	- UFC

Para meus pais, que me
apoiaram nessa jornada.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a todas as pessoas que me ajudaram de alguma forma na realização deste trabalho. Aos meus pais, Maria e Dionísio, que sempre estiveram ao meu lado, confiando em meu potencial, me motivando e me apoiando de todas as formas possíveis. À minha irmã e suas lindas filhas pelo suporte emocional e pela leveza que trazem para minha vida. Também quero agradecer e dedicar esse trabalho para duas mulheres que foram minhas segundas mães e que infelizmente partiram durante a realização deste doutorado, minha avó Elza e minha madrinha Dorotéia. Vocês duas foram apoio e suporte durante toda minha infância e juventude. Sem dúvida eu não teria chegado até aqui sem vocês, e gostaria de eternizar nesse trabalho o quanto sou grata por ter tido vocês em minha vida.

Além disso, quero agradecer à Profa. Dra. Lara Kühl Teles, por toda orientação durante a realização desse trabalho, por ter tido muita paciência comigo e por ter acreditado em mim. Sua orientação foi essencial para minha formação como pesquisadora e sou muito grata. Também ao meu coorientador Prof. Andrey Chaves, não só pelas muitas ideias que agregaram de forma essencial em nosso trabalho, mas também pelas muitas oportunidades de colaboração que ofereceu durante esse período. Agradeço também ao professor André Jorge Chaves, que colaborou conosco nesse trabalho como um segundo coorientador, trazendo ideias e nos auxiliando com o entendimento de muitos fenômenos. Gostaria de agradecer aos membros do grupo GMSN-ITA, que me ajudaram tanto na realização do trabalho, quanto no apoio emocional e aos meus amigos que me ouviram com tanto carinho. Ao meu companheiro, que me apoiou durante esses quatro anos, sempre me motivando à continuar. Por fim, gostaria de agradecer às agências de fomento Capes, FAPESP e sobretudo a CNPq, pelo auxílio financeiro, sem o qual a realização deste trabalho não seria possível.

*“Nos deixe pegar nossos livros e nossas canetas,
eles são as armas mais poderosas.”*

— MALALA YOUSAFZAI

*“Na vida, não existe nada a se temer,
apenas a ser compreendido”*

— MARIE CURIE

*“Sozinhos, pouco podemos fazer;
juntos, podemos fazer muito.”*

— HELEN KELLER

Resumo

O surgimento do grafeno, primeiro material bidimensional (2D), incentivou a investigação de diversos outros materiais 2D, variando de metais a isolantes. Dentro desse universo, materiais 2D anisotrópicos, como o fosforeno, derivado do Fósforo Negro, ou materiais da classe tricalcogenetos de metais de transição, ganharam grande destaque. Esta anisotropia é observada principalmente em suas propriedades ópticas. No fosforeno, por exemplo, foi previsto que ele poderia hospedar éxciton-polárítos hiperbólicos naturalmente, uma descoberta significativa na área de polárítos. No entanto, os estudos teóricos para este sistema, especialmente envolvendo cálculos *ab initio*, ainda são escassos na literatura.

Este trabalho busca aprofundar o entendimento do comportamento eletrônico e óptico do fosforeno (em suas monocamadas, bicamadas e tricamadas) e da monocamada de TiS_3 , utilizando simulações computacionais baseadas em métodos *ab initio* para cálculos de estrutura eletrônica, considerando a teoria do funcional da densidade e métodos de correção aproximada de quasipartícula, como o DFT-1/2 e HSE, bem como o método GW e a equação de Bethe-Salpeter para o tratamento dos éxcitons. Além de explorar a natureza dos éxciton-polárítos hiperbólicos, o estudo analisa o impacto do empilhamento de camadas e da tensão uniaxial nas propriedades optoeletrônicas dos materiais. Resultados mostraram que o fosforeno realmente hospeda naturalmente um éxciton-polárítos hiperbólico, e essa característica pode ser modulada através de diferentes empilhamentos ou aplicação de tensão. Além disso, observamos a possível indução desse fenômeno na monocamada de TiS_3 mediante a aplicação de tensão uniaxial.

Essa pesquisa fornece importantes *insights* teóricos para a exploração do fosforeno e outros materiais 2D anisotrópicos em futuras aplicações nos campos da eletrônica, optoeletrônica e fotônica.

Abstract

The emergence of graphene, the first two-dimensional (2D) material, encouraged the investigation of several other 2D materials, ranging from metals to insulators. Within this universe, anisotropic 2D materials, such as phosphorene, derived from Black Phosphorus, or materials from the Transition Metal Trichalcogenides class, have gained great prominence. This anisotropy is mainly observed in its optical properties. In phosphorene, for example, it was predicted that it could naturally host hyperbolic exciton-polaritons, a significant discovery in the area of polaritons. However, theoretical studies for this system, especially involving *ab initio* calculations, are still scarce in the literature.

This work seeks to deepen the understanding of the electronic and optical behavior of phosphorene (in its monolayers, bilayers and trilayers) and the TiS_3 monolayer, using computational simulations based on *ab initio* methods for electronic structure calculations, considering density functional theory and approximate quasiparticle correction methods such as DFT-1/2 and HSE, as well as the GW method and the Bethe-Salpeter equation for the treatment of excitons. In addition to exploring the nature of hyperbolic exciton-polaritons, the study analyzes the impact of layer stacking and uniaxial strain on the materials optoelectronic properties. Results showed that phosphorene actually naturally hosts a hyperbolic exciton-polariton, and this characteristic can be modulated through different stacking or application of voltage. Furthermore, we observed the possible induction of this phenomenon in the TiS_3 monolayer upon application of uniaxial strain.

This study provides valuable theoretical insights for the exploration of phosphorene and other 2D anisotropic materials in future applications in the fields of electronics, optoelectronics, and photonics.

Lista de Figuras

FIGURA 2.1 – Esquema do algoritmo usado na solução autoconsistente das equações de KS com o grau de precisão δ desejado.	35
FIGURA 2.2 – Localização geográfica e quantidade de artigos que publicaram resultados usando o método DFT-1/2. Data: 12/09/2024.	39
FIGURA 2.3 – Esquema de meia ocupação, onde meio elétron é retirado do mínimo da BV (MBV) e meio elétron é adicionado no máximo da BC (MBC) para correções na afinidade eletrônica e energia de ionização, respectivamente. Adaptado da referência (ROCHA, 2017).	40
FIGURA 2.4 – Fluxograma ilustrativo da aplicação do método DFT-1/2.	43
FIGURA 2.5 – Fluxograma do cálculo G_0W_0 , partindo de cálculos DFT, no qual as energias E_s^{KS} e os orbitais ϕ_s^{KS} são usados como input para os cálculos G_0W_0	47
FIGURA 2.6 – (a) Modelo clássico para representar os elétrons ligados. A esfera branca se refere aos elétrons, em quanto que a esfera preta, no centro, se refere ao núcleo do átomo. (b) Representação das oscilações observadas em um dipolo clássico. Retirado da referência (FOX, 2001).	50
FIGURA 2.7 – Partes (a) real e (b) imaginária da função dielétrica, obtidas a partir das relações 2.87 e 2.88. Os gráficos foram calculados usando $\omega_0 = 100$ THz, $\gamma = 5$ THz, $\varepsilon_{st} = 12, 1$ e $\varepsilon_\infty = 10$. Retirado da referência (FOX, 2001).	54
FIGURA 2.8 – Representação esquemática de um semicondutor com estrutura de banda com <i>gap</i> direto. Adaptado da referência (FOX, 2001).	55
FIGURA 2.9 – Representação esquemática de um semicondutor com estrutura de banda com <i>gap</i> indireto. Adaptado da referência (FOX, 2001).	55
FIGURA 2.10 – Representação dos níveis de energia do éxciton em comparação com o <i>gap</i> do material. É possível notar que os níveis de energia do éxcitons estão abaixo da extremidade da banda de condução.	57

- FIGURA 2.11 – Diagrama esquemático do (a) Éxciton livre, também conhecido como éxciton de Wannier-Mott, juntamente com (b) Éxciton fortemente ligado, também conhecido éxcitons de Frenkel. 59
- FIGURA 2.12 – Diagrama esquemático de éxcitons em materiais 3D e 2D. Retirado da referência (CONTE *et al.*, 2020). 59
- FIGURA 2.13 – Representação esquemática de vários tipos de poláritons presentes em estruturas de vdW, juntamente com alguns materiais em que essa quasipartícula já foi detectada. Retirado da referência (DU *et al.*, 2021). 60
- FIGURA 2.14 – Desenho esquemático da dispersão de fótons e do éxciton 1s, desacoplados. Adaptado da referência (HAUG; KOCH, 2004). 62
- FIGURA 2.15 – Curvas de dispersão de um fóton, um éxciton desacoplados (curvas tracejadas) e um EP (curvas sólidas I e II para o éxciton A em CdS. As curvas identificadas como I e II são geralmente referidas como ramos “superiores” e “inferiores” do poláriton. Adaptado da referência (YU; CARDONA, 2010). 63
- FIGURA 2.16 – Diagrama para avaliar a intersecção de dois ramos do espectro: a onda de luz ordinária com $n^2 = a$, e a onda com $n^2 = (\omega - \omega_0)/\beta$ que surge do polo da permissividade, representados nas linhas pontilhadas e tracejadas, respectivamente. Retirado da referência (LANDAU; LIFSHITZ, 1984). 64
- FIGURA 2.17 – Superfícies de isofrequência observadas em materiais hiperbólicos, onde $\omega(\mathbf{k})$ é constante para (a) $\varepsilon_{zz} = \varepsilon_{\parallel} < 0$, $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{\perp} > 0$ e (b) $\varepsilon_{\parallel} > 0$ e $\varepsilon < 0$ (retirado da referência (PODDUBNY *et al.*, 2013)). 65
- FIGURA 2.18 – Curvas de isofrequências que ilustram a propagação do plasmon com energias de (a) 50 meV, onde observa-se dispersão elíptica e (b) 125 meV, onde observa-se a dispersão hiperbólica. Retirado da referência (MOJARRO *et al.*, 2022). 66
- FIGURA 3.1 – Representação das estruturas usadas na realização deste trabalho, sendo elas a (a) monocamada, as bicamadas do tipo (b) AA, (c) AB, (d) AC, (e) AD e a (f) tricamada do tipo ABA de fosforeno, juntamente com a (g) monocamada de TiS_3 68
- FIGURA 4.1 – (a) Representação da vista lateral da estrutura cristalina do fósforo negro, juntamente com (b) a representação de sua monocamada, chamada de fosforeno. Retirado da referência (QIN *et al.*, 2014). 71

- FIGURA 4.2 – Estrutura de bandas da (a) monocamada, (b) bicamada, (c) tricamada e (d) quatro-camadas de fosforeno, calculadas usando método GW, juntamente com seus respectivos valores de *gap* de energia. Retirado da referência (RUDENKO; KATSNELSON, 2014). 72
- FIGURA 4.3 – Representação da estrutura cristalina dos vários tipos de empilhamento de bicamadas de fosforeno, sendo eles os tipos (a) AA, (b) AB, (c) AC e (d) AD. 73
- FIGURA 4.4 – Estrutura de banda da monocamada de fosforeno, obtida usando os métodos DFT (linha preta) e DFT-1/2 (linha vermelha). O zero de energia foi considerado no topo da banda de valência. 74
- FIGURA 4.5 – Estrutura de bandas da monocamada de fosforeno, obtida via método DFT, onde é possível observar a partir de qual orbital é proveniente cada banda. Os “círculos vermelhos” ilustram o caráter da banda advinda do orbital s, os “círculos verdes” representam a junção das contribuições x e y do orbital p, e os “círculos azuis” representam a contribuição z do orbital p. O zero de energia foi considerado no topo da BV. 75
- FIGURA 4.6 – (a) Estrutura de bandas usando o método DFT-1/2 com correção da amplitude $A=1,2$, em que o zero de energia foi considerado no topo da BV. (b) Gráfico do valor de *gap* obtido a partir da mudança de amplitude no método DFT-1/2, onde observa-se que a adoção de $A=1,2$ faz o método DFT-1/2 apresentar o mesmo *gap* que o obtido com o GW. 76
- FIGURA 4.7 – (a) Parte imaginária e (b) real da função dielétrica obtida usando somente o método GW, juntamente com as partes (c) imaginária e (d) real da função dielétrica obtida com adição de BSE para a monocamada de fosforeno. 77
- FIGURA 4.8 – Esquema de bandas, ilustrando a diferença entre o *gap* de energia fundamental e o *gap* óptico, considerando o nível do éxciton e sua energia de ligação. 78
- FIGURA 4.9 – Parte real da função dielétrica obtida usando o método GW+BSE para a monocamada de fosforeno. A linha vermelha ilustra à direção *Zigzag* e a linha preta ilustra a direção *Armchair*. A região sombreada mostra a faixa de energia onde observa-se a presença de HEP. 79

- FIGURA 4.10 – Curvas de isoenergia na dispersão éxciton-polariton em ML de fosforeno, considerando as energias (a) 1,39 eV (linha vermelha), 1,49 eV (linha azul) e (b) 1,59 eV. 80
- FIGURA 4.11 – (a) Parte imaginária e (b) real da função dielétrica obtida usando somente o método DFT, juntamente com as partes (c) imaginária e (d) real da função dielétrica obtida com adição de BSE para a monocamada de fosforeno. 81
- FIGURA 4.12 – (a) Parte imaginária e (b) real da função dielétrica obtida usando somente o método DFT-1/2, juntamente com as partes (c) imaginária e (d) real da função dielétrica obtida com adição de BSE para a monocamada de fosforeno. 82
- FIGURA 4.13 – Estrutura de bandas para as BL do tipo (a) AB, (b) AA, (c) AC e (d) AD, obtidas usando os métodos DFT (linha preta) e DFT-1/2 (linha vermelha). O zero de energia foi considerado no topo da BV. 83
- FIGURA 4.14 – (a) Parte imaginária e (b) real da função dielétrica obtida usando somente o método GW, juntamente com as partes (c) imaginária e (d) real da função dielétrica obtida com adição de BSE para a BL AB de fosforeno. 84
- FIGURA 4.15 – Propriedades ópticas obtidas usando o método GW+BSE para a ML (linha preta) e as BLs AA (linha verde), AB (linha vermelha), AC (linha azul escuro) e AD (linha azul claro). (a) e (b) são as partes imaginária e real da função dielétrica, respectivamente, obtidas para a direção Armchair. Já (c) e (d) são as partes imaginária e real da função dielétrica obtidas para a direção Zigzag. 85
- FIGURA 4.16 – Curvas de isoenergia para cada tipo de empilhamento, sendo os pontos de energia (a) 0,99 eV para a BL AA, (b) 1,00 eV para AB, (c) 1,27 eV para AC e (d) 1,32 eV para AD. 86
- FIGURA 4.17 – Curvas de isoenergia para EPs em BL de BP, considerando registros de empilhamento (a) AA, (b) AB, (c) AC e (d) AD, para uma energia de polariton $E = 1,0$ eV. (e) Esboço de uma BL de BP com ângulo de torção intercamadas $\theta = 5^\circ$, formando um padrão de moiré, onde é possível visualizar os quatro tipos de registros de empilhamento rotulados. 87
- FIGURA 4.18 – Estrutura de bandas para a TL do tipo ABA obtido usando os métodos DFT (linha preta) e DFT-1/2 (linha vermelha). O zero de energia foi considerado no topo da BV. 88

- FIGURA 4.19 – Estrutura de bandas da bicamada do tipo AB (a) sem aplicação de strain (linha preta) e com aplicação de strain de 1,33% (linha vermelha), juntamente com aplicação de strain de (b) 2,66% (linha preta), 3,98% (linha vermelha), (c) 5,17% (linha preta) e 10,62% (linha vermelha). Para todas as estruturas de bandas foi considerado o zero de energia no topo da BV. 89
- FIGURA 4.20 – Propriedades ópticas obtidas usando o método GW+BSE para a BL AB sem aplicação de strain (linha preta) e com aplicação de strain de 1,33% (linha vermelha), 2,66% (linha verde) e 3,98% (linha azul escuro). (a) e (c) são as partes imaginária e real da função dielétrica, respectivamente, obtidas para a direção Armchair. Já (b) e (d) são as partes imaginária e real da função dielétrica obtidas para a direção Zigzag. 90
- FIGURA 4.21 – Limites de energia onde os HEP são esperados em relação a variação de tensão, juntamente com a variação ΔE_{e1} obtida diminuindo ω_1 de ω_2 91
- FIGURA 4.22 – Estrutura cristalina da ML de TiS_3 considerando as vistas (a) lateral, ao longo do eixo b, (b) superior e (c) lateral, ao longo da direção a. (d) Estruturas de bandas calculadas usando os métodos DFT (linha sólida) e HSE06 (linha tracejada), onde o nível de Fermi foi definido como zero. Adaptadas das referências (ISLAND *et al.*, 2016) e (ERSAN *et al.*, 2018). 92
- FIGURA 4.23 – Estruturas de bandas obtidas usando o método DFT para a ML de TiS_3 (a) sem aplicação de *strain*, (b) considerando deformação compressiva de -3% (linha preta) e -5% (linha vermelha), e (c) considerando deformação extensiva de +3% (linha preta) e +5% (linha vermelha). O zero de energia foi considerado no topo da banda de valência. (d) Variação da energia de *gap* em relação à variação de tensão. 95
- FIGURA 4.24 – Estruturas de bandas obtidas usando o método DFT para a ML de TiS_3 , obtidas com aplicação de tensão na direção x, gerando deformação resultante na direção y de (a) -3% (linha preta) e -5% (linha vermelha), e (b) +3% (linha preta) e +5% (linha vermelha). O zero de energia foi considerado no topo da banda de valência. (c) Variação da energia de *gap* em relação à variação de tensão. 96

- FIGURA 4.25 – Estrutura de banda da ML de TiS_3 , obtida usando os métodos DFT (linha preta) e DFT-1/2 (linha vermelha). O zero de energia foi considerado no topo da banda de valência. 97
- FIGURA 4.26 – Propriedades ópticas obtidas usando o método GW+BSE para a ML de TiS_3 considerando a aplicação de *strain* de -3% (linha preta), $+3\%$ (linha verde), $+5\%$ (linha azul), e sem aplicação de *strain* (linha preta). (a) e (b) são as partes imaginária e real da função dielétrica, respectivamente, obtidas para a direção Y. Já (c) e (d) são as partes imaginária e real da função dielétrica obtidas para a direção X. 99
- FIGURA 4.27 – Propriedades ópticas obtidas usando o método GW+BSE para a ML de TiS_3 . A linha preta indica a estrutura que simulamos obtenção de *strain* de -3% em Y tracionando o material em X, enquanto que a linha verde representa a estrutura com *strain* de -3% simulando a deformação compressiva em Y. A linha vermelha representa a estrutura TiS_3 sem a aplicação de *strain*. As curvas (a) e (b) são as partes imaginária e real da função dielétrica, respectivamente, obtidas para a direção Y. Já (c) e (d) são as partes imaginária e real da função dielétrica obtidas para a direção X. 100
- FIGURA 4.28 – Curvas de isoenergia para as estruturas de TiS_3 , sendo os pontos de energia (a) 1,53 eV para $\sigma_{xy} = -3\%$ (linha preta), 1,61 eV para $\sigma_y = -3\%$ (linha verde) e (b) 1,81 para TiS_3 sem aplicação de tensão (linha vermelha). 101
- FIGURA B.1 – Propriedades ópticas da BL de fosforeno do tipo AB, onde (a), (c) e (e) representam a parte imaginária e (b), (d) e (f) a parte real da função dielétrica obtida usando GW, DFT+BSE e DFT-1/2+BSE, respectivamente. 120
- FIGURA B.2 – Propriedades ópticas da BL de fosforeno do tipo AA, onde (a), (c) e (e) representam a parte imaginária e (b), (d) e (f) a parte real da função dielétrica obtida usando GW+BSE, DFT+BSE e DFT-1/2+BSE, respectivamente. 121
- FIGURA B.3 – Propriedades ópticas da BL de fosforeno do tipo AC, onde (a), (c) e (e) representam a parte imaginária e (b), (d) e (f) a parte real da função dielétrica obtida usando GW+BSE, DFT+BSE e DFT-1/2+BSE, respectivamente. 122

- FIGURA B.4 – Propriedades ópticas da BL de fosforeno do tipo AD, onde (a) e (c) representam a parte imaginária e (b) e (d) a parte real da função dielétrica obtida usando GW+BSE e DFT+BSE, respectivamente. 122
- FIGURA B.5 – Estruturas de bandas obtidas usando os métodos DFT (linha preta) e DFT-1/2 (linha vermelha) para a ML de TiS_3 considerando aplicação de tensão somente na direção y no valor de (a) -5% , (b) -3% , (c) $+3\%$ e $+5\%$. O zero de energia foi considerado no topo da banda de valência. 123
- FIGURA B.6 – Estruturas de bandas obtidas usando os métodos DFT (linha preta) e DFT-1/2 (linha vermelha) para a ML de TiS_3 considerando aplicação de tensão na direção x, induzindo a tensão na direção y no valor de (a) -5% , (b) -3% , (c) $+3\%$ e $+5\%$. O zero de energia foi considerado no topo da banda de valência. 124

Lista de Tabelas

TABELA 3.1 – Parâmetros da energia de corte, amostragem de pontos k's e distância de vácuo entre as camadas de material bidimensional adjacentes, ou seja, a distância do vácuo denotado por L_z , usados nos cálculos.	68
TABELA 3.2 – Valores de CUT (em unidades atômicas) usados nos cálculos de DFT-1/2 para as estruturas de fosforeno.	69
TABELA 4.1 – Parâmetros da estrutura cristalina da monocamada, obtidos durante a realização deste trabalho, sendo eles os parâmetros de rede a e b e os comprimentos de ligação d_x , juntamente com os valores retirados da literatura (YU <i>et al.</i> , 2020). Todos os valores são dados em Å.	73
TABELA 4.2 – Energias de gap calculadas para a monocamada de fosforeno, usando o método DFT, DFT-1/2 e HSE06, comparados com valores da literatura (Lit.) para DFT (SHU <i>et al.</i> , 2016), DFT-1/2 (GUILHON <i>et al.</i> , 2018), HSE (JING <i>et al.</i> , 2015) e GW (RUDENKO; KATSNELSON, 2014), juntamente com o valor do gap obtido experimentalmente (LIU <i>et al.</i> , 2014). Todos os valores são dados em eV.	74
TABELA 4.3 – Parâmetros da estrutura cristalina das BL, obtidos durante a realização deste trabalho, sendo eles os parâmetros de rede a e b , os comprimentos de ligação d_x e a distância entre as camadas que compõem cada uma das BL, d_{int}	82
TABELA 4.4 – Energias de gap calculadas para os empilhamentos AA, AB, AC e AD de BL de fosforeno, usando o método DFT, DFT-1/2, HSE06 e GW, comparados com valores da literatura GW (SHU <i>et al.</i> , 2016). Todos os valores são dados em eV.	82
TABELA 4.5 – Energias associadas ao gap óptico E_g^{opt} e ao intervalo para o qual a parte real da função dielétrica possui valor negativo na direção armchair enquanto que positivo na zigzag, ΔE_{ϵ_1} , para a monocamada (ML) e os quatro empilhamentos AA, AB, AC e AD para a BL.	86

-
- TABELA 4.6 – Parâmetros da estrutura cristalina da ML de TiS_3 , obtidos durante a realização deste trabalho, sendo eles os parâmetros de rede a e b e os comprimentos de ligação. Todos os valores são dados em Å. . . . 93
- TABELA 4.7 – Energias de *gap* calculadas para as estruturas de TiS_3 sem tensão ($\sigma_y = 0\%$) e com tensão (σ_y e σ_{xy}) usando os métodos DFT e DFT-1/2. 98

Lista de Abreviaturas e Siglas

vdW	van der Waals
2D	Bidimensional
BP	Black Phosphorus
EP	Éxciton-Poláriton
HEP	Éxciton-Poláriton Hiperbólico
e-e	Elétron-elétron
HF	Hartree-Fock
DFT	Density Functional Theory
HK	Hohenberg-Kohn
KS	Kohn-Sham
LDA	Local Density Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation
QP	Quasipartícula
MF	Mean Field (Campo Médio)
BSE	Bethe-Salpeter Equation
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
e-b	Elétron-buraco
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package
PAW	Projector Augmented-Wave
ML	Monolayer
BL	Bilayer
TL	Trilayer

Sumário

1	INTRODUÇÃO	21
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS E METODOLOGIA	26
2.1	O problema de muitos corpos	26
2.1.1	Método de Hartree-Fock	27
2.1.2	Teoria do Funcional de Densidade	31
2.1.3	Funcionais Híbridos	37
2.1.4	DFT-1/2	38
2.1.5	Método GW	43
2.1.6	Equação de Bethe-Salpeter (BSE)	46
2.2	Propriedade ópticas e Excitônicas	49
2.2.1	Propriedades ópticas	49
2.2.2	Éxciton	56
2.2.3	Éxciton-Poláriton	59
2.2.4	Éxciton-Poláriton Hiperbólico	64
3	DETALHES COMPUTACIONAIS	67
4	RESULTADOS	71
4.1	Fósforo Negro e Fosforeno	71
4.1.1	Monocamada de fosforeno	73
4.1.2	Bicamadas de fosforeno	80
4.1.3	Tricamada do tipo ABA	87
4.1.4	Aplicação de <i>strain</i> em bicamada de fosforeno AB	88

4.2	TiS₃	90
4.2.1	Propriedades eletrônicas da ML de TiS ₃	93
4.2.2	Propriedades ópticas da ML de TiS ₃	97
5	CONCLUSÃO	102
	REFERÊNCIAS	105
	APÊNDICE A – MÉTODO PAW (PROJECTOR AUGMENTED-WAVE)	118
	APÊNDICE B – FIGURAS ADICIONAIS	120

1 Introdução

Em uma era onde a tecnologia avança em ritmo acelerado, a busca por materiais de alta eficiência, inovadores e sustentáveis tem se tornado cada vez mais intensa (DAHIYA *et al.*, 2020). O aprimoramento de dispositivos eletrônicos, painéis solares, sensores, entre outros, depende intrinsecamente do desenvolvimento de materiais com propriedades físicas e químicas únicas. Em particular, as interações entre a luz e a matéria desempenham um papel fundamental na espectroscopia, detecção, processamento de informações quânticas e lasers (GIBBS *et al.*, 2011). Nesse cenário, materiais anisotrópicos surgem como candidatos promissores (WANG *et al.*, 2022). Diferentemente dos materiais isotrópicos, que exibem as mesmas propriedades físicas independentemente da direção na qual são medidas, os materiais anisotrópicos mostram propriedades que variam de acordo com a direção. Isto é, esses materiais possuem direções preferenciais ao longo das quais determinadas propriedades são maximizadas ou minimizadas. Esta característica pode ser aproveitada em diversas aplicações, permitindo o projeto de dispositivos eletrônicos, ópticos e mecânicos com funcionalidades únicas (LIU *et al.*, 2015).

Uma classe de materiais anisotrópicos são aqueles de natureza cristalina que apresentam uma estrutura lamelar, a qual se caracteriza por possuir ligações fortes entre os átomos num plano cristalino específico, enquanto mantêm ligações mais tênues entre os átomos distribuídos em planos distintos. Esses materiais também são denominados atualmente de materiais de van der Waals (vdW). Está claro que as propriedades eletrônicas dos materiais lamelares são anisotrópicas considerando as coordenadas do plano e aquelas fora do plano. O exemplo paradigmático dessa categoria de estruturas é o grafite. Este é constituído por átomos de carbono organizados em camadas cristalinas, que seguem um padrão hexagonal de rede semelhante ao de um favo de mel. As ligações estabelecidas dentro dos planos atômicos são de natureza covalente, ao passo que as ligações formadas entre diferentes planos são de tipo vdW, justificando a nomenclatura mencionada.

O estudo teórico das propriedades eletrônicas do grafite foi iniciado na década de 1940 (WALLACE, 1947), mostrando propriedades eletrônicas singulares para o grafite feito de uma camada única, posteriormente denominado grafeno. Em particular, demonstrou-se que, devido à simetria hexagonal dos átomos de carbono na camada, os elétrons de valência assemelham-se à dispersão linear de partículas sem massa, o que suscitou um

grande interesse neste material (KINYANJUI *et al.*, 2012).

A primeira extração conhecida de uma camada de grafeno foi realizada em 1962 por Boehm (BOEHM *et al.*, 1962), através da redução do óxido de grafite com a formação de filmes finos. Contudo, foi a partir de 2004 que o grafeno ganhou destaque, quando Andre Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, no Reino Unido, apresentaram seus trabalhos inovadores de extração do grafeno a partir do grafite, utilizando um método notavelmente simples e confiável, usando uma fita adesiva para esfoliar camadas de grafite até que apenas uma camada de espessura atômica permanecesse - o grafeno (NOVOSELOV; GEIM, 2004). Além disso, eles foram os primeiros a caracterizar as propriedades eletrônicas deste material, como o efeito Hall quântico observado à temperatura ambiente (NOVOSELOV *et al.*, 2007). Também foram observadas diversas propriedades únicas desse material como alta condutividade elétrica e térmica, boa transparência e boa resistência mecânica (SUN *et al.*, 2011). Essas descobertas não apenas proporcionaram um avanço fundamental na física do estado sólido, mas também abriram um campo inteiramente novo de pesquisa e possibilidades de aplicações tecnológicas, razão pela qual Geim e Novoselov foram agraciados com o Prêmio Nobel de Física em 2010. A partir de então, diversos outros materiais foram obtidos e atualmente há o que podemos considerar como uma nova classe de materiais, denominados materiais bidimensionais (2D).

Dentre semicondutores 2D, uma classe que tem recebido bastante destaque é a dos materiais anisotrópicos no próprio plano (BARRAZA-LOPEZ *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2021; ZHAO *et al.*, 2021). Um exemplo típico de material 2D anisotrópico de muito interesse é o fosforeno, obtido a partir da monocamada de fósforo negro (do inglês, *Black Phosphorus* - BP) (XIA *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2014). O BP *bulk* é um semicondutor com *gap* de aproximadamente 0,3 eV (TRAN *et al.*, 2014), que tem uma estrutura similar ao grafite, sendo formado por camadas que interagem entre si por forças de vdW. No entanto, ao contrário do grafite, no BP cada átomo de fósforo está ligado a três átomos vizinhos, por meio de orbitais hibridizados sp^3 , resultando em uma estrutura enrugada e anisotrópica em relação ao plano. Assim, suas propriedades eletrônicas e ópticas são anisotrópicas. A diminuição de camadas no BP afeta fortemente algumas de suas propriedades, incluindo o *gap* (TRAN *et al.*, 2014), onde observa-se um valor de aproximadamente 1,6 eV para a monocamada de fosforeno (RUDENKO; KATSNELSON, 2014). Outras de suas propriedades, como a mobilidade dos portadores de carga e a condutividade térmica, variam significativamente ao longo de suas direções. Desta forma, estudos envolvendo a absorção anisotrópica de luz e espalhamento Raman em poucas camadas de BP, inauguraram um novo campo para a exploração das intrigantes propriedades físicas de materiais 2D anisotrópicos (LI *et al.*, 2014). Além do dicroísmo linear na absorção óptica, a transmissão óptica e reflexão, as interações fóton-elétron e fônon-elétron, a massa efetiva dos portadores, e as dispersões de fônons também mostraram ser anisotrópicas em camadas de BP (LI *et al.*, 2021).

Além do fosforeno, existe uma classe a parte de materiais com anisotropia planar, chamados de tricalcogenetos de metais de transição, ou simplesmente TMTC's, que são compostos por um metal de transição e três átomos de calcogênio, com estrutura do tipo MX₃ (onde M = Ti, Zr, Hf etc. e X = S, Se, Te) (WU *et al.*, 2016). O *gap* dos TMTC's está em torno de 0,2 e 2,0 eV, os qualificando para possíveis aplicações optoeletrônicas. Dentro dessa classe, um dos materiais que se destaca é o trissulfeto de titânio (TiS₃). Diferentemente de outros TMTC's, o TiS₃ possui *gap* direto, sendo que seu valor está em torno de 1,3 eV (BIELE *et al.*, 2017). Além disso, o TiS₃ apresenta alta mobilidade no eixo b, e alta anisotropia em suas propriedades eletrônicas e ópticas (TRIPATHI *et al.*, 2021). Outros pontos que tornam esse material interessante são o seu custo-benefício, sua baixa toxicidade e principalmente a abundância de seus elementos iniciais na natureza (TRIPATHI *et al.*, 2021).

A diminuição no número de camadas dos materiais evidencia algumas propriedades, dentre as quais, é possível mencionar a detecção de presença de éxciton-poláritons na estrutura (LOW *et al.*, 2016). Poláritons são, de forma simplificada, uma quasipartícula bosônica formada a partir do forte acoplamento entre ondas eletromagnéticas e um dipolo formado por excitação elétrica ou magnética (MAHAN; OBERMAIR, 1969). Existem alguns tipos de poláritons, dentre eles o fônon-poláriton, o plasmon-poláriton e o éxciton-poláriton (EP) (BASOV *et al.*, 2016).

Recentemente, inúmeros estudos tem focado em um tipo especial de poláriton, chamado de poláriton hiperbólico (HP) (WANG *et al.*, 2024). Esse fenômeno surge em materiais que possuem alta anisotropia (JIANG *et al.*, 2018). Alguns trabalhos sugerem o uso de metamateriais para que esse fenômeno possa ser induzido, porém seria mais interessante encontrar materiais que possam apresentar naturalmente esse comportamento (SHEKHAR *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2024). HPs já foram detectados experimentalmente em filmes finos de WTe₂ (WANG *et al.*, 2020), onde observou-se ressonância com plásmons, e também em α -MoO₃ (ZHENG *et al.*, 2018; ZHENG *et al.*, 2019; SCHWARTZ *et al.*, 2021), onde observou-se a presença de ressonância com fônons. Também foram observados experimentalmente excitons-poláritons hiperbólicos naturais em estruturas de perovskitas híbridas 2D, com hiperbolicidade comparando o plano e a direção fora do plano (GUO *et al.*, 2018). Recentemente, estudos experimentais mostraram que a monocamada de fosforeno hospeda naturalmente éxciton-poláritons hiperbólicos (do inglês, *Hyperbolic Exciton-Polariton - HEP*) (WANG; CHAVES, 2021), o que despertou interesse em estudos mais aprofundados sobre a existência desses poláritons hiperbólicos naturais no plano, baseados em éxcitons. De fato esse fenômeno ainda não foi estudado do ponto de vista de outros métodos. Neste sentido, torna-se relevante avaliar a aplicação de métodos *ab initio* para simular a existência deste HEP não só no fosforeno, mas também em outros materiais 2D anisotrópicos, como é o caso do TiS₃.

Ademais, impulsionado pelo imenso potencial de aplicações em fotodetectores sensíveis à polarização, componentes ópticos e fontes de luz polarizada linearmente, uma variedade de materiais 2D anisotrópicos foram desenvolvidos, variando desde substâncias elementares, calcogênios, pnictídeos e haletos até heteroestruturas de vdW. As propriedades ópticas, elétricas, térmicas, mecânicas, magnéticas e plasmônicas anisotrópicas também têm sido estudadas em vários materiais anisotrópicos (ZHAO *et al.*, 2021). Essa riqueza de propriedades e possibilidades torna o estudo de materiais 2D e 3D anisotrópicos de grande interesse para a pesquisa e a tecnologia. Como mostrado neste trabalho, a presença de poláritons hiperbólicos naturais nas poucas camadas de fosforeno e na monocamada de TiS_3 , estudadas através de métodos *ab initio*, traz ferramentas para o estudo de materiais com futuras aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Para isso, o primeiro passo é investigar as propriedades únicas desses dois materiais, além de desenvolver novos métodos e técnicas para explorar plenamente seus potenciais.

Além disso, a manipulação das propriedades desses materiais anisotrópicos é fundamental para maximizar seu potencial em aplicações futuras. Por exemplo, alterações de suas propriedades podem ser obtidas aplicando-se uma tensão uniaxial ou mudando o empilhamento de camadas. A capacidade de ajustar e manipular essas propriedades representa um passo importante no desenvolvimento de tecnologias futuras na eletrônica, optoeletrônica e fotônica, o que ressalta a importância de estudos aprofundados destes materiais.

Neste contexto, o presente trabalho visa aprofundar os conhecimentos sobre o comportamento eletrônico e óptico do fosforeno em poucas camadas, sendo elas a monocamada, bicamada e tricamada, e também da monocamada de TiS_3 , por meio de simulações computacionais, através de métodos *ab initio* para cálculos de estrutura eletrônica. Desta forma, buscamos entender melhor a natureza dos HEP presentes nestas estruturas, além de explorar o efeito do empilhamento e da tensão uniaxial como uma ferramenta para o ajuste das propriedades optoeletrônicas desses materiais. Este estudo representa uma contribuição valiosa na pesquisa de materiais 2D, oferecendo *insights* teóricos que podem auxiliar na exploração efetiva de fosforeno e de outros materiais anisotrópicos em aplicações futuras, em campos como a eletrônica, a optoeletrônica e a fotônica.

No Capítulo 2 apresentamos os fundamentos teóricos em que descrevemos conceitos básicos e avançados da Física do Estado Sólido utilizados na presente tese. Iniciamos descrevendo de forma breve métodos para a obtenção da estrutura eletrônica de materiais, iniciando com o método Hartree-Fock, seguido da teoria do funcional da densidade. Seguimos o capítulo descrevendo os métodos utilizados para correções de quasipartículas utilizados para a previsão confiável do gap de energia e, conseqüentemente, das propriedades ópticas. Por fim, no capítulo 2, apresentamos conceitos das propriedades ópticas dos materiais, bem como a teoria dos éxcitons, poláritons e éxcitons-poláritons, incluindo

o caso de éxcitons-poláritons hiperbólicos.

No Capítulo 3 apresentamos os detalhes computacionais dos cálculos realizados. No Capítulo 4 estudamos em detalhes as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas, incluindo interações de dois corpos, éxcitons, para a monocamada, bicamadas com diferentes empilhamentos e a tricamada do tipo ABA de fosforeno. Foi analisada a existência de poláritons hiperbólicos, além de explorar o efeito do empilhamento e da tensão uniaxial como uma ferramenta para se manipular as propriedades. Ainda no Capítulo 4, apresentamos análises das estruturas eletrônicas, de bandas e propriedades ópticas na monocamada de TiS_3 , onde estudamos o efeito da aplicação de *strain* nessas propriedades.

Finalmente, no Capítulo 5 realizamos uma conclusão geral do trabalho.

2 Fundamentos Teóricos e Metodologia

Neste capítulo será realizada uma revisão teórica de todos os tópicos relevantes para o desenvolvimento deste trabalho.

2.1 O problema de muitos corpos

O estudo teórico de sólidos constitui num problema de muitos corpos, visto que os sólidos são compostos por elétrons e íons interagentes entre si. Desconsiderando efeitos relativísticos, a Hamiltoniana é dada por (YU; CARDONA, 2010)

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} + \sum_I \frac{\mathbf{P}_I^2}{2M_I} - \sum_{i,I} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (2.1)$$

em que \mathbf{r}_i e \mathbf{R}_I denotam a posição do i -ésimo elétron e do I -ésimo núcleo, respectivamente, Z_I é o número atômico, \mathbf{p}_i e \mathbf{P}_I são os operadores momentos dos elétrons e núcleos, respectivamente, e é a carga do elétron, m_e a massa do elétron, M_I a massa do I -ésimo núcleo e ϵ_0 a permissividade do vácuo.

Os dois primeiros termos referem-se à energia cinética dos elétrons e íons, respectivamente. O terceiro, quarto e quinto termos denotam as interações elétron-íon, elétron-elétron e íon-íon. O estado fundamental pode ser obtido minimizando a energia total correspondente ao valor esperado do hamiltoniano dado pela equação 2.1. A solução da equação de Schrödinger, $\hat{H}\Psi = E\Psi$, é uma função de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots)$, dependente das posições dos elétrons e núcleos (ou íons) e seu cálculo computacional não é possível para sistemas realistas, sendo necessário a utilização de aproximações.

O primeiro aspecto que pode ser explorado para simplificar o problema advém da grande diferença entre as massas dos elétrons e dos íons, de cerca de três ordens de grandeza, resultando no fato de o movimento dos elétrons ser mais rápido do que de íons, de forma a considerar que os elétrons seguem o movimento dos núcleos mais ou menos instantaneamente. Essa aproximação é chamada de Born-Oppenheimer e essencialmente desacopla as funções de onda dos elétrons e íons. As posições dos íons se tornam variáveis

clássicas e podem ser consideradas como fixas. Conseqüentemente, a energia cinética dos íons na equação (2.1) pode ser desprezada. Nesse sentido, o último termo é uma constante para qualquer configuração fixa de íons, não influenciando os estados eletrônicos, e pode ser igualmente negligenciado. A parte eletrônica do hamiltoniano de N elétrons interagentes num sólido pode, então, ser escrita como

$$\hat{H}_e = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} - \sum_{i,I} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.2)$$

Mesmo com a aproximação de Born-Oppenheimer, ainda ficamos com uma equação de muitas partículas interagentes, sem possibilidade prática de resolução. Porém existem métodos para contornar esse problema (BURKE, 2007). Um dos primeiros métodos foi proposto por Hartree em 1928 (HARTREE, 1928a; HARTREE, 1928b; HARTREE, 1928c), que teve como ideia usar o método variacional para o Hamiltoniano de muitos elétrons, aproximando a função de onda eletrônica total do sistema composto por N elétrons como um produto de N funções de onda (spin-orbitais) de um único elétron, como mostra a equação

$$|\psi\rangle = |\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\phi_3(\mathbf{r}_3)\dots\phi_N(\mathbf{r}_N)\rangle. \quad (2.3)$$

Essa aproximação também ficou conhecida como aproximação dos spin-orbitais. A solução desse sistema pode ser obtida através de um método autoconsistente. Porém o método de Hartree era extremamente impreciso, pois mal conseguia prever a energia de ligação dos átomos. Ademais, o produto das funções não levava em conta o correto caráter antissimétrico das coordenadas espaciais e de spin e negligenciava qualquer correlação entre os elétrons (VIANNA *et al.*, 2018). Uma melhor abordagem surgiu com o método Hartree-Fock (HF), explicado a seguir.

2.1.1 Método de Hartree-Fock

De fato, queremos resolver a equação de Schödinger considerando a parte eletrônica do Hamiltoniano (equação 2.2),

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.4)$$

reescrita considerando-se o sistema atômico de unidades, em que $\hbar = 1$, $e = 1$, $m = 1$ e $\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi}$. As informações sobre o estado fundamental do sistema, como a função de onda, podem ser obtidas através do princípio variacional, usando uma função de teste parametrizada. Porém, a interação elétron-elétron (e-e) introduz uma dificuldade enorme na solução da equação de Schrödinger e uma forma de evitar este problema é usar a

aproximação de spin-orbitais, sugerida por Hartree, porém é necessário levar em conta o caráter antissimétrico. Funções antissimétricas, para um mesmo estado de spin, têm a característica particular de mudar o sinal quando se troca a posição de duas partículas. Esse resultado é um reflexo direto do princípio de exclusão de Pauli. Historicamente, Fock (FOCK, 1930a; FOCK, 1930b) recomendou o uso de funções de onda de N partículas $\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)$ baseadas em combinações lineares apropriadas das funções de onda de uma única partícula (spin-orbitais eletrônicos) que satisfazem a condição de antissimetria e o princípio de exclusão de Pauli, o que é feito utilizando o determinante de Slater. Assim, a função de onda é escrita da seguinte forma

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_2, \sigma_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N, \sigma_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N, \sigma_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix},$$

em que $\sqrt{N!}$ assegura a normalização da função de onda de muitas partículas. O determinante de Slater possui $N!$ elementos multiplicados por +1 ou -1 dependendo da paridade da permutação, logo pode ser representado pela seguinte relação

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \hat{P}_i [\phi_{1i}(\mathbf{r}_{1i}, \sigma_{1i}) \phi_{2i}(\mathbf{r}_{2i}, \sigma_{2i}) \phi_{3i}(\mathbf{r}_{3i}, \sigma_{3i}) \cdots \phi_{Ni}(\mathbf{r}_{Ni}, \sigma_{Ni})], \quad (2.5)$$

em que \hat{P}_i é o operador permutação e p_i é igual a 1 para um número ímpar de transposições ou 0 para um número par de transposições.

De acordo com o princípio variacional, a função de onda é obtida minimizando a energia total $E_0 = \langle \psi | H | \psi \rangle$ no estado fundamental com relação aos spin-orbitais, ϕ_i , os quais estão sujeitos à condição de ortogonalidade $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$. Para determinar essa condição, usamos o método dos multiplicadores de Lagrange Λ_i . O sistema resultante de equações para determinar ϕ_i são as equações canônicas de (HF) (FOCK, 1930a)

$$\left[\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{nucleo}(r) + J_j + K_j \right] \phi_i = \Lambda_i \phi_i. \quad (2.6)$$

Aqui podemos definir o operador de Coulomb como

$$\hat{J}_j^\mu \phi_i^\mu = \left\langle \phi_j^v \left| \frac{1}{r^{v\mu}} \right| \phi_j^v \right\rangle \phi_i^\mu, \quad (2.7)$$

e o operador de troca (ou *exchange*)

$$\hat{K}_j^\mu \phi_i^\mu = \left\langle \phi_j^v \left| \frac{1}{r^{v\mu}} \right| \phi_i^v \right\rangle \phi_j^\mu, \quad (2.8)$$

em que μ e ν são elétrons e os índices i e j indicam estados eletrônicos. O potencial de troca é um operador integral não-local, uma vez que a função de onda na qual ele atua aparece na integral, além disso a energia de troca não possui análogo clássico.

As soluções ϕ_i e os autovalores correspondentes Λ_i da equação (2.6) devem ser determinados de maneira autoconsistente. Um ponto a ser ressaltado é que o problema do estado fundamental de N corpos interagentes foi simplificado para N problemas de um corpo (uma única partícula) acoplados. Apesar da equação (2.6) parecer uma equação de Schrödinger clássica, é necessário ter cuidado com a interpretação dos autovalores e autofunções e sua conexão com o sistema de muitos corpos sob investigação.

A interpretação física para os autovalores Λ_i é dado pelo teorema de Koopmans. Considerando um sistema de camadas fechadas e partindo da equação canônica de HF (VIANNA *et al.*, 2018), que podemos representar da seguinte forma

$$\hat{F}\phi_i = \Lambda_i\phi_i, \quad i = 1, 2, \dots, n = N/2. \quad (2.9)$$

Na equação 2.9 o termo \hat{F} é o *operador de Fock*, que pode ser escrito da seguinte forma

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j), \quad (2.10)$$

em que o primeiro termo da relação é dado por

$$\hat{h}(\mu) = -\frac{\nabla_\mu^2}{2} - \sum_A \frac{1}{r^{\mu A}}. \quad (2.11)$$

O primeiro termo da equação 2.11 refere-se à energia cinética do elétron e o segundo à energia coulombiana da interação elétron-núcleo. Considerando que o conjunto ϕ_i é ortonormal, teremos

$$\Lambda_i = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle = \langle \phi_i | \hat{h} + \sum_j 2J_j - K_j | \phi_i \rangle = \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_j [\langle \phi_i | 2J_j - K_j | \phi_i \rangle], \quad (2.12)$$

ou, simplesmente,

$$\Lambda_i = h_i + \sum_j (2J_{ji} - K_{ji}). \quad (2.13)$$

É possível comparar a relação 2.13 com a energia do estado fundamental de um sistema com n elétrons (E_n), que é dada pela seguinte equação (VIANNA *et al.*, 2018)

$$E_n = 2 \sum_i h_i + \sum_{i,j}^{ocup} [2J_{ij} - K_{ij}]. \quad (2.14)$$

Assim, podemos observar, a partir de 2.13 e 2.14, que

$$E_n \neq \Lambda_i. \quad (2.15)$$

Vamos considerar agora uma ionização simples, onde um dos dois elétrons que ocupam um orbital molecular ϕ_i foi removido, e considerando que ϕ_i não pertence a um conjunto degenerado. A energia deste novo estado (E_{n-1}) será dada pela relação (VIANNA *et al.*, 2018)

$$\begin{aligned} E_{n-1} &= 2 \sum_{j \neq i} h_j + h_i + \sum_{j,k \neq i}^{ocup} (2J_{jk} - K_{jk}) + \sum_{j \neq i} (2J_{ij} - K_{ij}) \\ &= 2 \sum_j h_j + \sum_{j,k}^{ocup} (2J_{jk} - K_{jk}) - h_i - \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \\ &= E_n - h_i - \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}). \end{aligned} \quad (2.16)$$

Como sabemos, a energia de ionização é dada por $I = E_{n-1} - E_n$, assim, reorganizando a relação dada em 2.16 e comparando com 2.13, temos

$$I = E_{n-1} - E_n = -h_i - \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) = - \left[h_i + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \right] = -\Lambda. \quad (2.17)$$

O *Teorema de Koopmans* oferece um significado físico para Λ_i além de permitir a obtenção de uma aproximação do potencial de ionização sem a necessidade de um cálculo extra para o estado iônico (VIANNA *et al.*, 2018). A energia de ionização é dada por $-\Lambda^{HOMO}$ = energia do último orbital molecular ocupado (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital* - HOMO). Esse resultado, apesar de se demonstrar útil, pode apresentar imprecisões pois, além de tratar-se de uma aproximação, também considera que os orbitais de um sistema $n - 1$ partículas é igual ao sistema otimizado para n partículas, o que não condiz com a realidade, já que após a ionização acontecerá um rearranjo eletrônico. Ao utilizar o teorema variacional para otimizar o sistema $n - 1$, percebemos que existe um decréscimo na energia E_{n-1} . Assim, quando comparamos os cálculos HF para os sistemas n e $n - 1$ percebemos que a energia de ionização será menor do que a obtida usando o Teorema de Koopmans, sendo essa diferença conhecida como energia de relaxação, usada

para descrever elétrons de camadas profundas (VIANNA *et al.*, 2018).

Em geral, o custo computacional do método HF é considerável e o grande problema da aproximação de HF ainda é a ausência da energia de interação eletrônica, também chamada de energia de correlação. É comum definir a energia de correlação como a diferença entre a energia exata do sistema e a energia de HF. Determinar a energia de correlação de um sistema é um grande problema atual, porém existem métodos que tentam, de forma aproximada, estimar o valor de energia de troca e correlação. Alguns desses métodos partem da aproximação de HF para realizar os cálculos.

2.1.2 Teoria do Funcional de Densidade

A aproximação de HF foi um passo inicial para outros métodos *ab initio* com maior precisão, um dos mais conhecidos e usado é a Teoria do Funcional de Densidade, do inglês *Density Functional Theory (DFT)*. A DFT é baseada na densidade eletrônica do sistema e não nas funções de onda dos elétrons, além disso, são levados em conta tanto as interações de *exchange* como as de correlação. A densidade eletrônica já havia sido utilizada como variável central na teoria de Thomas e Fermi, na qual a descrição dos átomos é realizada através da energia como um funcional da densidade, estabelecendo uma relação implícita entre o potencial externo e a densidade eletrônica do sistema. A DFT tornou-se popular na década de 1990 devido à maior oferta de computadores e ao seu equilíbrio entre precisão e custo computacional, possibilitando a realização de cálculos de estruturas maiores mantendo parte de sua precisão. Este método é resultado de dois teoremas, demonstrados no trabalho de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964). Eles demonstraram que os observáveis são funcionais da densidade eletrônica do sistema.

O primeiro teorema desenvolvido por Hohenberg e Kohn determina que a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ de um sistema sempre será única e obtida de maneira unívoca em relação a um potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, exceto por uma constante aditiva, ou seja, o potencial externo é um funcional da densidade. Esse teorema pode ser provado por *reductio ad absurdum* (latim para “redução ao absurdo”), onde considera-se primeiramente dois potenciais externos $V_{ext}(\mathbf{r})$ e $V'_{ext}(\mathbf{r})$ que levam à mesma densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$. Assim, admitindo \hat{H} e ψ associado à $V_{ext}(\mathbf{r})$ e \hat{H}' e ψ' associado à $V'_{ext}(\mathbf{r})$ e segundo o princípio variacional, observa-se que nenhuma função de onda pode resultar numa energia menor que a energia de ψ para \hat{H} , ou seja

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle, \quad (2.18)$$

e, da mesma forma,

$$E' = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle. \quad (2.19)$$

Realizando a subtração entre as desigualdades, teremos

$$\langle \psi | \hat{H} - \hat{H}' | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle \implies \langle \psi | V_{ext} - V'_{ext} | \psi \rangle < \langle \psi' | V_{ext} - V'_{ext} | \psi' \rangle. \quad (2.20)$$

Logo, tem-se que

$$\int (V_{ext} - V'_{ext})n(\mathbf{r})d^3r < \int (V_{ext} - V'_{ext})n(\mathbf{r})d^3r. \quad (2.21)$$

A relação 2.21 mostra inconsistências, já que ambos os lados deveriam ser iguais, provando que existe uma única densidade $n(\mathbf{r})$ do estado fundamental relacionada a um determinado potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, como prevê o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn (HK).

O segundo teorema diz que a densidade eletrônica $n_0(\mathbf{r})$ do estado fundamental é aquela que minimiza o funcional de energia total do sistema $E[n(\mathbf{r})]$. Em outras palavras, o funcional de energia $E[n(\mathbf{r})]$ é suficiente para determinar a energia e a densidade exatas do estado fundamentas. O funcional de energia de HK é dado da seguinte forma

$$E[n] = F[n] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}[n](\mathbf{r})d^3r, \quad (2.22)$$

sendo que, para a energia do estado fundamental, tem-se

$$F[n] = \min_{\psi \rightarrow n} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle = \langle \psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi[n] \rangle, \quad (2.23)$$

sendo $F[n]$ um funcional universal, denominado de funcional de HK, já que não depende do potencial externo, isto é, possui a mesma forma para todos os sistemas independente do sistema considerado. Analisando a relação (2.23), observa-se que se a relação entre energia cinética e energia de interação e-e levam a uma energia que não é a mínima, então claramente não é a energia do estado fundamental. Esta relação é excelente para ilustrar o segundo teorema de HK, porém como já citado, a interação e-e é complicada de ser calculada, então é necessário utilizar aproximações para determinar $F[n]$.

Em 1965, Kohn e Sham propuseram um método variacional, baseado nos teoremas de HK, para cálculos de estrutura eletrônica envolvendo sistemas de muitas partículas (KOHNS; SHAM, 1965). A principal ideia por trás da abordagem de Kohn-Sham (KS) é mapear o sistema físico real em um sistema fictício de partículas não interagentes, regido por um potencial efetivo, $V_{eff}(\mathbf{r})$. Esse potencial atua como uma interação efetiva que

assegura que os orbitais correspondentes aos elétrons não interagentes gerem a mesma densidade que a do sistema interagentes. Uma vez que a densidade é determinada unicamente pelo potencial externo, a densidade do sistema de KS deve ser igual à do sistema interagente, apesar da função de onda do sistema interagente ser diferente da do sistema não-interagente.

O funcional de HK (equação 2.23) contém um termo devido à interação e-e, a qual denominamos de $E_{ee}[n(\mathbf{r})]$ e outro devido à energia cinética $T[n(\mathbf{r})]$ dos elétrons. Infelizmente esses termos são desconhecidos. É comum reescrever a equação 2.22 em termos do funcional da energia cinética do sistema não interagente $T_s[n(\mathbf{r})]$, que possui a mesma densidade $n(\mathbf{r})$ do sistema real, e da interação clássica de Coulomb, também denominada de $E_H[n(\mathbf{r})]$, assim, tem-se que

$$E[n] = T_s[n] + E_H[n] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + E_{xc}[n], \quad (2.24)$$

em que $T_s[n]$ é dada por

$$T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r, \quad (2.25)$$

e $E_H[n(\mathbf{r})]$ dado por

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' = \frac{1}{2} \sum_{ij} \int \int \psi_i^* \psi_j^* \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_i \psi_j d^3r d^3r', \quad (2.26)$$

em que ψ_i são os orbitais de KS. O último termo da equação (2.24), $E_{xc}[n]$, é o funcional de energia de troca e correlação, que inclui a diferença entre o sistema real interagente e o sistema de partículas não-interagente, e é dado por

$$E_{xc}[n] \equiv T[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})] - E_H[n(\mathbf{r})], \quad (2.27)$$

sendo $T_s[n]$ e $E_H[n]$ dadas, portanto, por expressões exatas. Assim, se conhecêssemos o funcional $E_{xc}[n]$ de forma exata, a energia fundamental do problema de muitos corpos seria determinada exatamente.

Apesar de E_{xc} ser desconhecida, ela representa uma pequena parte da energia total. Na prática, há diversas aproximações para o termo de troca e correlação, sendo essa uma área de pesquisa ativa, com o desenvolvimento e aprimoramento de funcionais para esse termo de forma a serem mais precisos e ao mesmo tempo factíveis do ponto de vista computacional.

2.1.2.1 As equações de Kohn-Sham

Conforme o teorema de HK, a densidade de estado fundamental pode ser obtida utilizando o princípio variacional, minimizando a energia de estado fundamental com o vínculo de normalização dos orbitais de KS

$$\int |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d^3r = 1, \quad (2.28)$$

o que resulta nas equações de KS

$$\hat{H}_{KS}\psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = E_i^{KS}\psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.29)$$

As funções de onda $\psi_i(\mathbf{r})$ apresentadas na equação 2.29 são chamadas de orbitais de KS. É possível definir o potencial efetivo de KS usando a seguinte relação

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + V_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.30)$$

em que V_{xc} é a derivada funcional de $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ com relação à densidade

$$V_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})}, \quad (2.31)$$

e a densidade de cargas $n(\mathbf{r})$ é definida por

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.32)$$

em que f_i é a ocupação do estado ψ_i . A equação 2.32 foi a solução encontrada por Kohn-Sham em 1965. $V_{eff}[n(\mathbf{r})]$ depende da densidade, então as equações de KS devem ser resolvidas usando cálculos autoconsistentes.

De forma simplificada, esse método ocorre da seguinte forma, uma densidade eletrônica inicial n^j é sugerida ao sistema, assim o potencial efetivo de KS é encontrado, o que possibilita o cálculo da função de onda $\psi_i(\mathbf{r})$, levando à nova densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$. Nesse ponto, a densidade eletrônica obtida é comparada com a antiga, se for igual (dentro de um certo critério δ), ou seja, se $|n^j(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r})| < \delta$, então o cálculo convergiu e a densidade obtida pode ser usada para determinar os observáveis físicos. Caso contrário, o sistema parte de uma mistura da densidade inicial com a encontrada e recomeça a sequência de passos citada anteriormente. A Figura 2.1 ilustra esse processo.

Na equação de KS, o termo que apresenta maior complexidade em ser determinado é

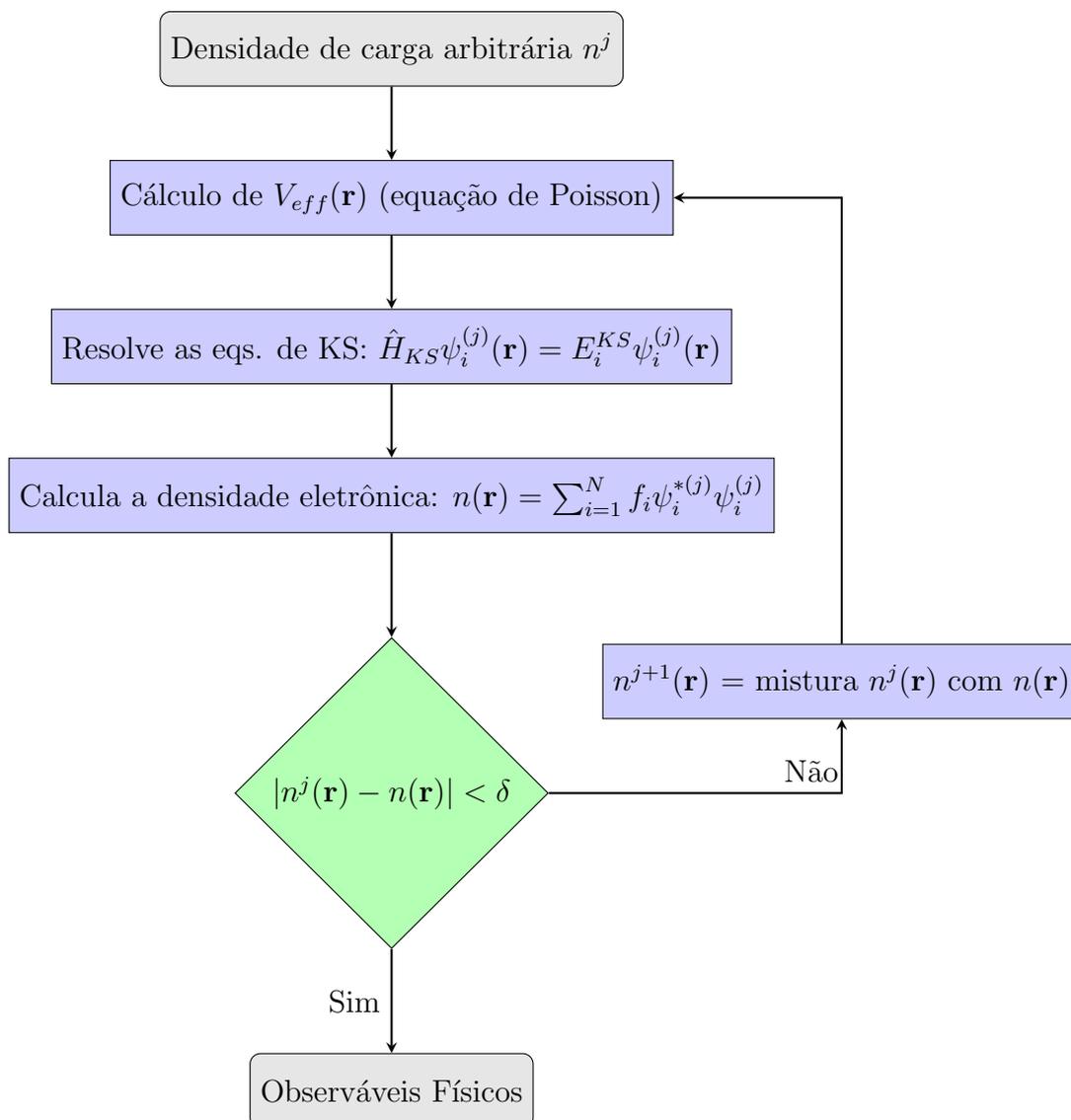


FIGURA 2.1 – Esquema do algoritmo usado na solução autoconsistente das equações de KS com o grau de precisão δ desejado.

o funcional de energia de troca e correlação E_{xc} . Existem alguns métodos que podem ser usados para realizar uma aproximação para o valor E_{xc} , dentre os mais famosos estão o LDA (do inglês, *Local Density Approximation*) e o GGA (do inglês, *Generalized Gradient Approximation*)

A LDA, proposta em 1965 por Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965), trata a energia de troca e correlação de um sistema inhomogêneo como se fosse um sistema de um gás homogêneo, ou seja, a ideia é tratar cada pequena região do espaço como um gás de elétrons uniforme e assumir que a energia de troca e correlação por elétrons numa região local é a mesma que a de um gás de elétrons uniforme com a mesma densidade. Assim, assume-se que

$$E_{xc}[n] \approx E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) E_{xc}^{homog}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}^3, \quad (2.33)$$

sendo $E_{xc}^{homog}[n(\mathbf{r})]$ a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo de densidade $n(\mathbf{r})$. Além disso, é possível separar $E_{xc}^{homog}[n(\mathbf{r})]$ em dois termos, considerando as contribuições para a troca $E_x[n]$, e de correlação $E_c[n]$ da seguinte forma (PARR, 1989)

$$E_{xc}^{homog}[n(\mathbf{r})] = E_x^{homog}[n(\mathbf{r})] + E_c^{homog}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.34)$$

A separação realizada na relação 2.34 é extremamente útil pois o valor da energia de troca $E_x^{homog}[n(\mathbf{r})]$ é analiticamente conhecido para um gás de elétrons uniforme. Considerando então, um sistema sem polarização por spin, tem-se o seguinte valor

$$E_x^{homog}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}}(\mathbf{r}). \quad (2.35)$$

O segundo termo da relação 2.34, referente à energia de correlação E_c^{homog} , apresenta maior dificuldade em ser determinado, sendo necessária a utilização de outras simulações computacionais para encontrar seu valor. Um método muito usado e que apresenta resultados muito precisos em alguns casos é a simulação de Monte Carlo Quântico (CEPERLEY; ALDER, 1980; CEPERLEY; ALDER, 1986).

Outro método muito conhecido para o cálculo de E_{xc} é a GGA, citado anteriormente. Essa aproximação se apresenta como uma solução ao fato do LDA somente ser preciso para sistemas com densidades homogêneas. Assim, neste método considera-se também as variações da densidade através do gradiente da densidade eletrônica $\nabla n(\mathbf{r})$. Logo, o valor da energia de troca e correlação pode ser obtido com a seguinte relação

$$E_{xc} \approx E_{xc}^{GGA}[n] = \int f[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.36)$$

A aproximação GGA é diferente da LDA pelo fato de ser um funcional semilocal de densidade e de existirem inúmeros métodos de parametrização para o funcional, dentre os mais utilizados está o desenvolvido por Perdew, Burke & Ernzerhof (PBE) (PERDEW *et al.*, 1996).

Nas aproximações discutidas acima para o funcional de troca e correlação surge um erro, denominado de erro de auto-interação, pois não deve haver interação do elétron consigo mesmo. Desta forma são necessárias correções de auto-interação. Há vários métodos a fim de diminuir esses erros (BECHSTEDT, 2015).

É importante mencionar que a DFT considerando a LDA ou GGA (DFT-LDA ou GGA) fornece resultados excelentes para propriedades de estado fundamental, tais como propriedades estruturais e mecânicas, como o parâmetro de rede da estrutura de equilíbrio, constantes elásticas, espectro de vibrações, energia de ligação e coesão. Além disso, a DFT é menos custosa computacionalmente do que outros métodos. No entanto, um problema típico da DFT-LDA ou GGA é a descrição dos estados excitados como a energia do *gap*, a qual é subestimada em cerca de 40% em comparação com os dados experimentais. A seguir serão mencionados dois métodos, o de funcionais híbridos e o método DFT-1/2, desenvolvidos a fim de corrigir as imprecisões da DFT.

2.1.3 Funcionais Híbridos

Becke, em 1993, propôs o uso de funcionais híbridos, onde a troca exata é incorporada, já que essa pode ser calculada usando a teoria de HF (BECKE, 1993). Assim, é possível obter o potencial de troca e correlação realizando uma combinação entre as aproximações DFT e HF.

No método híbrido, o termo de troca e correlação é obtido considerando uma combinação linear do termo de troca exato de HF, dado pela seguinte relação

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_2) dr_1 dr_2, \quad (2.37)$$

e o resto da energia de troca-correlação, que é obtida a partir de outro funcional. Becke sugeriu que os pesos usados de cada aproximação fossem iguais, com valor de 1/2, ficando conhecido como híbrido meio a meio. Posteriormente, Perdew, Ernzerhof e Burke, otimizando a razão da mistura com relação à parte de troca do funcional PBE, desenvolveram o funcional PBE0 (ADAMO; BARONE, 1999)

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4} E_x^{HF} + \frac{3}{4} E_x^{PBE} + E_c^{PBE}, \quad (2.38)$$

o que gerou resultados bem mais próximos aos experimentais. O desafio do cálculo é a convergência lenta da natureza de longo alcance da contribuição de troca exata HF. Heyd, Scuseria e Ernzerhof (HSE) (HEYD *et al.*, 2003) sugeriram que é possível dividir o potencial Coulombiano em duas partes, de curto e longo alcance da seguinte forma

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erf}(\omega r)}{r}, \quad (2.39)$$

em que, a função de erro pode ser obtida através de

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt, \quad (2.40)$$

e a função de erro complementar é

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x). \quad (2.41)$$

O primeiro termo da relação 2.39 se refere ao curto alcance (do inglês *Short Range*-SR), e o segundo termo está relacionado ao longo alcance (do inglês *Long Range* - LR). Essa relação torna-se muito útil, já que para SR, a troca é obtida a partir de uma média de contribuição dos valores encontrados via HF e PBE, em quanto que para LR a troca é calculada somente a partir do método PBE, o que torna a convergência eficiente, mantendo boa precisão (HEYD *et al.*, 2003). Assim, chega-se ao funcional proposto por HSE, com a seguinte relação

$$E_{xc}^{HSE} = \alpha E_x^{HF,SR}(\omega) + (1 - \alpha) E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE}, \quad (2.42)$$

onde ω é um parâmetro ajustável, que controla o curto alcance da interação e α é o *mixing parameter* (HEYD *et al.*, 2003). Neste trabalho será utilizado a aproximação com funcionais híbridos conhecida como HSE06. Nesta aproximação são adotados $\alpha = 0,25$ e $\omega = 0,206$.

De fato, funcionais híbridos apresentam maior precisão, porém demandam maior custo computacional, já que é preciso calcular diferentes termos de troca de Fock para cada orbital. É possível diminuir esse custo rastreando a interação de troca de HF que atenua o problema, porém, mesmo assim o cálculo é mais custoso do que os cálculos que utilizam o método DFT.

2.1.4 DFT-1/2

O método DFT-1/2 foi desenvolvido pelos pesquisadores brasileiros Ferreira, Marques e Teles (FERREIRA *et al.*, 2008; FERREIRA *et al.*, 2011) para correção do *gap* de energia em semicondutores obtida pelos métodos LDA e GGA. O DFT-1/2 tem sido usado para o estudo de semicondutores (ATAIDE *et al.*, 2017; MATUSALEM *et al.*, 2018), isolantes topológicos (MOTA *et al.*, 2022; MOTA *et al.*, 2024; MATUSALEM *et al.*, 2021), ligas semicondutoras (PELA *et al.*, 2015), perovskitas e suas ligas (GUEDES-SOBRINHO *et al.*, 2019; VALADARES *et al.*, 2020a; VALADARES *et al.*, 2020b; VALADARES *et al.*, 2021) e materiais 2D (GUILHON *et al.*, 2018; MATUSALEM *et al.*, 2015). A grande vantagem do método DFT-1/2 é a sua simplicidade, fácil implementação e baixo custo computacional, sendo livre de parâmetros

(PELA *et al.*, 2015). O uso do DFT-1/2 pela comunidade científica internacional tem aumentado significativamente nos últimos anos, como ilustrado na Figura 2.2 que mostra os países das afiliações dos autores dos artigos que utilizam o método DFT-1/2 (contagem feita pelo web of science pelas citações dos artigos sobre o desenvolvimento do método em 06/09/2024).



FIGURA 2.2 – Localização geográfica e quantidade de artigos que publicaram resultados usando o método DFT-1/2. Data: 12/09/2024.

Esse método é baseado na teoria do estado de transição de Slater (SLATER, 1974) e no teorema de Janak (JANAK, 1978).

De acordo com o Teorema de Janak, representado pela seguinte relação

$$\frac{\partial E(N)}{\partial f_\alpha} = E_\alpha^{KS}(f_\alpha), \quad (2.43)$$

o autovalor de KS de um estado α é igual a derivada da energia total E de um sistema com N elétrons, em relação ao número de ocupação f_α desse estado. Assim, o teorema de Janak mostra que os autovalores de KS possuem um significado físico. É possível calcular a energia de ionização para esse mesmo sistema de N elétrons da seguinte forma

$$I(N) = E(N-1) - E(N) = - \int_0^1 \frac{\partial E(N)}{\partial f_N} df_N, \quad (2.44)$$

ou ainda

$$I(N) = - \int_0^1 E_N^{KS} df_N. \quad (2.45)$$

Agora, partindo do pressuposto de que o autovalor varia linearmente com a ocupação (LEITE; FERREIRA, 1971; GÖRANSSON *et al.*, 2005), tem-se

$$I(N) = -E_N^{KS}(1/2) = -E_v^{KS}(1/2), \quad (2.46)$$

também conhecido como estado de transição de Slater, em que $E_v^{KS}(1/2)$ representa o autovalor do máximo da banda de valência meio ocupado. A relação (2.46) se mostra muito útil e apresenta excelentes resultados para primeiras e segundas energias de ionização, em um sistema finito (FERREIRA *et al.*, 2011). De forma análoga ao que foi realizado com a ionização, pode-se determinar a afinidade eletrônica, que é dada por

$$A(N) = E(N) - E(N + 1) = -E_{N+1}^{KS}(1/2) = -E_c^{KS}(1/2), \quad (2.47)$$

onde $E_c^{KS}(1/2)$ representa a autoenergia do mínimo da banda de condução semi-ocupado. Essa meia-ocupação das bandas de valência e condução estão esquematicamente representadas na Figura 2.3.

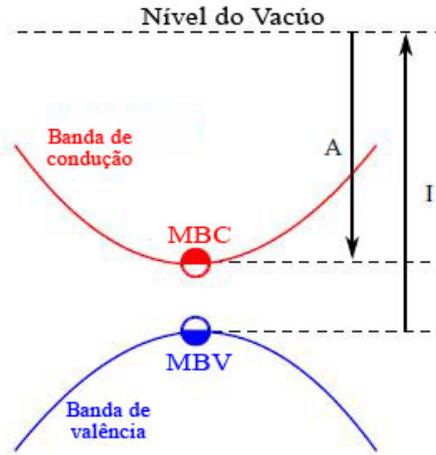


FIGURA 2.3 – Esquema de meia ocupação, onde meio elétron é retirado do mínimo da BV (MBV) e meio elétron é adicionado no máximo da BC (MBC) para correções na afinidade eletrônica e energia de ionização, respectivamente. Adaptado da referência (ROCHA, 2017).

Assim, a energia de *gap* do material pode ser descrito da seguinte forma

$$E_g(N) = E_{N+1}^{KS}(1/2) - E_N^{KS}(1/2). \quad (2.48)$$

As equações obtidas, apesar de apresentarem um potencial de ionização atômico preciso, não podem ser utilizadas diretamente em um sistema cristalino estendido, pois as funções de onda são estados de Bloch deslocalizados no cristal infinito, em quanto que o buraco, gerado pela excitação, se comporta como estando em um estado localizado. Desta forma, consideramos que os buracos na banda de valência e os elétrons na banda de condução estão localizados com autoenergia não nula. Afim de obter a expressão para o

autovalor semi-ocupado na DFT, calculamos a segunda derivada da energia com relação à ocupação e usamos o teorema de Hellmann-Feynman, o que resulta em

$$\frac{\partial E_\alpha^{KS}}{\partial f_\alpha} = 2S_\alpha, \quad (2.49)$$

em que

$$\begin{aligned} S_\alpha = & \int \int \frac{n_\alpha(\mathbf{r})n_\alpha(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \frac{1}{2} \int \int n_\alpha(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 E_{xc}}{\partial n(\mathbf{r}) \partial n(\mathbf{r}')} n_\alpha(\mathbf{r}') d^3r d^3r' \\ & + \int \int \frac{n_\alpha(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sum_\beta f_\beta \frac{\partial n_\beta(\mathbf{r}')}{\partial f_\alpha} d^3r d^3r' \\ & + \frac{1}{2} \int \int n_\alpha(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 E_{xc}}{\partial n(\mathbf{r}) \partial n(\mathbf{r}')} \sum_\beta f_\beta \frac{\partial n_\beta(\mathbf{r}')}{\partial f_\alpha} d^3r d^3r', \end{aligned} \quad (2.50)$$

observando o primeiro termo, o qual se trata de uma autoenergia eletrostática, S_α é então denominado de “autoenergia”. Desta forma, assumindo que o autovalor é linear com a ocupação, através da equação 2.49 o autovalor semi-ocupado pode ser escrito como

$$E_\alpha^{KS}(1/2) = E_\alpha^{KS}(f_\alpha) - S_\alpha. \quad (2.51)$$

A expressão acima, combinada com a equação 2.46, nos diz que o potencial de ionização é obtido adicionando ao autovalor (com nível negativo) a autoenergia do buraco criado. A “autoenergia” do orbital α , S_α , considerando a abordagem usada pelo método DFT-1/2, pode ser escrita como uma média quântica do potencial de “autoenergia” $V_S(\vec{r})$ de um determinado estado α de KS, representado pela seguinte relação

$$S_\alpha = \int n_\alpha(\vec{r}) V_S(\vec{r}) d^3r, \quad (2.52)$$

em que n_α é a densidade eletrônica correspondente ao estado α de KS. Contudo, no método DFT-1/2, nunca a expressão de S_α é calculada, mas sim obtida de uma forma muito mais simples, aproximando o potencial de autoenergia ao potencial de meio elétron atômico. De fato, para o átomo é possível provar (FERREIRA *et al.*, 2008) no contexto da DFT que

$$V_S(\vec{r}) = V(0, r) - V(-1/2, r). \quad (2.53)$$

Assim, para um cristal é possível obter a correção de autoenergia realizando a subtração do potencial de autoenergia. A soma dos potenciais coulombianos em um cristal é

divergente, então é necessário que seu alcance seja truncado. Assim, ajusta-se o potencial de autoenergia $\tilde{V}_S = \Theta(r)V_S(\vec{r})$ usando uma função de corte $\Theta(r)$, que pode ser definida da seguinte forma

$$\Theta(r) = \begin{cases} A[1 - (\frac{r}{CUT})^8]^3 & \text{if } r \leq CUT \\ 0 & \text{if } r \geq CUT, \end{cases} \quad (2.54)$$

em que A é uma constante adimensional e CUT é o valor do raio para o corte do potencial dado em unidades atômicas de distância (a_0). Em particular, ao tratar da correção para a banda de valência (BV) e banda de condução (BC), temos que A igual a $+1$ (remoção de meio elétron) para a BV, já para a BC adota-se A igual a -1 (adição de meio elétron). O parâmetro CUT é obtido variacionalmente maximizando a energia do *gap* e a autoenergia.

Do ponto de vista prático, o método é aplicado conforme ilustrado na Figura 2.4. Primeiramente, realiza-se um cálculo DFT e uma análise dos orbitais que contribuem para o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução. Numa primeira aproximação, para obtermos V_S , corrigimos apenas o potencial do(s) átomo(s) que contribui(em) significativamente para o topo da banda de valência. Para isso, realizamos cálculos atômicos com o objetivo de obter o potencial de meio elétron, sendo que este meio elétron deve corresponder à ocupação do orbital que contribui para o topo da banda de valência. Caso mais de um átomo contribua de forma significativa (acima de 20%), o meio elétron é proporcional à fração de contribuição de cada átomo. Em seguida, a parte local do potencial de entrada (no caso do VASP, contida no arquivo POTCAR) é modificada, subtraindo o potencial de meio elétron para diferentes valores de CUT . Posteriormente, realizam-se cálculos para determinar o CUT , o qual é determinado de forma variacional maximizando o *gap*, o qual corresponde a $E_{g(DFT-1/2)}$. Uma vez determinado o valor de CUT ideal, obtemos o potencial corrigido, que é então utilizado para calcular as propriedades com o DFT-1/2, como a estrutura de bandas corrigida, etc.

Como mencionado, o método DFT-1/2 tem sido utilizado em uma variedade de estudos para calcular as propriedades eletrônicas de materiais, particularmente as que envolvem os estados excitados. Devido à sua eficiência computacional, a comunidade científica internacional está adotando cada vez mais o método. Vale mencionar, que o método DFT-1/2 já está implementado nos pacotes computacionais **Wien2K**, **ABINIT**, **QuantumATK**, **Quantum ESPRESSO**, **SIESTA** e **exciting**. O Grupo de Materiais Semicondutores e Nanotecnologia do ITA elaborou a interface de linha de comando chamada **Minushalf** (<https://minushalf.readthedocs.io/en/latest/>), que implementa e automatiza a aplicação do método DFT-1/2 para uso com o pacote computacional VASP, facilitando seu uso por uma ampla comunidade de pesquisadores.

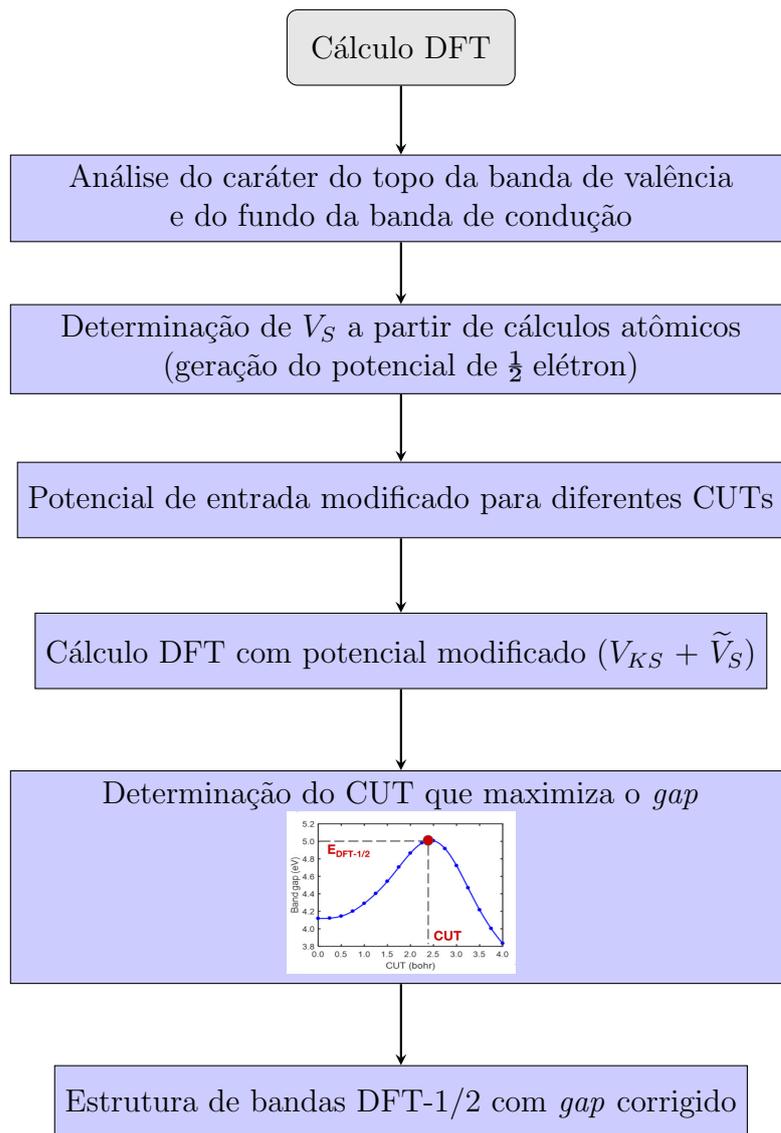


FIGURA 2.4 – Fluxograma ilustrativo da aplicação do método DFT-1/2.

Embora o DFT-1/2 se destaque por sua simplicidade e eficácia comprovada, o método possui algumas limitações, em especial para casos em que o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução possuem o mesmo caráter atômico e orbital (GUILHON *et al.*, 2018). Na presente tese exploraremos este aspecto.

2.1.5 Método GW

Neste trabalho, estamos interessados principalmente nas propriedades ópticas. Qualquer processo óptico, como absorção ou recombinação radiativa, envolve estados excitados. Portanto, é necessário considerar em detalhes a relação entre a teoria do estado fundamental e os estado excitados.

No sólido, o elétron da abordagem de partícula independente está sujeito ao campo efe-

tivo das outras partículas, que não é independente do próprio elétron em si. Por exemplo, se o respectivo elétron for excitado (ou, de forma equivalente, removido, o que significa que um buraco foi criado), os outros elétrons se reorganizarão. Consequentemente, os valores de energia que podem ser assumidos pelo elétron excitado são diferentes dos valores calculados anteriormente, onde considerava-se os estados desocupados usando a densidade de carga do estado fundamental no potencial autoconsistente da descrição excitada de uma partícula, conforme fornecido pelo esquema de KS. Portanto, somos naturalmente, levados ao conceito de quasipartícula, que representa um elétron (ou buraco) “vestido” pela reação do restante do sistema (MATTUCK, 1992).

Além disso, se um elétron e um buraco estão ambos presentes no sistema, a interação entre ambos deve ser considerada. Desta forma, a aproximação de uma partícula (um corpo) não deve fornecer a descrição correta do sistema excitado e devemos obter a estrutura de bandas de quasipartícula, indo além do DFT.

Em 1965, L. Hedin introduziu um sistema de equações integro-diferenciais acopladas (HEDIN, 1965) para tratar adequadamente da excitação de elétrons, conhecido como método GW. Note que a publicação de Hedin data da mesma época que a DFT, contudo o sucesso da DFT foi facilitado pela eficiência computacional, o que tornou-o o método de primeiros-princípios dominante até hoje. Por outro lado, o método GW só foi aplicado em materiais 20 anos após a sua criação (HYBERTSEN; LOUIE, 1985) devido ao seu alto custo computacional.

Atualmente pode-se dizer que a abordagem GW é uma parte integral da teoria da estrutura eletrônica, estando implementada e disponível em vários códigos computacionais. O método GW é considerado o “estado da arte” na teoria do estado sólido por utilizar uma abordagem de muitos corpos através da teoria de perturbação (do inglês, Many Body Perturbation Theory - MBPT).

O entendimento da aproximação GW parte do entendimento de teoria da função de Green de muitos corpos. Nesse formalismo, um sistema com partículas interagindo fortemente é tratado como um sistema de quasipartículas interagindo fracamente. O entendimento desse sistema de quasipartículas pode ser avaliado a partir da seguinte equação de quasipartícula (QP), ou equação de Dyson derivada da teoria da função de Green (AULBUR *et al.*, 2000)

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H + V_{ext} \right] \psi_i^{QP}(\mathbf{r}) + \int \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_i^{QP}) \psi_i^{QP}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = E_i^{QP} \psi_i^{QP}(\mathbf{r}), \quad (2.55)$$

onde ψ_i^{QP} é a função de onda da quasipartícula, E_i^{QP} é a energia de excitação de uma quasipartícula, V_{ext} é o potencial externo e V_H é o termo de repulsão clássica de Hartree.

O termo Σ , presente na relação 2.55, é o operador de autoenergia não local¹, que contém todos os efeitos de interação e-e para sistemas reais, sendo impraticável calcular seu valor exato. Uma forma de obter um valor de Σ aproximado de forma satisfatória é utilizando a chamada interação dinamicamente blindada ou aproximação GW. Nela Σ é calculado a partir de uma expansão linear em termos da interação blindada W , ou seja,

$$\Sigma = GWT, \quad (2.56)$$

em que G é a função de Green, W representa o potencial Coulombiano blindado e Γ é a função vertex, não considerada neste trabalho. O grau mais baixo na hierarquia das aproximações GW é a abordagem G_0W_0 , a qual foi utilizada neste trabalho. Partindo da função de Green de campo médio (do inglês, *mean field* - MF), os cálculos G_0W_0 correspondem à primeira interação das equações de Hedin (GOLZE *et al.*, 2019).

Sendo o hamiltoniano de MF (como, por exemplo, o hamiltoniano de KS) $\hat{H}_{MF} = \frac{-\nabla^2}{2} + V_H + V_{ext} + V_{xc}$, reescrevemos a equação de Dyson somando e subtraindo o termo de *exchange* e correlação e obtemos

$$\hat{H}_{MF}(\mathbf{r})\psi^{QP}(\mathbf{r}) - \int V_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\psi^{QP}(\mathbf{r}')dr' + \int \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E^{QP})\psi^{QP}(\mathbf{r}')dr' = E^{QP}\psi^{QP}(\mathbf{r}). \quad (2.57)$$

A autoenergia de Hedin é calculada com um G_0 escolhido para casar com o cálculo de campo médio inicial baseado em \hat{H}_{MF} , o qual pode ser obtido a partir de um cálculo de DFT-LDA ou GGA. As funções de onda de QP são aproximadas pelo conjunto de autofunções do cálculo DFT inicial $\psi^{QP} \approx \psi_i^0$. Projetando a equação 2.57 nas autofunções DFT, temos

$$E_i^{QP} = E_i + \langle \psi_i^0 | \Sigma(E_i^{QP}) - V_{xc} | \psi_i^0 \rangle = E^{KS} + \Delta^{QP}, \quad (2.58)$$

em que E^{KS} é o autovalor de Kohn-Sham e Δ^{QP} é a correção de quasipartícula G_0W_0 .

Observe que, segundo a aproximação G_0W_0 , os orbitais e a densidade eletrônica permanecem obtidos pelo cálculo DFT, somente as autoenergias são corrigidas. Para obter E_i^{QP} deve-se calcular a autoenergia $\Sigma(E_i^{QP})$ a qual é dada por

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E^{QP}) = \frac{i}{2\pi} \int e^{iE'\eta} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E^{QP} + E')W_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E')dE', \quad (2.59)$$

¹É importante notar, portanto, que a autoenergia de Hedin não corresponde à autoenergia discutida no método DFT-1/2

em que η é um mínimo positivo infinitesimal. Na relação 2.59 e nas demais apresentadas a seguir são ignoradas as correções de vértice. A interação Coulombiana blindada W_0 é definida da seguinte forma

$$W_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E^{QP}) = \int \varepsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', E^{QP}) v(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}) dr'', \quad (2.60)$$

onde v é o potencial de Coulomb e ε é a função dielétrica, que pode ser calculada usando

$$\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', E^{QP}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') - \int v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \chi_0(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', E^{QP}) dr''. \quad (2.61)$$

O termo χ_0 na equação 2.61 é a polarizabilidade não interagente (ou função resposta), dada pela relação

$$\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E^{QP}) = \frac{-i}{2\pi} \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E' + E^{QP}) G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, E') dE'. \quad (2.62)$$

Essas relações podem ser obtidas para o espaço da frequência, onde a interação dinamicamente blindada W pode ser encontrada usando uma convolução do inverso da matriz dielétrica com a interação de Coulomb pura.

De forma prática, as aproximações GW se iniciam com a escolha de um Hamiltoniano, que resultará em autovetores e autovalores que produzirão as funções G , W e por consequência Σ . Porém, se esse Hamiltoniano for escolhido aleatoriamente, pode tornar o cálculo ainda mais custoso. Assim, costuma-se realizar primeiramente um cálculo DFT, onde são obtidas as funções de onda LDA, que são de fato, uma boa aproximação para as funções de onda das quasipartículas. Considerar esse passo torna a aproximação GW mais eficiente e menos custosa. Desta forma, costuma-se dizer que o cálculo G_0W_0 foi feito “em cima” do DFT (*on top of DFT*) ou de outra aproximação. Na Figura 2.5 está apresentado o fluxograma do cálculo G_0W_0 (GOLZE *et al.*, 2019).

2.1.6 Equação de Bethe-Salpeter (BSE)

De fato, é possível obter de forma satisfatória várias propriedades físicas de sólidos utilizando os métodos *ab initio* apresentados até o momento. Porém, estes métodos fracassam ao calcular de forma correta os espectros ópticos ou outras excitações de carga neutra. Desta forma, é necessário uma abordagem diferente, que introduza a interação elétron-buraco nos cálculos, considerando seus efeitos sobre o espectro óptico. A adição desses efeitos excitônicos no pacote computacional VASP é realizada usando a equação de Bethe-Salpeter (do inglês *Bethe-Salpeter Equation* - BSE) (SALPETER; BETHE, 1951), que pode ser escrita em termos de propagadores de duas partículas, onde se faz necessário

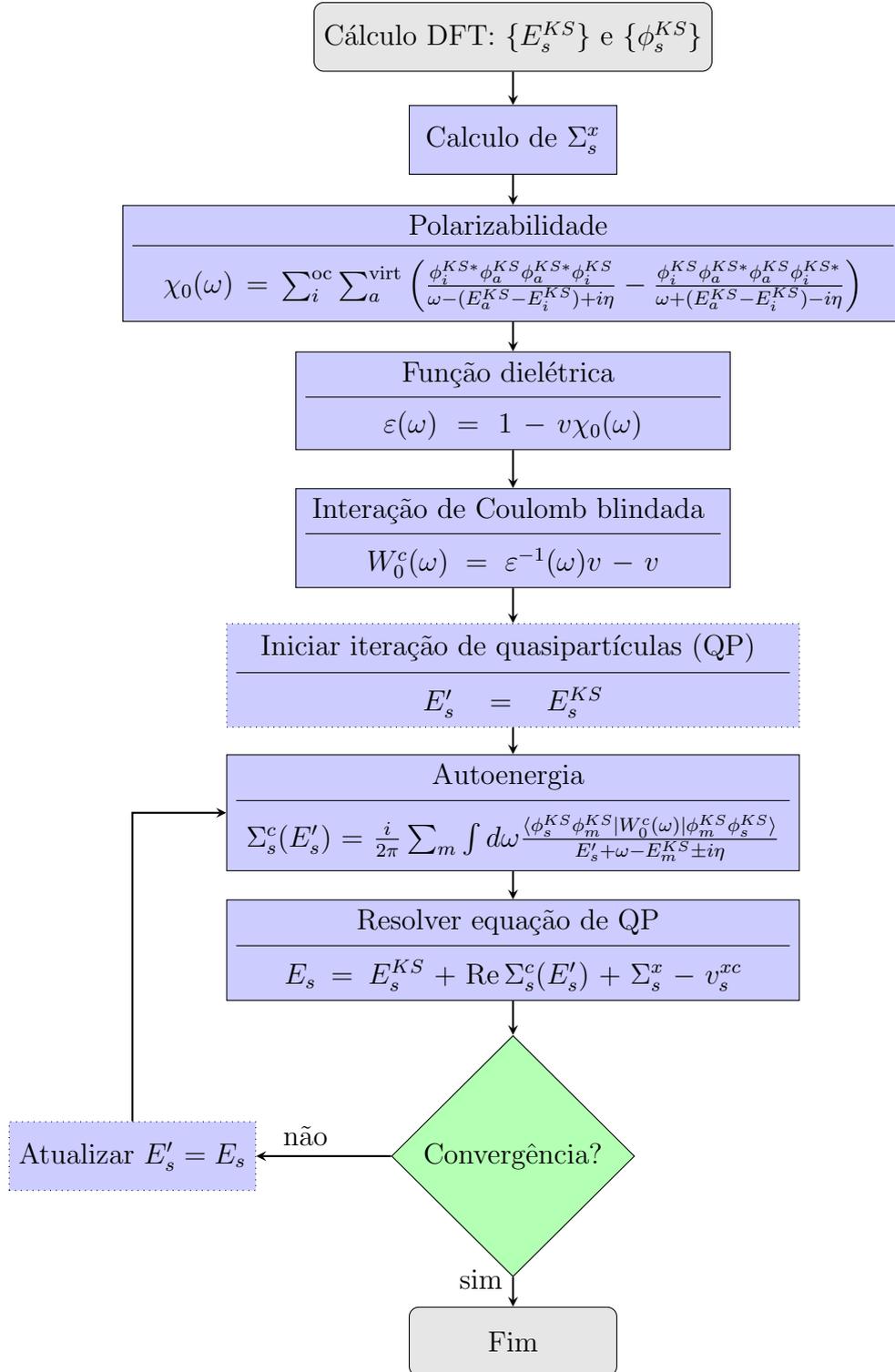


FIGURA 2.5 – Fluxograma do cálculo G_0W_0 , partindo de cálculos DFT, no qual as energias E_s^{KS} e os orbitais ϕ_s^{KS} são usados como input para os cálculos G_0W_0 .

utilizar funções de *quatro pontos* para descrever o movimento pelo sistema. Assim, a BSE pode ser escrita como (STRINATI, 1988)

$$\chi(1234) = \chi_0(1234) + \int \chi_0(1256)K(5678)\chi_0(7834)d(5678), \quad (2.63)$$

em que o termo $K(1234)$ é o *kernel* dado por

$$K(1234) = \delta(12)\delta(34)v(13) - \delta(13)\delta(24)W(12). \quad (2.64)$$

A relação 2.64 carrega consigo não só a contribuição de troca proveniente da interação elétron-buraco, referente ao primeiro termo, mas também a atração elétron-buraco, referente ao segundo termo. A notação adotada aqui considera 1 a representação da coordenada espacial e temporal (\mathbf{r}_1, t_1) . No presente trabalho, consideramos apenas a blindagem estática $W(12) \approx W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\delta(t_1 - t_2)$. Partindo da relação 2.63 é possível obter um problema de autovalor, que irá envolver um hamiltoniano efetivo $H_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)}^{2p}$. Além disso, pode-se simplificar esta relação com auxílio da blindagem estática para a interação de Coulomb W . Assim, tem-se a equação efetiva das duas partículas escrita da seguinte forma

$$\sum_{n_2 n_3} \{(\varepsilon_{n_2} - \varepsilon_{n_1})\delta_{n_1 n_3}\delta_{n_2 n_4} + (f_{n_1} - f_{n_2})[v_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)} - W_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)}]\} A_{\lambda}^{(n_3 n_4)} = E_{\lambda} A_{\lambda}^{(n_1 n_2)}, \quad (2.65)$$

em que,

$$v_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)} = \langle n_1 n_2 | v | n_3 n_4 \rangle \quad (2.66)$$

e

$$W_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)} = \langle n_1 n_2 | W | n_3 n_4 \rangle. \quad (2.67)$$

Nessas relações n representam os orbitais de uma partícula. Além disso, é possível admitir que trata-se da parte ressonante do hamiltoniano de duas partículas, o que significa que o operador resultante será hermitiano e seus autovetores ortogonais. O que leva a seguinte relação simplificada da função dielétrica

$$\varepsilon_M(\omega) = 1 - \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} v_0(\mathbf{q}) \sum_{\lambda} \frac{|\sum_{n_1 n_2} \langle n_1 | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | n_2 \rangle A_{\lambda}^{(n_1 n_2)}|^2}{\omega - E_{\lambda} + i\eta}. \quad (2.68)$$

A partir da relação 2.68, considerando sua parte imaginária, pode-se encontrar o espectro de absorção óptica, que agora inclui os efeitos excitônicos.

2.2 Propriedade ópticas e Excitônicas

2.2.1 Propriedades ópticas

A luz interage de muitas formas com a matéria, e a partir dessa interação é possível observar alguns fenômenos. Dentre eles, o grupo mais simples é composto por reflexão, propagação e transmissão. Além disso, durante a propagação pode ocorrer outros fenômenos, como a refração, o espalhamento, a absorção e luminescência. Esses conjuntos de fenômenos acontecem de formas diferentes para cada classe de materiais, e por esse motivo podem ser usados para determinar algumas de suas propriedades. No caso dos semicondutores, observa-se determinada periodicidade na estrutura cristalina, o que resulta em periodicidade de sua estrutura de bandas. Semicondutores são, de forma simples, caracterizados pelo fato de seu *gap* de energia estar entre os metais e os isolantes. Quando a luz entra em contato com um semicondutor, caso ela tenha energia menor que seu *gap*, será transmitida pelo material. Caso ela possua energia igual ou superior ao sistema, será absorvida por ele da seguinte forma: o fóton irá excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução. Posteriormente, caso o elétron excitado não tenha sido retirado da estrutura, irá relaxar até o fundo da banda de condução e o buraco irá relaxar até o topo da banda de valência, até se recombinarem emitindo um fóton com energia igual ao *gap* do material. Esse processo é conhecido como fotoluminescência. Desta forma, as propriedades ópticas de um semicondutor estão conectadas diretamente com transições entre níveis de energia na estrutura de bandas do material com a densidade de estados, ou seja, devem ser obtidas considerando-se um modelo quântico para o sistema (FOX, 2001; YU; CARDONA, 2010; HAUG; KOCH, 2004). Contudo, é instrutivo inicialmente analisarmos a descrição do ponto de vista clássico de um meio dielétrico, no qual considera-se que os elétrons estão ligados aos íons de carga positiva através de forças harmônicas, desta forma, a descrição matemática da interação da luz com a matéria pode ser feita usando a teoria de Maxwell para ondas eletromagnéticas e o conceito de oscilador de dipolo, também conhecido como modelo de Lorentz.

O modelo de oscilador de dipolo assume que dentro do meio existem vários tipos de osciladores diferentes, sendo que cada um possui sua própria frequência característica, conforme ilustra a Figura 2.6 (a). De forma simples, o elétron está alocado em um orbital estável em relação ao núcleo. A mola na Figura 2.6 representa a força restauradora que mantém o equilíbrio caso ocorram deslocamentos. Desta forma, teremos um dipolo formado entre o elétron (carga negativa) e o núcleo carregado positivamente. Sua magnitude será proporcional à separação elétron-núcleo. Determina-se a frequência de ressonância dos dipolos ω_0 usando a massa e a magnitude da força restauradora, considerando pequenos deslocamentos. Neste caso, é apropriado levar em consideração a massa reduzida, definida pela seguinte relação:

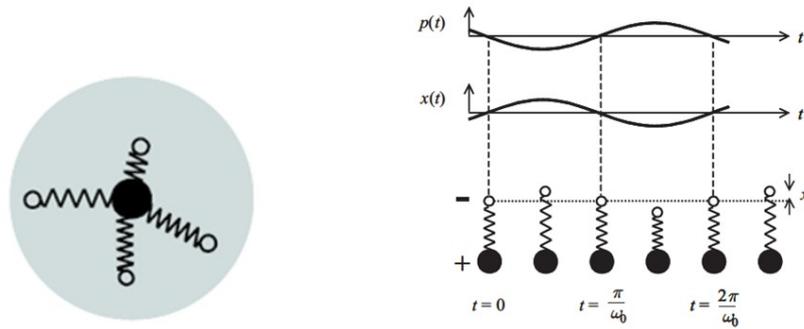


FIGURA 2.6 – (a) Modelo clássico para representar os elétrons ligados. A esfera branca se refere aos elétrons, em quanto que a esfera preta, no centro, se refere ao núcleo do átomo. (b) Representação das oscilações observadas em um dipolo clássico. Retirado da referência (FOX, 2001).

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_0} + \frac{1}{m_N}, \quad (2.69)$$

sendo m_0 a massa do elétron e m_N a massa do núcleo. Sabendo que a massa do núcleo é muito maior que a massa do elétron, tem-se $\mu \approx m_0$. Assim, ω_0 pode ser definido como:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{K_s}{\mu}}, \quad (2.70)$$

em que K_s seria a constante da “mola”. Agora, dentro do átomo existem várias frequências de transição, que podem ser explicadas considerando vários dipolos. Quando uma onda eletromagnética incide no material com uma das frequências naturais de oscilação, então observa-se o fenômeno de ressonância. Em outras palavras, a luz é absorvida pelo material quando $\omega = \omega_0$ (FOX, 2001).

Partindo do conceito de oscilador dipolo, é possível estudar melhor os fenômenos de absorção e refração que acontecem no material, calculando o índice de refração e o coeficiente de absorção. Assim, é necessário considerar que os deslocamentos do dipolo se comportam como osciladores harmônicos amortecidos. A questão do amortecimento vem do fato dos dipolos oscilantes perderem energia durante o processo de colisão. Então, considerando a relação (2.70) e que $m_N \gg m_0$, em que pode-se considerar o que o núcleo não se move, teremos a seguinte relação para descrever o deslocamento x do elétron:

$$m_0 \frac{d^2 x}{dt^2} + m_0 \gamma \frac{dx}{dt} + m_0 \omega_0^2 x = -e\epsilon, \quad (2.71)$$

em que γ é a taxa de amortecimento, e representa a magnitude da carga elétrica e, por fim, ϵ é o campo elétrico referente a onda eletromagnética. Analisando a equação 2.71

tem-se que, o primeiro termo está ligado à aceleração, o segundo ao amortecimento e o terceiro à força restauradora. Já o termo do lado direito da relação se refere à força motriz ligado ao campo da onda eletromagnética. Partindo, agora, da suposição de que a luz que entrou em contato com o material é monocromática, com frequência angular ω , então a dependência do campo elétrico com o tempo será:

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \cos(\omega t + \Phi) = \epsilon_0 \operatorname{Re}[e^{-i(\omega t + \Phi)}], \quad (2.72)$$

em que Φ é a fase e ϵ_0 é a amplitude da onda eletromagnética. Quando substitui-se a relação (2.72) na relação (2.71), espera-se que a solução seja algo do tipo:

$$x(t) = X_0 \operatorname{Re}[e^{-i(\omega t + \Phi')}], \quad (2.73)$$

em que X_0 é a amplitude e Φ' é a fase das oscilações. Fatores de fase são adicionados tanto na relação (2.72) quanto na relação (2.73), considerando que suas amplitudes ϵ_0 e X_0 sejam números complexos. Assim, reescreve-se a relação (2.71) da seguinte forma:

$$-m_0 \omega^2 X_0 e^{-i\omega t} - im_0 \gamma X_0 e^{-i\omega t} + m_0 \omega_0^2 X_0 e^{-i\omega t} = -e \epsilon_0 e^{-i\omega t}, \quad (2.74)$$

o que resulta em:

$$X_0 = \frac{-e \epsilon_0 / m_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i \gamma \omega}. \quad (2.75)$$

De fato, os deslocamentos dos elétrons produzem um momento de dipolo variável, como ilustrado na Figura 2.6 (b), sendo que sua magnitude é dada por:

$$p(t) = -ex(t), \quad (2.76)$$

ou seja, existe uma contribuição ressonante para a polarização macroscópica do meio. A polarização macroscópica é o momento dipolar por unidade de volume, logo:

$$P_{res} = Np(t) = -Nex(t) = \frac{Ne^2}{m_0} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \epsilon(t), \quad (2.77)$$

com N sendo o número de átomos por unidade de volume. Como é possível notar na equação (2.77), se a frequência não estiver próxima de ω_0 então P_{res} será pequena, em outras palavras, isso demonstra que a resposta somente será considerável quando a frequência está próxima a frequência natural do oscilador. Partindo dessa relação, é possível determinar a constante dielétrica relativa complexa (ϵ_r). Assim, é preciso definir o deslocamento

elétrico \vec{D} do meio da seguinte forma:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{\epsilon} + \vec{P}. \quad (2.78)$$

A polarização \vec{P} pode ser dividida em polarização não ressonante de fundo $\vec{P}_{background}$ e polarização ressonante \vec{P}_{res} , logo:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{\epsilon} + \vec{P}_{background} + \vec{P}_{res} = \varepsilon_0 \vec{\epsilon} + \varepsilon_0 \chi \vec{\epsilon} + \vec{P}_{res}. \quad (2.79)$$

Assumindo, por conveniência, que trata-se de um material isotrópico:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{\epsilon}, \quad (2.80)$$

e, adotando \vec{P}_{res} definido em (2.77), combinando (2.79) com 2.80, tem-se a relação para a constante dielétrica relativa:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \chi + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_0} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}. \quad (2.81)$$

Também é possível dividir a relação (2.81) em sua parte imaginária e real, $\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ com:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \chi + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_0} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (2.82)$$

e

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_0} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}. \quad (2.83)$$

Quando trata-se de frequências próximas à ressonância, onde $\omega \approx \omega_0 \gg \gamma$, é possível simplificar as relações (2.82) e (2.83). Nos limites de baixa e alta frequência para $\varepsilon_r(\omega)$, tem-se, respectivamente:

$$\varepsilon_r(0) \equiv \varepsilon_{st} = 1 + \chi + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_0 \omega_0^2} \quad (2.84)$$

e

$$\varepsilon_r(\infty) \equiv \varepsilon_\infty = 1 + \chi, \quad (2.85)$$

onde o subscrito *st* na relação (2.84) significa “estático”. Subtraindo (2.85) de (2.84),

tem-se:

$$(\varepsilon_{st} - \varepsilon_{\infty}) = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_0 \omega_0^2}. \quad (2.86)$$

Assim, é possível reescrever as relações para a parte real e imaginária da função dielétrica da seguinte forma:

$$\varepsilon_1(\Delta\omega) = \varepsilon_{\infty} - (\varepsilon_{st} - \varepsilon_{\infty}) \frac{2\omega_0 \Delta\omega}{4(\Delta\omega)^2 + \gamma^2} \quad (2.87)$$

e

$$\varepsilon_2(\Delta\omega) = (\varepsilon_{st} - \varepsilon_{\infty}) \frac{\gamma\omega_0}{4(\Delta\omega)^2 + \gamma^2}. \quad (2.88)$$

A relação 2.87, parte real da função dielétrica, em geral está associada ao índice de refração do material, já a relação 2.88, parte imaginária da função dielétrica, está associada à absorção óptica do material (FOX, 2001). A Figura 2.7 ilustra a dependência de frequência para as relações 2.87 e 2.88, onde considera-se $\omega_0 = 10^{14}$ Hz, $\gamma = 5 \times 10^{12}$ Hz, $\varepsilon_{st} = 12,1$ e $\varepsilon_{\infty} = 10$. Analisando a figura nota-se que ε_1 e ε_2 têm forte dependência com a frequência, essa dependência é mais simples para ε_2 , onde nota-se um pico exatamente em ω_0 . Já para ε_1 essa dependência é um pouco mais complicada, já que o valor aumenta conforme se aproxima de ω_0 , e cai abruptamente passando por um mínimo em $\omega_0 + \gamma/2$, voltando a subir na sequência.

Como discutido anteriormente, num semiconductor um fóton incidente no material pode, dependendo da sua energia, excitar um elétron de um estado ocupado na banda de valência (BV) para um estado desocupado da banda de condução (BC). Esse processo é denominado de transição interbanda, representado esquematicamente na Figura 2.8.

Nesse processo o fóton é absorvido, e com isso um estado eletrônico excitado é formado, deixando um buraco para trás (criação de um par elétron-buraco). Esse processo é de natureza quântica. Com relação à essas transições podemos destacar os seguintes fatores (FOX, 2001; YU; CARDONA, 2010):

1. Esperamos que as transições interbanda apresentem um limiar de energia correspondente ao valor do *gap* de energia (E_g). Desta forma, o espectro de absorção, parte imaginária da função dielétrica, também deve apresentar um limiar na E_g .
2. As transições podem ser tanto diretas, considerando o momento \vec{k}_i ($E_v(\vec{k}) \rightarrow E_c(\vec{k})$) ou indiretas, neste caso, envolvendo fônons: $\vec{k}_{\text{valência}} = \vec{k}_{\text{condução}} \pm \vec{q}_{\text{fônon}}$, como mostra a Figura 2.9.

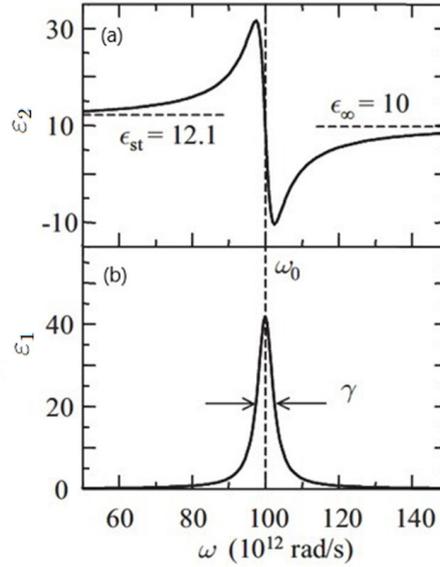


FIGURA 2.7 – Partes (a) real e (b) imaginária da função dielétrica, obtidas a partir das relações 2.87 e 2.88. Os gráficos foram calculados usando $\omega_0 = 100$ THz, $\gamma = 5$ THz, $\epsilon_{st} = 12,1$ e $\epsilon_\infty = 10$. Retirado da referência (FOX, 2001).

Note que na conservação do momento não consideramos o momento do fônon, pois esse é muito pequeno em relação ao vetor de onda do elétron e fônon. Portanto, processos ópticos diretos interbanda excitam um elétron de uma BV para uma BC sem uma mudança significativa no vetor de onda. Nesse trabalho consideramos somente as transições diretas interbandas.

3. As transições dependem do acoplamento entre as BV e BC e isso é medido pela magnitude dos elementos de matriz do momento que acoplam o estado v da BV e o estado c da BC: $|\langle v | \vec{p} | c \rangle|^2$. Esta dependência resulta da regra de ouro de Fermi e da interação de perturbação H' do campo elétrico ($\vec{E}_{\text{fóton}}$) com elétrons do sólido, que causa o aparecimento de um momento de dipolo elétrico (\vec{p}_e): $H' = -\vec{p}_e \cdot \vec{E}_{\text{fóton}}$. As regras de seleção podem fazer com que certas transições sejam proibidas.
4. Devido ao princípio de exclusão de Pauli, as transições ocorrem dos estados ocupados abaixo do nível de Fermi (E_F) para os estados desocupados acima de E_F .
5. A taxa de absorção para transições diretas é proporcional à densidade de estados conjunta (*joint density of state*), a qual basicamente nos diz quantos pares de estados (um da valência e outro da condução) estão disponíveis para uma transição de um determinado valor de energia do fóton, em que a soma das funções delta $\delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega)$ é convertida na integral

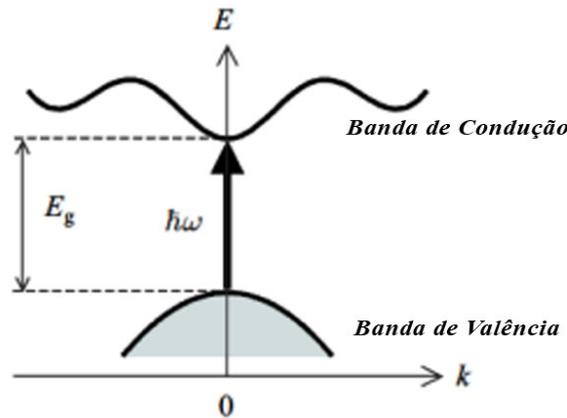


FIGURA 2.8 – Representação esquemática de um semicondutor com estrutura de banda com *gap* direto. Adaptado da referência (FOX, 2001).

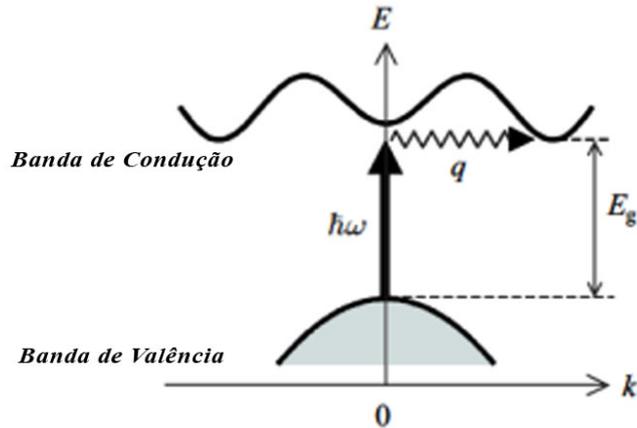


FIGURA 2.9 – Representação esquemática de um semicondutor com estrutura de banda com *gap* indireto. Adaptado da referência (FOX, 2001).

$$D_{cv}(\hbar\omega) = \int_{\hbar\omega=E_c-E_v} \frac{dS_\omega}{|\vec{\nabla}_k[\hbar\omega - (E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}))]|}. \quad (2.89)$$

Podemos observar que a expressão apresenta singularidades nos pontos críticos em que $\vec{\nabla}_k[\hbar\omega - (E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}))] = 0$, as quais são conhecidas como singularidades de van Hove. Nesses pontos observa-se maior intensidade de absorção. Em particular, este é o caso, por exemplo, de transições diretas entre os extremos das bandas. Da mesma forma, observa-se maiores contribuições para absorção de transições advindas de regiões da estrutura de bandas em que $E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})$ variam pouco com \vec{k} , mesmo que estas não correspondam aos extremos.

Desta forma, as partes real e imaginária da função dielétrica podem ser obtidas a partir da estrutura de bandas. A dedução da expressão para a função dielétrica, mais

especificamente o tensor dielétrico, adotada no pacote computacional VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*), utilizado neste trabalho, é feita em detalhes na referência (GAJDOs *et al.*, 2006).

A matriz dielétrica é obtida após o estado fundamental ter sido encontrado e a parte imaginária é determinada através da soma sobre os estados desocupados da BC usando a equação

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c\vec{k}} 2\omega_{\vec{k}} \delta(E_{c\vec{k}+\vec{q}} - E_{v\vec{k}} - \omega) \langle u_{c\vec{k}+\vec{e}_\alpha q} | u_{v\vec{k}} \rangle \langle u_{c\vec{k}+\vec{e}_\alpha q} | u_{v\vec{k}} \rangle^*, \quad (2.90)$$

em que Ω é o volume da célula primitiva; considera-se que o comprimento de onda da luz incidente é muito maior que as dimensões da célula unitária ($\lim_{q \rightarrow 0}$), sendo assim o campo elétrico pode ser considerado constante na célula; $\omega_{\vec{k}}$ são os pesos dos pontos \vec{k} , que por sua vez são definidos de tal forma que somam 1 (um); o fator 2 indica que a equação representa um sistema com degenerescência de spin; $E_{c\vec{k}+\vec{q}}$ e $E_{v\vec{k}}$ denotam, respectivamente, os autovalores da condução do estado de Bloch ($\vec{k} + \vec{q}$) e da valência do estado de Bloch (\vec{k}); os vetores \vec{e}_α são vetores unitários nas três direções dos eixos cartesianos; u_{ck} é a parte periódica da célula dos orbitais no *K-POINT* K.

Uma vez conhecida a parte imaginária da matriz dielétrica, a parte real é determinada utilizando a transformação de Kramers-Kronig (GAJDOs *et al.*, 2006),

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2 + i\eta} d\omega'. \quad (2.91)$$

2.2.2 Éxciton

Semicondutores, como já dito anteriormente, possuem um *gap* de energia, o que significa que existe uma região proibida entre a banda de valência e a banda de condução desses materiais. Quando um fóton, com energia igual ou superior ao *gap*, entra em contato com o sistema, elétrons da BV são excitados para a BC, deixando um buraco na BV, sendo este processo conhecido como transições interbanda. Porém, existe uma consequência desse processo que precisa ser levado em consideração, que é a interação Coulombiana entre o elétron e o buraco (e-b) (BECHSTEDT, 2015). A primeira ideia da possibilidade de uma excitação de cargas em uma estrutura cristalina foi feita por Yakov I. Frenkel, em 1931 (FRENKEL, 1931). Em seu trabalho, Frenkel sugeriu que a absorção da luz, mediante a excitação de um elétron, poderia induzir a criação de uma quasipartícula, que possuiria carga neutra, chamada de éxciton. Sua proposta sugeria que o éxciton era

capaz de viajar através da rede, sem que haja qualquer transferência líquida de carga, como consequência, essa quasipartícula não contribui para a condutividade elétrica. Os estudos em torno desse fenômeno foram mais aprofundados posteriormente por Gregory H. Wannier, em 1937 (WANNIER, 1937), que propôs o tratamento do éxciton de forma análoga ao átomo de hidrogênio. Desde então, as propriedades dessa quasipartícula foram amplamente estudadas (BARFORD *et al.*, 2002; KOSSACKI, 2003; BARDEEN, 2014), tanto do ponto de vista teórico, quanto experimental. De fato, os éxcitons têm influência nas propriedades ópticas dos semicondutores. Devido à atração e-b, observa-se o surgimento de níveis de energia abaixo do extremo da banda de condução, como está ilustrado na Figura 2.10. Assim, fótons com energia inferior ao *gap* do material, que deveriam ser transmitidos por ele, serão na verdade absorvidos.

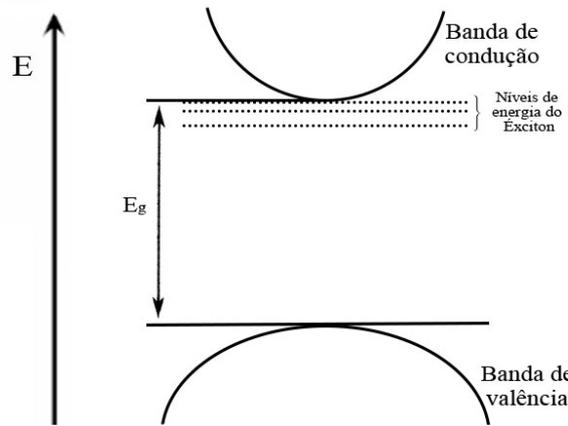


FIGURA 2.10 – Representação dos níveis de energia do éxciton em comparação com o *gap* do material. É possível notar que os níveis de energia do éxcitons estão abaixo da extremidade da banda de condução.

É possível separar os éxcitons em dois grupos, os “Éxcitons de Wannier-Mott” e os “Éxcitons de Frenkel”. Os éxcitons de Wannier-Mott, também conhecidos como éxcitons livres, são característicos por terem ligação fraca e alta mobilidade através do cristal. Como observa-se na Figura 2.11 (a), no caso desse tipo de éxciton, o elétron e o buraco estão separados por uma distância significativa, tornando a ligação mais fraca. Como existe um espaçamento interatômico entre o par e-b, é possível calcular algumas de suas propriedades usando a massa efetiva. Assim, partindo de uma aproximação onde são consideradas somente as partículas (elétron e buraco) ligadas, ou seja, desconsiderando-se o resto do sistema, pois as demais partículas fornecem potencial periódico, temos como resultado massas efetivas m_e e m_b para o elétron e o buraco, respectivamente. Desta forma, o par e-b estão ligados pelo potencial coulombiano, dado pela relação:

$$U(r) = -q \frac{e^2}{\rho r}, \quad (2.92)$$

em que $q = 1/4\pi\epsilon_0$, ρ é a constante dielétrica e r a distância entre as partículas. É importante notar que a interação Coulombiana é inversamente proporcional à constante dielétrica do meio. Como sugerido por Wannier (WANNIER, 1937), é possível tratar esse problema similarmente ao átomo de hidrogênio, onde a carga eletrônica pode ser substituída por e^2/ρ e a massa reduzida do elétron-próton é alterada pela massa efetiva (m^*) do par e-b, sendo que

$$(m^*)^{-1} = (m_e^*)^{-1} + (m_b^*)^{-1}. \quad (2.93)$$

Assim, podemos encontrar os níveis de energia do éxciton, de forma análoga ao átomo de hidrogênio, usando a relação:

$$E_n(\mathbf{k}) = -\frac{1}{2} \left(\frac{qe^2}{\hbar} \right)^2 \frac{m^*}{\rho^2 n^2} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2M} \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.94)$$

em que $M = m_e^* + m_b^*$ é a massa do éxciton e $\hbar\mathbf{k}$ é o momento do centro de massa. Observe que, na relação 2.94, o segundo termo se refere a energia cinética do movimento do centro de massa. Os éxcitons de Wannier-Mott são geralmente encontrados em semicondutores onde a constante dielétrica é elevada.

O tratamento do segundo grupo, os “Éxcitons de Frenkel”, ou também conhecidos por éxcitons fortemente ligados, deve ser feito de forma diferente. Esse grupo, representado na Figura 2.11 (b), é caracterizado por sua forte ligação, pois o buraco e o elétron estão mais próximos na estrutura, permanecendo no mesmo átomo. Além disso, quando analisamos o estado excitado, observamos que sua energia de excitação pode ser transferida de átomo para átomo, possibilitando a movimentação desses éxcitons através do cristal, sem que haja movimentação dos átomos. Assim, é possível imaginar o éxciton não como um estado localizado, mas como uma superposição de estados quânticos, onde existe igual probabilidade da excitação estar associada a qualquer átomo do cristal. Esse tipo de éxciton é geralmente observado em isolantes, como cristais iônicos ou moleculares (DRESSELHAUS *et al.*, 2018).

Éxcitons podem ser observados usando a técnica de fotoluminescência, onde avalia-se os picos de absorção. Isso é possível justamente pelo fato de seus níveis excitônicos possuírem energia menor do que o *gap* do material. Como já mencionado, em semicondutores convencionais observa-se constante dielétrica alta, o que reflete na interação do par e-b, já que quanto maior é a constante dielétrica, menor é essa interação (SOUSA, 2021). De fato, em temperatura ambiente, os éxcitons são quase imperceptíveis experimentalmente em semicondutores tradicionais na forma *bulk*, pois possuem uma ligação negligenciável em relação as flutuações térmicas. Porém, o efeito excitônico em materiais semicondu-

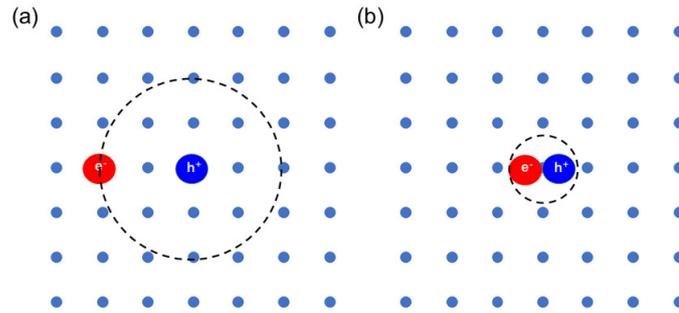


FIGURA 2.11 – Diagrama esquemático do (a) Éxciton livre, também conhecido como éxciton de Wannier-Mott, juntamente com (b) Éxciton fortemente ligado, também conhecido éxcitons de Frenkel.

tores pode ser ampliado reduzindo a dimensionalidade deste, ou seja, trabalhando com materiais bidimensionais como ilustra a Figura 2.12 (CONTE *et al.*, 2020). Neste caso, a constante dielétrica é menor, devido à blindagem dielétrica reduzida (LOW *et al.*, 2016). Assim, a interação entre o par e-b depende do número de camadas desse material, ou seja, ao aumentar o número de camadas, diminui-se também a energia de ligação entre e-b. No caso dos materiais 2D, é possível observar a presença de éxcitons até mesmo em temperatura ambiente, já que em alguns casos suas energias de ligação são da ordem de centenas de meV.

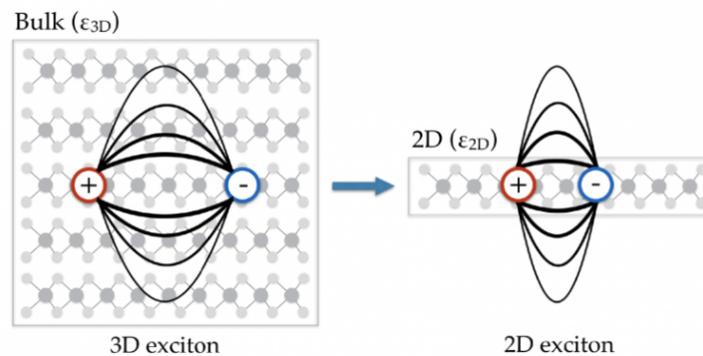


FIGURA 2.12 – Diagrama esquemático de éxcitons em materiais 3D e 2D. Retirado da referência (CONTE *et al.*, 2020).

2.2.3 Éxciton-Poláriton

As primeiras sugestões da existência de poláritons foram apresentadas no início dos anos 1950, por K. B. Tolpygo (TOLPYGO, 1950) e K. Huang (HUANG, 1951), que desenvolveram teorias sobre a interação dos fótons com cristais iônicos. De início, essas quasipartículas foram nomeados como “éxcitons de luz”, nome sugerido pelo físico Solomon I. Pekar, que estudou o comportamento das ondas de luz em cristais onde os éxcitons

são gerados (PEKER, 1958). Nesta época foram desenvolvidos estudos importantes acerca do tema (FANO, 1956; AGRANOVICH, 1959), mas o nome “poláriton”, adotado até hoje, foi sugerido pelo físico J. J. Hopfield, que em 1958 estudou o acoplamento de fóton com o éxciton e sugeriu o conceito de éxciton-poláriton (EP) (HOPFIELD, 1958). Desde então esse tema tem sido amplamente estudado, sendo foco de pesquisas até os dias de hoje.

De forma simples, poláritons são quasipartículas formadas pelo forte acoplamento entre ondas eletromagnéticas e um dipolo formado por excitação mecânica, elétrica ou magnética, que polariza um cristal (LOW *et al.*, 2016). O poláriton é uma quasipartícula bosônica, não devendo ser confundida com o polaron, que é uma quasipartícula fermiônica. Existem vários tipos de poláritons, dependendo do tipo de excitação no material com o qual o fóton se acopla, sendo as mais comuns os fônons (fônons-poláritons), plasmons (plasmons-poláritons) e éxcitons (éxcitons-poláritons). Na Figura 2.13 estão apresentados alguns tipos de poláritons bem como algumas estruturas nas quais eles são encontrados.

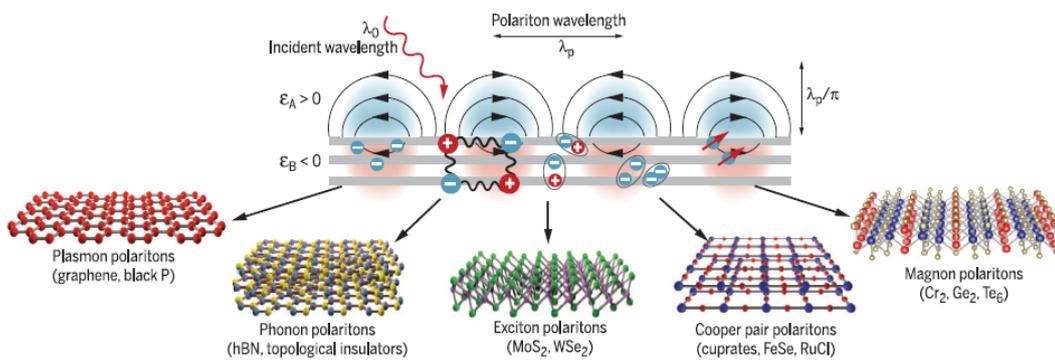


FIGURA 2.13 – Representação esquemática de vários tipos de poláritons presentes em estruturas de vdW, juntamente com alguns materiais em que essa quasipartícula já foi detectada. Retirado da referência (DU *et al.*, 2021).

Neste trabalho estamos interessados nos éxcitons-poláritons, logo, vamos nos ater à sua descrição apenas e deste ponto em diante, quando mencionarmos poláritons estaremos nos referindo a EP. Além disso, nesse estudo estamos tratando de poláritons de superfície, que por definição são excitações de “*light-matter*” acopladas que surgem da interação entre ondas eletromagnéticas e superfícies de materiais, levando a propriedades de propagação únicas ao longo da superfície, devido ao confinamento e às interações de limite.

O poláriton é o acoplamento eletromagnético com a onda da polarização elétrica propagando no meio. A onda de polarização no presente caso está associada com os momentos de dipolo elétricos dos éxcitons. Conforme os éxcitons se propagam no meio eles irradiam ondas eletromagnéticas. Por outro lado, ondas eletromagnéticas podem excitar éxcitons. Em princípio não há como separar a onda excitônica da onda eletromagnética. Então a introdução da interação éxciton-fóton não significa necessariamente que a energia será perdida pelos fótons no material. Nesta “*polariton picture*” a energia é convertida de fótons para éxcitons e vice-versa (YU; CARDONA, 2010). A primeira previsão da existência

de EP, como já mencionado, foi feita por Peaker em 1958 (PEKAR, 1958).

Na ressonância o acoplamento éxciton-fóton muda completamente o caráter da propagação e uma banda proibida é estabelecida por razões que não estão ligadas à periodicidade da rede. Por ressonância queremos dizer que as frequências e vetores de onda de ambas ondas são aproximadamente iguais.

Para entender melhor, vamos escrever as relações de dispersão do fóton e do éxciton considerando um material isotrópico. O éxciton pode ser descrito através da equação de Schrödinger para o movimento relativo de um elétron e um buraco, interagindo entre si via um potencial Coulombiano atrativo $V(r)$, similar ao átomo de hidrogênio, conhecida como equação de Wannier (HAUG; KOCH, 2004)

$$-\left[\frac{\hbar^2 \nabla_r^2}{2m_r} + V(r)\right] \psi_\nu(\mathbf{r}) = E_\nu \psi_\nu(\mathbf{r}), \quad (2.95)$$

se incluirmos o movimento do centro de massa, temos:

$$-\left[\frac{\hbar^2 \nabla_R^2}{2M} + \frac{\hbar^2 \nabla_r^2}{2m_r} + V(r)\right] \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (2.96)$$

em que $M = m_e + m_b$, sendo m_e a massa do elétron e m_b massa do buraco.

Assim como no átomo de hidrogênio, a função de onda do centro de massa do éxciton é uma onda plana $\propto e^{i\vec{k}\vec{R}}$ e os autovalores dos éxcitons de Wannier são

$$E = E_g + E_n + \frac{\hbar k^2}{2m}. \quad (2.97)$$

A relação de dispersão do fóton (ω versus k) é uma linha reta $\omega = vk$, em que v é a velocidade da luz no meio, $v = c/n_0$ (n_0 índice de refração), que pode ser reescrita como

$$\frac{\hbar\omega}{k} = \frac{\hbar c}{n_0} \implies E_{\text{fóton}} = \hbar\omega_k = \frac{\hbar ck}{n_0}. \quad (2.98)$$

Na Figura 2.14 esta apresentada a relação da dispersão do fóton e do éxciton 1s desacoplados.

Na Figura 2.14, a região de cruzamento das curvas “linha cheia” (relação de dispersão dos fótons) e “linha tracejada” (relação de dispersão dos éxcitons) é a região de ressonância. A interação éxciton-fóton remove a degenerescência, introduzindo uma dispersão conjunta modificada em relação às obtidas de forma desacoplada. Podemos dizer que o *quantum* desta onda acoplada éxciton-fóton é o poláriton. Na Figura 2.15 (YU; CARDONA, 2010) observa-se claramente esse efeito.

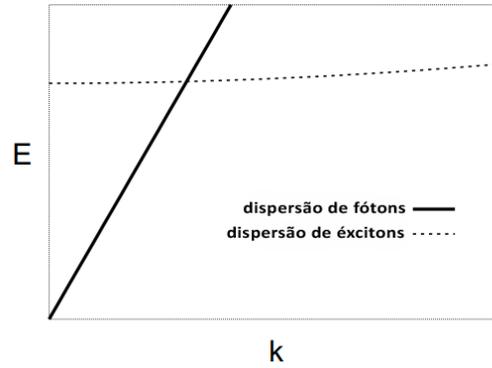


FIGURA 2.14 – Desenho esquemático da dispersão de fótons e do éxciton 1s, desacoplados. Adaptado da referência (HAUG; KOCH, 2004).

A seguir faremos uma análise considerando as equações de Maxwell e uma função dielétrica típica de excitação (no caso, o éxciton) (LANDAU; LIFSHITZ, 1984). Vamos considerar um meio isotrópico, com relação de dispersão para ondas eletromagnéticas transversais no meio, dada por $n^2 = \rho$, em que ρ é a permissividade transversal do meio ρ_t :

$$n^2 = \rho_t(\omega, k), \quad (2.99)$$

com $\rho_t(\omega, k)$ da forma:

$$\rho_t(\omega, k) = \frac{A(k)}{\omega_t(k) - \omega}, \quad A(k) > 0 \quad (2.100)$$

se A é relativamente pequeno, é adequado introduzir não somente o termo do polo mas um termo constante (independente de ω) em ρ_t ; uma vez que \vec{k} (vetor de onda da luz) é pequeno, as funções podem ser expandidas em potências de k , $\omega_t(k) \simeq \omega_0 + vk^2$. Então a permissividade é

$$\rho_t(\omega, k) = a + \frac{A}{\omega_0 + vk^2 - \omega}. \quad (2.101)$$

Analisando a equação 2.101, $\rho_t(\omega, k)$ é nula em um ponto para $\omega > \omega_t$. Para $k = 0 \Rightarrow \rho_t(\omega, k)$ é nula em $\omega = \omega_0 + \frac{A}{a}$. Substituindo a Equação 2.101 na Equação 2.99, a relação de dispersão (equação 2.99) agora fica:

$$n^2 = a + \frac{A}{\omega_0 + vk^2 - \omega}, \quad (2.102)$$

definindo $\beta \equiv v \frac{\omega^2}{c^2} \simeq v \frac{\omega_0^2}{c^2}$ temos que

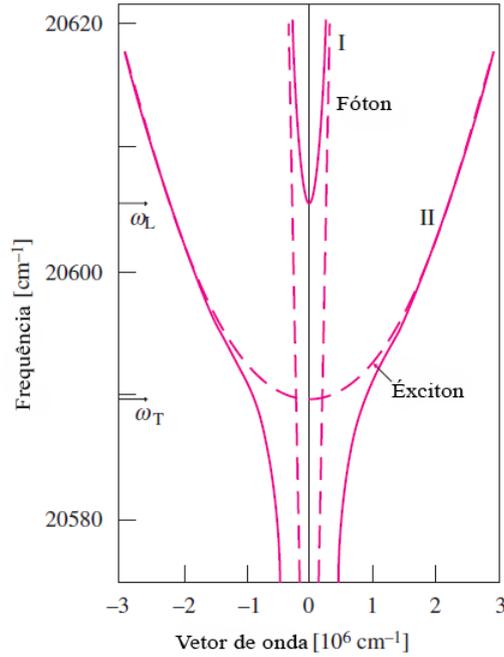


FIGURA 2.15 – Curvas de dispersão de um fóton, um éxciton desacoplados (curvas traçadas) e um EP (curvas sólidas I e II para o éxciton A em CdS. As curvas identificadas como I e II são geralmente referidas como ramos “superiores” e “inferiores” do poláriton. Adaptado da referência (YU; CARDONA, 2010).

$$(n^2 - a)(\beta n^2 - \omega + \omega_0) = A. \quad (2.103)$$

As soluções da equação 2.103 podem ser vistas como resultante da intersecção dos dois ramos do espectro da luz $n^2 = a$ e da onda com $n^2 = (\omega - \omega_0)/\beta$ que surge do polo da permissividade que representa a existência de éxcitons. Podemos observar que a interação entre os dois ramos depende de A . Na Figura 2.16 estão representadas as curvas obtidas com essas relações.

Desta forma, observamos que é possível analisar os EPs através da função dielétrica incluindo efeitos excitônicos no cálculo, o que é feito nesse trabalho através da equação de BSE (Seção 2.1.6). Além disso, como mencionado, os poláritons obedecem as equações de Maxwell e se propagam ao longo de certas direções (BRANDAO, 2016). Quando trabalha-se com um meio anisotrópico, como é o caso deste trabalho, tem-se a função dielétrica como um tensor (ou matriz). Para um material que possua um meio anisotrópico uniaxial, a função dielétrica pode ser escrita como:

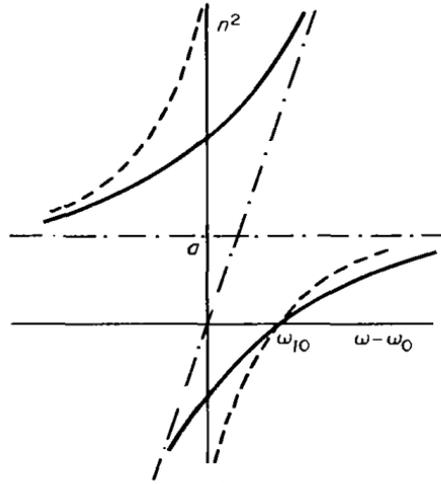


FIGURA 2.16 – Diagrama para avaliar a intersecção de dois ramos do espectro: a onda de luz ordinária com $n^2 = a$, e a onda com $n^2 = (\omega - \omega_0)/\beta$ que surge do polo da permissividade, representados nas linhas pontilhadas e tracejadas, respectivamente. Retirado da referência (LANDAU; LIFSHITZ, 1984).

$$\varepsilon(\omega) = \begin{bmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{bmatrix}, \quad (2.104)$$

em que ε_{\perp} é a função dielétrica para um campo elétrico transversal, satisfazendo a relação $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_{\perp} = 0$. Já o termo ε_{\parallel} é a função dielétrica para um campo elétrico longitudinal, satisfazendo a relação $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_{\parallel} = 0$. A partir dessas análises, é possível começar a entender o funcionamento de cada tipo de poláriton, em especial o alvo deste trabalho, o EP.

2.2.4 Éxciton-Poláriton Hiperbólico

Na subseção anterior discutimos as propriedades dos EPs em materiais isotrópicos, porém a resposta óptica dos poláritons pode ter grande variação quando trabalha-se com materiais anisotrópicos, especialmente quando trata-se de um material bidimensional. Este efeito pode ser forte, onde os éxcitons são altamente anisotrópicos, e a condutividade óptica pode apresentar sinais opostos quando avalia-se as duas direções no plano ($Im(\sigma_{xx}) * Im(\sigma_{yy}) < 0$), onde os contornos de isofrequências pode se tornar uma hipérbole (WANG; CHAVES, 2021). Este comportamento está representado na Figura 2.17. De forma geral, materiais com dispersão hiperbólica são caracterizados por apresentarem tensor anisotrópico de permissividade ε (equação 2.104), onde um dos componentes principais da matriz possui sinal oposto em relação aos outros componentes principais.

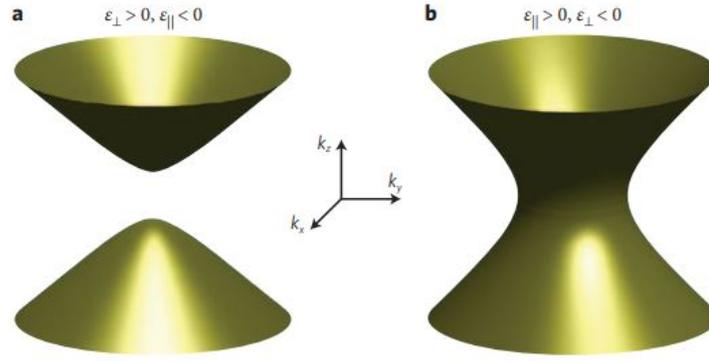


FIGURA 2.17 – Superfícies de isofrequência observadas em materiais hiperbólicos, onde $\omega(\mathbf{k})$ é constante para (a) $\varepsilon_{zz} = \varepsilon_{\parallel} < 0$, $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{\perp} > 0$ e (b) $\varepsilon_{\parallel} > 0$ e $\varepsilon_{\perp} < 0$ (retirado da referência (PODDUBNY *et al.*, 2013)).

A checagem do comportamento hiperbólico do poláriton é feito obtendo as curvas de isofrequências. De fato, poláritons confinados em uma placa 2D de largura d , cercada por vácuo, obedecem a uma relação de dispersão obtida partir das equações de Maxwell. Assim, considerando que a propagação está se dando no plano xy , ao longo do vetor de onda dado por:

$$\mathbf{k} = k_x \hat{\mathbf{x}} + k_y \hat{\mathbf{y}} = k(\cos\phi \hat{\mathbf{x}} + \sin\phi \hat{\mathbf{y}}), \quad (2.105)$$

a relação de dispersão das ondas de superfície, localizadas na direção z será dada por (MOJARRO *et al.*, 2022):

$$\bar{\sigma}_{xx}(k_x^2 - k_0^2) + \bar{\sigma}_{yy}(k_y^2 - k_0^2) = \frac{ik_0\kappa(1 + 4\pi^2\bar{\sigma}_{xx}\bar{\sigma}_{yy})}{2\pi}, \quad (2.106)$$

onde $k_0 = \omega/c$ é o número de onda de uma determinada energia ($E = \hbar\omega$). A equação 2.106 está escrita em termos adimensionais da condutividade, dada por $\bar{\sigma}_{ii} = \sigma_{ii}d/c$. Além disso, o componente do vetor de onda fora do plano é dado por :

$$k_z = i\kappa, \quad \text{onde} \quad \kappa(\omega) = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 - k_0^2}, \quad (2.107)$$

onde κ^{-1} mede a profundidade de penetração do modo evanescente no meio vizinho, que pode ser assumida como o vácuo por simplicidade. De fato, resolver a relação de dispersão apresentada em 2.106 não é um trabalho fácil, já que essa envolve termos não lineares em k_x e k_y , além de contar com componentes reais e imaginários. Uma saída para este problema é utilizar de aproximações razoáveis, que tornem o problema factível. Primeiramente, considerando uma taxa de absorção pequena, teremos que $Re[\sigma_{ii}(\omega)] \approx 0$, o que reduzirá a relação de dispersão em uma equação real (MOJARRO *et al.*, 2022). Assumindo também que o vetor de onda do poláriton é muito maior que o vetor de onda da luz, reduzimos a

relação 2.106 para:

$$\frac{k_x^2}{\bar{\sigma}_{xx}} + \frac{k_y^2}{\bar{\sigma}_{yy}} - 2\pi k_0 k \left(\frac{1}{4\pi^2 \bar{\sigma}_{xx} \bar{\sigma}_{yy}} - 1 \right) = 0. \quad (2.108)$$

A partir da relação 2.108 podemos avaliar os contornos de isofrequência dos poláritons. Na Figura 2.18 estão apresentados exemplos de curvas de isofrequências calculadas a partir da relação 2.108, considerando valores diferentes de energia. É importante ressaltar que, como mostra a Figura 2.18, a anisotropia da estrutura por si só não garante que o comportamento do poláriton será hiperbólico para qualquer energia. Na realidade, esse comportamento acontece somente para uma região específica de energia, onde o pico de absorção é muito intenso. As curvas apresentadas na Figura 2.18 foram obtidas para plasmons-poláritons (MOJARRO *et al.*, 2022), porém é possível realizar um processo similar para o caso dos EPs, o que foi feito neste trabalho.

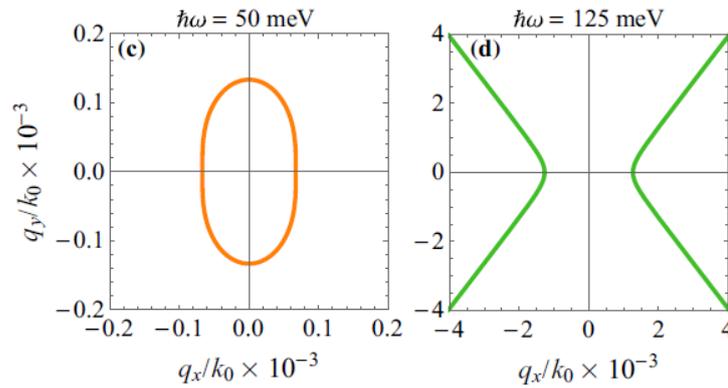


FIGURA 2.18 – Curvas de isofrequências que ilustram a propagação do plasmon com energias de (a) 50 meV, onde observa-se dispersão elíptica e (b) 125 meV, onde observa-se a dispersão hiperbólica. Retirado da referência (MOJARRO *et al.*, 2022).

Os HEP foram encontrados em cristais de perovskita híbridos estruturados em camadas, apresentando a hiperbolicidade ao analisar as direções no plano e fora do plano. Mais recentemente, observou-se experimentalmente que, estruturas muito finas de fósforo negro apresentam HEP em relação ao plano. De fato, isso ocorre devido a diminuição da espessura do filme, que resulta no aumento da energia de ligação (WANG; CHAVES, 2021). Do ponto de vista teórico, ainda existe a necessidade de estudos *ab initio* que demonstrem a existência destes HEP em poucas camadas de fósforo negro, bem como em outros materiais semicondutores.

3 Detalhes Computacionais

Neste capítulo serão tratados os detalhes computacionais usados para desenvolver esse trabalho, bem como as estruturas analisadas. Todas as simulações foram feitas usando o pacote de simulações VASP (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996b; KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996a), o qual utiliza o método dos projetores de onda aumentado (do inglês *Projector Augmented-Wave - PAW*), desenvolvido por Blöchl em 1994 (BLÖCHL, 1994) para resolver as equações de KS. O método PAW combina em uma mesma abordagem a acurácia de métodos “*all-electron*” com LAPW (*Linearized Augmented Plane Wave*) (SINGH; NORDSTRÖM, 2006), com a eficiência dos métodos dos pseudopotenciais. O método PAW está descrito no Apêndice A. Neste trabalho foram estudados dois materiais com potencial para hospedar naturalmente os HEPs, o fosforeno (estrutura 2D obtida a partir do fósforo negro) e o TiS_3 2D.

No caso do fosforeno, analisamos seis estruturas, sendo elas a monocamada (ML), os quatro tipos de bicamadas (BL) e a tricamada (TL) do tipo ABA, que estão representadas esquematicamente na Figura 3.1. As estruturas 2D de fósforo negro possuem anisotropia no plano, a partir de agora a direção X da estrutura será chamada de “zigzag” e a direção Y de “armchair”. Já para a ML de TiS_3 , estudamos sua monocamada, que, como podemos ver na Figura 3.1 (g), também possui alta anisotropia planar. Aqui chamaremos os eixos do plano simplesmente de X e Y, sendo que os parâmetros de rede a e b serão associados a esses dois eixos, respectivamente.

O *software* que utilizamos em nosso trabalho realiza integrações na primeira zona de Brillouin (do inglês, *Brillouin zone - BZ*) considerando uma amostragem de pontos k 's. Nesse trabalho consideramos o método de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976) centrado no ponto $\Gamma = (0, 0, 0)$, sendo o número de pontos k 's convergido para cada sistema e os valores utilizados nos cálculos dados na Tabela 3.1. A energia de corte para a base de ondas planas, parâmetro ENCUT do VASP, também foi convergido para cada sistema e seus valores expostos na Tabela 3.1.

Como o VASP considera uma célula tridimensional com condições periódicas de contorno, para descrevermos um material 2D, devemos inserir uma região de vácuo na célula de simulação. Essa região é importante para evitar interações espúrias entre as imagens

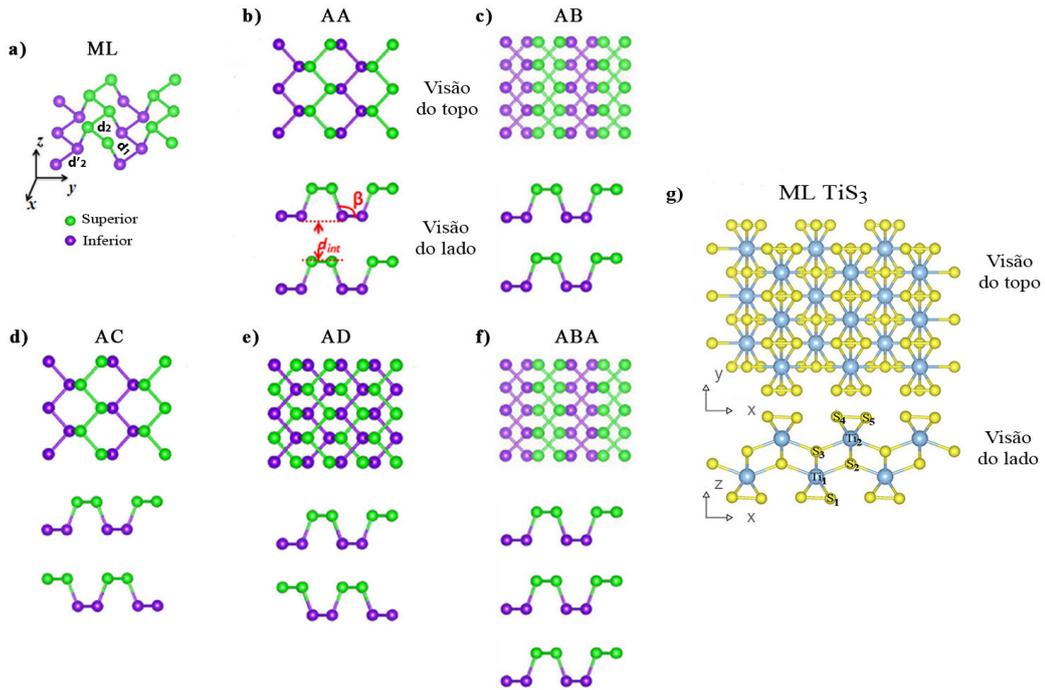


FIGURA 3.1 – Representação das estruturas usadas na realização deste trabalho, sendo elas a (a) monocamada, as bicamadas do tipo (b) AA, (c) AB, (d) AC, (e) AD e a (f) tricamada do tipo ABA de fosforeno, juntamente com a (g) monocamada de TiS_3 .

TABELA 3.1 – Parâmetros da energia de corte, amostragem de pontos k 's e distância de vácuo entre as camadas de material bidimensional adjacentes, ou seja, a distância do vácuo denotado por L_z , usados nos cálculos.

Estrutura	ENCUT (eV)	KPOINTS	L_z (Å)
Fosforeno ML	430	11X11X1	15,0
Fosforeno BL AA	380	12X12X1	23,0
Fosforeno BL AB	380	12X12X1	18,0
Fosforeno BL AC	380	12X12X1	18,0
Fosforeno BL AD	400	12X12X1	16,0
Fosforeno TL ABA	380	12X12X1	20,0
TiS_3 ML	320	12X12X1	22,0

periódicas do material 2D. Desta forma, devemos otimizar o tamanho do vácuo. Na Tabela 3.1 apresentamos os valores encontrados, que estão denotados por L_z .

Os critérios de convergência são tais que as relaxações estruturais ocorrem até as forças de Hellmann-Feynman sejam minimizadas para valores inferiores a $1 \text{ meV}/\text{Å}$. O critério de parada para o ciclo autoconsistente é tal que a variação da energia total, bem como a energia dos autovalores, sejam inferiores a 10^{-5} eV . Os parâmetros de rede para todas as estruturas foram encontrados minimizando a energia total.

As simulações iniciais foram realizadas usando os método DFT tanto para as estruturas

TABELA 3.2 – Valores de CUT (em unidades atômicas) usados nos cálculos de DFT-1/2 para as estruturas de fosforeno.

Estrutura	ML.	BL AB	BL AA	BL AC	BL AD	TL. ABA
CUT	3,20	3,15	3,22	3,24	3,20	3,20

de fosforeno, quanto para as estruturas de TiS_3 . Além disso, utilizamos alguns métodos para a correção do *gap* de energia, sendo que o método DFT-1/2 foi aplicado em todas estruturas estudadas, e o método HSE06 utilizado para estudar somente as estruturas de fosforeno.

Como mencionado anteriormente, o método DFT-1/2 necessita de análise do parâmetro CUT, avaliando qual valor maximiza o *gap* de energia, como mencionado na Seção 2.1.4. Os valores de CUT encontrados para a correção na BV nas estruturas de fosforeno estão apresentados na Tabela 3.2. De fato, ao corrigirmos a BV do fosforeno utilizando o método DFT-1/2, observamos que também ocorre o ajuste na BC, sem que houvesse outra correção direcionada a BC, tal característica será discutida na seção de resultados. No caso do TiS_3 a situação é um pouco diferente, onde a BV é proveniente parcialmente dos átomos de S e dos átomos de Ti e a BC é proveniente majoritariamente dos átomos de Ti. Nesse tipo de situação é possível realizar a correção DFT-1/2 de forma fracionada. No presente trabalho decidimos focar nossos estudos no caso mais simples que é a correção somente dos orbitais de S que contribuem para a valência. O valor de CUT obtido para os cálculos com TiS_3 foi de 3,20 u.a..

Neste trabalho também foram realizados cálculos de propriedades ópticas tanto para a ML e as BLs de fosforeno, quanto para a ML de TiS_3 , considerando o método GW e GW+BSE. Para esses cálculos decidimos adotar o método GW, introduzindo os efeitos excitônicos via equação BSE. Como já mencionado, esses dois métodos são considerados o estado da arte para os cálculos que realizamos nesse trabalho. Assim, seguimos o caminho indicado na Figura 2.5, ou seja, realizamos primeiramente um cálculo DFT, e utilizamos seu resultado como passo inicial para o cálculos GW. Na sequência, utilizando as saídas do cálculo GW, aplicamos a equação BSE. Assim, obtivemos as propriedades ópticas para as estruturas, considerando a interação e-b. Além disso, também decidimos testar se um cálculo do tipo DFT+BSE e DFT-1/2+BSE seria capaz de prever a presença de HEPs, ou seja, sem usar a aproximação GW. Os valores de cutoff e distância de vácuo usados nos cálculos de propriedades ópticas foram os mesmos apresentados na Tabela 3.1. Para outros parâmetros foi necessário realizar testes de convergência. O primeiro parâmetro que analisamos foi o número de pontos k. Para o fosforeno foi necessário utilizar uma rede 18X18X1 nos cálculos. No caso do TiS_3 adotamos uma rede de KPOINTS de 20X30X1. Devido ao fato do cálculo de fosforeno ser menos custoso, adotamos para NBANDS o valor de 300, enquanto que para o TiS_3 usamos 100. Esse parâmetro controla o número total de

orbitais de KS ou QP incluídos no cálculo. Após isso, seguimos caminhos diferentes nas análises das estruturas de fosforeno e de TiS_3 . No caso do fosforeno decidimos utilizar um CSHIFT pequeno, no valor de 0,01 eV, no intuito de tentar observar a presença de HEP mesmo usando o método DFT. Este parâmetro se refere ao deslocamento complexo η na transformação de Kramers-Kronig. Como foi utilizado um valor pequeno para o CSHIFT também foi necessário adotar valores de NEDOS maiores. O parâmetro NEDOS define o número de pontos de grade nos quais a densidade de estados eletrônicos (DOS - *Density of States*) é avaliada e também o número total de pontos de frequência usados no cálculo da função dielétrica, sendo adotado neste trabalho o valor de 4000. Já no caso da ML de TiS_3 adotamos o valor de CSHIFT de 0,1 eV, mais alto que no caso do fosforeno.

Além das análises sobre as estruturas já mencionadas, estudamos algumas propriedades considerando aplicação de tensão, com intuito de controlar a presença de HEPs nos materiais. No caso do fosforeno, estudamos a aplicação de *strain* na direção z da BL do tipo AB, o qual foi obtido aproximando as camadas uma da outra. Já para o caso da ML de TiS_3 , estudamos a aplicação de deformação compressiva e extensiva na direção y , considerando duas situações, uma com relaxamento de estrutura na direção perpendicular da tensão e outra mantendo a estrutura fixa. Os parâmetros de convergência usados nesta etapa do trabalho, tanto para a BL AB de fosforeno, quanto para a ML de TiS_3 , foram os mesmo já citados anteriormente.

4 Resultados

Nesta seção serão apresentadas as estruturas estudadas neste trabalho e discutidos os resultados obtidos, a partir dos cálculos *ab initio*.

4.1 Fósforo Negro e Fosforeno

O fósforo é um elemento da família 5A da tabela periódica. Dentre os alótropos do fósforo, o mais estável em temperatura ambiente é o BP, que foi obtido pela primeira vez em 1914, usando um fósforo branco ou vermelho em alta pressão e alta temperatura (BRIDGMAN, 1914). O BP possui uma estrutura cristalina ortorrômbica, com oito átomos na célula unitária, como mostra a Figura 4.1 (a). Como é possível ver nesta figura, a estrutura do *bulk* de BP, de forma similar ao grafite, é composta pelo empilhamento de muitas camadas, unidas pela força de vdW, o que possibilita a obtenção de materiais 2D (LEONG, 2020). Além disso, sua estrutura “enrugada” reflete a anisotropia de suas propriedades eletrônicas e ópticas, como por exemplo na absorção da luz, na massa efetiva, na condutividade (óptica, elétrica e térmica), entre outras. Em relação às suas propriedades eletrônicas, o BP é um semicondutor, que possui *gap* direto no valor de $0,3\text{ eV}$, porém, em altas pressões, o BP se torna metálico e um supercondutor. (LI *et al.*, 2018)

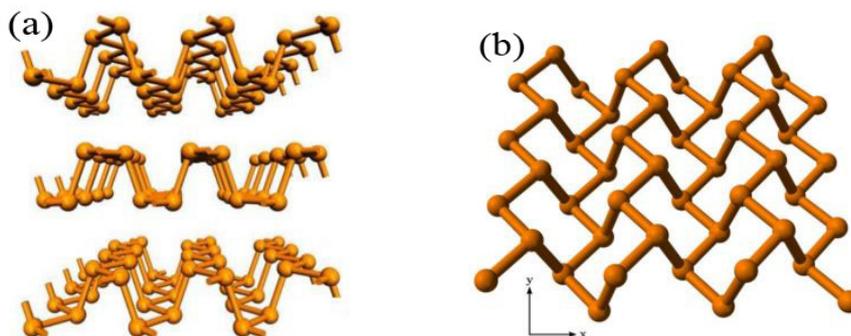


FIGURA 4.1 – (a) Representação da vista lateral da estrutura cristalina do fósforo negro, juntamente com (b) a representação de sua monocamada, chamada de fosforeno. Retirado da referência (QIN *et al.*, 2014).

Como dito anteriormente, a estrutura em camadas do BP possibilita a obtenção deste

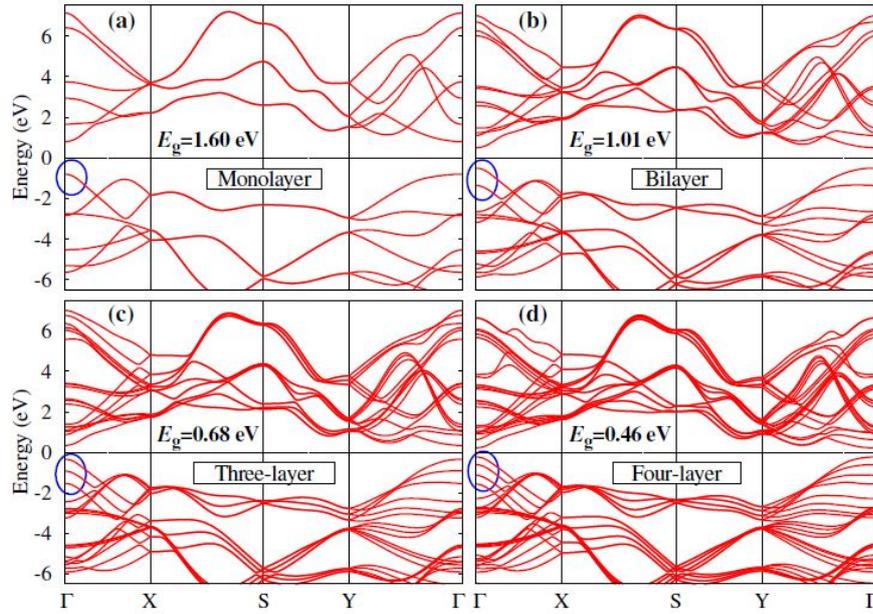


FIGURA 4.2 – Estrutura de bandas da (a) monocamada, (b) bicamada, (c) tricamada e (d) quatro-camadas de fosforeno, calculadas usando método GW, juntamente com seus respectivos valores de gap de energia. Retirado da referência (RUDENKO; KATSNELSON, 2014).

material em poucas camadas, chamado de fosforeno. O processo para obtenção do fosforeno pode ser realizado usando esfoliação mecânica, porém este processo complicado devido à força de ligação entre as camadas. A monocamada de BP foi obtida pela primeira vez em 2014 (LIU *et al.*, 2014), sendo assim um campo recente de pesquisa. No fosforeno cada átomo possui três ligações covalentes com os átomos vizinhos, sua estrutura está apresentada na Figura 4.1 (b). Um dos motivos para se obter o BP em poucas camadas é o controle do gap do material: quanto menor o número de camadas, maior será o gap , como mostra a Figura 4.2, onde estão apresentadas as estruturas de bandas para o fosforeno variando o número de camadas (RUDENKO; KATSNELSON, 2014).

As propriedades do BP, que estão fortemente ligadas à quantidade de camadas do material, também estão ligadas ao tipo de empilhamento, quando trata-se de múltiplas camadas. No caso da BL, observa-se 4 tipos de empilhamentos, que estão representados na Figura 4.3. A BL do tipo AA (Figura 4.3 (a)) é composta por duas monocamadas empilhadas exatamente uma sobre a outra. Já os outros três tipos de BL possuem um deslocamento da camada inferior na direção x ou y, sendo a do tipo AB (Figura 4.3 (b)) deslocada em meia unidade da célula unitária, a do tipo AC (Figura 4.3 (c)) deslocada em uma unidade da célula unitária, (como se a camada superior e inferior fossem espelhadas), e a do tipo AD (Figura 4.3 (d)) em uma célula unitária e meia. Dentre os quatro tipos, a que apresenta maior estabilidade é a BL do tipo AB.

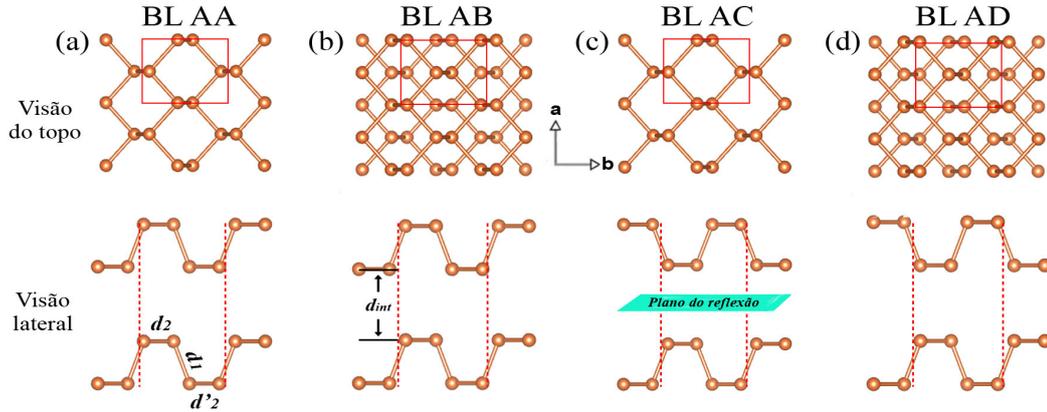


FIGURA 4.3 – Representação da estrutura cristalina dos vários tipos de empilhamento de bicamadas de fosforeno, sendo eles os tipos (a) AA, (b) AB, (c) AC e (d) AD.

4.1.1 Monocamada de fosforeno

Iniciamos nossos estudos a cerca das propriedades da ML de fosforeno realizando cálculos para avaliar alguns parâmetros básicos, usando o método DFT. Um deles é a constante de rede que, por tratar-se de um material anisotrópico, possui diferentes valores para os eixos no plano. Durante todo o trabalho serão adotados como a e b as constantes de redes relacionadas aos eixos x e y , respectivamente. Assim, avaliou-se que as constantes de rede a e b , bem como os comprimentos de ligação entre os átomos de fósforo, encontrados nesse trabalho são muito próximos aos encontrados na literatura (YU *et al.*, 2020), como apresentado no Tabela 4.1.

TABELA 4.1 – Parâmetros da estrutura cristalina da monocamada, obtidos durante a realização deste trabalho, sendo eles os parâmetros de rede a e b e os comprimentos de ligação d_x , juntamente com os valores retirados da literatura (YU *et al.*, 2020). Todos os valores são dados em Å.

	a	b	d_1	d_2	d'_2
ML (Esse Trab.)	3,33	4,55	2,256	2,229	2,229
ML (Liter.)	3,32	4,55	2,263	2,226	2,226

Partindo dos parâmetros estruturais encontrados, na sequência realizamos as simulações das estruturas de bandas usando os métodos DFT e DFT-1/2, as quais estão apresentadas na Figura 4.4. O padrão das bandas observadas no DFT (linha preta) é similar ao observado na literatura, bem como os valores de gap calculados. Observa-se um gap direto no ponto Γ , além disso a dispersão da banda apresenta uma anisotropia ao redor deste ponto com a massa efetiva mais leve na direção $\Gamma - Y$ do que na direção $\Gamma - X$, o que indica que as propriedades de transporte nesse material são anisotrópicas,

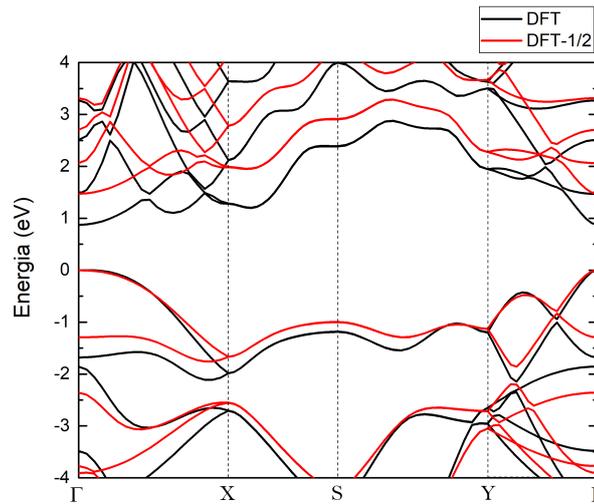


FIGURA 4.4 – Estrutura de banda da monocamada de fosforeno, obtida usando os métodos DFT (linha preta) e DFT-1/2 (linha vermelha). O zero de energia foi considerado no topo da banda de valência.

TABELA 4.2 – Energias de gap calculadas para a monocamada de fosforeno, usando o método DFT, DFT-1/2 e HSE06, comparados com valores da literatura (Lit.) para DFT (SHU *et al.*, 2016), DFT-1/2 (GUILHON *et al.*, 2018), HSE (JING *et al.*, 2015) e GW (RUDENKO; KATSNELSON, 2014), juntamente com o valor do gap obtido experimentalmente (LIU *et al.*, 2014). Todos os valores são dados em eV.

	ML (Este trab.)	ML (Lit.)
$E_{g(DFT)}$	0,89	0,79
$E_{g(DFT-1/2)}$	1,50	1,39
$E_{g(HSE)}$	1,58	1,54
$E_{g(GW)}$	1,75	1,60
$E_{g(exp.)}$	-	1,45

com maior condutividade na direção armchair. Para o método DFT foi encontrado valor de $E_{g(DFT)} = 0,89$ eV. As aproximações GW e HSE06 também foram utilizadas nesta estrutura, onde observou-se os valores de $E_{g(GW)} = 1,75$ eV e $E_{g(HSE)} = 1,58$ eV. Os valores do gap de energia encontrados na realização deste trabalho estão dispostos na Tabela 4.2, bem como os valores disponíveis na literatura para comparação. Apresentamos também, na Tabela 4.2, o valor de gap obtido via pico de absorção experimental (LIU *et al.*, 2014).

Na Figura 4.4 também está apresentada a estrutura de bandas obtida via método DFT-1/2 (linha vermelha). Como é possível observar, o método DFT-1/2 foi eficiente na correção do gap da monocamada de fosforeno. O valor obtido usando este método, como mostra a Tabela 4.2, foi de $E_{g(DFT-1/2)} = 1,50$ eV, o que significa que é comparável ao HSE06, e não muito distante do valor previsto na literatura para cálculos com

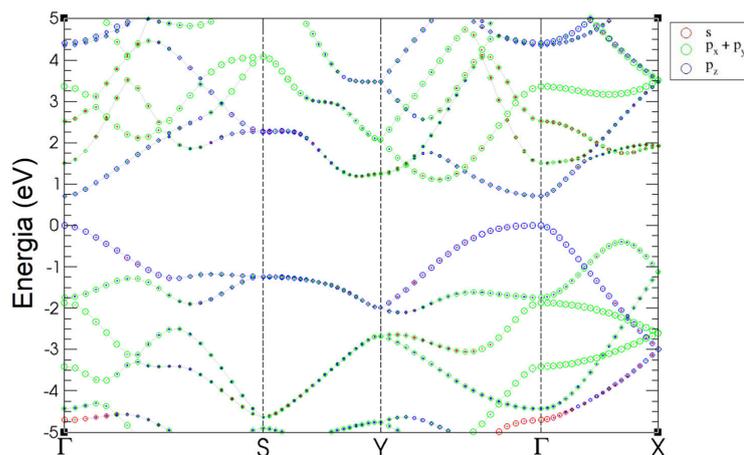


FIGURA 4.5 – Estrutura de bandas da monocamada de fosforeno, obtida via método DFT, onde é possível observar a partir de qual orbital é proveniente cada banda. Os “círculos vermelhos” ilustram o caráter da banda advinda do orbital s , os “círculos verdes” representam a junção das contribuições x e y do orbital p , e os “círculos azuis” representam a contribuição z do orbital p . O zero de energia foi considerado no topo da BV.

GW ($E_{g(GW)} = 1,60$ eV) (RUDENKO; KATSNELSON, 2014). De início esse êxito não era esperado uma vez que ambos, topo da banda de valência e mínimo da banda de condução possuem caráter p do átomo de fósforo, e a correção a princípio afetaria da mesma forma as duas bandas, sem apresentar qualquer correção do gap . Então, com o intuito de entender melhor este resultado, foi realizada uma análise mais detalhada dos orbitais contribuintes para cada banda, que está apresentada na Figura 4.5. Como pode ser observado, BV e BC possuem contribuições de outros orbitais e não somente do p . Em nossos cálculos, encontramos as contribuições para BV de 90,7% do orbital p_z e de 6,3% do orbital s , e as contribuições para BC de 66,4% do orbital p_z e 13,6% do orbital s . Isso significa que o ajuste DFT-1/2 atua com peso diferente nas duas, tornando-o um método com resultados comparáveis aos obtidos com o HSE nesse caso.

Apesar do sucesso do método DFT-1/2, na sua aplicação padrão, decidimos estudar a possibilidade de refinar o resultado ajustando algum parâmetro do cálculo, para que este resultado seja ainda mais próximo ao encontrado via método GW. Assim, avaliamos como a energia de gap seria alterada mediante a mudanças na amplitude do potencial (A), apresentado na equação (2.54). Como descrito em capítulos anteriores, usa-se como padrão a amplitude como $A = \pm 1$, onde o sinal define se será ajustada a BV (valor positivo) ou a BC (valor negativo). Assim, alteramos o valor de A , entre 0,9 e 3,0, e analisamos o gap resultante deste ajuste. Observamos que ao variar o valor de A , o que é equivalente a mudar a ocupação da banda, a variação do gap terá um comportamento praticamente linear, sendo possível ajustar esse valor para ser comparável ao do GW adotando $A=1,2$, como mostra a Figura 4.6 (b). Na Figura 4.6 (a) estão apresentadas as

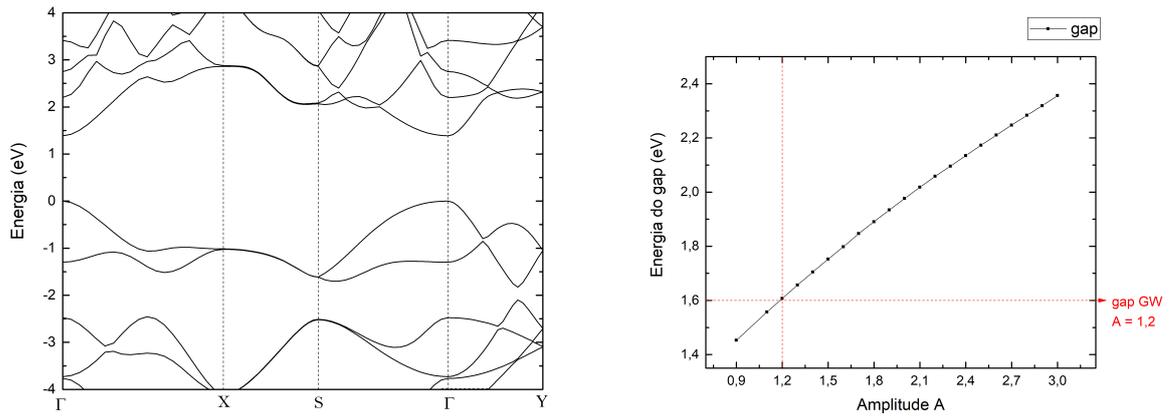


FIGURA 4.6 – (a) Estrutura de bandas usando o método DFT-1/2 com correção da amplitude $A=1,2$, em que o zero de energia foi considerado no topo da BV. (b) Gráfico do valor de gap obtido a partir da mudança de amplitude no método DFT-1/2, onde observa-se que a adoção de $A=1,2$ faz o método DFT-1/2 apresentar o mesmo gap que o obtido com o GW.

bandas de energia obtida a partir do método DFT-1/2 ajustada com $A=1,2$.

Partindo das análises prévias, realizamos o estudo de maior interesse neste trabalho, que é a simulação da presença de HEP em estruturas 2D de fosforeno. Este comportamento pode ser avaliado quando observa-se que, para baixas energias, a parte real da função dielétrica apresenta valores negativos para um dos eixos e positivo para o outro, para um mesmo intervalo de energia. Assim, é necessário avaliar a resposta óptica considerando a presença dos éxcitons. Desta forma realizamos cálculos para obter a função dielétrica dependente da frequência. Nas Figuras 4.7 (a) e (b) estão apresentados os gráficos de propriedades ópticas obtidas via método GW para a parte imaginária e real da função dielétrica, respectivamente. As Figuras 4.7 (c) e (d) apresentam os gráficos das partes imaginária e real da função dielétrica, respectivamente, considerando a presença do éxciton, ou seja, com a utilização da equação BSE.

Analisando, a Figura 4.7, em especial a parte imaginária ε_2 da função dielétrica, correspondente ao espectro de absorção, referente aos painéis (a) e (c) da figura, nota-se que o primeiro pico é devido ao éxciton e aparece em menor energia, sendo observado em (a) a 1,75 eV e em (c) a 1,38 eV. Esse comportamento é de fato esperado já que a energia de ligação do éxciton cria níveis excitônicos que estão situados abaixo do gap do material, fazendo com que fótons, que inicialmente seriam transmitidos, sejam agora absorvidos. Observamos, portanto, que a diferença entre o gap de quasipartícula (cálculo GW) e o gap óptico (cálculo GW+BSE) é de 0,37 eV, o que deveria corresponder à energia de ligação do éxciton, representado na Figura 4.8. No entanto, esse valor está abaixo do esperado e obtido experimentalmente, o qual é da ordem de $(0,8 - 0,9 \pm 0,1)$ eV (WANG *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2018). Isto se deve ao fato, do cálculo do gap de quasipartícula E_g^{QP}

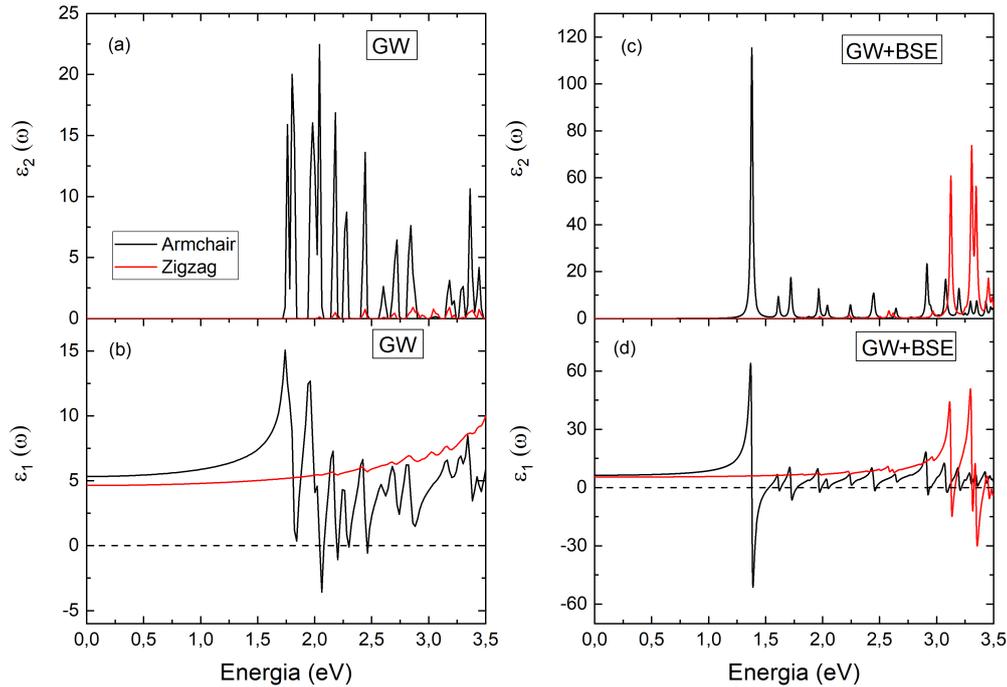


FIGURA 4.7 – (a) Parte imaginária e (b) real da função dielétrica obtida usando somente o método GW, juntamente com as partes (c) imaginária e (d) real da função dielétrica obtida com adição de BSE para a monocamada de fosforeno.

dependem da distância de vácuo (L_z), sendo que o valor do E_g^{QP} obtido para a distância de 15 \AA considerada neste trabalho está dentro do esperado (ARRA *et al.*, 2019). Se considerássemos o limite $L_z = \infty$ o valor E_g^{QP} tenderia para $2,06 \text{ eV}$, o que está em excelente acordo com a experiência (LIANG *et al.*, 2014). Isto se deve às interações de Coulomb de longo alcance que faz com que a separação espacial L_z influencie fortemente nas correções GW no pacote VASP, versão 5.4, utilizada nesse trabalho e, conseqüentemente, nas energias de ligação do éxciton (WIRTZ *et al.*, 2006; BERSENEVA *et al.*, 2013; HÜSER *et al.*, 2013; CHOI *et al.*, 2015). Se considerarmos o valor extrapolado de $2,06 \text{ eV}$, a energia de ligação do éxciton seria de $E_g^{QP} - E_g^{opt} = 2,06 - 1,38 = 0,68 \text{ eV}$, valor mais próximo ao experimental.

É importante ressaltar que no presente cálculo consideramos um valor pequeno de CSHIFT, o que faz com que o espectro fique com os picos mais definidos e menos dispersos. Outro ponto a se mencionar é que o *gap* óptico obtido com o cálculo BSE não apresenta uma variação considerável com L_z (ARRA *et al.*, 2019), e o valor obtido de $1,38 \text{ eV}$ está em excelente acordo com o valor experimental de $1,30 \text{ eV}$ (WANG *et al.*, 2015). Como estamos interessados no espectro considerando os éxcitons, o fato de termos considerado $L_z = 15 \text{ \AA}$ não deve afetar as conclusões desse trabalho. Outro ponto que deve ser ressaltado é que o primeiro pico tem sua intensidade aumentada com a consideração do éxciton, e isso reflete na parte real ε_1 .

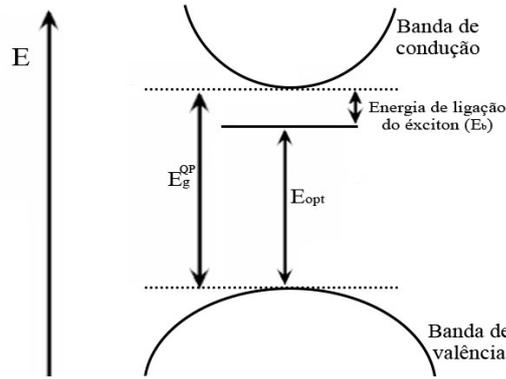


FIGURA 4.8 – Esquema de bandas, ilustrando a diferença entre o *gap* de energia fundamental e o *gap* óptico, considerando o nível do éxciton e sua energia de ligação.

Avaliando agora a parte real da função dielétrica nas Figuras 4.7 (b) e (d), nota-se indícios da existência do HEP na monocamada de fosforeno, como foi previsto no artigo (WANG; CHAVES, 2021). Essa conclusão vem do fato de ε_1 ter valores negativos somente para a direção *armchair* entre 1,38 – 1,52 eV, observado mais evidentemente na Figura 4.9, onde a área sombreada denota a região de energia de possível existência do HEP. Na Figuras 4.7 (b) também é possível observar valores negativos de ε_1 na região de energia próxima à 2,00 eV, porém essa intensidade é muito pequena, e seria indetectável experimentalmente, ou seja, isso evidencia que a presença do éxciton amplia esta resposta e é o que torna possível que este fenômeno tenha sido detectado experimentalmente.

De fato, o GW+BSE conseguiu prever a existência de HEP na monocamada de fosforeno, esse cálculo é inédito na literatura, abrindo as portas para que este método seja utilizado em outras estruturas 2D. Para garantir que de fato a dispersão dos EP sejam hiperbólicas é necessário obter as curvas de isofrequências. Como mencionado, prevemos a existência dos HEPs na região de 1,38 – 1,52 eV, assim escolhemos dois pontos de energia dentro desse limite, sendo eles 1,39 eV e 1,49 eV, e usamos a aproximação que apresentamos na equação (2.108) para obter curvas de isoenergias, que estão apresentadas na Figura 4.10 (a). Nesta figura podemos constatar a natureza hiperbólica dos poláritos nesses dois pontos. Além disso, é possível notar que existe diferença entre as duas curvas, já que para a energia 1,39 eV os valores da função dielétrica na direção *armchair* são mais intensos negativamente do que para a energia 1,49 eV, o que leva a uma extensão dos valores em y menos ampla em comparação com a curva referente 1,49 eV, onde os valores negativos são menos intensos. Para as regiões fora do limite previsto, como é o caso das Figura 4.10 (b) referente à energia 1,59 eV, observamos que a dispersão é elíptica, como era esperado. Desta forma é possível enfatizar a natureza dos EP, e estimar com mais veracidade o que já esperávamos com os cálculos *ab initio*.

Os métodos usados na simulação das propriedades ópticas até este momento foram satisfatórios, porém como é sabido, o método GW demanda alto custo computacional, e a

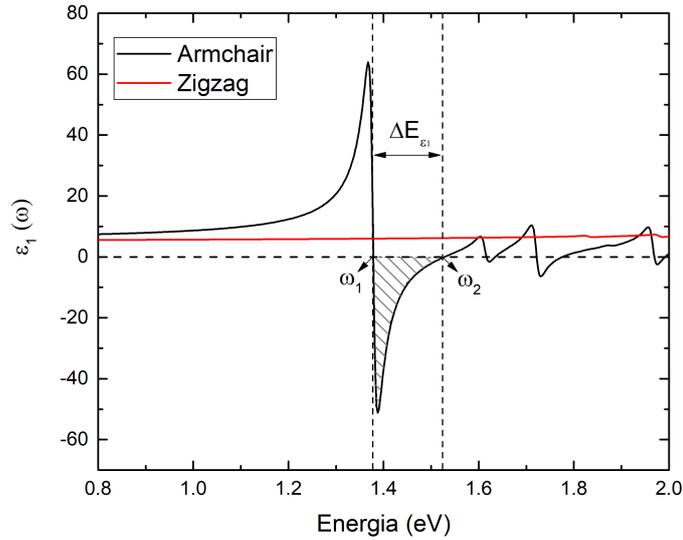


FIGURA 4.9 – Parte real da função dielétrica obtida usando o método GW+BSE para a monocamada de fosforeno. A linha vermelha ilustra à direção *Zigzag* e a linha preta ilustra a direção *Armchair*. A região sombreada mostra a faixa de energia onde observa-se a presença de HEP.

adição de BSE torna este custo maior. Isso indica que, ao aumentar o número de camadas, este cálculo se tornará mais difícil. Assim, durante a realização deste trabalho foi avaliada a efetividade de outros métodos, com mais baixo custo como o DFT e DFT-1/2, para a monocamada e as bicamadas. Na Figura 4.11 estão apresentadas as propriedades ópticas obtidas a partir do método DFT. As Figuras 4.11 (a) e (b) são as partes imaginárias e reais da função dielétrica obtidas com o método DFT, enquanto que (c) e (d) foram obtidas considerando a presença de éxcitons (DFT+BSE).

A adição do éxciton no método DFT tem resultados qualitativamente parecidos com o observado no método GW. Percebe-se que no resultado DFT+BSE o primeiro pico de ε_2 é devido ao éxciton e aparece em menor energia, o que é esperado, mas com um deslocamento muito menor que o obtido com o BSE sobre o GW, ou seja, a energia de ligação do éxciton é bem menor para o BSE sobre DFT. Também nota-se que o pico de ε_2 tem sua intensidade aumentada, e por consequência a intensidade da região negativa de ε_1 é aumentada. Por outro lado, observa-se que a utilização do método DFT divide o primeiro pico de ε_2 em dois picos. Esse fato ainda precisa ser estudado mais profundamente.

A Figura 4.12 apresenta os gráficos de propriedades ópticas obtidos usando o método DFT-1/2, onde observa-se que, de fato o primeiro pico está situado em uma região de energia maior que a observada no DFT, já que o método DFT-1/2 corrigiu de forma eficaz o *gap* do material. Porém, as demais análises que podem ser feitas em relação à Figura 4.12, são comparáveis ao que foi mencionado para o método DFT. Ao realizar uma comparação

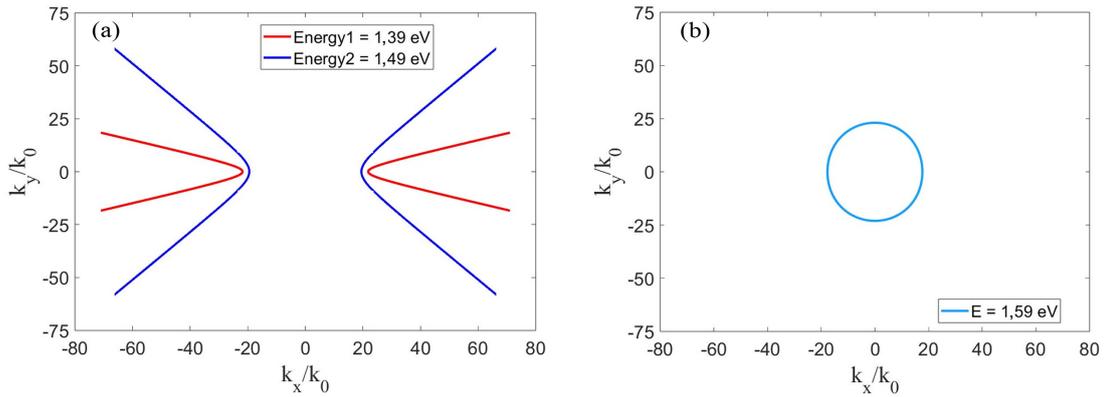


FIGURA 4.10 – Curvas de isoenergia na dispersão éxciton-poláriton em ML de fosforeno, considerando as energias (a) 1,39 eV (linha vermelha), 1,49 eV (linha azul) e (b) 1,59 eV.

entre os métodos DFT+BSE e DFT-1/2+BSE, nota-se ainda que, o segundo método apresentou piora na resposta da função dielétrica, onde é possível observar que, na Figura 4.12, além do primeiro pico ter sido dividido em dois, o terceiro pico apresenta maior intensidade. Como não sabe-se ainda se este comportamento vem do pacote computacional utilizado ou dos métodos em si, não é possível afirmar definitivamente que estes dois métodos não podem ser usados para realizar a previsão de HEP em monocamada de fosforeno. Devido a este fato, seguimos o estudo usando o método G_0W_0 e GW+BSE para obtenção das propriedades ópticas. Para as propriedades eletrônicas ainda analisamos os resultados considerando também o método DFT-1/2.

4.1.2 Bicamadas de fosforeno

As mesmas análises feitas para a ML foram realizadas para as BLs. De início avaliamos as constantes de rede e outros parâmetros referentes à estrutura, os quais estão apresentados na Tabela 4.3. Os valores calculados na realização deste trabalho estão de acordo aos indicados na literatura (SHU *et al.*, 2016). Além disso, observamos que o tipo de empilhamento não muda de forma significativa os valores de constante de rede a e b , sendo também muito próximo aos observados na ML.

Na sequência obtivemos as estruturas de bandas, usando o método DFT e DFT-1/2, conforme apresentado na Figura 4.13, em que a linha preta é referente ao método DFT e a linha vermelha ao método DFT-1/2. Observa-se primeiro que, independente do empilhamento, o *gap* fundamental é direto do ponto Γ e a estrutura que apresenta o maior *gap* entre as BL é a estrutura AB, seguida pela AA e AC. A BL AD apresenta valor de *gap* consideravelmente menor. Este comportamento também foi observado em outros trabalhos (DAI; ZENG, 2014), o que é atribuído à interação entre os estados $\pi - \pi$,

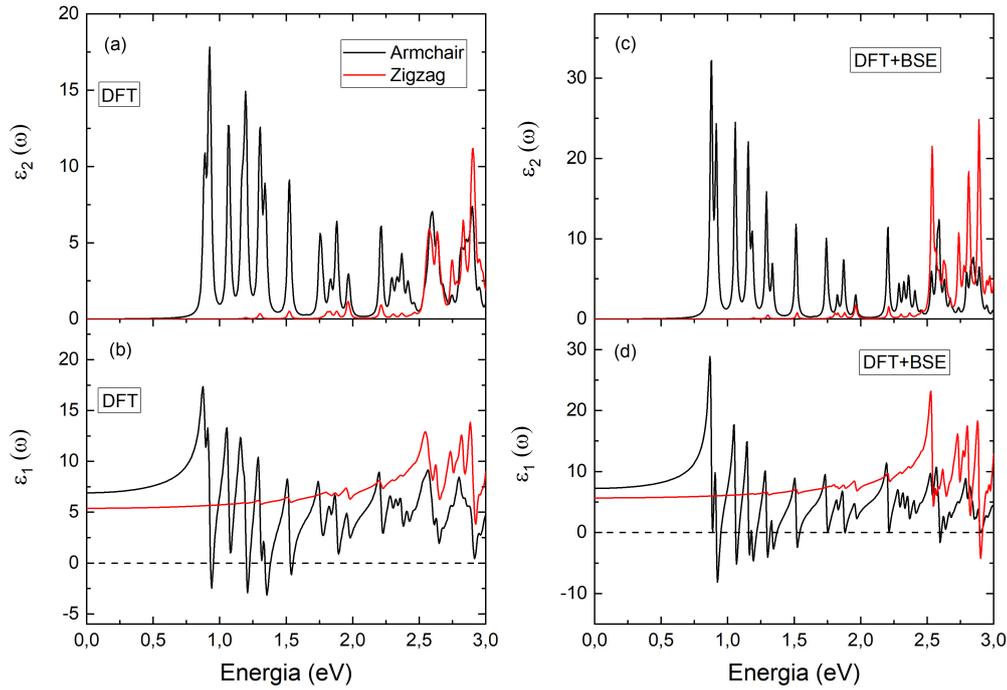


FIGURA 4.11 – (a) Parte imaginária e (b) real da função dielétrica obtida usando somente o método DFT, juntamente com as partes (c) imaginária e (d) real da função dielétrica obtida com adição de BSE para a monocamada de fosforeno.

localizados a diferentes distâncias dependendo do empilhamento. Além disso, pudemos constatar que o método DFT-1/2 é realmente eficaz para corrigir o *gap* de energia também das BLs, assim como foi observado na ML. Essa eficácia pode ser melhor visualizada na Tabela 4.4, onde estão apresentados os valores de *gap* dos quatro tipos de BL obtidos via método DFT, DFT-1/2, HSE06 e GW realizados neste trabalho. Na mesma tabela estão dispostos valores de *gap* obtidos via GW, disponíveis na literatura (SHU *et al.*, 2016). De fato, o método DFT-1/2 apresenta o mesmo nível de acurácia que o HSE06, como foi observado também na ML, estando muito próximo aos valores de GW. Também podemos observar através dos resultados que o valor do *gap* de energia diminui com o aumento do número de camadas, o que também está de acordo com outros cálculos e observações experimentais. (ARRA *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2018; WANG; CHAVES, 2021; TRAN *et al.*, 2014)

A partir das análises iniciais, partimos para os estudos envolvendo as propriedades ópticas dos quatro tipos de BLs de fosforeno. Iniciando pelo empilhamento mais estável, a BL do tipo AB, apresentamos na Figura 4.14 as curvas obtidas com cálculos de GW, sem a presença de éxcitons (Figuras 4.14 (a) e 4.14 (b)), e considerando a presença deles, usando a equação de BSE (Figuras 4.14 (c) e 4.14 (d)). De fato, é possível constatar que o primeiro pico de ϵ_2 foi deslocado para o lado de menor energia quando foi considerada a adição do éxciton, partindo de 1,33 eV para 0,95 eV, o que resulta em uma energia de ligação para

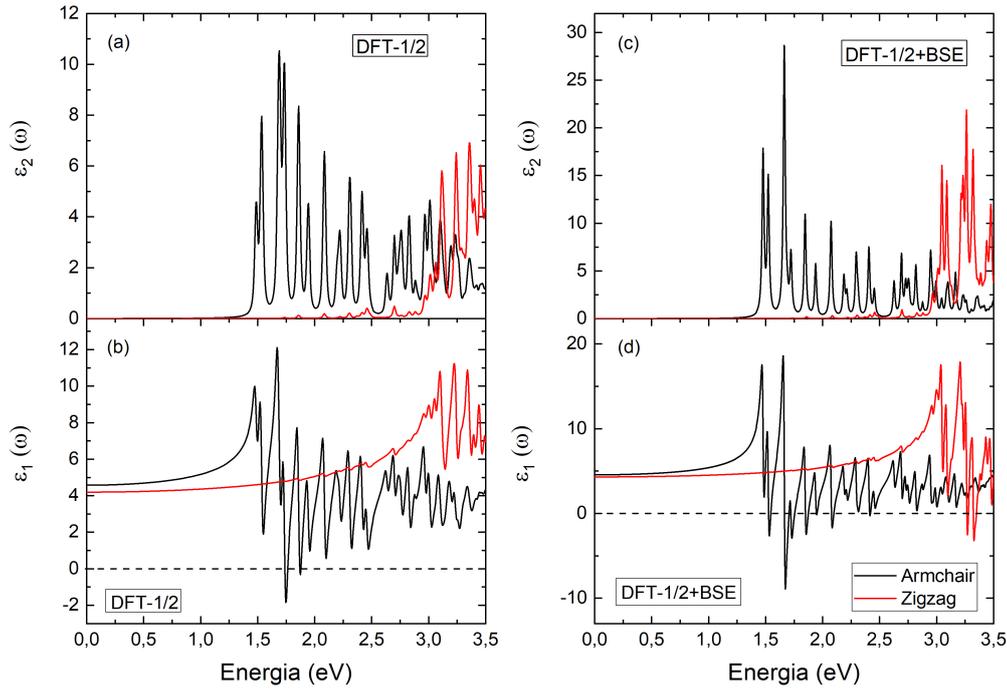


FIGURA 4.12 – (a) Parte imaginária e (b) real da função dielétrica obtida usando somente o método DFT-1/2, juntamente com as partes (c) imaginária e (d) real da função dielétrica obtida com adição de BSE para a monocamada de fosforeno.

TABELA 4.3 – Parâmetros da estrutura cristalina das BL, obtidos durante a realização deste trabalho, sendo eles os parâmetros de rede a e b , os comprimentos de ligação d_x e a distância entre as camadas que compõem cada uma das BL, d_{int} .

Estrutura	a (Å)	b (Å)	d_1 (Å)	d_2 (Å)	d'_2 (Å)	d_{int} (Å)
BL AA	3,31	4,55	2,259	2,222	2,225	3,74
BL AB	3,31	4,55	2,262	2,224	2,224	3,49
BL AC	3,30	4,56	2,257	2,219	2,220	4,12
BL AD	3,31	4,56	2,256	2,223	2,224	3,69

TABELA 4.4 – Energias de gap calculadas para os empilhamentos AA, AB, AC e AD de BL de fosforeno, usando o método DFT, DFT-1/2, HSE06 e GW, comparados com valores da literatura GW (SHU *et al.*, 2016). Todos os valores são dados em eV.

Estrutura	$E_{g(DFT)}$	$E_{g(DFT-1/2)}$	$E_{g(HSE)}$	$E_{g(GW)}(Este\ Trab.)$	$E_{g(GW)}(Lit.)$
BL AA	0,44	1,08	1,05	1,22	1,21
BL AB	0,52	1,17	1,14	1,34	1,31
BL AC	0,42	1,13	1,07	1,19	1,15
BL AD	0,28	1,02	0,90	1,09	0,92

o éxciton de 0,38 eV, a qual apresenta um excelente acordo com o valor calculado para o caso *free-standing* de ≈ 380 meV da referência (ZHANG *et al.*, 2018) e um pouco abaixo do valor de 450 meV da referência (HUANG *et al.*, 2018). A diferença entre os valores pode

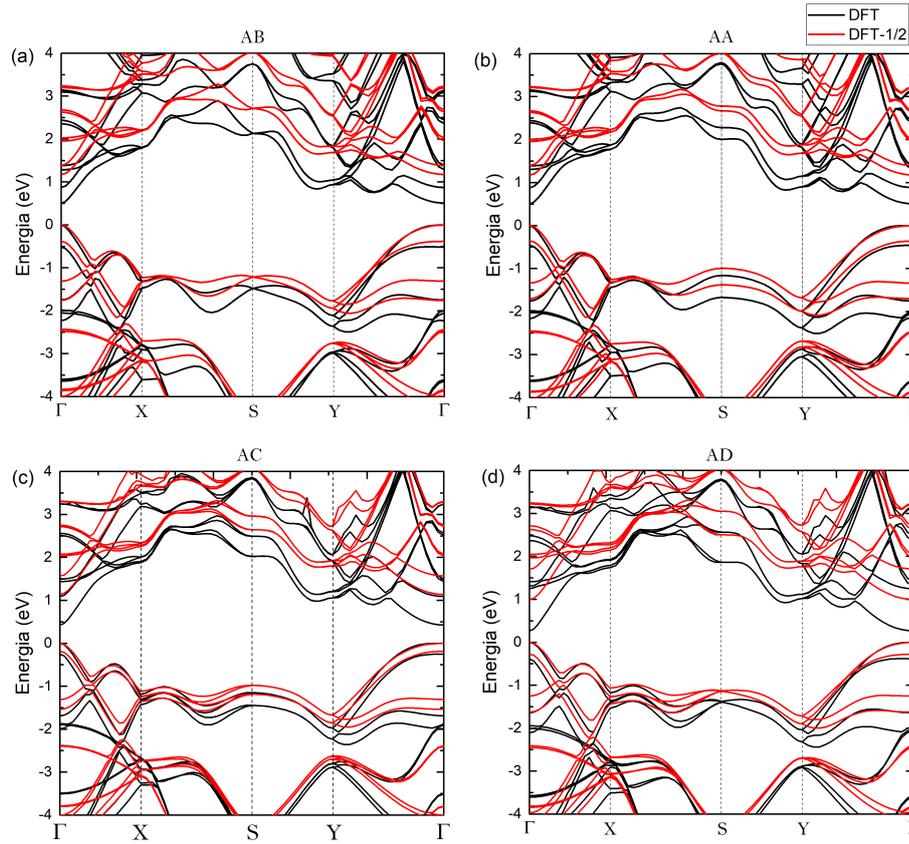


FIGURA 4.13 – Estrutura de bandas para as BL do tipo (a) AB, (b) AA, (c) AC e (d) AD, obtidas usando os métodos DFT (linha preta) e DFT-1/2 (linha vermelha). O zero de energia foi considerado no topo da BV.

advir tanto do método considerado, quanto da distância do vácuo. Observamos assim certa diminuição da energia de ligação de éxciton em relação ao aumento do número de camadas, o que já era esperado dado o aumento da blindagem da interação Coulombiana entre o elétron e o buraco, o que diminui a força de atração entre eles e, conseqüentemente, leva a menor energia de ligação. Além disso, devemos notar que a interação entre as camadas reduz o confinamento quântico perpendicular ao material, resultando em menores *gaps* de energia e efeitos excitônicos mais fracos (TRAN *et al.*, 2014).

Outro ponto relevante que é observado ao analisar as curvas apresentadas na Figura 4.14, é que, ao considerar o éxciton, nota-se um aumento considerável na intensidade dos picos de ε_2 e ε_1 na direção Armchair. No caso de ε_1 , é interessante notar o aumento considerável na região negativa. Assim, analisando ε_1 nas direções Zigzag e Airmchair, com a presença de éxciton, nota-se que há indícios de que o empilhamento AB também hospeda naturalmente HEP, assim como no caso da ML, porém no intervalo de 0,95 – 1,00 eV, também observamos que esse intervalo é menor do que no caso da ML, o que talvez torne a sua observação experimental mais difícil.

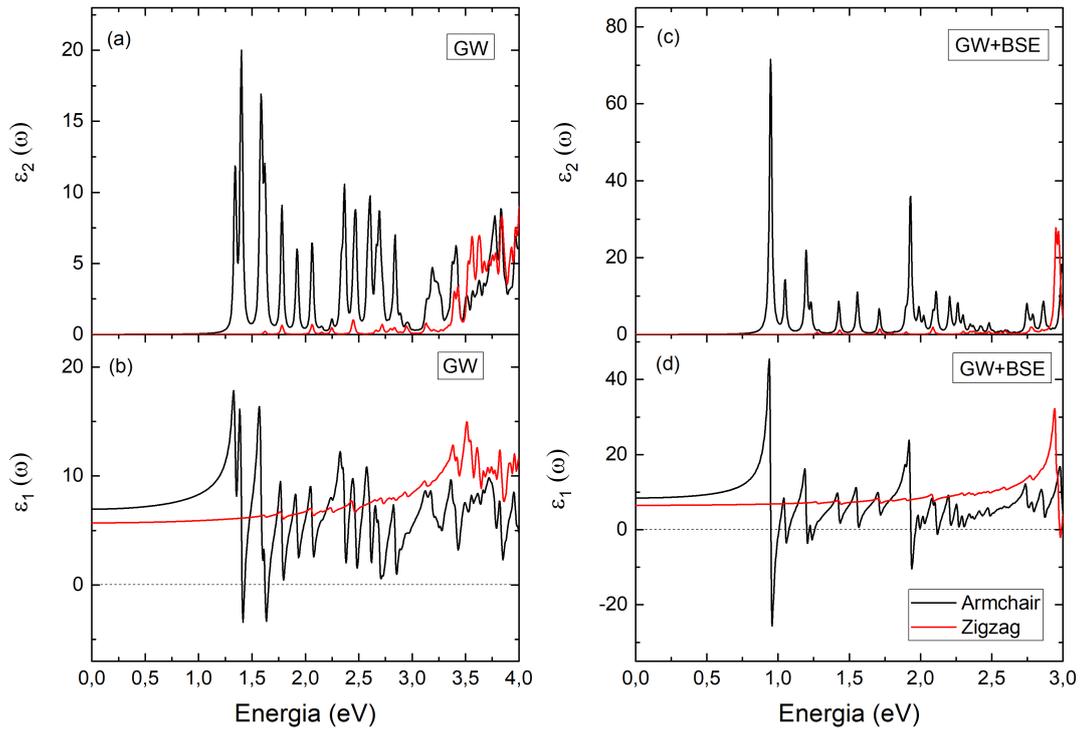


FIGURA 4.14 – (a) Parte imaginária e (b) real da função dielétrica obtida usando somente o método GW, juntamente com as partes (c) imaginária e (d) real da função dielétrica obtida com adição de BSE para a BL AB de fosforeno.

A seguir serão analisadas as propriedades ópticas obtidas usando método GW e GW+BSE, para os quatro tipos de empilhamentos. Os gráficos das funções dielétricas usando somente o método GW para as BL AA, AC e AD estão apresentados no Apêndice B, nas Figuras B.2, B.3 e B.4, respectivamente.

Realizando, agora, uma comparação entre as propriedades ópticas das BLs e da ML, obtidas usando o método GW+BSE, que estão apresentadas na Figura 4.15, onde (a) e (c) são referentes à parte imaginária da função dielétrica para as direções Armchair e Zigzag, respectivamente, e (b) e (d) apresentam a parte real da função dielétrica para essas direções. De início, nota-se que todos os quatro empilhamentos de BLs apresentam indícios da presença de HEP. Comparando as cinco estruturas, também nota-se que o empilhamento tem forte influência na posição do pico de ε_2 tanto na direção Armchair quanto na direção Zigzag. A energia referente ao ponto mais intenso do pico de ε_2 na direção Armchair de cada estrutura, referente ao *gap* óptico, está apresentado na Tabela 4.5. Observamos que o *gap* varia de 0,98 a 1,37 eV, enquanto que o *gap* fundamental de QP varia de 1,22 a 1,54 eV, para os diferentes empilhamentos. Assim, a energia de ligação de éxciton varia entre 0,22 a 0,39 eV. Além disso, é possível analisar o intervalo de energia em que ε_1 apresenta valores negativo na direção Armchair (ΔE_{ε_1}). Este valor também está apresentado na Tabela 4.5. Observamos que, embora os intervalos para os quais

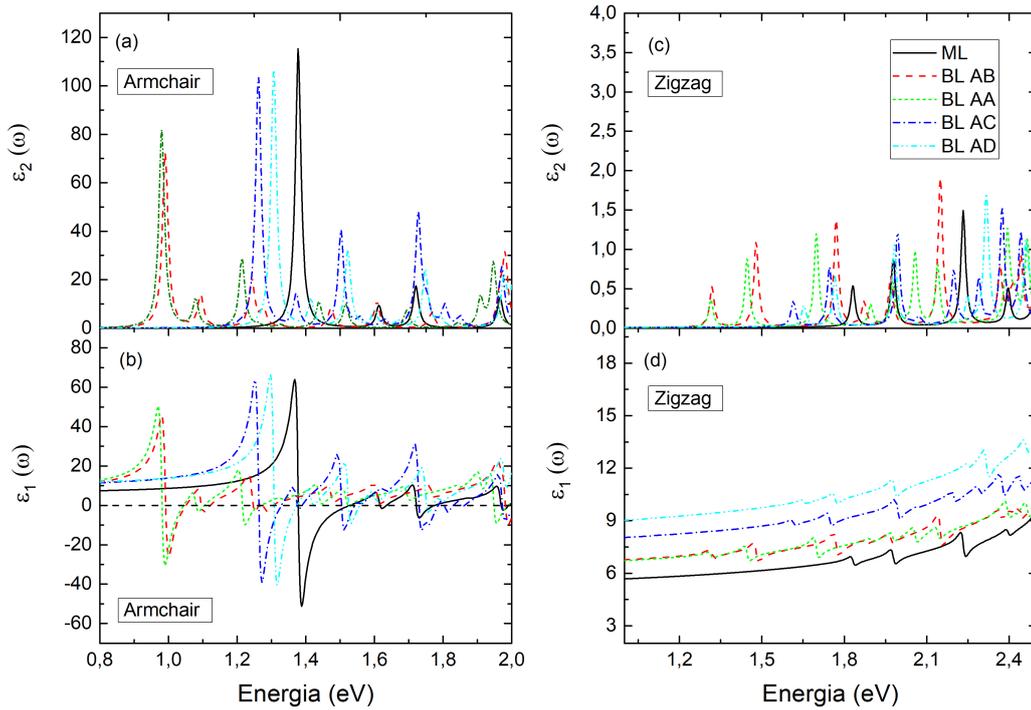


FIGURA 4.15 – Propriedades ópticas obtidas usando o método GW+BSE para a ML (linha preta) e as BLs AA (linha verde), AB (linha vermelha), AC (linha azul escuro) e AD (linha azul claro). (a) e (b) são as partes imaginária e real da função dielétrica, respectivamente, obtidas para a direção Armchair. Já (c) e (d) são as partes imaginária e real da função dielétrica obtidas para a direção Zigzag.

ε_1 é negativo na direção armchair e positivo no direção zigzag sejam aproximadamente constantes $\Delta E_{\varepsilon_1} \approx 0,06$ eV para todos os empilhamentos, a posição em energia em que $Re[\varepsilon_{\parallel}]Re[\varepsilon_{\perp}] < 0$ varia de acordo com o empilhamento, pois as energias de ligação dos éxcitons dependem do empilhamento. Assim, nota-se que o tipo de empilhamento altera as respostas do HEP, mostrando que é possível escolher a estrutura que melhor se encaixe em possíveis aplicações.

De fato, as curvas de ε_1 apresentadas na Figura 4.15 trazem indícios do comportamento hiperbólico dos EPs em BLs de fosforeno. Podemos, agora, obter as curvas de isoenergias para avaliar a presença desse efeito da mesma forma que fizemos para a ML. Na Figura 4.16 estão apresentadas essas curvas para os quatro tipos de empilhamento. Para essa representação escolhemos os pontos de energias associados aos valores mais negativos de ε_1 , que são observados na Figura 4.15, sendo eles: 0,99 eV para a BL AA, 1,00 eV para BL AB, 1,27 eV para BL AC e 1,32 eV para a BL AD. Estas curvas estão apresentadas na Figura 4.16, onde é possível constatar o comportamento hiperbólico dos polárítons nos determinados pontos de energia. Fora das regiões de energia apresentadas na Tabela 4.5, onde a hiperbolicidade é prevista, esperamos que o comportamento seja elíptico.

A partir dos resultados que obtivemos, é possível realizar algumas ponderações con-

TABELA 4.5 – Energias associadas ao *gap* óptico E_g^{opt} e ao intervalo para o qual a parte real da função dielétrica possui valor negativo na direção armchair enquanto que positivo na zigzag, ΔE_{ε_1} , para a monocamada (ML) e os quatro empilhamentos AA, AB, AC e AD para a BL.

Estrutura	E_g^{opt}	ΔE_{ε_1}	$\omega_1 - \omega_2$
ML	1,37	0,15	1,38 - 1,52
BL AA	0,98	0,06	0,98 - 1,05
BL AB	0,99	0,06	0,99 - 1,06
BL AC	1,26	0,07	1,26 - 1,33
BL AD	1,31	0,06	1,30 - 1,36

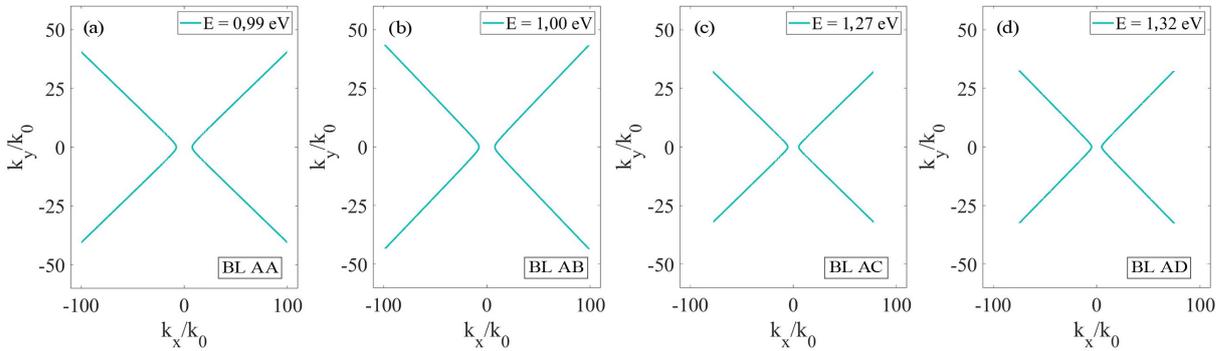


FIGURA 4.16 – Curvas de isoenergia para cada tipo de empilhamento, sendo os pontos de energia (a) 0,99 eV para a BL AA, (b) 1,00 eV para AB, (c) 1,27 eV para AC e (d) 1,32 eV para AD.

siderando situações específicas. Por exemplo, quando fixamos a frequência do poláriton para determinada energia, veremos que os quatro tipos de empilhamento apresentaram diferentes dispersões. Para ilustrar isso, escolhemos o ponto de energia de menor valor da parte real da função dielétrica para BL AB, ou seja 1,0 eV, e obtivemos as curvas de iso-frequência para os quatro tipos de empilhamento, que estão apresentadas na Figura 4.17. Nesta figura, observa-se que nos registros de empilhamento AA e AB, os EPs apresentam natureza hiperbólica, enquanto que em AC e AD, eles possuem uma natureza elíptica. Este comportamento é relevante quando estudamos estruturas mais complexas como por exemplo padrões de moiré em BL *twisted* de BP. A Figura 4.17 (e) ilustra um padrão de moiré na BL de BP com rotação intercamadas de $\theta = 5^\circ$, onde observa-se que, ao longo da extensão da estrutura cristalina existem regiões de empilhamento localmente diferentes. Isso resulta em uma dependência espacial da natureza da dispersão dos EPs. Além disso, nota-se que os empilhamentos AA e AB exibem as energias de éxciton mais baixas, como podemos constatar na Figura 4.15, o que implica que o estado EP energeticamente mais favorável em tal padrão de moiré está confinado em um canal vertical quase-unidimensional (1D) dos empilhamentos AA e AB, ilustrado na Figura 4.16 (e) (SOLTERO *et al.*, 2022), no qual se propaga segundo uma dispersão hiperbólica, circundada por uma dispersão

elíptica (a 1,0 eV) dos EPs no canal formado pelos empilhamentos AD e AC.

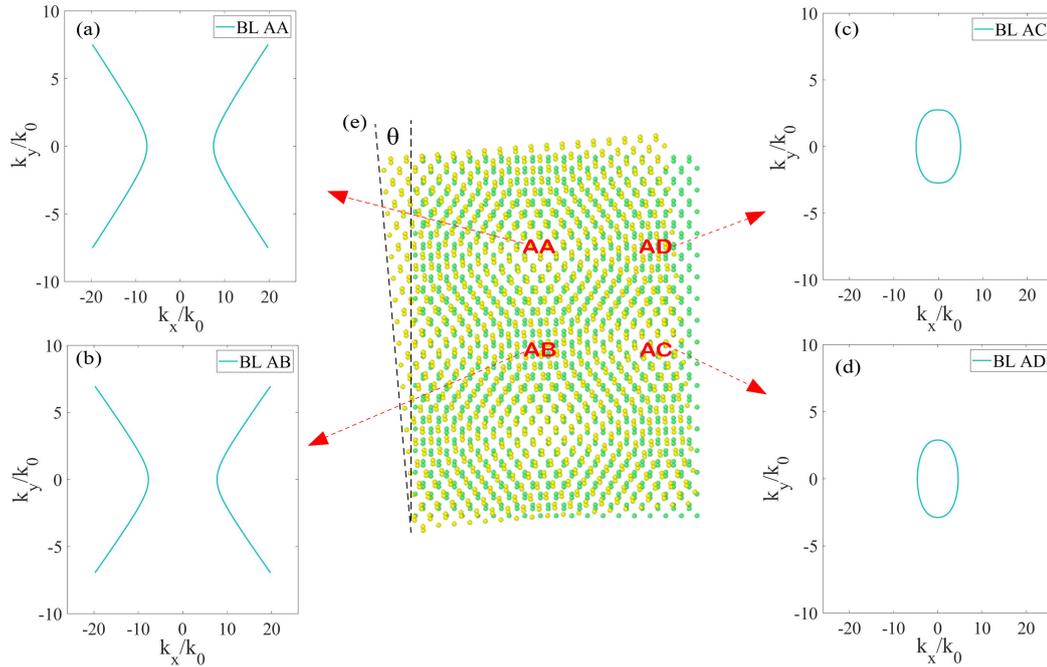


FIGURA 4.17 – Curvas de isoenergia para EPs em BL de BP, considerando registros de empilhamento (a) AA, (b) AB, (c) AC e (d) AD, para uma energia de polariton $E = 1,0$ eV. (e) Esboço de uma BL de BP com ângulo de torção intercamadas $\theta = 5^\circ$, formando um padrão de moiré, onde é possível visualizar os quatro tipos de registros de empilhamento rotulados.

4.1.3 Tricamada do tipo ABA

Após as análises realizadas considerando os quatro tipos de BL, partimos para os estudos relacionados à tricamada. A partir dos cálculos iniciais encontramos como constantes de rede os valores de $a = 3,33 \text{ \AA}$ e $b = 4,57 \text{ \AA}$, o que também segue de acordo com valores disponíveis na literatura de $a = 3,32 \text{ \AA}$ e $b = 4,50 \text{ \AA}$ (CAKIR *et al.*, 2015).

Assim como nas estruturas anteriores, realizamos os cálculos de estrutura de bandas usando o método DFT (linha preta) e DFT-1/2 (linha vermelha), que estão apresentadas na Figura 4.18. O valor para o *gap* de energia encontrado usando o método DFT foi de $E_{g(DFT)} = 0,42 \text{ eV}$, o que está de acordo com a literatura (OSPINA *et al.*, 2017). Além disso, notou-se que, assim como foi observado nas outras estruturas de fosforeno, o método DFT-1/2 foi eficaz na correção do *gap*, sendo encontrado o valor de $E_{g(DFT-1/2)} = 1,11 \text{ eV}$. Este valor aproxima-se do encontrado na literatura para o método GW, onde observa-se $E_{g(GW)} = 1,10 \text{ eV}$ (CAKIR *et al.*, 2015). Além dos métodos citados, foram realizados cálculos de HSE06 nesta estrutura, onde encontrou-se o valor de $E_{g(HSE06)} = 1,05 \text{ eV}$.

A ideia deste trabalho também foi avaliar se a tricamada de fosforeno do tipo ABA

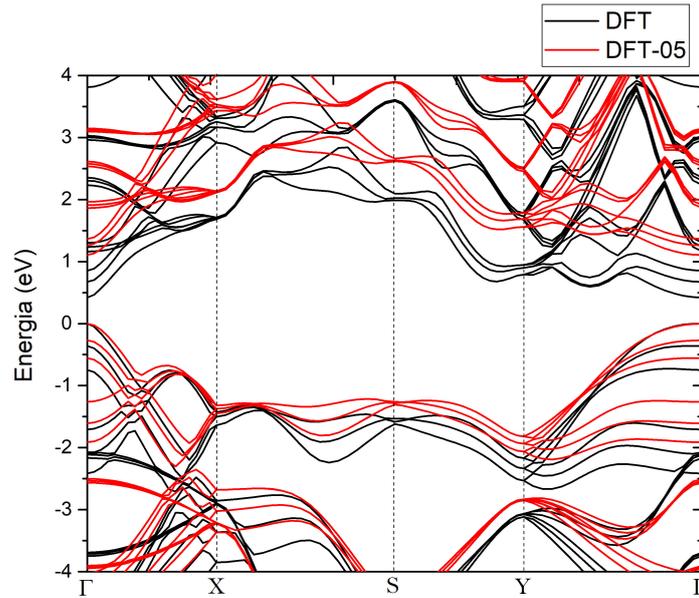


FIGURA 4.18 – Estrutura de bandas para a TL do tipo ABA obtido usando os métodos DFT (linha preta) e DFT-1/2 (linha vermelha). O zero de energia foi considerado no topo da BV

hospeda um HEP. Foram feitas tentativas de realização dos cálculos GW+BSE, porém, como era esperado, esta estrutura exige um custo computacional muito grande. Como no caso das outras estruturas, os cálculos de propriedades ópticas usando DFT+BSE apresentaram muitos ruídos. Assim, deixamos essa análise em aberto para trabalhos futuros, que encontrem formas de realizar estes cálculos, seja utilizando equipamentos com maior capacidade computacional do que as disponíveis para o nosso trabalho, ou encontrando formas de reduzir o custo computacional do cálculo.

4.1.4 Aplicação de *strain* em bicamada de fosforeno AB

Durante a realização deste trabalho foi observado que as BL de fosforeno apresentam grande chances de hospedar naturalmente um HEP. Isso ficou visível ao analisar as respostas de ε_1 . Porém, surgiu a seguinte dúvida: “é possível manipular ou ajustar esse efeito nas estruturas, alterando alguma condição no sistema?”. Um parâmetro que acreditamos que poderia ser usado para manipular esse efeito é a aplicação de tensão na estrutura. Assim, escolhemos a BL mais estável, no caso a BL AB, e avaliamos como seriam as respostas ópticas mediante a aplicação de uma pressão uniaxial na direção z , perpendicular ao plano.

Primeiramente foram analisadas as estruturas de bandas, usando o método DFT, que estão apresentadas na Figura 4.19. A partir dos gráficos apresentados, nota-se que o *gap* do material diminui com a aplicação de *strain*. Além disso, em nossas análises, o *gap*

se torna indireto a partir de aproximadamente 6% de *strain*. Outro detalhe importante que vale ser ressaltado é que, em torno de 10% de *strain* aplicado, a estrutura torna-se semi-metálica, como pode ser observado na Figura 4.19 (c). Este comportamento está de acordo com trabalhos disponíveis na literatura (MANJANATHA *et al.*, 2015). Tendo em vista que, a partir de certo *strain* aplicado, a estrutura se torna semi-metálica, analisamos as propriedades ópticas somente para tensões até 4%, para estudar o comportamento óptico em semicondutores.

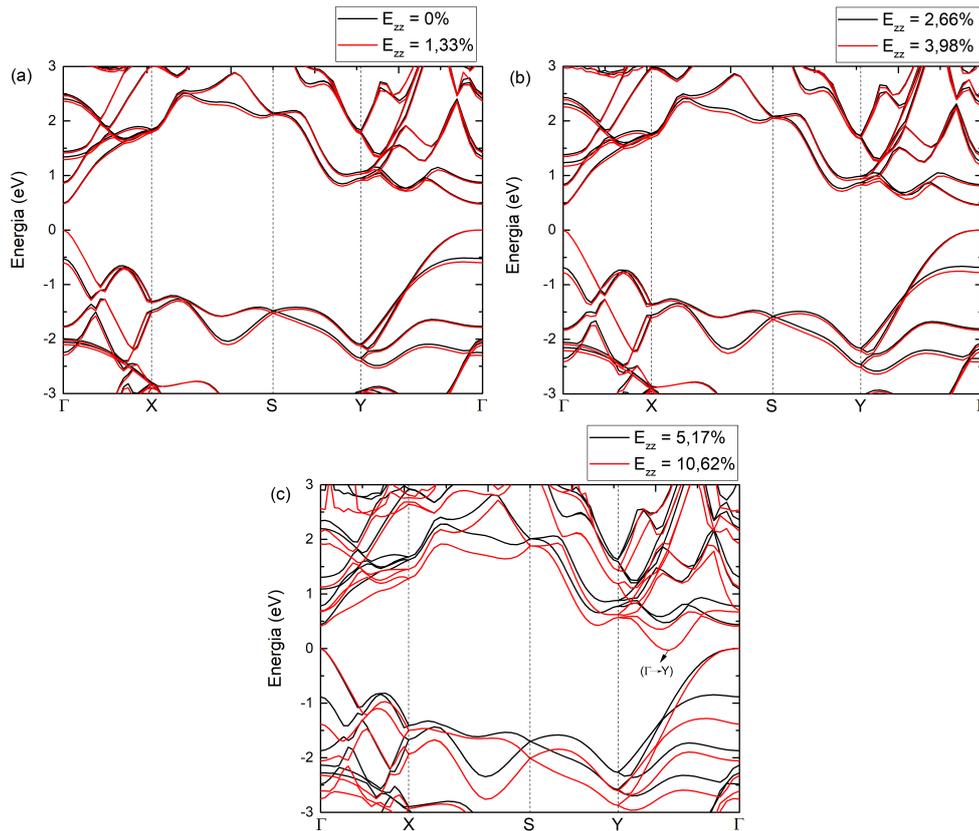


FIGURA 4.19 – Estrutura de bandas da bicamada do tipo AB (a) sem aplicação de *strain* (linha preta) e com aplicação de *strain* de 1,33% (linha vermelha), juntamente com aplicação de *strain* de (b) 2,66% (linha preta), 3,98% (linha vermelha), (c) 5,17% (linha preta) e 10,62% (linha vermelha). Para todas as estruturas de bandas foi considerado o zero de energia no topo da BV.

Após definirmos os limites nos quais seria possível a aplicação de *strain*, mantendo a característica semicondutora do material, foram realizadas análises das propriedades ópticas usando GW+BSE na estrutura do tipo AB com aplicação de *strain* de 1,33%, 2,66% e 3,98%. Os gráficos de ϵ_1 e ϵ_2 estão apresentados na Figura 4.20, considerando as direções armchair (Figura 4.20(a) e (b)) e Zigzag (Figura 4.20 (c) e (d)). A partir desses resultados, observamos que a aplicação de tensão faz com que o pico de ϵ_2 seja deslocado para o lado de menor energia, seguindo a tendência observada em relação aos valores de *gap*. De fato, aplicação de tensão não influencia na intensidade do pico da

parte imaginária da função dielétrica, resultando em valores negativos de ε_1 na direção armchair. Também é possível notar na Figura 4.20 (b), que a curva é deslocada para o lado de menor energia, assim como no caso de ε_2 . Os limites de energia em que ε_1 começa a apresentar valores negativos e termina, sendo eles ω_1 e ω_2 respectivamente, em relação à aplicação de *strain*, estão apresentados na Figura 4.21. Isso demonstra que, de fato, é possível ajustar a região de energia onde observa-se a hiperbolicidade dos EPs. Quanto ao intervalo de energia em que observa-se valores negativos para ε_1 ($\Delta E_{\varepsilon_1} = \omega_2 - \omega_1$), não observou-se grande mudança em relação à aplicação de tensão, apresentando valores de $\Delta E_{\varepsilon_1} = 0,06$ eV. Este comportamento está evidenciado na Figura 4.21. Em relação aos outros tipos de empilhamentos, nós não estudamos as respostas ópticas em relação à aplicação de tensão, assim, deixamos em aberto essas análises para estudos futuros.

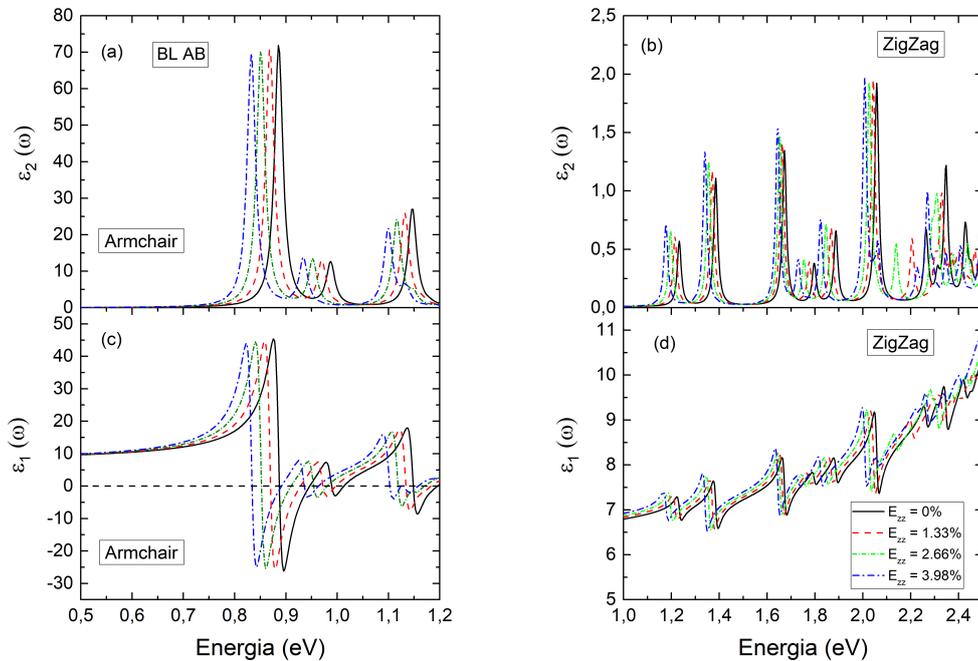


FIGURA 4.20 – Propriedades ópticas obtidas usando o método GW+BSE para a BL AB sem aplicação de strain (linha preta) e com aplicação de strain de 1,33% (linha vermelha), 2,66% (linha verde) e 3,98% (linha azul escuro). (a) e (c) são as partes imaginária e real da função dielétrica, respectivamente, obtidas para a direção Armchair. Já (b) e (d) são as partes imaginária e real da função dielétrica obtidas para a direção Zigzag.

4.2 TiS_3

Nossos estudos a cerca do forforeno indicaram a presença de HEPs em sua estrutura, porém acreditamos que outros materiais semicondutores 2D possam apresentar o mesmo efeito. Como já mencionado, os possíveis candidatos precisam possuir estruturas em camadas, ou seja, materiais de vdW, e serem altamente anisotrópicos no plano. Uma

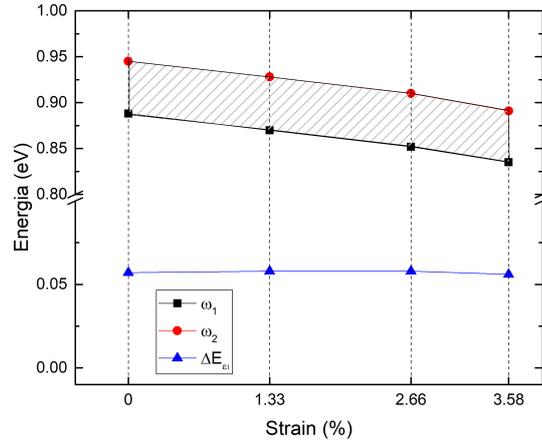


FIGURA 4.21 – Limites de energia onde os HEP são esperados em relação a variação de tensão, juntamente com a variação ΔE_{ε_1} obtida diminuindo ω_1 de ω_2 .

classe de materiais que cumpre esses requisitos é conhecida como tricalcogenetos de metais de transição ou TMTCs (do inglês *Transition Metal Trichalcogenides*). Os TMTCs são materiais compostos por um metal de transição e três átomos de calcogênio, com estrutura do tipo MX_3 (onde $M = \text{Ti, Zr, Hf etc.}$ e $X = \text{S, Se, Te}$) (WU *et al.*, 2016; POLTARAK *et al.*, 2015; ARTEMKINA *et al.*, 2014). Sua estrutura lamelar é composta por cadeias quase-unidimensionais, onde os átomos que a compõem são ligados fortemente, e as cadeias são ligadas entre si moderadamente, garantindo uma estrutura bidimensional com alta anisotropia planar (GALLIARDT *et al.*, 1980; GORLOVAA *et al.*, 2010). As investigações acerca desses materiais na sua forma *bulk* se iniciaram por volta de 1970 (FURUSETH *et al.*, 1975; RIJNSDORP; JELLINEK, 1978; GALLIARDT *et al.*, 1980), porém essas estruturas ganharam mais interesse após a obtenção do grafeno, o que alavancou o estudos de TMTCs em sua forma bidimensional. TMTCs apresentam *gap* de energia entre 0,2 e 2,0 eV, o que gera interesse em seu estudo para aplicações optoeletrônicas (KHATIBI *et al.*, 2019; SAEED *et al.*, 2017; ISLAND *et al.*, 2017).

Dentro da classe dos TMTCs anisotrópicos temos o trissulfeto de titânio (TiS_3). O TiS_3 em poucas camadas vem sendo tema de várias pesquisas devido ao seu *gap* de energia previsto com o método GW ser direto e estar em torno de 1,3 eV, sendo assim um material com potencial aplicação em dispositivos optoeletrônicos (BIELE *et al.*, 2017; SILVA-GUILLÉN *et al.*, 2018; JIN *et al.*, 2015; TORUN *et al.*, 2018). Outros pontos que tornam esse material interessante são o seu custo-benefício, a sua baixa toxicidade e principalmente a abundância de seus elementos na natureza (TRIPATHI *et al.*, 2021). A estrutura cristalina do TiS_3 , representada na Figura 4.22, é composta por cadeias quase-1D (linha tracejada vermelha na Fig. 4.22 (b) e (c)) ligadas entre si, característica observada para os TMTCs. Os parâmetros de rede previstos na literatura são de $a = 5,03 \text{ \AA}$ e $b = 3,42 \text{ \AA}$ (ABDEL-

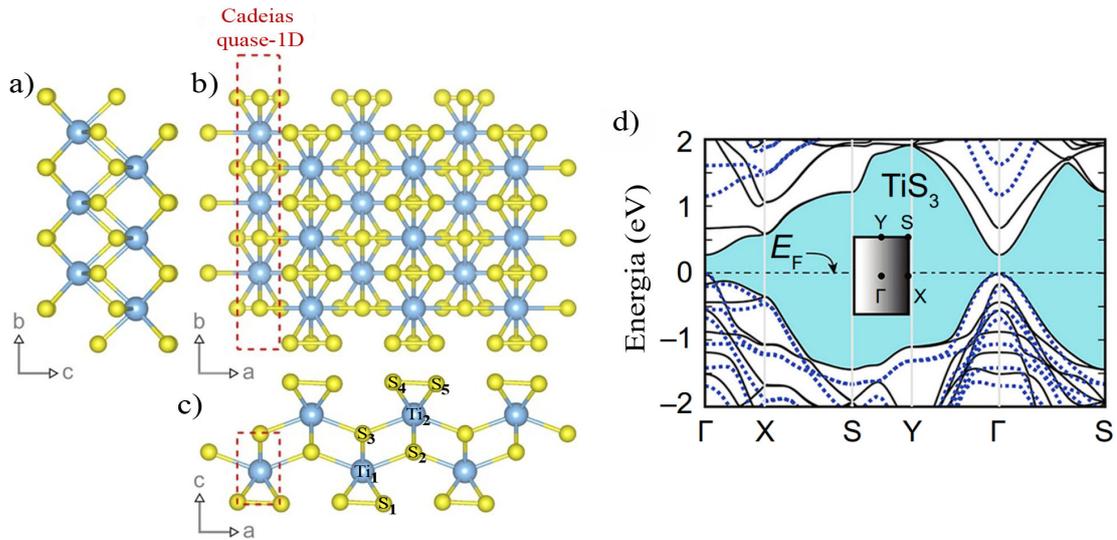


FIGURA 4.22 – Estrutura cristalina da ML de TiS_3 considerando as vistas (a) lateral, ao longo do eixo b , (b) superior e (c) lateral, ao longo da direção a . (d) Estruturas de bandas calculadas usando os métodos DFT (linha sólida) e HSE06 (linha tracejada), onde o nível de Fermi foi definido como zero. Adaptadas das referências (ISLAND *et al.*, 2016) e (ERSAN *et al.*, 2018).

HAFIEZ *et al.*, 2024), sendo que sua célula unitária pode ser descrita usando dois átomos de titânio e seis de enxofre. Na Figura 4.22 (c) estão indicados os átomos de Ti e S. Os átomos de enxofre S_1 e S_4 possuem ligação forte com os átomos de titânio, sendo que o comprimento de ambas ligações $d_{Ti_1-S_1}$ e $d_{Ti_2-S_4}$ é de 2,50 Å. (IYIKANAT *et al.*, 2016) Além disso, os átomos de enxofre S_2 e S_3 estão ligados aos átomos Ti_1 e Ti_2 de forma similar, já que S_2 possui distâncias de ligação de 2,65 Å e 2,48 Å com os átomos Ti_1 e Ti_2 respectivamente, enquanto S_3 possui comprimentos de ligação de 2,48 Å e 2,65 Å com os átomos Ti_1 e Ti_2 , respectivamente. (TRIPATHI *et al.*, 2021) Na estrutura cristalina de TiS_3 também notamos ligação covalente entre os átomos S_4 e S_5 , sendo seu comprimento de ligação equivalente à 2,04 Å. (TRIPATHI *et al.*, 2021)

Na sua forma *bulk*, o TiS_3 é um material semiconductor do tipo n , com *gap* de energia indireto, porém, diferentemente de outros TMTCs, as poucas camadas desse material apresentam *gap* direto. As estruturas de bandas da ML de TiS_3 , calculadas utilizando os métodos DFT (linha preta sólida) e HSE06 (linha azul pontilhada), encontradas na literatura, estão apresentadas na Figura 4.22 (d). Como é possível observar nesta figura, ao utilizar o método DFT, o *gap* calculado é de aproximadamente 0,28 eV (ERSAN *et al.*, 2018), porém ao utilizar outro tipo de método, como o HSE06, vemos que o *gap* vai para 1,14 eV (ERSAN *et al.*, 2018). Trabalhos na literatura que utilizaram o método G_0W_0 obtiveram um *gap* de energia de 1,3 eV (BIELE *et al.*, 2017), qualificando-o como candidato para aplicações optoeletrônicas. Estudos recentes avaliaram as respostas ópticas desse material, levando em conta sua anisotropia (SILVA-GUILLÉN *et al.*, 2018; TORUN *et*

al., 2018), porém na literatura ainda não há registros da avaliação, utilizando métodos *ab initio*, de tais propriedades levando em conta a presença de éxcitons, ou seja, estudos voltados a análise da hiperbolicidade de EPs nessa estrutura.

4.2.1 Propriedades eletrônicas da ML de TiS₃

Iniciamos nossos estudos em relação a ML de TiS₃ avaliando os valores de constante de rede e os comprimentos de ligação, ilustrados na Figura 4.22. Essas informações foram obtidas usando o método DFT. Aqui admitiremos como a e b as constantes de redes relacionadas aos eixos x e y , respectivamente. Esses valores estão apresentados na Tabela 4.6, onde é possível ver a grande concordância entre os valores que encontramos e os disponíveis na literatura (IYIKANAT *et al.*, 2016; TRIPATHI *et al.*, 2021). Além disso, é importante ressaltar que os valores de comprimento de ligação entre os átomos $d_{Ti_2-S_2}$, $d_{Ti_2-S_3}$ e $d_{Ti_2-S_4}$ encontrados foram iguais aos valores de comprimento de ligação entre os átomos $d_{Ti_1-S_3}$, $d_{Ti_1-S_2}$ e $d_{Ti_1-S_1}$, respectivamente. Como é possível notar pela Tabela 4.6, as distâncias de ligações referentes aos elementos da cadeia quase unidimensionais, ou seja $d_{Ti_1-S_1}$ e $d_{Ti_1-S_3}$, são menores que as distâncias de ligação referentes à átomos que não fazem parte da cadeia (ligação $d_{Ti_1-S_2}$), o que de fato demonstra a forte ligação que reflete em uma estrutura quase-1D, como já mencionado anteriormente.

TABELA 4.6 – Parâmetros da estrutura cristalina da ML de TiS₃, obtidos durante a realização deste trabalho, sendo eles os parâmetros de rede a e b e os comprimentos de ligação. Todos os valores são dados em Å.

	TiS ₃ (Esse Trab.)	TiS ₃ (Liter.)
a	5,03	5,03
b	3,42	3,42
$d_{Ti_1-S_1}$	2,50	2,50
$d_{Ti_1-S_2}$	2,65	2,65
$d_{Ti_1-S_3}$	2,46	2,48
$d_{S_4-S_5}$	2,04	2,05

Como vimos no caso do fosforeno, é possível controlar os EPs usando alguns artifícios, dentre eles a aplicação de *strain* (THOMEN *et al.*, 2024). Desta forma, decidimos também avaliar como seriam as respostas ópticas mediante a aplicação de *strain* uniaxial y , referente a direção com constante de rede b , na ML de TiS₃. Nessa estrutura aplicamos tensão deformando o comprimento do vetor da célula unitária na direção b , inicialmente desconsiderando os efeitos de deformação de Poisson induzida nos outros eixos perpendiculares da célula unitária. No decorrer do texto chamaremos essa estrutura de σ_y . Escolhemos dois valores de deformação compressiva, sendo eles -3% e -5% , e dois valores de deformação extensiva, sendo eles $+3\%$ e $+5\%$. Na sequência analisamos as estruturas de

bandas considerando tanto a estrutura relaxada, quanto as estruturas com deformação, usando o método DFT. As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 4.23, sendo (a) a estrutura de bandas sem *strain*, (b) as estruturas com deformação compressiva (a linha preta é referente à -3% e a linha vermelha é referente à -5%) e (c) deformação extensiva (a linha preta é referente à $+3\%$ e a linha vermelha é referente à $+5\%$). De início podemos notar que o valor do *gap* aumenta ao tracionarmos a estrutura, e diminui ao comprimirmos ela. Essa característica está de acordo com outros trabalhos disponíveis na literatura (BIELE *et al.*, 2017). A Figura 4.23 (d) apresenta a variação do *gap* em relação a aplicação de *strain* na direção *y*. Nota-se que o valor do *gap* para 0% é $E_{g(DFT)} = 0,30$ eV, o que está de acordo com a literatura (BIELE *et al.*, 2017). Além disso, se realizarmos a normalização do tipo $\Delta E/E_{gap}^0$, onde E_{gap}^0 é o *gap* sem aplicação de *strain*, e ΔE a variação do *gap* em relação a E_{gap}^0 , teremos valores muito próximos aos encontrados na literatura na referência (BIELE *et al.*, 2017).

Os resultados apresentados na Figura 4.23 são similares aos encontrados na literatura (BIELE *et al.*, 2017), onde Biele e colaboradores estudaram estruturas de TiS_3 sem considerar o efeito de deformação de Poisson. Nesse estudo, os autores mencionaram brevemente que tal efeito poderia ser desconsiderado, justificando que estudos preliminares haviam indicado um coeficiente de Poisson para essa estrutura entre 0,04 e 0,08. Porém outros trabalhos na literatura demonstraram que, para deformações abaixo de 2% , o coeficiente de Poisson é estimado como $\nu_x = 0,11$ e $\nu_y = 0,18$ para a aplicação de tensão nas direções *x* e *y*, respectivamente (KANG *et al.*, 2015; SAIZ; RURALI, 2020). Para variações maiores que 2% , o comportamento de deformação induzida no eixo perpendicular ao aplicado deixa de ser linear (SAIZ; RURALI, 2020). Esse tipo de efeito é interessante para a obtenção de estruturas experimentalmente, pois poderíamos realizar a aplicação de uma deformação extensiva (ou compressiva) na direção *x*, ou seja, “esticamos” (ou “comprimimos”) a estrutura nessa direção, com intuito de induzir a deformação compressiva (ou extensiva) na direção *y*. Desta forma decidimos estudar novas estruturas, com os mesmos valores de tensão na direção *y* (-5% , -3% , 3% e 5%), mencionados anteriormente, porém agora considerando a deformação (expansão ou compressão) do material na direção perpendicular ao *strain* aplicado, ou seja, na direção *x*. Essas estruturas foram obtidas deformando o parâmetro *b* com a tensão desejada, e variando o comprimento *a*, até que encontrássemos a combinação que indicasse menor energia do sistema. Essa nova classe de estruturas serão identificadas nesse texto como σ_{xy} , e usaremos a tensão induzida em *y* para identificá-las entre si. Realizamos cálculos de DFT para σ_{xy} e apresentamos suas estruturas de banda nas Figuras 4.24 (a) e (b). Na Figura 4.24 (c) está apresentada a variação da energia de *gap* em relação à variação de tensão (*strain*). Podemos notar que, assim como nas estruturas anteriores, ocorre a diminuição do *gap* a medida que a deformação compressiva na direção *y* aumenta, e o aumento do *gap* a medida que a deformação expansiva aumenta. Os valores de *gap* para as estruturas σ_{xy} estão apresentados na Tabela 4.7. Além

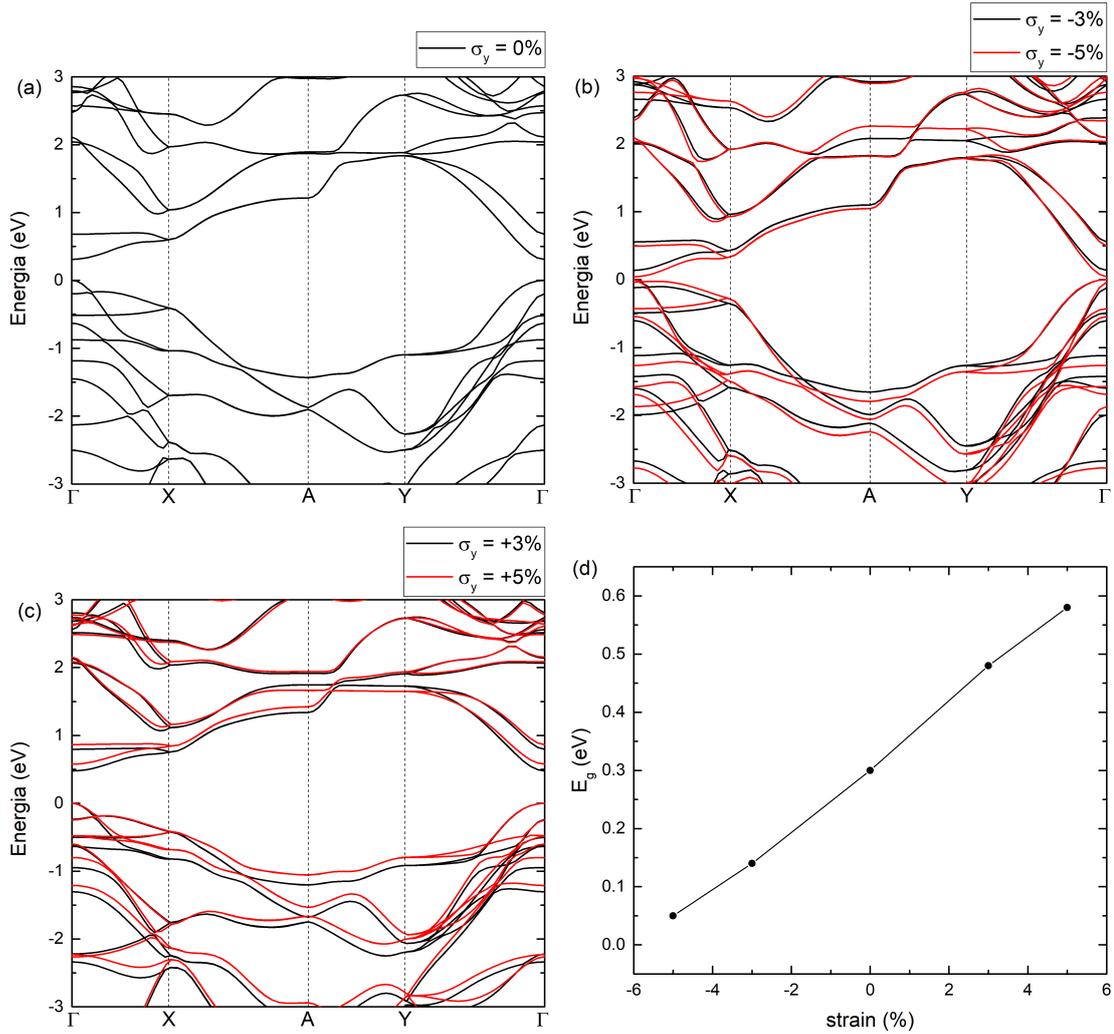


FIGURA 4.23 – Estruturas de bandas obtidas usando o método DFT para a ML de TiS_3 (a) sem aplicação de *strain*, (b) considerando deformação compressiva de -3% (linha preta) e -5% (linha vermelha), e (c) considerando deformação extensiva de $+3\%$ (linha preta) e $+5\%$ (linha vermelha). O zero de energia foi considerado no topo da banda de valência. (d) Variação da energia de *gap* em relação à variação de tensão.

disso, podemos comparar as estruturas de bandas de σ_y e σ_{xy} , onde notamos similaridades quando comparamos mesmo valor de tensão em y (Figuras 4.23 e 4.24). Quando realizamos essa mesma comparação em relação ao valor de *gap* das estruturas, notamos que, num geral as estruturas σ_{xy} apresentaram *gap* levemente menores que σ_y , com exceção da estrutura $\sigma_{xy} = -3\%$. Todas apresentam pequena variação, como é o caso de $\sigma_y = +5\%$ e $\sigma_{xy} = +5\%$ que apresentaram valores de $E_{g(DFT)} = 0,58$ eV e $E_{g(DFT)} = 0,57$ eV, respectivamente. A estrutura com maior variação foi $\sigma_{xy} = -5\%$, que apresentou *gap* metálico em comparação com sua similar σ_y , que apesar de ser considerada semimetal ainda apresentava leve separação entre BV e BC, equivalente à $E_{g(DFT)} = 0,05$ eV.

Levando em conta o sucesso que obtivemos nas estruturas baseadas em fosforeno, decidimos também aplicar o método DFT-1/2 para correção do *gap* das estruturas baseadas

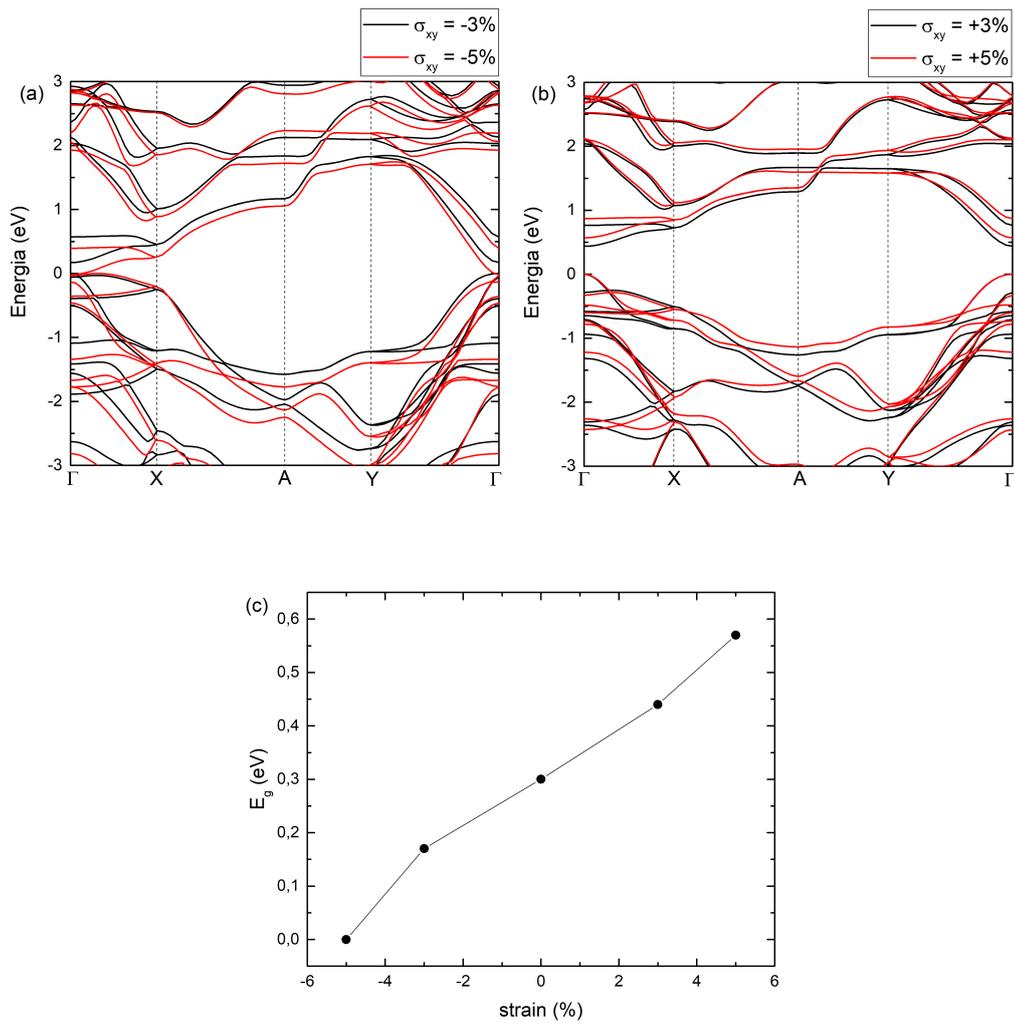


FIGURA 4.24 – Estruturas de bandas obtidas usando o método DFT para a ML de TiS_3 , obtidas com aplicação de tensão na direção x, gerando deformação resultante na direção y de (a) -3% (linha preta) e -5% (linha vermelha), e (b) $+3\%$ (linha preta) e $+5\%$ (linha vermelha). O zero de energia foi considerado no topo da banda de valência. (c) Variação da energia de *gap* em relação à variação de tensão.

em TiS_3 . Diferentemente do fosforeno, o topo da BV e o mínimo da BC na estrutura de bandas do TiS_3 não são provenientes do mesmo átomo. O topo da BV é proveniente de forma majoritária do orbital p_x do átomo de S, porém também há contribuição do orbital d_{xz} do átomo de Ti. Já o mínimo da BC é proveniente majoritariamente do orbital d_{z^2} do átomo Ti, sendo outras contribuições quase desprezíveis. Assim, decidimos optar pela correção mais simples, ou seja, a correção da BV considerando somente a contribuição dos átomos de S para todas as estruturas. As estruturas de bandas para a monocamada de TiS_3 , obtidas usando o método DFT e DFT-1/2, estão apresentadas na Figura 4.25. Como podemos notar, a utilização do método DFT-1/2 resultou no aumento do *gap* em comparação com o DFT tradicional. Na tabela 4.7 estão apresentados os valores de *gap* que calculamos usando os dois métodos. No caso do DFT-1/2, encontramos

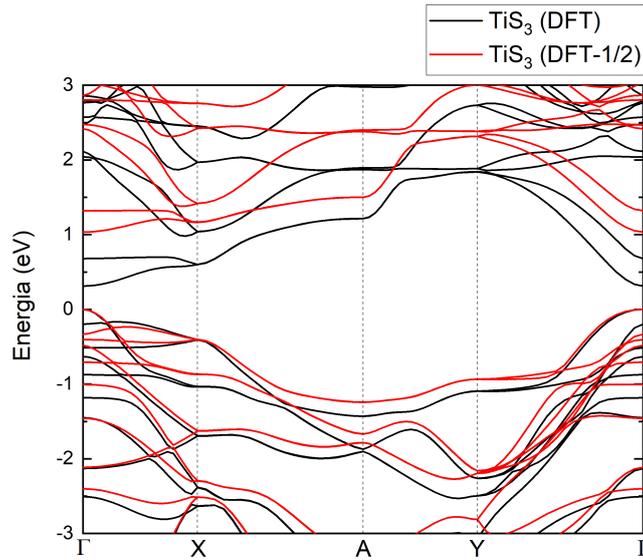


FIGURA 4.25 – Estrutura de banda da ML de TiS_3 , obtida usando os métodos DFT (linha preta) e DFT-1/2 (linha vermelha). O zero de energia foi considerado no topo da banda de valência.

$E_{g(DFT-1/2)} = 1,03$ eV, que está em excelente acordo com gap HSE06 de 1,14 eV (ERSAN *et al.*, 2018) e um pouco abaixo do valor disponível na literatura para o método G_0W_0 ($E_{g(GW)} = 1,3$ eV) (BIELE *et al.*, 2017). Esse resultado positivo demonstra novamente a versatilidade do método DFT-1/2, e acreditamos que uma possível correção levando em conta também contribuição de Ti fará com que o valor de gap se aproxime ainda mais do encontrado via aproximação G_0W_0 .

Assim como na monocamada de TiS_3 sem aplicação de tensão, decidimos aplicar o método DFT-1/2 para corrigir o valor do gap para as estruturas tensionadas σ_y e σ_{xy} . As estruturas de bandas obtidas com as correções estão disponíveis no Apêndice B (Figura B.5 para σ_y e Figura B.6 para σ_{xy}), juntamente com as bandas calculadas via DFT. Na Tabela 4.7 estão dispostos os valores de gap que obtivemos com a correção DFT-1/2 para cada estrutura. Infelizmente, para fins de comparação, não encontramos na literatura valores de gap calculados via aproximação GW para as tensões aqui estudadas.

4.2.2 Propriedades ópticas da ML de TiS_3

As propriedades ópticas do TiS_3 , com e sem aplicação de *strain*, foram obtidas considerando o método GW+BSE, o qual mostrou-se eficaz para prever a existência de HEPs no fosforeno. Os gráficos das partes real e imaginária da função dielétrica para as direções x e y das estruturas σ_y estão apresentados na Figura 4.26, considerando a aplicação de *strain* de -3% (linha preta), $+3\%$ (linha verde), $+5\%$ (linha azul) e sem *strain* (linha

TABELA 4.7 – Energias de gap calculadas para as estruturas de TiS_3 sem tensão ($\sigma_y = 0\%$) e com tensão (σ_y e σ_{xy}) usando os métodos DFT e DFT-1/2.

TiS_3	$E_{g(DFT)}$ (eV)	$E_{g(DFT-1/2)}$ (eV)
$\sigma_y = 0\%$	0,30	1,03
$\sigma_y = -5\%$	0,05	0,73
$\sigma_y = -3\%$	0,14	0,86
$\sigma_y = +3\%$	0,48	1,18
$\sigma_y = +5\%$	0,58	1,26
$\sigma_{xy} = -5\%$	metal	0,79
$\sigma_{xy} = -3\%$	0,17	0,88
$\sigma_{xy} = +3\%$	0,44	1,18
$\sigma_{xy} = +5\%$	0,57	1,30

vermelha).

Como é possível notar, não apresentamos as curvas de propriedades ópticas para a estrutura com $\sigma_y = -5\%$ de *strain*, isso se deve ao fato de que, ao introduzirmos a presença do éxciton, ou seja, aplicando a equação BSE, os cálculos de propriedades ópticas levam a respostas similares à de um metal ou semimetal, não sendo possível obter resultados com nossos métodos. De início, ao analisarmos as curvas da Figura 4.26, podemos concluir que a anisotropia do material de fato reflete em suas propriedades ópticas, como fica evidente ao comparar ε_2 e ε_1 para os eixos x e y, sendo que esse comportamento é observado para as quatro estruturas avaliadas. Além disso, notamos também que, ao “alargarmos” a estrutura na direção y (sair de -3% para $+5\%$), os picos da parte imaginária (ε_2) da função dielétrica são movidos para o lado de maior energia. O ponto mais intenso de cada pico está localizado em: $E_{\varepsilon_2} = 1,50$ eV para $\sigma_y = -3\%$; $E_{\varepsilon_2} = 1,71$ eV para ML sem *strain*; $E_{\varepsilon_2} = 1,86$ eV para $\sigma_y = +3\%$; $E_{\varepsilon_2} = 1,92$ eV para $\sigma_y = +5\%$. Também é importante ressaltar que ao aplicarmos deformação compressiva teremos o aumento na intensidade do pico em ε_2 , sendo que a estrutura com *strain* de $\sigma_y = -3\%$ apresenta maior intensidade em comparação com as demais.

Analisando, agora, a parte real da função dielétrica (Figuras 4.26 (b) e (d)), constatamos que a única estrutura que apresenta valores negativos para ε_1 é aquela que aplicamos tensão de -3% na direção y, indicando a possível presença de um HEP na região de energia entre 1,58 e 1,65 eV. Apesar do *range* da existência do HEP ser pequeno, é válido ressaltar que, neste cálculo adotamos o CSHIFT como 0,1 eV, o que torna esse resultado interessante, já que isso indica que podem ser mais facilmente alcançados por experimentos. Apesar de não detectarmos o mesmo comportamento para as demais estruturas, podemos observar que a curva vermelha da Figura 4.26 (b), referente a estrutura sem *strain* ($\sigma_y = 0\%$), apresenta valores que se aproximam de zero. Isso indica que, considerando outros parâmetros nos cálculos e experimentos, talvez seria possível obser-

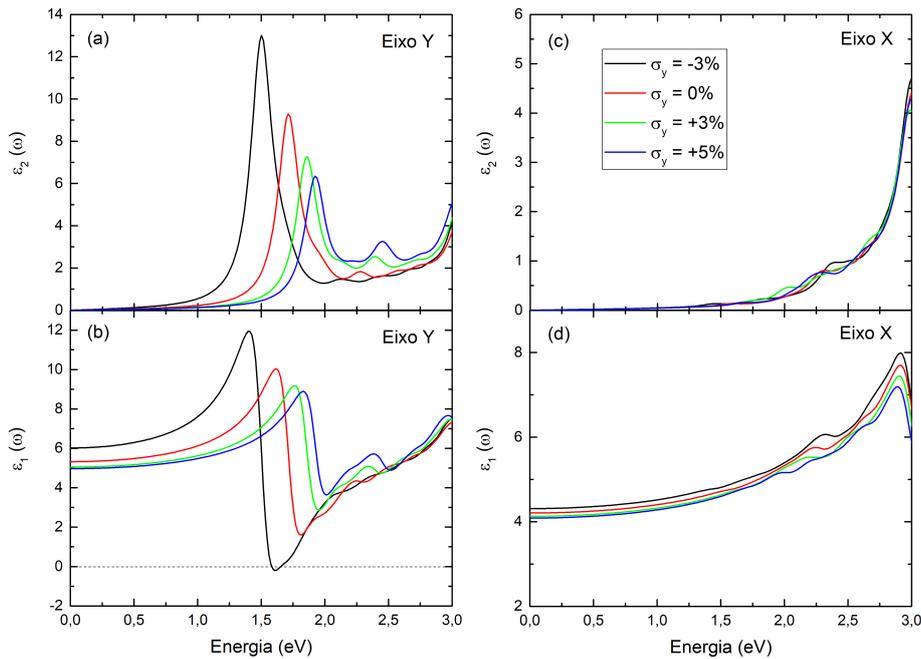


FIGURA 4.26 – Propriedades ópticas obtidas usando o método GW+BSE para a ML de TiS_3 considerando a aplicação de *strain* de -3% (linha preta), $+3\%$ (linha verde), $+5\%$ (linha azul), e sem aplicação de *strain* (linha preta). (a) e (b) são as partes imaginária e real da função dielétrica, respectivamente, obtidas para a direção Y. Já (c) e (d) são as partes imaginária e real da função dielétrica obtidas para a direção X.

var esse fenômeno na ML de TiS_3 sem tensão. Infelizmente, por problemas técnicos, não conseguimos obter resultados para valores menores de CSHIFT.

De fato avaliamos que a estrutura com aplicação de $\sigma_y = -3\%$ de *strain* se demonstrou a candidata mais promissora para hospedar os HEPs, levando em conta os parâmetros que adotamos. Devido ao alto custo computacional relacionado a esses cálculos, decidimos priorizar o estudo somente da estrutura similar a $\sigma_y = -3\%$, ou seja, a estrutura $\sigma_{xy} = -3\%$. As curvas referentes às suas propriedades ópticas estão apresentadas na Figura 4.27 (linha preta). Nessa Figura, por questão de comparação, também apresentamos as curvas de ε_1 e ε_2 para $\sigma_y = -3\%$ (linha verde), e para a estrutura simples, sem a aplicação de *strain*, (linha vermelha). De início, podemos notar que, em comparação com a estrutura que foi simplesmente comprimida em y, σ_{xy} apresenta um leve deslocamento para o lado de menor energia do pico mais intenso em ε_2 , sendo que o valor mais alto está situado em $E_{\varepsilon_2} = 1,43$ eV. Além disso observamos aumento na intensidade do pico em ε_2 , o que também reflete em picos mais intensos em ε_1 , e por consequência, valores negativos. Assim, além de notarmos os indícios da presença dos HEPs nessa estrutura, também observamos que ela apresenta um *range* maior de energia para a presença desse fenômeno em comparação com a estrutura σ_y , estando entre 1,49 e 1,61 eV. Esse resultado é interessante pois mostra que a relaxação da estrutura influencia na largura e definição do pico devido ao éxciton, sendo importante ser levada em conta nos cálculos para previsão

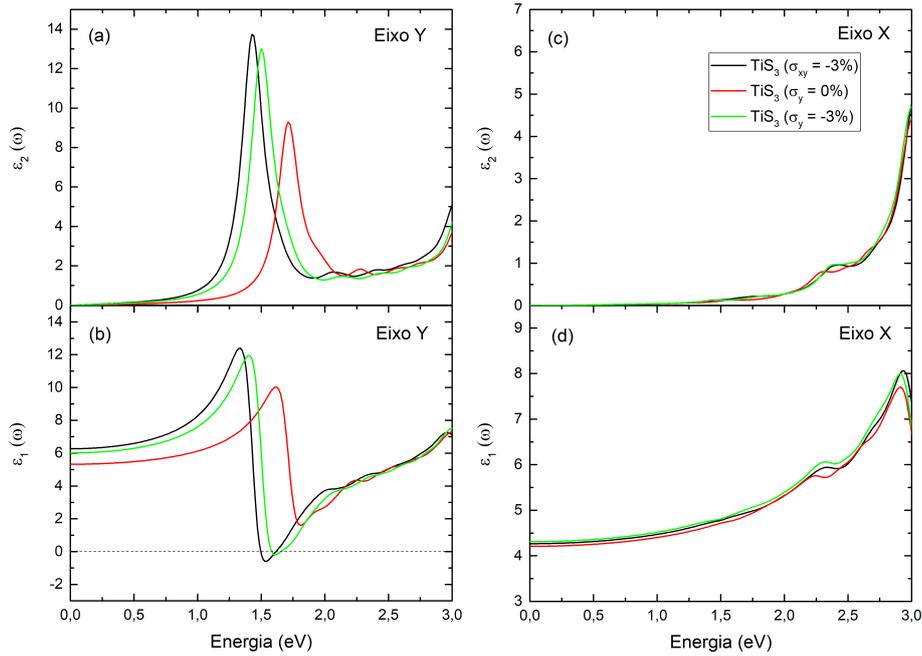


FIGURA 4.27 – Propriedades ópticas obtidas usando o método GW+BSE para a ML de TiS_3 . A linha preta indica a estrutura que simulamos obtenção de *strain* de -3% em Y tracionando o material em X, enquanto que a linha verde representa a estrutura com *strain* de -3% simulando a deformação compressiva em Y. A linha vermelha representa a estrutura TiS_3 sem a aplicação de *strain*. As curvas (a) e (b) são as partes imaginária e real da função dielétrica, respectivamente, obtidas para a direção Y. Já (c) e (d) são as partes imaginária e real da função dielétrica obtidas para a direção X.

de uma propriedade mais refinada como éxcitons-poláritons hiperbólicos.

Com o fim de constatar a natureza hiperbólica dos EPs nas estruturas estudadas, utilizamos a aproximação apresentada na equação (2.108) para encontrar as curvas de isoenergia. Desta forma, escolhemos os pontos de energia que levaram aos menores valores de ε_1 em cada estrutura, sendo eles 1,53 eV para σ_{xy} , 1,61 eV para σ_y e 1,81 eV para TiS_3 sem aplicação de tensão. As curvas de isonergia estão apresentadas na Figura 4.28, onde podemos constatar que, de fato, as σ_{xy} e σ_y apresentam EPs com dispersão hiperbólica, enquanto que a estrutura TiS_3 sem aplicação de tensão apresenta dispersão elíptica. Assim, apresentamos mais um indício da possibilidade de indução da hiperbolicidade em EPs a partir da aplicação de tensão em ML de TiS_3 . É importante ressaltar que os resultados obtidos em relação as propriedades ópticas do TiS_3 apresentados nesse capítulo, são inéditos na literatura e pretendemos publicá-los.

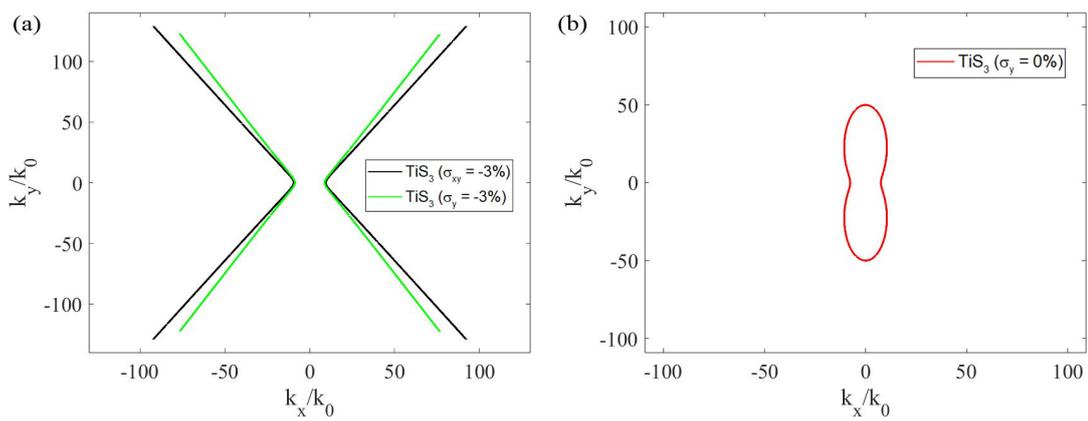


FIGURA 4.28 – Curvas de isoenergia para as estruturas de TiS_3 , sendo os pontos de energia (a) 1,53 eV para $\sigma_{xy} = -3\%$ (linha preta), 1,61 eV para $\sigma_y = -3\%$ (linha verde) e (b) 1,81 para TiS_3 sem aplicação de tensão (linha vermelha).

5 Conclusão

Nesta tese, o foco foi aprofundar a compreensão das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de materiais anisotrópicos. Nosso interesse particular reside na análise da possível existência de éxcitons-polárítos hiperbólicos, caracterizados pela condição $\text{Re}(\varepsilon_{xx})\text{Re}(\varepsilon_{yy}) < 0$. Para explorar essa complexa área, empregamos cálculos *ab initio* baseados em DFT, complementados com cálculos GW, onde posteriormente incluímos a interação entre elétron-buraco através da BSE. Em posse desses resultados, avaliamos a dispersão da luz na superfície do material, constatando de fato a natureza hiperbólica dos EPs.

A pesquisa foi conduzida considerando valores típicos associados a experimentos que envolvem amostras de alta qualidade. Portanto, no caso das poucas camadas de fosforeno, consideramos valores para η menores em relação aos comumente usados, alinhando nossa abordagem com as condições mais refinadas encontradas em estudos experimentais. Já para o TiS_3 decidimos adotar uma abordagem diferente, utilizando valores maiores para η , o que possibilitou demonstrar maior versatilidade na detecção dos HEPs experimentalmente.

Focamos nossas análises iniciais no fosforeno, um material 2D típico que exhibe anisotropia no plano. Essa escolha foi fortalecida pelo fato de recentemente ter sido observado que a monocamada de fosforeno é um hospedeiro natural para HEP. O estudo do fosforeno, nesse contexto, não apenas enriquece nossa compreensão de sua estrutura singular e comportamento, mas também fornece *insights* valiosos que podem ser aplicados a outros sistemas anisotrópicos.

Como ponto de partida para nossa investigação, consideramos a monocamada de fosforeno, quatro bicamadas com diferentes empilhamentos (AA, AB, AC e AD) e a tricamada ABA. Utilizando a DFT com o funcional GGA-PBE, realizamos cálculos para determinar as propriedades estruturais dessas configurações. Isso incluiu a obtenção de valores para as constantes de rede, comprimentos de ligação e distâncias entre as camadas no caso das bicamadas e da tricamada. Os resultados mostraram excelente concordância com outros cálculos da literatura e com dados experimentais.

Na etapa subsequente, obtivemos as estruturas de bandas e, a partir delas, os valores

para os *gaps* de energia, utilizando tanto o método DFT-GGA-PBE quanto métodos para correções aproximadas de quasipartículas, como o DFT-1/2 e HSE06. Nossas observações indicaram que as energias dos *gaps* diminuem com o aumento do número de camadas, independentemente do empilhamento, corroborando resultados prévios. Da mesma forma, identificamos que o valor do gap depende do empilhamento considerado, variando de 0,92 a 1,31 eV, o que também está em consonância com outros estudos publicados.

Na busca por analisar a existência de éxcitons-poláritons hiperbólicos, prosseguimos com o cálculo BSE sobre o DFT, DFT-1/2 e GW. No caso, os métodos DFT e DFT-1/2 não apresentaram resultados satisfatórios. Em particular, para o DFT-1/2, não ficou claro se a discrepância se deve a uma falha do próprio método DFT-1/2 ou do cálculo BSE do VASP realizado sobre o DFT-1/2. Inclinamo-nos para a segunda hipótese, uma vez que as bandas DFT-1/2 concordaram com as bandas GW da literatura. Além disso, vale observar que para todos os cálculos (monocamada e bicamadas) os valores para os *gaps* de energia obtidos através do método DFT-1/2 se mostraram em concordância com os valores GW.

Para prosseguir e obter as propriedades ópticas considerando o éxciton, recorreremos, então, ao cálculo BSE sobre o método GW, considerado o “estado da arte”, e obtivemos as funções dielétricas, partes real e imaginária, nas direções armchair e zigzag. A análise revelou claramente o caráter hiperbólico no plano (i.e., $\text{Re}[\varepsilon_{yy}]\text{Re}[\varepsilon_{xx}] < 0$) dentro de uma faixa de energia de 0,15 eV (para a monocamada) e 0,06 eV (para as bicamadas), nas proximidades do éxciton no estado fundamental. Assim, observamos que o intervalo de energia varia da monocamada para a bicamada, mas permanece constante entre diferentes bicamadas. No entanto, observamos a possibilidade de se manipular os HEP através do empilhamento, o qual muda a energia para a qual os HEP ocorrem devido à mudança da posição do éxciton com os diferentes empilhamentos.

Com o intuito de explorar outros meios de se manipular os HEP, aplicamos uma tensão perpendicular ao plano das camadas de 1,33%, 2,66% e 3,98%, aproximando as bicamadas, o estudo ilustrou como os aspectos controláveis da estrutura podem ser explorados para ajustar propriedades importantes como o *band gap* e a energia do éxciton. Observou-se que a faixa de energia do HEP sofre um deslocamento para mais baixas energias, mas o intervalo de energia do HEP se mantém aproximadamente constante. Os resultados de propriedades ópticas envolvendo a ML, os quatro tipos de BL e a aplicação de *strain* na BL do tipo AB foram publicados na revista *PHYSICAL REVIEW B* (THOMEN *et al.*, 2024). Infelizmente, os resultados para a tricamada ainda estão pendentes devido ao alto custo computacional.

Por fim, em posse dos resultados positivos que obtivemos em relação a observação de HEPs no fosforeno, decidimos avaliar a existência do mesmo fenômeno na monocamada de TiS_3 . Além disso, também optamos por avaliar se a aplicação de *strain* uniaxial na

direção y seria capaz de modular ou até mesmo induzir esse efeito no material.

Assim, iniciamos nossas análises avaliando as propriedades cristalinas e eletrônicas da ML de TiS_3 utilizando o método DFT, que possibilitou determinar propriedades como as constantes de rede, energia de ligação, etc. Observamos que nossos resultados estavam de acordo com a literatura, tanto para as constantes de rede, quanto para as energias de ligação. Além disso, decidimos estudar a ML TiS_3 com aplicação de tensão, onde escolhemos dois tipos de estruturas. A primeira considerando somente aplicação de tensão (compressiva e extensiva) na direção y , a qual chamamos de σ_y , e a segunda considerando uma tensão induzida na direção y a partir de tensão aplicada na direção x , a qual chamamos de σ_{xy} . Para realizar comparações entre as dois tipos de estruturas, escolhemos o mesmo valor de tensão na direção y , sendo aplicado diretamente (σ_y) ou induzido (σ_{xy}), dentre eles -5% , -3% , 3% e 5% . Na literatura existem informações relacionadas à estrutura σ_y , a qual observamos que nossos valores de *gap* estão próximos aos relatados. Sobre a estrutura σ_{xy} não encontramos informações, porém notamos que os valores de *gap* estão próximos aos seus similares σ_y .

Na sequência analisamos as propriedades ópticas tanto para a estrutura sem aplicação de *strain*, quanto para as estruturas σ_y , com exceção da estrutura $\sigma_y = -5\%$ que apresentou comportamento metálico após a introdução da interação elétron-buraco. A priori comprovamos que, de fato a anisotropia estrutural induz anisotropia nas propriedades ópticas dessa estrutura. Além disso, ao aplicarmos tensão compressiva (ir de $\sigma_{xy} = 5\%$ para $\sigma_{xy} = -3\%$) notamos o aumento na intensidade do pico de ϵ_2 , o que reflete em maior intensidade em ϵ_1 . Nesse sentido, notamos que a estrutura com maior intensidade de ϵ_2 é a estrutura $\sigma_y = -3\%$, sendo assim a única que apresentou valores negativos para ϵ_1 , o que indica a presença de HEPs nessa estrutura. Isso é muito interessante, pois em nossos cálculos para essa estrutura, consideramos parâmetros que poderiam ser mais facilmente alcançáveis experimentalmente. Em outras palavras, mostramos que, com nossos parâmetros, é possível induzir a presença de HEPs em monocamada de TiS_3 aplicando tensão compressiva na direção y .

Finalizamos nossos estudos avaliando as propriedades ópticas das estruturas σ_{xy} de TiS_3 com tensão similar à estrutura σ_y que obteve êxito na predição de HEPs, sendo ela a estrutura $\sigma_{xy} = -3\%$. Essa estrutura não só apresentou indícios da presença de HEPs, como ainda demonstrou maior intensidade nos picos, resultando em maior *range* de energia para observação desse fenômeno. Esses resultados relacionados à propriedades ópticas de ML de TiS_3 considerando aplicação de tensão são inéditos na literatura e pretendemos publicá-los em breve.

Referências

ABDEL-HAFIEZ, M.; SHI, L. F.; CHENG, J.; GORLOVA, I. G.; ZYBTSEV, S. G.; POKROVSKII, V. Y.; AO, L.; HUANG, J.; YUAN, H.; TITOV, A. N.; ERIKSSON, O.; ONG, C. S. From insulator to superconductor. **Nano Letters**, v. 24, p. 5562–5569, 2024. Available at: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett-4c00824><http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.4c00824>.

ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 13, p. 6158–6170, Abril 1999. Available at: <https://dx.doi.org/10.1063/1.478522>.

AGRANOVICH, V. M. Dispersion of electromagnetic waves in crystals. **Soviet Physics Jetp**, v. 37, p. 307–313, 1959.

ARRA, S.; BABAR, R.; KABIR, M. Exciton in phosphorene - strain, impurity, thickness, and heterostructure. **Physical Review B**, v. 99, n. 4, Janeiro 2019. Available at: <https://dx.doi.org/10.1103/physrevb.99.045432>.

ARTEMKINA, S. B.; PODLIPSKAYA, T. Y.; BULAVCHENKO, A. I.; KOMONOV, A. I.; MIRONOV, Y. V.; FEDOROV, V. E. Preparation and characterization of colloidal dispersions of layered niobium chalcogenides. **Colloids and Surfaces A**, v. 461, p. 30–39, 2014. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.07-021><http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.07.021>.

ATAIDE, C. A.; PELÁ, R. R.; MARQUES, M.; TELES, L. K.; FURTHMÜLLER, J.; BECHSTEDT, F. Fast and accurate approximate quasiparticle band structure calculations of zno, cdo, and mgo polymorphs. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 95, p. 045126, Jan 2017. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.045126>.

AULBUR, W. G.; JONSSON, L.; WILKINS, J. W. Quasiparticle calculations in solids. **Solid State Physics**, v. 54, p. 1–218, 2000. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60248-9](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60248-9).

BARDEEN, C. J. The structure and dynamics of molecular excitons. **Annual Review of Physical Chemistry**, Annual Reviews, v. 65, p. 127–148, Abr 2014. Available at: <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-physchem-040513-103654><http://dx.doi.org/10.1146/annurev-physchem-040513-103654>.

BARFORD, W.; BURSILL, R. J.; SMITH, R. W. Theoretical and computational studies of excitons in conjugated polymers. **Physical Review B**, American Physical

Society (APS), v. 66, Set 2002. Available at: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.66.115205><http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.66.115205>.

BARRAZA-LOPEZ, S.; XIA, F.; ZHU, W.; WANG, H. Beyond Graphene: Low-Symmetry and Anisotropic 2D Materials. **Journal of Applied Physics**, v. 128, n. 14, p. 140401, 10 2020. ISSN 0021-8979. Available at: <https://doi.org/10.1063/5.0030751>.

BASOV, D. N.; FOGLER, M. M.; ABAJO, F. J. G. D. Polaritons in van der waals materials. **Science**, v. 352, n. 6309, outubro 2016. Available at: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aag1992>.

BECHSTEDT, F. **Many-Body Approach to Electronic Excitations: Concepts and Applications**. [S.l.]: Springer, 2015.

BECKE, A. D. A new mixing of hartree–fock and local density-functional theories. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, Janeiro 1993. Available at: <https://dx.doi.org/10.1063/1.464304>.

BERSENEVA, N.; GULANS, A.; KRASHENINNIKOV, A. V.; NIEMINEN, R. M. Electronic structure of boron nitride sheets doped with carbon from first-principles calculations. **Physical Review B**, v. 87, n. 3, Janeiro 2013. Available at: <https://dx.doi.org/10.1103/physrevb.87.035404>.

BIELE, R.; FLORES, E.; ARES, J. R.; SANCHEZ, C.; FERRER, I. J.; G, R.-B.; CASTELLANOS-GOMEZ, A.; D'AGOSTA, R. Strain-induced band gap engineering in layered tis3. **Nano Research**, v. 11, p. 225–232, 2017. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-017-1622-3><http://dx.doi.org/10.1007/s12274-017-1622-3>.

BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 17953–17979, Dezembro 1994. Available at: <https://dx.doi.org/10.1103/physrevb.50.17953>.

BOEHM, H. P.; CLAUSS, A.; FISCHER, G. O.; HOFMANN, U. Das adsorptionsverhalten sehr dünner kohlenstoff-folien. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 316, n. 3-4, p. 119–127, 1962. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/zaac.19623160303>.

BRANDAO, E. R. B. S. **Espectro de Transmissão Óptica e Polaritons em Quasi-cristais de Octonacci**. Ph.D. Thesis, 2016.

BRIDGMAN, P. W. Two new modifications of phosphorus. **Journal of the American Chemical Society**, v. 36, n. 7, p. 1344–1363, Julho 1914. Available at: <http://dx.doi.org/10.1021/ja02184a002><http://dx.doi.org/10.1021/ja02184a002>.

BURKE, K. **The ABC of DFT**. [S.l.]: The Regents of the University of California, 2007.

CAKIR, D. C.; SEVIK, C.; PEETERS, F. M. Significant effect of stacking on the electronic and optical properties of few-layer black phosphorus. **Physical Review B**, v. 92, 2015. Available at: <https://dx.doi.org/10.1103/physrevb.92.165406>.

CEPERLEY, D.; ALDER, B. Quantum monte carlo. **Science**, v. 231, n. 4738, p. 555–560, Fevereiro 1986. Available at: <https://dx.doi.org/10.1126/science.231.4738.555>.

- CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, American Physical Society (APS), v. 45, Ago 1980. Available at: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.45-566><http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.45.566>.
- CHOI, J.; CUI, P.; LAN, H.; ZHANG, Z. Linear scaling of the exciton binding energy versus the band gap of two-dimensional materials. **Physical Review Letters**, v. 115, n. 6, Agosto 2015. Available at: <https://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.115.066403>.
- CONTE, S. D.; TROVATELLO, C.; GADERMAIER, C.; CERULLO, G. Ultrafast photophysics of 2d semiconductors and related heterostructures. **Trends in Chemistry**, v. 2, n. 1, Janeiro 2020. Available at: <https://dx.doi.org/10.1016/j.trechm.2019.07.007>.
- DAHIYA, A. S.; SHAKTHIVEL, D.; KUMARESAN, Y.; ZUMEIT, A.; CHRISTOU, A.; DAHI, R. High-performance printed electronics based on inorganic semiconducting nano to chip scale structures. **Nano Convergence**, v. 7, n. 1, outubro 2020. Available at: <https://dx.doi.org/10.1186/s40580-020-00243-6>.
- DAI, J.; ZENG, X. C. Bilayer phosphorene: Effect of stacking order on bandgap and its potential applications in thin-film solar cells. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 7, p. 1289–1293, Março 2014. Available at: <https://dx.doi.org/10.1021/jz500409m>.
- DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; CRONIN, S. B.; FILHO, A. G. S. **Solid State Properties: From Bulk to Nano**. [S.l.]: Springer, 2018.
- DU, G.; BAO, X.; LIN, S.; PANG, H.; NANJUNDA, S. B.; BAO, Q. Infrared polaritonic biosensors based on two-dimensional materials. **Molecules**, v. 26, p. 4651, 2021. Available at: <http://dx.doi.org/10.3390/molecules26154651><http://dx.doi.org/10.3390/molecules26154651>.
- ERSAN, F.; OZAYDINA, H. D.; AKTURK, E. Influence of chalcogen composition on the structural transition and on the electronic and optical properties of the monolayer titanium trichalcogenide ordered alloys. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, p. 1431–1439, 2018. Available at: <http://dx.doi.org/10.1039/c7cp06750j><http://dx.doi.org/10.1039/c7cp06750j>.
- FANO, U. Atomic theory of electromagnetic interactions in dense materials. **Physical Review**, v. 103, p. 1202–1218, 1956. Available at: <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.103.1202><http://dx.doi.org/10.1103/physrev.103.1202>.
- FERREIRA, L. G.; MARQUES, M.; TELES, L. K. Approximation to density functional theory for the calculation of band gaps of semiconductors. **Physical Review B**, v. 78, n. 12, Setembro 2008. Available at: <https://dx.doi.org/10.1103/physrevb.78.125116>.
- FERREIRA, L. G.; MARQUES, M.; TELES, L. K. Slater half-occupation technique revisited: the lda 1/2 and gga-1/2 approaches for atomic ionization energies and band gaps in semiconductors. **AIP Advances**, v. 1, p. 32119, Setembro 2011. Available at: <https://dx.doi.org/10.1063/1.3624562>.

- FOCK, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. **Z. Physik**, Springer Science and Business Media LLC, v. 61, p. 126–148, Jan 1930. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/bf01340294><http://dx.doi.org/10.1007/bf01340294>.
- FOCK, V. „selfconsistent field“ mit austausch für natrium. **Z. Physik**, Springer Science and Business Media LLC, v. 62, p. 795–805, Nov 1930. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/bf01330439><http://dx.doi.org/10.1007/bf01330439>.
- FOX, M. **Optical Properties of Solids**. [S.l.]: Oxford University Press, 2001.
- FRENKEL, J. On the transformation of light into heat in solids. i. **Physical Review**, v. 37, p. 17–44, 1931. Available at: <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.37.17><http://dx.doi.org/10.1103/physrev.37.17>.
- FURUSETH, S.; BRATTAS, L.; KJEKSHUS, A.; ANDRESEN, A.; FISCHER, P. On the crystal structures of TiS_3 , ZrS_3 , ZrSe_3 , ZrTe_3 , HfS_3 , and HfSe_3 . **Acta Chemica Scandinavica**, v. 29a, p. 623–631, 1975. Available at: <http://dx.doi.org/10.3891/acta-chem.scand.29a-0623><http://dx.doi.org/10.3891/acta-chem.scand.29a-0623>.
- GAJDOŠ, M.; HUMMER, K.; KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J.; BECHSTEDT, F. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. **Physical Review B**, v. 73, n. 4, Janeiro 2006. Available at: <https://dx.doi.org/10.1103/physrevb.73.045112>.
- GALLIARDT, D. W.; NIEVEEN, W. R.; KIRBY, R. D. Lattice properties of the linear chain compound TiS_3 . **Solid State Communications**, v. 34, p. 37–39, 1980. Available at: [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(80\)90624-9](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(80)90624-9)[http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(80\)90624-9](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(80)90624-9).
- GIBBS, H. M.; KHITROVA, G.; KOCH, S. W. Exciton–polariton light–semiconductor coupling effects. **Nature Photonics**, v. 5, n. 5, p. 273–273, May 2011. ISSN 1749-4893. Available at: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.15>.
- GOLZE, D.; DVORAK, M.; RINKE, P. The gw compendium. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, Julho 2019. Available at: <https://dx.doi.org/10.3389/fchem.2019.00377>.
- GORLOVAA, I. G.; POKROVSKIIA, V. Y.; ZYBTSEVA, S. G.; TITOV, A. N.; TIMOFEEV, V. N. Features of the conductivity of the quasi-one-dimensional compound TiS_3 . **Journal of Experimental and Theoretical Physics**, v. 111, p. 298–303, 2010. Available at: <http://dx.doi.org/10.1134/s1063776110080248><http://dx.doi.org/10.1134/s1063776110080248>.
- GUEDES-SOBRINHO, D.; GUILHON, I.; MARQUES, M.; TELES, L. K. Relativistic dft-1/2 calculations combined with a statistical approach for electronic and optical properties of mixed metal hybrid perovskites. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, American Chemical Society, v. 10, n. 15, p. 4245–4251, Aug 2019. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b01499>.
- GUILHON, I.; KODA, D. S.; FERREIRA, L. G.; MARQUES, M.; TELES, L. K. Approximate quasiparticle correction for calculations of the energy gap in two-dimensional materials. **Physical Review B**, v. 97, n. 4, Janeiro 2018. Available at:

<http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.97-.045426>

<http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.97.045426>.

GUO, P.; HUANG, W.; STOUMPOS, C. C.; MAO, L.; GONG, J.; ZENG, L.; DIROLL, B. T.; XIA, Y.; ; MA, X. Hyperbolic dispersion arising from anisotropic excitons in two-dimensional perovskites. **Physical Review Letters**, American Physical Society (APS), v. 121, n. 12, set 2018. Available at: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.121-.127401><http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.121.127401>.

GÖRANSSON, C.; OLOVSSON, W.; ABRİKOSOV, I. A. Numerical investigation of the validity of the slater-janak transition-state model in metallic systems. **Physical Review B**, American Physical Society (APS), v. 72, Out 2005. Available at: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.72.134203><http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.72.134203>.

HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, Cambridge University Press (CUP), v. 24, p. 89–110, Jan 1928. Available at: <http://dx.doi.org/10.1017-/s0305004100011919><http://dx.doi.org/10.1017/s0305004100011919>.

HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part ii. some results and discussion. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, Cambridge University Press (CUP), v. 24, p. 111–132, Jan 1928. Available at: <http://dx.doi.org/10.1017-/s0305004100011920><http://dx.doi.org/10.1017/s0305004100011920>.

HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, Cambridge University Press (CUP), v. 24, p. 426–437, Jul 1928. Available at: <http://dx.doi.org/10.1017-/s0305004100015954><http://dx.doi.org/10.1017/s0305004100015954>.

HAUG, H.; KOCH, A. W. **Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors**. [S.l.]: World Scientific, 2004.

HEDIN, L. New method for calculating the one-particle green's function with application to the electron-gas problem. **Physical Review**, v. 139, n. 3A, p. A796–A823, Agosto 1965. Available at: <https://dx.doi.org/10.1103/physrev.139.a796>.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, p. 8207–8215, Maio 2003. Available at: <https://dx.doi.org/10.1063/1.1564060>.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, Novembro 1964. Available at: <https://dx.doi.org/10.1103/physrev.136.b864>.

HOPFIELD, J. J. Theory of the contribution of excitons to the complex dielectric constant of crystals. **Physical Review**, v. 112, n. 5, p. 1555–1567, Agosto 1958. Available at: <https://dx.doi.org/10.1103/physrev.112.1555>.

- HUANG, K. On the interaction between the radiation field and ionic crystals. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 208, p. 352–365, 1951. Available at: <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1951.0166><http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1951.0166>.
- HUANG, L.; ZHANG, X.; ZHANG, M.; LU, G. Optically inactive defects in monolayer and bilayer phosphorene: A first-principles study. **Physical Review Materials**, v. 2, n. 5, Maio 2018. Available at: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevmaterials.2-054003><http://dx.doi.org/10.1103/physrevmaterials.2-054003>.
- HÜSER, F.; OLSEN, T.; THYGESEN, K. S. Quasiparticle gw calculations for solids, molecules, and two-dimensional materials. **Physical Review B**, v. 87, n. 23, Junho 2013. Available at: <https://dx.doi.org/10.1103/physrevb.87.235132>.
- HYBERTSEN, M. S.; LOUIE, S. G. First-principles theory of quasiparticles. **Physical Review Letters**, v. 55, n. 13, p. 1418–1418, Setembro 1985. Available at: <https://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.55.1418>.
- ISLAND, J. O.; BIELE, R.; BARAWI, M.; CLAMAGIRAND, J. M.; ARES, J. R.; SÁNCHEZ, C.; ZANT, H. S. J. van der; FERRER, I. J.; D'AGOSTA, R.; CASTELLANOS-GOMEZ, A. Titanium trisulfide (tis3): a 2d semiconductor with quasi-1d optical and electronic properties. **Scientific Reports**, v. 6, 2016. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/srep22214><http://dx.doi.org/10.1038/srep22214>.
- ISLAND, J. O.; MOLINA-MENDOZA, A. J.; BARAWI, M.; BIELE, R.; FLORES, E.; CLAMAGIRAND, J. M.; ARES, J. R.; SÁNCHEZ, C.; ZANT, H. S. J. van der; D'AGOSTA, R. Electronics and optoelectronics of quasi-1d layered transition metal trichalcogenides. **2D Materials**, v. 4, p. 022003, 2017. Available at: <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/aa6ca6><http://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/aa6ca6>.
- IYIKANAT, F.; SENGER, R. T.; PEETERS, F. M.; SAHIN, H. Quantum-transport characteristics of a p–n junction on single-layer tis3. **ChemPhysChem**, v. 17, p. 3985–3991, 2016. Available at: <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201600751><http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201600751>.
- JANAK, J. F. Proof that $\epsilon/\epsilon_0 = \epsilon$ in density-functional theory. **Physical Review B**, v. 18, n. 12, p. 7165–7168, Dezembro 1978. Available at: <https://dx.doi.org/10.1103/physrevb.18.7165>.
- JIANG, J.; LIN, X.; ZHANG, B. Broadband negative refraction of highly squeezed hyperbolic polaritons in 2d materials. **Research**, v. 2018, janeiro 2018. Available at: <https://dx.doi.org/10.1155/2018/2532819>.
- JIN, Y.; LIA, X.; YANG, J. Single layer of mx3 (m = ti, zr; x = s, se, te): a new platform for nano-electronics and optics. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 18665–18669, 2015. Available at: <http://dx.doi.org/10.1039/c5cp02813b><http://dx.doi.org/10.1039/c5cp02813b>.
- JING, Y.; ZHANG, X.; ZHOU, Z. Phosphorene: what can we know from computations? **Wiley Interdisciplinary Reviews**, v. 6, n. 1, p. 5–19, Novembro 2015. Available at: <http://dx.doi.org/10.1002/wcms.1234><http://dx.doi.org/10.1002/wcms.1234>.

- KANG, J.; SAHIN, H.; PEETERS, F. M. Mechanical properties of monolayer sulphides: a comparative study between mos₂, hfs₂ and tis₃. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 27742–27749, 2015. Available at: <http://dx.doi.org/10.1039/c5cp04576b><http://dx.doi.org/10.1039/c5cp04576b>.
- KHATIBI, A.; GODIKSEN, R. H.; BASUVALINGAM, S. B.; PELLEGRINO, D.; BOL, A. A.; SHOKRI, B.; CURTO, A. G. Anisotropic infrared light emission from quasi-1d layered tis₃. **2D Materials**, v. 7, p. 015022, 2019. Available at: <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/ab57ef><http://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/ab57ef>.
- KINYANJUI, M. K.; KRAMBERGER, C.; PICHLER, T.; MEYER, J. C.; WACHSMUTH, P.; BENNER, G.; KAISER, U. Direct probe of linearly dispersing 2d interband plasmons in a free-standing graphene monolayer. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 97, n. 5, p. 57005, março 2012. Available at: <https://dx.doi.org/10.1209/0295-5075/97/57005>.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, Novembro 1965. Available at: <https://dx.doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Available at: <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.140.a1133><http://dx.doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>.
- KOSSACKI, P. Optical studies of charged excitons in ii-vi semiconductor quantum wells. **Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 15, p. R471–R493, Mar 2003. Available at: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/15/13/201><http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/15/13/201>.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. **Computational Materials Science**, v. 6, n. 1, p. 15–50, Julho 1996. Available at: [https://dx.doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://dx.doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review B**, v. 54, n. 16, p. 11169–11186, Outubro 1996. Available at: <https://dx.doi.org/10.1103/physrevb.54.11169>.
- LANDAU, L.; LIFSHITZ, E. M. **Electrodynamics of Continuous Media**. [*S.l.*]: Pergamon Press, 1984.
- LEITE, J. R.; FERREIRA, L. G. Effects of the coulomb correlation on the calculated results for atoms with and without spin polarization. **Physical Review A**, American Physical Society (APS), v. 3, p. 1224–1230, Abr 1971. Available at: <http://dx.doi.org/10.1103/physreva.3.1224><http://dx.doi.org/10.1103/physreva.3.1224>.
- LEONG, W. S. Versatile strategy for making 2d materials. **Nature**, v. 577, n. 7791, p. 477–478, Janeiro 2020. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/d41586-020-00094-5><http://dx.doi.org/10.1038/d41586-020-00094-5>.

- LI, L.; YU, Y.; YE, G. J.; GE, Q.; OU, X.; WU, H.; FENG, D.; CHEN, X. H.; ZHANG, Y. Black phosphorus field-effect transistors. **Nature Nanotechnology**, v. 9, n. 5, p. 372–377, May 2014. ISSN 1748-3395. Available at: <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.35>.
- LI, X.; LIU, H.; KE, C.; TANG, W.; LIU, M.; HUANG, F.; WU, Y.; WU, Z.; KANG, J. Review of anisotropic 2d materials: Controlled growth, optical anisotropy modulation, and photonic applications. **Laser & Photonics Reviews**, v. 15, n. 12, p. 2100322, 2021. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/lpor.202100322>.
- LI, X.; SUN, J.; SHAHI, P.; ZHOU, J. Pressure-induced phase transitions and superconductivity in a black phosphorus single crystal. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 115, n. 40, p. 9935–9940, Setembro 2018. Available at: <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1810726115><http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1810726115>.
- LIANG, L.; WANG, J.; LIN, W.; SUMPTER, B. G.; MEUNIER, V.; PAN, M. Electronic bandgap and edge reconstruction in phosphorene materials. **Nano Letters**, v. 14, n. 11, p. 6400–6406, Outubro 2014. Available at: <https://dx.doi.org/10.1021/nl502892t>.
- LIU, E.; FU, Y.; WANG, Y.; FENG, Y.; LIU, H.; WAN, X.; ZHOU, W.; WANG, B.; SHAO, L.; HO, C.-H.; HUANG, Y.-S.; CAO, Z.; WANG, L.; LI, A.; ZENG, J.; SONG, F.; WANG, X.; SHI, Y.; YUAN, H.; HWANG, H. Y.; CUI, Y.; MIAO, F.; XING, D. Integrated digital inverters based on two-dimensional anisotropic res2 field-effect transistors. **Nature Communications**, v. 6, n. 1, p. 6991, May 2015. ISSN 2041-1723. Available at: <https://doi.org/10.1038/ncomms7991>.
- LIU, H.; NEAL, A. T.; ZHU, Z.; LUO, Z.; XU, X.; TOMÁNEK, D.; YE, P. D. Phosphorene: An unexplored 2d semiconductor with a high hole mobility. **ACS Nano**, v. 8, n. 4, p. 4033–4041, Março 2014. Available at: <http://dx.doi.org/10.1021/nn501226z><http://dx.doi.org/10.1021/nn501226z>.
- LOW, T.; CHAVES, A.; CALDWELL, J. D.; KUMAR, A.; FANG, N. X.; AVOURIS, P.; HEINZ, T. F.; GUINEA, F.; MARTIN-MORENO, L.; KOPPENS, F. Polaritons in layered two-dimensional materials. **Nature Materials**, v. 16, n. 2, Novembro 2016. Available at: <https://dx.doi.org/10.1038/nmat4792>.
- MAHAN, G. D.; OBERMAIR, G. Polaritons at surfaces. **Physical Review**, v. 183, n. 3, p. 834–841, julho 1969. Available at: <https://dx.doi.org/10.1103/physrev.183.834>.
- MANJANATHA, A.; SAMANTA, A.; PANDEY, T. Semiconductor to metal transition in bilayer phosphorene under normal compressive strain. **Nanotechnology**, v. 26, p. 075701, 2015. Available at: <https://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/26/7/075701>.
- MATTUCK, R. D. **A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem: Second Edition**. [S.l.]: Dover Publications, 1992.
- MATUSALEM, F.; BECHSTEDT, F.; GUILHON, I.; MARQUES, M.; TELES, L. K. Dft-1/2 method applied to 2d topological insulators: fluorinated and hydrogenated group-iv honeycomb systems. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 33, n. 43, p. 435501, aug 2021. Available at: <https://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/ac1820>.

- MATUSALEM, F.; MARQUES, M.; TELES, L. K.; BECHSTEDT, F. Stability and electronic structure of two-dimensional allotropes of group-iv materials. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 92, Jul 2015. Available at: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.92.045436><http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.92.045436>.
- MATUSALEM, F.; MARQUES, M.; TELES, L. K.; FILIPPETTI, A.; CAPPELLINI, G. Electronic properties of fluorides by efficient approximated quasiparticle dft-1/2 and psic methods: BaF₂, CaF₂ and CdF₂ as test cases. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 30, n. 36, p. 365501, aug 2018. Available at: <https://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/aad654>.
- MOJARRO, M. A.; CARRILLO-BASTOS, R.; MAYTORENA, J. A. Hyperbolic plasmons in massive tilted two-dimensional dirac materials. **Physical Review B**, v. 105, 2022. Available at: [http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.105-l201408](http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.105.l201408)<http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.105.l201408>.
- MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188–5192, Junho 1976. Available at: <https://dx.doi.org/10.1103/physrevb.13.5188>.
- MOTA, T.; MATUSALEM, F.; MARQUES, M.; TELES, L. K.; GUILHON, I. Dft-1/2 method applied to 3d topological insulators. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 34, n. 46, p. 465501, sep 2022. Available at: <https://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/ac8fd2>.
- MOTA, T.; TELES, L. K.; MATUSALEM, F.; GUILHON, I. Thermodynamic and electronic properties of (bi_{1-x}sb_x)₂se₃ topological insulator alloy. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 109, p. 235150, Jun 2024. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.109.235150>.
- NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, p. 666–669, Outubro 2004. Available at: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1102896>.
- NOVOSELOV, K. S.; JIANG, Z.; ZHANG, Y.; MOROZOV, S. V.; STORMER, H. L.; ZEITLER, U.; MAAN, J. C.; BOEBINGER, G. S.; KIM, P.; GEIM, A. K. Room-temperature quantum hall effect in graphene. **Science**, v. 315, n. 5817, p. 1379–1379, 2007. Available at: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1137201>.
- OSPINA, D. A.; DUQUE, C. A.; MORA-RAMOS, M. E. Theoretical study of phosphorene multilayers: optical properties and small organic molecule physisorption. **Journal of Materials Science**, v. 53, p. 5103–5113, 2017. Available at: <https://dx.doi.org/10.1007/s10853-017-1910-z>.
- PARR, W. R. G. Density-functional theory of atoms and molecules. **Oxford University Press**, 1989.
- PEKAR, S. I. Dispersion of light in the exciton absorption region of crystals. **Soviet Physics JETP**, v. 34, n. 5, p. 813–822, Novembro 1958.

- PEKER, S. I. The theory of electromagnetic waves in a crystal in which excitons are produced. **Soviet Physics JETP**, v. 6, p. 785–796, 1958.
- PELA, R. R.; MARQUES, M.; TELES, L. K. Comparing LDA-1/2, HSE03, HSE06 and G0W0 approaches for band gap calculations of alloys. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 27, n. 50, p. 505502, 2015. ISSN 0953-8984.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, Outubro 1996. Available at: <https://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>.
- PODDUBNY, A.; IORSH, I.; BELOV, P.; KIVSHAR, Y. Hyperbolic metamaterials. **Nature Photonics**, v. 07, p. 948–957, Novembro 2013.
- POLTARAK, P. A.; ARTEMKINA, S. B.; BULAVCHENKO, A. I.; PODLIPSKAYA, T. Y.; FEDOROV, V. E. Colloidal dispersions of tantalum trisulfide: syntheses and characteristics. **Russian Chemical Bulletin**, v. 64, p. 1850–1856, 2015. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/s11172-015-1083-3><http://dx.doi.org/10.1007/s11172-015-1083-3>.
- QIN, G.; YAN, Q.; QIN, Z.; YUE, S.; CUI, H.; ZHENG, Q.; SU, G. Hinge-like structure induced unusual properties of black phosphorus and new strategies to improve the thermoelectric performance. **Scientific Reports**, Springer Science and Business Media LLC, v. 4, Nov 2014. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/srep06946><http://dx.doi.org/10.1038/srep06946>.
- RIJNSDORP, J.; JELLINEK, F. The crystal structure of niobium trisulfide, nbs3. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 25, p. 325–328, 1978. Available at: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90118-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(78)90118-4)[http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90118-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(78)90118-4).
- ROCHA, I. G. M. **Thermodynamical, Electronic, and Optical Properties of 2D Hexagonal Disordered Systems**. Ph.D. Thesis, 2017.
- RUDENKO, A. N.; KATSNELSON, M. I. Quasiparticle band structure and tight-binding model for single- and bilayer black phosphorus. **Physical Review B**, v. 89, maio 2014. Available at: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.201408>.
- SAEED, Y.; KACHMAR, A.; CARIGNANO, M. A. First-principles study of the transport properties in bulk and monolayer mx_3 ($m = \text{ti, zr, hf}$ and $x = \text{s, se}$) compounds. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, p. 1399–1403, 2017. Available at: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08067><http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08067>.
- SAIZ, F.; RURALI, R. Strain engineering of the electronic and thermoelectric properties of titanium trisulphide monolayers. **Nano Express**, v. 1, p. 010026, 2020. Available at: <http://dx.doi.org/10.1088/2632-959x/ab89ea><http://dx.doi.org/10.1088/2632-959x/ab89ea>.
- SALPETER, E. E.; BETHE, H. A. A relativistic equation for bound-state problems. **Physical Review**, v. 84, n. 6, p. 1232–1242, Dezembro 1951. Available at: <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.84.1232><http://dx.doi.org/10.1103/physrev.84.1232>.

- SCHWARTZ, J. J.; LE, S. T.; KRYLYUK, S. Substrate-mediated hyperbolic phonon polaritons in moo_3 . **Nanophotonics**, v. 10, Fevereiro 2021. Available at: <https://dx.doi.org/10.1515/nanoph-2020-0640>.
- SHEKHAR, P.; ATKINSON, J.; JACOB, Z. Hyperbolic metamaterials: fundamentals and applications. **Nano Convergence**, Springer Science and Business Media LLC, v. 1, n. 1, aug 2014. Available at: <http://dx.doi.org/10.1186/s40580-014-0014-6>
<http://dx.doi.org/10.1186/s40580-014-0014-6>.
- SHU, H.; LI, Y.; NIU, X. The stacking dependent electronic structure and optical properties of bilayer black phosphorus. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, p. 6085–6091, 2016. Available at: <https://dx.doi.org/10.1039/c5cp07995k>.
- SILVA-GUILLÉN, J. A.; CANADELL, E.; GUINEA, F.; ROLDAN, R. Strain tuning of the anisotropy in the optoelectronic properties of tis_3 . **ACS Photonics**, v. 5, p. 3231–3237, 2018. Available at: <http://dx.doi.org/10.1021/acsphotonics.8b00467>
<http://dx.doi.org/10.1021/acsphotonics.8b00467>.
- SINGH, D. J.; NORDSTRÖM, L. **Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method**. [S.l.]: Springer, 2006.
- SLATER, J. C. Quantum theory of molecules and solids vol. 4: The self-consistent field for molecules and solids. **Physics Today**, v. 27, n. 12, Dezembro 1974. Available at: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3129035>
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3129035>.
- SOLTERO, I.; GUERRERO-SÁNCHEZ, J.; MIRELES, F.; RUIZ-TIJERINA, D. A. Moiré band structures of twisted phosphorene bilayers. **Physical Review B**, APS, v. 105, n. 23, p. 235421, 2022.
- SOUSA, G. O. de. **Excitons de Subbandas em Multicamadas de Fósforo Negro**. Ph.D. Thesis, 2021.
- STRINATI, G. Application of the green's functions method to the study of the optical properties of semiconductors. **La Rivista del Nuovo Cimento**, v. 11, n. 12, p. 1–86, Dezembro 1988. Available at: <https://dx.doi.org/10.1007/bf02725962>.
- SUN, Y.; WU, Q.; SHI, G. Graphene based new energy materials. **Energy Environmental Science**, v. 4, p. 1113, 2011. Available at: <https://dx.doi.org/10.1039/c0ee00683a>.
- THOMEN, D. M. N.; SEVIK, C.; MILOŠEVIĆ, M. V.; TELES, L. K.; CHAVES, A. Strain and stacking registry effects on the hyperbolicity of exciton polaritons in few-layer black phosphorus. **Physical Review B**, v. 109, 2024. Available at: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.109.245413>
<http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.109.245413>.
- TOLPYGO, K. B. Physical properties of a rock salt lattice made up of deformable ions. **Ukr. J. Phys.**, v. 53, p. 93–102, 1950.
- TORUN, E.; SAHIN, H.; CHAVES, A.; WIRTZ, L.; PEETERS, F. M. Ab initio and semiempirical modeling of excitons and trions in monolayer. **Physical Review B**, v. 98, 2018. Available at: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.98.075419>
<http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.98.075419>.

- TRAN, V.; SOKLASKI, R.; LIANG, Y.; YANG, L. Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus. **Physical Review B**, v. 89, n. 23, Junho 2014. Available at: <https://dx.doi.org/10.1103/physrevb.89.235319>.
- TRIPATHI, N.; PAVELYEV, V.; SHARMA, P.; KUMAR, S.; RYMZHINA, A.; MISHRA, P. Review of titanium trisulfide (tis₃). **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 127, p. 105699, 2021. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105699><http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105699>.
- VALADARES, F.; GUILHON, I.; TELES, L. K.; MARQUES, M. Atomistic origins of enhanced band gap, miscibility, and oxidation resistance in α -cspb_{1-x}snx₃ mixed perovskite. **The Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society, v. 124, n. 48, p. 26124–26133, Dec 2020. ISSN 1932-7447. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07356>.
- VALADARES, F.; GUILHON, I.; TELES, L. K.; MARQUES, M. Electronic structure panorama of halide perovskites: Approximated dft-1/2 quasiparticle and relativistic corrections. **The Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society, v. 124, n. 34, p. 18390–18400, Aug 2020. ISSN 1932-7447. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03672>.
- VALADARES, F.; GUILHON, I.; TELES, L. K.; MARQUES, M. Tunable band gap and rhombohedral distortion in lead-free cssn_{1-x}gexi₃ mixed perovskites. **The Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society, v. 125, n. 39, p. 21740–21747, Oct 2021. ISSN 1932-7447. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06599>.
- VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2018.
- WALLACE, P. R. The band theory of graphite. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 71, p. 622–634, May 1947. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.622>.
- WANG, C.; HUANG, S.; XING, Q. Van der waals thin films of wte₂ for natural hyperbolic plasmonic surfaces. **Nature Communications**, v. 11, Março 2020. Available at: <https://dx.doi.org/10.1038/s41467-020-15001-9>.
- WANG, C. W. F.; CHAVES, A. Prediction of hyperbolic exciton-polaritons in monolayer black phosphorus. **Nature Communications**, v. 12, Setembro 2021. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25941-5>.
- WANG, H.; KUMAR, A.; DAI, S.; LIN, X.; JACOB, Z.; SANG-HYUNOH; MENON, V.; NARIMANOV, E.; KIM, Y. D.; WANG, J.-P.; AVOURIS, P.; MORENO, L. M.; CALDWELL, J.; LOW, T. Planar hyperbolic polaritons in 2d van der waals materials. **Nature Communications**, Springer Science and Business Media LLC, v. 15, n. 1, jan 2024. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-023-43992-8><http://dx.doi.org/10.1038/s41467-023-43992-8>.
- WANG, J.; JIANG, C.; LI, W.; XIAO, X. Anisotropic low-dimensional materials for polarization-sensitive photodetectors. **Advanced Optical Materials**, v. 10, n. 6, janeiro 2022. Available at: <https://dx.doi.org/10.1002/adom.202102436>.

- WANG, X.; JONES, A. M.; SEYLER, K. L.; TRAN, V.; JIA, Y.; ZHAO, H.; WANG, H.; YANG, L.; XU, X.; XIA, F. Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus. **Nature Nanotechnology**, v. 10, n. 6, p. 517–521, Abril 2015. Available at: <https://dx.doi.org/10.1038/nnano.2015.71>.
- WANNIER, G. H. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. **Physical Review**, v. 52, p. 191–197, 1937. Available at: <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.52.191><http://dx.doi.org/10.1103/physrev.52.191>.
- WIRTZ, L.; MARINI, A.; RUBIO, A. Excitons in boron nitride nanotubes: Dimensionality effects. **Physical Review Letters**, v. 96, n. 12, Março 2006. Available at: <https://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.96.126104>.
- WU, K.; TORUN, E.; SAHIN, H.; CHEN, B.; FAN, X.; PANT, A.; WRIGHT, D. P.; AOKI, T.; PEETERS, F. M.; SOIGNARD, E.; TONGAY, S. Unusual lattice vibration characteristics in whiskers of the pseudo-one-dimensional titanium trisulfide TiS_3 . **Nature Communications**, v. 7, 2016. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms12952><http://dx.doi.org/10.1038/ncomms12952>.
- XIA, F.; WANG, H.; JIA, Y. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. **Nature Communications**, v. 5, Julho 2014. Available at: <https://dx.doi.org/10.1038/ncomms5458z>.
- YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors**. [S.l.]: Springer, 2010.
- YU, W.; LI, S.; LIN, L. Rotated angular modulated electronic and optical properties of bilayer phosphorene: A first-principles study. **Applied Physics Letters**, v. 117, Outubro 2020. Available at: <https://dx.doi.org/10.1063/5.0023296>.
- ZHANG, G.; CHAVES, A.; HUANG, S.; WANG, F.; XING, Q.; LOW, T.; YAN, H. Determination of layer-dependent exciton binding energies in few-layer black phosphorus. **Science Advances**, v. 4, n. 3, Março 2018. Available at: <https://dx.doi.org/10.1126/sciadv.aap9977>.
- ZHAO, J.; MA, D.; WANG, C.; GUO, Z.; ZHANG, B.; LI, J.; NIE, G.; XIE, N.; ZHANG, H. Recent advances in anisotropic two-dimensional materials and device applications. **Nano Research**, v. 14, n. 4, p. 897–919, Apr 2021. ISSN 1998-0000. Available at: <https://doi.org/10.1007/s12274-020-3018-z>.
- ZHENG, Z.; CHEN, J.; WANG, Y. Highly confined and tunable hyperbolic phonon polaritons in van der waals semiconducting transition metal oxides. **Advances Materials**, v. 30, p. 1705318, Fevereiro 2018. Available at: <https://dx.doi.org/10.1002/adma.201705318>.
- ZHENG, Z.; XU, N.; OSCURATO, S. A mid-infrared biaxial hyperbolic van der waals crystal. **Science Advances**, v. 5, Maio 2019. Available at: <https://dx.doi.org/10.1126/sciadv.aav8690>.

Apêndice A - Método PAW (Projector Augmented-Wave)

O método PAW, proposto pela primeira vez por Blöchl em 1994, é uma técnica usada nos cálculos via *ab initio* de estruturas eletrônicas, que possibilita tornar os cálculos de DFT mais eficientes. De forma simples, esse método é uma generalização do método do pseudopotencial juntamente com o LAPW, possibilitando o uso de uma abordagem lagrangiana fictícia nos cálculos de dinâmica molecular.

De fato, próximo ao núcleo, as funções de onda da valência tendem a ser oscilações rápidas devido grande potencial atrativo do núcleo, o que exige que sejam descritas com muitas componentes de Fourier para que seja precisa, o que demanda certo custo computacional. Para reduzir esse custo, o método PAW suaviza essas funções, usando a estratégia de dividir a função de onda em duas partes, em outras palavras, realizando uma expansão da onda parcial dentro de uma esfera que está centrada no átomo juntamente com funções de envelope fora das esferas, sendo que é possível expandir a função envelope em um conjunto de bases adequado ao sistema. Desta forma a função envelope e as expansões de onda parciais podem ser combinadas com o valor e a derivada no raio da esfera. (BLÖCHL, 1994)

De forma prática, transforma-se as funções de onda desse espaço de Hilbert em um novo, chamado pseudo (PS) espaço de Hilbert. Assim, utiliza-se uma transformação linear para mapear as funções de onda físicas do sistema em funções de onda PS fictícias, o que transformará as funções de onda “*all-electron*” (AE) que são relevantes, em funções de onda computacionalmente convenientes. Destaca-se, neste contexto, que a função de onda AE é uma representação completa da da função de onda Kohn-Sham de um único elétron, devendo ser claramente distinguida de uma função de onda que englobe múltiplos elétrons. As pseudofunções de onda do estado fundamental podem ser obtidas usando a seguinte relação:

$$\frac{\partial E \left[\mathcal{T} |\widehat{\Psi}\rangle \right]}{\partial \langle \widehat{\Psi} |} = \epsilon \mathcal{T}^\dagger \mathcal{T} |\widehat{\Psi}\rangle. \quad (\text{A.1})$$

Agora, introduz-se a transformada a ser utilizada apresentada na relação A.2

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_R \widehat{\mathcal{T}}_R, \quad (\text{A.2})$$

onde são consideradas apenas as transformações que diferem da identidade por uma soma de contribuições $\widehat{\mathcal{T}}_R$ locais centradas no átomo. Ao redor de cada átomo, é benéfico realizar a expansão da pseudofunção de onda por meio de pseudo-ondas parciais, da seguinte forma:

$$|\widehat{\Psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i, \quad \text{dentro de } \Omega_R. \quad (\text{A.3})$$

Assim, é possível chegar a transformação linear utilizada no método PAW, dada pela seguinte relação (BLÖCHL, 1994):

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \langle p_i |, \quad (\text{A.4})$$

em que a transformação \mathcal{T} é especificada por três quantidades: um conjunto de ondas parciais de todos os elétrons $|\phi_i\rangle$; um conjunto de pseudo ondas parciais $|\tilde{\phi}_i\rangle$; um conjunto de funções do projetor $|p_i\rangle$. Nas áreas além das zonas de ampliação, as pseudo-ondas parciais coincidem com as ondas parciais de todos os elétrons. Dentro das esferas, elas podem ser estendidas de várias maneiras suaves, como combinações lineares de polinômios ou funções de Bessel.

Apêndice B - Figuras Adicionais

Neste apêndice serão apresentados os gráficos e figuras adicionais que obtivemos durante a realização desse trabalho.

Na Figura B.1 estão apresentadas as propriedades ópticas obtidas para a BL de fosforeno do tipo AB. Na Figura B.1 (a) e (b) foi utilizado somente o método GW. As Figuras B.1 (c) e (d) trazem as partes imaginária e real da função dielétrica usando o método DFT+BSE. Já as Figuras B.1 (e) e (f) trazer as propriedades ópticas obtidas usando DFT-1/2+BSE.

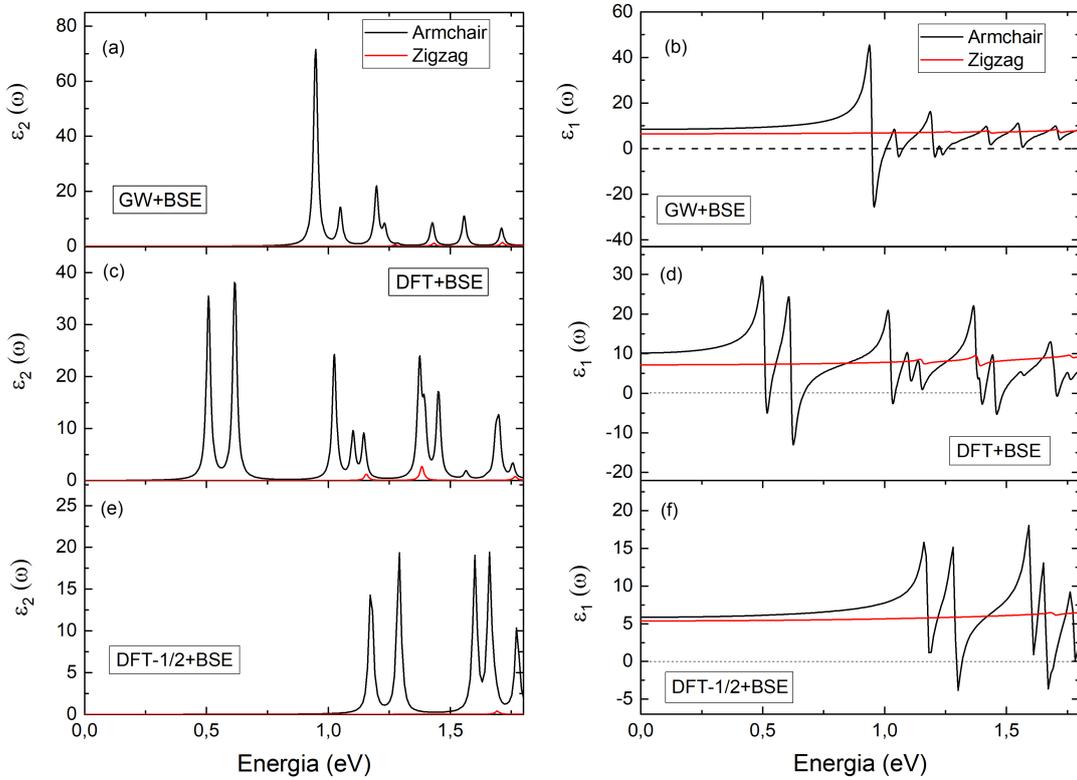


FIGURA B.1 – Propriedades ópticas da BL de fosforeno do tipo AB, onde (a), (c) e (e) representam a parte imaginária e (b), (d) e (f) a parte real da função dielétrica obtida usando GW, DFT+BSE e DFT-1/2+BSE, respectivamente.

Na sequência, foi analisada a estrutura BL de fosforeno com empilhamento AA, e seus

gráficos de propriedades ópticas estão apresentados na Figura B.2, onde em (a) e (b) foi utilizado somente o método GW. Já as partes imaginária e real da função dielétrica usando o método DFT+BSE estão apresentadas na Figuras B.2 (c) e (d). Por fim, as Figuras B.2 (e) e (f) trazer as propriedades ópticas obtidas usando DFT-1/2+BSE. Como já dito para a estrutura BL AB, os métodos DFT+BSE e DFT-1/2+BSE não apresentam bons resultados quantitativamente falando.

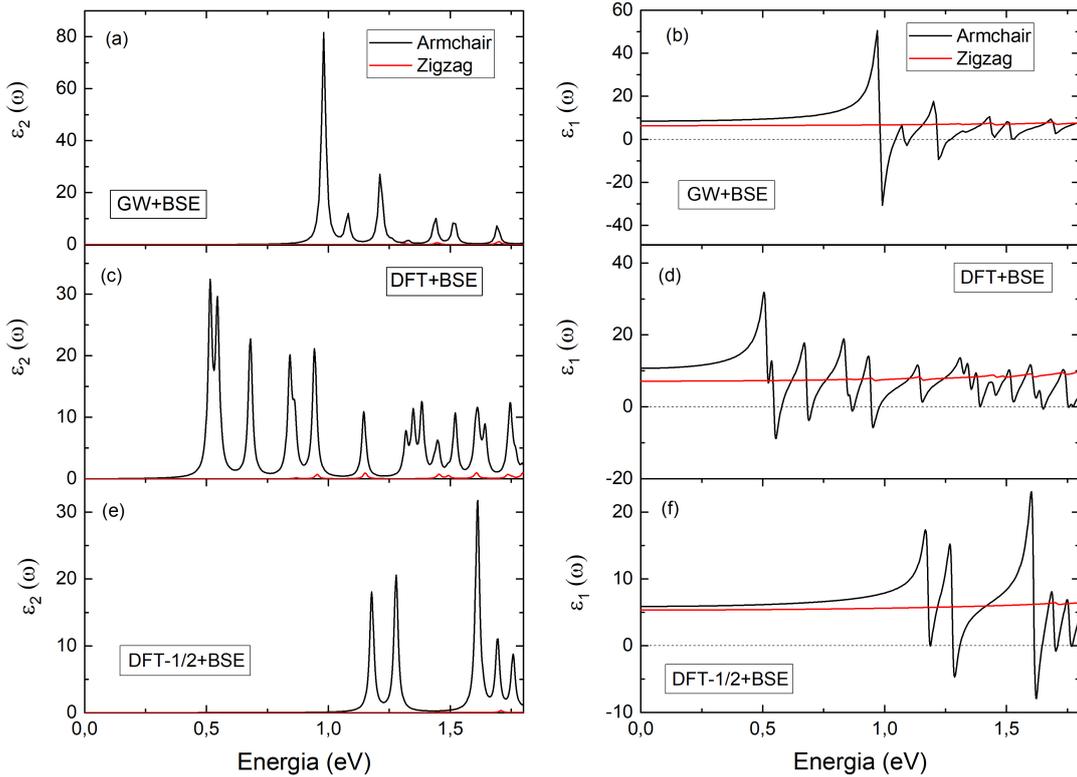


FIGURA B.2 – Propriedades ópticas da BL de fosforeno do tipo AA, onde (a), (c) e (e) representam a parte imaginária e (b), (d) e (f) a parte real da função dielétrica obtida usando GW+BSE, DFT+BSE e DFT-1/2+BSE, respectivamente.

Nas Figuras B.3 e B.4 estão apresentadas as propriedades ópticas obtidas para as BL de fosforeno do tipo AC e AD, onde podem ser feitas as mesmas ponderações, realizadas nas outras estruturas.

Na Figura B.5 estão dispostas as estruturas de bandas obtidas tanto com o método DFT quanto para o método DFT-1/2 para o TiS_3 tensionado somente na direção y , aqui identificadas como σ_y .

Na sequência apresentamos na Figura B.6 as estruturas de bandas para as estruturas σ_{xy} , também levando em conta os métodos DFT e DFT-1/2.

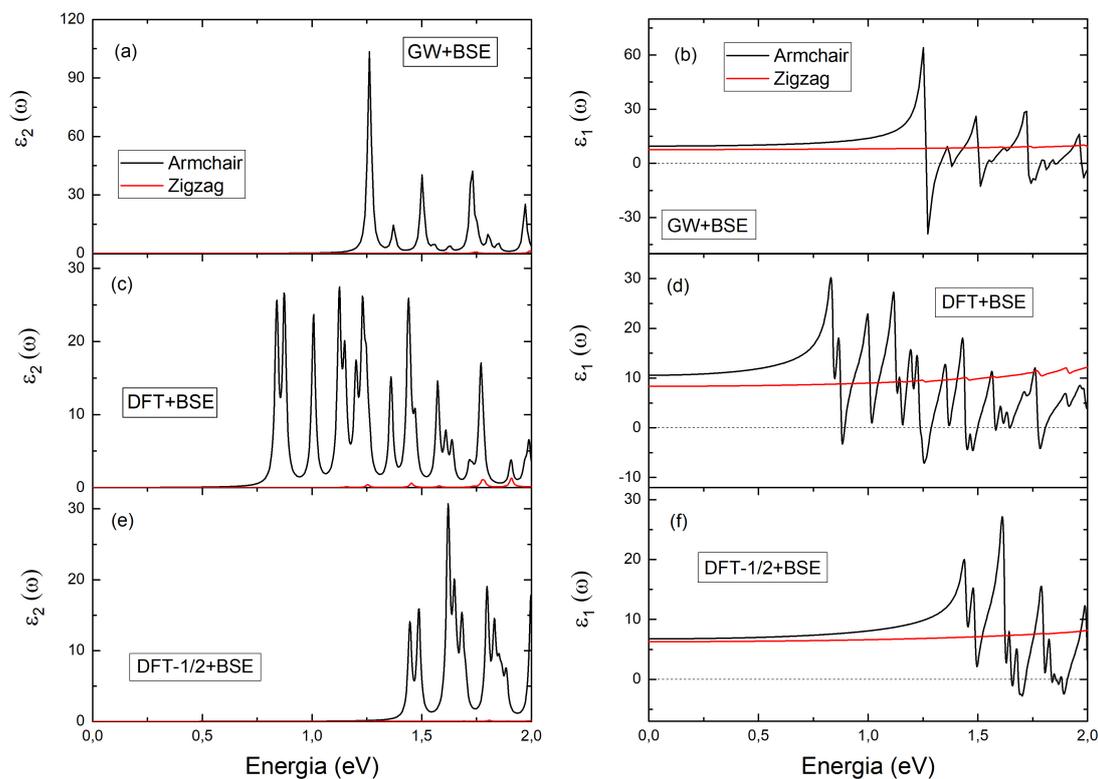


FIGURA B.3 – Propriedades ópticas da BL de fosforeno do tipo AC, onde (a), (c) e (e) representam a parte imaginária e (b), (d) e (f) a parte real da função dielétrica obtida usando GW+BSE, DFT+BSE e DFT-1/2+BSE, respectivamente.

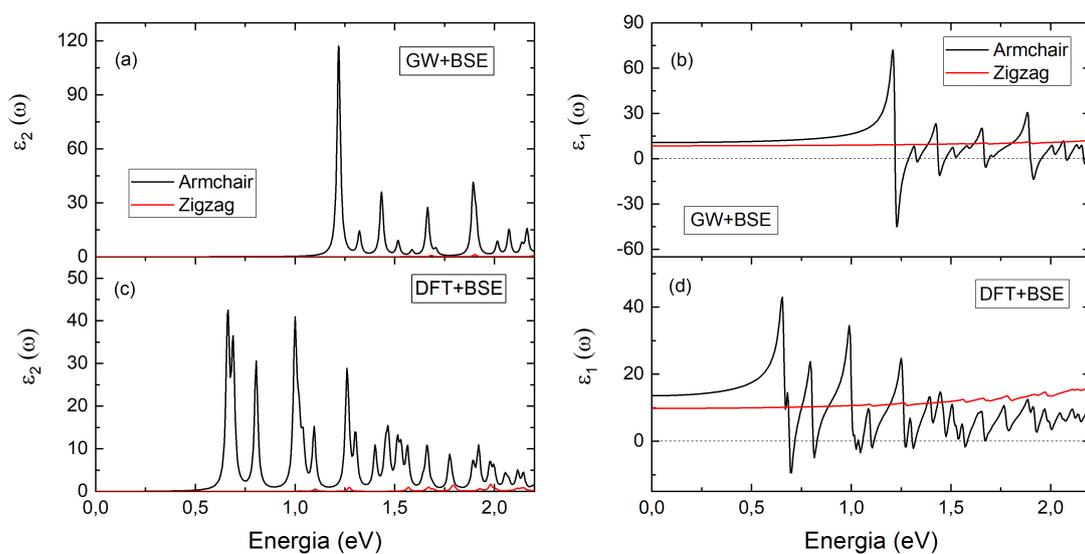


FIGURA B.4 – Propriedades ópticas da BL de fosforeno do tipo AD, onde (a) e (c) representam a parte imaginária e (b) e (d) a parte real da função dielétrica obtida usando GW+BSE e DFT+BSE, respectivamente.

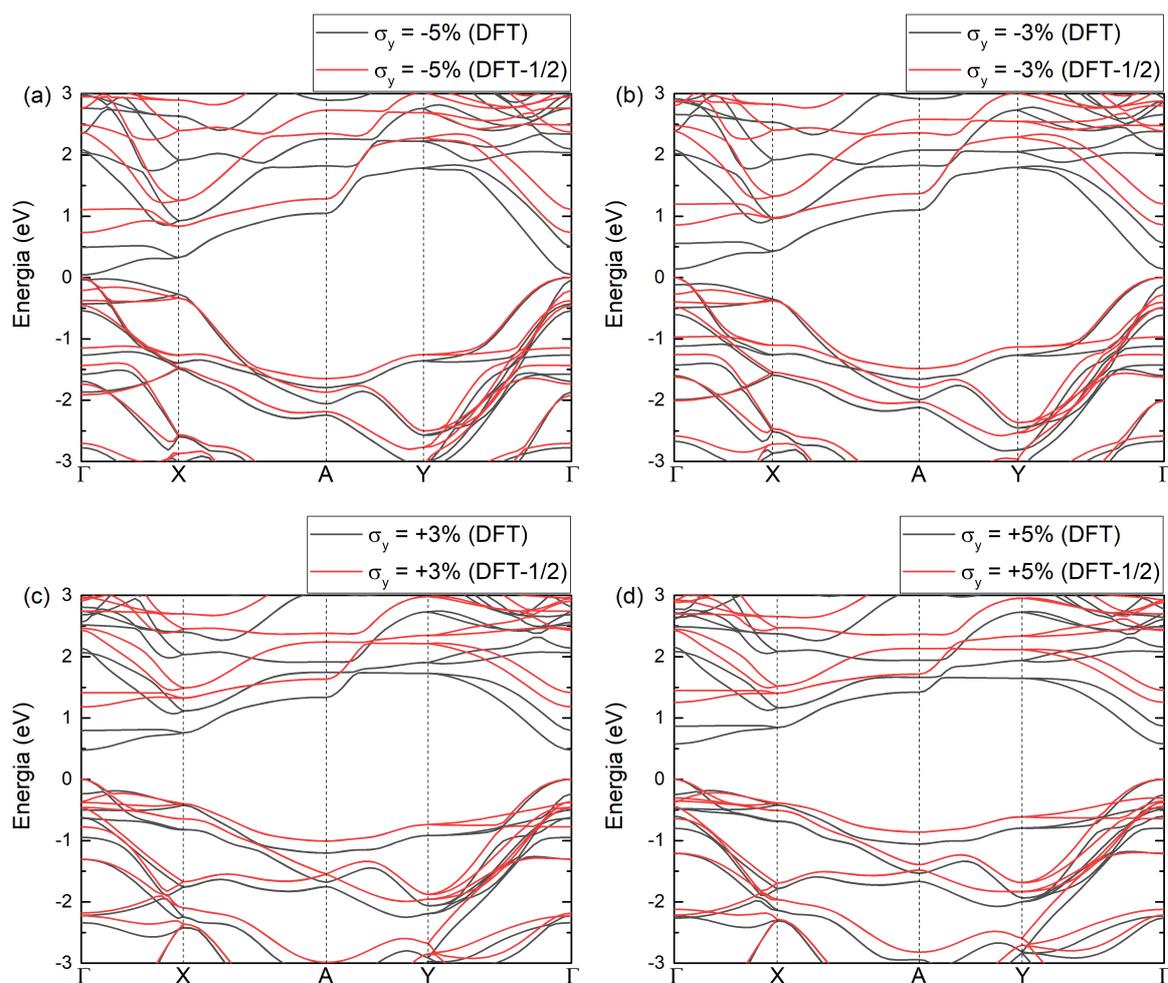


FIGURA B.5 – Estruturas de bandas obtidas usando os métodos DFT (linha preta) e DFT-1/2 (linha vermelha) para a ML de TiS₃ considerando aplicação de tensão somente na direção y no valor de (a) -5% , (b) -3% , (c) $+3\%$ e $+5\%$. O zero de energia foi considerado no topo da banda de valência.

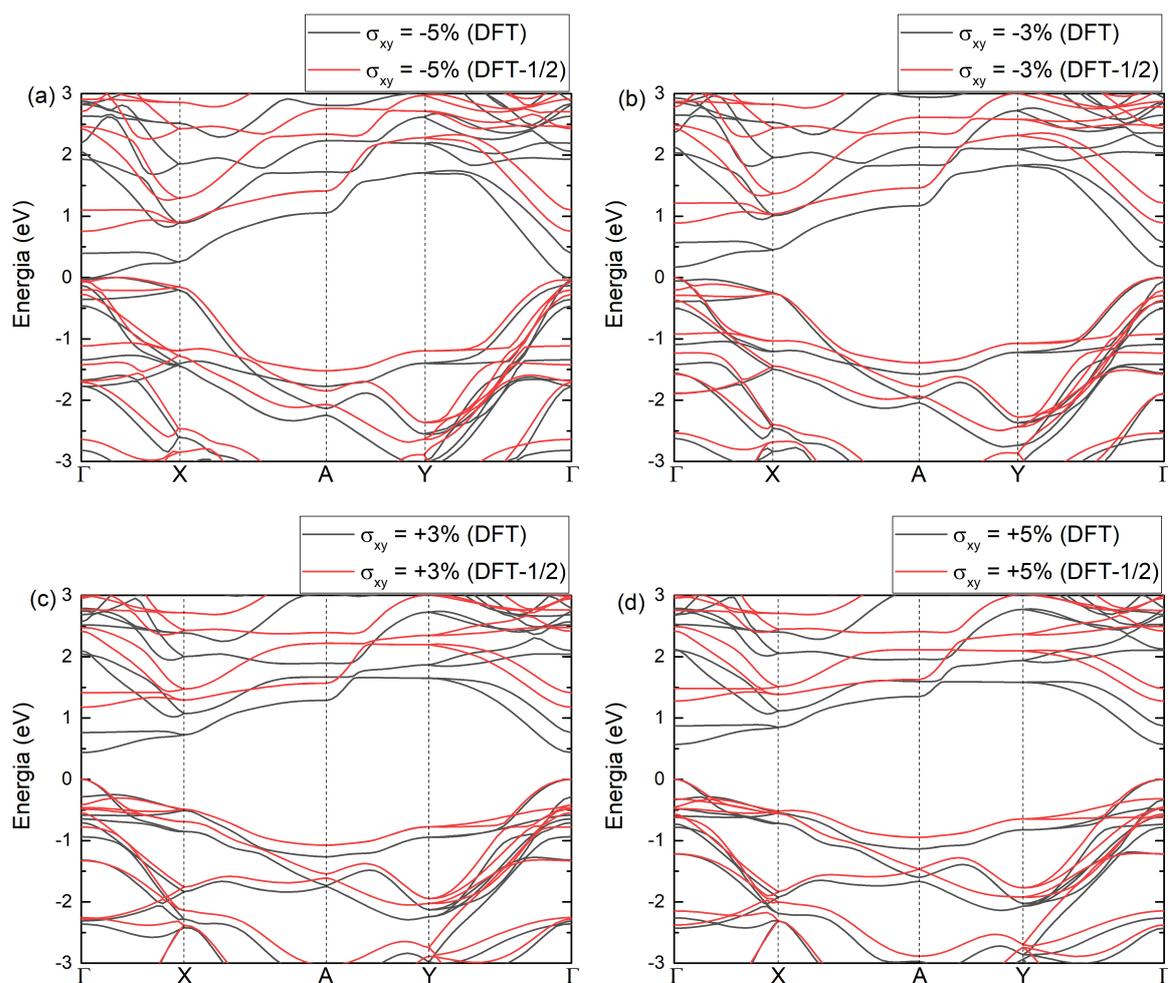


FIGURA B.6 – Estruturas de bandas obtidas usando os métodos DFT (linha preta) e DFT-1/2 (linha vermelha) para a ML de TiS₃ considerando aplicação de tensão na direção x, induzindo a tensão na direção y no valor de (a) -5%, (b) -3%, (c) +3% e +5%. O zero de energia foi considerado no topo da banda de valência.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO TD	2. DATA 03 de dezembro de 2024	3. REGISTRO N° DCTA/ITA/TD-057/2024	4. N° DE PÁGINAS 124
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Estudo de éxciton-poláritons em materiais anisotrópicos bidimensionais: uma abordagem AB Initio			
6. AUTOR(ES): Diana Maria Navroski Thomen			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: Éxcitons-Poláritons; Materiais 2D; Métodos AB INITIO.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Grafeno; Estruturas bidimensionais; Teoria da densidade funcional; Propriedades ópticas; Dispositivos optoeletrônicos; Fotônica; Física.			
10. APRESENTAÇÃO: <input checked="" type="checkbox"/> Nacional <input type="checkbox"/> Internacional ITA, São José dos Campos. Curso de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física Atômica. Orientadora: Profa. Dra. Lara Kühn Teles; coorientador: Prof. Andrey Chaves. Defesa em 29/11/2024. Publicada em 2024.			
11. RESUMO: O surgimento do grafeno, primeiro material bidimensional (2D), incentivou a investigação de diversos outros materiais 2D, variando de metais a isolantes. Dentro desse universo, materiais 2D anisotrópicos, como o fosforeno, derivado do Fósforo Negro, ou materiais da classe tricalcogenetos de metais de transição, ganharam grande destaque. Esta anisotropia é observada principalmente em suas propriedades ópticas. No fosforeno, por exemplo, foi previsto que ele poderia hospedar éxciton-poláritons hiperbólicos naturalmente, uma descoberta significativa na área de poláritons. No entanto, os estudos teóricos para este sistema, especialmente envolvendo cálculos ab initio, ainda são escassos na literatura. Este trabalho busca aprofundar o entendimento do comportamento eletrônico e óptico do fosforeno (em suas monocamadas, bicamadas e tricamadas) e da monocamada de TiS ₃ , utilizando simulações computacionais baseadas em métodos ab initio para cálculos de estrutura eletrônica, considerando a teoria do funcional da densidade e métodos de correção aproximada de quasipartícula, como o DFT-1/2 e HSE, bem como o método GW e a equação de Bethe-Salpeter para o tratamento dos éxcitons. Além de explorar a natureza dos éxciton-poláritons hiperbólicos, o estudo analisa o impacto do empilhamento de camadas e da tensão uniaxial nas propriedades optoeletrônicas dos materiais. Resultados mostraram que o fosforeno realmente hospeda naturalmente um éxciton-poláriton hiperbólico, e essa característica pode ser modulada através de diferentes empilhamentos ou aplicação de tensão. Além disso, observamos a possível indução desse fenômeno na monocamada de TiS ₃ mediante a aplicação de tensão uniaxial. Essa pesquisa fornece importantes insights teóricos para a exploração do fosforeno e outros materiais 2D anisotrópicos em futuras aplicações nos campos da eletrônica, optoeletrônica e fotônica.			
12. GRAU DE SIGILO: <input checked="" type="checkbox"/> OSTENSIVO <input type="checkbox"/> RESERVADO <input type="checkbox"/> SECRETO			