



TESE DE DOUTORADO

**Estrutura Eletrônica, Propriedades Ópticas,
e Dinâmica dos Éxcitons no Vale
dos Dicalcogenetos de Metais de Transição 2H**

Alexandre Cavalheiro Dias

Brasília, Janeiro de 2020

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE FÍSICA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Instituto de Física

TESE DE DOUTORADO

**Estrutura Eletrônica, Propriedades Ópticas,
e Dinâmica dos Éxcitons no Vale
dos Dicalcogenetos de Metais de Transição 2H**

Alexandre Cavalheiro Dias

*Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Física
como requisito parcial para obtenção
do grau de Doutor em Física Teórica*

Banca Examinadora

Prof. Qu Fanyao, Dr, IF/UnB
Orientador

Prof. Rodrigo Barbosa Capaz, PhD, IF/UFRJ
Examinador

Prof. Gilmar Eugenio Marques, PhD, DF/UFSCAR
Examinador

Prof. Ginetom Souza Diniz, PhD, DF/UFG
Examinador

FICHA CATALOGRÁFICA

DIAS, ALEXANDRE CAVALHEIRO

Estrutura Eletrônica, Propriedades Ópticas, e Dinâmica dos Éxcitons no Vale dos Dicalcogenetos de Metais de Transição 2H [Distrito Federal] 2020.

xvi, 130 p., 210 x 297 mm (IF/UnB, Doutor,Física, 2020).

Tese de Doutorado - Universidade de Brasília, Instituto de Física.

1. Dicalcogenetos de Metais de Transição

2. Método de Tight-Binding

3. BSE

4. Dinâmica dos Éxcitons

I. IF/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

DIAS,A.C. (2020). *Estrutura Eletrônica, Propriedades Ópticas, e Dinâmica dos Éxcitons no Vale dos Dicalcogenetos de Metais de Transição 2H*. Tese de Doutorado,Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 130 p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Alexandre Cavalheiro Dias

TÍTULO: Estrutura Eletrônica, Propriedades Ópticas, e Dinâmica dos Éxcitons no Vale dos Dicalcogenetos de Metais de Transição 2H.

GRAU: Doutor em Física Teórica ANO: 2020

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

Alexandre Cavalheiro Dias

Instituto de Física (IF)

Universidade de Brasília (UnB)

Campus Darcy Ribeiro

CEP 70919-970 - Brasília - DF - Brasil

Dedicatória

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

Alexandre Cavalheiro Dias

Agradecimentos

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

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

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

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

Ao amigo e Prof. Dr. Leonardo Villegas-Lelovsky, pelo aconselhamento e apoio nos momentos de dificuldade, além de me fornecer um outro ponto de vista sobre a situação.

Ao amigo e Prof. Dr. David Luiz Azevedo, pela cooperação, dedicação e aconselhamento durante essa jornada, sendo sempre um apoio e porto seguro nos momentos de dificuldade. O amigo também foi fundamental para que a obtenção dos parâmetros do modelo utilizado fosse realizada com sucesso.

À Prof. Dra. Helena Bragança pela ajuda na discussão dos resultados e na realização do cálculo, bem como por toda a paciência que teve comigo durante grande parte desse processo .

Aos demais colegas de laboratório pela paciência e compreensão durante essa jornada. Aos demais professores do instituto, por estarem sempre disponíveis para responder os meus questionamentos.

Alexandre Cavalheiro Dias

Siglas

CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição Química de Vapor)
DCMT	Dicalcogenetos de Metais de Transição
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria do Funcional de Densidade)
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i> (Aproximação Generalizada de Gradiente)
SOC	Spin Orbit Coupling (acoplamento spin-órbita)
LDA	<i>Local Density Approximation</i> (Aproximação de Densidade Local)
LEM	<i>Liquid Exfoliation Method</i> (Método de Esfoliação Líquida)
LSDA	<i>Local Spin Density Approximation</i> (Aproximação de Densidade Local do Spin)
MTB	Método de Tight Binding
PQ	Ponto Quântico
SK	Slater-Koster
DdE	Densidade dos Estados
TG	Teoria de Grupos
NF	Nanofita
NFAC	Nanofita Armchair
NFZZ	Nanofita ZigZag
EHQV	Efeito Hall Quântico do Vale
CB	Banda de condução
VB	Banda de Valência
SEF	Efeito do Exchange do Spin
OEF	Efeito do Exchange do Orbital
BSE	Equação de Bethe-Salpeter
PL	Fotoluminescência
VP	Polarização do Vale
BDE	"brightening of dark exciton"(clareamento do éxciton escuro)

RESUMO

Na literatura dos DCMTs 2H existem dois tipos de modelo de Tight-Binding, um com os termos de hopping definidos através da teoria de grupos e outro nos quais esses termos são definidos mediante aproximação de SK, escolhemos o segundo tipo devido à sua versatilidade e simplicidade. Com nosso modelo construído e parametrizado, estudamos os efeitos de proximidade nos DCMTs 2H, com o intuito de quebrar a degenerescência dos vales, tal quebra nos permite um maior controle do grau de liberdade dos vales, bem como um controle das propriedades ópticas do material. Como nos DCMTs 2H a interação Coulombiana é relativamente forte, apenas com uma descrição dos éxcitons podemos explicar experimentalmente a resposta óptica do material, por isso através do cálculo BSE, obtemos essas quase partículas, bem como calculamos a resposta óptica das mesmas mediante os efeitos de proximidade. Quando aplicamos um substrato magnético nos DCMTs 2H, temos esses efeitos de proximidade, através do controle da direção da magnetização desses substratos podemos controlar de forma eficiente a atividade óptica dos éxcitons, podendo gerar estados excitônicos com um maior tempo de vida, o que possibilita a aplicação dos efeitos multicorpos na valetrônica. Possibilitando a criação de futuros dispositivos com esses novos materiais.

ABSTRACT

In the 2H TMDC literature, we find two kinds of Tight-Binding models, the first uses group theory to define the hopping parameters, the later prefers to use SK approximation to do the same. We choose the second kind, due to their simplicity and versatility. With our model developed and parametrized, we study the proximity effects in the 2H TMDC, with the objective of lift valley degeneracy, this allow us to control the valley degree of freedom, as permit us to tuning the optical properties of those materials. As the Coulomb interaction are stronger in the 2H TMDC, only a description of the excitons quasi-particles can explain theoretically the optical response obtained through experimental measures. So throught BSE formalism, we will obtain those quasi-particle energies and calculate their optical response due proximity effect. When we applied a magnetic substrate in 2H TMDCs, the proximity effect generated, throught the tuning of magnetization direction, we can control effectively the exciton optical activity, generating excitonic states with a larger life time. Which allow us to apply the many-body effect in valleytronics. Making possible the development of future new devices with those materials.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS DCMTs 2H	10
2.1	ESTRUTURA CRISTALINA DOS DCMTs	10
2.2	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	12
2.3	O MÉTODO DE TIGHT-BINDING	16
2.4	O MÉTODO DE TIGHT-BINDING APLICADO ÀS MONOCAMADAS DOS DCMTs 2H	19
2.5	EFEITO DO ACOPLAMENTO SPIN-ÓRBITA INTRÍNSECO	27
2.6	COMPARAÇÃO DO MODELO APRESENTADO COM A LITERATURA	32
2.7	O MÉTODO DE TIGHT-BINDING APLICADO ÀS NANOFITAS DAS MONOCAMADAS DE DCMTs	36
2.7.1	NANOFITAS DO TIPO ZIG-ZAG	37
2.7.2	NANOFITAS DO TIPO ARMCHAIR	42
3	EFEITOS DE PROXIMIDADE	48
3.1	EFEITOS DE PROXIMIDADE NOS DCMTs 2H	48
3.2	MODELAGEM TEÓRICA PARA OS EFEITOS DE PROXIMIDADE MAGNÉTICA	51
3.3	EFEITOS DE PROXIMIDADE NA ESTRUTURA DA BANDA DAS MONOCAMADAS DE DCMTs 2H	54
4	ÉXCITONS E PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS MONOCAMADAS DE DCMTs 2H	63
4.1	FORMALISMO BETHE-SALPETER PARA O CÁLCULO DOS ÉXCITONS	63
4.2	INTERAÇÃO RADIAÇÃO-MATÉRIA	69
4.3	PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS MONOCAMADAS DE DCMTs 2H	74
5	PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS MONOCAMADAS DOS DCMTs 2H SOB O EFEITO DE UM SUBSTRATO MAGNÉTICO	77
6	DINÂMICA DOS ÉXCITONS NO VALE	85
6.1	MODELO DAS EQUAÇÕES DE TAXA DAS POPULAÇÕES	85
6.2	DINÂMICA COM SUBSTRATO MAGNÉTICO	87
6.3	DINÂMICA COM CLAREAMENTO DOS ÉXCITONS DARK	98
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	107
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
	APÊNDICES	119

I.1	OS ORBITAIS MOLECULARES DE LÖWDIN.....	119
I.2	APROXIMAÇÃO DE DOIS CENTROS DE SLATER-KOSTER	121
I.3	PARÂMETROS DE SALTO	125

LISTA DE FIGURAS

1.1	Representação esquemática da Técnica da Fita Adesiva, utilizada para obtenção do grafeno. Adaptada de (1)	2
1.2	(a) Existem por volta de 40 tipos de DCMTs, os metais de transição e os três calcogênios que predominantemente formam cristais com estruturas em camadas estão demarcados na tabela periódica, os elementos parcialmente demarcados não formam estruturas em camadas com todos os calcogênios demarcados. (b) Vista de uma estrutura trigonal prismática (2H) de um DCMT. (c) Vista de uma estrutura octaédrica (1T) de um DCMT (7).	3
1.3	(a) Representação gráfica da seleção do vale, mediante excitação com luz circularmente polarizada. (b) Luminescência circular para dois tipos diferentes de polarização circular da luz, à temperatura de 10 K. Adaptada de (2)	5
2.1	Tipos de estruturas cristalinas em que os DCMTs se apresentam.	11
2.2	Primeira zona de Brillouin e seus pontos de alta simetria para os DCMTs do tipo 2H.	12
2.3	(a) Estrutura da banda do MoS ₂ no caminho $M \rightarrow \Gamma \rightarrow K \rightarrow M$, obtidos através do cálculo DFT (b) Densidade dos Estados.	15
2.4	(a) Vista do topo da rede de uma monocamada de DCMT, com a fórmula MX ₂ . As esferas azuis e amarelas, representam os átomos dos metais de transição (M) e dos calcogênios (X), respectivamente. Os vetores \vec{R}_1 e \vec{R}_2 são os vetores da rede. (b) Esquema da estrutura atômica de uma camada de DCMT. Os seis vetores \vec{A}_i^\pm conectam os sítios do tipo M (em azul) aos sítios do tipo X (em amarelo), os quais são os vizinhos mais próximos, com $i = 1, 2, 3$, separados pela distância $l = a/\sqrt{3}\cos\theta$ nm. θ é o ângulo entre as ligações M-X e o plano dos sítios M. (c) Primeira zona de Brillouin e os pontos de alta simetria Γ , K and M dos DCMTs na rede recíproca da rede triangular e seus vetores primitivos \vec{b}_1 and \vec{b}_2	19
2.5	Coordenadas das posições dos sítios de uma monocamada de DCMT MX ₂ . As esferas azuis e amarelas correspondem ao metais de transição (M) e aos calcogênios (X), respectivamente. As setas verdes e vermelhas correspondem aos vetores de salto que conectam os primeiros (\vec{S}_i) e segundos vizinhos (\vec{C}_i), entre átomos de um mesmo tipo, respectivamente, onde $i = 1, \dots, 6$. As setas roxas correspondem aos vetores de salto que conectam os primeiros vizinhos \vec{A}_i entre átomos de diferentes tipos (ligações tipo M-X), com $i = 1, \dots, 3$. Com o propósito de ilustrar, mostramos apenas os vetores de salto \vec{A}_i , porém na realidade cada um deles é composto por dois vetores \vec{A}_i^\pm , com + (-) correspondentes aos átomos X no plano superior(inferior).	20

2.6	Estrutura da banda das monocamadas de DCMTs 2H, para spin degenerado, ao longo do caminho M- Γ -K-M, obtido através do cálculo DFT, através do pacote Quantum Espresso(3), com o funcional de troca-correlação GGA-PBE, com o pseudopotencial não relativístico, utilizando um Monkhorst pack $15 \times 15 \times 2$ (pontos vermelhos) e pelo nosso modelo de Tight-Binding (curvas azuis) para (a) MoS ₂ , (b) MoSe ₂ , (c) MoTe ₂ , (d) WS ₂ e (e) WSe ₂ , respectivamente.....	27
2.7	Estrutura da banda das monocamadas de DCMTs 2H, com SOC, ao longo do caminho M- Γ -K-M, obtido através do cálculo DFT, através do pacote Quantum Espresso(3), com o funcional de troca-correlação GGA-PBE, com o pseudopotencial totalmente relativístico. Utilizando um Monkhorst pack $15 \times 15 \times 2$ (pontos vermelhos) e pelo nosso modelo de Tight-Binding (curvas azuis) para (a) MoS ₂ , (b) MoSe ₂ , (c) MoTe ₂ , (d) WS ₂ e (e) WSe ₂ , respectivamente.....	32
2.8	Estrutura da banda da monocamada de MoS ₂ ao longo do caminho M- Γ -K-M, obtido através do cálculo de DFT, com funcional de troca-correlação GGA-PBE, com pseudo-potencial não relativístico, com um Monkhorst pack $15 \times 15 \times 2$, utilizando o pacote Quantum Espresso (3) (pontos vermelhos) e pelos diversos modelos de Tight-Binding (curvas azuis). (a) Modelo de 3 bandas do Xiao, com primeiros vizinhos do tipo M-M, com 8 parâmetros (4), (b) Modelo de 3 bandas do Xiao, com terceiros vizinhos do tipo M-M, com 19 parâmetros (4), (c) Modelo de 5 bandas do Wu, com 28 parâmetros (5), (d) Modelo de 6 bandas do Rostami, com 11 parâmetros (6), (e) Modelo de 11 bandas da Capellutti, com 12 parâmetros(7), (f) Modelo de 11 bandas da Ridolfi, com 12 parâmetros (8), (g) Modelo de 11 bandas do Fang, com 36 parâmetros (9) e (h) nosso modelo de 11 bandas com 31 parâmetros. Os índices TG e SK nas figuras referem-se ao modo como os parâmetros de salto foram definidos, TG através de teoria de grupos e SK através da aproximação de dois centros de Slater-Koster.	33
2.9	Estrutura da Banda, com SOC, ao longo do caminho M- Γ -K-M (figura da esquerda) e sua Densidade dos Estados (DdE) (figura da direita) para as seguintes monocamadas de DCMTs: (a) MoS ₂ , (b) MoSe ₂ , (c) MoTe ₂ , (d) WS ₂ e (e) WSe ₂ ..	34
2.10	Vista superior da rede cristalina de uma monocamada de MX ₂ . A área sombreada se refere à célula unitária de uma NFZZ. A posição dos sítios na rede são definidas pelas coordenadas (m, n)	37
2.11	Estrutura da banda das NFZZ (a) MoS ₂ , (b) MoSe ₂ , (c) MoTe ₂ , (d) WS ₂ e (e) WSe ₂ , ao longo de k_x . A largura ao longo do eixo y é determinada por $n_{max} = 200$. As curvas azuis e vermelhas correspondem aos estados com spin-up e -down respectivamente. A,B,C,C' e D são os pontos de cruzamento da linha pontilhada com a estrutura da banda das NFZZs. Os dois vales inequivalentes K e K' estão localizados em $K_x a / (2\pi) = 1/3$ e $2/3$ respectivamente, sendo a a constante da rede das monocamadas.....	40

2.12	Painéis superiores: zoom nos estados de borda das NFZZs ao longo de K_x e cuja espessura é determinada por $n_{max} = 200$ ao longo do eixo y para (a) MoS ₂ , (b) MoSe ₂ , (c) MoTe ₂ , (d) WS ₂ e (e) WSe ₂ , respectivamente mostrados na Fig 2.11. As curvas azuis e vermelhas correspondem aos estados com spin-up e -down respectivamente. A linha horizontal tracejada corresponde ao nível de Fermi. A,B,C e D são os pontos de cruzamento entre o nível de Fermi e os níveis de energia das bandas, sendo a a constante da rede das monocamadas. Painéis inferiores: são esquematizações da localização dos estados de borda A,B,C e D. As setas indicam as direções das velocidades. As linhas azuis e vermelhas correspondem aos estados com spin-up e -down respectivamente.	46
2.13	Vista superior da rede cristalina de uma monocamada de MX ₂ . A área sombreada se refere à célula unitária de uma NFAC. A posição dos sítios na rede são definidas pelas coordenadas (m, n)	47
2.14	Estrutura da banda das NFAC (a) MoS ₂ , (b) MoSe ₂ , (c) MoTe ₂ , (d) WS ₂ e (e) WSe ₂ , ao longo de k_x . A espessura ao longo do eixo y é determinada por $m_{max} = 200$. Os dois vales inequivalentes K e K' estão localizados em $K_x a / (2\pi) = 1/3$ e $2/3$ respectivamente, sendo a a constante da rede das monocamadas. Devido a degenerescência do spin nas NFACs, apenas os estados com spin-up foram plotados.	47
3.1	(a) Vista lateral da monocamada de MoTe ₂ no substrato de EuO (área azulada), (b) Vista superior da monocamada de MoTe ₂ no substrato de EuO. Estrutura da banda do sistema monocamada MoTe ₂ substrato EuO com magnetização perpendicular à monocamada, para cima (a) e para baixo (b). Figura adaptada de (10)	49
3.2	(a) Vista superior da monocamada de WS ₂ no substrato de MnO, (b) Vista lateral da monocamada de WS ₂ no substrato de MnO, (c) primeira zona de Brillouin e seus pontos de alta simetria. Estrutura da banda do sistema monocamada WS ₂ substrato MnO com magnetização perpendicular à monocamada, para cima (d) e para baixo (e). Figura adaptada de (11)	50
3.3	Representação esquemática de uma monocamada de DCMT 2H sobre um substrato de isolante ferromagnético, o qual gera um campo efetivo de exchange \vec{m} , com uma componente fora do plano m_{\perp} e no plano m_{\parallel} , o ângulo θ é o ângulo entre m_{\perp} e m_{\parallel}	53
3.4	Estrutura da banda para diferentes monocamadas de DCMTs 2H. O código de cores representa o valor médio da componente S_z do spin, (a) MoS ₂ , (b) MoSe ₂ , (c) MoTe ₂ , (d) WS ₂ e (e) WSe ₂	54
3.5	Estrutura da banda para diferentes monocamadas de DCMTs 2H. O código de cores representa o valor médio da componente L_z do momento angular, (a) MoS ₂ , (b) MoSe ₂ , (c) MoTe ₂ , (d) WS ₂ e (e) WSe ₂	55

- 3.6 Efeito do exchange, na direção fora do plano (\hat{z}) na estrutura da banda de uma monocamada de MoS₂. As linhas vermelhas e azuis se referem aos estados com spin-up e -down respectivamente. As inserções nas figuras mostram um zoom nas bandas de condução ao redor dos vales K e K'. (a) $J_s = 0$: a simetria de inversão temporal é retida para os vales K e K'. (b) $J_s = 10$ meV: a separação devido ao acoplamento spin-órbita na banda de condução é fechado pela energia de Zeeman no vale K, dando origem a estados com spin-up e -down quase degenerados; enquanto no vale K' a separação da energia entre as bandas aumenta. (c) $J_s = 20$ meV: o estado de energia mais baixo da banda de condução, no vale K, fora mudado de spin-down para -up; contrastantemente no vale K' acontece o mesmo que no caso anterior. 56
- 3.7 Estrutura da banda de uma monocamada de MoS₂ sob efeito de um substrato magnético, que nos leva a um campo efetivo de exchange ,(a)-(c) $\theta = 0$ (perpendicular) , (d)-(f) $\theta = \pi/4$ e (g)-(i) $\theta = \pi/2$ (totalmente no plano da monocamada). Nós consideramos que o campo de exchange acopla somente com o spin (SEF-"spin exchange field") $J_s = 0.1$ eV e $J_L = 0$ em (a,d,g), que o campo de exchange acopla somente com o momento angular orbital (OEF-"orbital exchange field") $J_s = 0$ e $J_L = 0.05$ eV em (b,e,h) e acoplamento do exchange tanto com spin quanto com momento angular orbital (SEF+OEF) $J_s = 0.1$ e $J_L = 0.05$ eV em (c,f,i). O código de cores se refere ao valor da componente $\langle S_z \rangle$ do spin..... 61
- 3.8 Energias da banda de condução nos vales (a) K e (b) K' da monocamada de MoS₂, em função de J_s , variando a direção da magnetização, em função de θ . As setas indicam o aumento do ângulo θ , sendo que o mesmo varia de $\theta = 0$ a $\theta = \pi/2$, com passos de $\pi/12$. O código de cores corresponde ao valor médio da componente S_z do spin. 62
- 3.9 Separação do spin nas bandas de condução dos vales K e K'. (a)-(d) mapa de cores do valor médio da componente $\langle S_z \rangle$ do spin para as banda de conduções mais baixa CB1, e a próxima CB2, em função da componente fora do plano do exchange (J_{\perp}) e da componente no plano (J_{\parallel}). As linhas tracejadas indicam linhas equipotenciais com valores fixos de $\langle S_z \rangle$. (e)-(h) As duas bandas correspondentes da condução em função de J_{\parallel} para $J_{\perp} = 4$ e 15 meV, nós também mostramos a energia do topo da banda de valência. Os painéis a esquerda (e) e (g) correspondem ao vale K, enquanto os da direita (f) e (h) correspondem ao vale K'. Em todos os painéis o código de cores corresponde ao valor médio de $\langle S_z \rangle$ 62
- 4.1 Monocamada de DCMT, entre dois meios dielétricos. Adaptada de (12) 64
- 4.2 Zona de Brillouin equivalente utilizada no cálculo BSE. Adaptada de (13) 69

4.3	Energia do éxciton, obtida através do cálculo BSE em conjunto com o MTB, em função do momento do centro de massa \vec{Q} , variando o mesmo no caminho Γ -K-K'- Γ , o qual pega os pontos da alta simetria (e pontos de mínima energia da estrutura da banda eletrônica) da zona de Brillouin, para as monocamadas de DCMTs 2H: (a) MoS ₂ , (b) MoSe ₂ , (c) MoTe ₂ , (d) WS ₂ , (e) WSe ₂ . Para esse cálculo utilizamos $\epsilon_d = 2.5$, o que corresponde à monocamada entre um substrato de SiO ₂ embaixo e ar acima.....	70
4.4	Força do oscilador, calculada por $\left \langle c, \vec{k} H_{LM}(\vec{\alpha}, \vec{k}) v, \vec{k} \rangle \right ^2$ considerando apenas o topo da banda de valência e a banda de condução inferior, em um monocamada de MoS ₂ , ao redor da primeira zona de Brillouin, utilizando as polarizações da luz (a) linear, (b) σ^+ e (c) σ^- , o código de cores representa a força do oscilador, sendo utilizada a mesma escala para os painéis (b) e (c), nesse cálculo utilizou a VB de maior energia e CB de menor energia.	74
4.5	Espectro de Absorção dos DCMTs 2H para diferentes constantes de substrato ϵ_d . (a) MoS ₂ , (b) MoSe ₂ , (c) MoTe ₂ , (d) WS ₂ e (e) WSe ₂	75
4.6	Estrutura da banda do éxciton, em função centro de massa do éxciton \vec{Q} para uma monocamada de MoS ₂ , com $\epsilon_d = 2.5$, obtido pelo MTB com BSE. As inserções na figura mostram os éxcitons ativos A e B, e seus respectivos éxcitons inativos no ponto $\Gamma(\vec{Q}=0)$ e suas respectivas configurações.	76
5.1	Energia do éxciton e espectro de absorção de uma monocamada de MoS ₂ em um substrato magnético. (a) Energia dos estados excitônicos nos vales K (azul) e K' (laranja), dos estados Bright X_b (opticamente ativos) (linhas sólidas) e dos estados Dark X_d (opticamente inativos) (linhas tracejadas) em função da intensidade do campo de exchange J_s ; o índice ' corresponde aos estados no vale K'. A linha vertical preta tracejada marca a transição do estado fundamental de Bright para Dark no vale K, em $J_s \approx 5meV$. As flechas verdes indicam a separação dos vales para os éxcitons Dark e Bright. (b) Espectro de absorção, contendo apenas os éxcitons do tipo A Bright. As linhas azul e laranja correspondem a polarização σ^+ (absorção no vale K) e σ^- (absorção no vale K') respectivamente. O pico correspondente ao estado A Bright exibe uma separação entre os vales linear à J_s .	77
5.2	Figura esquemática mostrando inicialmente uma monocamada de DCMT 2H em um substrato não magnético (a) com seus estados ativos (Bright) e inativos (Dark), em (b) temos a mesma monocamada agora sob efeito de um substrato magnético, com componente da direção de magnetização no plano, isso permite que pares elétron-buraco com spins inicialmente opostos (caso (a)) agora possam apresentar atividade óptica, tal fenômeno é conhecido como ativamente óptico dos estados Dark (Brightening of Dark Excitons - BDE).	78

5.3	Estados excitônicos de uma monocamada de MoS ₂ , sob efeito da proximidade magnética induzida por um substrato magnético, com magnetização perpendicular ao plano ($\theta = 0$), o que nos leva a um acoplamento entre o campo de exchange J_s e o grau de liberdade do spin. (a) energia do éxciton em função de $J_s(J_L=0)$. Os pontos laranjas e pretos representam os estados excitônicos bright e dark respectivamente. (b) Espectro de Absorção com luz circularmente polarizada. As linhas azuis se referem à polarização σ^+ e as linhas vermelhas à σ^-	79
5.4	Estados excitônicos de uma monocamada de MoS ₂ , sob efeito da proximidade magnética induzida por um substrato magnético, com magnetização fora do plano ($\theta = 0$), o que nos leva a um acoplamento entre o campo de exchange J_s e o grau de liberdade do spin. (a) energia do éxciton em função de $J_s(J_L = J_s/2)$. Os pontos laranjas e pretos representam os estados excitônicos bright e dark respectivamente. (b) Espectro de Absorção com luz circularmente polarizada. As linhas azuis se referem à polarização σ^+ e as linhas vermelhas à σ^-	80
5.5	Estados excitônicos de uma monocamada de MoS ₂ , sob efeito da proximidade magnética induzida por um substrato magnético, com magnetização no plano ($\theta = \pi/2$), o que nos leva a um acoplamento entre o campo de exchange J_s e o grau de liberdade do spin. (a) energia do éxciton em função de $J_s(J_L=0)$. Os pontos laranjas e pretos representam os estados excitônicos bright e dark respectivamente. (b) Espectro de Absorção com luz circularmente polarizada. As linhas azuis se referem à polarização σ^+ e as linhas vermelhas à σ^-	81
5.6	Estados excitônicos de uma monocamada de MoS ₂ , sob efeito da proximidade magnética induzida por um substrato magnético, com magnetização no plano ($\theta = \pi/4$), o que nos leva a um acoplamento entre o campo de exchange J_s e o grau de liberdade do spin. (a) energia do éxciton em função de $J_s(J_L = J_s/2)$. Os pontos laranjas e pretos representam os estados excitônicos bright e dark respectivamente. (b) Espectro de Absorção com luz circularmente polarizada. As linhas azuis se referem à polarização σ^+ e as linhas vermelhas à σ^-	82
5.7	Energia do éxciton em função de J_s ($J_L = J_s/2$) para uma monocamada de MoS ₂ sujeita a OEF e SEF fora do plano. (a) éxciton bright A (linha verde), éxciton bright B (linha laranja) e éxciton A dark (linha cinza), nos vales K e K'. (b) Energias de ligação do éxciton	83
6.1	Sistema de dois níveis representando a transferência de carga entre os estados 1 e 2. Γ_{12} indica a taxa de perda de população em 1 para 2, e Γ_{21} a taxa em 2 para 1. Retirado de (14).	86

- 6.2 Diagrama esquemático das transições e espalhamentos entre o estado fundamental $|0\rangle$, bright $|X_b\rangle(|X'_b\rangle)$ e dark $|X_d\rangle(|X'_d\rangle)$ do éxciton no vale K(K') da monocamada de MoS₂. g e g' correspondem à taxa de geração de éxcitons bright, nos vales K e K' respectivamente, Γ_{bd} é a taxa de espalhamento bright-dark. O fator $e^{(-|\Delta E_{bd}|/k_B T)}$ descreve a distribuição de Boltzmann balanceando as populações de éxcitons entre estados bright e dark, com $\Delta E(')_{bd}$ sendo a separação entre a energia dos éxcitons bright-dark no vale K(K'). Os espalhamentos inter-vale entre éxcitons bright, com a taxa de espalhamento descrita por Γ_s^+ e Γ_s^- , também estão inclusas. 88
- 6.3 Energia da CB e dos éxcitons de uma monocamada de MoS₂ em um substrato ferromagnético, em função do campo de exchange J_s . Painel esquerdo: energia do estado mais baixo com spin-up (vermelho) e spin-down (azul) da CB, em (a) K e (b) K'. As linhas vermelha e azuis correspondem às subbandas dos estados com spin-up e -down respectivamente. Um cruzamento entra as subbandas ocorre em $J_s = J_c^{sp} \approx 10$ meV no vale K. No painel à direita: (c) separação dos éxcitons no vale ΔE_{vs} definido pela diferença de energia entre estados excitônicos correspondentes nos vales K e K'. As linhas sólidas e tracejadas representam a separação do vale para os estados bright e dark respectivamente. (d) Separação entre os éxcitons dark e bright ΔE_{bd} nos vales K(azul) e K'(amarelo). Em $J_c^{exc} \approx 5$ meV, a diferença de energia no vale K muda de sinal, isso indica a mudança do caráter do estado fundamental de bright para dark. O efeito multicorpos se manifesta na diferença dos valores de J_c^{sp} e J_c^{exc} 90
- 6.4 Representação esquemática dos níveis de energia do éxciton nos vales K e K', e dos principais espalhamentos inter e intra-vale na monocamada de MoS₂, incluindo a emissão de éxcitons bright após a excitação por uma luz linearmente polarizada, para três regimes diferentes. (a) e (d) $J_s < J_c^{exc}$, (b) e (e) $J_s > J_c^{exc}$ e (c) e (f) $J_s \gg J_c^{exc}$, sendo os painéis superiores com temperatura baixa (10 K) e os inferiores com temperatura ambiente (300 K). Aqui J_c^{exc} é o valor crítico do campo de exchange o qual muda a natureza do estado fundamental de bright para dark. As curvas laranjas e pretas representam os níveis de energia dos éxcitons bright e dark respectivamente. As setas indicam os canais de espalhamento e recombinação mais prováveis. Dentre eles, as setas vermelhas indicam a recombinação do éxciton radioativo, as setas verdes representam a excitação intra-vale devido a relaxação/temperatura, as roxas correspondem ao espalhamento inter-vale mediado por fônons. 92
- 6.5 Intensidade de fotoluminescência nos vales K e K' (painéis à esquerda) e polarização do vale (painéis à direita) dos éxcitons bright em uma monocamada de MoS₂, sob efeito de um substrato ferromagnético e excitado com uma luz linearmente polarizada, em função do campo de exchange. Os painéis superiores representam os resultados com temperatura 10 K e os inferiores com 300 K. A linha tracejada vertical corresponde a $J_s = J_c^{exc}$ e serve como guia. 93

6.6	Intensidade de fotoluminescência nos vales K e K' (painéis à esquerda) e polarização do vale (painéis à direita) dos éxcitons bright em uma monocamada de MoS ₂ , sob efeito de um substrato ferromagnético e excitado com uma luz linearmente polarizada, em função do campo de exchange. Nós consideramos três valores diferentes para o campo de exchange (a) e (b) $J_s = 4$ meV, (c) e (d) $J_s = 7$ meV e (e) e (f) $J_s = 20$ meV.	94
6.7	Dinâmica do éxciton em uma monocamada de MoS ₂ em um substrato magnético. O código de cores representa a polarização do vale de um éxciton bright em função da temperatura, intensidade do exchange J_s e força do acoplamento elétron-fônon α	96
6.8	Polarização do vale, calculada a temperatura ambiente, em função do tempo de vida de um éxciton dark (τ_d), normalizado pelo tempo de recombinação de um éxciton bright ($\tau_b = 10$ ps). Nós consideramos a força do acoplamento elétron-fônon $\alpha = 10^5$ ps ⁻² eV ⁻³ , e dois campos diferentes de exchange, $J_s = 4$ meV e $J_s = 7$ meV.	97
6.9	Intensidade PL e VP dos éxcitons de uma monocamada de MoS ₂ , excitados com luz linearmente polarizada, em um substrato ferromagnético, com um campo de exchange inclinado $\vec{J} = (J_{\parallel}, J_{\perp})$, a temperatura ambiente. (a)-(c) Intensidade PL de um éxciton bright $X_{K,B}$ e um inicialmente dark $X_{K,D}$, no vale K, em função de J_{\parallel} para diferentes valores de J_{\perp} . (d)-(f) VP para os éxcitons bright e dark correspondentes.	101
6.10	Relação ON/OFF dos BDE, para uma monocamada de MoS ₂ em um substrato ferromagnético. A intensidade da emissão desses estados em função de J_{\perp} , normalizados pelo valor correspondente da intensidade de $J_{\perp} = 0$, foi plotado em escala logarítmica, para diferentes valores de J_{\parallel}	103
6.11	Espectro PL dos éxcitons bright nos vales K e K' ($X_{K,B}$ e $X_{K',B}$, respectivamente) e o BDE no vale K ($X_{K,D}$) em uma monocamada de MoS ₂ sob um campo de exchange inclinado. (a) Espectro de emissão com $J_s = 7$ meV e diferentes direções de magnetização. Com um ângulo inclinado, três picos são claramente distinguidos, $X_{K,B}$ e $X_{K,D}$ com emissão σ^+ , e $X'_{K,B}$ com σ^- . (b) Com um campo de exchange totalmente no plano, as emissões σ^+ e σ^- são equivalentes, devido a simetria de inversão temporal. A emissão de um estado bright e um BDE são observadas, contudo o último possui intensidade consideravelmente menor que o primeiro. (c) Intensidade PL em função do tempo, com o sistema excitado por um pulso Gaussiano, linearmente polarizado, a 300 fs, centrado a 3 fs. O decaimento exponencial da emissão de $X_{K,D}$ é consideravelmente maior que os de $X_{K,B}$ e $X_{K',B}$	104
6.12	Mapa de cores da evolução da intensidade do espectro PL em função do campo de exchange (a) no plano e (b) inclinado.	106

1	Representação gráfica dos elementos de matriz utilizados na aproximação de dois centros de Slater-Koster.	122
---	--	-----

LISTA DE TABELAS

2.1	Constante da rede para os DCMTs e o ângulo θ entre o plano yz e os átomos M e X dos DCMTs.	11
2.2	Vetores de salto considerados no nosso modelo e suas respectivas coordenadas relativas com o sítio (m, n) . \vec{A}_i representa os primeiros vizinhos do tipo M-X com $i = 1, \dots, 3$, \vec{S}_i e \vec{C}_i correspondem aos primeiros e segundos vizinhos do tipo M-M /X-X, respectivamente, onde $i = 1, \dots, 6$. $l = a/(\sqrt{3} \cos\theta)$, $d = a\sqrt{3}$ e $\theta = 0,710 \text{ rad}$	21
2.3	Orbitais atômicos utilizados em nosso MTB e sua simetria sobre a reflexão no plano xy (M1). Os índices t e b referem-se aos átomos do tipo X nas camadas superiores e inferiores respectivamente. O índice numérico se refere à ordem em que as funções de base são arranjadas na construção da matriz do Hamiltoniano. O subíndice e e o indicam se as funções de base são pares ou ímpares, respectivamente.	22
2.4	Resultado do termo $\vec{L} \cdot \vec{S}$ para os orbitais atômicos s e p	28
2.5	Resultado do termo $\vec{L} \cdot \vec{S}$ para os orbitais atômicos d	28
2.6	Orbitais atômicos utilizados em nosso MTB com SOC e sua simetria sobre a reflexão no plano xy (M1). Os índices t e b referem-se aos átomos do tipo X nas camadas superiores e inferiores respectivamente. O índice numérico se refere à ordem em que as funções de base são arranjadas na construção da matriz do Hamiltoniano. O subíndice e e o indicam se as funções de base são pares ou ímpares, respectivamente.	29
2.7	parametros SOC em eV para os metais de transição ($\alpha = Mo, W$) e calcogênios ($\alpha = S, Se, Te$).	31
4.1	Polarizabilidade 2D efetiva para as monocamadas de DCMTs 2H (15).	64
1	Parâmetros SK pares, em eV, utilizados no MTB para as monocamadas de DCMTs, o índice e/o corresponde a parte par/ímpar do Hamiltoniano, os parâmetros Ed/Es representam a energia do sítio para os átomos M/X, os parâmetros de salto V estão relacionados às interações de primeiros vizinhos entre átomos do tipo M-M, X-X e M-X, os parâmetros de salto K representam as interações de segundos vizinhos entre átomos do tipo M-M e X-X.	126
2	Parâmetros SK ímpares, em eV, utilizados no MTB para as monocamadas de DCMTs, o índice e/o corresponde a parte par/ímpar do Hamiltoniano, os parâmetros Ed/Es representam a energia do sítio para os átomos M/X, os parâmetros de salto V estão relacionados às interações de primeiros vizinhos entre átomos do tipo M-M, X-X e M-X, os parâmetros de salto K representam as interações de segundos vizinhos entre átomos do tipo M-M e X-X.	127

1 INTRODUÇÃO

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

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

Nos últimos anos a comunidade científica tem demonstrado um enorme interesse em produzir cristais atômicos nanoestruturados bidimensionalmente, os quais podem ser vistos como planos da espessura de um átomo, provenientes de cristais *bulk*. Durante várias décadas, havia um consenso que esses materiais bidimensionais (2D) não poderiam existir em sua forma livre, pois os mesmos retornariam a seus cristais tridimensionais (3D). Flutuações térmicas nessas redes cristalinas conduziriam a deslocamentos atômicos que se tornariam comparáveis às distâncias interatômicas em qualquer temperatura finita, tornando a estrutura instável (16). Essa idéia foi refutada pelo físicos Novoselov e Geim, ambos da Universidade de Manchester, ao conseguirem isolar uma folha simples de átomos de carbono, material que fora denominada grafeno. Primeiramente o estudo teórico desse novo material fora realizado por Wallace (17) para descrever a estrutura do grafite. O grafite é um derivado do carbono composto por camadas de grafeno superpostas e fracamente ligadas através das ligações de Van der Waals. Apesar do seu amplo estudo teórico, somente foi possível sua obtenção experimental em 2004 (18), mediante a técnica de esfoliação mecânica comumente conhecida como "Técnica da Fita Adesiva", representada na Fig 1.1. O seu descobrimento gerou o aparecimento de um grande número de trabalhos teóricos e experimentais, sendo atualmente um campo de pesquisa muito estudado.

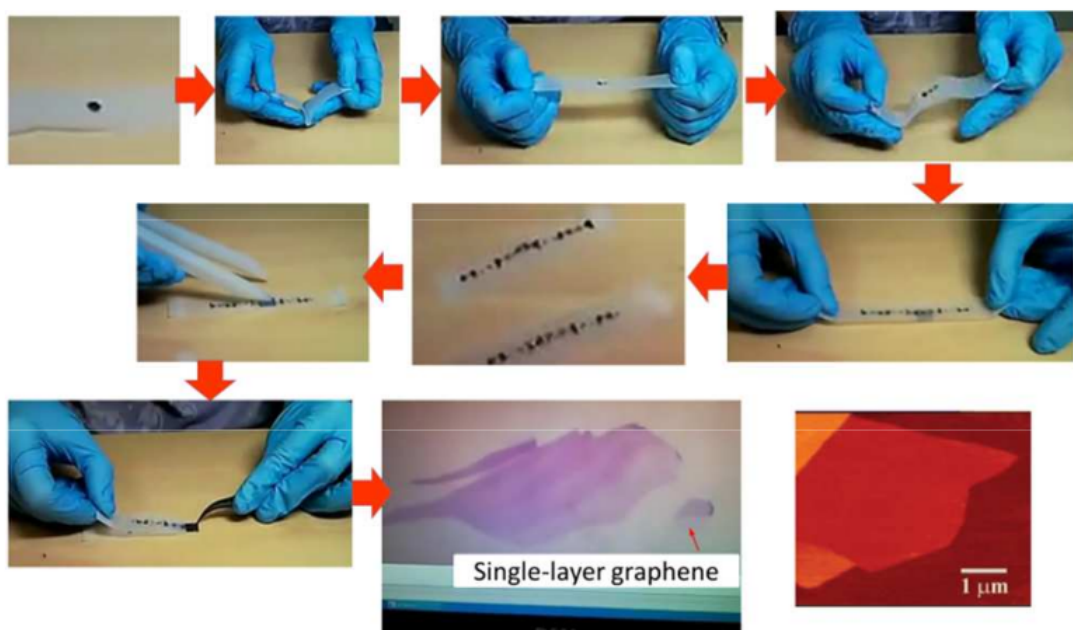


Figura 1.1: Representação esquemática da Técnica da Fita Adesiva, utilizada para obtenção do grafeno. Adaptada de (1)

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

Alguns desses materiais bidimensionais, em contraste com o grafeno, são semicondutores com um *bandgap* normalmente na faixa do espectro visível, dentre eles temos o MoS₂ como exemplo, tornando-os altamente atrativos para aplicações na optoeletrônica(19, 20). As propriedades semicondutoras que o MoS₂ e alguns outros DCMT possuem, os tornam adequados para transistores de baixa potência, os quais podem ser melhores que quaisquer dispositivos conhecidos com grafeno, porém esses sistemas atualmente são muito desordenados e possuem baixa mobilidade dos elétrons (21). Vemos que possuímos uma grande família de cristais bidimensionais (2D) com uma vasta gama de estruturas eletrônicas, as quais podem se manifestar em uma grande variedade de sistemas eletrônicos.

Monocamadas de DCMTs, os quais possuem a fórmula generalizada MX₂, onde M é um metal de transição dos grupos 4-10 e X é um calcogênio, exibem propriedades químicas versáteis. Isso oferece oportunidades para pesquisas fundamentais e tecnológicas em uma grande variedade de campos, incluindo dispositivos eletrônicos como transistores e circuitos lógicos. A exfoliação

desses materiais em monocamadas ou em algumas poucas camadas preservam suas propriedades e ainda adicionam algumas características devido ao efeito do confinamento (22, 23). A química dos componentes do MX_2 nos oferece oportunidade de ir além do grafeno e abrir novos caminhos tecnológicos com o uso de materiais inorgânicos bidimensionais.

Os DCMTs dos grupos 4-7 possuem predominantemente suas estruturas divididas em camadas enquanto os grupos 8-10 comumente não se encontram com esse tipo de divisão. Cada camada tem a espessura de 6-7 Å, as quais consistem em uma camada de metal de transição entre duas camadas de calcogênios. O comprimento das ligações do tipo M-M variam de 3.15 Å a 4.03Å, dependendo do tamanho do metal e dos íons do calcogênio. Esses valores são 15 a 25% maiores que o comprimento de ligação encontrado nos sólidos formados por metais de transição, indicando sobreposição energética e espacial limitada dos orbitais d nos componentes dos DCMTs. As camadas de DCMTs podem ser encontradas, tanto com estrutura geométrica trigonal prismática quanto octaédrica (também chamada de trigonal anti-prismática), dependendo da combinação do metal com o calcogênio, uma das duas estruturas é termodinamicamente mais estável.

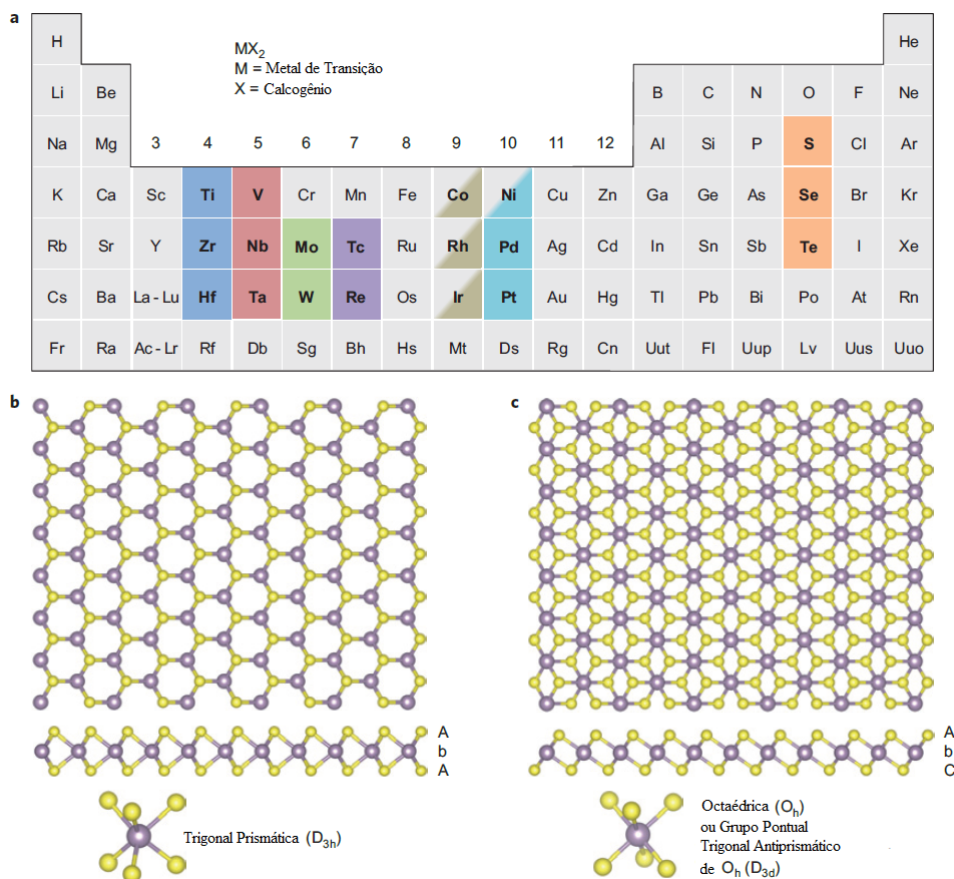


Figura 1.2: (a) Existem por volta de 40 tipos de DCMTs, os metais de transição e os três calcogênios que predominantemente formam cristais com estruturas em camadas estão demarcados na tabela periódica, os elementos parcialmente demarcados não formam estruturas em camadas com todos os calcogênios demarcados. (b) Vista de uma estrutura trigonal prismática (2H) de um DCMT. (c) Vista de uma estrutura octaédrica (1T) de um DCMT (7).

A estrutura eletrônica dos DCMTs depende fortemente da geometria estrutural da rede do metal de transição e seus elétrons no orbital d , a estrutura octaédrica forma os orbitais degenerados d_{z^2, x^2-y^2} e $d_{xy, xz, yz}$ que podem acomodar conjuntamente os elétrons, por outro lado os orbitais na estrutura trigonal prismática se dividem em três grupos d_{z^2} , $d_{x^2-y^2, xy}$ e $d_{xz, yz}$ com um *gap* (≈ 1 eV) entre os primeiros dois grupos de orbitais. A escolha da estrutura predominante adotada pelos DCMTs dependem primeiramente do elétron oriundo do orbital d do metal de transição, no grupo 4 todos se encontram com estrutura octaédrica (1T), mostrado na figura 1.2(b), já o grupo 5 se encontra tanto com estrutura octaédrica, quanto trigonal prismática (2H), mostrado na figura 1.2(a), o grupo 6 é geralmente encontrado com a estrutura trigonal prismática, o grupo 7 na estrutura octaédrica distorcida e o grupo 10 na estrutura octaédrica. Existem diversas técnicas para se obter esses materiais, tais como métodos de esfoliação líquida (LEM) e deposição química de vapor (CVD), mais detalhes sobre as propriedades químicas desses materiais podem ser achados em (24). Os DCMTs estudados nesse trabalho, possuem configuração mais estável do tipo trigonal prismática (2H), por isso focaremos nosso estudo apenas nessa geometria.

Monocamadas de DCMTs 2H, possuem um "bandgap" entre 1 e 2,5 eV, com dois vales inequivalentes K e K' degenerados na zona de Brillouin da sua estrutura eletrônica, além de uma curvatura de Berry não nula (25). A quebra da simetria de inversão da monocamada permite que os graus de liberdade dos vales sejam acessados seletivamente através da helicidade óptica, tornando possível sondar e manipular os portadores de carga nos dois vales (22). Além disso, a forte interação spin-órbita em conjunto com o acoplamento do spin e do vale resultam em uma física de acoplamento do spin com o pseudo-spin do vale. Isso é demonstrado não somente de forma experimental, na luminescência seletiva do vale (26, 27), geração de coerência óptica no vale (26), espectroscopia de magneto-fotoluminescência com vale resolvido (28, 29), mas também da forma teórica (30, 31, 5). Portanto, além das características físicas convencionais, os DCMTs também exibem um grau robusto de liberdade no vale. Isso torna os DCMTs uma plataforma única e muito promissora para o processamento de informação quântica baseada tanto no spin do elétron como no pseudo-spin do vale (32, 33, 34). Um requisito crucial para atingirmos esse objetivo é acharmos estados em que a degenerescência do vale seja quebrada. Desde que o momento magnético de um estado no vale K e K' possuem a mesma magnitude mas sinais opostos (27, 35), o campo magnético pode quebrar a degenerescência do vale. Conformemente, o requisito para realizar o processamento de informação quântica envolvendo o pseudo-spin do vale é satisfeito.

O *bulk* da monocamada dos DCMTs, exibe um forte confinamento de portadores em uma dimensão, mas preserva a dispersão do tipo *bulk* no plano bidimensional (36). Diferentemente, o PQ de DCMT é restrito nas três dimensões, o que o faz apresentar propriedades eletrônicas e ópticas ajustáveis com o tamanho, além das suas características relacionadas ao grau de liberdade do spin e do vale, herdados dos materiais bidimensionais do tipo *bulk*. Portanto os PQs de DCMTs tem o potencial de serem promissores blocos de construção de sistemas integrados de informação quântica, além de sistemas optoeletrônicos e spintrônicos. Por outro lado, o emergente campo de tecnologia da informação quântica, como incondicionalmente a criptografia quântica,

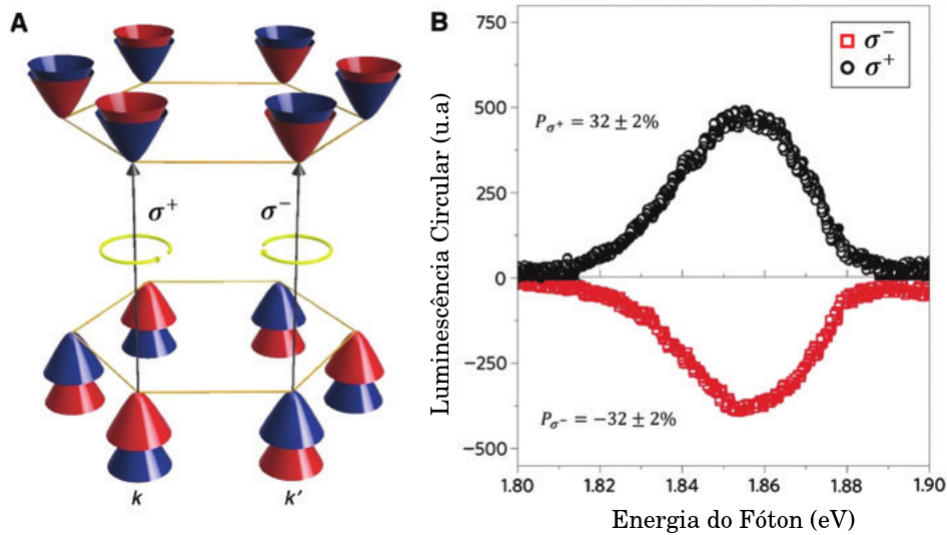


Figura 1.3: (a) Representação gráfica da seleção do vale, mediante excitação com luz circularmente polarizada. (b) Luminescência circular para dois tipos diferentes de polarização circular da luz, à temperatura de 10 K. Adaptada de (2)

comunicação e computação quantum-fotônicas necessitam do desenvolvimento de fontes de fótons individuais (33). Recentemente, emissores de fótons individuais baseados em defeitos em monocamadas de DCMTs com diferentes tipos de amostras (WSe_2 e MoSe_2) foram relatados, porém somente funcionam em temperaturas criogênicas (33).

Nos últimos anos, têm se utilizado muito cálculos de primeiros princípios para a obtenção da estrutura eletrônica, principalmente a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), tais métodos possuem um elevado custo computacional, tornando o cálculo inviável para grandes estruturas; para isso podemos utilizar o método de Tight-Binding (MTB).

O MTB tem sido amplamente utilizado para o cálculo de estrutura eletrônica de moléculas e sólidos, quando comparado com o DFT o MTB possui uma velocidade de 3 a 4 ordens de magnitude mais rápido. Assim sendo ele é particularmente útil para sistemas amplos, com grandes quantidades de átomos, tais como: pontos quânticos (PQs), com amostras desordenadas e não homogêneas, sobre aplicação de pressão (strain), nanoestruturas em larga escalas (nanofitas, nanotubos), materiais com multicamadas torcidas, entre outros. O MTB se destaca em sistemas nos quais os efeitos da mecânica quântica sejam relevantes e o cálculo de primeiros princípios apresenta um custo computacional muito alto. Para os materiais nanoestruturados compostos pelos DCMTs, a situação se torna ainda mais crítica, pois as bandas eletrônicas dos DCMTs são constituídas por vários orbitais d, do metal de transição, e os orbitais p, provenientes dos calcogênios do grupo VI, o que torna a simulação de primeiros princípios muito mais desafiadora.

Como os materiais nanoestruturados são os principais blocos de construção dos dispositivos optoeletrônicos atuais e potenciais, o MTB é altamente recomendável. Por outro lado, um Hamiltoniano construído de forma fisicamente transparente pela escolha de uma base formada pelos orbitais atômicos nos fornece uma interpretação intuitiva para a estrutura eletrônica de sistemas

complexos. Consequentemente o cálculo de Tight-Binding pode apresentar resultados com a física subjacente de forma mais transparente que o DFT. Outra vantagem do MTB, em comparação com as simulações de primeiros princípios, é que ele fornece um bom ponto de início para uma futura inclusão do efeito de multicorpos da interação elétron-elétron, bem como seus efeitos dinâmicos.

De acordo com a forma que definimos os parâmetros de salto (*hopping*), podemos classificar os modelos existentes de Tight-Binding, para os DCMTs 2H, em dois grandes grupos: um em que os parâmetros de salto são definidos utilizando a teoria de grupos(4, 5, 9) e outro em que a aproximação de dois centros de Slater-Koster(SK) (37) é utilizada (8, 6, 7, 38, 39, 40). O primeiro grupo fornece uma estrutura da banda bem ajustada com os resultados do DFT, porém necessita de um número maior de parâmetros, além de apresentar uma assimetria dos orbitais (41), o que faz com que se torne difícil a aplicação desses modelos para estruturas como pontos quânticos, nanofitas do tipo "*armchair*" e outros. O segundo grupo nos fornece modelos nos quais a estrutura da banda não fica tão bem ajustada para os níveis mais distantes do nível de Fermi, porém nos permite estudar quaisquer estruturas, algumas bandas tem o seu ajuste sacrificado em prol de melhorarmos os níveis mais próximos ao nível de Fermi.

No final dos anos 90, houve um grande reavivamento de pesquisas interessadas na dinâmica do spin, dos semicondutores, iniciando através do trabalho experimental de Awschalom e outros co-autores (42, 43). Um extenso número de trabalhos experimentais e teóricos foram realizados em diversos aspectos das propriedades de spin. As propriedades do relaxamento e defasamento do spin no domínio temporal (em sistemas espacialmente uniformes) e no domínio espacial (na difusão e transporte do spin) foram exploradas em diferentes materiais em diversas condições (como temperatura, campos externos, dopagem da densidade e do material, além de deformações) e dimensões (bulk, poços quântico, fios quânticos e PQs). Dentre esses materiais estão inclusos os semicondutores dos tipos III-V e II-VI de blend de zinco e wurtizita, além do germânio e o silício como semicondutores magnéticos diluídos. Os mecanismos de relaxação e defasamento do spin foram revisados e reinvestigados em diferentes condições.

O estudo das propriedades dos materiais relacionadas ao spin teve muito progresso, junto a investigações que visam facilitar uma melhor compreensão dos fenômenos observados, bem como a manipulação da coerência do spin. Muitas propriedades relacionadas com o spin, tais como efeito spin Hall (44, 45, 46, 47, 48, 49, 50), efeito de arrasto spin Coulomb (51, 52, 53), efeito fotogalvânico do spin (54, 55) e efeito hélice do spin (56, 57, 58), foram descobertos. Com o intuito de construir dispositivos spintrônicos, tais como transistores de spin, houve extensas investigações sobre a injeção e detecção do spin. Houve muito progresso na injeção de spin de materiais ferromagnéticos em semicondutores. No entanto, uma realização satisfatória do transistor de spin, que é crucial para aplicação da spintrônica dos semicondutores, ainda está por vir. Apesar de décadas de estudos, uma compreensão teórica do relaxamento e do defasamento do spin, que é um dos pré-requisitos para a realização da spintrônica, tanto em sistemas espacialmente uniformes quanto não uniformes, ainda não é totalmente alcançada.

Os dois vales, energeticamente degenerados, são relacionados através da simetria de inversão temporal e podem ser seletivamente endereçados através da polarização circular da luz. Devido ao confinamento espacial 2D, blindagem dielétrica reduzida bem como uma grande massa efetiva dos elétrons e buracos, as monocamadas de DCMTs possuem uma forte interação Coulombiana (59, 60). Consequentemente, eles possuem éxcitons fortemente ligados, que são fortemente confinados no plano da monocamada, com um pequeno raio de Bohr. Suas energias de ligação são tipicamente duas ordens de magnitude maior do que a dos semicondutores convencionais, o que torna possível a observação dos éxcitons em temperatura ambiente (61, 62, 63, 64, 65).

De acordo com a configuração dos spins, os éxcitons podem ser divididos em dois tipos nos DCMTs, os éxcitons ópticamente ativos (bright), que possuem o par elétron-buraco com spins paralelos, e os éxcitons ópticamente inativos (dark), no qual o par possui spins opostos, a regra de seleção do spin faz com que os primeiros emitam luz e os segundos não, para os DCMTs 2H com Mo, o estado fundamental possui os spins paralelos enquanto, nos com W, o estado fundamental possui os spins antiparalelos (66, 4, 67). O ordenamento dos spins controla o comportamento da dependência da temperatura na intensidade de fotoluminescência (PL), aumentando a temperatura de 4 K para 300 K, a intensidade PL dos DCMTs 2H com Mo, diminui uma ordem de magnitude, enquanto para os DCMTs com W, aumenta uma ordem de magnitude (68). Isto ocorre devido ao fato da excitação térmica diminuir a população do estado fundamental excitônico bright no caso dos DCMTs com Mo, enquanto aumenta a população dos estados bright excitados nos DCMTs 2H com W. Por outro lado, os estados excitônicos dark possuem um maior tempo de vida, o que faz com que possam servir como um reservatório para polarização do vale (VP), aumentando o grau de VP nos DCMTs 2H com W em comparação aos com Mo (69). Isso implica que o alinhamento dos estados excitônicos dark e bright, os quais são definidos principalmente pela separação spin-órbita na banda de condução (CB), afeta fortemente a VP. É assim desejável, desenvolver uma forma de controlar tal alinhamento.

Gerar e manipular a VP, é um primeiro passo crítico em direção a aplicações em valetrônica. A dinâmica da VP nas monocamadas de DCMTs 2H fora alcançada por "optical pumping" ou efeito Stark óptico, oferecendo um novo paradigma para dispositivos optoeletrônicos. Como a dinâmica da VP é baseada na excitação óptica, para criar uma distribuição entre os portadores e os fótons com um equilíbrio não transiente nos dois vales, o tempo de vida extremamente curto, dos éxcitons bright nas monocamadas de DCMTs 2H, limita severamente a manipulação do grau de liberdade do vale. Uma rota alternativa para VP é levantar a degenerescência do vale, através da aplicação de um campo magnético fora do plano (28, 70, 71). A separação Zeeman do vale, entretanto, é muito pequena, com valores típicos de 0.1-0.2 meV por Tesla (29, 72, 73). Consequentemente, uma separação entre os vales, mediante Zeeman, só pode ser atingida com campos magnéticos muito fortes (73). Além disso, temos o baixo tempo de vida dos éxcitons bright, tornando difícil estabelecer um grande desbalanceamento do equilíbrio populacional apesar da presença da separação do vale (74). Conseguir uma VP robusta e estática em temperatura ambiente é algo ainda mais desafiador, pois a VP nos DCMTs 2H é tipicamente suprimida pelo aumento da temperatura, devido à distribuição térmica aleatória dos estados eletrônicos excitados

(75).

Para contornar a dificuldade de gerar uma separação dos vales, sem a necessidade de um campo magnético grande, temos como opção o efeito de proximidade magnética, o qual é gerado através do contato entre o DCMT e um substrato com propriedades ferromagnéticas (ou anti-ferromagnéticas), tais como EuO (10, 76) e EuS (77), os quais podem gerar uma separação no vale de pelo menos uma ordem de grandeza maior que a aplicação de um campo magnético externo. A direção de magnetização desses substratos podem ser alteradas através da aplicação de um fraco campo magnético externo, o qual interfere muito pouco na separação dos vales. Com uma direção de magnetização do substrato, com uma componente no plano, os spins das bandas de condução (CBs) se misturam, fazendo com que a regra de seleção óptica seja relativizada, permitindo que éxcitons inicialmente sem atividade óptica emitam luz, como ponto positivo também temos que esses éxcitons possuem um tempo de vida, de pelo menos uma ordem de grandeza superior aos puramente bright, o que possibilita aplicações dos mesmo em valetrônica.

Os fatos citados acima serão estudados mediante o método de Tight-Binding (MTB), através da adição de um Hamiltoniano efetivo ao MTB para os efeitos de proximidade. Com a função de onda do MTB calcularemos o acoplamento elétron-buraco, mediante interação Coulombiana, para obtermos as energias dos éxcitons, através da equação de Bethe-Salpeter (BSE). Também calcularemos sua atividade óptica através do cálculo da força do oscilador, mediada pela probabilidade de transição entre um estado ocupado para um estado não-ocupado através da interação do material com a radiação(luz). Com esses dados em mão poderemos calcular a VP e a intensidade PL através de uma dinâmica dos éxcitons no vale, a qual mostra a evolução das populações dos éxcitons dark e bright em ambos os vales K e K' , por um conjunto de equações diferenciais de taxa. Os parâmetros utilizados nessas equações serão fornecidos diretamente do MTB+BSE e de medidas experimentais. Nesse trabalhos estudaremos 5 DCMTs 2H, do grupo VI, MoS_2 , $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2 e WSe_2 , porém grande parte dos nossos resultados, principalmente da dinâmica dos éxcitons no vale, serão focados no MoS_2 , devido a uma maior quantidade de trabalhos teóricos e experimentais do mesmo na literatura, embora a metodologia aplicada possa ser facilmente estendida aos demais sistemas.

Este trabalho se encontra dividido em 7 capítulos. Sendo o capítulo 1 correspondente a essa introdução. No capítulo 2 abordaremos a estrutura cristalina dos DCMTs e faremos uma breve introdução sobre a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), sendo que desse método extraímos os parâmetros do MTB, no restante do capítulo abordaremos o método de Tight-Binding de uma forma geral e depois aplicando o mesmo aos DCMTs 2H, mostraremos também o cálculo para nanofitas de DCMTs nesse capítulo. No capítulo 3 abordaremos os efeitos de proximidade, justificando a aplicação dos mesmos nos DCMTs 2H, bem como mostrando uma modelagem efetiva para inclusão de tais efeitos no MTB. O capítulo 4 trata dos éxcitons, mostrando a metodologia escolhida (MTB+BSE) para o cálculo dos mesmos, além de mostrar como obter o espectro de absorção para os DCMTs 2H. No capítulo 5 mostraremos como esse espectro é alterado mediante os efeitos de proximidade, mencionados no capítulo 3. No capítulo 6, utilizaremos todos os resultados obtidos nos capítulos anteriores para calcularmos a dinâmica dos éxcitons no vale, a

qual recebe parâmetros oriundos dos cálculos realizados nos capítulos anteriores dessa tese, calculando a polarização do vale e a intensidade da emissão de PL, vendo como essas grandezas são alteradas pelos efeitos de proximidade e temperatura. No capítulo 7 apresentaremos uma breve conclusão dos resultados apresentados na tese, bem como abordaremos perspectivas para futuros trabalhos com os DCMTs 2H.

2 ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS DCMTS 2H

Este capítulo tem por objetivo abordar brevemente a estrutura cristalina dos DCMTs na seção 2.1, o método DFT na seção 2.2, para depois introduzir o formalismo do MTB na seção 2.3, na seção 2.4 mostraremos o o MTB aplicado para os DCMTs (MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , WS_2 e WSe_2), sem os termos referentes a interação spin-órbita. Na seção 2.5 estudaremos como introduzir o efeito do acoplamento spin-órbita nesses materiais. Na seção 2.6 faremos uma comparação do MTB proposto com os demais apresentados na literatura e para finalizar o capítulo, na seção 2.7 estudaremos a aplicação no MTB nas nanofitas do tipo Armchair e Zig-Zag, estudando sua estrutura eletrônica e algumas propriedades topológicas.

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA DOS DCMTS

Os DCMTs dos grupos IV-VII apresentam estrutura cristalina em camadas, podendo ser esfoliados até uma única camada, com espessura de poucos átomos. Esses cristais se apresentam na literatura com três arranjos cristalinos: o arranjo 1T apresenta uma estrutura Octaédrica, os arranjos 2H e 3R apresentam uma estrutura Trigonal Prismática, conforme mostrado na Fig 2.1.

Os DCMTs do grupo VI, foco desse trabalho, possuem como metal de transição o Mo e o W, apresentam a estrutura 2H com maior estabilidade termodinâmica, as demais estruturas são instáveis, por isso estudaremos apenas as estruturas do tipo 2H nesse trabalho.

Os cristais das monocamadas de DCMTs do tipo 2H, possuem uma estrutura hexagonal, formando um arranjo do tipo colméia, devido a translação entre as três redes de Bravais hexagonais, uma rede do metal de transição e duas redes dos calcogênios.

As posições dos átomos na rede cristalina, das monocamadas dos DCMTs 2H, podem ser calculadas pela seguinte expressão

$$\vec{R} = l\vec{R}_1 + m\vec{R}_2 + \vec{T}_\gamma$$

onde $\vec{R}_1 = (a, 0, 0)$ e $\vec{R}_2 = \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}a, 0\right)$, sendo a a constante da rede do cristal, $\gamma = (M, X_t, X_b)$ corresponde ao tipo de átomo na célula unitária, sendo M o metal de transição, $X_{t(b)}$ corresponde ao calcogênio no plano superior (inferior), \vec{T}_γ corresponde ao vetor de translação do átomo no interior da célula unitária. l, m são inteiros.

$$\vec{T}_M = (0, 0, 0)$$

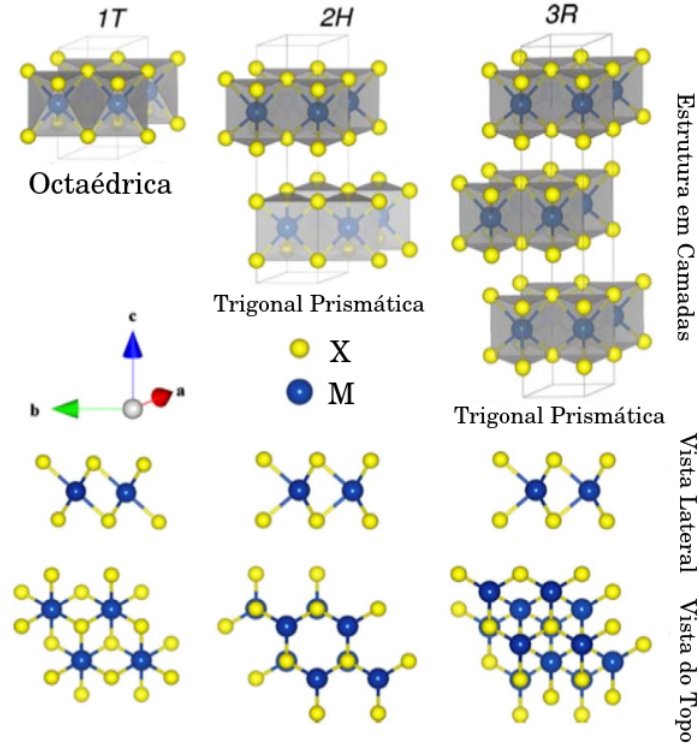


Figura 2.1: Tipos de estruturas cristalinas em que os DCMTs se apresentam.

$$\vec{T}_{X_t} = \frac{a}{\sqrt{3}\cos\theta} (0, \cos\theta, \sin\theta)$$

$$\vec{T}_{X_b} = \frac{a}{\sqrt{3}\cos\theta} (0, \cos\theta, -\sin\theta)$$

onde θ rad, é o ângulo entre as ligações do metal de transição e o calcogênio e o plano xy .

Os valores experimentais tanto para a constante da rede a e o ângulo θ são fornecidos na tabela 2.1 (78, 79, 80, 81).

	MoS ₂	MoSe ₂	MoTe ₂	WS ₂	WSe ₂
$a(\text{Å})$	3.166(81)	3.288(80)	3.519(79)	3.1532(78)	3.282(78)
$\theta(\text{rad})$	0.710	0.710	0.710	0.710	0.710

Tabela 2.1: Constante da rede para os DCMTs e o ângulo θ entre o plano yz e os átomos M e X dos DCMTs.

Os vetores da rede recíproca \vec{b}_1 e \vec{b}_2 , equivalentes a \vec{R}_1 e \vec{R}_2 da rede real, possuem a seguinte expressão

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

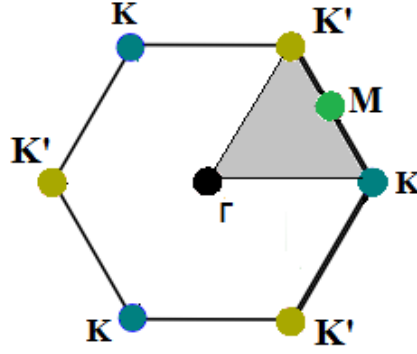


Figura 2.2: Primeira zona de Brillouin e seus pontos de alta simetria para os DCMTs do tipo 2H.

e

$$\vec{b}_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} (0, 1, 0). \quad (2.1)$$

A primeira zona de Brillouin dos DCMTs 2H é hexagonal, os pontos de alta simetria Γ , K e M são definidos, $\Gamma = (0, 0)$, $K = \left(\frac{4\pi}{3a}, 0\right)$ and $M = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\sqrt{3}\pi}{3a}\right)$, mostrados na Fig 2.2.

2.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

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

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_i^{N_N} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 \right) + \sum_i^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \right) + \sum_{ij} \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right) \\ & + \sum_{i \neq j} \left(\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \sum_{i \neq j} \left(\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right) \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde R_i e R_j são as posições dos núcleos, r_i e r_j são as posições dos elétrons, M_i é a massa do núcleo, m_i é a massa dos elétrons e $Z_{i/j}$ é o número atômico. É impossível resolver esse problema de forma exata. A utilização da aproximação de Born-Oppenheimer (82), faz com que seja possível separar a parte eletrônica da parte nuclear, podendo resolver esses problemas de forma independente, dessa forma para o cálculo apenas da parte eletrônica, desaparecem com o primeiro termo da equação (2.2) e o último termo se torna uma constante, para cada conjunto de valores de \vec{R} , como resultados obtemos:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad (2.3)$$

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

O sistema, para obter soluções aproximadas, pode ser tratado adicionalmente com as bases dos teoremas de *Hohenberg-Kohn* (83). O primeiro dos teoremas dos estados de *Hohenberg-Kohn* diz que tanto o potencial externo $V(\vec{r})$ como a energia total do sistema, são um único funcional da densidade eletrônica $n(\vec{r})$. Portanto o funcional da energia $E[n(\vec{r})]$ pode ser expresso como

$$E[n(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int n(\vec{r})V(\vec{r})d\vec{r} + F[n(\vec{r})], \quad (2.4)$$

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

$$\hat{F} = \hat{T} + \hat{U}. \quad (2.5)$$

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

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

$$F[n] = T_s[n] + U_H[n] + E_{XC}[n] \quad (2.6)$$

onde o funcional $T_s[n]$ é a energia cinética do sistema não interagente e a segunda parte da equação (2.6) é a energia de *Hartree*, um termo de interação clássico, correspondente a função de onda construída como um produto do estado de partículas isoladas. O último termo da expressão $E_{XC}[n]$ é a relacionado à energia de troca-correlação, o qual leva em conta a repulsão quântica elétron-elétron resultante do princípio da exclusão de Pauli (energia de troca) e a energia de correlação é o termo que permanece desconhecido dentro do funcional $F[n(\vec{r})]$

$$E_c = F[n] - T_s[n] - U_H[n] - E_X \quad (2.7)$$

Nós agora podemos resolver o problema de uma única partícula em um potencial $v_s(\vec{r})$, descrito pela equação de *Kohn-Sham*

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.8)$$

onde

$$v_s(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int d^3 r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{XC}[n](\vec{r}) \quad (2.9)$$

e

$$U_H[n](\vec{r}) = \int d^3 r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.10)$$

É importante notar que a solução da equação (2.8) necessita de um procedimento auto-consistente. Começamos com um "chute" inicial para a densidade do sistema não interagente, o qual determina o potencial $v_s[n]$. Então a equação (2.8) pode ser resolvida, e a densidade obtida $\sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2$ comparada com a do passo anterior, esse passo é repetido reiteradas vezes até que haja uma convergência entre a densidade $v_s[n]$ e a densidade obtida $\sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2$, obtida a convergência essa densidade é definida como a densidade do estado fundamental, minimizando o funcional da energia para o sistema físico

$$E[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_s | \Psi[n] \rangle \quad (2.11)$$

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

$$E_{XC}^{LDA} = \int d\vec{r} f(n(\vec{r})) \quad (2.12)$$

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

a inclusão do spin.

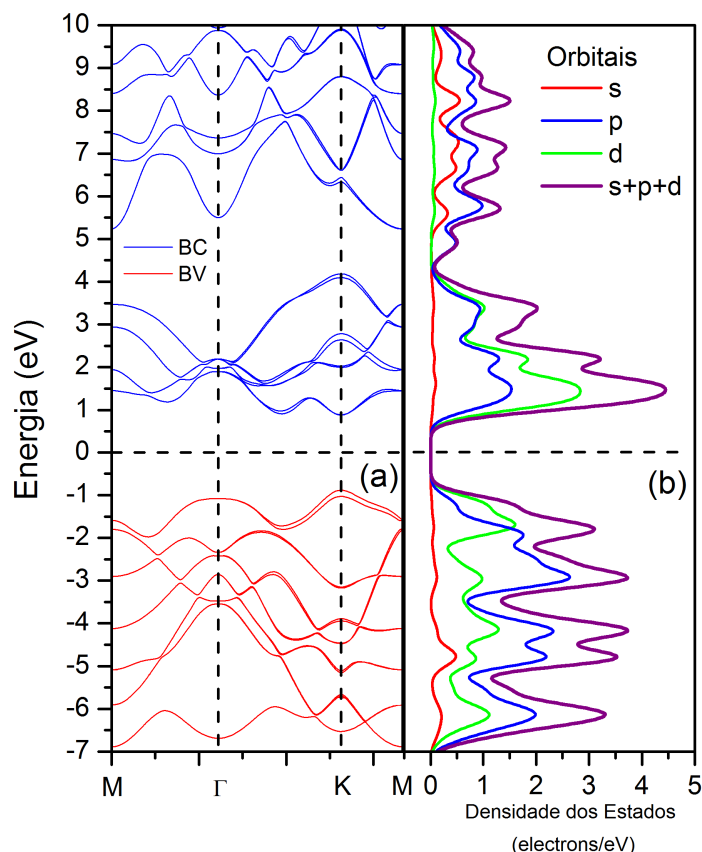


Figura 2.3: (a) Estrutura da banda do MoS₂ no caminho $M \rightarrow \Gamma \rightarrow K \rightarrow M$, obtidos através do cálculo DFT (b) Densidade dos Estados.

Métodos *Ab-initio* como o DFT, são muito úteis para uma análise inicial das propriedades de um material, pois necessitam de poucas informações do sistema, tais como tipos de átomos e geometria do cristal/molécula. Os dados obtidos desses métodos podem ser utilizados na obtenção de parâmetros para se fazer um cálculo de MTB. Os parâmetros de MTB ainda não estão muito bem definidos na literatura para o MoS₂, havendo muita discrepância entre os mesmos em diferentes artigos (4, 6, 7, 8, 9, 38), motivo pelo qual é importante realizar o ajuste desses parâmetros com o cálculo de métodos *Ab-initio*, visando garantir resultados coerentes na realização do método de MTB. A Fig (2.3) (a) mostra que a estrutura da banda da monocamada de MoS₂. Vimos que este material é com banda direta nos pontos K e K'. A Fig (2.3) (b) ilustra a densidade dos estados, percebemos um grande *gap* na banda; esses dados foram obtidos utilizando o pacote Quantum Espresso (3), o qual utiliza como funções de base as ondas planas, com pseudopotenciais totalmente relativísticos ("full relativistic") sobre a aproximação do funcional de gradiente de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) e um grid de $15 \times 15 \times 2 \vec{k}$.

2.3 O MÉTODO DE TIGHT-BINDING

Um átomo isoladamente possui níveis eletrônicos próprios os quais variam e dependem de suas características fundamentais. Quando dois átomos ou mais se aproximam, os estados dos átomos se acoplam obtendo uma nova estrutura para o sistema como um todo, a aglomeração periódica de átomos numa única estrutura forma o que se entende por estrutura cristalina. Em um material isolante, a superposição das funções de onda dos elétrons de valência nos átomos da rede cristalina é baixa, devido ao fato de estarem bem localizadas junto ao núcleo atômico e possuírem forte atração eletrostática com o mesmo. Para um material condutor, essa superposição das funções de onda é grande e os elétrons atingem grande mobilidade através do sólido. Os materiais semicondutores estão no meio dessa classificação, possuindo uma distribuição eletrônica não muito bem localizada, e com uma baixa superposição entre os elétrons de valência dos átomos vizinhos. O MTB é útil nesses casos, em que a sobreposição das funções de onda entre esses dois átomos vizinhos são suficientemente grandes para que sejam exigidas correções nas funções de onda de átomos isolados, mas não tão grandes a ponto de tornar a descrição atômica irrelevante. Dessa maneira, assume-se que o Hamiltoniano, H_{rede} , de toda rede cristalina pode ser aproximado, na vizinhança de cada ponto da rede, pelo Hamiltoniano, H , do átomo localizado nesse ponto. Porém, isso traz algumas desvantagens, pois esse método não nos permite incluir espectros contínuos (não sendo possível a descrição de níveis acima das bandas de condução). Para se encontrar as bandas de energia num sólido cristalino, temos que resolver a equação de Schrödinger, independente do tempo:

$$H |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle, \quad (2.13)$$

sendo o Hamiltoniano escrito como:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_{\vec{R}} V(\vec{r} - \vec{R}), \quad (2.14)$$

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

$$\Psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{n'=1}^j c_{nn'}(\vec{k}) \phi_{n'}(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.15)$$

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

$$\phi_{n'}(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}); (n = 1, 2 \dots j) \quad (2.16)$$

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

$$\begin{aligned} \phi_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{a}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi_n(\vec{r} + \vec{a} - \vec{R}) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi_n(\vec{r} - (\vec{R} - \vec{a})) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \phi_n(\vec{k}, \vec{r}). \end{aligned} \quad (2.17)$$

Como a auto-função $\Phi_n(\vec{k}, \vec{r})$ também precisa satisfazer o teorema de Bloch (2.17), o somatório da equação (2.15) é tomada somente para orbitais de Bloch $\phi_{n'}(\vec{k}, \vec{r})$ com o mesmo valor de \vec{k} .

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

$$E_n(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_n | H | \Psi_n \rangle}{\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle} = \frac{\int dr \Psi_n^* H \Psi_n}{\int dr \Psi_n^* \Psi_n} \quad (2.18)$$

Substituindo (2.15) em (2.18) e modificando os índices mudos temos:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\sum_{n,n'=1}^j c_{in}^* c_{in'} \langle \phi_n | H | \phi_{n'} \rangle}{\sum_{n,n'=1}^j c_{in}^* c_{in'} \langle \phi_n | \phi_{n'} \rangle} \equiv \frac{\sum_{n,n'=1}^j H_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}}{\sum_{n,n'=1}^j S_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}}. \quad (2.19)$$

$H_{nn'}(\vec{k})$ são conhecidos como elementos da integral de transferência (*hopping*), pois descrevem a troca dos elétrons entre os diferentes átomos da rede. $S_{nn'}(\vec{k})$ são os elementos da integral da matriz de sobreposição (*overlap*) os quais representam a sobreposição dos orbitais, sendo a base ortogonal quando $S_{nn'}(\vec{k}) = 0$, temos por definição:

$$H_{nn'}(\vec{k}) = \langle \phi_n | H | \phi_{n'} \rangle \quad (2.20)$$

$$S_{nn'}(\vec{k}) = \langle \phi_n | \phi_{n'} \rangle \quad (2.21)$$

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

$$\frac{\partial E_i(\vec{k})}{\partial c_{in}^*} = \frac{\sum_{n'=1}^N H_{nn'}(\vec{k}) c_{in'}}{\sum_{n'=1}^N S_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}} - \frac{\sum_{n'=1}^N H_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}}{\left(\sum_{n'=1}^N S_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}\right)^2} \sum_{n'=1}^N S_{nn'}(\vec{k}) c_{in'} = 0 \quad (2.22)$$

Multiplicando os dois lados da equação(2.22) por $\sum_{n'=1}^N S_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}$ e usando a expressão (2.18) no segundo termo, obtemos

$$\sum_{n'}^N H_{nn'}(\vec{k}) c_{in'} = E_i(\vec{k}) \sum_{n'}^N S_{nn'}(\vec{k}) c_{in'} \quad (2.23)$$

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

$$c_i = \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ c_{iN} \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

com isso escrevemos

$$Hc_i = E_i(\vec{k}) S c_i. \quad (2.25)$$

Podemos ainda transpor o lado direito da equação (2.25), obtendo-se

$$[H - E_i(\vec{k})S]c_i = 0. \quad (2.26)$$

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

$$\det[H - ES] = 0, \quad (2.27)$$

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

2.4 O MÉTODO DE TIGHT-BINDING APLICADO ÀS MONOCAMADAS DOS DCMTS 2H

As monocamadas de DCMTs 2H são compostas por uma camada interior de um metal de transição de átomos do tipo M (M=Mo,W) ordenados em uma rede triangular, a qual se encontra intercalada entre duas camadas de um calcogênio de átomos do tipo X (X=S,Se,Te) que também formam uma rede triangular, formando um arranjo triangular prismático. As camadas X-M-X são ligadas através das fracas forças de van der Waals. A vista de cima da monocamada dos DCMTs 2H, que possuem a fórmula MX_2 é mostrada na Fig 2.4(a).

As coordenadas dos primeiros vizinhos de um átomo do tipo M é mostrada na Fig 2.4(b), onde θ é o ângulo entre as ligações do tipo M-X e o plano que contém a rede dos sítios do tipo M.

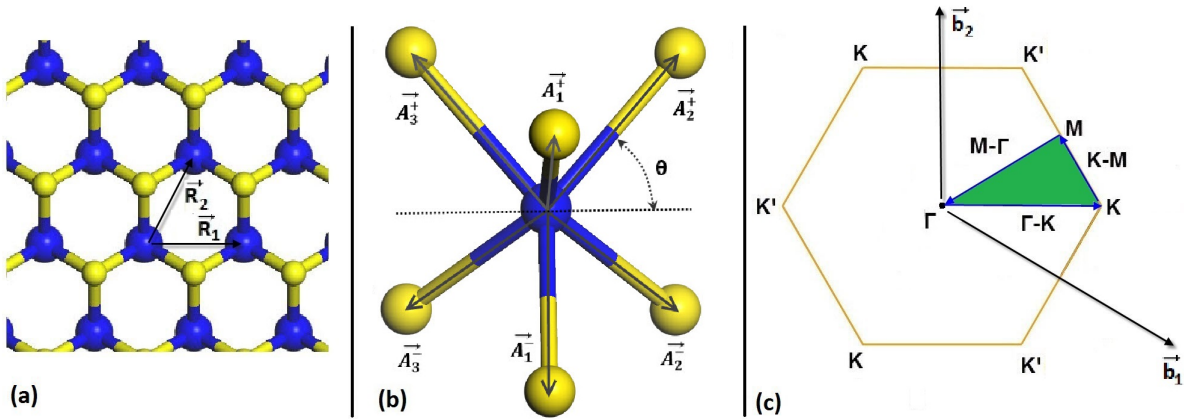


Figura 2.4: (a) Vista do topo da rede de uma monocamada de DCMT, com a fórmula MX_2 . As esferas azuis e amarelas, representam os átomos dos metais de transição (M) e dos calcogênios (X), respectivamente. Os vetores \vec{R}_1 e \vec{R}_2 são os vetores da rede. (b) Esquema da estrutura atômica de uma camada de DCMT. Os seis vetores \vec{A}_i^\pm conectam os sítios do tipo M (em azul) aos sítios do tipo X (em amarelo), os quais são os vizinhos mais próximos, com $i = 1, 2, 3$, separados pela distância $l = a/\sqrt{3}\cos\theta$ nm. θ é o ângulo entre as ligações M-X e o plano dos sítios M. (c) Primeira zona de Brillouin e os pontos de alta simetria Γ, K and M dos DCMTs na rede recíproca da rede triangular e seus vetores primitivos \vec{b}_1 and \vec{b}_2 .

As camadas mais externas dos átomos dos tipos M e X são compostas pelos orbitais d e p respectivamente. As subbandas próximas ao topo da banda de valência e ao nível inferior da banda de condução possuem contribuições predominantes dos orbitais $d_{z^2}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}$. Mesmo assim os orbitais d_{xz}, d_{yz} dos sítios do tipo M e os orbitais p_x, p_y, p_z dos sítios do tipo X, além de outros orbitais mais internos se encontram presentes nas subbandas de mais alta energia. Isso significa que a contribuição dos orbitais para as bandas de mais baixa energia são principalmente dos orbitais $d_{z^2}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}$. Logo as interações desses orbitais d possuem um importante papel nas subbandas de mais baixa energia. Consequentemente, no nosso modelo, em contraste com os

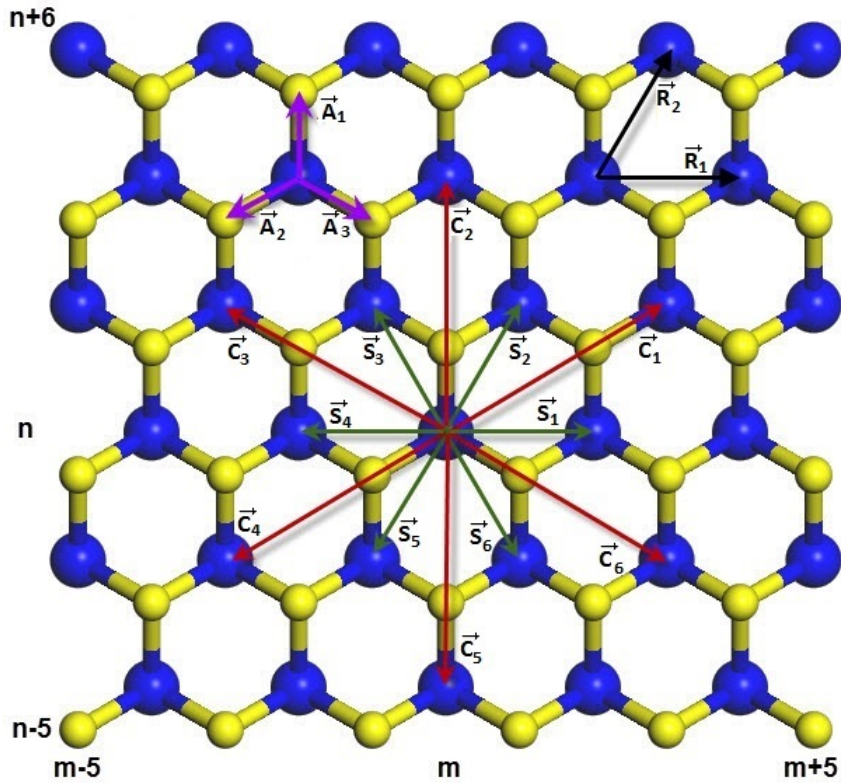


Figura 2.5: Coordenadas das posições dos sítios de uma monocamada de DCMT MX_2 . As esferas azuis e amarelas correspondem ao metais de transição (M) e aos calcogênios (X), respectivamente. As setas verdes e vermelhas correspondem aos vetores de salto que conectam os primeiros (\vec{S}_i) e segundos vizinhos (\vec{C}_i), entre átomos de um mesmo tipo, respectivamente, onde $i = 1, \dots, 6$. As setas roxas correspondem aos vetores de salto que conectam os primeiros vizinhos \vec{A}_i entre átomos de diferentes tipos (ligações tipo M-X), com $i = 1, \dots, 3$. Com o propósito de ilustrar, mostramos apenas os vetores de salto \vec{A}_i , porém na realidade cada um deles é composto por dois vetores \vec{A}_i^\pm , com $+$ ($-$) correspondentes aos átomos X no plano superior(inferior).

outros modelos do tipo SK na literatura, nós adicionamos as interações entre segundos vizinhos do mesmo tipo, além das interações entre primeiros vizinhos do mesmo tipo e primeiros vizinhos do tipo M-X, desprezando as possíveis demais interações. Os vetores de salto (hopping) são mostrados na tabela 2.2, sendo que os vetores \vec{A}_i , com $i = 1, \dots, 3$, responsáveis pelas interações entre primeiros vizinhos do tipo M-X, os vetores \vec{S}_i e \vec{C}_i , com $i = 1, \dots, 6$, responsáveis pelas interações entre primeiros e segundos vizinhos do tipo M-M(X-X) respectivamente.

Neste trabalho, focamos em estudar os cristais periódicos, das monocamadas, de DCMT 2H, podendo assim denominar os vetores da rede por $\vec{R} = \vec{R}_I + \vec{R}_\tau$, onde I e τ correspondem a célula unitária e ao tipo de átomo ($\tau = \text{M}, \text{X}^t$ and X^b com t and b indicando as camadas superiores e inferiores) no interior da célula unitária. As funções de Bloch caracterizadas pelo momento cristalino \vec{k} , são expandidas da seguinte forma:

Vetores de Salto	Salto	Coordenadas
\vec{A}_1^\pm	$(m,n) \rightarrow (m,n+1)$	$l(0, \cos\theta, \pm \sin\theta)$
\vec{A}_2^\pm	$(m,n) \rightarrow (m-1,n-1)$	$l\left(-\frac{\sqrt{3}}{2} \cos\theta, -\frac{1}{2} \cos\theta, \pm \sin\theta\right)$
\vec{A}_3^\pm	$(m,n) \rightarrow (m+1,n-1)$	$l\left(\frac{\sqrt{3}}{2} \cos\theta, -\frac{1}{2} \cos\theta, \pm \sin\theta\right)$
\vec{S}_1	$(m,n) \rightarrow (m+2,n)$	$a(1, 0, 0)$
\vec{S}_2	$(m,n) \rightarrow (m+1,n+2)$	$a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)$
\vec{S}_3	$(m,n) \rightarrow (m-1,n+2)$	$a\left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)$
\vec{S}_4	$(m,n) \rightarrow (m-2,n)$	$a(-1, 0, 0)$
\vec{S}_5	$(m,n) \rightarrow (m-1,n-2)$	$a\left(-\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)$
\vec{S}_6	$(m,n) \rightarrow (m+1,n-2)$	$a\left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)$
\vec{C}_1	$(m,n) \rightarrow (m+3,n+2)$	$d\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$
\vec{C}_2	$(m,n) \rightarrow (m,n+4)$	$d(0, 1, 0)$
\vec{C}_3	$(m,n) \rightarrow (m-3,n+2)$	$d\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$
\vec{C}_4	$(m,n) \rightarrow (m-3,n-2)$	$d\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0\right)$
\vec{C}_5	$(m,n) \rightarrow (m,n-4)$	$d(0, -1, 0)$
\vec{C}_6	$(m,n) \rightarrow (m+3,n-2)$	$d\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0\right)$

Tabela 2.2: Vetores de salto considerados no nosso modelo e suas respectivas coordenadas relativas com o sítio (m, n) . \vec{A}_i representa os primeiros vizinhos do tipo $M-X$ com $i = 1, \dots, 3$, \vec{S}_i e \vec{C}_i correspondem aos primeiros e segundos vizinhos do tipo $M-M$ / $X-X$, respectivamente, onde $i = 1, \dots, 6$. $l = a/(\sqrt{3} \cos\theta)$, $d = a\sqrt{3}$ e $\theta = 0, 710 \text{ rad}$.

$$|\tau, \alpha_\tau, \vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_I} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_I + \vec{R}_\tau)} \phi_{\alpha_\tau}(\vec{r} - \vec{R}_I - \vec{R}_\tau), \quad (2.28)$$

onde N é o número de células unitárias, e ϕ_{α_τ} corresponde ao orbital α_τ do átomo τ , incluindo os 5 orbitais d dos sítios M e os seis orbitais p dos dois átomos X na célula unitária : $(p_x^t, p_y^t, p_z^t, d_{3z^2-r^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, p_x^b, p_y^b, p_z^b)$. Nesta base a matriz do Hamiltoniano é fornecida

$$\langle \tau', \alpha_{\tau'}, \vec{k} | H | \tau, \alpha_\tau, \vec{k} \rangle = \sum_{\vec{R}_I} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_I + \vec{R}_\tau - \vec{R}_{\tau'})} t_{\alpha_{\tau'}, \alpha_\tau}(\vec{R}_I + \vec{R}_\tau - \vec{R}_{\tau'}) + \varepsilon_{\alpha_\tau, \alpha_{\tau'}} \delta_{\alpha_\tau, \alpha_{\tau'}} \quad (2.29)$$

A dimensão da matriz do Hamiltoniano é igual ao número de orbitais por átomo multiplicado pelo número de átomos na célula unitária, o que nos leva a uma matriz 11×11 se não considerarmos o spin, caso o mesmo seja considerado, cada orbital poderá ter dois índices de spin, relacionados a estados spin up ou spin down, o que transforma a matriz do Hamiltoniano em uma matriz 22×22 , o caso do spin será estudado na próxima seção. $\varepsilon_{\alpha_\tau, \alpha_{\tau'}}$ corresponde a energia do sítio do orbital α do átomo τ , $t_{\alpha_{\tau'}, \alpha_\tau}(\vec{R}_I + \vec{R}_\tau - \vec{R}_{\tau'})$ corresponde às integrais de salto entre diferentes orbitais e/ou sítios. As autofunções de Bloch $|n, \vec{k}\rangle$ são caracterizadas pelo índice n ,

correspondente às bandas de energia e o número de onda de Bloch \vec{k} . Essas funções são expandidas em termos das funções de base de Bloch mostradas na equação 2.28 com os coeficientes $C_m(n, \vec{k})$, conforme a seguir,

$$|n, \vec{k}\rangle = \sum_{\tau, \alpha_\tau} C_m(n, \vec{k}) |\tau, \alpha_\tau, \vec{k}\rangle, \quad (2.30)$$

onde m é um índice compacto de (τ, α_τ) . A rede cristalina das monocamadas dos DCMTs 2H possuem uma simetria de inversão de espelho ao redor da camada central (composta por sítios do tipo M) da forma $z \rightarrow -z$. Isso nos permite realizar uma transformação unitária, fazendo com que os orbitais p das camadas inferior e superior dos átomos do tipo X realizem combinações simétricas e antissimétricas em respeito ao eixo z . A base de orbitais atômicos transformados, utilizada em nosso MTB e suas simetrias com relação ao espelhamento do plano xy é mostrada na tabela 2.3. Dessa forma, o modelo de 11 bandas é desacoplado em um bloco 6×6 como simetria(antissimetria) dos orbitais p_x e p_y (p_z) com respeito à inversão $z \rightarrow -z$, e um bloco 5×5 com a combinação oposta. Com esse arranjo nós podemos ajustar os conjuntos de bandas pares e ímpares de forma separada, fornecendo parâmetros diferentes para cada conjunto. Portanto, embora o espaço de Hilbert seja reduzido, tanto a banda de condução e de valência na proximidade do nível de Fermi são bem ajustadas.

Índice	Função de Base	M1
1	d_{z^2}	Par
2	d_{xy}	
3	$d_{x^2-y^2}$	
4	$p_z^e = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_z^t - p_z^b)$	
5	$p_x^e = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_x^t + p_x^b)$	
6	$p_y^e = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_y^t + p_y^b)$	
7	d_{xz}	Ímpar
8	d_{yz}	
9	$p_z^o = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_z^t + p_z^b)$	
10	$p_x^o = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_x^t - p_x^b)$	
11	$p_y^o = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_y^t - p_y^b)$	

Tabela 2.3: Orbitais atômicos utilizados em nosso MTB e sua simetria sobre a reflexão no plano xy (M1). Os índices t e b referem-se aos átomos do tipo X nas camadas superiores e inferiores respectivamente. O índice numérico se refere à ordem em que as funções de base são arranjadas na construção da matriz do Hamiltoniano. O subíndice e e o indicam se as funções de base são pares ou ímpares, respectivamente.

Os elementos de matriz, para o Hamiltoniano sem spin para os DCMTs 2H, são dados por

$$H_{TB} = \begin{pmatrix} H_E & 0 \\ 0 & H_O \end{pmatrix}, \quad (2.31)$$

onde $H_{E/O}$ se refere à matriz associada ao conjunto de orbitais pares/ímpares, dado por

$$H_{E/O} = \begin{pmatrix} M^{E/O} + H_{M-M}^{E/O} & H_{M-X}^{E/O} \\ H_{M-X}^{E/O \dagger} & X^{E/O} + H_{X-X}^{E/O} \end{pmatrix}. \quad (2.32)$$

As matrizes de energia dos sítios são definidas

$$M^E = \begin{pmatrix} E_{d_0}^e & 0 & 0 \\ 0 & E_{d_1}^e & 0 \\ 0 & 0 & E_{d_1}^e \end{pmatrix}, \quad (2.33)$$

$$M^O = \begin{pmatrix} E_{d_2}^o & 0 \\ 0 & E_{d_2}^o \end{pmatrix}, \quad (2.34)$$

$$X^E = \begin{pmatrix} E_{s_2}^e & 0 & 0 \\ 0 & E_{s_1}^e & 0 \\ 0 & 0 & E_{s_1}^e \end{pmatrix}, \quad (2.35)$$

$$X^O = \begin{pmatrix} E_{s_2}^o & 0 & 0 \\ 0 & E_{s_1}^o & 0 \\ 0 & 0 & E_{s_1}^o \end{pmatrix}. \quad (2.36)$$

As matrizes correspondentes aos termos de salto $H_i^{E/O}$ com $i = M-X, M-M$ and $X-X$ são definidas por

$$H_{M-X}^{E/O} = \sum_{i=1}^3 e^{i\vec{k}\cdot\vec{A}_i} H_{M-X}^{E/O}(\vec{A}_i), \quad (2.37)$$

$$H_{M-M}^{E/O} = \sum_{i=1}^6 e^{i\vec{k}\cdot\vec{S}_i} H_M^{E/O}(\vec{S}_i) + \sum_{i=1}^6 e^{i\vec{k}\cdot\vec{C}_i} H_M^{E/O}(\vec{C}_i), \quad (2.38)$$

$$H_{X-X}^{E/O} = H_{tb}^{E/O} + \sum_{i=1}^6 e^{i\vec{k}\cdot\vec{S}_i} H_X^{E/O}(\vec{S}_i) + \sum_{i=1}^6 e^{i\vec{k}\cdot\vec{C}_i} H_X^{E/O}(\vec{C}_i), \quad (2.39)$$

onde o índice tb se refere ao termo de salto entre os sítios do tipo X nas camadas inferiores para as superiores, ou vice-versa. Os vetores de salto \vec{A}_i ($i = 1, \dots, 3$), \vec{S}_i ($i = 1, \dots, 6$) e \vec{C}_i ($i = 1, \dots, 6$) são definidos na tabela 2.2.

As matrizes de salto correspondentes à base com simetria par, são definidas por

$$H_{M-X}^E(\vec{A}_1) = \begin{pmatrix} \sqrt{2}k_2 & 0 & 2\sqrt{2}k_1 \\ 0 & \sqrt{2}k_3 & 0 \\ 2\sqrt{2}k_{10} & 0 & \sqrt{2}k_8 \end{pmatrix}, \quad (2.40)$$

$$H_{M-X}^E(\vec{A}_2) = \begin{pmatrix} \sqrt{2}k_2 & \sqrt{2}k_0 & -\sqrt{2}k_1 \\ \sqrt{2}k_6 & \sqrt{2}k_4 & \sqrt{2}k_5 \\ -\sqrt{2}k_{10} & \sqrt{2}k_7 & \sqrt{2}k_9 \end{pmatrix}, \quad (2.41)$$

$$H_{M-X}^E(\vec{A}_3) = \begin{pmatrix} \sqrt{2}k_2 & -\sqrt{2}k_0 & -\sqrt{2}k_1 \\ -\sqrt{2}k_6 & \sqrt{2}k_4 & -\sqrt{2}k_5 \\ -\sqrt{2}k_{10} & -\sqrt{2}k_7 & \sqrt{2}k_9 \end{pmatrix}, \quad (2.42)$$

$$H_M^E(\vec{S}_1) = \begin{pmatrix} t_0 & 0 & -2t_2 \\ 0 & t_3 & 0 \\ -2t_2 & 0 & t_6 \end{pmatrix} = H_M^E(\vec{S}_4), \quad (2.43)$$

$$H_M^E(\vec{S}_2) = \begin{pmatrix} t_0 & t_1 & t_2 \\ t_1 & t_4 & t_5 \\ t_2 & t_5 & t_7 \end{pmatrix} = H_M^E(\vec{S}_5), \quad (2.44)$$

$$H_M^E(\vec{S}_3) = \begin{pmatrix} t_0 & -t_1 & t_2 \\ -t_1 & t_4 & -t_5 \\ t_2 & -t_5 & t_7 \end{pmatrix} = H_M^E(\vec{S}_6), \quad (2.45)$$

$$H_X^E(\vec{S}_1) = \begin{pmatrix} p_3^e & 0 & 0 \\ 0 & p_0^e & 0 \\ 0 & 0 & p_3^e \end{pmatrix} = H_X^E(\vec{S}_4), \quad (2.46)$$

$$H_X^E(\vec{S}_2) = \begin{pmatrix} p_3^e & 0 & 0 \\ 0 & p_1^e & p_2^e \\ 0 & p_2^e & p_4^e \end{pmatrix} = H_X^E(\vec{S}_5), \quad (2.47)$$

$$H_X^E(\vec{S}_3) = \begin{pmatrix} p_3^e & 0 & 0 \\ 0 & p_1^e & -p_2^e \\ 0 & -p_2^e & p_4^e \end{pmatrix} = H_X^E(\vec{S}_6), \quad (2.48)$$

$$H_M^E(\vec{C}_1) = \begin{pmatrix} u_0 & u_1 & u_2 \\ u_1 & u_4 & u_6 \\ u_2 & u_6 & u_7 \end{pmatrix} = H_M^E(\vec{C}_4), \quad (2.49)$$

$$H_M^E(\vec{C}_2) = \begin{pmatrix} u_0 & 0 & u_3 \\ 0 & u_5 & 0 \\ u_3 & 0 & u_8 \end{pmatrix} = H_M^E(\vec{C}_5), \quad (2.50)$$

$$H_M^E(\vec{C}_3) = \begin{pmatrix} u_0 & -u_1 & u_2 \\ -u_1 & u_4 & -u_6 \\ u_2 & -u_6 & u_7 \end{pmatrix} = H_M^E(\vec{C}_6), \quad (2.51)$$

$$H_X^E(\vec{C}_1) = \begin{pmatrix} q_1^e & 0 & 0 \\ 0 & q_0^e & q_2^e \\ 0 & q_2^e & q_3^e \end{pmatrix} = H_X^E(\vec{C}_4), \quad (2.52)$$

$$H_X^E(\vec{C}_2) = \begin{pmatrix} q_1^e & 0 & 0 \\ 0 & q_1^e & 0 \\ 0 & 0 & q_4^e \end{pmatrix} = H_X^E(\vec{C}_5), \quad (2.53)$$

$$H_X^E(\vec{C}_3) = \begin{pmatrix} q_1^e & 0 & 0 \\ 0 & q_0^e & -q_2^e \\ 0 & -q_2^e & q_3^e \end{pmatrix} = H_X^E(\vec{C}_6), \quad (2.54)$$

$$H_{ib}^E = \begin{pmatrix} -h_2^e & 0 & 0 \\ 0 & h_1^e & 0 \\ 0 & 0 & h_1^e \end{pmatrix}. \quad (2.55)$$

As matrizes de salto correspondentes à base com simetria ímpar, são definidas por

$$H_{M-X}^O(\vec{A}_1) = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2}k_{15} & 0 \\ -2\sqrt{2}k_{14} & 0 & \sqrt{2}k_{12} \end{pmatrix} \quad (2.56)$$

$$H_{M-X}^O(\vec{A}_2) = \begin{pmatrix} \sqrt{2}k_{18} & \sqrt{2}k_{16} & \sqrt{2}k_{17} \\ \sqrt{2}k_{14} & \sqrt{2}k_{11} & \sqrt{2}k_{13} \end{pmatrix} \quad (2.57)$$

$$H_{M-X}^O(\vec{A}_3) = \begin{pmatrix} -\sqrt{2}k_{18} & \sqrt{2}k_{16} & -\sqrt{2}k_{17} \\ \sqrt{2}k_{14} & -\sqrt{2}k_{11} & \sqrt{2}k_{13} \end{pmatrix} \quad (2.58)$$

$$H_M^O(\vec{S}_1) = \begin{pmatrix} t_{11} & 0 \\ 0 & t_8 \end{pmatrix} = H_M^O(\vec{S}_4) \quad (2.59)$$

$$H_M^O(\vec{S}_2) = \begin{pmatrix} t_{12} & t_{10} \\ t_{10} & t_9 \end{pmatrix} = H_M^O(\vec{S}_5) \quad (2.60)$$

$$H_M^O(\vec{S}_3) = \begin{pmatrix} t_{12} & -t_{10} \\ -t_{10} & t_9 \end{pmatrix} = H_M^O(\vec{S}_6) \quad (2.61)$$

$$H_X^O(\vec{S}_1) = \begin{pmatrix} p_3^o & 0 & 0 \\ 0 & p_0^o & 0 \\ 0 & 0 & p_3^o \end{pmatrix} = H_X^O(\vec{S}_4) \quad (2.62)$$

$$H_X^O(\vec{S}_2) = \begin{pmatrix} p_3^o & 0 & 0 \\ 0 & p_1^o & p_2^o \\ 0 & p_2^o & p_4^o \end{pmatrix} = H_X^O(\vec{S}_5) \quad (2.63)$$

$$H_X^O(\vec{S}_3) = \begin{pmatrix} p_3^o & 0 & 0 \\ 0 & p_1^o & -p_2^o \\ 0 & -p_2^o & p_4^o \end{pmatrix} = H_X^O(\vec{S}_6) \quad (2.64)$$

$$H_M^O(\vec{C}_1) = \begin{pmatrix} u_{12} & u_{11} \\ u_{11} & u_9 \end{pmatrix} = H_M^O(\vec{C}_4) \quad (2.65)$$

$$H_M^O(\vec{C}_2) = \begin{pmatrix} u_{13} & 0 \\ 0 & u_{10} \end{pmatrix} = H_M^O(\vec{C}_5) \quad (2.66)$$

$$H_M^O(\vec{C}_3) = \begin{pmatrix} u_{12} & -u_{11} \\ -u_{11} & u_9 \end{pmatrix} = H_M^O(\vec{C}_6) \quad (2.67)$$

$$H_X^O(\vec{C}_1) = \begin{pmatrix} q_1^o & 0 & 0 \\ 0 & q_0^o & q_2^o \\ 0 & q_2^o & q_3^o \end{pmatrix} = H_X^O(\vec{C}_4) \quad (2.68)$$

$$H_X^O(\vec{C}_2) = \begin{pmatrix} q_1^o & 0 & 0 \\ 0 & q_1^o & 0 \\ 0 & 0 & q_4^o \end{pmatrix} = H_X^O(\vec{C}_5) \quad (2.69)$$

$$H_X^O(\vec{C}_3) = \begin{pmatrix} q_1^o & 0 & 0 \\ 0 & q_0^o & -q_2^o \\ 0 & -q_2^o & q_3^o \end{pmatrix} = H_X^O(\vec{C}_6) \quad (2.70)$$

$$H_{tb}^O = \begin{pmatrix} h_2^o & 0 & 0 \\ 0 & -h_1^o & 0 \\ 0 & 0 & -h_1^o \end{pmatrix}, \quad (2.71)$$

onde k, t, p, u, q e h são os parâmetros de salto definidos em termos dos parâmetros de Slater-Koster (SK) (veja a tabela 1 e a tabela 2). Suas respectivas expressões se encontram nos apêndices 2 e 3.

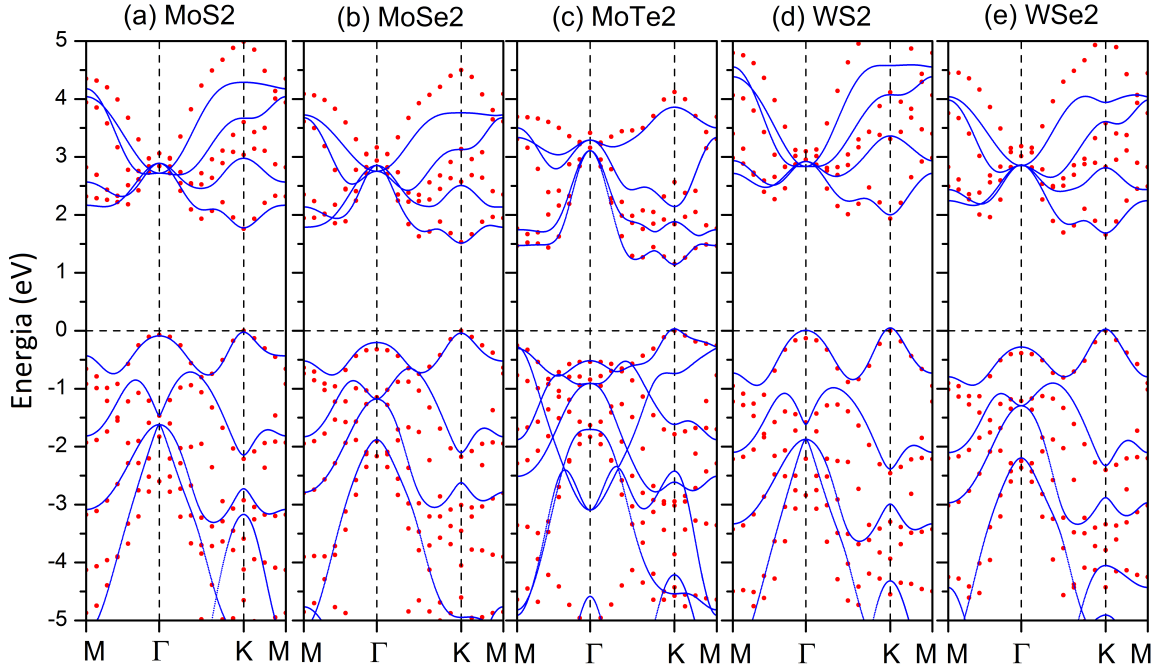


Figura 2.6: Estrutura da banda das monocamadas de DCMTs 2H, para spin degenerado, ao longo do caminho M- Γ -K-M, obtido através do cálculo DFT, através do pacote Quantum Espresso(3), com o funcional de troca-correlação GGA-PBE, com o pseudopotencial não relativístico, utilizando um Monkhorst pack $15 \times 15 \times 2$ (pontos vermelhos) e pelo nosso modelo de Tight-Binding (curvas azuis) para (a) MoS₂, (b) MoSe₂, (c) MoTe₂, (d) WS₂ e (e) WSe₂, respectivamente.

Os parâmetros de SK utilizados no modelo foram obtidos através de um ajuste feito em cima de um cálculo DFT, rodado no pacote Quantum Espresso (3) utilizando o funcional de troca-correlação GGA-PBE, não-relativístico, em um grid $15 \times 15 \times 2$, na Fig 2.6 podemos ver o resultado obtido pelo set de parâmetros obtidos comparado com o DFT.

2.5 EFEITO DO ACOPLAMENTO SPIN-ÓRBITA INTRÍNSECO

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

$$H_{so} = \xi(r) \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2.72)$$

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

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

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

Tabela 2.5: Resultado do termo $\vec{L} \cdot \vec{S}$ para os orbitais atômicos d .

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

$$V(r) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.73)$$

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

$$\xi(r) = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \frac{1}{r^3} \quad (2.74)$$

podemos definir uma constante de estrutura fina α , da forma

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad (2.75)$$

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

$$H_{so} = \frac{Z\alpha\hbar}{2m^2cr^3} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2.76)$$

Com as equações para o modelo sem SOC descritas na subseção anterior, nós estamos prontos para estender nosso modelo para estudarmos os efeitos do SOC nos DCMTs 2H, o que algumas vezes é negligenciado em modelos de Tight-Binding mais simples. Isso pode ser feito adicio-

nando o termo de SOC ao sistema. Nós assumimos que os efeitos relativísticos apenas afetam os elementos inter-atômicos da matriz do Hamiltoniano, isto é, o SOC acopla apenas estados inter-atômicos com momento angular diferente de zero. Com o Hamiltoniano expresso na base escolhida na subseção anterior, dividido em parte par H_E e parte ímpar H_O . O termo de SOC é inserido no Hamiltoniano, através da seguinte expressão

$$H_{SOC} = \sum_{\alpha} \frac{\lambda_{\alpha}}{\hbar} \vec{L}_{\alpha} \cdot \vec{S}_{\alpha}, \quad (2.77)$$

onde λ_{α} é a intensidade do acoplamento spin-órbita intrínseco para um átomo α (do tipo M ou X), \vec{L}_{α} é o operador momento angular do respectivo átomo, e \vec{S}_{α} é o operador eletrônico do spin. Considerando o grau de liberdade do spin, o número de bases é dobrado, conforme mostrado na tabela (2.6).

Índice	Função de Base	Spin	M1
1	d_{z^2}	↑	Par, ↑
2	d_{xy}	↑	
3	$d_{x^2-y^2}$	↑	
4	$p_z^e = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_z^t - p_z^b)$	↑	
5	$p_x^e = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_x^t + p_x^b)$	↑	
6	$p_y^e = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_y^t + p_y^b)$	↑	
7	d_{xz}	↑	Ímpar, ↑
8	d_{yz}	↑	
9	$p_z^o = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_z^t + p_z^b)$	↑	
10	$p_x^o = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_x^t - p_x^b)$	↑	
11	$p_y^o = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_y^t - p_y^b)$	↑	
12	d_{z^2}	↓	Par, ↓
13	d_{xy}	↓	
14	$d_{x^2-y^2}$	↓	
15	$p_z^e = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_z^t - p_z^b)$	↓	
16	$p_x^e = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_x^t + p_x^b)$	↓	
17	$p_y^e = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_y^t + p_y^b)$	↓	
18	d_{xz}	↓	Ímpar, ↓
19	d_{yz}	↓	
20	$p_z^o = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_z^t + p_z^b)$	↓	
21	$p_x^o = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_x^t - p_x^b)$	↓	
22	$p_y^o = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_y^t - p_y^b)$	↓	

Tabela 2.6: Orbitais atômicos utilizados em nosso MTB com SOC e sua simetria sobre a reflexão no plano xy (M1). Os índices t e b referem-se aos átomos do tipo X nas camadas superiores e inferiores respectivamente. O índice numérico se refere à ordem em que as funções de base são arranjadas na construção da matriz do Hamiltoniano. O subíndice e e o indicam se as funções de base são pares ou ímpares, respectivamente.

O Hamiltoniano com SOC para as monocamadas de DCMTs 2H é dado explicitamente por

$$H_{Total} = \begin{pmatrix} H_{TB} & 0 \\ 0 & H_{TB} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} H_{SO}^{\uparrow\uparrow} & H_{SO}^{\uparrow\downarrow} \\ H_{SO}^{\downarrow\uparrow} & H_{SO}^{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}, \quad (2.78)$$

onde H_{TB} é a matriz do Hamiltoniano obtida na subseção anterior, e

$$H_{SO}^{\uparrow\uparrow} = \begin{pmatrix} H_{SO1}^{\uparrow\uparrow} & 0 \\ 0 & H_{SO2}^{\uparrow\uparrow} \end{pmatrix}, \quad (2.79)$$

$$H_{SO}^{\uparrow\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 & H_{SO1}^{\uparrow\downarrow} \\ H_{SO2}^{\uparrow\downarrow} & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.80)$$

$$H_{SO}^{\downarrow\uparrow} = \begin{pmatrix} 0 & H_{SO1}^{\downarrow\uparrow} \\ H_{SO2}^{\downarrow\uparrow} & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.81)$$

$$H_{SO}^{\downarrow\downarrow} = \begin{pmatrix} H_{SO1}^{\downarrow\downarrow} & 0 \\ 0 & H_{SO2}^{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}, \quad (2.82)$$

$$H_{SO1}^{\uparrow\uparrow} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i\lambda_M & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i\lambda_M & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{i}{2}\lambda_X \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{i}{2}\lambda_X & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.83)$$

$$H_{SO2}^{\uparrow\uparrow} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i}{2}\lambda_M & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{i}{2}\lambda_M & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{i}{2}\lambda_X \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{i}{2}\lambda_X & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.84)$$

$$H_{SO1}^{\uparrow\downarrow} = \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2}\lambda_M & i\frac{\sqrt{3}}{2}\lambda_M & 0 & 0 & 0 \\ -i\frac{\lambda_M}{2} & \frac{\lambda_M}{2} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\lambda_M}{2} & i\frac{\lambda_M}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\lambda_X}{2} & i\frac{\lambda_X}{2} \\ 0 & 0 & \frac{\lambda_X}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i\frac{\lambda_X}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.85)$$

$$H_{SO2}^{\uparrow\downarrow} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}\lambda_M & i\frac{\lambda_M}{2} & -\frac{\lambda_M}{2} & 0 & 0 & 0 \\ -i\frac{\sqrt{3}\lambda_M}{2} & -\frac{\lambda_M}{2} & -i\frac{\lambda_M}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\lambda_X}{2} & i\frac{\lambda_X}{2} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\lambda_X}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i\frac{\lambda_X}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.86)$$

$$H_{SO1}^{\downarrow\uparrow} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}\lambda_M & i\frac{\sqrt{3}}{2}\lambda_M & 0 & 0 & 0 \\ -i\frac{\lambda_M}{2} & -\frac{\lambda_M}{2} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\lambda_M}{2} & i\frac{\lambda_M}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\lambda_X}{2} & i\frac{\lambda_X}{2} \\ 0 & 0 & -\frac{\lambda_X}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i\frac{\lambda_X}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.87)$$

$$H_{SO2}^{\downarrow\uparrow} = \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2}\lambda_M & i\frac{\lambda_M}{2} & \frac{\lambda_M}{2} & 0 & 0 & 0 \\ -i\frac{\sqrt{3}\lambda_M}{2} & \frac{\lambda_M}{2} & -i\frac{\lambda_M}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\lambda_X}{2} & i\frac{\lambda_X}{2} \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\lambda_X}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i\frac{\lambda_X}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.88)$$

$$H_{SO1}^{\downarrow\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i\lambda_M & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i\lambda_M & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{i}{2}\lambda_X \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{i}{2}\lambda_X & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.89)$$

$$H_{SO2}^{\downarrow\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{i}{2}\lambda_M & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{i}{2}\lambda_M & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{i}{2}\lambda_X \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{i}{2}\lambda_X & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.90)$$

α	Mo	W	S	Se	Te
λ_α	-0.0806	0.2754	-0.0536	-0.0820	-0.2470

Tabela 2.7: parametros SOC em eV para os metais de transiao ($\alpha = Mo, W$) e calcog4nios ($\alpha = S, Se, Te$).

Os par4metros de SOC listados na tabela 2.7 foram obtidos atrav4s de um ajuste feito em cima de um c4lculo DFT, rodado no pacote Quantum Espresso (3) utilizando o funcional de troca-correlaao GGA-PBE, totalmente relativ4stico, em um grid $15 \times 15 \times 2$; os par4metros de SK utilizados foram os mesmos do caso sem SOC. Na Fig 2.7, podemos observar a qualidade dos

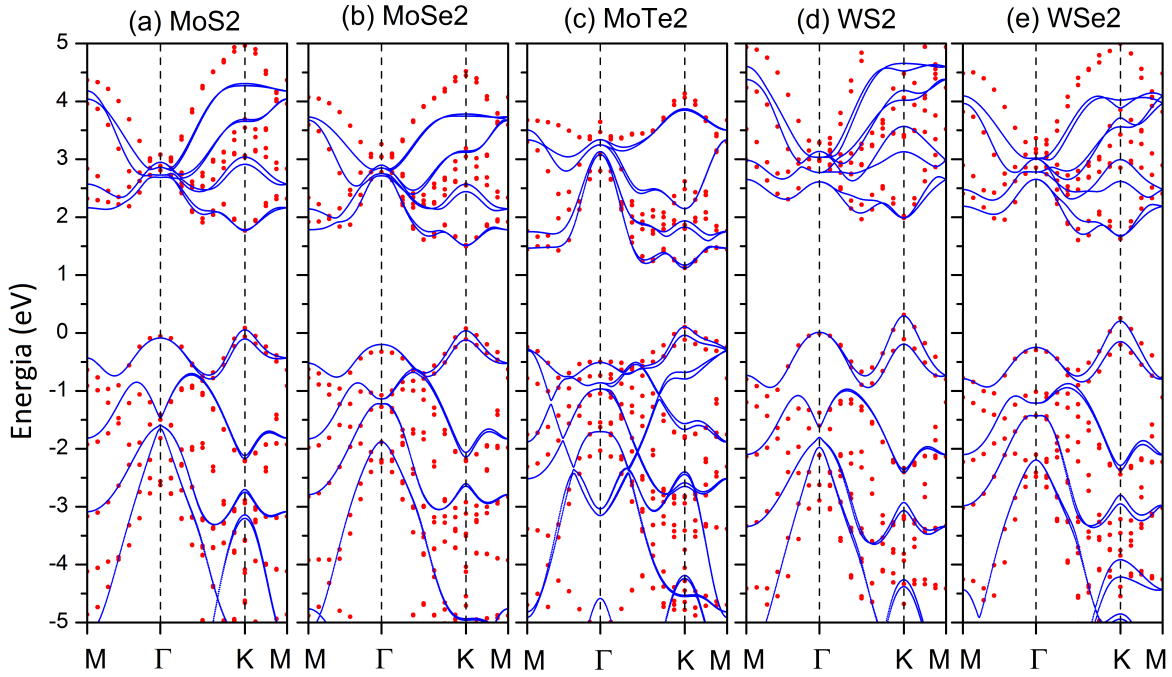


Figura 2.7: Estrutura da banda das monocamadas de DCMTs 2H, com SOC, ao longo do caminho M- Γ -K-M, obtido através do cálculo DFT, através do pacote Quantum Espresso(3), com o funcional de troca-correlação GGA-PBE, com o pseudopotencial totalmente relativístico. Utilizando um Monkhorst pack $15 \times 15 \times 2$ (pontos vermelhos) e pelo nosso modelo de Tight-Binding (curvas azuis) para (a) MoS₂, (b) MoSe₂, (c) MoTe₂, (d) WS₂ e (e) WSe₂, respectivamente.

parâmetros de spin-órbita obtidos para esses materiais, quando comparados ao cálculo de DFT.

2.6 COMPARAÇÃO DO MODELO APRESENTADO COM A LITERATURA

Com o intuito de desenvolver um modelo de Tight-Binding aprimorado, nós temos de analisar as vantagens e desvantagens de cada um dos sete modelos selecionados nesse trabalho, temos: o modelo de 3 bandas com primeiros vizinhos do tipo M-M do Xiao(4), com um total de 8 parâmetros, o modelo de 3 bandas com terceiros vizinhos do tipo M-M, do mesmo autor (4), com 19 parâmetros, o modelo de 5 bandas, com terceiros vizinhos do tipo M-M, do Wu (5), com 28 parâmetros, o modelo de 6 bandas, com primeiros vizinhos do tipo M-X e M-M/X-X, do Rostami (6), com 11 parâmetros, o modelo de 11 bandas, também com primeiros vizinhos do tipo M-X e M-M/X-X, da Capellutti (7), com 12 parâmetros, o modelo de 11 bandas, com os mesmos vizinhos do anterior, da Ridolfi (8), com 12 parâmetros e o modelo de 11 bandas, com primeiros vizinhos do tipo M-X e M-M/X-X e segundos vizinhos do tipo M-X, do Fang (9), com 36 parâmetros.

Para fazer isso, nós inicialmente realizamos um cálculo de primeiros princípios, utilizando o pacote de DFT Quantum Espresso (3), com o funcional de troca-correlação GGA-PBE e um

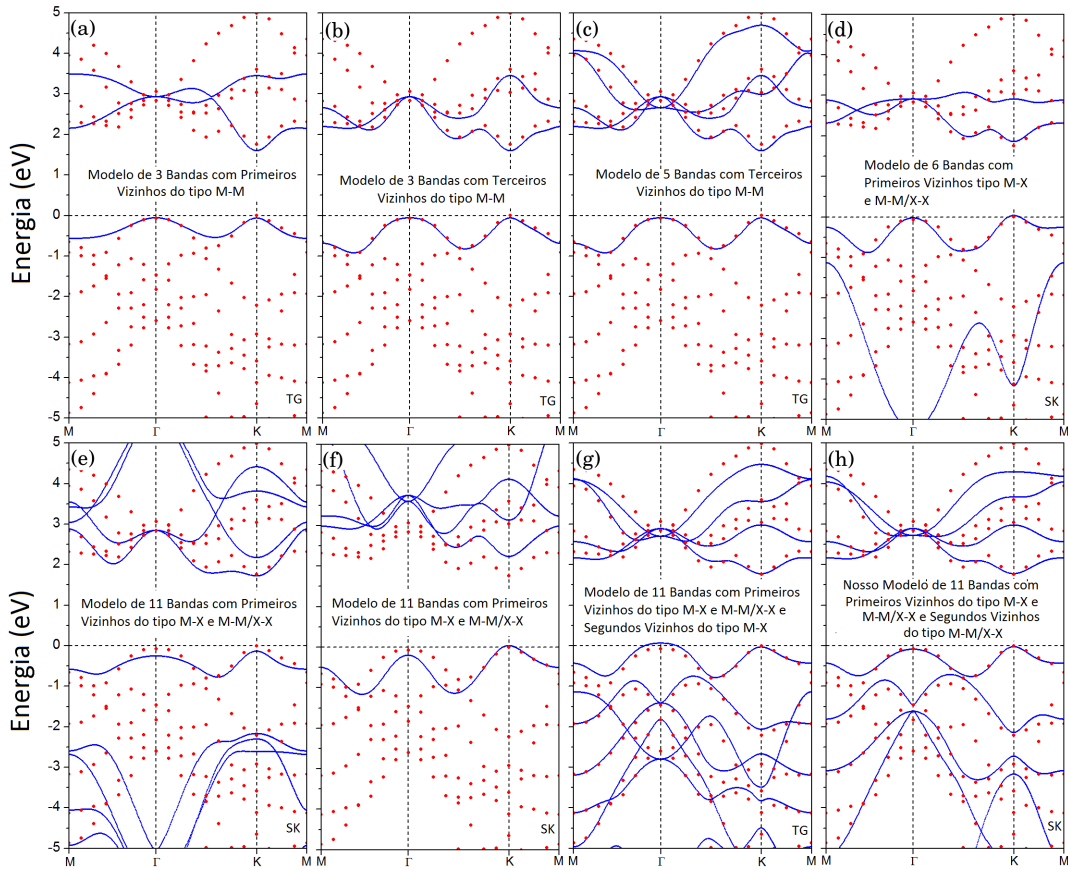


Figura 2.8: Estrutura da banda da monocamada de MoS₂ ao longo do caminho M- Γ -K-M, obtido através do cálculo de DFT, com funcional de troca-correlação GGA-PBE, com pseudo-potencial não relativístico, com um Monkhorst pack $15 \times 15 \times 2$, utilizando o pacote Quantum Espresso (3) (pontos vermelhos) e pelos diversos modelos de Tight-Binding (curvas azuis). (a) Modelo de 3 bandas do Xiao, com primeiros vizinhos do tipo M-M, com 8 parâmetros (4), (b) Modelo de 3 bandas do Xiao, com terceiros vizinhos do tipo M-M, com 19 parâmetros (4), (c) Modelo de 5 bandas do Wu, com 28 parâmetros (5), (d) Modelo de 6 bandas do Rostami, com 11 parâmetros (6), (e) Modelo de 11 bandas da Capellutti, com 12 parâmetros (7), (f) Modelo de 11 bandas da Ridolfi, com 12 parâmetros (8), (g) Modelo de 11 bandas do Fang, com 36 parâmetros (9) e (h) nosso modelo de 11 bandas com 31 parâmetros. Os índices TG e SK nas figuras referem-se ao modo como os parâmetros de salto foram definidos, TG através de teoria de grupos e SK através da aproximação de dois centros de Slater-Koster.

pseudopotencial não relativístico, com um Monkhorst pack $15 \times 15 \times 2$, após isso nós calculamos a estrutura da banda com esses sete modelos de Tight-Binding, para monocamadas de MoS₂, da literatura. Após isso nós comparamos os resultados, da estrutura da banda desses modelos, com o apresentado pelo cálculo de DFT, conforme mostrado na Fig 2.8. Nós achamos que os modelos com menos orbitais atômicos como base, conseguem reproduzir, com fidelidade, apenas alguns poucos níveis de energia, mais próximos ao nível de Fermi. Dependendo da forma como for implementado, o modelo de 11 bandas, pode nos dar um estrutura da banda confiável para um grande número de estados, por isso escolhemos construir um modelo com esse número de bandas.

Na Fig 2.8 (a) e (b) nós vemos o modelo de 3 bandas do Xiao Di (4), com primeiros e terceiros vizinhos do tipo M-M respectivamente. Esse modelo utiliza apenas os orbitais d (orbitais com índices 1,2 e 3 mostrados na tabela 2.3) como funções de base atômicas, além disso os parâmetros

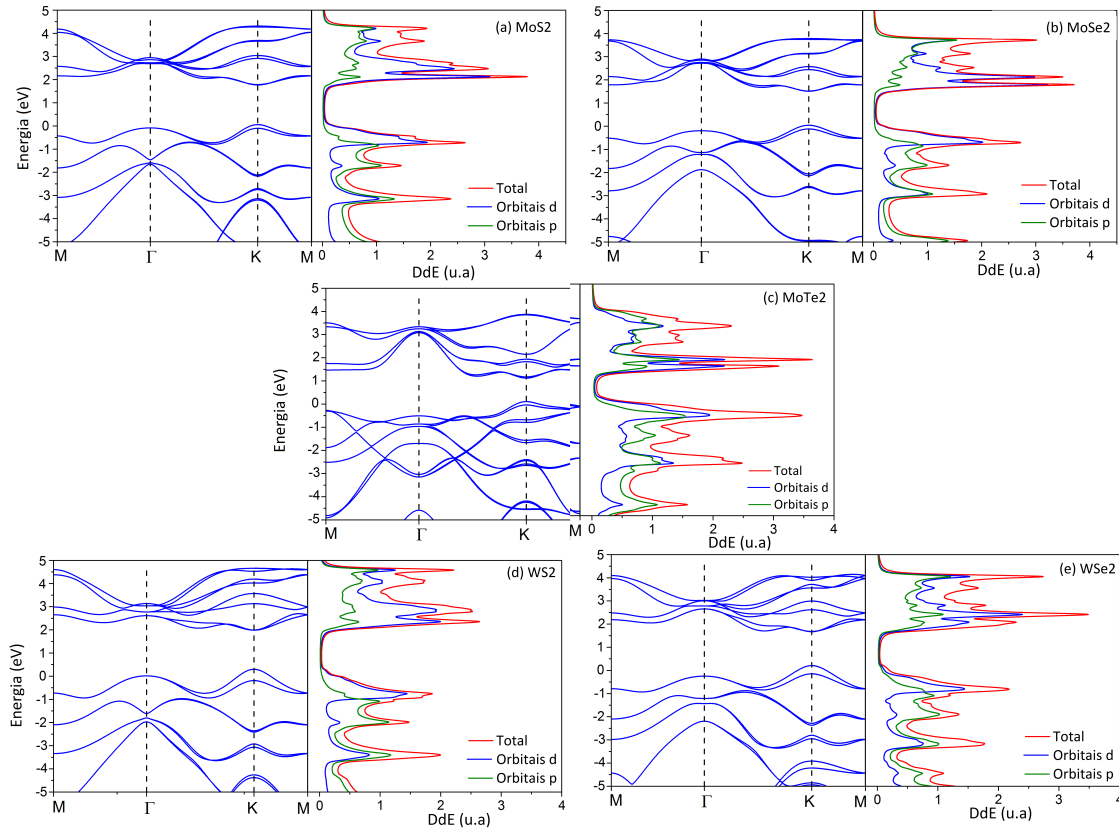


Figura 2.9: Estrutura da Banda, com SOC, ao longo do caminho M- Γ -K-M (figura da esquerda) e sua Densidade dos Estados (DdE) (figura da direita) para as seguintes monocamadas de DCMTs: (a) MoS₂, (b) MoSe₂, (c) MoTe₂, (d) WS₂ e (e) WSe₂.

de salto são definidos através da teoria de grupos. O modelo de primeiros vizinhos, que possui apenas 8 parâmetros, produz bons resultados nas proximidades dos pontos de alta simetria K, porém não faz o mesmo para o ponto Γ na banda de condução, diferente do modelo de terceiros vizinhos, que possui 19 parâmetros e apresenta um ajuste muito melhor das bandas para com o resultado do DFT. É importante salientar que o modelo de primeiros vizinhos dá origem ao modelo k.p do Xiao Di (35), obtido ao se fazer uma expansão de primeira ordem das exponenciais, centradas no ponto de alta simetria K(K'), o mesmo possui diversas aplicações para esses materiais (84, 85, 60). Como esse modelo apenas considera diretamente os orbitais *d*, e indiretamente, através da escolha do grupo de simetria D_{3h} , os orbitais *p*, ele não nos permite realizar cálculos com defeitos de vacância dos átomos do tipo X, sendo essa uma das principais desvantagens do modelo, além disso a construção por teoria de grupos gera uma assimetria dos orbitais (41), o que impossibilita a construção de alguns tipos de geometria, como as nanofitas do tipo armchair. Na Fig 2.8(c) nós temos o modelo de 5 bandas do Wu (5), construído da mesma forma que o modelo do Xiao Di, porém agora com a adição dos outros dois orbitais *d* (possuindo a base com os orbitais de índice 1,2,3,7,8), esse modelo possui um ajuste muito bom das bandas, um total de 28 parâmetros, possuindo as mesmas vantagens e desvantagens apresentadas no modelo do Xiao Di.

Na Fig 2.8 (d) nós temos o modelo do Rostami (6), esse modelo apresenta um total de 6

bandas (índice 1 a 6), e seus termos de salto são definidos através da aproximação de dois centros SK, utilizando apenas 11 parâmetros. Uma das maiores desvantagens desse modelo é o fato de apresentar apenas duas bandas bem ajustadas, a vantagem se encontra na simplicidade do mesmo e do fato de apresentar uma massa efetiva confiável na proximidade do ponto de alta simetria K. Este modelo já foi aplicado para alguns cálculos de nanofitas (86).

Na Fig 2.8 (e) nós temos o modelo de 11 bandas da Capellutti (7), esse modelo define os parâmetros de salto através da aproximação SK e utiliza a mesma base do modelo proposto nesse trabalho (índice 1 ao 11), esse é um dos poucos modelos que estende os parâmetros para as geometrias do bulk e multicamadas, entretanto ele não possui um bom ajuste para qualquer geometria. Uma das grandes desvantagens desse modelo é a mesma do modelo anterior, é proposto um modelo com 11 bandas, porém que apresenta apenas duas bandas confiáveis, esse modelo apenas pega a massa efetiva correta em torno do ponto K, para a banda de valência, o resultado da banda de condução não é satisfatório. A grande vantagem desse modelo é que o mesmo utiliza apenas 12 parâmetros para a monocamada, e assim como o modelo anterior (6) considera apenas os primeiros vizinhos do tipo M-X e M-M/X-X, a utilização de poucos vizinhos facilita cálculos de transporte. Na Fig 2.8 (f) nós apresentamos o modelo de 11 bandas, da Ridolfi (8), o qual possui a mesma base e praticamente as mesmas equações que o modelo anterior (7), a grande vantagem desse modelo é que o mesmo apresenta 5 bandas bem ajustadas, utilizando apenas 12 parâmetros, isso é uma grande vantagem, porém as demais bandas estão inconsistentes, não tendo qualquer semelhança ao resultado de primeiros princípios, esse modelo já foi aplicada para transporte na literatura (87). Nesta figura podemos ver que o modelo não captura o mesmo bandgap do DFT, que utilizamos nesse trabalho; isso ocorre pois esse modelo fora ajustado utilizando o funcional de troca-correlação HSE06, o qual fornece um bandgap maior, ao invés do GGA-PBE, esse modelo também não apresenta uma composição dos orbitais confiável, superestimando a contribuição dos orbitais d e subestimando a composição dos orbitais p na densidade dos estados (DdE).

Na Fig 2.8 (g) nós temos o modelo de 11 bandas do Fang (9), esse modelo utiliza a mesma base que o modelo proposto nesse projeto (índice 1 ao 11), ele utiliza teoria de grupos para definir os 36 parâmetros de salto e considera os primeiros vizinhos do tipo M-X e M-M/X-X, além dos segundos vizinhos do tipo M-X. Esse modelo apresenta atualmente o melhor ajuste para as monocamadas de DCMTs, da literatura, entregando 11 bandas confiáveis, muito próximas ao DFT, entretanto esse modelo peca em pegar a massa efetiva correta na banda de valência nas proximidades do ponto Γ , ele também apresenta as mesmas dificuldades dos demais modelos construídos por teoria de grupos, devido a assimetria dos orbitais (41).

Na Fig 2.8 (h) nós temos o modelo de 11 bandas proposto nesse trabalho, esse modelo utiliza a base mostrada na tabela 2.3, e os 31 parâmetros de SK mostrados nas tabelas 1 e 2 mostradas no apêndice. Esse modelo considera os primeiros e segundos vizinhos do tipo M-M/X-X e os primeiros vizinhos do tipo M-X, durante o procedimento de ajuste de parâmetros nós observamos que os parâmetros correspondentes aos segundos vizinhos do tipo M-X eram muito pequenos quando comparados aos demais, o que nos permitiu negligenciá-los. As principais interações nos

DCMTs 2H ocorrem no mesmo plano, isso explica o porque de modelos que consideram apenas os orbitais d (4, 5) ainda apresentarem uma estrutura da banda bem ajustada. O ajuste para os demais DCMTs 2H desse modelo com e sem SOC, são apresentados nas Figs 2.7 e 2.6 respectivamente. Com o intuito de apresentar a separação correta, da banda de valência no ponto K, devido ao SOC, nós tivemos que sacrificar a precisão de 3 bandas, entregando apenas 8 bandas confiáveis; entretando esse modelo é o que possui o melhor ajuste, se comparado com os demais modelos do tipo SK, sendo suficientemente confiável para o cálculo de outras geometrias, além disso esse modelo apresenta uma composição confiável dos orbitais atômicos, entregando uma DdE compatível ao apresentado pelo cálculo DFT. A DdE dos DCMTs 2H, com SOC, calculada através desse modelo de Tight-Binding é mostrada na Fig 2.9, esse resultado mostra que o modelo proposto, além de possuir um boa estrutura da banda, ainda nos fornece, com uma razoável precisão, a correta contribuição de cada orbital, isso é muito importante para cálculos que necessitam do auto-vetor do MTB, tais como cálculos de absorção óptica, curvatura de Berry e transporte.

2.7 O MÉTODO DE TIGHT-BINDING APLICADO ÀS NANOFITAS DAS MONOCAMADAS DE DCMTS

Quando a geometria dos DCMTs 2H é alterada interessantes fenômenos e novas propriedades podem surgir (88). Uma nanofita (NF) é por definição o resultado do confinamento da monocamada em uma das direções do eixo cartesiano, nesse trabalho estudaremos apenas as nanofitas com os tipos de borda zig-zag e armchair, sendo que nas do tipo zig-zag (NFZZ) o confinamento é na direção \hat{y} e nas nanofitas armchair (NFAC) esse mesmo confinamento é na direção \hat{x} ; não havendo confinamento na direção oposta.

Por exemplo, quando a monocamada de MoS_2 é transformada em uma NFZZ, ela muda de um semicondutor para um metal. Adicionalmente, ela também exibe um comportamento ferromagnético (86, 89). Porém de forma contrastante, quando a monocamada de MoS_2 se torna uma NFAC, um pequeno gap se forma entre os estados de borda, sendo que eles apresentam um comportamento não magnético e características semicondutoras. Quando a largura da nanofita aumenta, o "gap" da banda converge para um valor constante de 0.56 eV. Embora as propriedades físicas das NFs sejam amplamente estudadas, tanto teóricamente quanto experimentalmente, o conhecimento sobre as NFs dos demais DCMTs 2H ainda é muito pequeno. Como sabemos o método mais direto para estudarmos essas estruturas é construirmos suas células unitárias no espaço real e aplicarmos as propriedades de translação, oriundas do teorema de Bloch, na direção permitida. As simulações de primeiros princípios e o MTB são duas ferramentas muito poderosas para esse tipo de estudo, entretanto devido a possibilidade da célula unitária possuir um número elevado de átomos, além dos metais de transição por si só tornarem o cálculo mais pesado, o MTB se torna ideal para esse tipo de estudo, pois um modelo bem ajustado propicia propriedades similares ao DFT a um custo computacional muito menor (tanto em tempo de máquina como em consumo de memória RAM).

2.7.1 Nanofitas do tipo Zig-Zag

A célula unitária da NFZZ pode ser determinada conforme mostrado na Fig 2.10. Mesmo assim, agora nossa célula unitária se torna muito maior que a da monocamada, devido a quebra da simetria de translação na direção \hat{y} , vide Fig 2.10, onde $m = 1, 2$ e $n = 1, 2, \dots, n_{max}$. De forma que n_{max} corresponde ao número de sítios na célula unitária.

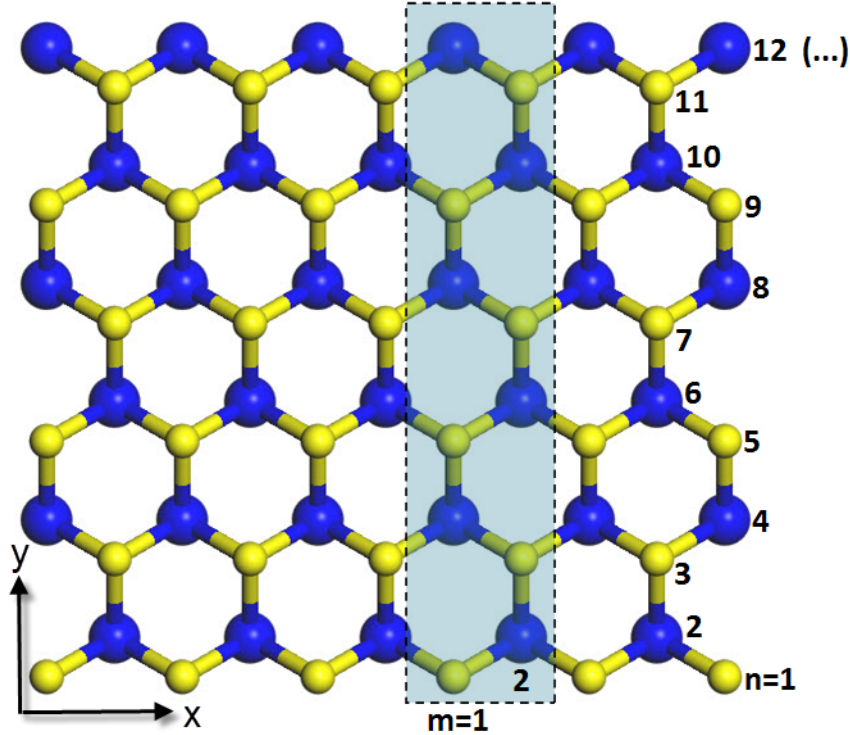


Figura 2.10: Vista superior da rede cristalina de uma monocamada de MX_2 . A área sombreada se refere à célula unitária de uma NFZZ. A posição dos sítios na rede são definidas pelas coordenadas (m, n) .

A estrutura da banda do sistema pode ser calculada usando tanto o conjunto completo dos orbitais, mencionados no modelo de Tight Binding de 11 bandas, como pode ser suficientemente bem descrito, ao redor do nível de Fermi apenas com o conjunto par das bandas (6, 87). Com o intuito de reduzirmos ainda mais o custo computacional optaremos pelo uso dos orbitais pertencentes ao subespaço par. Adicionalmente ao considerarmos apenas esse subespaço os termos referentes ao SOC relacionados aos termos cruzados somem, tornando possível calcular o Hamiltoniano de forma separada para cada tipo de spin, tornando o espaço de Hilbert separado em dois subespaços que não interagem entre si. O Hamiltoniano da NFZZ pode ser escrito da seguinte forma:

$$H^{ZZ}(\tau) = \begin{pmatrix} M^{ZZ}(\tau) + H_{M-M}^{ZZ} & H_{M-X}^{ZZ} \\ H_{X-M}^{ZZ} & X^{ZZ}(\tau) + H_{X-X}^{ZZ} \end{pmatrix}, \quad (2.91)$$

onde

$$M^{ZZ}(\tau) = (M^E + \tau H_M^{SOC}) |m, n\rangle \langle m, n|,$$

$$X^{ZZ}(\tau) = (X^E + H_{tb}^E + \tau H_X^{SOC}) |m, n\rangle \langle m, n|, \quad (2.92)$$

com

$$H_M^{SOC} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i\lambda_M \\ 0 & -i\lambda_M & 0 \end{pmatrix},$$

$$H_X^{SOC} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i\frac{\lambda_X}{2} \\ 0 & i\frac{\lambda_X}{2} & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.93)$$

$$\begin{aligned} H_{M-M}^{ZZ} &= H_{M1}^{ZZ} |m, n\rangle \langle m, n| + H_{M4}^{ZZ} |m, n\rangle \langle m, n+4| \\ &+ H_{M2}^{ZZ} (|m, n\rangle \langle m+1, n+2| + |m, n\rangle \langle m-1, n+2|) \\ &+ H_{M3}^{ZZ} (|m, n\rangle \langle m+1, n-2| + |m, n\rangle \langle m-1, n-2|) \\ &+ H_{M5}^{ZZ} |m, n\rangle \langle m, n-4|, \quad (2.94) \end{aligned}$$

com

$$H_{M1}^{ZZ} = H_M^E (\vec{S}_1) e^{ik_x \vec{S}_1 \cdot \hat{x}} + H_M^E (\vec{S}_4) e^{ik_x \vec{S}_4 \cdot \hat{x}},$$

$$\begin{aligned} H_{M2}^{ZZ} &= H_M^E (\vec{S}_2) e^{ik_x \vec{S}_2 \cdot \hat{x}} + H_M^E (\vec{S}_3) e^{ik_x \vec{S}_3 \cdot \hat{x}} \\ &+ H_M^E (\vec{C}_1) e^{ik_x \vec{C}_1 \cdot \hat{x}} + H_M^E (\vec{C}_3) e^{ik_x \vec{C}_3 \cdot \hat{x}}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{M3}^{ZZ} &= H_M^E (\vec{S}_5) e^{ik_x \vec{S}_5 \cdot \hat{x}} + H_M^E (\vec{S}_6) e^{ik_x \vec{S}_6 \cdot \hat{x}} \\ &+ H_M^E (\vec{C}_4) e^{ik_x \vec{C}_4 \cdot \hat{x}} + H_M^E (\vec{C}_6) e^{ik_x \vec{C}_6 \cdot \hat{x}}, \end{aligned}$$

$$H_{M4}^{ZZ} = H_M^E (\vec{C}_2) e^{ik_x \vec{C}_2 \cdot \hat{x}},$$

$$H_{M5}^{ZZ} = H_M^E (\vec{C}_5) e^{ik_x \vec{C}_5 \cdot \hat{x}}. \quad (2.95)$$

$$\begin{aligned}
H_{X-X}^{ZZ} &= H_{X1}^{ZZ} |m, n\rangle \langle m, n| + H_{X4}^{ZZ} |m, n\rangle \langle m, n+4| \\
&+ H_{X2}^{ZZ} (|m, n\rangle \langle m+1, n+2| + |m, n\rangle \langle m-1, n+2|) \\
&+ H_{X3}^{ZZ} (|m, n\rangle \langle m+1, n-2| + |m, n\rangle \langle m-1, n-2|) \\
&+ H_{X5}^{ZZ} |m, n\rangle \langle m, n-4|, \quad (2.96)
\end{aligned}$$

com

$$H_{X1}^{ZZ} = H_X^E \left(\vec{S}_1 \right) e^{ik_x \vec{S}_1 \cdot \hat{x}} + H_X^E \left(\vec{S}_4 \right) e^{ik_x \vec{S}_4 \cdot \hat{x}},$$

$$\begin{aligned}
H_{X2}^{ZZ} &= H_X^E \left(\vec{S}_2 \right) e^{ik_x \vec{S}_2 \cdot \hat{x}} + H_X^E \left(\vec{S}_3 \right) e^{ik_x \vec{S}_3 \cdot \hat{x}} \\
&+ H_X^E \left(\vec{C}_1 \right) e^{ik_x \vec{C}_1 \cdot \hat{x}} + H_X^E \left(\vec{C}_3 \right) e^{ik_x \vec{C}_3 \cdot \hat{x}},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{X3}^{ZZ} &= H_X^E \left(\vec{S}_5 \right) e^{ik_x \vec{S}_5 \cdot \hat{x}} + H_X^E \left(\vec{S}_6 \right) e^{ik_x \vec{S}_6 \cdot \hat{x}} \\
&+ H_X^E \left(\vec{C}_4 \right) e^{ik_x \vec{C}_4 \cdot \hat{x}} + H_X^E \left(\vec{C}_6 \right) e^{ik_x \vec{C}_6 \cdot \hat{x}},
\end{aligned}$$

$$H_{X4}^{ZZ} = H_X^E \left(\vec{C}_2 \right) e^{ik_x \vec{C}_2 \cdot \hat{x}},$$

$$H_{X5}^{ZZ} = H_X^E \left(\vec{C}_5 \right) e^{ik_x \vec{C}_5 \cdot \hat{x}}, \quad (2.97)$$

$$\begin{aligned}
H_{M-X}^{ZZ} &= H_{MX2}^{ZZ} |m, n\rangle \langle m-1, n-1| \\
&+ H_{MX2}^{ZZ} |m, n\rangle \langle m+1, n-1| \\
&+ H_{MX1}^{ZZ} |m, n\rangle \langle m, n+1|, \quad (2.98)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{X-M}^{ZZ} &= H_{MX2}^{ZZ\dagger} |m, n\rangle \langle m+1, n+1| \\
&+ H_{MX2}^{ZZ\dagger} |m, n\rangle \langle m-1, n+1| \\
&+ H_{MX1}^{ZZ\dagger} |m, n\rangle \langle m, n-1|, \quad (2.99)
\end{aligned}$$

com

$$H_{MX1}^{ZZ} = H_{M-X}^E \left(\vec{A}_1 \right) e^{ik_x \vec{A}_1 \cdot \hat{x}},$$

$$H_{MX_2}^{ZZ} = H_{M-X}^E(\vec{A}_2) e^{ik_x \vec{A}_2 \cdot \hat{x}} + H_{M-X}^E(\vec{A}_3) e^{ik_x \vec{A}_3 \cdot \hat{x}}, \quad (2.100)$$

onde τ é o índice do spin, $\tau = 1(-1)$ corresponde aos estados com spin-up (spin-down).

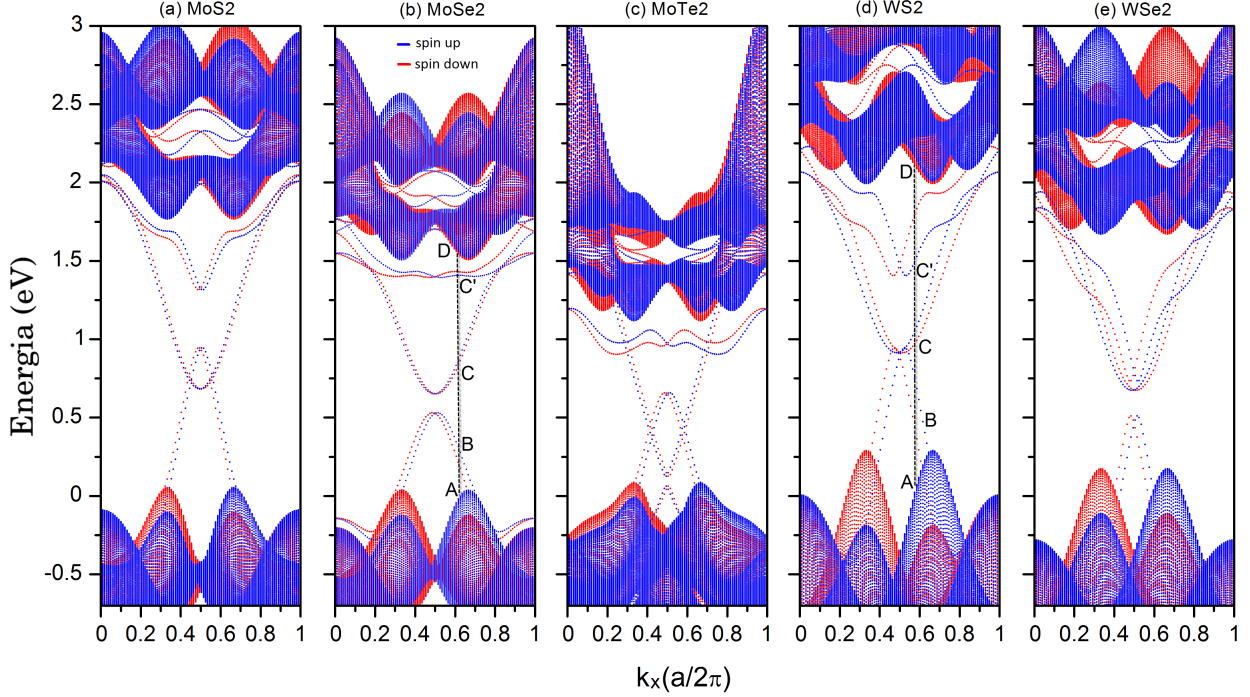


Figura 2.11: Estrutura da banda das NFZZs (a) MoS₂, (b) MoSe₂, (c) MoTe₂, (d) WS₂ e (e) WSe₂, ao longo de k_x . A largura ao longo do eixo y é determinada por $n_{max} = 200$. As curvas azuis e vermelhas correspondem aos estados com spin-up e -down respectivamente. A,B,C,C' e D são os pontos de cruzamento da linha pontilhada com a estrutura da banda das NFZZs. Os dois vales inequivalentes K e K' estão localizados em $K_x a / (2\pi) = 1/3$ e $2/3$ respectivamente, sendo a a constante da rede das monocamadas.

A Fig 2.11 mostra a estrutura da banda das NFZZs de MoS₂, MoSe₂, MoTe₂, WS₂ e WSe₂ com espessura de $n_{max} = 200$ ao longo da direção y . Para termos um entendimento mais profundo da estrutura da banda, vamos focar nossa atenção nos estados localizados nos pontos de cruzamento da linha tracejada vertical com a estrutura da banda. Por exemplo, os estados rotulados por A,B,C,C' e D na Fig 2.11(b). Nós observamos que A e D são estados da banda de condução e valência pertencentes ao "bulk" respectivamente, pois o caráter orbital deles é consistente com os níveis do "bulk" da monocamada. Enquanto os outros três estados, marcados por B, C e C' são estados de borda.

Em NFs com muitos átomos, na célula unitária, é simples identificar os estados de borda, pois esses estados ficam separados dos estados referentes ao "bulk" da monocamada, são estados que mesmo com o aumento do tamanho da NF eles continuam aparecendo, pois o tamanho da borda sempre permanece o mesmo, entretanto quando a NF é pequena esses estados são mais difíceis de se identificar, pois não tem mais o aglomerados de estados de "bulk" para diferenciar os estados de borda dos demais. Por definição, estados de bordas são estados eletrônicos nos quais os elétrons estão muito localizados em alguma das bordas do sistema, sendo que tal definição também se

aplica aos pontos quânticos, enquanto nos estados de "bulk" o elétron se encontra delocalizado no sistema, tal afirmação é possível de ser verificada analisando os auto vetores oriundos do Hamiltoniano do sistema, já que eles possuem a contribuição de cada orbital em cada sítio do sistema, sendo necessário apenas somar todas as contribuições orbitais de cada sítio para se saber a localização de um estado eletrônico.

Dentre os estados de borda, o estado B possui a maior contribuição dos orbitais d , enquanto C e C' possuem contribuição dominante dos orbitais p_x e p_y do calcogênio e do orbital d_z^2 dos átomos do metal de transição. Além disso os estados C e C' estão localizados em uma borda da NFZZ, porém o estado B se encontra na borda oposta. Curiosamente, de forma análoga, a mesma análise é aplicável às outras NFZZs dos DCMTs 2H, como mostrado na Fig 2.11(d). Consequentemente, existem três estados de borda com spin separado pelas curvas pontilhadas azuis (spin-up) e vermelhas (spin-down), na região de energia do "bandgap" do "bulk". Observe que cones de Dirac unidimensionais são formados devido ao cruzamento de diferentes estados de borda. Enquanto o número e a localização desses cones de Dirac unidimensionais para dois spins e vales diferentes dependem fortemente da composição química do DCMT. Adicionalmente, podemos perceber que algumas NFZZ, como MoS_2 , MoTe_2 e WS_2 possuem comportamento metálico, onde os elétrons circulam livremente, ou seja, sem a necessidade de qualquer excitação externa, entre os estados da condução e valência. Mesmo assim, outras NFZZs de DCMTs 2H, como MoSe_2 e WSe_2 , apresentam um pequeno gap entre seus estados de borda. Em outras palavras, nem todas as NFZZs de DCMTs apresentam comportamento metálico, em vez disso elas podem ser semicondutoras. Isso está em contradição ao consenso usual relativo às NFZZs de DCMTs 2H serem metálicas (6, 90, 30).

Os painéis superiores na Fig 2.12 exibem um zoom nos estados de borda ao redor do nível de Fermi, indicado por uma linha tracejada, nas NFZZs de DCMTs. A,B,C e D são pontos de cruzamento dos níveis de energia da estrutura da banda com o nível de Fermi. A distribuição de probabilidade, oriunda da função de onda, desses quatro estados de borda, calculados pelo MTB, o qual apresenta os resultados esquematicamente nos painéis inferiores da Fig 2.12. Nós observamos que o número de estados no nível de Fermi, bem como sua localização na célula unitária, dependem fortemente da composição química do DCMT. Mais especificamente, existem quatro estados de borda no nível de Fermi do MoS_2 para cada componente do spin. Dentre eles, os estados A e D estão localizados na borda superior da NF, enquanto B e C se encontram na borda oposta, conforme mostrado na Fig 2.12 (f). Em contraste, apenas dois estados de borda, A e D, são encontrados tanto nas NFZZs de MoSe_2 e MoTe_2 , ambos estados estão localizados na borda superior das NFs, conforme mostrado na Fig 2.12 (g). Para as NFZZs de WS_2 , há também dois estados de borda; mesmo assim, em contraste com o MoSe_2 e o MoTe_2 , eles se encontram na borda inferior. Para o WSe_2 os estados de borda se localizam de forma análoga à NFZZ de MoS_2 . Entretanto, o movimento de um elétron tanto para os estados B ou C na Fig 2.12 (i) são ao longo da direção oposta aos estados correspondentes mostrados na Fig 2.12 (f). Além dessas diferenças, as distinções mais proeminentes entre essas cinco NFZZs de DCMTs se encontram a seguir. À primeira vista, a Fig 2.12 (f) parece muito similar à Fig 2.12 (i), porém na realidade, elas exibem

uma física totalmente diferente. No primeiro caso (NFZZ de MoS_2), os quatro estados de borda são distribuídos em dois vales 1D, de forma que os estados A e B se encontram no vale V_1 , e C e D se encontram no vale V_2 , conforme visto no "inset" da Fig 2.12 (f).

Como será discutido abaixo, o movimento dos elétrons nesses estados nos leva a um efeito Hall do vale. Entretanto no outro caso (NFZZ de WSe_2), nenhum efeito Hall do vale é esperado. Agora vamos fazer uma análise introspectiva sobre os estados de borda das NFZZ de MoS_2 , mostradas na Fig 2.12 (f). É intrigante perceber que os estados da borda em vales diferentes circulam em duas direções opostas, nos levando a uma fraca fase isolante topológica para cada tipo de spin. Observe também que em cada vale unidimensional (veja V_1), ambos os spins circulam na mesma direção, assim sendo, o sistema se encontra em uma fase de efeito Hall quântico do vale (para cada spin), protegido pela simetria de inversão temporal. Isto é intimamente análogo ao efeito spin Hall com elétron de spin polarizado substituídos por portadores de carga com polarização nos vales (26, 35, 91). A física subjacente pode ser entendida da seguinte forma: devido a quebra da simetria de inversão na estrutura cristalina e ao forte SOC, o MoS_2 possui dois vales degenerados, com uma curvatura de Berry com módulo igual, porém valores opostos. Consequentemente, os elétrons em ambos os vales experimentam campos magnéticos efetivos, os quais são proporcionais a curvatura de Berry, com igual magnitude porém com sinais opostos (35, 92). Como resultado, os elétrons de diferentes vales sentem uma força do tipo Lorentz oposta e se movem em direções perpendiculares opostas à corrente de deriva ("drift current"), resultando em um efeito Hall quântico do Vale (EHQV). Desde que o EHQV é originado do acoplamento do pseudospin do vale com a mobilidade orbital dos elétrons, sua existência é determinada pelos parâmetros físicos dos DCMTs 2H. Notamos também que para um determinado nível de Fermi (0.875 eV) apenas a NFZZ de MoS_2 apresenta EHQV.

2.7.2 Nanofitas do tipo Armchair

Depois de estudarmos as NFZZs, vamos virar nossa atenções para as nanofitas do tipo armchair (NFAC), nessas nanofitas nós assumimos o confinamento na direção \hat{x} , sendo o sistema finito nessa direção e infinito na direção \hat{y} , sendo o tamanho da célula unitária controlado pela variável m_{max} , o número de sítios nesse célula unitária corresponde a $2 m_{max}$. A célula unitária da NFAC é representada esquematicamente na Fig 2.13.

O gap da banda e os níveis de energia dependem da largura da célula unitária, em sua direção não periódica, como exemplo nesse trabalho, para o cálculo das NFACs utilizamos $m_{max} = 200$. De forma análoga às NFZZ utilizamos os índices (m, n) para localizarmos os sítios no interior da célula unitária, conforme mostrado na Fig 2.13. A célula unitária é descrita pelo retângulo sombreado na Fig 2.13, onde o índice $m = 1, 2, \dots, m_{max}$ e o índice $n = 1, 2, 3, 4$. Da mesma forma que fizemos na NFZZ, com o intuito de reduzir o custo computacional, utilizamos apenas o conjunto de orbitais com simetria par, que nos permite calcular o Hamiltoniano com spin-up e spin-down separadamente. O Hamiltoniano do sistema pode ser escrito da seguinte forma:

$$H_{AC}(\tau) = \begin{pmatrix} M^{AC}(\tau) + H_{M-M}^{ZZ} & H_{M-X}^{AC} \\ H_{X-M}^{AC} & X^{AC}(\tau) + H_{X-X}^{AC} \end{pmatrix}, \quad (2.101)$$

onde

$$M^{AC}(\tau) = (M^E + \tau H_M^{SOC}) |m, n\rangle\langle m, n|, \quad (2.102)$$

$$X^{AC}(\tau) = (X^E + H_{tb}^E + \tau H_X^{SOC}) |m, n\rangle\langle m, n|. \quad (2.103)$$

$$\begin{aligned} H_{M-M}^{AC} = & H_{M1}^{AC} |m, n\rangle\langle m, n| + H_{M2}^{AC} |m, n\rangle\langle m+2, n| \\ & + H_{M4}^{AC} (|m, n\rangle\langle m+1, n-2| + |m, n\rangle\langle m+1, n+2|) \\ & + H_{M5}^{AC} (|m, n\rangle\langle m-1, n-2| + |m, n\rangle\langle m-1, n+2|) \\ & + H_{M6}^{AC} (|m, n\rangle\langle m+3, n+2| + |m, n\rangle\langle m+3, n-2|) \\ & + H_{M7}^{AC} (|m, n\rangle\langle m-3, n+2| + |m, n\rangle\langle m-3, n-2|) \\ & + H_{M3}^{AC} |m, n\rangle\langle m-2, n|, \end{aligned} \quad (2.104)$$

com

$$H_{M1}^{AC} = H_M^E (\vec{C}_2) e^{ik_y \vec{C}_2 \cdot \hat{y}} + H_M^E (\vec{C}_5) e^{ik_y \vec{C}_5 \cdot \hat{y}},$$

$$H_{M2}^{AC} = H_M^E (\vec{S}_1) e^{ik_y \vec{S}_1 \cdot \hat{y}},$$

$$H_{M3}^{AC} = H_M^E (\vec{S}_4) e^{ik_y \vec{S}_4 \cdot \hat{y}},$$

$$H_{M4}^{AC} = (H_M^E (\vec{S}_2) e^{ik_y \vec{S}_2 \cdot \hat{y}} + H_M^E (\vec{S}_6) e^{ik_y \vec{S}_6 \cdot \hat{y}}),$$

$$H_{M5}^{AC} = (H_M^E (\vec{S}_3) e^{ik_y \vec{S}_3 \cdot \hat{y}} + H_M^E (\vec{S}_5) e^{ik_y \vec{S}_5 \cdot \hat{y}}),$$

$$H_{M6}^{AC} = (H_M^E (\vec{C}_1) e^{ik_y \vec{C}_1 \cdot \hat{y}} + H_M^E (\vec{C}_6) e^{ik_y \vec{C}_6 \cdot \hat{y}}),$$

$$H_{M7}^{AC} = (H_M^E (\vec{C}_3) e^{ik_y \vec{C}_3 \cdot \hat{y}} + H_M^E (\vec{C}_4) e^{ik_y \vec{C}_4 \cdot \hat{y}}). \quad (2.105)$$

$$\begin{aligned}
H_{X-X}^{AC} = & H_{X1}^{AC} |m, n\rangle \langle m, n| + H_{X2}^{AC} |m, n\rangle \langle m+2, n| \\
& + H_{X4}^{AC} (|m, n\rangle \langle m+1, n-2| + |m, n\rangle \langle m+1, n+2|) \\
& + H_{X5}^{AC} (|m, n\rangle \langle m-1, n-2| + |m, n\rangle \langle m-1, n+2|) \\
& + H_{X6}^{AC} (|m, n\rangle \langle m+3, n+2| + |m, n\rangle \langle m+3, n-2|) \\
& + H_{X7}^{AC} (|m, n\rangle \langle m-3, n+2| + |m, n\rangle \langle m-3, n-2|) \\
& + H_{X3}^{AC} |m, n\rangle \langle m-2, n|, \quad (2.106)
\end{aligned}$$

com

$$H_{X1}^{AC} = H_X^E (\vec{C}_2) e^{ik_y \vec{C}_2 \cdot \hat{y}} + H_X^E (\vec{C}_5) e^{ik_y \vec{C}_5 \cdot \hat{y}},$$

$$H_{X2}^{AC} = H_X^E (\vec{S}_1) e^{ik_y \vec{S}_1 \cdot \hat{y}},$$

$$H_{X3}^{AC} = H_X^E (\vec{S}_4) e^{ik_y \vec{S}_4 \cdot \hat{y}},$$

$$H_{X4}^{AC} = H_X^E (\vec{S}_2) e^{ik_y \vec{S}_2 \cdot \hat{y}} + H_X^E (\vec{S}_6) e^{ik_y \vec{S}_6 \cdot \hat{y}},$$

$$H_{X5}^{AC} = H_X^E (\vec{S}_3) e^{ik_y \vec{S}_3 \cdot \hat{y}} + H_X^E (\vec{S}_5) e^{ik_y \vec{S}_5 \cdot \hat{y}},$$

$$H_{X6}^{AC} = H_X^E (\vec{C}_1) e^{ik_y \vec{C}_1 \cdot \hat{y}} + H_X^E (\vec{C}_6) e^{ik_y \vec{C}_6 \cdot \hat{y}},$$

$$H_{X7}^{AC} = H_X^E (\vec{C}_3) e^{ik_y \vec{C}_3 \cdot \hat{y}} + H_X^E (\vec{C}_4) e^{ik_y \vec{C}_4 \cdot \hat{y}}. \quad (2.107)$$

$$\begin{aligned}
H_{M-X}^{AC} = & H_{MX1}^{AC} |m, n\rangle \langle m, n-3| \\
& + H_{MX1}^{AC} |m, n\rangle \langle m, n+1| \\
& + H_{MX2}^{AC} |m, n\rangle \langle m-1, n-1| \\
& + H_{MX3}^{AC} |m, n\rangle \langle m+1, n-1|, \quad (2.108)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{X-M}^{AC} = & H_{MX1}^{\dagger AC} |m, n\rangle \langle m, n+3| \\
& + H_{MX1}^{\dagger AC} |m, n\rangle \langle m, n-1| \\
& + H_{MX2}^{\dagger AC} |m, n\rangle \langle m+1, n+1| \\
& + H_{MX3}^{\dagger AC} |m, n\rangle \langle m-1, n+1|,
\end{aligned} \tag{2.109}$$

com

$$H_{MX1}^{AC} = H_{M-X}^E \left(\vec{A}_1 \right) e^{ik_y \vec{A}_1 \cdot \hat{y}},$$

$$H_{MX2}^{AC} = H_{M-X}^E \left(\vec{A}_2 \right) e^{ik_y \vec{A}_2 \cdot \hat{y}},$$

$$H_{MX3}^{AC} = H_{M-X}^E \left(\vec{A}_3 \right) e^{ik_y \vec{A}_3 \cdot \hat{y}}. \tag{2.110}$$

O índice τ e a matriz de SOC são as mesmas apresentadas para as NFZZs.

Na Fig 2.14, nós mostramos a estrutura eletrônica das NFACs dos DCMTs, com uma largura definida por $m_{max} = 200$. Devido a degenerescência do spin, mostramos apenas os estados com spin-up. Os estados de borda, que ocupam a região do bandgap também são observados. Sua posição e forma dependem do DCMT que compõe a NFAC. Diferentemente das NFZZs, as NFACs apresentam um gap nos estados de borda. Isso surge devido a uma combinação de efeitos gerados pelo termo q^2 da massa efetiva no modelo contínuo $k.p$, além da hibridização entre os modos unidimensionais nas duas bordas da NF (93, 94, 95). Essa hibridização também pode ser entendida em termos da mistura dos vales unidimensionais (cones de Dirac 1D) com as duas bordas da NFAC. Para NFACs largas, a hibridização desses estados em diferentes bordas é fraca, então o gap dos estados de borda diminuem.

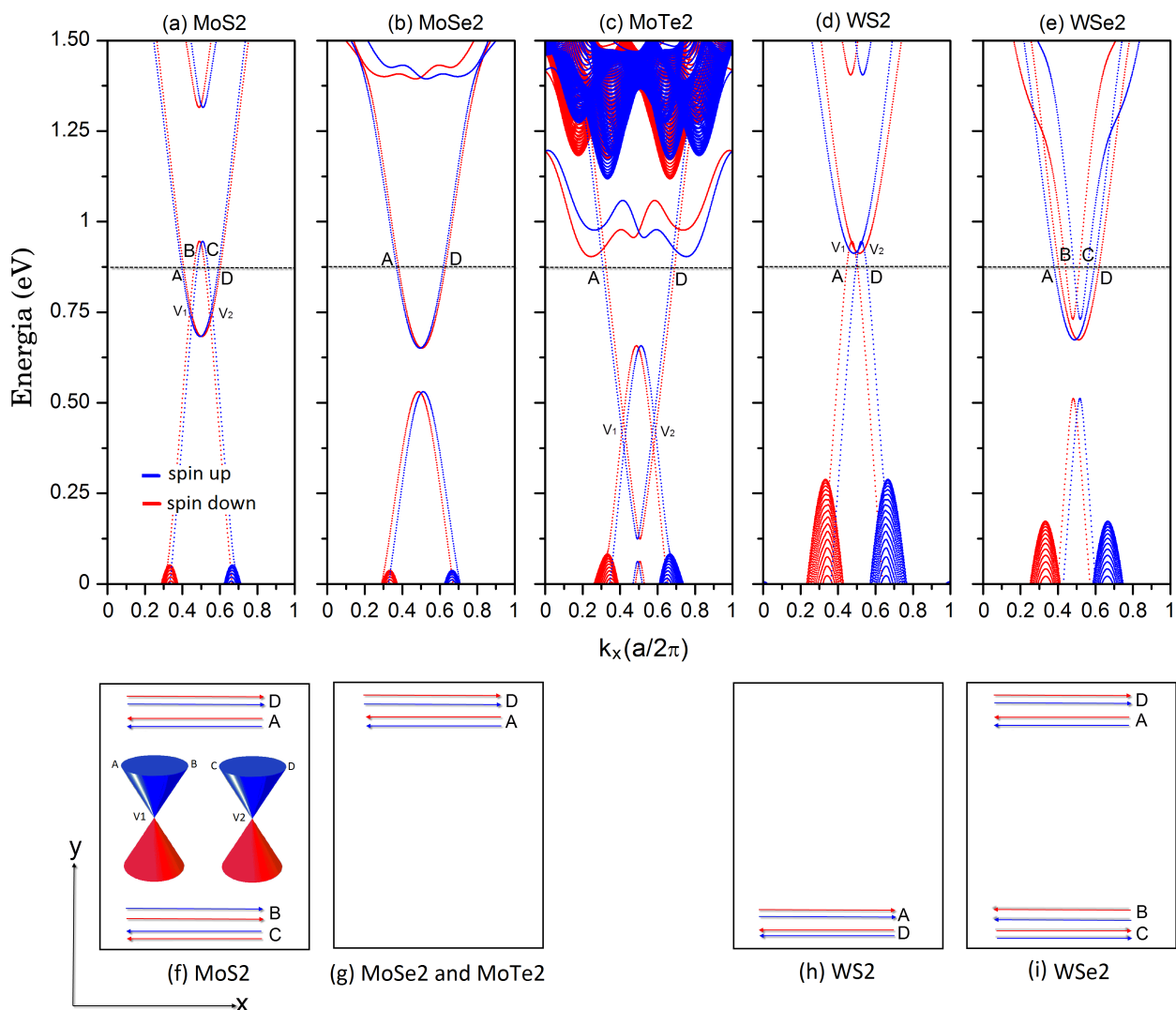


Figura 2.12: Painéis superiores: zoom nos estados de borda das NFZZs ao longo de K_x e cuja espessura é determinada por $n_{max} = 200$ ao longo do eixo y para (a) MoS₂, (b) MoSe₂, (c) MoTe₂, (d) WS₂ e (e) WSe₂, respectivamente mostrados na Fig 2.11. As curvas azuis e vermelhas correspondem aos estados com spin-up e -down respectivamente. A linha horizontal tracejada corresponde ao nível de Fermi. A,B,C e D são os pontos de cruzamento entre o nível de Fermi e os níveis de energia das bandas, sendo a constante da rede das monocamadas. Painéis inferiores: são esquematizações da localização dos estados de borda A,B,C e D. As setas indicam as direções das velocidades. As linhas azuis e vermelhas correspondem aos estados com spin-up e -down respectivamente.

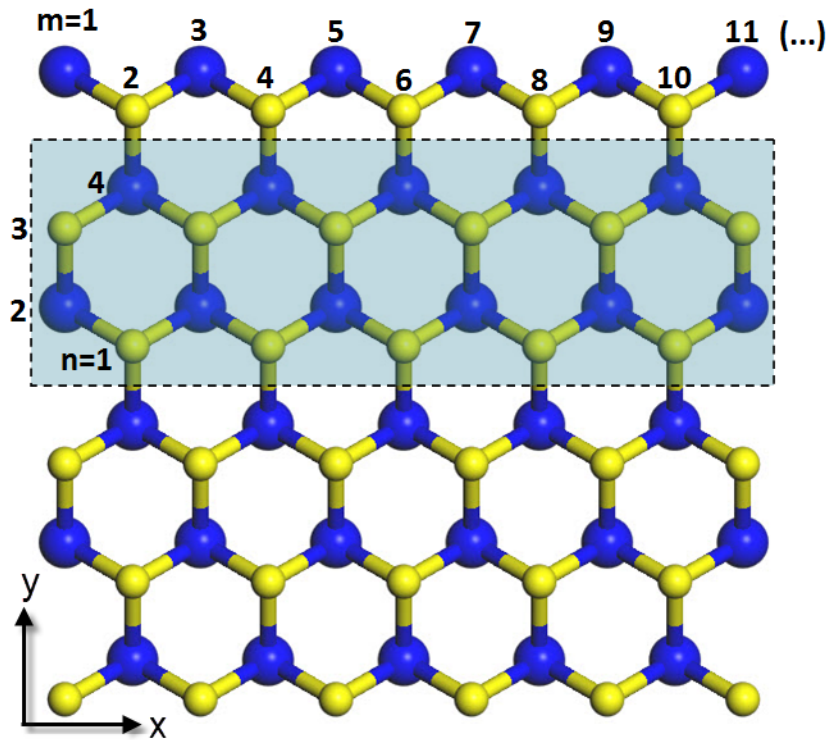


Figura 2.13: Vista superior da rede cristalina de uma monocamada de MX_2 . A área sombreada se refere à célula unitária de uma NFAC. A posição dos sítios na rede são definidas pelas coordenadas (m, n) .

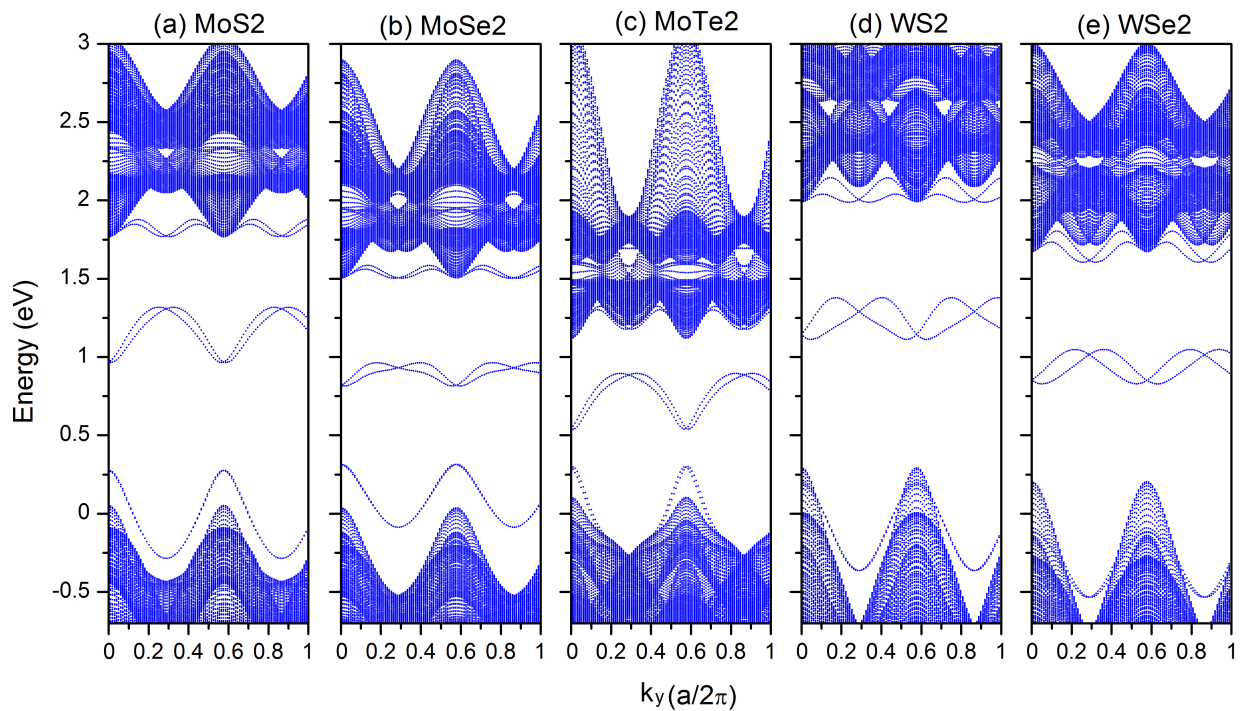


Figura 2.14: Estrutura da banda das NFACs (a) MoS_2 , (b) MoSe_2 , (c) MoTe_2 , (d) WS_2 e (e) WSe_2 , ao longo de k_x . A espessura ao longo do eixo y é determinada por $m_{max} = 200$. Os dois vales inequivalentes K e K' estão localizados em $K_x a / (2\pi) = 1/3$ e $2/3$ respectivamente, sendo a a constante da rede das monocamadas. Devido a degenerescência do spin nas NFACs, apenas os estados com spin-up foram plotados.

3 EFEITOS DE PROXIMIDADE

Este capítulo tem por finalidade evidenciar os efeitos de proximidade, gerados nas monocamadas de DCMTs através do contato das mesmas com substratos magnéticos. Esses substratos magnéticos podem ser isolantes ferromagnéticos. Esse efeito quebra a simetria de inversão temporal gerando uma quebra de degenerescência dos spins e dos vales. Isso nos fornece inúmeras possibilidades de aplicação em dispositivos spintrônicos, devido a polarização do spin e do vale. Essa polarização pode ser gerada por outros meios além dos efeitos de proximidade, tais como a aplicação direta de um campo magnético externo ou a dopagem magnética do material, porém ambas as alternativas nem sempre são viáveis. Na primeira seção abordaremos como os efeitos de proximidades são vistos nos DCMTs 2H e porque os mesmos são um mecanismo conveniente para gerar a quebra de degenerescência dos spins e dos vales, bem como explicar como esse efeito de proximidade é controlado, na segunda seção abordaremos a implementação teórica dos efeitos de proximidade no MTB através da adição de um Hamiltoniano efetivo que represente esse efeito nas bandas desses materiais.

3.1 EFEITOS DE PROXIMIDADE NOS DCMTS 2H

Nos DCMTs 2H a energia das bandas condução e das bandas valência nos vales K e K' são degeneradas. Isso faz com que ambos os vales absorvam/emitam luz no mesmo comprimento de onda, com o intuito de utilizar esses materiais em aplicações de spintrônica, é de interesse comum quebrar a degenerescência dos vales. Tal quebra de degenerescência pode ocorrer de diversas formas, através da aplicação de um campo magnético externo, dopagem magnética no material e contato da monocamada com um substrato isolante ferromagnético (antiferromagnético) (10, 11, 96, 76).

A aplicação de um campo magnético externo na monocamada, gera em torno de 0.2 meV/T (10, 11, 96, 76) de separação do spin nos diferentes vales, o que é um valor muito baixo por Tesla. Então seria necessário a utilização de campos magnéticos muito fortes para termos uma separação desejada. Como conhecido campos magnéticos com valor superior a 30 T são difíceis de serem produzidos em laboratório, além de demandarem um alto custo, devido a isso o efeito da simples aplicação de campos magnéticos nos DCMTs 2H é pouco estudada. O pequeno desdobramento do vale induzido por um campo magnético externo, justifica o fato de negligenciarmos a fase de Peirls nas simulações com DCMTs 2H em conjunto com substratos magnéticos e aplicação de baixos campos magnéticos. A aplicação direta de campo magnético no MTB, se dá através de dois mecanismos: o efeito Zeeman e a fase de Peirls, sendo que o segundo mecanismo aumenta de forma significativa o custo computacional do cálculo, devido à quebra da simetria de translação do

crystal(97). Devido à situação mencionada anteriormente e à baixa quebra de degenerescência do spin e do vale causada pelo campo, a fase de Peirls será negligenciada nesse trabalho. A utilização de dopagem magnética se torna interessante mas esse procedimento poder causar defeitos e gerar impurezas nas monocamadas de DCMTs 2H, o que reduz a mobilidade dos dispositivos (76).

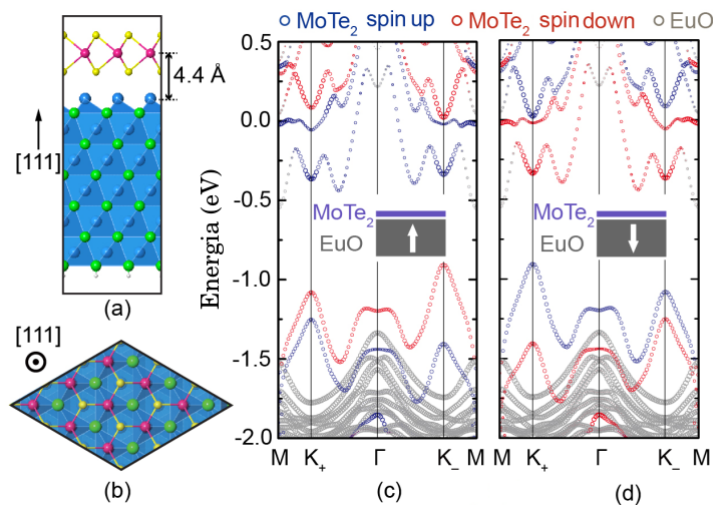


Figura 3.1: (a) Vista lateral da monocamada de MoTe₂ no substrato de EuO (área azulada), (b) Vista superior da monocamada de MoTe₂ no substrato de EuO. Estrutura da banda do sistema monocamada MoTe₂ substrato EuO com magnetização perpendicular à monocamada, para cima (a) e para baixo (b). Figura adaptada de (10)

Devido às explicações mencionadas acima, nesse trabalho focaremos no uso de substratos ferromagnéticos (ou antiferromagnéticos) para gerar uma quebra de degenerescência dos vales e polarização do spin. A polarização do vale é gerada através do aumento da quebra de degenerescência dos vales, quebrando a simetria de inversão temporal. Na literatura temos as seguintes combinações de DCMTs 2H com substratos: MoTe₂ com EuO (10, 76) (vide Fig 3.1), WS₂ com MnO (11) (vide Fig 3.2), WSe₂ com EuS, esses substratos foram escolhidos devido a proximidade da constante da rede do substrato com a do DCMT, o elemento Eu foi escolhido como no substrato devido ao seu grande momento magnético, aumentando assim a intensidade do efeito de proximidade (96). Foi também observado que uma maior diferença entre as constantes de rede dos DCMTs 2H e o substrato enfraquece o efeito de proximidade, isso foi observado ao se tentar realizar a simulação de MoS₂ e WS₂ com EuO (76).

O efeito de proximidade pode gerar uma quebra de degenerescência do spin e do vale na ordem de 300 *meV* para MoTe₂ com EuO (10) e de 214 *meV* para WS₂ com MnO (11), esse separação é equivalente à aplicação de um campo magnético externo na ordem de 1500 T, valor de campo inalcançável experimentalmente. Cabe salientar que o EuO é um semiconductor ferromagnético, com um bandgap em torno de 1 *eV*, já o MnO é um isolante antiferromagnético com um bandgap em torno de 2.1 *eV*.

Devido à fraca anisotropia magnética do EuO, a direção da magnetização do substrato pode ser alterada através da aplicação de um fraco campo magnético externo (10). A magnitude da

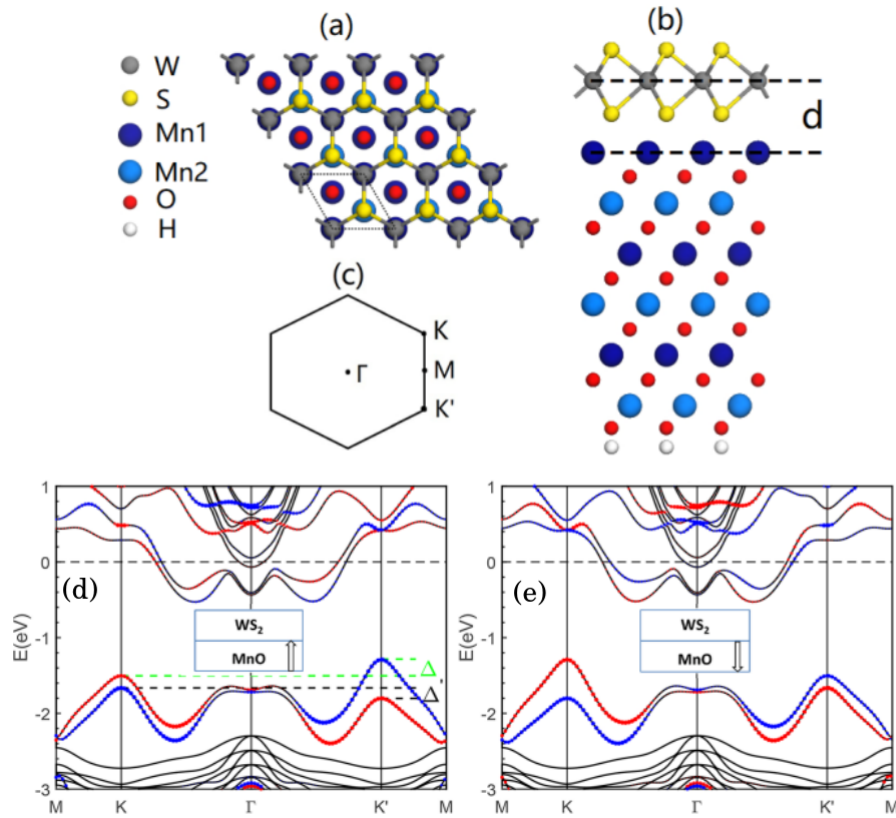


Figura 3.2: (a) Vista superior da monocamada de WS₂ no substrato de MnO, (b) Vista lateral da monocamada de WS₂ no substrato de MnO, (c) primeira zona de Brillouin e seus pontos de alta simetria. Estrutura da banda do sistema monocamada WS₂ substrato MnO com magnetização perpendicular à monocamada, para cima (d) e para baixo (e). Figura adaptada de (11)

separação dos vales, ou seja do efeito de proximidade, também denominado na literatura como campo de "exchange", podendo ser controlada através da aplicação de uma pressão externa ou deformação ("strain"). Esse efeito é mediado pela hibridização dos orbitais via interface, sendo que a separação dos vales tem forte dependência da distância entre as interfaces DCMTs 2H/substrato (11, 76); a aplicação de uma deformação ("tensile strain") aumenta o bandgap do EuO e diminui o bandgap do MoTe₂ além de aumentar a separação entre os vales.

Com relação à estrutura da banda mostrada nas Figs 3.1 e 3.2, cabe salientar que existe uma mistura das bandas do substrato em conjunto com as bandas da monocamada, o que faz apresentar um gap indireto, porém a parte dessas bandas que originam o gap indireto pertencem diretamente ao substrato (isso pode ser observado na Fig 3.1). Transições em que o elétron se encontra na monocamada e o buraco no substrato possuem uma probabilidade baixa de ocorrer, devido ao fraco acoplamento do sistema. Isso torna possível a descrição do efeito de um substrato nas propriedades ópticas dos DCMTs 2H através de um Hamiltoniano efetivo do tipo Zeeman, conforme abordado na próxima seção.

3.2 MODELAGEM TEÓRICA PARA OS EFEITOS DE PROXIMIDADE MAGNÉTICA

O efeito de proximidade magnética corresponde à interface das interações de exchange entre o substrato magnético e a monocamada de DCMT 2H adjacente. Foi observado que o acoplamento de exchange entre a monocamada de DCMT 2H e o substrato é do tipo de exchange indireto mediado por um calcogênio não magnético (77), isso quebra a simetria de inversão temporal e levanta a degenerescência do vale, a qual se manifesta como uma larga separação entre os vales. Nesse trabalho consideramos tanto a contribuição do spin quanto do momento do orbital atômico, a segunda contribuição é justificada devido a separação de spin diferente nas bandas de condução e valência, a razão entre os dois tipos de contribuição (spin e orbital) é dada por $g_L/g_s \approx 0.5$. A diferença entre os distintos orbitais considerados no MTB, nos leva a uma interação magnética efetiva distinta nas bandas de condução e valência (98). O Hamiltoniano efetivo, de Tight Binding, que descreve o efeito magnético de proximidade, em segunda quantização é dado pela expressão

$$H_{ex} = J_s \sum_{\vec{R}, \mu, \mu', s, s'} \left[\hat{m} \cdot \vec{S}_{s, s'} \right] a_{\vec{R}, s, \mu}^\dagger a_{\vec{R}, s', \mu'} \delta_{\mu, \mu'} + J_L \sum_{\vec{R}, \mu, \mu', s, s'} \left[\hat{m} \cdot \vec{L}_{\mu, \mu'} \right] a_{\vec{R}, s, \mu}^\dagger a_{\vec{R}, s', \mu'} \delta_{s, s'} \quad (3.1)$$

onde J_s é a intensidade da interação efetiva de exchange, podendo ser alterada experimentalmente de diversas formas, essas citadas na seção anterior, $J_L = J_s(g_L/g_s)$; $g_s = 2$ e $g_L = 1$ são os fatores g tanto do spin como do momento orbital, respectivamente. \hat{m} é um vetor unitário que corresponde à direção da magnetização do material, essa direção, de forma experimental, é controlada mediante a aplicação de um campo magnético externo (de baixa intensidade), em um material ferromagnético a direção de magnetização é a mesma desse campo, em um material anti-ferromagnético ela é oposta ao campo. $\vec{S} = (S_x, S_y, S_z)$ e $\vec{L} = (L_x, L_y, L_z)$ são as matrizes de spin de Pauli e o operador de momento angular. Finalmente $a_{\vec{R}, s, \mu}^\dagger$ ($a_{\vec{R}, s, \mu}$) são os operadores de criação (aniquilação) de um estado eletrônico com spin s e momento angular μ na célula unitária \vec{R} . O primeiro e segundo termos na equação 3.1 descrevem as interações entre o spin do elétron e o momento angular orbital com o campo de exchange, respectivamente.

O Hamiltoniano de Exchange, pode ser escrito, na base utilizada no MTB, em forma matricial da seguinte maneira

$$H_{ex} = \begin{pmatrix} H_{ex}^{\uparrow\uparrow} & H_{ex}^{\uparrow\downarrow} \\ H_{ex}^{\downarrow\uparrow} & H_{ex}^{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}, \quad (3.2)$$

onde

$$H_{ex}^{\uparrow\uparrow} = \begin{pmatrix} J_u & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_y^{3\dagger} & J_x^3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & J_u & J_z^{1\dagger} & 0 & 0 & 0 & J_x^{2\dagger} & J_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & J_z^1 & J_u & 0 & 0 & 0 & J_y & J_x^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & J_u & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_y & J_x \\ 0 & 0 & 0 & 0 & J_u & J_z & 0 & 0 & -J_y & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & J_z & J_u & 0 & 0 & -J_x & 0 & 0 \\ J_y^3 & J_x^2 & -J_y & 0 & 0 & 0 & J_u & J_z^2 & 0 & 0 & 0 \\ J_x^{3\dagger} & -J_y & J_x^{2\dagger} & 0 & 0 & 0 & J_z^{2\dagger} & J_u & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & J_y & J_x & 0 & 0 & J_u & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -J_y & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_u & J_z \\ 0 & 0 & 0 & -J_x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -J_z & J_u \end{pmatrix}, \quad (3.3)$$

onde $J_u = J_s m_z$, $J_\alpha = i J_L m_\alpha$, $J_z^1 = \sqrt{2}(-1+i)J_L m_z$, $J_z^{1\dagger} = \sqrt{2}(-1-i)J_L m_z$, $J_\alpha^2 = \left(\frac{1-i}{\sqrt{2}}\right) J_L m_\alpha$, $J_\alpha^{2\dagger} = \left(\frac{1+i}{\sqrt{2}}\right) J_L m_\alpha$, $J_x^3 = \sqrt{3}\left(\frac{-1+i}{\sqrt{2}}\right) J_L m_x$, $J_x^{3\dagger} = \sqrt{3}\left(\frac{-1-i}{\sqrt{2}}\right) J_L m_x$, $J_y^3 = i\sqrt{3}J_L m_y$, $J_y^{3\dagger} = -i\sqrt{3}J_L m_y$

$$H_{ex}^{\uparrow\downarrow} = \begin{pmatrix} J_- & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & J_- & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & J_- & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & J_- & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & J_- & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_- & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_- & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_- & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_- & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_- & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_- \end{pmatrix}, \quad (3.4)$$

onde $J_- = J_s(m_x - im_y)$

$$H_{ex}^{\downarrow\uparrow} = \begin{pmatrix} J_+ & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & J_+ & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & J_+ & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & J_+ & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & J_+ & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_+ & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_+ & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_+ & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_+ & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_+ & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_+ \end{pmatrix}, \quad (3.5)$$

onde $J_+ = J_s(m_x + im_y)$

$$H_{ex}^{\downarrow\downarrow} = \begin{pmatrix} J_d & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_y^{3\uparrow} & J_x^3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & J_d & J_z^{1\uparrow} & 0 & 0 & 0 & J_x^{2\uparrow} & J_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & J_z^1 & J_d & 0 & 0 & 0 & J_y & J_x^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & J_d & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_y & J_x \\ 0 & 0 & 0 & 0 & J_d & J_z & 0 & 0 & -J_y & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & J_z & J_d & 0 & 0 & -J_x & 0 & 0 \\ J_y^3 & J_x^2 & -J_y & 0 & 0 & 0 & J_d & J_z^2 & 0 & 0 & 0 \\ J_x^{3\uparrow} & -J_y & J_x^{2\uparrow} & 0 & 0 & 0 & J_z^{2\uparrow} & J_d & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & J_y & J_x & 0 & 0 & J_d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -J_y & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_d & J_z \\ 0 & 0 & 0 & -J_x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -J_z & J_d \end{pmatrix}, \quad (3.6)$$

onde $J_d = -J_s m_z$

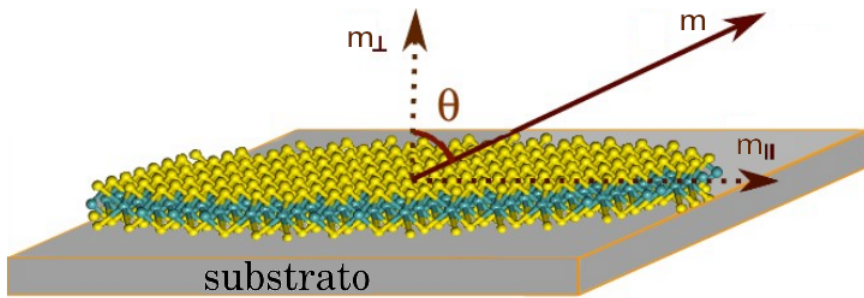


Figura 3.3: Representação esquemática de uma monocamada de DCMT 2H sobre um substrato de isolante ferromagnético, o qual gera um campo efetivo de exchange \vec{m} , com uma componente fora do plano m_{\perp} e no plano m_{\parallel} , o ângulo θ é o ângulo entre m_{\perp} e m_{\parallel} .

3.3 EFEITOS DE PROXIMIDADE NA ESTRUTURA DA BANDA DAS MONOCAMADAS DE DCMTs 2H

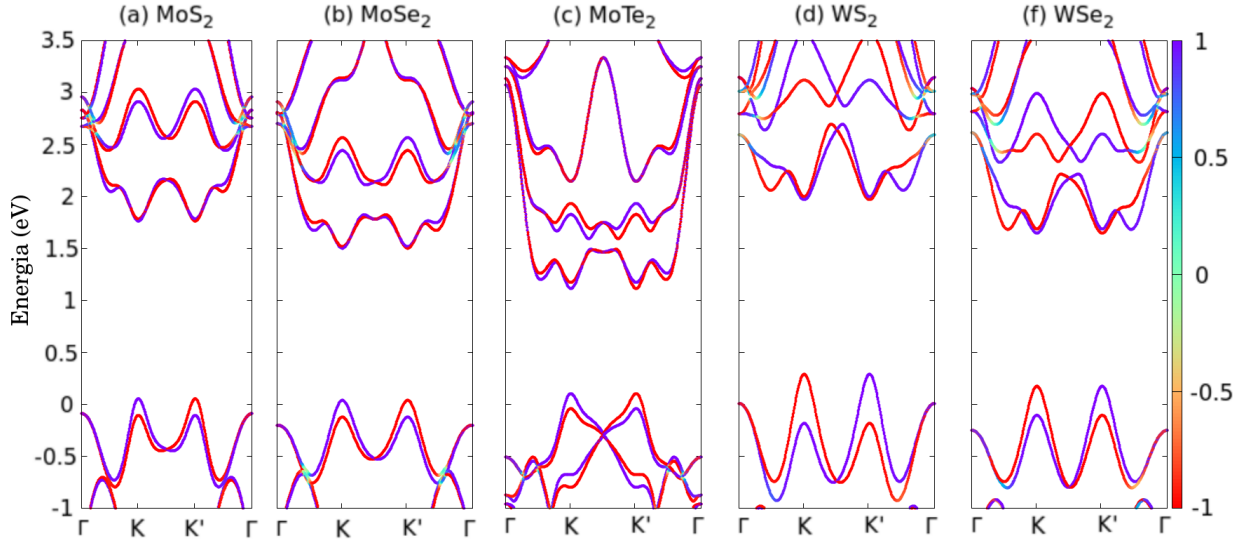


Figura 3.4: Estrutura da banda para diferentes monocamadas de DCMTs 2H. O código de cores representa o valor médio da componente S_z do spin, (a) MoS₂, (b) MoSe₂, (c) MoTe₂, (d) WS₂ e (e) WSe₂.

Na Fig 3.3 temos uma representação esquemática do sistema monocamada de DCMT com o substrato magnético, onde \vec{m} representa o vetor da direção da magnetização do substrato, θ representa o ângulo entre a componente m_{\perp} e o vetor da direção de magnetização, m_{\parallel} representa a componente no plano da magnetização, não aparece nenhum ângulo correspondente à direção da magnetização no plano, pois devido a simetria, no plano xy, da monocamada, os resultados independem desse ângulo. Na Fig 3.4 temos a estrutura da banda das monocamadas, no caminho $\Gamma - K - K' - \Gamma$ com o código de cores representando o valor médio da componente $\langle S_z \rangle$ do spin, desse resultado podemos observar claramente a diferença dos DCMTs 2H compostos com Mo para os com W, nos DCMTs 2H com Mo o topo da banda de valência no vale K possui um estado com spin-up e o estado mais baixo da banda de condução no mesmo vale possui um estado com mesmo spin, no vale K' acontece algo similar, porém com spin-down, já nos compostos com W o topo da valência em K possui um estado com spin-down e o nível inferior da condução possui um estado com spin-up, no vale K' acontece algo similar, porém com os spins invertidos. Essa distribuição diferente dos spins, nos vales, faz com que os DCMTs 2H com Mo apresentem propriedades ópticas diferente dos compostos com W, tal diferença pode ser utilizada na construção de dispositivos spintrônicos. Na Fig 3.5 temos o análogo à Fig 3.4, porém agora o código de cores nos mostra o valor médio da componente $\langle L_z \rangle$ do momento angular, diferente do spin o momento angular se distribui de maneira similar, na zona de Brillouin, nesses DCMTs 2H, sendo que nos estados inferiores da banda de condução, em ambos os vales, temos $\langle L_z \rangle \approx 0$, já na banda de valência temos no vale K $\langle L_z \rangle \approx 1.5$ e no vale K' $\langle L_z \rangle \approx -1.5$. Essa distribuição diferente, ao longo da zona de Brillouin, de $\langle S_z \rangle$ e $\langle L_z \rangle$ ajudam a explicar a separação diferente,

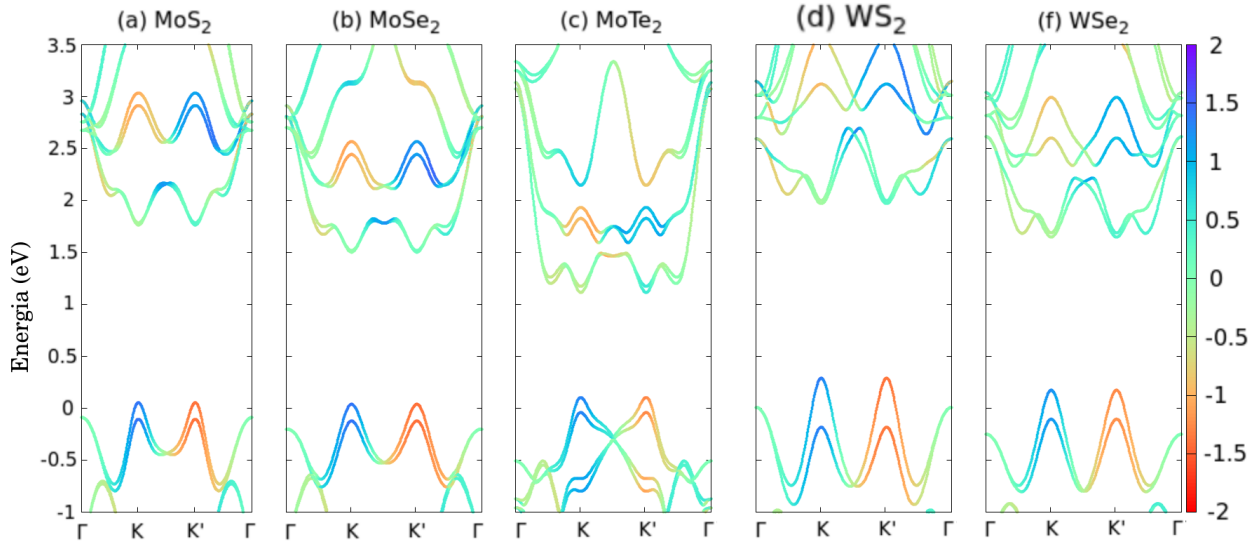


Figura 3.5: Estrutura da banda para diferentes monocamadas de DCMTs 2H. O código de cores representa o valor médio da componente L_z do momento angular, (a) MoS₂, (b) MoSe₂, (c) MoTe₂, (d) WS₂ e (e) WSe₂.

entre estados de spin opostos, nas bandas de condução e valência, sendo tal separação modelada anteriormente na literatura através do modelo $k.p$ (10, 98).

Na Fig 3.6 mostramos a física essencial do campo de exchange perpendicular à monocamada, nessa figura temos a estrutura da banda de uma monocamada de MoS₂, sujeita à diferentes intensidades do campo de exchange. Observe que o acoplamento spin-órbita em conjunto com a quebra da simetria de inversão temporal nos leva à uma estrutura da banda com os spins bloqueados nos vales. Enquanto isso, a simetria de inversão temporal requer que a separação gerada pelo acoplamento spin-órbita tenha valores iguais nos vales K e K', conforme mostrado na Fig 3.6(a). Sob um campo de exchange provido através de um substrato magnético, a separação dos spins na banda de condução (CB) e banda de valência (VB) da monocamada experimentam um deslocamento Zeeman, $\Delta_{Zeeman} = J_s (g_s \langle S_z \rangle + g_L \langle L_z \rangle)$, dependendo do momento angular total das bandas (spin mais momento angular orbital). Esses deslocamentos são opostos nos vales K e K', devido ao bloqueio do spin e momento angular. Como a interação de exchange (oriunda de um substrato com propriedades magnéticas) sempre diminui a energia dos estados com spin-down, enquanto aumenta a energia dos estados com spin-up, isso diminui a separação dos spins no vale K enquanto aumenta a mesma no vale K', levando os vales a um comportamento contrastante. Embora similar, ao efeito Zeeman, gerado por um campo magnético externo, a magnitude do campo de exchange pode ser muito grande, excedendo centenas de Tesla, conforme mencionado anteriormente no texto. Vamos focar no comportamento da separação do spin, nas bandas inferiores da condução, em função da intensidade do campo de exchange J_s . Isso pode ser visto claramente, nas inserções da Fig 3.6, onde as linhas vermelhas representam estados com spin-up e as azuis com spin-down. Para $J_s = 0$, a CB inferior é spin-up e a próxima é spin-down no vale K. A energia de separação entre as duas é devido ao SOC, $\Delta_{SOC}^c \approx 20$ meV. A simetria

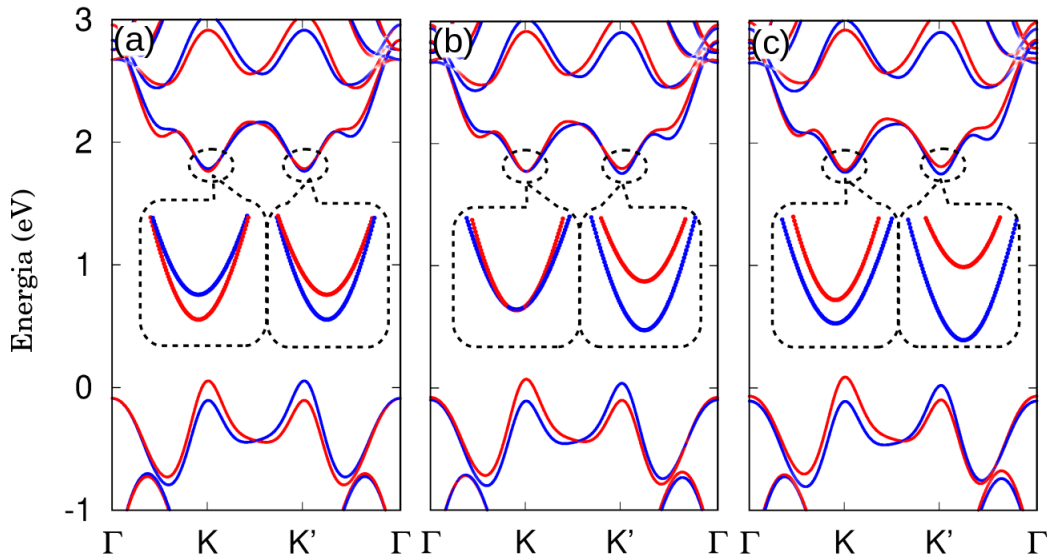


Figura 3.6: Efeito do exchange, na direção fora do plano (\hat{z}) na estrutura da banda de uma monocamada de MoS_2 . As linhas vermelhas e azuis se referem aos estados com spin-up e -down respectivamente. As inserções nas figuras mostram um zoom nas bandas de condução ao redor dos vales K e K'. (a) $J_s = 0$: a simetria de inversão temporal é retida para os vales K e K'. (b) $J_s = 10$ meV: a separação devido ao acoplamento spin-órbita na banda de condução é fechado pela energia de Zeeman no vale K, dando origem a estados com spin-up e -down quase degenerados; enquanto no vale K' a separação da energia entre as bandas aumenta. (c) $J_s = 20$ meV: o estado de energia mais baixo da banda de condução, no vale K, fora mudado de spin-down para -up; contrastantemente no vale K' acontece o mesmo que no caso anterior.

tria de inversão temporal garante uma separação dos spins, de mesma magnitude, porém oposta, no vale K'. O campo de exchange acopla o grau de liberdade do spin ($\langle L_z \rangle \approx 0$ nas CBs, as quais são compostas principalmente pelo orbital d_{z^2}) e abaixa a energia dos estados da bandas com spin-down, enquanto aumenta a energia das com spin-up. Portanto no vale K, a separação da energia na CB diminui, enquanto no vale K', que possui spin oposto, a energia da separação aumenta. Assim sendo, para um valor crítico do campo de exchange $J_s^c = 10$ meV, o gap de SOC na CB fecha, no vale K, conforme mostrado na Fig 3.6(b), por outro lado, no vale K', a separação aumenta. Para valores maiores de J_s (20 meV), a ordem dos spins dos estados de menor energia, no vale K, inverte, enquanto em K' a separação aumenta mais ainda, conforme visto na Fig 3.6(c). O deslocamento Zeeman, ocorre na VB de forma similar, dependendo do momento angular total, sendo que na VB os vales possuem momento angular não nulo e com sinal oposto. Entretanto, o SOC na VB é algumas ordens de grandeza maior que na CB, sendo bem maior que o campo de exchange aplicado, o que justifica a não alteração da ordem dos spins na VB.

Resumidamente, na ausência do efeito de proximidade magnética, a monocamada de MoS_2 apresenta um gap direto da banda, em torno de 1.71 eV, nos vales inequivalentes, porém degenerados, K e K'. O spin é um bom número quântico, sendo muito bem definido em quase toda a primeira zona de Brillouin, na CB a separação SOC é $\Delta_{SOC}^c = 21$ meV, enquanto na VB a separação é $\Delta_{SOC}^v = 158$ meV. A Fig 3.7 (a)-(c) mostra a estrutura da banda de uma monocamada de MoS_2 sob um substrato magnético com direção de magnetização perpendicular à folha

($\theta = 0$). Nós analisamos de forma separada, o efeito do exchange do spin (SEF) e o efeito do exchange do orbital (OEF), além da combinação de ambos. Nosso resultado revela que, sob uma magnetização perpendicular, o spin permanece um bom número quântico, na quase totalidade da primeira zona de Brillouin, conforme mostrado pelo código de cores nas Figs 3.7 (a)-(c). O número quântico do spin é crucial para definir o alinhamento das transições ópticas permitidas e proibidas pelo spin, em torno de cada vale. Os resultados no painel (a) da A Fig 3.7 foram obtidos com $J_s = 0.1$ eV e $J_L = 0$ eV. Nós observamos que o SEF desloca as subbandas com spin-up (spin-down) para estados de maior (menor energia), isso produz um deslocamento Zeeman em cada banda dado por $\Delta_z^S = J_s \langle S_z \rangle$. A comparação desses resultados com as Figs 3.4 (a) e 3.5 (a) revela um cruzamento na CB no vale K e na VB no vale K'. O cruzamento das bandas depende fortemente da força do deslocamento Δ_z^S comparado com a separação oriunda do SOC nas CB e VB. No vale K, a CB inferior possui spin-up, sendo deslocada para cima, enquanto a CB logo acima, que possui spin-down, é deslocada para baixo. O deslocamento total induzido pelo SEF supera amplamente Δ_{SOC}^c , dando origem ao cruzamento. As VBs no mesmo vale mostram um alinhamento inverso do spin, então as subbandas se afastam cada vez mais, ao invés de se cruzarem, devido ao deslocamento Zeeman. O comportamento oposto é observado no vale K', havendo um cruzamento nas VBs e uma separação nas CBs. Além disso, embora o band gap das bandas seja modificado, a separação entre estados com mesmo spin permanece inalterada, pois as bandas com mesmo spin sofrem o mesmo deslocamento. O acoplamento entre a interação efetiva de exchange com o momento angular orbital, nos leva a um deslocamento das bandas dado por $\Delta_z^L = J_L \langle L_z \rangle$. Os resultados na Fig 3.7(b), obtidos com $J_s = 0$ eV e $J_L = 0.05$ eV, demonstram que o OEF dificilmente desloca os estados das CBs, pois $\langle L_z \rangle \approx 0$. As VBs, por outro lado, são deslocadas para estados com maior (menor) energia nos vales K (K'), pois $\langle L_z \rangle \approx 1.5$ em K e $\langle L_z \rangle \approx -1.5$ em K'. Este processo não aproxima nem separa as subbandas do spin, pois o deslocamento depende apenas do momento angular orbital dos vales, ao invés do spin dos mesmos. Entretanto, devido a diferença do momento angular orbital nos vales K e K', nós observamos uma quebra de degenerescência do vale, magneticamente induzida, para $J_L \neq 0$, os gaps nos vales K e K' agora são 1.62 eV e 1.79 eV respectivamente, o que corresponde a uma separação do vale de 170 meV. Finalmente, no painel (c) da Fig 3.7, vemos a estrutura da banda com os efeitos combinados OEF e SEF ($J_s = 0.1$ eV e $J_L = 0.05$ eV). Uma comparação entre os painéis (a), (b) e (c) mostra que o deslocamento das CBs é determinado principalmente pelo SEF, enquanto o deslocamento das VBs depende tanto do OEF quanto do SEF. Além da dependência da estrutura da banda com relação à combinação de J_s e J_L , ela também depende da direção da magnetização \hat{m} . Os painéis (g) a (i) da Fig 3.7 mostram gráficos similares aos dos painéis (a) a (c), porém agora com um campo de exchange efetivo no plano da monocamada. Em todos os painéis, o código de cores representa o valor médio da componente $\langle S_z \rangle$ do spin, nós separamos o acoplamento do campo de exchange com o spin (painel (g), $J_s = 0.1$ eV e $J_L = 0$ eV), com o momento angular orbital (painel (h), $J_s = 0$ eV e $J_L = 0.05$ eV), e tanto spin como momento angular (painel (i), $J_s = 0.1$ eV e $J_L = 0.05$ eV). O efeito mais importante do SEF no plano é que agora o spin não é mais um bom número quântico para descrever os estados eletrônicos da estrutura da banda. De fato, o efeito do exchange na direção paralela é "inclinando" o spin de cada

auto estado. Em conjunto com a inclinação dos spins, nós observamos uma renormalização das energias das bandas, com uma separação substancial entre dois ramos da CB. Como resultado dessa inclinação dos spins, agora as transições que eram proibidas entre estados de spin opostos podem ocorrer, pois o fato de o spin agora ser uma combinação linear entre estados com spin-up e -down, flexibiliza a regra de transição. É importante salientar, que apesar da renormalização dos spins e da energia, a componente no plano do exchange não quebra a simetria de inversão temporal, logo ela não levanta a degenerescência dos vales. Interessantemente, uma comparação entre a Fig 3.7(h) e as Figs 3.4 (a) e 3.5 (a) mostra que o OEF praticamente não altera a estrutura da banda. A simetria plana dos orbitais atômicos garantem que o termo angular do Hamiltoniano de Exchange com $\hat{m} = 1/\sqrt{2}(1, 1, 0)$ não altere os números quânticos, nem renormalize a energia das bandas. Como consequência, para esse caso o SEF domina, sendo o OEF um termo que não trás nenhuma alteração na estrutura da banda para esse caso. Dada a descrição do campo de exchange no plano e perpendicular ao plano, é interessante agora estudarmos o caso intermediário, no qual temos o efeito de um substrato com uma direção de magnetização inclinada ($\theta = \pi/4$), a qual combina tanto as componentes paralelas como perpendiculares da magnetização. A estrutura da banda, para as monocamadas de MoS₂, neste caso, são mostradas nos painéis (d) a (f) da Fig 3.7. Nós observamos que a interação entre as componentes paralela e perpendicular do SEF nos leva a uma rica física (observe o painel (d) da Fig 3.7). Como descrito acima, o exchange fora do plano separa as subbandas do spin de forma que elas se aproximam na VB no vale K'. Quanto mais próximos os dois estados, maior é a mistura dos spins devido à componente no plano. Por essa razão, o número quântico do spin nessa região específica da zona de Brillouin é próximo a zero (observe as linhas verdes na Fig 3.7(d)). Além disso, conforme discutiremos abaixo, apenas a componente fora do plano do OEF, possui um papel significativo na renormalização da estrutura da banda. Por essa razão, os resultados apresentados na Fig 3.7(e) são similares aos observados na Fig 3.7(b). Finalmente, o efeito combinado do OEF e SEF é mostrado no painel (f) da Fig 3.7.

Com o intuito de analisarmos mais profundamente o efeito de um substrato magnético, na estrutura da banda, em função da amplitude do termo de exchange J_s ($J_L = J_s/2$) e do ângulo da direção de magnetização θ , nós mostramos na Fig 3.8, a energia de dois estados separados da CB, nos pontos de mínimo da zona de Brillouin (vales K e K'). O código de cores representa o valor médio da componente $\langle S_z \rangle$ do spin. No vale K (painel (a) da Fig 3.8), a subbanda inferior da condução possui spin-up, enquanto a superior possui spin-down, conforme descrito anteriormente. Por essa razão, o acoplamento entre o spin eletrônico e o campo de exchange fora do plano ($\theta = 0$), nos leva a um cruzamento entre os dois ramos do spin. O ponto de cruzamento é obtido quando o deslocamento Zeeman ultrapassa o SOC, de forma que, $2\Delta_z^s = \Delta_{SOC}^c \rightarrow J_s = 21/2$ meV (observe que nós analisamos um intervalo pequeno para a interação de exchange, $J_s \in [0 \text{ meV} - 0.015 \text{ meV}]$, para claramente pegarmos o cruzamento da CB, um valor muito maior do exchange é necessário para vermos um cruzamento na VB, pois $\Delta_{SOC}^v \gg \Delta_{SOC}^c$). Interessantemente, o cruzamento da CB, não é mais observado para $\theta \neq 0$. Nesse caso, a componente não nula do campo de exchange, no plano, inclina o spin do estado eletrônico, logo as subbandas apresentam um comportamento de anti cruzamento. O alinhamento oposto de spin,

no vale K' (painel (b) da Fig 3.8) nos mostra as subbandas separando-se mais ainda, ao invés de cruzarem.

Na Fig 3.9 (a)-(d) temos um gráfico de calor, representando o valor esperado de $\langle S_z \rangle$ dos elétrons da CB, a CB1 possui inicialmente spin-down em K e -up em K', já a CB2 possui valores opostos à banda anterior. Os eixos horizontais e verticais são J_{\parallel} e J_{\perp} respectivamente, representam as componentes no plano e fora do plano do campo de exchange, o grau de mistura do spin, dado por $\langle S_z \rangle$ é representado pela escala de cores. Nós iremos focar em CB1 [Fig 3.9 (a)-(b)], pois o comportamento de CB2 é similar, porém com polarização de spin oposta. Na falta do exchange, a energia de separação entre CB1 e CB2 é dada pelo SOC (≈ 20 meV). Aplicando um exchange fora do plano J_{\perp} , o nível de energia de CB1 aumenta e de CB2 diminui, no vale K, diminuindo o gap. Conforme aumentamos J_{\perp} para 10 meV, o deslocamento do Zeeman ultrapassa o SOC. Um cruzamento entre CB1 e CB2 ocorre.

A aplicação de J_{\parallel} , por outro lado, nos leva a uma mistura entre os spins dos estados, sendo a efetividade dessa mistura depende da separação de energia entre esses dois estados vizinhos, a qual pode ser regulado por J_{\perp} . O gap entre CB1 e CB2 é proporcional a $|J_{\perp} - 10|$ meV, isto é, aumenta quando se diminui J_{\perp} para $J_{\perp} < 10$ meV e aumenta com $J_{\perp} > 10$ meV. A mistura mais eficiente dos spins ocorre no cruzamento, quando CB1 e CB2 são degenerados, e um valor arbitrariamente pequeno de J_{\parallel} pode causar uma mistura máxima dos spins, isto é $\langle S_z \rangle \approx 0$. Com o aumento de J_{\perp} , misturar o spin se torna mais difícil, com isso resultando em um maior J_{\parallel} para se obter o mesmo nível de mistura dos spins. Mais especificamente, nossos resultados revelam que as curvas, para valores fixos de $\langle S_z \rangle$ no plano $(J_{\perp}, J_{\parallel})$ são dadas por $J_{\perp} = aJ_{\parallel} + b$, onde a inclinação depende apenas de $\langle S_z \rangle$, e $|b| = \Delta_c/2 \approx 10$ meV, com b positivo no vale K e negativo em K'. Isso é retratado pelas linhas tracejadas com $\langle S_z \rangle$ idêntico variando de -1 a 1, com um passo de 0.25, uma forma de leque é observada. O alinhamento do spin é oposto no vale K', devido a simetria de inversão temporal.

Aumentar J_{\perp} aumenta o gap de forma monotônica, com isso a mistura dos spins se torna mais difícil. Apenas com valores baixos de J_{\perp} e valores bem largos de J_{\parallel} , temos uma inclinação moderada do spin, conforme mostrado na Fig 3.9(b) e (d). Desde que as linhas com $\langle S_z \rangle$ fixo cruzem o eixo J_{\perp} com valores negativos ($b < 0$), isso pode apenas alcançar o primeiro quadrante do plano $(J_{\perp}, J_{\parallel})$ para valores grandes de J_{\parallel} .

A influência de J_{\perp} e J_{\parallel} na energia das bandas e na mistura dos spin é investigado na Fig 3.9 (e)-(h), as quais mostram as energias de CB1 e CB2 em função de J_{\parallel} para $J_{\perp} = 4$ [(e) e (f)] e 15 meV [(g) e (h)], no vale K à esquerda e K' à direita. $\langle S_z \rangle$ é representado pela escala de cores, e também demarcado pelas setas dos spins, para uma melhor vista. Os dois ramos do spin são mais próximos na energia no vale K que em K', entretanto uma maior mistura do spin é vista no vale K. Os dois valores de J_{\perp} foram escolhidos de forma que um fosse menor que 10 meV e o outro maior. Sendo 10 meV o valor necessário para haver um cruzamento entre as CBs em K. Nós também mostramos as energias do topo da VB com os mesmos códigos de cores e setas. Uma comparação entre os spins da VB e das duas CB com $J_{\parallel} = 0$ mostra que a primeira transição

óptica é sempre permitida pelo spin (para as monocamadas de DCMTs 2H com Mo), isso muda para transições proibidas pelo spin, no vale K, para $J_{\perp} \approx 10$ meV.

Com o incremento de J_{\parallel} , dois efeitos são observados: (I) Existe uma inclinação progressiva do spin, isto é, mistura do spin nos dois ramos da CB, (II) existem pequenos deslocamentos das bandas de energia com o incremento de J_{\parallel} , enquanto a energia de CB1 diminui e CB2 aumenta com o aumento de J_{\parallel} , a energia do topo da VB aumenta com o incremento de J_{\parallel} . A tendência é a mesma para ambos os vales e independente da orientação dos spins. A mudança de energia é aproximadamente uma ordem de magnitude menor, se comparada ao deslocamento Zeeman, devido à J_{\perp} , e isso é atribuído a uma pequena renormalização das energias da banda de condução, análogo ao efeito do campo magnético no plano. A mudança de energia devido à J_{\parallel} modifica o gap entre as CBs, a qual é uma contribuição adicional à mistura dos spins. A inclinação dos spins pode permitir transições ópticas entre a VB e os dois ramos da CB.

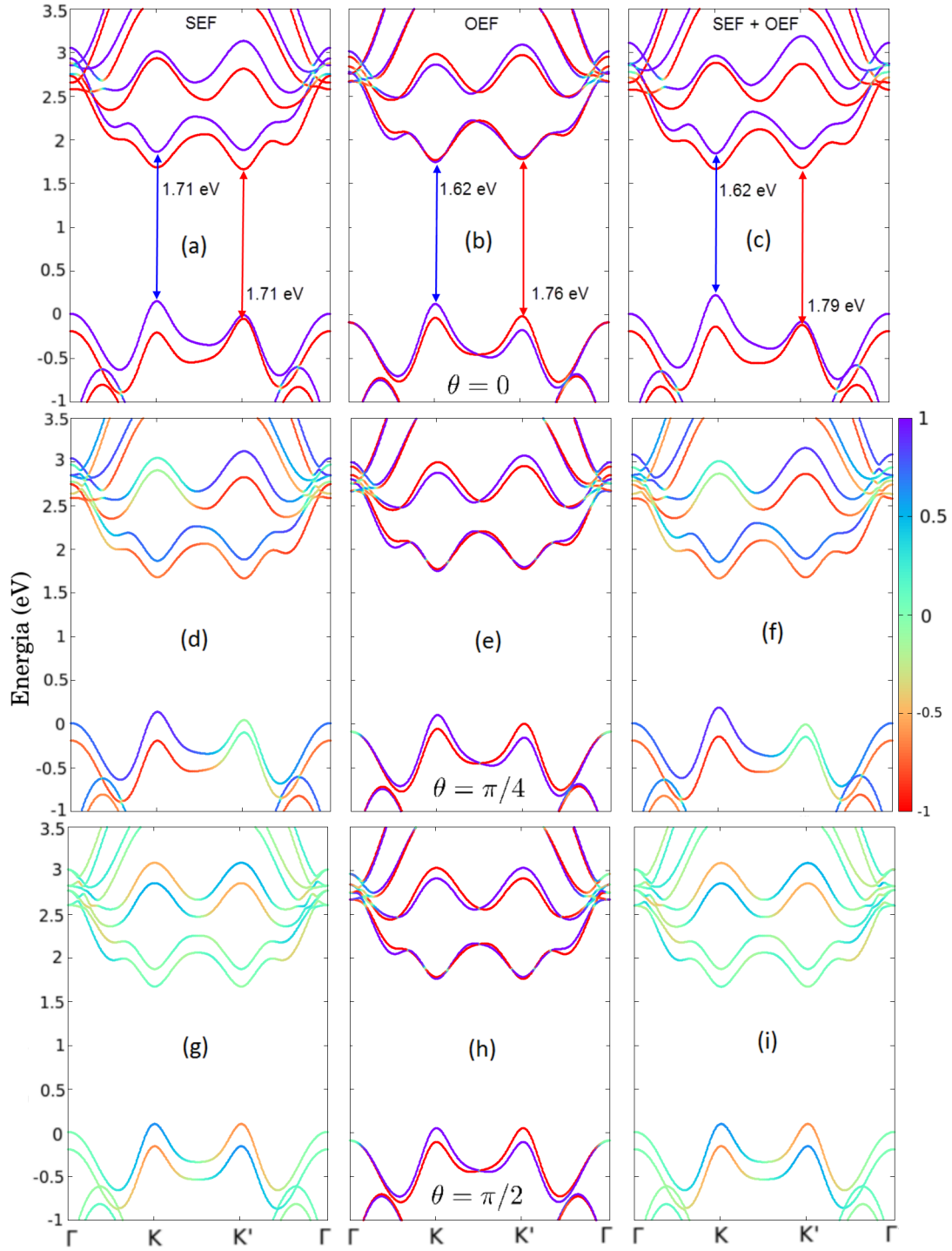


Figura 3.7: Estrutura da banda de uma monocamada de MoS₂ sob efeito de um substrato magnético, que nos leva a um campo efetivo de exchange, (a)-(c) $\theta = 0$ (perpendicular), (d)-(f) $\theta = \pi/4$ e (g)-(i) $\theta = \pi/2$ (totalmente no plano da monocamada). Nós consideramos que o campo de exchange acopla somente com o spin (SEF-"spin exchange field") $J_s = 0.1$ eV e $J_L = 0$ em (a,d,g), que o campo de exchange acopla somente com o momento angular orbital (OEF-"orbital exchange field") $J_s = 0$ e $J_L = 0.05$ eV em (b,e,h) e acoplamento do exchange tanto com spin quanto com momento angular orbital (SEF+OEF) $J_s = 0.1$ e $J_L = 0.05$ eV em (c,f,i). O código de cores se refere ao valor da componente $\langle S_z \rangle$ do spin.

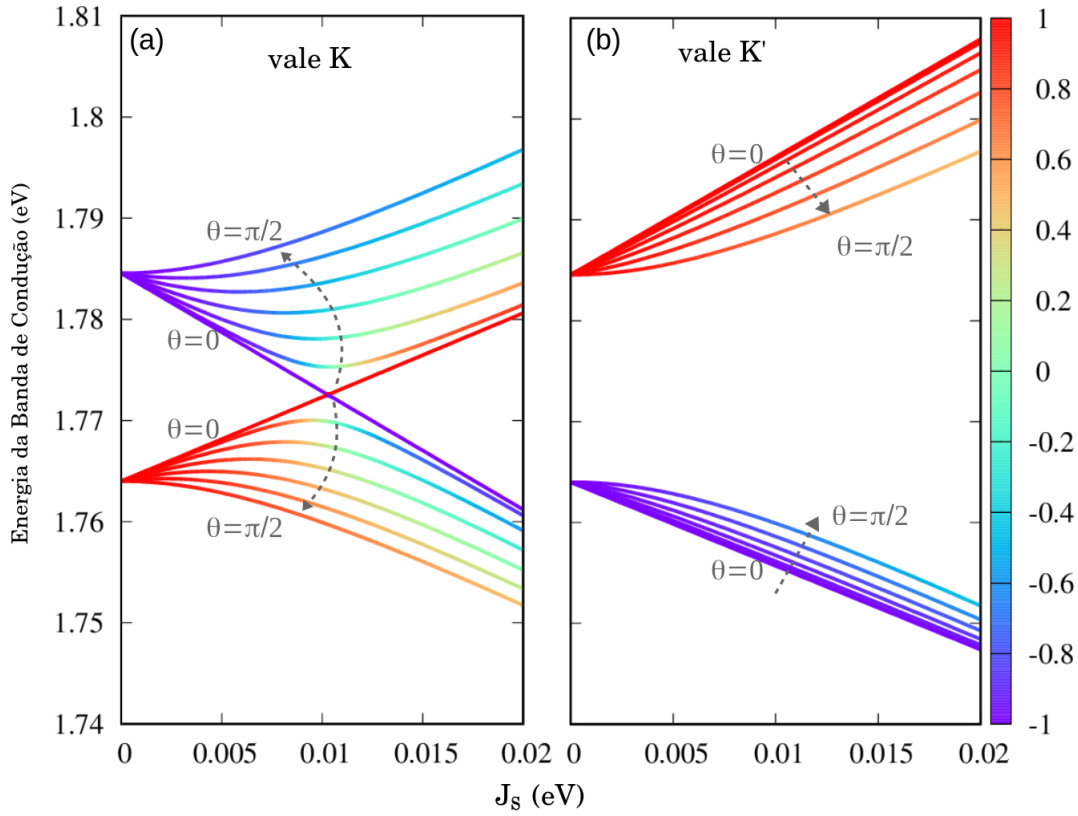


Figura 3.8: Energias da banda de condução nos vales (a) K e (b) K' da monocamada de MoS₂, em função de J_s , variando a direção da magnetização, em função de θ . As setas indicam o aumento do ângulo θ , sendo que o mesmo varia de $\theta = 0$ a $\theta = \pi/2$, com passos de $\pi/12$. O código de cores corresponde ao valor médio da componente S_z do spin.

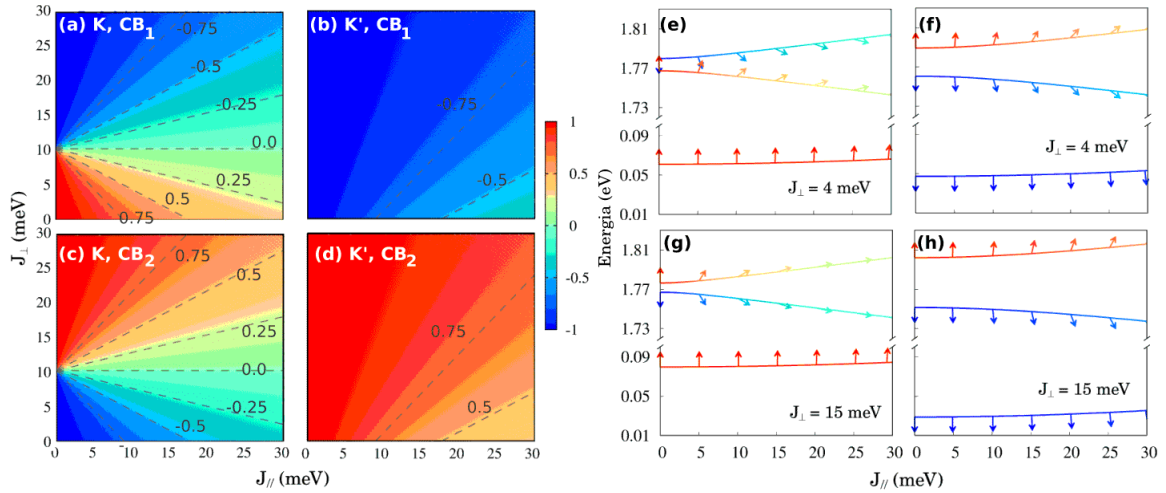


Figura 3.9: Separação do spin nas bandas de condução dos vales K e K'. (a)-(d) mapa de cores do valor médio da componente $\langle S_z \rangle$ do spin para as banda de conduções mais baixa CB1, e a próxima CB2, em função da componente fora do plano do exchange (J_{\perp}) e da componente no plano (J_{\parallel}). As linhas tracejadas indicam linhas equipotenciais com valores fixos de $\langle S_z \rangle$. (e)-(h) As duas bandas correspondentes da condução em função de J_{\parallel} para $J_{\perp} = 4$ e 15 meV, nós também mostramos a energia do topo da banda de valência. Os painéis a esquerda (e) e (g) correspondem ao vale K, enquanto os da direita (f) e (h) correspondem ao vale K'. Em todos os painéis o código de cores corresponde ao valor médio de $\langle S_z \rangle$.

4 ÉXCITONS E PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS MONOCAMADAS DE DCMTs 2H

Neste capítulo iremos estudar o cálculo das quase-partículas oriundas do acoplamento entre um elétron e um buraco chamadas éxcitons, nos DCMTs 2H esse cálculo se torna relevante devido à energia de ligação dos éxcitons serem entre 0.1 à 1 eV, fazendo com que o efeito das quase-partículas altere o espectro de absorção do material. Dessa forma, para obtermos resultados, similares aos dados experimentais o cálculo dos éxcitons se torna de extrema importância nesse sistema. Na seção 4.1 iremos abordar o formalismo da Equação de Bethe-Salpeter (BSE) para o cálculo das quase-partículas, sendo esse um formalismo que se encaixa muito bem com o MTB, o que justifica a sua escolha. Na seção 4.2 abordaremos como descrever o Hamiltoniano de interação entre a radiação (luz) e a matéria, para assim explicarmos a metodologia para o cálculo das propriedades ópticas desses materiais, o operador de interação radiação matéria, em conjunto com a função de onda do éxciton em conjunto com a dos elétrons e buracos, nos permite obter o espectro de absorção das monocamadas de DCMTs 2H. Na seção 4.3 apresentaremos os resultados obtidos através da metodologia mencionada acima, bem como faremos uma interpretação dos mesmos.

4.1 FORMALISMO BETHE-SALPETER PARA O CÁLCULO DOS ÉXCITONS

O éxciton pode ser definido como uma excitação neutra, em uma rede cristalina, causada pela absorção da luz, formando um par elétron-buraco, interagentes através de um potencial Coulombiano. A teoria dos éxcitons em um cristal, fora desenvolvida com base em dois pontos de vista, o primeiro aproxima a localização do par elétron-buraco à de um átomo ou molécula, sendo esse primeiro tipo denominado éxcitons de Frenkel, os quais se localizam na mesma célula unitária da rede cristalina, apresentando uma forte interação Coulombiana, já o segundo considera o par espalhado por todo o cristal, sendo esse segundo tipo denominado éxcitons de Wannier-Mott, os quais possuem um raio de Bohr, superior à constante da rede do cristal, conseqüentemente apresentam uma interação Coulombiana mais fraca (99). O cálculo de éxcitons para as monocamadas de DCMTs 2H, fora feito por diversas metodologias na literatura, utilizando-se modelo $k.p$ (100, 84), modelo de massa efetiva (15, 101) e equação de Bethe-Salpeter (BSE) (102, 5, 13, 103), o cálculo dessas quase-partículas também pode ser realizado através de primeiros-princípios, através da utilização de um pacote de DFT em conjunto com os pacotes Yambo (104) ou Berkeley GW (105). Para esse trabalho, devido à compatibilidade com a metodologia utilizada para o cálculo da estrutura eletrônica (MTB), escolhemos por adotar o método BSE para o cálculo das quase-partículas, tal método descreve o espectro excitônico por completo, englobando ambos os tipos de éxcitons (106), tal metodologia demanda um alto custo computacional, se comparada com as

demais citadas acima, porém apesar disso à escolhemos, pois ela nos permite calcular informações dos estados excitônicos ao redor de toda a primeira zona de Brillouin, e a obter um espectro completo dessas quase-partículas.

O Hamiltoniano do éxciton é composto pela soma dos Hamiltonianos do elétron, do buraco e pelo potencial de interação Coulombiana $V_{\vec{R}}$ que acopla o par elétron-buraco, sendo escrito da seguinte forma

$$H_{exc} = H_e + H_h + V_{\vec{R}}. \quad (4.1)$$

Levando em consideração a espessura finita da monocamada de DCMT 2H e a não homogeneidade da blindagem dielétrica do ambiente, nós adotamos um potencial de interação Coulombiana do tipo Keldysh (107, 108, 15, 5, 13)

$$V_{\vec{R}} = -\frac{e^2}{8\epsilon_0\epsilon_d r_0} \left[H_0 \left(\frac{|\vec{R}|}{r_0} \right) - Y_0 \left(\frac{|\vec{R}|}{r_0} \right) \right], \quad (4.2)$$

onde e é a carga elementar do elétron, H_0 e Y_0 são as funções de segundo tipo de Struve e Bessel respectivamente. Como a monocamada de DCMT 2H é exposta ao ar, uma constante dielétrica efetiva é determinada por $\epsilon_d = (\epsilon_1 + \epsilon_3)/2$, sendo ϵ_1 a constante dielétrica do ar e ϵ_3 a constante dielétrica do substrato, conforme esquematizado na Fig 4.1. Além disso, r_0 representa o comprimento característico da blindagem, sendo descrito em função da polarizabilidade 2D do material χ_{2D} , onde $r_0 = 2\pi\chi_{2D}/\epsilon_d$. Na ausência da polarizabilidade 2D do material χ_{2D} , podemos estimar r_0 através da seguinte expressão (13)

$$r_0 = d \left[\frac{2\epsilon_2^2 - (\epsilon_1^2 + \epsilon_3^2)}{2\epsilon_2(\epsilon_1 + \epsilon_3)} \right] \quad (4.3)$$

onde ϵ_2 é a constante dielétrica da monocamada de DCMT 2H, conforme representado na Fig 4.1, d é a espessura em Å da monocamada de DCMT. Os valores de χ_{2D} para as diversas monocamadas de DCMTs 2H podem ser encontrados na tabela 4.1

	MoS ₂	MoSe ₂	MoTe ₂	WS ₂	WSe ₂
χ_{2D} (Å)	6.60	8.23	11.715	6.03	7.18

Tabela 4.1: Polarizabilidade 2D efetiva para as monocamadas de DCMTs 2H (15).

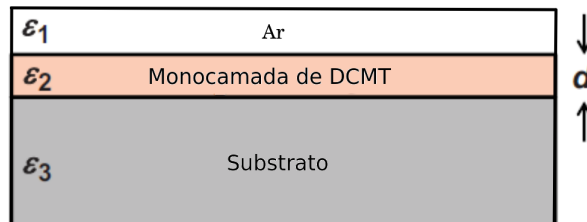


Figura 4.1: Monocamada de DCMT, entre dois meios dielétricos. Adaptada de (12)

No espaço recíproco o potencial de Keldysh adquire a seguinte forma (109, 110)

$$V_{\vec{G}} = -\frac{e^2}{2\epsilon_0\epsilon_d|\vec{G}|(1+r_0|\vec{G}|)}, \quad (4.4)$$

Os estados excitônicos com momento de centro de massa \vec{Q} , podem ser expandidos em termos do produto das funções de onda dos estados dos elétrons e dos buracos, da forma

$$\Psi_{ex}^n(\vec{Q}) = \sum_{c,v,\vec{k}} A_{c,v,\vec{k},\vec{Q}}^n \left(|c, \vec{k} + \vec{Q}\rangle \otimes |v, \vec{k}\rangle \right), \quad (4.5)$$

onde os índices c e v se referem aos estados da CB e VB, com o momento $\vec{k} + \vec{Q}$ e \vec{k} respectivamente. O problema de autovalores do éxciton para a matriz Hamiltoniana projetada nesse subespaço nos leva à equação de Bethe-Salpeter (BSE)

$$\left(E_{c,\vec{k}+\vec{Q}} - E_{v,\vec{k}} \right) A_{c,v,\vec{k},\vec{Q}}^n + \frac{1}{S} \sum_{k',v',c'} W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}} A_{c',v',\vec{k}',\vec{Q}}^n = E_{\vec{Q}}^n A_{c,v,\vec{k},\vec{Q}}^n. \quad (4.6)$$

onde $E_{\vec{Q}}^n$ corresponde a energia do n -ésimo estado excitônico com momento \vec{Q} , $A_{c,v,\vec{k},\vec{Q}}^n$ corresponde à função de onda do éxciton, ambos são obtidos com a solução da equação (4.6). $S = S_c N_k^2$, é a área total do cristal, $S_c = \sqrt{3}a^2/2$, é a área da célula unitária, a é a constante da rede, N_k^2 é o número de pontos considerados na zona de Brillouin discretizada, $E_{c,\vec{k}+\vec{Q}} - E_{v,\vec{k}}$ corresponde à diferença de energia entre um estado c da CB com momento $\vec{k} + \vec{Q}$ e um estado v da VB com momento \vec{k} , $W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}}$ é o elemento de matriz da interação Coulombiana multicorpos. Nós podemos dividir o potencial Coulombiano em duas partes, direta W^d e de troca W^x

$$W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}} = W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}}^d + W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}}^x \quad (4.7)$$

onde

$$\begin{aligned} W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}}^d &= \langle c, \vec{k} + \vec{Q}, v', \vec{k}' | U | c', \vec{k}' + \vec{Q}, v, \vec{k} \rangle \\ &= \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_{c,\vec{k}+\vec{Q}}^*(\vec{r}_1) \psi_{v',\vec{k}'}^*(\vec{r}_2) U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \psi_{c',\vec{k}'+\vec{Q}}(\vec{r}_1) \psi_{v,\vec{k}}(\vec{r}_2) \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}}^x &= -\langle c, \vec{k} + \vec{Q}, v', \vec{k}' | U | v, \vec{k}, c', \vec{k}' + \vec{Q} \rangle \\ &= -\int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_{c,\vec{k}+\vec{Q}}^*(\vec{r}_1) \psi_{v',\vec{k}'}^*(\vec{r}_2) U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \psi_{v,\vec{k}}(\vec{r}_1) \psi_{c',\vec{k}'+\vec{Q}}(\vec{r}_2) \end{aligned}$$

onde U é a interação Coulombiana entre os pares elétrons-buracos. Antes de prosseguirmos no cálculo, iremos definir as auto-funções dos estados dos elétrons e dos buracos, através das funções de onda de Bloch

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (4.8)$$

onde $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ é a função de Bloch da n -ésima banda com vetor de onda \vec{k} . Utilizando as funções de Bloch, para os estados dos elétrons e buracos, podemos reescrever os elementos de matriz da interação Coulombiana

$$W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}}^d = \frac{1}{S_c^2 N_c^2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 u_{c,\vec{k}+\vec{Q}}^*(\vec{r}_1) u_{v',\vec{k}'}^*(\vec{r}_2) U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) u_{c',\vec{k}'+\vec{Q}}(\vec{r}_1) u_{v,\vec{k}}(\vec{r}_2) e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)} \quad (4.9)$$

$$W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}}^x = -\frac{1}{S_c^2 N_c^2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 u_{c,\vec{k}+\vec{Q}}^*(\vec{r}_1) u_{v',\vec{k}'}^*(\vec{r}_2) U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) u_{v,\vec{k}}(\vec{r}_1) u_{c',\vec{k}'+\vec{Q}}(\vec{r}_2) e^{-i\vec{Q}\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)} \quad (4.10)$$

onde $N_c = N_k^2$. Como estamos estudando uma estrutura cristalina, o teorema de Bloch, nos permite que as integrais com relação às variáveis espaciais sejam realizadas apenas no interior da célula unitária, pois a estrutura é periódica, por isso a seguinte transformação é conveniente :

$$r_i \rightarrow r'_i + R_i \quad (4.11)$$

onde r_i corresponde a posição do elétron i em todo o espaço real do sistema, r'_i corresponde à posição no interior da célula unitária e R_i ao vetor de translação da localização da célula unitária com relação à origem do sistema. Dessa forma podemos definir $U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = U(|\vec{r}_1' - \vec{r}_2' + \vec{R}_3|)$ onde $\vec{R}_3 = \vec{R}_1 - \vec{R}_2$, com isso podemos escrever $\int_B f(\vec{r}) d\vec{r} = N_c \sum_{\vec{R}} \int_{S_c} f(\vec{r} + \vec{R}) d\vec{r}$. Depois de algumas manipulações algébricas, as equações(4.9) and (4.10) se tornam

$$W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}}^d = \frac{1}{S_c^2 N_c} \sum_{\vec{R}_3} \int_{S_c} d\vec{r}_1' e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_1'} u_{c,\vec{k}+\vec{Q}}^*(\vec{r}_1') u_{c',\vec{k}'+\vec{Q}}(\vec{r}_1') \int_{S_c} d\vec{r}_2' e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_2'} u_{v',\vec{k}'}^*(\vec{r}_2') u_{v,\vec{k}}(\vec{r}_2') U(|\vec{r}_1' - \vec{r}_2' + \vec{R}_3|) e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_3} \quad (4.12)$$

e

$$W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}}^x = -\frac{1}{S_c^2 N_c} \sum_{\vec{R}_3} \int_{S_c} d\vec{r}_1' e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}_1'} u_{c,\vec{k}+\vec{Q}}^*(\vec{r}_1') u_{v,\vec{k}}(\vec{r}_1') \int_{S_c} d\vec{r}_2' e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_2'} u_{v',\vec{k}'}^*(\vec{r}_2') u_{c',\vec{k}'+\vec{Q}}(\vec{r}_2') U(|\vec{r}_1' - \vec{r}_2' + \vec{R}_3|) e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_3}. \quad (4.13)$$

Considerando que o potencial Coulombiano, varia muito pouco no interior da célula unitária,

em comparação com as funções de Bloch, nós aproximamos $U(|\vec{r}'_1 - \vec{r}'_2 + \vec{R}_3|) \approx U(|\vec{R}_3|)$ e obtemos as seguintes expressões

$$W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}}^d = \frac{1}{N_c} \sum_{\vec{R}_3} U(|\vec{R}_3|) e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_3} \left[\frac{1}{S_c} \int_{S_c} d\vec{r}'_1 e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}'_1} u_{c,\vec{k}+\vec{Q}}^*(\vec{r}'_1) u_{c',\vec{k}+\vec{Q}}(\vec{r}'_1) \right] \left[\frac{1}{S_c} \int_{S_c} d\vec{r}'_2 e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}'_2} u_{v',\vec{k}}^*(\vec{r}'_2) u_{v,\vec{k}}(\vec{r}'_2) \right]$$

e

$$W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}}^x = -\frac{1}{N_c} \sum_{\vec{R}_3} U(|\vec{R}_3|) e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_3} \left[\frac{1}{S_c} \int_{S_c} d\vec{r}'_1 e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}'_1} u_{c,\vec{k}+\vec{Q}}^*(\vec{r}'_1) u_{v,\vec{k}}(\vec{r}'_1) \right] \left[\frac{1}{S_c} \int_{S_c} d\vec{r}'_2 e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}'_2} u_{v',\vec{k}}^*(\vec{r}'_2) u_{c',\vec{k}+\vec{Q}}(\vec{r}'_2) \right].$$

Apesar dessa aproximação negligenciar o caráter orbital da interação Coulombiana, esta ainda é uma boa aproximação, provendo bons resultados para os DCMTs 2H (13, 103). Podemos reescrever as funções de Bloch, como combinação linear dos orbitais atômicos

$$\begin{aligned} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{S}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\vec{R}} \sum_{\alpha,s,\mu} a_{\alpha,s,\mu,\vec{k}}^n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi_{\alpha,s,\mu}(\vec{r} - \vec{R}) \end{aligned} \quad (4.14)$$

onde $a_{\alpha,s,\mu,\vec{k}}^n$ são os fatores de Bloch normalizados (contribuição de cada orbital atômico, de cada átomo, no estado eletrônico), α é o tipo de átomo no sistema, μ se refere ao orbital atômico e s corresponde ao spin. \vec{R} descreve a posição da célula unitária e $\phi_{\alpha,s,\mu}(\vec{r} - \vec{R})$ corresponde ao orbital atômico localizado na célula unitária definida por \vec{R} . Desde que $S_c \sum_{\vec{R}} f(\vec{R}) = \int d\vec{r} f(\vec{r})$ em conjunto com a equação 4.14, podemos reescrever os elementos de matriz da interação Coulombiana com uma simples notação:

$$W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}}^d = V_{\vec{k}-\vec{k}'} \langle c, \vec{k} + \vec{Q} | c', \vec{k}' + \vec{Q} \rangle \langle v', \vec{k}' | v, \vec{k} \rangle \quad (4.15)$$

e

$$W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}}^x = -V_{\vec{Q}} \langle c, \vec{k} + \vec{Q} | v, \vec{k} \rangle \langle v', \vec{k}' | c', \vec{k}' + \vec{Q} \rangle, \quad (4.16)$$

onde

$$\langle c, \vec{k} + \vec{Q} | c', \vec{k}' + \vec{Q} \rangle = \frac{1}{S_c} \int_{S_c} d\vec{r}_1 e^{-i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_1} u_{c, \vec{k} + \vec{Q}}^*(\vec{r}_1) u_{c', \vec{k}' + \vec{Q}}(\vec{r}_1) = \sum_{j, \mu, s} a_{j, s, \mu, \vec{k} + \vec{Q}}^{*c} a_{j, s, \mu, \vec{k}' + \vec{Q}}^{c'} , \quad (4.17)$$

$$\langle v', \vec{k}' | v, \vec{k} \rangle = \frac{1}{S_c} \int_{S_c} d\vec{r}_2 e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_2} u_{v', \vec{k}'}^*(\vec{r}_2) u_{v, \vec{k}}(\vec{r}_2) = \sum_{j, \mu, s} a_{j, s, \mu, \vec{k}'}^{*v'} a_{j, s, \mu, \vec{k}}^v , \quad (4.18)$$

$$\langle c, \vec{k} + \vec{Q} | v, \vec{k} \rangle = \frac{1}{S_c} \int_{S_c} d\vec{r}_1 e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_1} u_{c, \vec{k} + \vec{Q}}^*(\vec{r}_1) u_{v, \vec{k}}(\vec{r}_1) = \sum_{j, \mu, s} a_{j, s, \mu, \vec{k} + \vec{Q}}^{*c} a_{j, s, \mu, \vec{k}}^v , \quad (4.19)$$

$$\langle v', \vec{k}' | c', \vec{k}' + \vec{Q} \rangle = \frac{1}{S_c} \int_{S_c} d\vec{r}_2 e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_2} u_{v', \vec{k}'}^*(\vec{r}_2) u_{c', \vec{k}' + \vec{Q}}(\vec{r}_2) = \sum_{j, \mu, s} a_{j, s, \mu, \vec{k}'}^{*v'} a_{j, s, \mu, \vec{k}' + \vec{Q}}^{c'} , \quad (4.20)$$

e

$$V_{\vec{G}} = \frac{1}{S_c N_c} \int d\vec{R}_3 U(|\vec{R}_3|) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{R}_3} = -\frac{e^2}{2\epsilon_0 \epsilon_d |\vec{G}| (1 + r_0 |\vec{G}|)} ; \quad (4.21)$$

Ao realizarmos o cálculo numérico, nós geramos uma amostra uniforme, da zona de Brillouin, de N_k pontos ao longo dos seguintes vetores recíprocos da rede $\vec{b}_1 = (2\pi/a, 2\pi/a\sqrt{3})$ e $\vec{b}_2 = (2\pi/a, -2\pi/a\sqrt{3})$. Essa escolha de uma zona de Brillouin equivalente, faz com que os pontos Γ fiquem na origem da coordenadas, deixando os pontos de alta simetria K e K' ao centro do domínio, conforme exemplificado na Fig 4.2, isso se justifica pelo fato da função de onda dos estados excitônicos de energia mais baixa terem sua função de onda localizada em torno desses pontos de alta simetria (13).

Além disso, com o intuito de evitar a singularidade do potencial Coulombiano, nós utilizamos a aproximação de Ridolfi (13), na qual o potencial em torno de $|\vec{G}| \approx 0$ é dado por

$$V_{|\vec{G}| \approx 0} \approx \frac{-e^2 a N_k}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_d} [\alpha_1 + \alpha_2 \Delta + \alpha_3 \Delta^2] , \quad (4.22)$$

onde $\Delta = 2\pi r_0 / a N_k$, e α_1 , α_2 , e α_3 são parâmetros arbitrários. Baseado em um trabalho anterior (13), nós escolhemos $\alpha_1 = 1.76$, $\alpha_2 = 1$, and $\alpha_3 = 0$. Esse conjunto de parâmetros nos fornece uma rápida e precisa convergência do cálculo BSE para uma amostra da zona de Brillouin com $N_k = 40$ pontos. Como estamos interessados apenas nos estados excitônicos de energia mais baixa, nós restringimos o cálculo BSE apenas às duas bandas de maior energia da valência e às duas de menor energia da condução.

A Fig 4.3 mostra a estrutura da banda dos éxcitons, em função do momento do éxciton \vec{Q} .

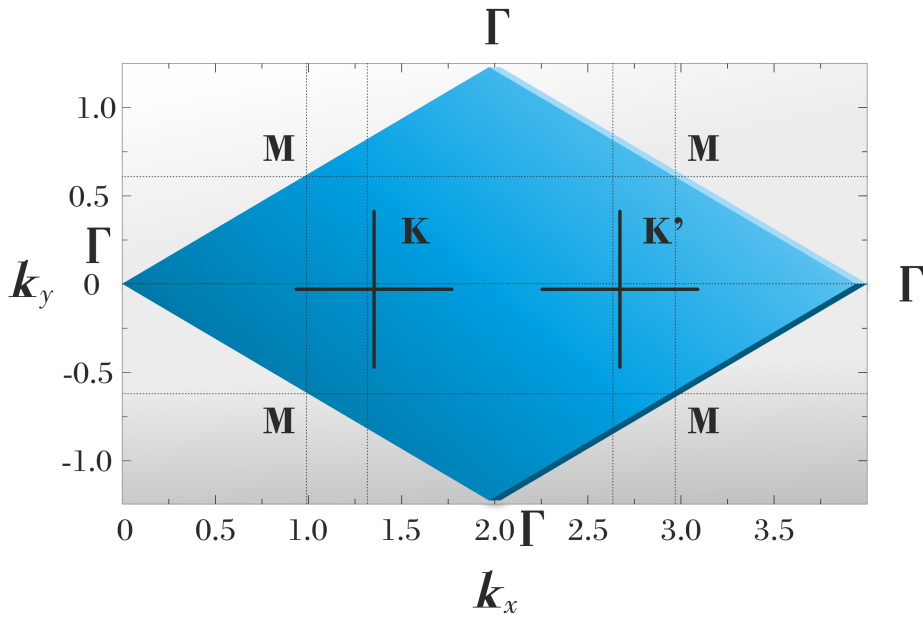


Figura 4.2: Zona de Brillouin equivalente utilizada no cálculo BSE. Adaptada de (13)

Escolhemos variar o momento do éxciton no caminho Γ -K-K'- Γ , o mesmo percorrido para mostrarmos a estrutura da banda do elétron, escolhemos esse caminho pois o mesmo para pelos pontos mínimos de energia da banda de condução e pelos pontos máximos de energia da banda de valência. Os níveis de energia do éxciton foram calculados pela combinação do MTB e BSE. Nós observamos que para os DCMTs 2H o mínimo das energias excitônicas estão localizados em torno dos pontos Γ , K e K', de acordo com os resultados prévios (5). Os éxcitons no ponto Γ são estados opticamente ativos, além de facilmente observados experimentalmente, sendo chamados de éxcitons diretos, já os éxcitons com momento $\vec{Q} \neq 0$, chamados de éxcitons indiretos, precisam ser ativados mediante fônons ou algum outro mecanismo.

4.2 INTERAÇÃO RADIAÇÃO-MATÉRIA

Nesta seção estudaremos a interação radiação-matéria, o Hamiltoniano referente à esse tipo de interação nos permite saber a taxa de probabilidade de um estado em uma dada VB poder ser excitado para uma dada CB (mantendo o mesmo momento \vec{k}), com isso podemos calcular o espectro de absorção do material, além de fazer o mesmo com os éxcitons, de forma a sabermos quais estados excitônicos são ópticamente ativos (Bright) e quais são inativos (Dark), além de podermos observar a seleção do vale mediante polarização circular da luz.

Utilizaremos uma aproximação semi-clássica para derivar a interação entre um campo eletromagnético externo (luz por exemplo) e os elétrons de um material. Nessa aproximação trataremos o campo eletromagnético de forma clássica, enquanto os elétrons serão descritos pelas funções

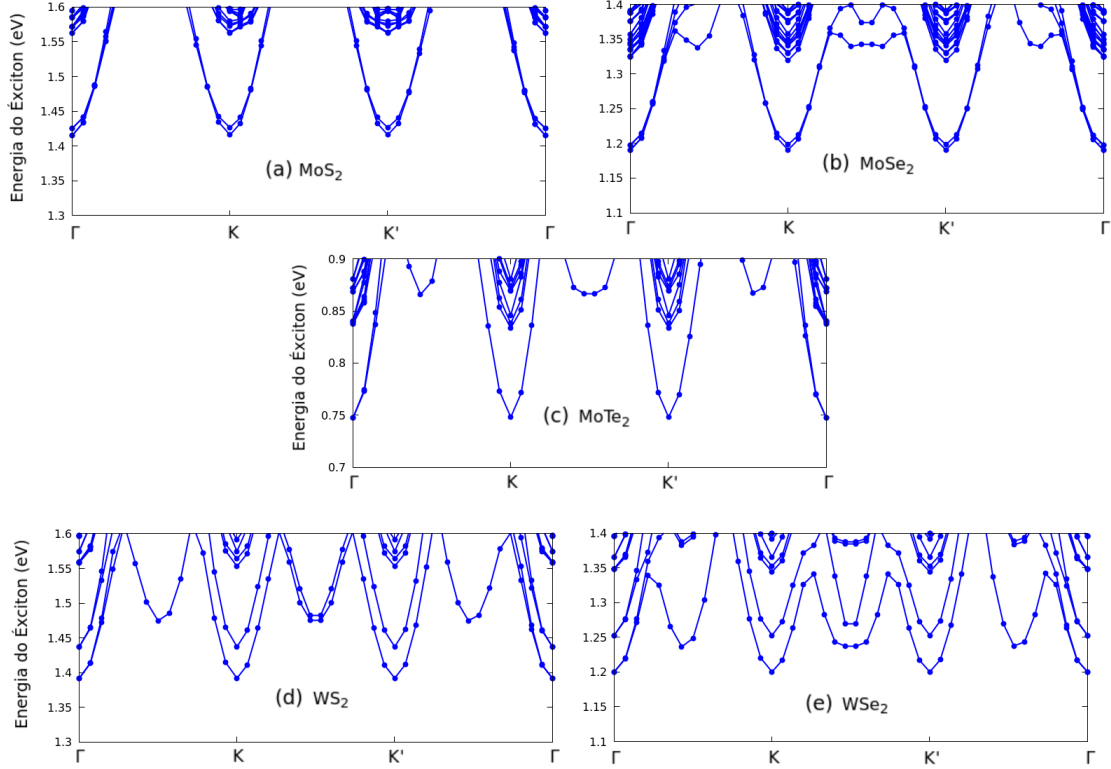


Figura 4.3: Energia do éxciton, obtida através do cálculo BSE em conjunto com o MTB, em função do momento do centro de massa \vec{Q} , variando o mesmo no caminho Γ -K-K'- Γ , o qual pega os pontos da alta simetria (e pontos de mínima energia da estrutura da banda eletrônica) da zona de Brillouin, para as monocamadas de DCMTs 2H: (a) MoS₂, (b) MoSe₂, (c) MoTe₂, (d) WS₂, (e) WSe₂. Para esse cálculo utilizamos $\epsilon_d = 2.5$, o que corresponde à monocamada entre um substrato de SiO₂ embaixo e ar acima.

de onda da mecânica quântica, através de MTB. Embora essa aproximação não seja suficientemente rigorosa quanto um tratamento puramente quântico, no qual as ondas eletromagnéticas são quantizadas em fótons, ela ainda nos fornece resultados bons o suficiente para compararmos com dados experimentais. Tal aproximação tem a vantagem de possuir um entendimento mais simples, gerando resultados qualitativamente similares a um cálculo puramente quântico.

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

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (4.23)$$

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

$$\begin{aligned}\Phi &= 0 \\ \nabla \vec{A} &= 0\end{aligned}\quad (4.24)$$

Sendo os campos elétrico e magnético dados pelas seguintes expressões

$$\begin{aligned}\vec{E} &= -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \\ \vec{B} &= \nabla \times \vec{A}\end{aligned}\quad (4.25)$$

onde m é a massa efetiva do elétron.

Para adicionarmos o efeito do campo eletromagnético no Hamiltoniano eletrônico, basta fazermos a substituição de Peirls, obtendo o Hamiltoniano com a seguinte expressão

$$H = \frac{1}{2m} [\vec{p} + e\vec{A}]^2 + V(\vec{r}) \quad (4.26)$$

onde e é a carga elementar do elétron. O termo $\frac{1}{2m} [\vec{p} + e\vec{A}]^2$, pode ser expandido

$$\frac{1}{2m} [\vec{p} + e\vec{A}]^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{2m} \vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{e}{2m} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e^2 A^2}{2m} \quad (4.27)$$

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

$$(\vec{p} \cdot \vec{A}) f(r) = \vec{A} \cdot (-i\hbar\nabla f) + (-i\hbar\nabla \cdot \vec{A}) \cdot f \quad (4.28)$$

Juntando a equação (4.24) com a equação (4.28), observamos que $\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}$, considerando a intensidade da luz fraca, ou seja $|\vec{A}| \ll 0$, podemos desprezar o termo $\frac{e^2 A^2}{2m}$. Partindo desse pressuposto temos

$$H = H_0 + \frac{e}{m} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (4.29)$$

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

$$H_{LM} = \frac{e}{m} \vec{A} \cdot \vec{p} = e\vec{A} \cdot \vec{v} \quad (4.30)$$

Observe que H_{LM} depende da escolha de calibre, outra forma, comumente utilizada na literatura para descrever essa interação (mais conveniente para cálculos no espaço real) é

$$H_{LM} = -e\vec{r}\cdot\vec{E} \quad (4.31)$$

A equação(4.31) é equivalente à equação(4.30) no limite em que o vetor de onda \vec{k} da onda eletromagnética é pequeno, a equação(4.31) corresponde à aproximação do dipolo elétrico, sendo a equação(4.30) mais geral, entretanto ambas desprezam o termo quadrático $\frac{e^2 A^2}{2m}$.

Visando simplificar os cálculos, assumiremos $|\vec{A}| \ll 1$, de forma a podermos aplicar uma teoria de perturbação dependente do tempo, através da regra de ouro de Fermi, para calcular a probabilidade de transição, por unidade de volume (área no caso de um material 2D), para um elétron na VB $|v, \vec{k}\rangle$ (com energia E_v e vetor de onda \vec{k}) para a CB $|c, \vec{k}\rangle$ (com energia E_c e vetor de onda \vec{k}), note que os vetores de onda de ambos os estados são os mesmos, para transições com diferentes \vec{k} entre os estados, necessitamos considerar a absorção ou emissão de um fônon, com momento igual à diferença entre os estados da VB e CB. Agora iremos avaliar a taxa de transição entre as diferentes bandas $|\langle c, \vec{k}|H_{LM}|v, \vec{k}\rangle|^2$:

$$|\langle c, \vec{k}|H_{LM}|v, \vec{k}\rangle|^2 = (e/m)^2 |\langle c, \vec{k}|\vec{A}\cdot\vec{p}|v, \vec{k}\rangle|^2 \quad (4.32)$$

Podemos escrever \vec{A} da seguinte forma

$$\vec{A} = A_0\vec{\alpha} \left(e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} + e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \right) \quad (4.33)$$

onde $\vec{\alpha}$ é o vetor unitário que indica a direção de polarização da luz e ω à frequência do fóton. Consideraremos $\vec{k}\cdot\vec{r} \ll 1$. O cálculo de $\langle c|\vec{A}\cdot\vec{p}|v\rangle$ envolve uma integração sobre o termo dependente do tempo $e^{\pm i\omega t}$, a qual em conjunto com os fatores nas funções dos elétrons de Bloch levam formalmente a

$$\int e^{iE_c t/\hbar} e^{\pm i\omega t} e^{-iE_v t/\hbar} dt = \delta \left(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) \pm \hbar\omega \right) \quad (4.34)$$

sendo a função δ , denominada delta de Dirac, oriunda da regra de ouro de Fermi. Tal resultado significa que um elétron na VB(CB) absorve(emite) um fóton e é então excitado(decaído) para a CB(VB). O termo $e^{-i\omega t}$ descreve um processo de absorção, enquanto $e^{i\omega t}$ descreve um processo de emissão. Nesse trabalho focaremos no estudo da absorção, pois no processo de emissão podem ocorrer alguns outros processos de espalhamento, os quais serão tratados na dinâmica do éxciton.

Considerando $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ e $\vec{v} = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\vec{k}}H_{TB}$, onde H_{TB} é o Hamiltoniano oriundo do MTB, o operador de interação luz matéria H_{LM} pode ser escrito de uma maneira mais conveniente para nosso cálculo

$$H_{LM}(\vec{\alpha}, \vec{k}) = \frac{e}{\hbar} A_0 \vec{\alpha} \cdot \left(\nabla_{\vec{k}} H_{TB}(\vec{k}) \right) \quad (4.35)$$

Como a intensidade de absorção é proporcional à taxa de transição entre os estados envolvidos,

dada pela expressão (9, 13, 84)

$$I(\vec{\alpha}, \omega) = \frac{\pi}{\omega S} \sum_{\vec{k}, c, v} |\langle c, \vec{k} | H_{LM}(\vec{\alpha}, \vec{k}) | v, \vec{k} \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - (E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}))) \quad (4.36)$$

Definiremos os vetores de polarização da luz $\vec{\alpha}$, da seguinte maneira, polarização linear $\vec{\alpha} = (1, 0, 0)$, polarização circular no sentido horário, conhecida como σ^+ , $\vec{\alpha} = (1, i, 0)$, polarização circular no sentido anti-horário, conhecida como σ^- , $\vec{\alpha} = (1, -i, 0)$. Para calcularmos a intensidade de absorção de um estado excitônico, como a função de onda do éxciton é uma combinação linear dos pares elétron-buraco, a absorção do éxciton também é obtida de forma análoga, sendo a intensidade calculada pela força do oscilador de cada par elétron-buraco multiplicado pela sua contribuição na função de onda do éxciton, dado pela seguinte expressão

$$I_{exc}(\vec{\alpha}, \omega) = \frac{\pi}{\omega S} \sum_M O_s(\vec{\alpha}, M) \delta(\hbar\omega - E_0^M) \quad (4.37)$$

onde E_0^M é a energia do M-ésimo estado do éxciton com $\vec{Q} = 0$ e $O_s(\vec{\alpha}, M)$ é a força do oscilador definida por

$$O_s(\vec{\alpha}, M) = \left| \sum_{\vec{k}, c, v} A_{c, v, \vec{k}, 0}^M \langle c, \vec{k} | H_{LM}(\vec{\alpha}, \vec{k}) | v, \vec{k} \rangle \right|^2 \quad (4.38)$$

O valor de $O_s(\vec{\alpha}, M)$ é dado pela regra de seleção óptica, conseqüentemente, definindo se o estado é opticamente ativo(bright) ou inativo(dark), nesse trabalho definimos os estados com $O_s(\vec{\alpha}, M) \geq 10^{-8}$ como opticamente ativos(bright), os demais são considerados inativos(dark).

Na Fig 4.4 vemos a força do oscilador, entre a VB com maior energia e a CB com menor energia, ao redor de toda a primeira zona de Brillouin, para o MoS₂, para diferentes polarizações da luz. Nessa figura podemos claramente observar, olhando os painéis (b) e (c) a seleção do vale mediante uma luz com polarização circular, observe também que grande parte da atividade óptica entre essas bandas ocorre nos vales K e K', o que por si só justifica a acurácia dos modelos $k \cdot p$ no cálculo dessas propriedades ópticas, o resultado é similar para os demais DCMTs 2H. Podemos observar também que a polarização σ^+ faz com que apenas o vale K possa absorver luz, enquanto a polarização σ^- faz com que apenas o vale K' absorva, para a polarização linear ambos os vales absorvem luz, além de outros pontos na zona de Brillouin.

Para obtermos um espectro, que possa ser diretamente comparado ao obtido experimentalmente, optamos por substituir a função δ de Dirac, por uma Lorentziana, da seguinte forma

$$\delta(\hbar\omega - E) \approx \frac{\gamma^2}{\pi ([\hbar\omega - E]^2 + \gamma^2)} \quad (4.39)$$

onde γ é a largura da Lorentziana, correspondendo à largura do pico, no limite $\gamma \approx 0$ a Lorentzi-

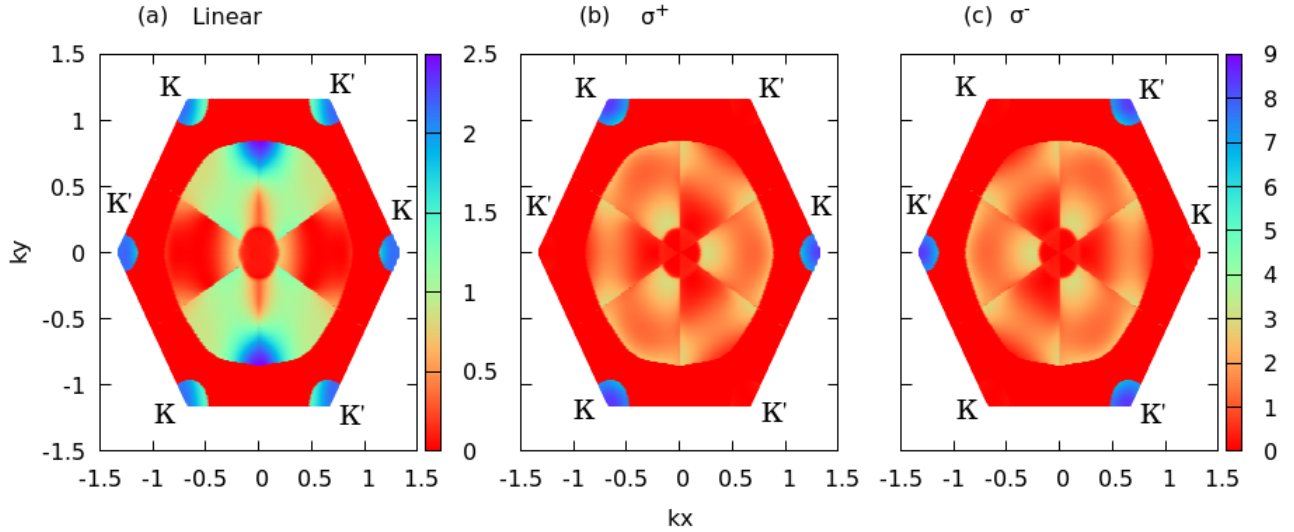


Figura 4.4: Força do oscilador, calculada por $\left| \langle c, \vec{k} | H_{LM}(\vec{\alpha}, \vec{k}) | v, \vec{k} \rangle \right|^2$ considerando apenas o topo da banda de valência e a banda de condução inferior, em um monocamada de MoS₂, ao redor da primeira zona de Brillouin, utilizando as polarizações da luz (a) linear, (b) σ^+ e (c) σ^- , o código de cores representa a força do oscilador, sendo utilizada a mesma escala para os painéis (b) e (c), nesse cálculo utilizou a VB de maior energia e CB de menor energia.

ana é igual à função δ de Dirac. Nos espectros de absorção mostrados nesse trabalho, utilizamos $\gamma = 0.02eV$. Para conseguirmos resultados, no espectro de absorção, similares aos obtidos experimentalmente, para luz circularmente polarizada, tivemos de adicionar ao Hamiltoniano do MTB, esse termo extra é igual ao termo de exchange com direção de magnetização no plano, com intensidade $J_s \approx O(10^{-16}eV)$, essa correção faz com que a função de onda seja corrigida, para o caso sem exchange, e nos dê um espectro com polarização σ^+ idêntico ao obtido com σ^- , o que vai de encontro às medidas experimentais. A ausência dessa correção nos demais MTB da literatura (13, 5, 103) pode ser a justificativa para os mesmos não terem apresentado espectros com polarização circular.

4.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS MONOCAMADAS DE DCMTS 2H

Nessa seção analisaremos a resposta óptica do espectro de absorção dos DCMTs 2H mediante diversas condições, inicialmente mostraremos o efeito do substrato no espectro, depois analisaremos o efeito de um substrato magnético na resposta óptica do material, inicialmente com magnetização perpendicular ao plano, o que gera a quebra de degenerescência dos vales. Após essa análise, por último, iremos observar o ativamento dos estados ópticamente inativos (Dark) mediante a mudança da direção da magnetização aplicada pelo substrato, o que faz com que novos picos apareçam no espectro.

Na Fig 4.5, vemos diversos espectros de DCMTs 2H, (a) MoS₂, (b) MoSe₂, (c) MoTe₂, (d)

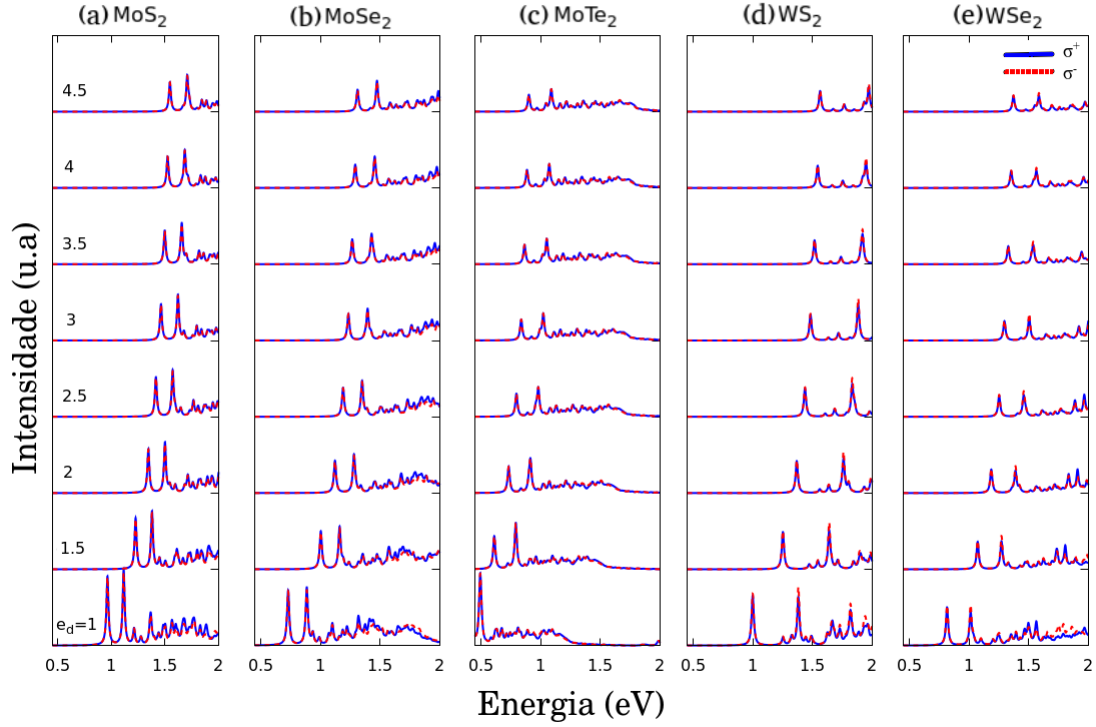


Figura 4.5: Espectro de Absorção dos DCMTs 2H para diferentes constantes de substrato ϵ_d . (a) MoS₂, (b) MoSe₂, (c) MoTe₂, (d) WS₂ e (e) WSe₂.

WS₂ e (e) WSe₂, com diferentes valores da constante dielétrica devido ao substrato ϵ_d . O valor $\epsilon_d = 1$ corresponde ao material sem nenhum substrato, havendo apenas ar acima e abaixo da monocamada, o valor $\epsilon_d = 2.5$ corresponde ao material crescer em cima de um substrato de SiO₂ e ter ar acima da monocamada, os demais valores são apenas escolhas teóricas arbitrárias, o substrato magnético seria colocado abaixo desse primeiro substrato. Podemos claramente observar que conforme a constante dielétrica efetiva do substrato ϵ_d aumenta, observamos um aumento da energia do éxciton, ou seja a energia de ligação diminui conforme aumenta a constante dielétrica efetiva, isso não ocorre de forma linear. É interessante observar também que o aumento dessa constante ϵ_d diminui a intensidade da absorção, com isso podemos inferir que alguns substratos específicos seriam melhores para observar as propriedades ópticas do material, cabe salientar que a curva azul se refere a polarização da luz σ^+ e a curva tracejada vermelha se refere à σ^- . Podemos observar que a constante do substrato não diferencia o espectro mediante diferentes polarizações circulares. Nos demais resultados apresentados nesse trabalho utilizaremos apenas o substrato de SiO₂, $\epsilon_d = 2.5$, o qual é o mais comum utilizado nas medidas experimentais dessa material, para que assim o cálculo possa ser comparado com outros resultados na literatura.

Na Fig 4.6 vemos a estrutura da banda do éxciton, obtida através do MTB+BSE, em função do momento do éxciton \vec{Q} , para as monocamadas de MoS₂. Nós observamos que os estados excitônicos de menor energia se encontram em torno dos pontos de alta simetria Γ , K e K', o que vai de acordo com resultados anteriores (5). Éxcitons no ponto Γ , são estados opticamente

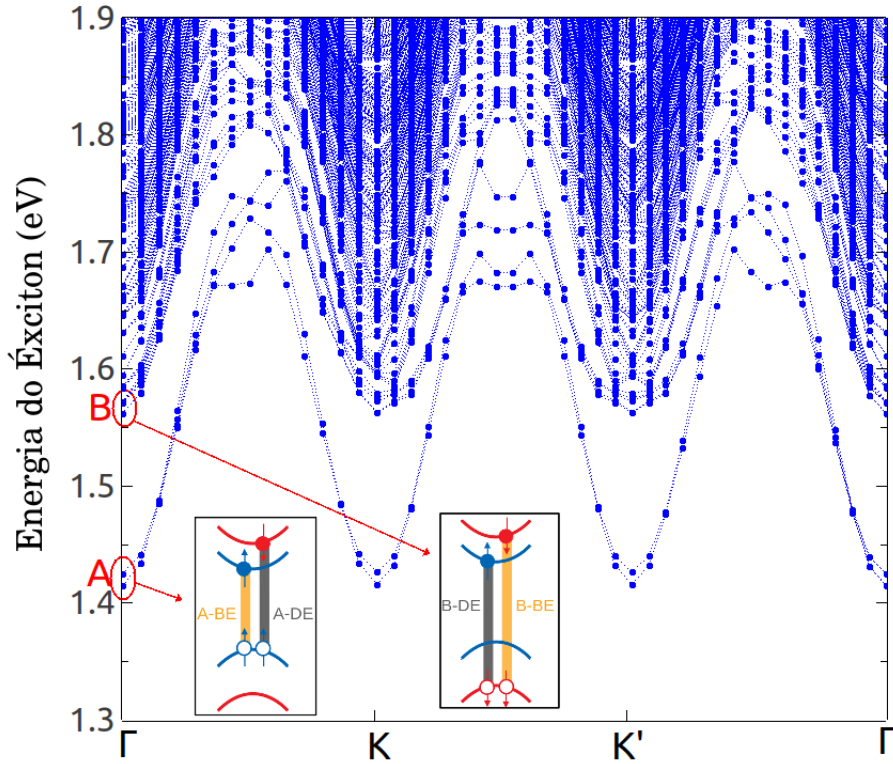


Figura 4.6: Estrutura da banda do éxciton, em função centro de massa do éxciton \vec{Q} para uma monocamada de MoS₂, com $\epsilon_d = 2.5$, obtido pelo MTB com BSE. As inserções na figura mostram os éxcitons ativos A e B, e seus respectivos éxcitons inativos no ponto $\Gamma(\vec{Q}=0)$ e suas respectivas configurações.

ativos (bright), normalmente observados experimentalmente. As transições com momento não nulo (éxcitons indiretos), por outro lado, podem ser ativadas mediante fônons. Geralmente, a função de onda do éxciton $\Psi_{ex}^n(\vec{Q})$ pode acoplar diversos estados das CBs e VBs. Os estados de energia mais baixo em Γ , entretanto podem ser propriamente identificados como éxcitons A e B (111). Tais estados são formados pelo gap direto (pontos K e K' da estrutura da banda da monocamada) com elétrons e buracos com a CB e VB bem definidos. A configuração dos estados excitônicos A e B bright (BE) e dark (DE) são mostrados na inserção da Fig 4.6.

5 PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS MONOCAMADAS DOS DCMTS 2H SOB O EFEITO DE UM SUBSTRATO MAGNÉTICO

Neste capítulo mostraremos o efeito de proximidade magnética, induzido por um substrato ferromagnético, no espectro de absorção dos estados excitônicos, analisando o efeito do exchange do spin $J_s \neq 0, J_L = 0$ e o efeito combinado do exchange do spin com o momento angular $J_s \neq 0, J_L = J_s/2$. Mostraremos também o efeito da direção de magnetização \hat{m} do substrato na absorção, separando nossos resultados, basicamente, em dois casos, o primeiro com magnetização perpendicular ao plano da monocamada $\theta = 0$ e o segundo com componentes da magnetização no plano da monocamada $\theta \neq 0$.

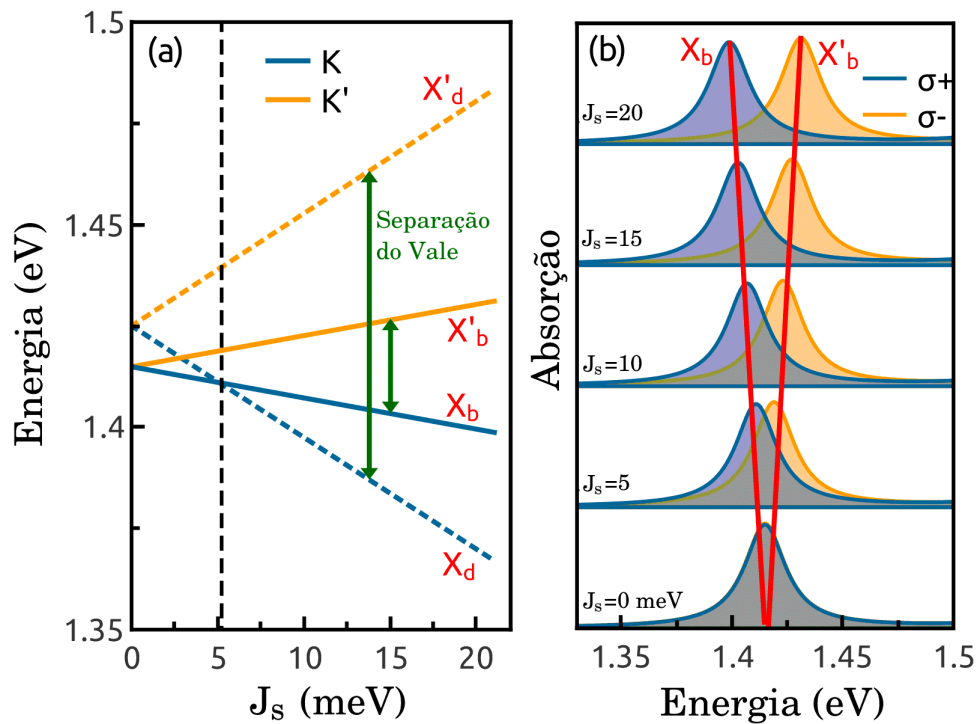


Figura 5.1: Energia do éxciton e espectro de absorção de uma monocamada de MoS₂ em um substrato magnético. (a) Energia dos estados excitônicos nos vales K (azul) e K' (laranja), dos estados Bright X_b (opticamente ativos) (linhas sólidas) e dos estados Dark X_d (opticamente inativos) (linhas tracejadas) em função da intensidade do campo de exchange J_s ; o índice ' corresponde aos estados no vale K'. A linha vertical preta tracejada marca a transição do estado fundamental de Bright para Dark no vale K, em $J_s \approx 5 meV$. As flechas verdes indicam a separação dos vales para os éxcitons Dark e Bright. (b) Espectro de absorção, contendo apenas os éxcitons do tipo A Bright. As linhas azul e laranja correspondem a polarização σ^+ (absorção no vale K) e σ^- (absorção no vale K') respectivamente. O pico correspondente ao estado A Bright exibe uma separação entre os vales linear à J_s .

A dependência das energias dos éxcitons bright (linhas sólidas) e dark (linhas tracejadas) nos vales K (curvas azuis) e K' (curvas laranjas) da monocamada de MoS₂ para um campo de ex-

change J_s é mostrado na Fig 5.1(a). Conforme J_s aumenta, a separação entre os vales, tanto para os éxcitons bright e dark (indicada pelas flechas verdes) aumenta de forma monotônica. Entretanto a separação dos estados dark é bem superior à dos estados bright. Contrastantemente, a separação entre os éxcitons dark-bright intra-vale em K, apresenta um comportamento diferente de K'. No primeiro caso, os níveis de energia bright e dark cruzam em $J_s = 5$ meV, enquanto no outro caso eles se separam cada vez mais. A Fig 5.1(b) mostra o espectro de absorção dos éxcitons A bright nos vales K (curvas azuis) e K' (curvas laranjas) de uma monocamada de MoS₂ em um substrato magnético. Para $J_s = 0$ nós observamos uma coincidência na absorção com duas helicidades opostas (azul para polarização σ^+ e laranja para σ^-). Esse resultado indica a mesma intensidade de absorção e energia para ambos os vales K e K'. Entretanto, o campo de exchange nos leva a uma quebra de degenerescência do vale; nós observamos um desvio para o vermelho em σ^+ e um desvio para o azul em σ^- no espectro de absorção.

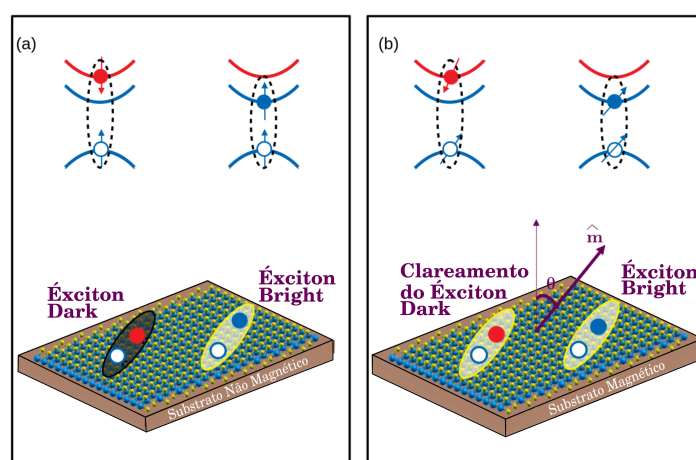


Figura 5.2: Figura esquemática mostrando inicialmente uma monocamada de DCMT 2H em um substrato não magnético (a) com seus estados ativos (Bright) e inativos (Dark), em (b) temos a mesma monocamada agora sob efeito de um substrato magnético, com componente da direção de magnetização no plano, isso permite que pares elétron-buraco com spins inicialmente opostos (caso (a)) agora possam apresentar atividade óptica, tal fenômeno é conhecido como ativamente óptico dos estados Dark (Brightening of Dark Excitons - BDE).

Na Fig 5.2, temos a monocamada de DCMT 2H sob a ação de um substrato sem propriedades magnéticas em (a), nela vemos os estados bright com spins alinhados e os estados dark com os spins desalinhados, quando colocamos a monocamada sob um substrato magnético, com uma componente da direção da magnetização no plano, temos uma leve rotação do spin, fazendo com o que o spin não seja mais um bom número quântico, essa leve rotação dos spins faz com que o spin do elétron(buraco) agora tenha componentes tanto -up como -down, sendo uma combinação linear de ambos os estados (up-down), isso faz com que as transições, inicialmente proibidas, devido ao spin (caso (a)), agora possam acontecer (embora com intensidade de absorção menor), a esse fenômeno damos o nome de clareamento dos éxcitons do tipo dark (brightening of dark excitons - BDE), o qual torna opticamente ativos estados inicialmente sem atividade óptica.

A energia de ligação do éxciton, pode ser calculada através da subtração do autovalor do éxciton com a energia dos estados do elétron e do buraco, próximos ao gap direto, $E_b^M =$

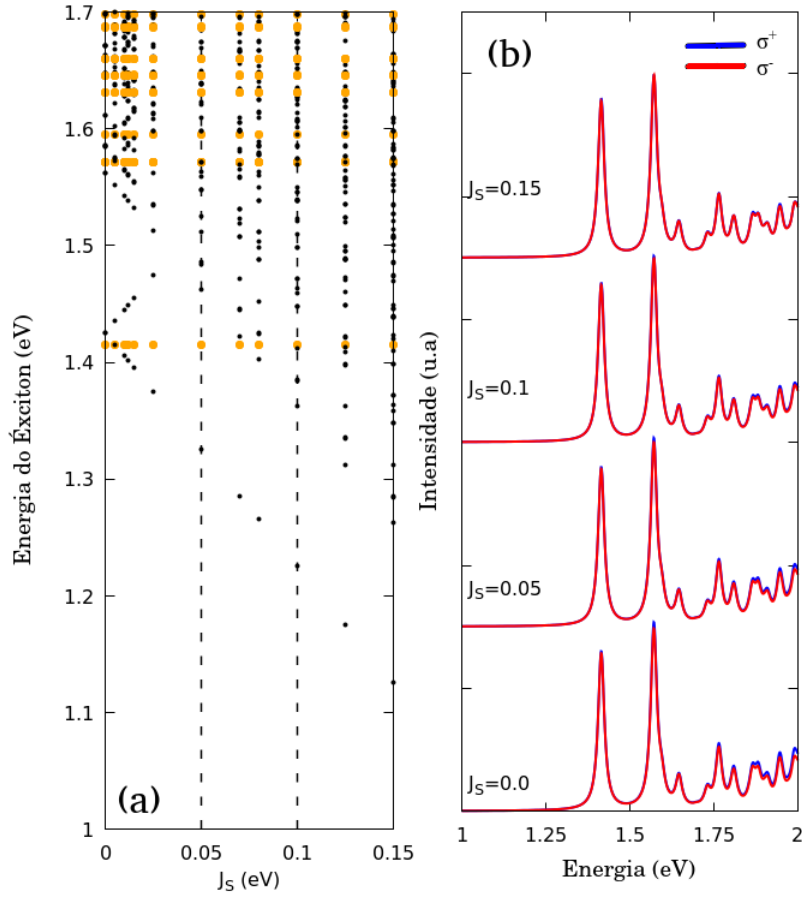


Figura 5.3: Estados excitônicos de uma monocamada de MoS₂, sob efeito da proximidade magnética induzida por um substrato magnético, com magnetização perpendicular ao plano ($\theta = 0$), o que nos leva a um acoplamento entre o campo de exchange J_s e o grau de liberdade do spin. (a) energia do éxciton em função de J_s ($J_L=0$). Os pontos laranjas e pretos representam os estados excitônicos bright e dark respectivamente. (b) Espectro de Absorção com luz circularmente polarizada. As linhas azuis se referem à polarização σ^+ e as linhas vermelhas à σ^- .

$(E_{c,\vec{k}} - E_{v,\vec{k}}) - E_{\vec{Q}=0}^M$ (98). Além disso, quando o spin é um bom número quântico, os estados excitônicos podem também ser identificados pela configuração do spin, o que nos permite identificar os estados excitônicos bright com spins paralelos, e os estados dark com spins anti-paralelos. A dependência da energia do éxciton, relacionada a um campo efetivo de exchange é mostrada nas Figs 5.3 a 5.6, onde podemos identificar claramente os estados excitônicos A e B. Nas Figs 5.3 e 5.5 consideramos apenas o termo de exchange relacionado ao spin, negligenciando o termo do momento angular ($J_L = 0$), nas Figs 5.4 e 5.6 consideramos o termo de exchange completo com $J_L = J_s/2$, isso foi feito para tornarmos evidente o efeito do exchange do momento angular no espectro de absorção da monocamada de MoS₂. Vamos começar nosso estudo pelo caso da magnetização perpendicular ao plano, ou seja $\theta = 0$. No primeiro teste consideramos que o substrato apenas hibridiza o grau de liberdade do spin (Fig 5.3), de forma que $J_s \neq 0$ e $J_L = 0$. No espectro de absorção, com polarização circular, mostrado na Fig 5.3(b), os picos de menor energia podem ser identificados como os éxcitons A e B, com energia 1.42 eV e 1.57 eV respectivamente, nós podemos observar uma quase perfeita coincidência entre a absorção para

duas helicidades diferentes (azul para σ^+ e vermelho para σ^-), independente da intensidade de J_s . Esse resultado indica a mesma intensidade de absorção e energia para ambos os vales K e K'. A estabilidade de degenerescência do vale, na presença de um SEF, pode ser entendido da seguinte forma. Os estados excitônicos de menor energia, são quase em sua totalidade, compostos por uma CB e VB muito bem definidas, com número quântico de spin bem definido. Particularmente, os éxcitons opticamente ativos (bright) pertencem a VBs e CBs com o mesmo spin, sendo que essas bandas são igualmente deslocadas pelo SEF, isso explica o observado na Fig 5.3 onde a energia do éxciton permanece a mesma, independente do valor de J_s . Entretanto, os éxcitons dark (representados pelos pontos escuros), compostos por CBs e VBs com spin anti-paralelos, são deslocados mediante J_s , enquanto os estados bright (representados pelos pontos laranja), não sofrem qualquer alteração, em ambos os vales.

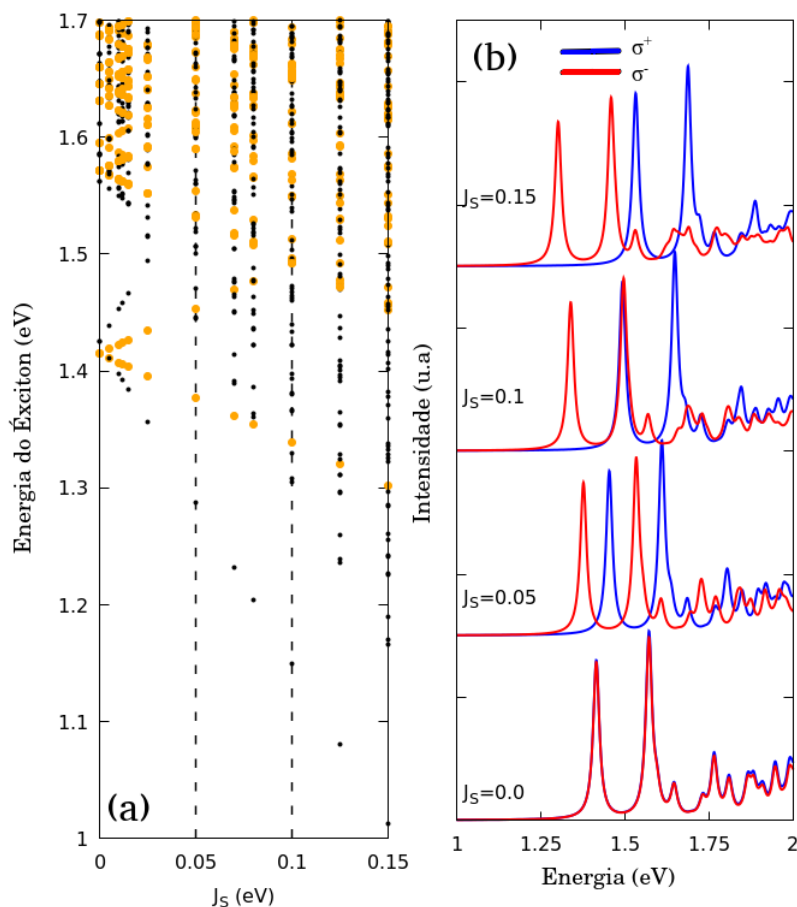


Figura 5.4: Estados excitônicos de uma monocamada de MoS₂, sob efeito da proximidade magnética induzida por um substrato magnético, com magnetização fora do plano ($\theta = 0$), o que nos leva a um acoplamento entre o campo de exchange J_s e o grau de liberdade do spin. (a) energia do éxciton em função de J_s ($J_L = J_s/2$). Os pontos laranjas e pretos representam os estados excitônicos bright e dark respectivamente. (b) Espectro de Absorção com luz circularmente polarizada. As linhas azuis se referem à polarização σ^+ e as linhas vermelhas à σ^- .

Como um segundo teste, vamos considerar que o substrato hibridiza tanto com o grau de liberdade eletrônico do spin, quanto do momento angular ($J_L = J_s/2$). Nesse caso nós observamos na Fig 5.4(b) uma expressiva diferença entre as posições dos picos com helicidades opostas, isto é

deslocamento para o vermelho para σ^- e deslocamento para o azul para σ^+ . Essa separação tipo Zeeman, ocorre principalmente devido ao acoplamento do substrato magnético com o momento angular orbital da VB, que é oposto em cada vale: $\langle L_z \rangle = 1.5$ no vale K e $\langle L_z \rangle = -1.5$ no vale K', isso é melhor demonstrado no capítulo anterior, na Fig 3.5. De fato, nas Fig 5.4(a) e Fig 5.4(b) nós observamos que tanto os éxcitons bright quanto os dark são deslocados no caso em que $J_s \neq 0$ e $J_L \neq 0$.

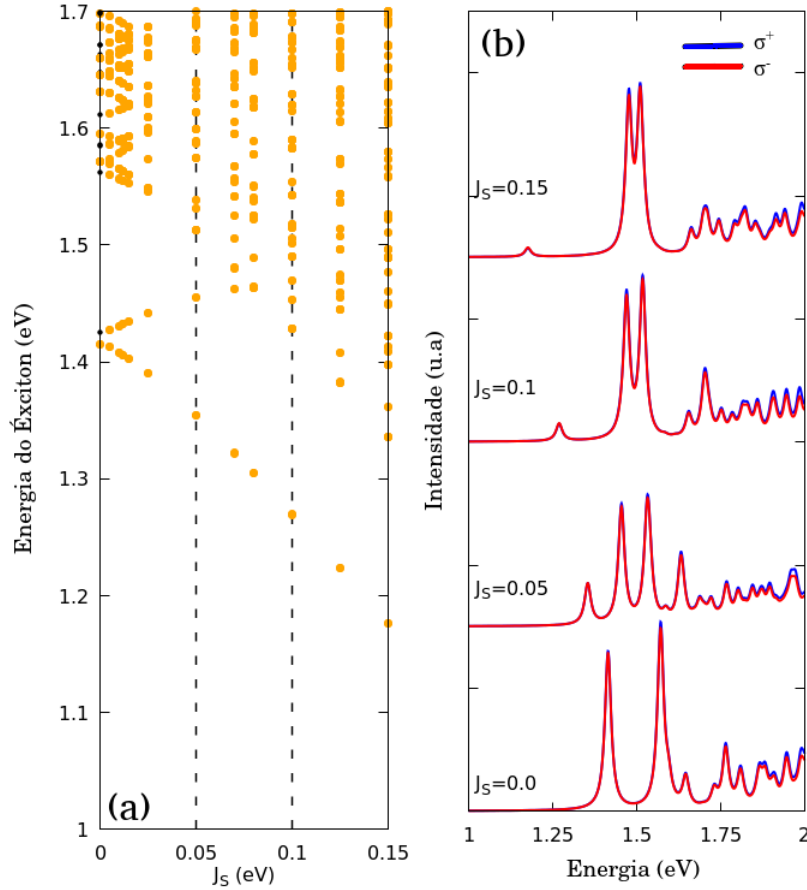


Figura 5.5: Estados excitônicos de uma monocamada de MoS₂, sob efeito da proximidade magnética induzida por um substrato magnético, com magnetização no plano ($\theta = \pi/2$), o que nos leva a um acoplamento entre o campo de exchange J_s e o grau de liberdade do spin. (a) energia do éxciton em função de J_s ($J_L=0$). Os pontos laranjas e pretos representam os estados excitônicos bright e dark respectivamente. (b) Espectro de Absorção com luz circularmente polarizada. As linhas azuis se referem à polarização σ^+ e as linhas vermelhas à σ^- .

O efeito da proximidade magnética pode ter a direção de magnetização alterada, conforme explicado no capítulo anterior. Na Fig 5.5, nós observamos o efeito de uma magnetização aplicada no plano da monocamada ($\theta = \pi/2$), considerando apenas o efeito do acoplamento do spin com o substrato ($J_L=0$), mostrando seu efeito na energias dos éxcitons e no espectro de absorção. O espectro de absorção mostrado na Fig 5.5(b) é bem diferente dos mostrados nas figuras anteriores, as quais mostram a magnetização perpendicular. Primeiramente, o campo de exchange no plano, não quebra a degenerescência no vale, o que nos leva a um espectro similar para as duas helicidades opostas σ^+ e σ^- . Segundamente, nossos resultados mostram o surgimento de picos extras

no espectro, próximo às baixas energias. Esse aparecimento decorre do clareamento dos estados excitônicos, inicialmente sem atividade óptica, conhecido na literatura como "brightening of dark excitons" (BDE) (98, 112, 113), conforme descrito a seguir. A componente do plano do campo de exchange inclina a componente do spin de cada um dos ramos da CB, conforme mostrado na Fig 3.7(g). Conforme a componente do spin muda, o spin deixa de ser um bom número quântico e estados excitônicos dark anteriormente proibidos, devido ao spin, ganham alguma atividade óptica, conforme observado recentemente em experimentos de magneto-fotoluminescência (114). Uma comparação entre as cores dos pontos nas Fig 5.3(a)-(b) e Fig 5.5(a)-(b) nos mostra uma quantidade maior de pontos laranja na segunda, o que indica um incremento na atividade óptica, de estados excitônicos previamente rotulados como dark, devido à presença de uma magnetização no plano. Finalmente, nós enfatizamos que, a energia dos éxcitons e o espectro de absorção são insensíveis ao OEF no plano; isto é, os resultados para as monocamadas sob componentes paralelas de $J_s \neq 0$ e $J_L \neq 0$, são equivalentes aos mostrados na Fig 5.5, obtidos com $J_s \neq 0$ e $J_L = 0$. Isso é uma consequência do fato que uma componente paralela de J_L , não altera a estrutura da banda, conforme observado na Fig 3.7(h).

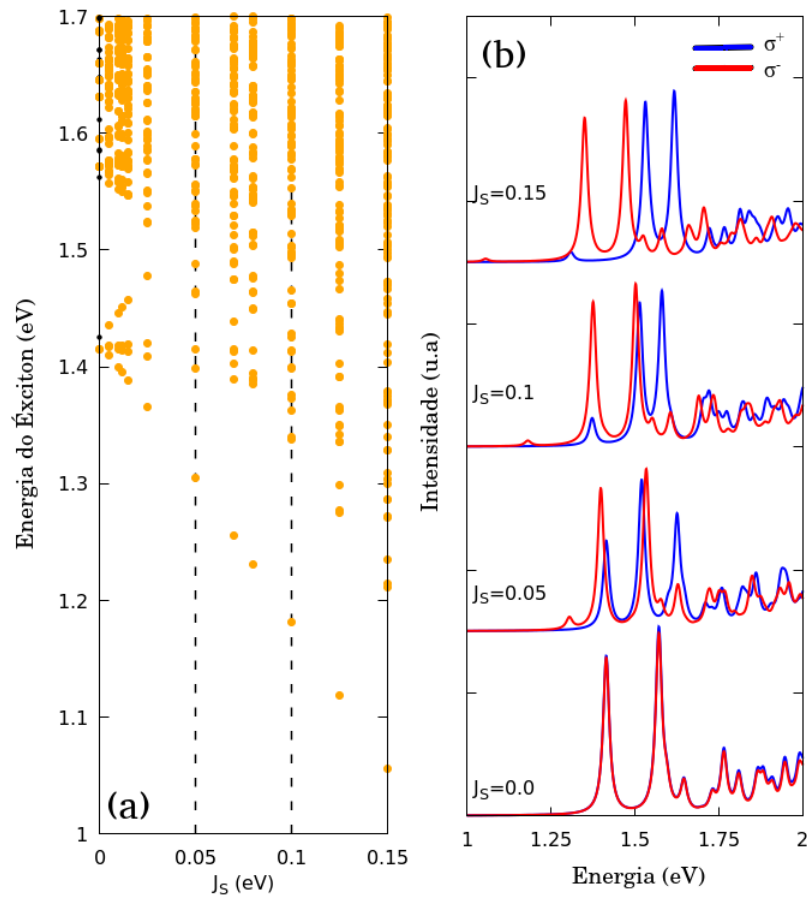


Figura 5.6: Estados excitônicos de uma monocamada de MoS₂, sob efeito da proximidade magnética induzida por um substrato magnético, com magnetização no plano ($\theta = \pi/4$), o que nos leva a um acoplamento entre o campo de exchange J_s e o grau de liberdade do spin. (a) energia do éxciton em função de J_s ($J_L = J_s/2$). Os pontos laranjas e pretos representam os estados excitônicos bright e dark respectivamente. (b) Espectro de Absorção com luz circularmente polarizada. As linhas azuis se referem à polarização σ^+ e as linhas vermelhas à σ^- .

Para completar nosso estudo, mostramos a Fig 5.6, na qual temos as energias do éxciton e o espectro de absorção das monocamadas de MoS₂ para uma direção de magnetização inclinada ($\theta = \pi/4$), consideramos tanto os efeitos SEF como OEF. Interessantemente, embora o sistema esteja sob componentes paralelas e perpendiculares do campo de exchange, o espectro não pode ser simplesmente interpretado como uma combinação linear dos casos $\theta = 0$ e $\theta = \pi/2$. De um lado, a componente paralela nos leva a um efeito de clareamento ("brightening effect") devido à inclinação do spin do elétron e do buraco, gerando novos picos no espectro de absorção. Esse efeito depende apenas do SEF e é observado em $\theta = \pi/2$. Por outro lado, devido à essa inclinação do spin, a componente perpendicular do SEF e OEF acopla de forma diferente com cada uma das CBs e VBs, nos levando a uma diferente separação das bandas em cada vale e portanto quebrando a degenerescência do vale.

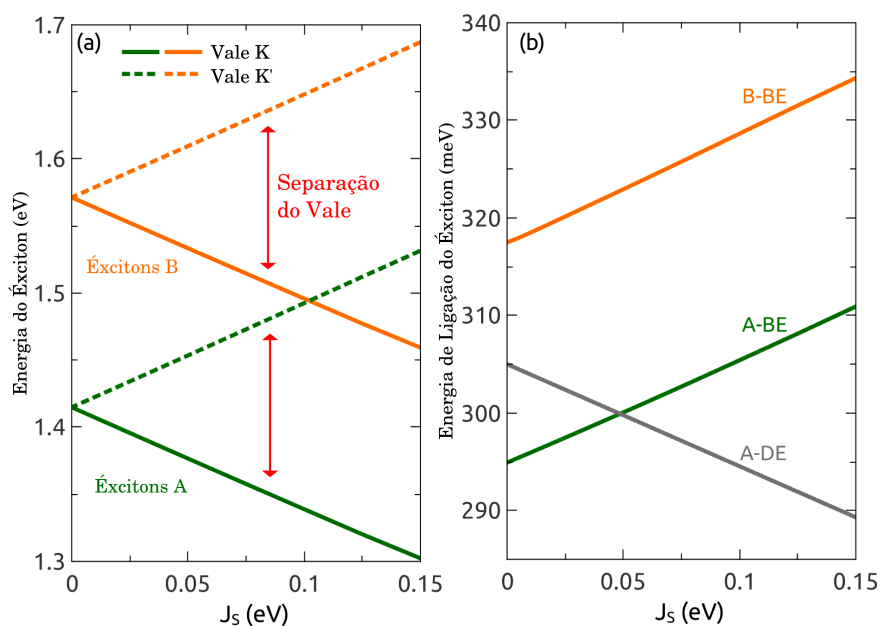


Figura 5.7: Energia do éxciton em função de J_s ($J_L = J_s/2$) para uma monocamada de MoS₂ sujeita a OEF e SEF fora do plano. (a) éxciton bright A (linha verde), éxciton bright B (linha laranja) e éxciton A dark (linha cinza), nos vales K e K'. (b) Energias de ligação do éxciton

Em uma primeira aproximação, estudos teóricos tem considerado que a energia de ligação do éxciton é essencialmente independente do exchange (98, 115). Nós mostramos, entretanto, que isso não ocorre exatamente para a monocamada de MoS₂ sujeita a um SEF e OEF fora do plano. Na Fig 5.7 nós mostramos as energias dos éxcitons A e B, obtidos pelo MTB+BSE, em ambos os vales, além das suas energias de ligação (E_b^A e E_b^B), em função de J_s ($J_L = J_s/2$). Nós observamos que a energia de ligação aumenta linearmente com a força do campo de exchange, tanto para os éxcitons bright A e B, o éxciton dark A tem sua energia de ligação diminuindo de forma linear. Esse resultado se assemelha aos relatos anteriores sobre a dependência linear da energia de ligação para diferentes monocamadas de DCMTs 2H, em função do campo magnético

perpendicular aplicado (113). Apesar de pequena variação da energia de ligação com o campo de exchange, nós mostramos que o efeito de proximidade magnética nas propriedades excitônicas, pode ser qualitativamente compreendido à luz dos efeitos causados na estrutura da banda. Por último, mas não menos importante, nós observamos que, na ausência do campo de exchange ($J_s = J_L = 0$), nosso espectro de absorção do éxciton nas Figs 5.3 a 5.6 mostram uma coincidência na absorção para as helicidades σ^+ e σ^- , isso é uma consequência da degenerescência do vale protegida pela simetria de inversão temporal.

6 DINÂMICA DOS ÉXCITONS NO VALE

Neste capítulo estudaremos a Dinâmica do Éxcitons nos vales K e K', de forma conjunta; através de um modelo fenomenológico, baseado na evolução temporal das populações dos éxcitons bright e dark em ambos os vales. Os parâmetros desse modelo vem diretamente do cálculo MTB+BSE e de medidas experimentais, nosso cálculo irá focar principalmente nos estados estacionários e apenas nas monocamadas de MoS₂. Dessa dinâmica iremos calcular a intensidade da emissão de fotoluminescência (PL) e a polarização do vale, sabendo assim qual vale possui maior contribuição para aquela emissão. Na seção 5.1 falaremos da modelagem fenomenológica de forma geral, mostrando as equações de taxa das populações e falando de forma simplificada sobre os canais de espalhamento. Na seção 5.2 trataremos da adaptação desse modelo, para o material estudado, sob a ação de um substrato ferromagnético, com direção de magnetização perpendicular à monocamada. Na seção 5.3 adaptaremos essa modelagem para o estudo do material sob a ação do mesmo tipo de substrato, porém tendo uma componente da magnetização no plano da monocamada, o que gera o clareamento dos estados excitônicos dark, como nesse caso os níveis excitônicos possuem uma contribuição dark e outra bright a modelagem fora adaptada.

6.1 MODELO DAS EQUAÇÕES DE TAXA DAS POPULAÇÕES

Através de uma metodologia fenomenológica, a qual acopla um conjunto de equações diferenciais, dependentes do tempo, podemos calcular a dinâmica das populações dos éxcitons em pontos específicos da zona de Brillouin. No nosso caso os pontos de interesse são os vales K e K' das monocamadas de DCMTs 2H. Através desses equações calculamos a variação da taxa populacional nos níveis de energia estudados, quando temos a informação do tempo de vida dessas populações em cada nível, No nosso trabalho a primeira informação é retirada do cálculo MTB+BSE e a segunda de resultados experimentais. Precisamos também definir os processos de espalhamentos que determinam essa troca entre os estados, a quantidade de processos de espalhamento varia conforme o sistema a ser estudado, podendo ser escolhido de forma arbitrária conforme a propriedade de interesse a ser analisada.

Na Fig 6.1 temos o esquema de um sistema de dois níveis excitados e o estado fundamental, inicialmente o estado fundamental sofre uma excitação por um pulso de luz g , indo do estado fundamental para o primeiro nível $|1\rangle$, de maior energia, dessa forma o laser criou uma densidade populacional n_1 nesse estado. Entretanto considerando que os níveis $|1\rangle$ e $|2\rangle$ se encontram inicialmente fora do equilíbrio, eles se comunicam e trocam informações, através da troca de populações entre ambos, até atingir o equilíbrio em um estado estacionário. Esse processo pode ser caracterizado como de primeira ordem, com uma taxa constante Γ , a qual é inversamente

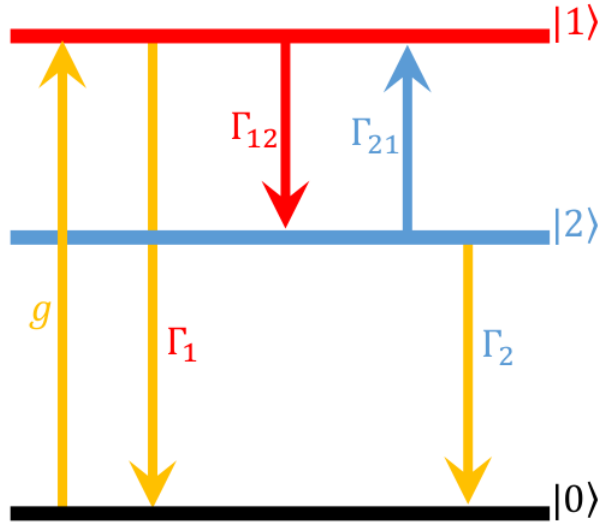


Figura 6.1: Sistema de dois níveis representando a transferência de carga entre os estados 1 e 2. Γ_{12} indica a taxa de perda de população em 1 para 2, e Γ_{21} a taxa em 2 para 1. Retirado de (14).

proporcional ao tempo de vida dessa população τ do determinado nível ($\Gamma = 1/\tau$). Podemos definir taxa da perda de população do estado $|1\rangle$ para o $|2\rangle$ como $\Gamma_{12}n_1$, e a de $|2\rangle$ para $|1\rangle$ como $\Gamma_{21}n_2$. Ainda temos o fato, de que as populações desses dois estados podem se recombinar radiativamente para o estado fundamental $|0\rangle$ com uma taxa Γ_1 e Γ_2 . Com isso podemos escrever, de uma forma simples, as equações de taxa para a evolução temporal das populações dos estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$

$$\begin{aligned}\frac{dn_1}{dt} &= g - \Gamma_1 n_1 - \Gamma_{12} n_1 + \Gamma_{21} n_2 \\ \frac{dn_2}{dt} &= -\Gamma_2 n_2 - \Gamma_{21} n_2 + \Gamma_{12} n_1\end{aligned}\tag{6.1}$$

A partir dessa idéia, podemos modelar a dinâmica do vale de diversos estados excitônicos, para incrementar o modelo podemos acoplar mais equações através da consideração de mais estados, bem como considerar outros canais de espalhamento, como o espalhamento causado por fônons, que acopla éxcitons em diferentes vales, podemos também colocar uma dependência com a temperatura, para alguns desses processos de espalhamento. Ao resolvermos o sistema com a condição $\frac{dn_i}{dt} = 0$, sendo i os diversos estados considerados no cálculo, iremos obter as populações n_i de cada estado quando o sistema atinge o estado estacionário, onde não há mais evolução temporal. Conhecendo a população de cada estado, a intensidade da emissão de fotoluminescência (PL) I_i pode ser estimada com a taxa de decaimento radiativo (Γ_i) do estado i (116), dada pela expressão

$$I_i = \Gamma_i n_i \quad (6.2)$$

6.2 DINÂMICA COM SUBSTRATO MAGNÉTICO

Agora vamos virar nossa atenção à dinâmica do éxciton nos vales K e K' das monocamadas de MoS₂, nesse trabalho restringiremos nossa discussão apenas às propriedades dos éxcitons A, os quais são formados pela VB de maior energia, e as duas CB com menor energia. A escolha apenas dos éxcitons A, ocorre devido ao fato de ser mais fácil identificar sua evolução, tanto dos estados dark como bright, com relação à intensidade do exchange J_s , de forma que os estados tipo A não se misturam com os demais, isso pode ser melhor observado nas Figs 5.4. Nesse cálculo consideramos $J_L = J_s/2$.

Usando um valor crítico de exchange J_c^{exc} , a separação bright-dark intra-vale dos éxcitons e a separação de energia entre dois éxcitons bright em um vale diferente, são obtidas através do cálculo MTB+BSE, nós podemos explorar a dinâmica do éxciton no vale, incluindo a recombinação dos éxcitons, o espalhamento intra-vale entre éxcitons bright-dark e o intervalo entre éxciton bright-bright, através da solução de um sistema acoplado de equações diferenciais. Disso, nós podemos obter a intensidade da emissão PL e a polarização do vale (VP). Nesse caso dois regimes de espalhamento são considerados. Para $J_s < J_c^{exc}$, o estado fundamental é opticamente ativo (éxciton bright) em ambos os vales K e K', logo a taxa de espalhamento intra-vale entre um estado dark (excitado) e um estado bright (fundamental) é dada por $\Gamma_{bd} = 1.0 \text{ ps}^{-1}$, enquanto a excitação térmica de um estado bright para dark é descrita por $\Gamma_{bd} u(T, J_s)$, onde $u(T, J_s) = e^{-|\Delta E_{bd}^{K^{(\prime)}}(J_s)|/k_B T}$ é a distribuição de Boltzmann, a qual balanceia a população excitônica entre os estados bright e dark devido a separação entre os éxcitons bright e dark $\Delta E_{bd}^{K^{(\prime)}}(J_s) = E_b^{K^{(\prime)}}(J_s) - E_d^{K^{(\prime)}}(J_s)$ em um mesmo vale, k_B é a constante de Boltzmann. Contrastantemente, o estado fundamental se torna opticamente inativo (dark) no vale K, e apenas nele, para $J_s > J_c^{exc}$, então a excitação térmica favorece uma transferência de carga dos estados dark para bright, o que é invertido com respeito ao caso anterior (69).

A dependência do espalhamento inter-vale, com relação à temperatura e à intensidade do exchange J_s , é incorporada ao modelo através da taxa de espalhamento inter-vale, mediado através dos fônons, dado por

$$\Gamma_s^\pm = \frac{\alpha \Delta E_{vs}^3(J_s)}{|e^{\pm \Delta E_{vs}(J_s)/k_B T} - 1|} \quad (6.3)$$

onde $\Gamma_s^{+(-)}$ é a taxa de espalhamento envolvendo a absorção(emissão) de um fônon (117). A força do acoplamento éxciton-fônon, independente de J_s , $\alpha = 10^5 \text{ ps}^{-1} \text{ eV}^{-3}$, a dependência de α com a VP é mostrada na Fig 6.7. A taxa de espalhamento inter-vale também depende da separação entre os vales $\Delta E_{vs}(J_s) = E_b^K(J_s) - E_b^{K'}(J_s)$, sendo $E_b^{K^{(\prime)}}(J_s)$ a energia do éxciton bright no

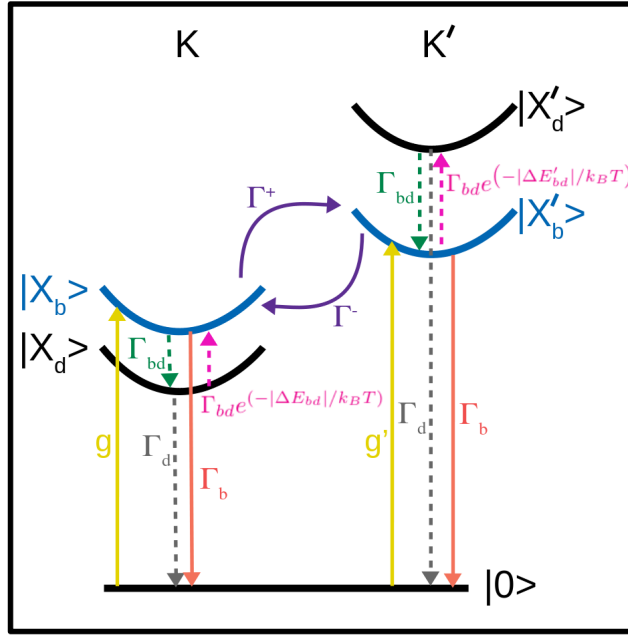


Figura 6.2: Diagrama esquemático das transições e espalhamentos entre o estado fundamental $|0\rangle$, bright $|X_b\rangle$ ($|X'_b\rangle$) e dark $|X_d\rangle$ ($|X'_d\rangle$) do éxciton no vale K(K') da monocamada de MoS₂. g e g' correspondem à taxa de geração de éxcitons bright, nos vales K e K' respectivamente, Γ_{bd} é a taxa de espalhamento bright-dark. O fator $e^{-|\Delta E'_{bd}|/k_B T}$ descreve a distribuição de Boltzmann balanceando as populações de éxcitons entre estados bright e dark, com $\Delta E'_{bd}$ sendo a separação entre a energia dos éxcitons bright-dark no vale K(K'). Os espalhamentos inter-vale entre éxcitons bright, com a taxa de espalhamento descrita por Γ_s^+ e Γ_s^- , também estão incluídas.

vale K(K'). Apesar de existirem mecanismos que possam causar espalhamentos inter-vale entre os éxcitons dark, resultados experimentais revelam que a taxa de espalhamento inter-vale entre os estados bright é uma ordem de grandeza maior que o dos estados dark (118), motivo pelo qual desprezamos esse canal de espalhamento entre estados dark. De forma análoga ao caso geral, temos na Fig 6.2, representado de forma esquemática, os canais de espalhamento considerados nesse caso, podendo ser comparado à Fig 6.1. Com isso a dinâmica dos éxcitons nos vales, pode ser descrita pelas seguintes equações de taxa acopladas

$$\begin{aligned}
\frac{dn_b}{dt} &= g - (\Gamma_b + \Gamma_s^- + \Gamma_{bd}\Theta(J_c^{exc} - J_s)) n_b + \Gamma_{bd}\Theta(J_s - J_c^{exc}) n_d + \Gamma_s^+ n'_b \\
\frac{dn'_b}{dt} &= g' - (\Gamma_b + \Gamma_s^+ + \Gamma_{bd}u(T, J_s)) n'_b + \Gamma_{bd}n'_d + \Gamma_s^- n_b \\
\frac{dn_d}{dt} &= -(\Gamma_d + \Gamma_{bd}\Theta(J_s - J_c^{exc})) n_d + \Gamma_{bd}\Theta(J_c^{exc} - J_s) n_b \\
\frac{dn'_d}{dt} &= -(\Gamma_d + \Gamma_{bd}) n'_d + \Gamma_{bd}u(T, J_s) n'_b
\end{aligned} \tag{6.4}$$

onde a função degrau modificada $\Theta(J' - J'')$ é definida por

$$\Theta(J' - J'') = \begin{cases} u(T, J) & \text{se } J' > J''; \\ 1 & \text{se } J' < J''. \end{cases}$$

Nas equações acima $n^{(')}_{b(d)}$ corresponde a população de éxcitons bright(dark) no vale K(K'), $g(g')$ corresponde a taxa de criação de éxcitons bright no vale K(K'), $\Gamma_b = 0.1\text{ps}^{-1}$ e $\Gamma_d = 0.01\text{ps}^{-1}$ são as taxas de recombinação dos estados bright e dark respectivamente (119, 120). Nesse trabalho consideramos a monocamada de MoS₂ excitada por uma luz linearmente polarizada contínua, de forma que $g = g' = P$ ($5.35 \cdot 10^{-6}\text{s}^{-1}\text{cm}^{-2}$), onde P é densidade da potência do laser, nesse cálculo usamos $P = 1.0 \text{ KW/cm}^2$. Resolvendo as equações para o estado estacionário ($\frac{dn_i}{dt} = 0$) para todos os estados excitônicos, nós conseguimos obter a dependência da emissão PL com relação ao exchange e à temperatura, sendo a intensidade de PL definida $I_b^{(')} = \Gamma_b n^{(')}_b$ para os bright éxcitons no vale K(K'), a polarização do vale VP pode ser definida como

$$VP = \frac{(I_b - I'_b)}{(I_b + I'_b)} \quad (6.5)$$

Para o caso estacionário podemos obter uma expressão analítica para as populações de éxcitons dark e bright para os vales K e K', através das seguintes expressões

$$\begin{aligned} n_b &= \frac{g\beta_2 + g'\Gamma_s^+}{\beta_1\beta_2 - \Gamma_s^+\Gamma_s^-} \\ n'_b &= \frac{g'\beta_1 + g\Gamma_s^-}{\beta_1\beta_2 - \Gamma_s^+\Gamma_s^-} \\ n_d &= \left(\frac{\Gamma_{bd}\Theta(J_c^{exc} - J_s)}{\Gamma_d + \Gamma_{bd}\Theta(J_s - J_c^{exc})} \right) n_b \\ n'_d &= \left(\frac{\Gamma_{bd}u(T, J_s)}{\Gamma_d + \Gamma_{bd}} \right) n'_b \end{aligned} \quad (6.6)$$

onde

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \Gamma_b + \Gamma_s^- + \frac{\Theta(J_c^{exc} - J_s)\Gamma_{bd}\Gamma_d}{\Theta(J_s - J_c^{exc})\Gamma_{bd} + \Gamma_d} \\ \beta_2 &= \Gamma_b + \Gamma_s^+ + \frac{\Gamma_{bd}\Gamma_d u(T, J_s)}{\Gamma_{bd} + \Gamma_d} \end{aligned} \quad (6.7)$$

A polarização do vale VP para os estados bright é dada pela expressão

$$VP = 1 - \frac{2(g'\beta_1 + g\Gamma_s^-)}{g(\beta_2 + \Gamma_s^-) + g'(\beta_1 + \Gamma_s^+)} \quad (6.8)$$

Observando a equação (6.8) vemos que, para o caso $g = g' \neq 0$ a polarização do vale VP independe de g , já na equação (6.6) observamos que g é apenas um fator constante que multiplica as populações, desde que o mesmo não seja nulo, não veremos nenhuma alteração física oriunda da alteração desse valor, isso apenas serve para justificar o motivo de não fazermos nenhuma

análise do resultado com relação ao valor de g .

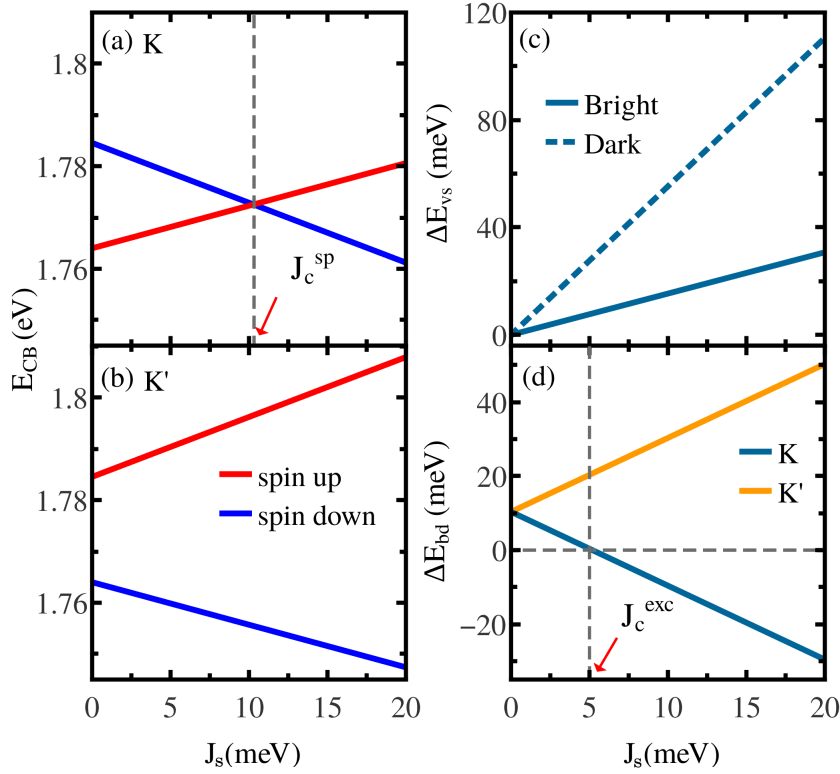


Figura 6.3: Energia da CB e dos éxcitons de uma monocamada de MoS₂ em um substrato ferromagnético, em função do campo de exchange J_s . Painel esquerdo: energia do estado mais baixo com spin-up (vermelho) e spin-down (azul) da CB, em (a) K e (b) K'. As linhas vermelha e azuis correspondem às subbandas dos estados com spin-up e -down respectivamente. Um cruzamento entre as subbandas ocorre em $J_s = J_c^{sp} \approx 10$ meV no vale K. No painel à direita: (c) separação dos éxcitons no vale ΔE_{vs} definido pela diferença de energia entre estados excitônicos correspondentes nos vales K e K'. As linhas sólidas e tracejadas representam a separação do vale para os estados bright e dark respectivamente. (d) Separação entre os éxcitons dark e bright ΔE_{bd} nos vales K (azul) e K' (amarelo). Em $J_c^{exc} \approx 5$ meV, a diferença de energia no vale K muda de sinal, isso indica a mudança do caráter do estado fundamental de bright para dark. O efeito multicorpos se manifesta na diferença dos valores de J_c^{sp} e J_c^{exc} .

Conforme mostrado na Fig 6.3(a) e (b), podemos observar que com o aumento de J_s , a energia das CBs com spin-up(down) cresce(diminui) linearmente no vale K. Chegando ao valor crítico de exchange $J_c^{sp} \approx 10$ meV, um cruzamento entre as bandas ocorre, e o estado com spin-down passa a ser o de energia mínima. No vale K', por outro lado, o desvio do Zeeman faz com que os dois estados de spin diferentes se separem cada vez mais, conforme J_s aumenta. A Fig 6.3(c) mostra a separação do vale do éxciton ΔE_{vs} em função de J_s , que é, a diferença entre os estados correspondentes (bright ou dark) nos vales K e K'. As bandas para os éxcitons dark e bright no mesmo vale possuem orbitais idênticos mas número de spin opostos, portanto a separação Zeeman dos éxcitons dark é maior que a dos estados bright. Especificamente, éxcitons ópticamente ativos, são compostos por elétrons na CB e VB com mesmo spin, portanto a separação do vale para os éxcitons bright é principalmente devido ao acoplamento do campo de exchange com o momento angular (J_L) na VB. Em contraste, os éxcitons dark são compostos por CBs e VBs com spin oposto, e portanto tanto o spin como o momento orbital contribuem para a separação total do vale.

Como resultado, a separação do vale dos éxcitons dark é quase 4 vezes maior que a apresentado pelos éxcitons bright, chegando a 110 meV com $J_s = 20$ meV. A separação de energia intra-vale entre éxcitons dark e bright, $\Delta E_{bd}^{K^{(\prime)}}$, mostra na Fig 6.3(d) um comportamento contrastante entre os vales. Enquanto inicialmente $\Delta E_{bd}^{K^{(\prime)}}$ é idêntico para ambos os vales em $J_s = 0$, ΔE_{bd}^K diminui, enquanto $\Delta E_{bd}^{K'}$ aumenta, conforme J_s cresce. A diminuição de ΔE_{bd}^K com o aumento de J_s nos leva a um cruzamento entre os estados excitônicos bright e dark em $J_s = J_c^{exc} = 5$ meV, isto significa a mudança do estado fundamental de bright para dark. Tal comportamento é similar à troca do estado fundamental na CB no vale K (vide Fig 6.3(a)). Entretanto, uma diferença significativa no valor crítico do exchange para o cruzamento é observada, sendo o $J_c^{exc} < J_c^{sp}$. Isto ocorre devido ao efeito multicorpos, já que o valor crítico do exchange J_c^{exc} é afetado pelas energias de ligação do éxciton. A diferente configuração do spin entre os éxcitons bright e dark, com massas efetivas diferentes nos dois ramos da CB, produzem uma grande diferença entre as energias de ligação dos éxcitons dark (305 meV) e bright (295 meV) (os valores dependem levemente do campo de exchange). Para $J_s = 0$, a separação entre os dois ramos da CB é $\Delta_{SOC}^c \approx 20$ meV, enquanto a separação entre os éxcitons dark e bright é dada por $\Delta E_{bd}^{K^{(\prime)}} = \Delta_{SOC}^c - (305 - 295)$ meV ≈ 10 meV. Portanto, um pequeno campo de exchange J_c^{exc} é suficiente para superar a diferença de energia entre os éxcitons bright e dark, nos levando a uma troca do estado fundamental do éxciton no vale K.

Tanto a separação dos éxcitons intra- e inter-vale, possuem um papel importante na dinâmica do vale dos éxcitons, já que a população dos éxcitons e o espalhamento inter- e intra-vale dependem fortemente dessa separação entre as energias. A influência do espalhamento dos éxcitons inter- e intra-vale na dinâmica dos vales é incorporada através do conjunto de equações diferenciais acopladas (6.4). Nós usamos os parâmetros calculados pelo MTB+BSE como input (energia de separação entre estados bright-dark e entre os vales) e levamos também em consideração a relaxação radiativa e não radiativa dos éxcitons, a relaxação/termalização de estados dark para bright, além do espalhamento inter-vale mediado por fônons. Uma representação esquemática entre os principais canais considerados na dinâmica, em diferentes campos de exchange, é mostrada na Fig 6.4. Esse esquema é utilizado para explicar a dependência da polarização da PL e VP com relação ao exchange e à temperatura (Figs 6.5 e 6.6). Uma amostra mais completa dos canais de espalhamento, pode ser vista na Fig 6.2.

A Fig 6.5 mostra os resultados da intensidade PL e VP, em função de J_s a baixas (10 K) e altas (300 K) temperaturas. A baixas temperaturas (painéis (a) e (c)), para o vale K, a intensidade PL inicialmente aumenta, chegando a um pico em J_s logo abaixo de J_c^{exc} . Isso rapidamente diminui conforme continuamos a aumentar J_s , chegando a zero com um J_s um pouco maior que J_c^{exc} . Para o vale K', por outro lado, a intensidade PL mostra um decrescimento mais gradual, porém monotônico, conforme aumentamos J_s . As duas curvas se cruzam em $J_s = J_c^{exc}$, indicando uma mudança do sinal da VP. Conforme mostrado na Fig 6.5(c), a VP inicialmente aumenta com J_s , chegando a um valor positivo de 25% logo antes de J_c^{exc} . Então isso decresce, acentuadamente, até valores negativos, chegando a um pico de -90% para J_s logo após J_c^{exc} . Após isso, temos uma diminuição constante da magnitude com mais aumento de J_s . O comportamento a baixas

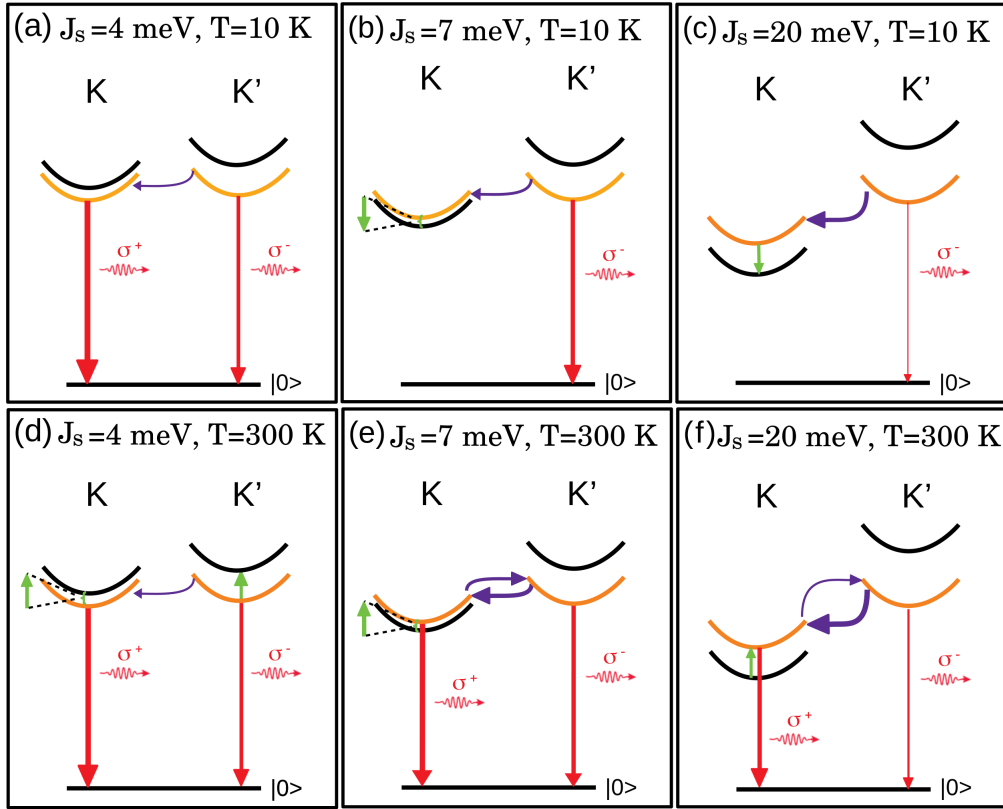


Figura 6.4: Representação esquemática dos níveis de energia do éxciton nos vales K e K', e dos principais espalhamentos inter e intra-vale na monocamada de MoS₂, incluindo a emissão de éxcitons bright após a excitação por uma luz linearmente polarizada, para três regimes diferentes. (a) e (d) $J_s < J_c^{exc}$, (b) e (e) $J_s > J_c^{exc}$ e (c) e (f) $J_s \gg J_c^{exc}$, sendo os painéis superiores com temperatura baixa (10 K) e os inferiores com temperatura ambiente (300 K). Aqui J_c^{exc} é o valor crítico do campo de exchange o qual muda a natureza do estado fundamental de bright para dark. As curvas laranjas e pretas representam os níveis de energia dos éxcitons bright e dark respectivamente. As setas indicam os canais de espalhamento e recombinação mais prováveis. Dentre eles, as setas vermelhas indicam a recombinação do éxciton radioativo, as setas verdes representam a excitação intra-vale devido a relaxação/temperatura, as roxas correspondem ao espalhamento inter-vale mediado por fônons.

temperaturas, pode ser explicado da seguinte forma: os vales K e K' são inicialmente degenerados e os estados fundamentais dos éxcitons são ambos bright. Consequentemente, a intensidade PL é alta e a VP é zero. No regime para J_s baixo, a energia do éxciton no vale K decresce, enquanto no vale K' cresce. A separação do vale aumenta junto com J_s , o que aumenta o espalhamento inter-vale de K' para K (Fig 6.4(a)). Isso, por sua vez, aumenta a população de éxcitons no vale K as custas da população em K'. Como resultado, a intensidade PL aumenta no vale K enquanto diminui em K', aumentando a VP. Com mais aumento de J_s , chegando próximo a J_c^{exc} (linha pontilhada na Fig 6.5), contudo, os estados bright e dark estão quase alinhados no vale K, e a intensidade PL cai acentuadamente devido à ocupação do estado dark. Conforme J_s ultrapassa J_c^{exc} , o estado fundamental do éxciton muda de bright para dark, no vale K (Fig 6.4(b)), e a intensidade PL vai a quase zero. Para o vale K', contudo, o estado fundamental sempre permanece bright. A intensidade PL diminui gradualmente com o aumento de J_s , devido ao aumento da separação do vale e o espalhamento inter-vale entre K e K' (seta roxa na Fig 6.4(b)). A 10 K, a população do estado excitado é pequena, devido à pouca excitação térmica, e o

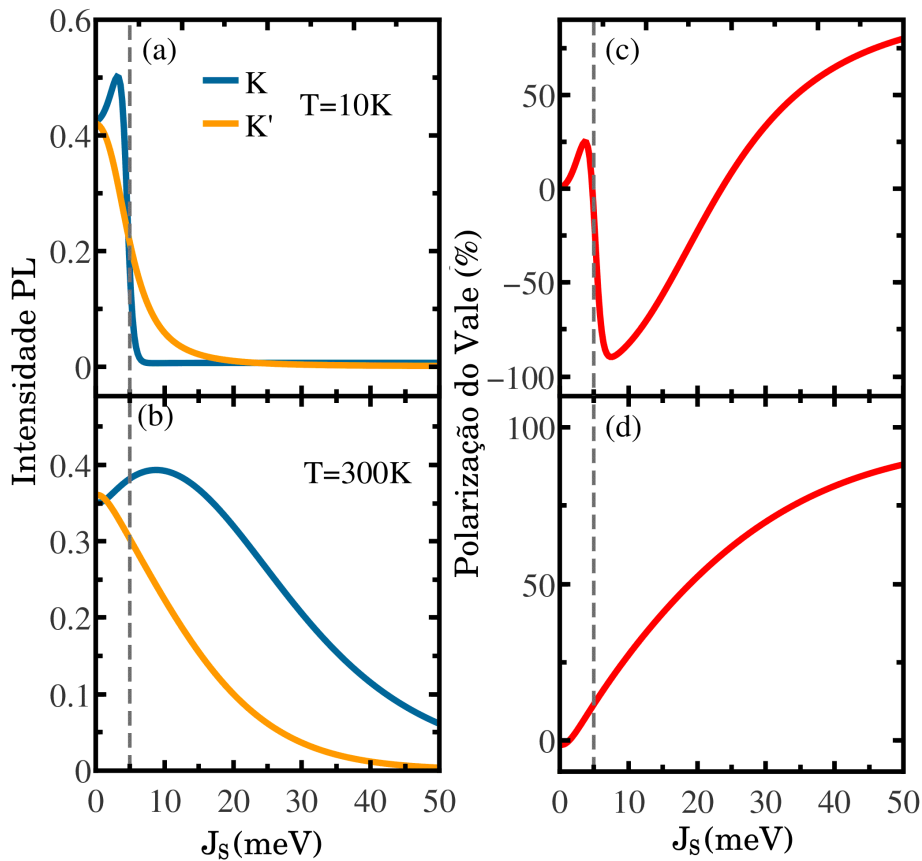


Figura 6.5: Intensidade de fotoluminescência nos vales K e K' (painéis à esquerda) e polarização do vale (painéis à direita) dos éxcitons bright em uma monocamada de MoS₂, sob efeito de um substrato ferromagnético e excitado com uma luz linearmente polarizada, em função do campo de exchange. Os painéis superiores representam os resultados com temperatura 10 K e os inferiores com 300 K. A linha tracejada vertical corresponde a $J_s = J_c^{exc}$ e serve como guia.

espalhamento inter-vale é forte devido à grande separação dos vales, logo a intensidade PL para ambos os vales é próxima a zero quando J_s é grande. Nesse caso, o estado fundamental dark, no vale K, serve como um reservatório para extinguir a população de éxcitons em ambos os vales (Fig 6.4(c)). A altas temperaturas (300 K) (Figs 6.5(b) e (d)), a excitação térmica na população dos estados excitados é mais eficiente. A intensidade PL em função de J_s é qualitativamente similar à de baixas temperaturas: no vale K, PL primeiramente aumenta junto com J_s , chegando a uma amplitude máxima, e então decrescendo com o aumento de J_s , já no vale K', em contraste, a intensidade PL decresce monotonicamente com o aumento de J_s . Para todos os valores de J_s , contudo, a intensidade PL no vale K é sempre maior que em K'. A VP permanece positiva e aumenta monotonicamente com J_s . O pico da PL no vale K é principalmente devido à mudança do estado fundamental do éxciton. Contudo, a intensidade PL permanece significativa em $J_s > J_c^{exc}$, devido à excitação térmica da população dos estados bright excitados (Fig 6.4(d)). O positivo e crescente valor da VP com o aumento de J_s é dominado pelo aumento da separação dos vales, o qual aumenta a taxa de transferências de éxcitons de K' para K (observe as setas roxas nas Figs 6.4(e) e (f)). É importante ressaltar que o comportamento da VP em função de J_s e da temperatura

depende fortemente da competição entre os espalhamentos inter- e intra-vale.

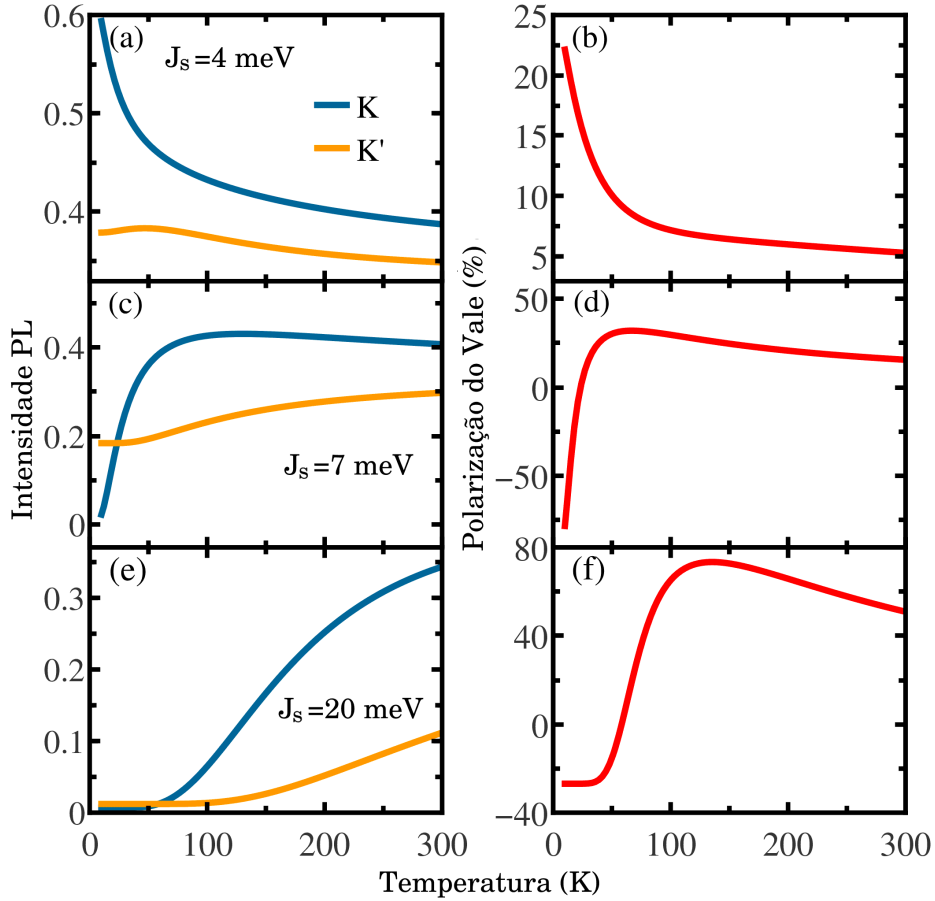


Figura 6.6: Intensidade de fotoluminescência nos vales K e K' (painéis à esquerda) e polarização do vale (painéis à direita) dos éxcitons bright em uma monocamada de MoS₂, sob efeito de um substrato ferromagnético e excitado com uma luz linearmente polarizada, em função do campo de exchange. Nós consideramos três valores diferentes para o campo de exchange (a) e (b) $J_s = 4$ meV, (c) e (d) $J_s = 7$ meV e (e) e (f) $J_s = 20$ meV.

Finalmente, nós mostraremos resultados para dinâmica do vale, em função da temperatura, para diferentes valores de J_s . A Fig 6.6 mostra a intensidade PL nos vales K e K' e a VP em função da temperatura, com três valores diferentes para o campo de exchange. Com campo de exchange baixo, $J_s = 4$ meV $< J_c^{exc}$ (painéis (a) e (b)), o estado fundamental é bright em ambos os vales, conforme mostrado na Fig 6.4(a). A intensidade PL é forte em ambos os vales, e maior no vale K que em K', devido à separação do vale e o espalhamento inter-vale, nos levando a uma VP positiva. Como nos semicondutores convencionais, a intensidade PL decresce com o aumento da temperatura em ambos os vales. Tal comportamento é tipicamente visto em semicondutores, devido à ativação térmica de canais não-radiativos, nesse caso devido à excitação térmica dos estados dark. Contudo, a excitação térmica é mais eficiente no vale K, devido à baixa separação entre os estados bright-dark (6 meV). Por essa razão, a intensidade PL diminui mais rapidamente no vale K. Portanto a VP decresce com o aumento da temperatura, o que é tipicamente observado nos DCMTs 2H. Devemos notar que, embora a separação de vale de 6 meV seja significativa, equivalente a um campo externo de 30 T, a VP é moderada, mudando de 21.5% a 10 K para 5%

a temperatura ambiente. Isto é primariamente devido ao curto tempo de vida do éxciton bright, o qual torna o sistema incapaz de estabelecer um ponto de equilíbrio térmico no desequilíbrio populacional.

Conforme J_s aumenta para 7 meV ($J_s > J_c^{exc}$), a dependência da PL com relação à temperatura, para as monocamadas de MoS₂, nos vales K e K', mostra um comportamento dramaticamente diferente do caso com $J_s < J_c^{exc}$. No vale K, temos inicialmente um acentuado crescimento na intensidade PL com o aumento da temperatura, conforme mostrado em Fig 6.6(c). Esse aumento, não usual, da PL com a temperatura, é resultado direto da mudança seletiva do vale no estado fundamental do éxciton. Com $J_s = 7$ meV, o estado fundamental passa de bright para dark. Contudo, o estado bright excitado, é localizado a meros 4 meV acima do estado fundamental. Devido à essa pequena separação entre os estados dark-bright, em comparação com a separação dos vales (≈ 10 meV), a excitação térmica é forte mesmo no regime de baixas temperaturas. Como resultado, a intensidade PL aumenta rapidamente com o aumento da temperatura, e alcança um máximo por volta de 100 K. Com um aumento superior da temperatura, a intensidade PL começa a diminuir lentamente. Nesse caso, a perda da população devido à ativação térmica do retroespalhamento do vale K para o K' supera o aumento populacional devido à excitação térmica do estado fundamental dark. A intensidade de PL no vale K' mostra uma dependência da temperatura mais fraca, e aumenta monotonicamente com o aumento da temperatura. Isto é primariamente devido ao fato da população dos éxcitons, aumentada pela excitação térmica, no vale K, também aumenta o retroespalhamento do vale K para o K'. Esse comportamento contrastante da PL nos vales, permitem a observação da dependência da VP com a temperatura. Em forte contraste ao decréscimo monotônico da VP com o aumento da temperatura em DCMTs 2H com J_s pequeno aplicado (Fig 6.6(b)), VP mostra uma dependência altamente não usual com a temperatura para $J_s > J_c^{exc}$, nomeadamente como uma melhoria térmica acompanhada de uma troca de sinal. Conforme pode ser visto na Fig 6.6(d), para $J_s = 7$ meV, a VP é grande e negativa a baixas temperaturas, com valor de $\approx -80\%$ a 10 K. Isso aumenta rapidamente, cruzando o zero a 24 K, e atinge o pico positivo em 30% a ≈ 50 K. Com um maior incremento da temperatura, a VP diminui ligeiramente. Aqui a grande separação do vale e a inversão excitônica dos estados bright-dark, trabalham sinergicamente para aumentar a VP: quando a separação do vale é a força motriz para VP, o desbalanceamento da população é sustentado pela excitação térmica do estado fundamental dark, com tempo de vida de ordens de magnitude maior. Nosso modelo sugere que se o tempo de vida para os estados dark e bright forem comparáveis a VP seria reduzida em mais de 50% (veja a Fig 6.8).

O aumento da VP, mediante excitação térmica, é consistente com o comportamento contrastante do vale na PL: a baixas temperaturas, como o estado fundamental em K' é bright e em K é dark, grande parte da emissão vem do vale K' (Fig 6.4(b)), o que nos leva a uma VP altamente negativa. A magnitude da VP decresce e então se torna positiva, devido ao rápido aumento da intensidade da PL no vale K, com o aumento da temperatura, resultando no aumento da população de estados bright, excitados térmicamente (Fig 6.4(e)). A ligeira diminuição da VP é devido ao decréscimo(acréscimo) da intensidade de PL no vale K(K'), devido à ativação térmica dos canais

de retroespalhamento a altas temperaturas.

Com um aumento de J_s até 20 meV (6.6(e) e (f)), tanto a dependência da PL e da VP com a temperatura permanecem similar, qualitativamente, ao caso com $J_s = 7$ meV. O início do aumento da intensidade de PL no vale K, contudo, é atrasada para temperaturas > 50 K. Isto ocorre, pois com o aumento de J_s tanto a separação de energia dark-bright dos éxcitons intra-vale e a separação do vale aumentam (6.4(e) e (f)). Com $\Delta E_{bd}^{K^{(')}} \gg k_B T$ para $T < 50$ K, a excitação térmica é quase desligada. Existe um grande espalhamento do vale K' para o K, e o retroespalhamento é improvável devido à grande separação do vale (≈ 50 meV). A população dos éxcitons em ambos os vales, são drenadas através do estado fundamental dark no vale K (6.4(c)), levando a um pequeno desaparecimento da intensidade PL em ambos os vales. A uma temperatura maior que 50 K, a população do estado fundamental, no vale K, pode ser transferida de maneira mais efetiva para o estado excitado bright (6.4(f)), fazendo com que a intensidade PL supere a do vale K', fazendo com que a VP se torne positiva. A VP alcança um pico de 75% a 120 K, e decresce vagarosamente com o aumento da temperatura a uma taxa de 0.15%/K. A 300 K, a VP mantém um impressionante valor de 50%.

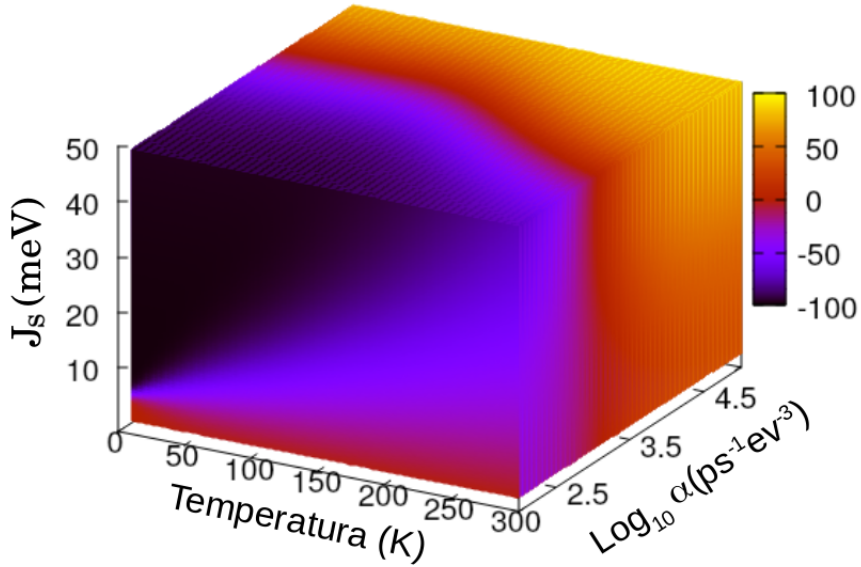


Figura 6.7: Dinâmica do éxciton em uma monocamada de MoS₂ em um substrato magnético. O código de cores representa a polarização do vale de um éxciton bright em função da temperatura, intensidade do exchange J_s e força do acoplamento elétron-fônon α .

Nossos resultados revelam que a dinâmica do éxciton depende fortemente da força do acoplamento éxciton-fônon α . A Fig 6.7 mostra o grau de polarização do vale (código de cores) em função da temperatura, exchange J_s e α . Para um espalhamento fraco inter-vale (α pequeno), o espalhamento intra-vale domina a dinâmica do éxciton. Neste caso, para $J_s > J_c^{exc} = 5$ meV, a emissão do vale K é menos intensa que a do vale K', pois o estado fundamental é dark em K e bright em K', dando origem a uma VP negativa. Para um valor maior de α , contudo, o espalhamento inter-vale se torna um processo dominante. Tal processo aumenta o espalhamento de K'

para K, sendo que o último tem uma energia menor para $J_s > 0$. Nesse cenário nós observamos uma robusta polarização positiva, mesmo a temperatura ambiente.

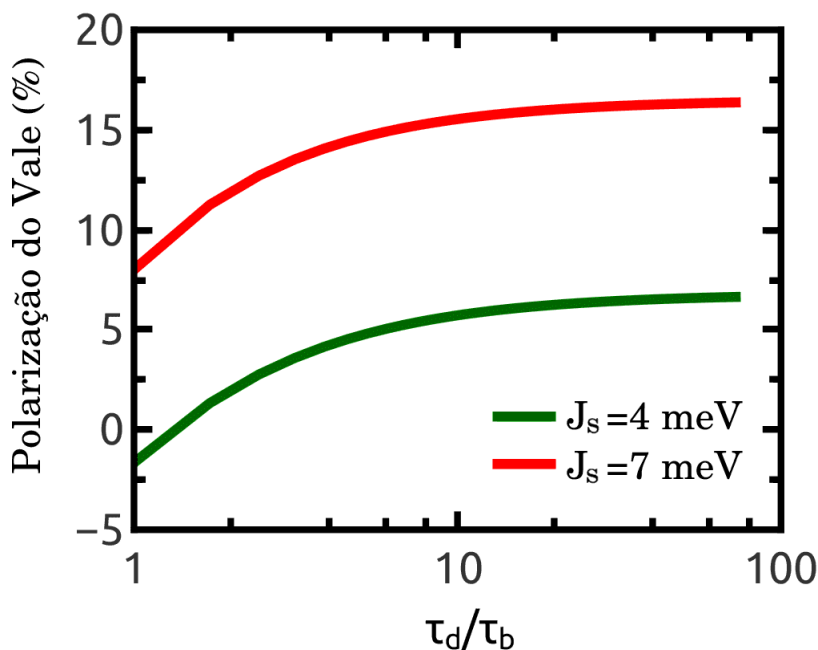


Figura 6.8: Polarização do vale, calculada a temperatura ambiente, em função do tempo de vida de um éxciton dark (τ_d), normalizado pelo tempo de recombinação de um éxciton bright ($\tau_b = 10$ ps). Nós consideramos a força do acoplamento elétron-fônon $\alpha = 10^5$ ps⁻² eV⁻³, e dois campos diferentes de exchange, $J_s = 4$ meV e $J_s = 7$ meV.

Vale a pena mencionar que a robusta VP, a temperatura ambiente, é suportada pelo estado fundamental do éxciton dark no vale K, o qual trabalha como um reservatório de éxcitons. O mecanismo físico é dado a seguir: enquanto a separação do vale é a força motriz para a VP, o desbalanceio populacional é sustentado pela excitação térmica do estado fundamental dark com um longo tempo de vida. Na Fig 6.8 nós mostramos a VP, a temperatura ambiente, em função do tempo de vida do éxciton dark, para $J_s < J_c^{exc}$ (curva verde) e $J_s > J_c^{exc}$ (curva vermelha). A VP significativamente diminui quando os tempos de vida dos éxcitons bright e dark são comparáveis.

Uma forte emissão PL e robusta VP na temperatura ambiente, são dois importantes pré-requisitos para aplicações optoeletrônicas do vale. Isso tem permanecido elusivo até agora, e alcançar isso requer materiais que desafiam as usuais características dos semicondutores convencionais. Nosso modelo, explorando os efeitos de proximidade magnética nos DCMTs 2H, permitem que eles apresentem um comportamento não convencional, ou seja, clareamento, mediante excitação térmica, da emissão dos éxcitons e VP aumentada térmicamente. Forte PL e VP, robusta e não volátil, podem ser demonstradas simultaneamente a temperatura ambiente. Por exemplo, com um campo moderado de exchange de 20 meV, a temperatura ambiente, a VP chega a 50%. Notavelmente, quanto mais forte o campo de exchange, mais pronunciado se torna o comportamento contrastante dos vales com relação à emissão PL. A faixa de temperaturas em que ocorre o clareamento térmico é ampla e muda para altas temperaturas.

Nós observamos que um exchange de $J_s = 20$ meV é um valor razoável para DCMTs 2H acoplados com substratos ferromagnéticos. Entretanto, para termos um campo de exchange robusto, a temperatura ambiente, nós precisamos primeiramente realizar esse acoplamento com substratos magnéticos que possuam uma alta temperatura de Curie. A maioria dos materiais 2D magnéticos, possuem um temperatura de Curie T_c muito abaixo da temperatura ambiente, existe uma urgência em encontrar materiais magnéticos quasi-2D além dos cristais de Van der Waals com alta T_c , grandes parâmetros de acoplamento exchange e alta anisotropia magnética. Nem a seleção térmica do clareamento do vale, nem a transição da VP de negativa para positiva foram observadas experimentalmente. Futuros experimentos são necessários para confirmar esse previsão teórica.

6.3 DINÂMICA COM CLAREAMENTO DOS ÉXCITONS DARK

Nessa seção estudaremos a dinâmica dos éxcitons para a monocamada de MoS₂, para um substrato ferromagnético, porém agora ele possui a direção de magnetização inclinada, possuindo uma componente do campo na direção do plano da monocamada J_{\parallel} e outra perpendicular ao plano J_{\perp} . Nesta seção definiremos o campo de exchange $\vec{J} = J_s \hat{n}$, onde J_s é a intensidade do campo ($J_L = J_s/2$) e \hat{n} é a direção de magnetização do substrato, com isso podemos definir as componentes perpendicular e paralelas da seguinte forma: $J_{\perp} = |\vec{J}| \cos\theta$ e $J_{\parallel} = |\vec{J}| \sin\theta$, de forma que θ é o ângulo entre o eixo z e a direção de magnetização do substrato. Conforme mostrado no capítulo 3, sabemos que a componente da magnetização no plano, faz com que o spin dos estados sejam misturados, fazendo com que o spin não seja mais um bom número quântico, isso gera o clareamento do éxcitons dark (BDE), fazendo que agora um estado excitônico tenha uma porcentagem bright e outra dark. Isso faz com que seja necessário formular as equações de taxa de uma forma diferente para esse caso. Nesse capítulo focaremos nosso estudo nos éxcitons A, sendo os mesmos presentes em ambos os vales.

Os éxcitons A, envolvem transições eletrônicas entre o topo da VB (v_1) e os dois estados mais baixos da condução, separados pelo spin (c_1 e c_2), tanto em K

$$\begin{aligned} |X_1^K\rangle &\approx |c_1, s_{c1}\rangle \otimes |v_1, s_{v1}\rangle \\ |X_2^K\rangle &\approx |c_2, s_{c2}\rangle \otimes |v_1, s_{v1}\rangle \end{aligned} \quad (6.9)$$

como em K'

$$\begin{aligned} |X_1^{K'}\rangle &\approx |c'_1, s'_{c1}\rangle \otimes |v'_1, s'_{v1}\rangle \\ |X_2^{K'}\rangle &\approx |c'_2, s'_{c2}\rangle \otimes |v'_1, s'_{v1}\rangle, \end{aligned} \quad (6.10)$$

onde $|n, s_n\rangle$ ($n = \{c_1, c_2, v_1\}$) são os auto-estados oriundos do MTB, n se refere a banda e s_n ao

valor médio do spin da mesma banda n .

Além disso, na ausência de um campo de exchange no plano, nós temos o spin muito bem definido em CB e VB. Portanto, os éxcitons A também podem ser classificados como estados dependentes da configuração de spin das bandas do MTB, sendo denominados bright (X_b com spins paralelos em ambas as bandas, ou seja $s_{ci} = s_{v1}$) e dark (X_d com spins anti-paralelos em ambas as bandas, ou seja $s_{ci} = -s_{v1}$).

Um exchange fora do plano mantém o número quântico dos spins; portanto a força do oscilador dos éxcitons é dificilmente afetada. Contudo, isso diminui a separação da energia entre os estados bright e dark no vale K, enquanto aumenta essa separação em K'. Como os spins da CB e VB são bem definidos os éxcitons podem ser facilmente definidos como totalmente bright ou dark. A componente do exchange no plano, por outro lado, inclina os spins, de uma forma que os estados excitônicos precisam ser definidos como uma combinação linear entre as componentes bright $|X_b\rangle$ e dark $|X_d\rangle$:

$$\begin{aligned} |X_1^K\rangle &= a_{1B}^K |X_b\rangle + a_{1D}^K |X_d\rangle \\ |X_2^K\rangle &= a_{2B}^K |X_b\rangle + a_{2D}^K |X_d\rangle \\ |X_1^{K'}\rangle &= a_{1B}^{K'} |X_b\rangle + a_{1D}^{K'} |X_d\rangle \\ |X_2^{K'}\rangle &= a_{2B}^{K'} |X_b\rangle + a_{2D}^{K'} |X_d\rangle, \end{aligned} \quad (6.11)$$

onde os coeficientes $a_{i,j}^\tau$ ($i = [1, 2], j = [B, D]$ e $\tau = [K, K']$), dependem das componentes do spin do MTB.

$$|a_{iB}^\tau|^2 = \frac{1 + 4(\langle \hat{S}_z \rangle_{v1,\tau} \langle \hat{S}_z \rangle_{ci,\tau})}{2} \quad (6.12)$$

e

$$|a_{iD}^\tau|^2 = \frac{1 - 4(\langle \hat{S}_z \rangle_{v1,\tau} \langle \hat{S}_z \rangle_{ci,\tau})}{2}, \quad (6.13)$$

onde $\langle \hat{S}_z \rangle_{n,\tau}$ é o valor médio do spin da banda n em no vale $\tau = K(K')$. Observe que na ausência do campo de exchange no plano, nós temos $\langle \hat{S}_z \rangle_{v1,\tau} \langle \hat{S}_z \rangle_{ci,\tau} = 1/4$ ($-1/4$), o que nos leva a $|a_{iB}^\tau| = 1$ ($|a_{iB}^\tau| = 0$) and $|a_{iD}^\tau| = 0$ ($|a_{iD}^\tau| = 1$) para éxcitons bright(dark). Com um campo de exchange no plano, $\langle \hat{S}_z \rangle_{ci,\tau}$ assume valores diferentes de $-1/2$ a $1/2$, dependendo da amplitude e direção do campo de exchange. Portanto, $|a_{iB}^\tau|$ e $|a_{iD}^\tau|$ adquirem diferentes valores de 0 a 1.

De forma específica, nós consideramos a evolução da energia e do spin para os 4 estados excitônicos de energia mais baixa, descritos pelo MTB+BSE, sendo que dois desses estados pertencem ao vale K e dois ao vale K'. Nós investigaremos novamente a intensidade da emissão PL e a VP, através de um conjunto de 4 equações diferenciais acopladas, além dos canais de espalhamentos considerados na seção anterior, para esse caso também consideraremos a seleção do vale para o clareamento dos éxcitons dark. As equações de taxa podem ser escritas, de forma sintética,

da seguinte forma

$$\begin{aligned} \frac{dn_i^\tau}{dt} = & |a_{iB}^\tau|^2 g - \left(\Gamma_{ii}^{\tau\tau} + \Gamma_{ij}^{\tau\tau} + |a_{iB}^\tau|^2 \sum_{l=1}^2 |a_{lB}^{\tau'}|^2 \Gamma_{il}^{\tau\tau'} \right) n_i^\tau + \Gamma_{ji}^{\tau\tau} n_j^\tau \\ & + |a_{iB}^\tau|^2 \sum_{l=1}^2 |a_{lB}^{\tau'}|^2 \Gamma_{li}^{\tau'\tau} n_l^{\tau'}, \end{aligned} \quad (6.14)$$

onde n_i^τ é a população do estado $i = \{1, 2\}$ no vale $\tau = \{K, K'\}$. A equação (6.14) representa a evolução temporal de quatro estados $|X_1^K\rangle$, $|X_2^K\rangle$, $|X_1^{K'}\rangle$ e $|X_2^{K'}\rangle$. O termo g corresponde a taxa de criação dos estados, da mesma forma que na seção anterior. A taxa de recombinação, $\Gamma_{ii}^{\tau\tau}$ é uma combinação linear das taxas de recombinação dark e bright : $\Gamma_{ii}^{\tau\tau} = |a_{iB}^\tau|^2 \Gamma_b + |a_{id}^\tau|^2 \Gamma_d$, com $\Gamma_b = (10 \text{ ps})^{-1}$ e $\Gamma_d = (1 \text{ ns})^{-1}$, para as recombinações radiativa e não radiativa respectivamente.

A taxa de espalhamento intra-vale, $\Gamma_{ij}^{\tau\tau}$, é dada por 0.1 ps^{-1} para $i > j$ (espalhamento de um estado excitado para o estado fundamental) e $0.1 u^\tau(T, J_s) \text{ ps}^{-1}$ para $i < j$, ou seja, espalhamento do estado fundamental para um estado excitado depende da distribuição de Boltzmann $u^\tau(T, J_s) = e^{-|\Delta E^\tau(J_s)|/k_B T}$, o qual balanceia a população dos éxcitons entre o estado fundamental e excitados, refletindo a dependência da barreira de energia ΔE^τ entre dois estados, no vale τ , com relação ao campo de exchange e o vale.

Finalmente, nós consideramos o espalhamento inter-vale entre as componentes bright dos estados, dada por

$$\Gamma_{ij}^{\tau\tau'} = \begin{cases} \frac{\alpha |\Delta E_{ij}^{\tau\tau'}|^3}{e^{(+|\Delta E_{ij}^{\tau\tau'}|/k_b T) - 1}} & \text{if } i < j; \\ \frac{\alpha |\Delta E_{ij}^{\tau\tau'}|^3}{e^{(-|\Delta E_{ij}^{\tau\tau'}|/k_b T) - 1}} & \text{if } i > j \end{cases}$$

que descreve a emissão ou absorção de um fônon (117) com energia correspondente a separação do vale $\Delta E_{ij}^{\tau\tau'}$. α corresponde ao acoplamento éxciton-fônon, $\alpha = 10^5 \text{ ps}^{-1} \text{ eV}^{-3}$, a taxa de espalhamento inter- e intra-vale são da mesma ordem da força do campo de exchange analisado nessa seção. Embora haja mecanismos que causem espalhamento inter-vale entre os estados dark, resultados experimentais revelam que tais quasi-partículas possuem um tempo de vida bem mais longo; o tempo de espalhamento relevante é por volta de uma ordem de magnitude maior que o dos estados bright (118). Por isso os espalhamentos inter-vale, entre as componentes dark dos éxcitons, não foram considerados. A intensidade PL é dada por

$$I_i^\tau = |a_{i,B}|^2 \Gamma_{ii}^{\tau\tau} n_i^\tau \quad (6.15)$$

Além disso, a polarização do vale é calculada através da comparação entre as intensidades de um dado estado nos vales correspondentes K e K', da forma

$$VP_i = \frac{I_i^K - I_i^{K'}}{I_i^K + I_i^{K'}} \quad (6.16)$$

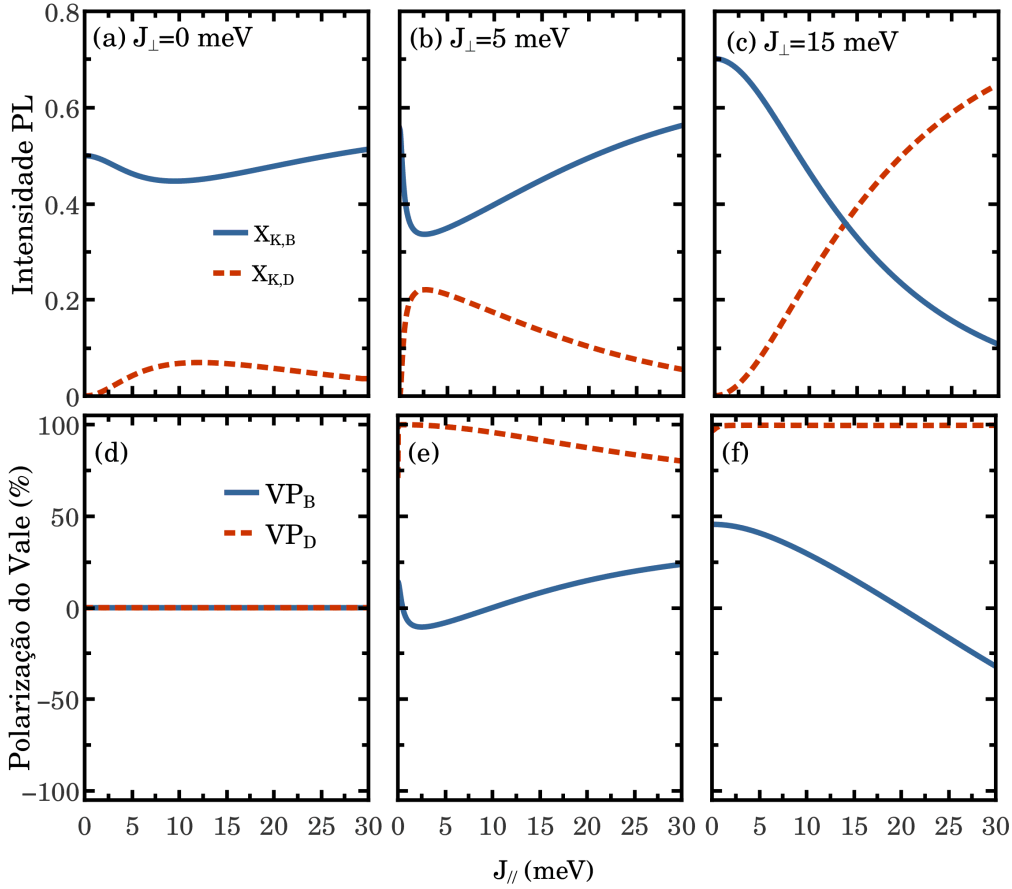


Figura 6.9: Intensidade PL e VP dos éxcitons de uma monocamada de MoS₂, excitados com luz linearmente polarizada, em um substrato ferromagnético, com um campo de exchange inclinado $\vec{J} = (J_{\parallel}, J_{\perp})$, a temperatura ambiente. (a)-(c) Intensidade PL de um éxciton bright $X_{K,B}$ e um inicialmente dark $X_{K,D}$, no vale K, em função de J_{\parallel} para diferentes valores de J_{\perp} . (d)-(f) VP para os éxcitons bright e dark correspondentes.

No vale K, o éxciton bright corresponde a um estado ligado, formado por um buraco no topo da VB e o elétron com spin-up, com energia mais baixa, na CB, já o éxciton dark é formado pela mesma VB, porém com um elétron com spin-down, com energia mais baixa, na CB. Nos painéis superiores da Fig 6.9, nós mostramos a intensidade de PL, a temperatura ambiente, de um estado inicialmente bright $X_{K,B}$ e um inicialmente dark $X_{K,D}$ no vale K, em função do campo de exchange no plano J_{\parallel} , para diferentes valores de J_{\perp} . Para $J_{\parallel} = 0$ as regras de seleção ópticas (do spin) garantem que $X_{K,B}$ é opticamente ativo, enquanto $X_{K,D}$ não é. Com o aumento de J_{\parallel} nós observamos a emissão de $X_{K,D}$, contudo, a eficiência do BDE é fortemente controlada pela intensidade de J_{\perp} . Para $J_{\perp} = 0$ (Fig 6.9(a)), com o aumento de J_{\parallel} , a emissão de $X_{K,D}$ inicialmente aumenta, chegando a um máximo e depois decrescendo, conforme aumentamos J_{\parallel} . O clareamento do éxciton inicialmente dark, ocorre devido a mistura do spin na CB, tornando as transições ópticas permitidas para o éxciton inicialmente dark. O comportamento não monotônico

da intensidade PL, com o aumento de J_{\parallel} , é devido à renormalização do bandgap. Conforme podemos ver na Fig 3.9(e)-(g), a energia do gap entre os dois ramos da CB aumenta junto com J_{\parallel} . Isso faz com que a energia de separação entre dois éxcitons intra-vale, reduzindo a população de estados excitônicos excitados (originalmente dark) para um J_{\parallel} grande. Em comparação, o éxciton bright permanece como o estado fundamental, e $X_{K,B}$ possui uma emissão de PL mais forte. Sua dependência com J_{\parallel} , mostra uma tendência oposta a $X_{K,D}$: enquanto $X_{K,D}$ possui um máximo, $X_{K,B}$ possui o mínimo, com o mesmo valor de exchange, devido à mesma mistura de spin e aos efeitos de renormalização da banda. Com o aumento de J_{\perp} , a separação dos spins na CB diminui, tornando a excitação térmica, à temperatura ambiente, mais efetiva. O BDE então se torna mais eficiente com o mesmo J_{\parallel} . Isso se reflete no gráfico de $X_{K,D}$ para $J_{\perp} = 5$ meV (Fig 6.9(b)), onde a razão entre os fótons emitidos pelos fótons absorvidos PLQY (quantum yield) aumenta de 7% para 22%, e o valor de J_{\parallel} nessa PL diminui de 10 meV para 2.6 meV.

Para $J_{\perp} = 15$ meV (Fig 6.9(c)), ocorre o cruzamento bright-dark e $X_{K,D}$ se torna o estado fundamental no vale K, enquanto em K' o estado fundamental permanece bright. Note que, embora o cruzamento na CB ocorra em $J_{\perp} \approx 10$ meV, o estado fundamental do éxciton muda de bright para dark com um campo fora do plano menor, $J_{\perp} \approx 5.1$ meV, isso é devido ao efeito do acoplamento elétron-buraco mediado pela interação Coulombiana. Com o aumento de J_{\parallel} , o éxciton originalmente dark $X_{K,D}$ começa a se tornar bright progressivamente (BDE). A intensidade PL aumenta monotonicamente com o aumento de J_{\parallel} , devido à combinação de dois efeitos mencionados a seguir: (I) o campo de exchange no plano aumenta a mistura dos spins, aumentando a interação dos estados com a luz; (II) $X_{K,D}$ é o estado fundamental e sua energia diminui com o aumento de J_{\parallel} . A grande separação de energia entre os estados dark-bright, para um J_{\parallel} grande, reduz a excitação térmica das população de $X_{K,B}$, o que aumenta a emissão de $X_{K,D}$.

Da discussão acima, está claro que J_{\perp} pode efetivamente controlar a emissão dos BDEs, aparentando um "gate voltage" controlando a corrente "source-drain" em um transistor. Para mostrar a performance desse tipo de controle, a relação ON-OFF (I_{ON}/I_{OFF}) é plotada em escala logarítmica (Fig 6.10), em função de J_{\perp} , para alguns valores diferentes de J_{\parallel} , variando de 0.1 a 10 meV. I_{ON}/I_{OFF} é definido pela razão da emissão do BDE com e sem J_{\perp} . Isso pode ser visto para todos os valores de J_{\parallel} , I_{ON}/I_{OFF} aumenta rapidamente com o aumento de J_{\perp} , chegando a um pico com o valor crítico de $J_{\perp} = 5.1$ meV, e decresce vagarosamente com um aumento adicional de J_{\perp} . Conforme discutido anteriormente, a mistura dos spins e o clareamento é a forma mais efetiva do cruzamento entre os estados bright-dark. O efeito do controle de I_{ON}/I_{OFF} é mais forte para J_{\parallel} menores. A relação ON/OFF máxima é obtida com $J_{\perp} = 0.1$ meV, isso sugere que um campo de exchange pode ser usado para as trocas entre éxcitons bright-dark em temperatura ambiente.

No vale K', o efeito BDE é muito pequeno, devido à grande separação de energia entre os éxcitons dark-bright, a qual é adicionalmente aumentada por J_{\perp} . Apesar da pequena força do oscilador do estado dark ($X_{K',D}$), no vale K', ele é sempre um estado excitado, o qual sempre diminui sua população. Ambos os efeitos fazem com que a intensidade PL de $X_{K',D}$ seja quase nula, independente dos valores de J_{\parallel} e J_{\perp} . Concomitantemente, o estado bright no vale K', $X_{K',B}$ é apenas um pouco escurecido ("darkened"). O efeito de clareamento negligenciável no vale K',

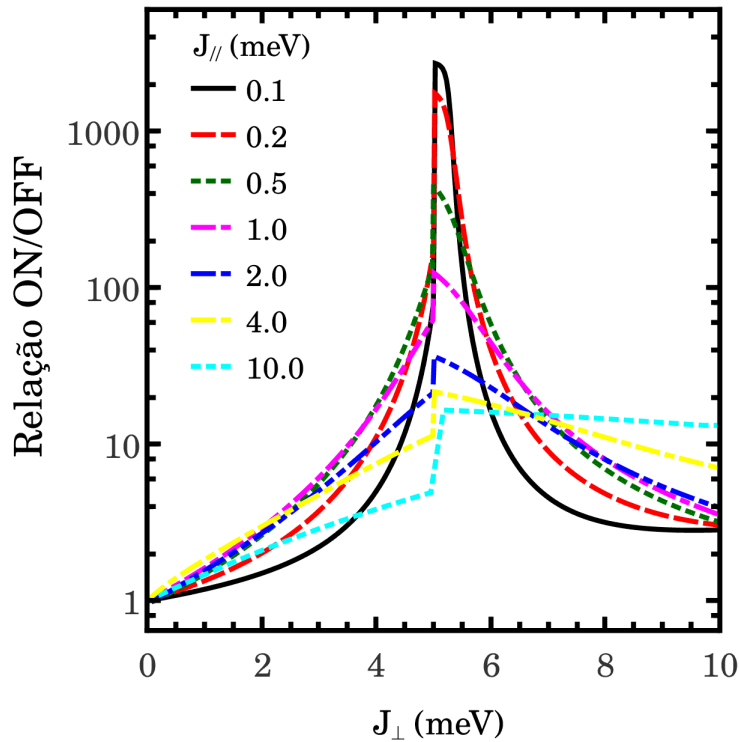


Figura 6.10: Relação ON/OFF dos BDE, para uma monocamada de MoS₂ em um substrato ferromagnético. A intensidade da emissão desses estados em função de J_{\perp} , normalizados pelo valor correspondente da intensidade de $J_{\perp} = 0$, foi plotado em escala logarítmica, para diferentes valores de J_{\parallel} .

sob um campo de exchange inclinado e a emissão de $X_{K',B}$ protegida. A seleção do vale para BDE tem importantes consequências na polarização do vale para os éxcitons bright e dark VP_i ($i = [B, D]$). Na Fig 6.9(d)-(f) nós mostramos VP_B e VP_D em função de J_{\parallel} , para diferentes valores de J_{\perp} , a temperatura ambiente. Para $J_{\perp} = 0$ a simetria de inversão temporal é preservada, portanto ambas VP_B e VP_D são iguais a zero para todos os valores de J_{\parallel} . Para $J_{\perp} \neq 0$, por outro lado, nós observamos que VP_B é fortemente controlada pelo campo de exchange. Para $J_{\perp} = 5$ meV (Fig 6.9(e)), o éxciton bright é estado fundamental em ambos os vales e VP é inicialmente positiva (emissão mais forte no vale K) devido à separação do vale produzida por J_{\perp} , isto é, os estados no vale K' possuem energia mais alta, o que aumenta o espalhamento inter-vale de K' para K. VP_B apresenta um comportamento não monotônico, o que vai de acordo com o comportamento de $I(X_{K,B})$ (Fig 6.9(b)): isso primeiramente diminui devido ao escurecimento seletivo do vale para o estado $X_{K,B}$, então aumenta de novo quando $I(X_{K,B})$ aumenta (devido a renormalização da banda). Para $J_{\perp} = 15$ meV (Fig 6.9(f)), VP_B vai de valores positivos para negativos, indicando que $I(X_{K',B})$ supera $I(X_{K,B})$, devido ao escurecimento de $X_{K,B}$. Mais interessante ainda é o comportamento de VP_D . Para $J_{\perp} = 5$ meV, VP_D é inicialmente próxima a 100% devido ao clareamento seletivo do vale, entretanto isso diminui com o aumento de J_{\parallel} , seguindo o decréscimo da intensidade PL de $X_{K,D}$. VP_D permanece maior que 80% mesmo com $J_{\parallel} = 30$ meV. Com o aumento de J_{\perp} para 15 meV, VP_D é sempre próxima a 100%, independente de J_{\parallel} . Isso é porque, ao lado da mistura seletiva de spins do vale, o qual permite a emissão

de estados inicialmente dark, $X_{K,D}$ se torna o estado fundamental, o que aumenta ainda mais a população dos éxcitons dark selecionados no vale K.

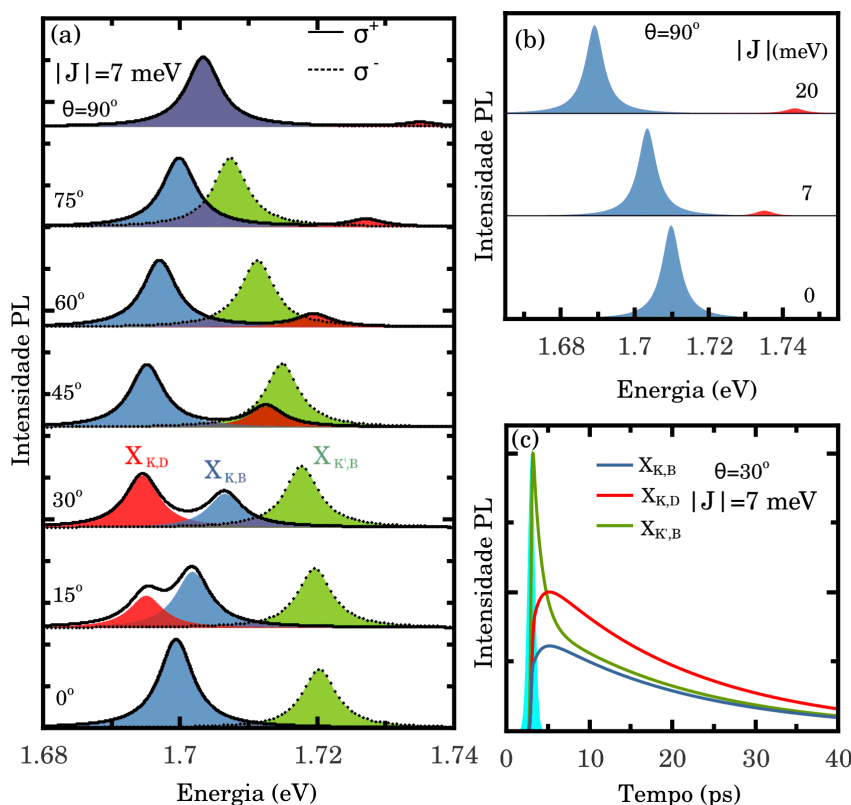


Figura 6.11: Espectro PL dos éxcitons bright nos vales K e K' ($X_{K,B}$ e $X_{K',B}$, respectivamente) e o BDE no vale K ($X_{K,D}$) em uma monocamada de MoS₂ sob um campo de exchange inclinado. (a) Espectro de emissão com $J_s = 7$ meV e diferentes direções de magnetização. Com um ângulo inclinado, três picos são claramente distinguidos, $X_{K,B}$ e $X_{K,D}$ com emissão σ^+ , e $X'_{K,B}$ com σ^- . (b) Com um campo de exchange totalmente no plano, as emissões σ^+ e σ^- são equivalentes, devido a simetria de inversão temporal. A emissão de um estado bright e um BDE são observadas, contudo o último possui intensidade consideravelmente menor que o primeiro. (c) Intensidade PL em função do tempo, com o sistema excitado por um pulso Gaussiano, linearmente polarizado, a 300 fs, centrado a 3 fs. O decaimento exponencial da emissão de $X_{K,D}$ é consideravelmente maior que os de $X_{K,B}$ e $X_{K',B}$.

Além de controlar a intensidade de emissão do éxciton e da VP, em função de $J_{||}$, um possível protocolo experimental seria fixar o módulo da intensidade do exchange e rodar a direção do mesmo, através da aplicação de um campo magnético externo, de baixa intensidade. O espectro de emissão PL, da monocamada de MoS₂, sob um campo de exchange de 7 meV, aplicado em diferentes direções é mostrado na Fig 6.11(a). Nós observamos dois picos oriundos da emissão de um estado bright nos vales K e K' (picos azul e verde), e um pico relacionado ao BDE no vale K (pico vermelho). Para $\theta = 0$ (exchange fora do plano), apenas a emissão do éxciton bright é observada, desde a aplicação de uma componente finita do exchange no plano é necessária para uma relaxação na regra de seleção óptica. Neste caso, a componente fora do plano do exchange eleva a quebra de degenerescência do vale e dois picos oriundos da emissão σ^+ e σ^- ficam claramente distinguíveis, sendo $X_{K,B}$ e $X_{K',B}$ correspondentes aos éxcitons bright nos vales K e K', respectivamente. Com $\theta = 15^\circ$, $J_{||} = 1.8$ e $J_{\perp} = 6.76$ meV. Como o último é

maior que o valor crítico para seleção do vale para transição bright-dark do estado fundamental, $X_{K,D}$ se torna o estado fundamental e é efetivamente clareado pela pequena componente de J_{\parallel} , como observado pelo surgimento do pico de emissão $X_{K,D}$, com uma intensidade de emissão PL comparável à do pico $X_{K,B}$ no vale K. Em contraste, para $\theta = 90^\circ$, a intensidade de emissão $X_{K,D}$ é pouco visível. Com o aumento de $\theta = 15^\circ$ para $\theta = 30^\circ$, $J_{\perp} = 6$ meV ainda é maior que o campo crítico, mantendo $X_{K,D}$ como estado fundamental. Por outro lado, o aumento de J_{\parallel} para 3.5 meV faz com que o efeito do clareamento seja ainda mais evidente, fazendo com que $X_{K,D}$ tenha um pico mais intenso que $X_{K,B}$. Entretanto, um aumento adicional do ângulo θ para 45° extingue a emissão do éxciton dark, já que J_{\perp} agora se torna menor que o valor crítico do exchange, e $X_{K,D}$ retorna a ser um estado excitado. A intensidade de emissão de $X_{K',B}$, para o vale K', por outro lado, é robusta com relação a rotação da magnetização, confirmando que o efeito de clareamento é selecionado pelo vale. Nós temos assim identificado que a aplicação de um campo de exchange inclinado é uma abordagem bem eficiente para o clareamento dos éxcitons dark. Para um campo de exchange da magnitude de 7 meV, o ângulo ideal de inclinação é $\theta = 42^\circ$: aplicando um exchange de 7 meV, com esse ângulo ideal, a intensidade de emissão é ≈ 55 vezes maior a aquela obtida com o campo totalmente no plano. Essa otimização é obtida através de um balanço entre a mistura do spin, gerado pela componente paralela e o aumento da população de éxcitons dark pela componente perpendicular do campo de exchange. Mais importante, caso o aumento da intensidade não seja alcançável pela aplicação de um exchange no plano sozinho, independente da magnitude do campo, conforme mostrado na Fig 6.11(b), a intensidade de $X_{K,D}$ ainda pode ser aumentada, embora, para $\theta = 90^\circ$, ela vai ser sempre menor que a de $X_{K,B}$.

O efetivo clareamento dos estados dark (BDE), no vale K, caracteriza não apenas a forte intensidade PL e a robusta VP perto dos 100%, mas também apresenta um longo tempo de vida para PL. Na Fig 6.11(c) mostramos a intensidade PL, em função do tempo, sendo neste caso o parâmetro de excitação do sistema g , dependente do tempo, através de uma Gaussiana

$$g(t) = g_0 e^{-4\ln(2)((t-t_0)^2/\sigma^2)} \quad (6.17)$$

onde g_0 é o valor de g no caso estacionário, $t_0 = 3$ ps e $\sigma = 300$ fs. Devido a forte interação Coulombiana entre os pares elétron-buraco, os éxcitons bright nos DCMTs 2H possuem um tempo de vida extremamente curto. Por outro lado, os éxcitons dark nos DCMTs 2H possuem o tempo de vida com pelo algumas ordens de magnitude superior, desde que a transição seja proibida pelo spin. No nosso modelo, com $J_{\parallel} = 0$, o tempo de vida $\tau_{nr} = 1$ ns para os éxcitons dark e $\tau_r = 10$ ps para os éxcitons bright, onde τ_{nr} e τ_r representam o tempo de combinação não-radiativo e radiativo, respectivamente. Esses valores foram retirados de resultados experimentais, reportados anteriormente na literatura (121). Através da aplicação de um exchange no plano, a mistura entre os dois estados nos leva a uma diminuição do tempo de vida do BDE e concomitantemente aumenta o tempo de vida dos éxcitons bright escurecidos. O tempo de vida é essencialmente uma média dos tempos de vida dos estados puramente bright e os puramente dark, ponderados pelos coeficientes das componentes do spin do estado misturado, o qual é controlado por J_{\parallel} . Assim para o aumento da emissão de luz pelos éxcitons dark, existe um comprometimento do tempo de

vida. Entretanto, o mesmo ainda continua significativamente maior que o tempo de vida do éxciton bright. Por exemplo, a $|J| = 7$ meV e $\theta = 30^\circ$, a PL de $X_{K,D}$ mostra uma larga intensidade, a qual corresponde a um tempo de vida de 39 ps, o qual ainda é consideravelmente maior que o tempo de vida do éxciton bright sob um campo de exchange zero.

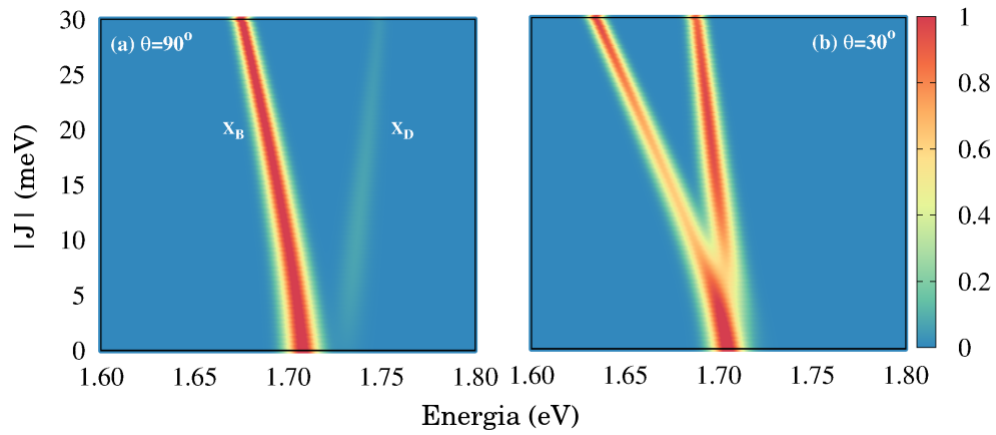


Figura 6.12: Mapa de cores da evolução da intensidade do espectro PL em função do campo de exchange (a) no plano e (b) inclinado.

Na Fig 6.12 mostramos um mapa de cores da evolução da intensidade do espectro de emissão PL, em função do campo de exchange. Observe que o efeito de clareamento para X_D é mais forte para um campo inclinado (b) do que para um campo totalmente fora do plano (a). Os resultados do painel (a) podem ser comparados com recentes resultados experimentais (122), assegurando que nossos resultados teóricos, de forma aproximada, se assemelham aos obtidos experimentalmente.

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os modelos de Tight-Binding explorados no cálculo da estrutura da banda dos DCMTs 2H, podem ser divididos em dois grandes grupos: um com os parâmetros de hopping definidos com base na teoria de grupos e os outros que utilizam a aproximação SK de dois centros, respectivamente. O primeiro caso é computacionalmente eficiente, porém não é flexível para ser estendido para sistemas com confinamento finito com baixa simetria, como sistemas desordenados, pontos quânticos e nanofitas. Em contraste o segundo tem sido utilizado com grande flexibilidade, mas a precisão dos mesmos não é tão satisfatória, especialmente para as bandas mais distantes do nível de Fermi. Aqui nós apresentamos, um modelo melhorado com a aproximação SK, incluindo segundos vizinhos do tipo M-M e X-X. Como melhoria temos uma precisão comparável ao cálculo de primeiros princípios, tanto na energia como na função de onda (basta comparar a densidade dos estados, por orbital do MTB com o DFT), isso é claramente elucidado através da comparação dos resultados do nosso modelo com uma série de modelos de Tight-Binding amplamente citados na literatura, para as monocamadas de MoS₂. Nós fornecemos a transferibilidade dos parâmetros de SK, incluindo os parâmetros de SOC para cinco diferentes monocamadas de DCMTs 2H (MoS₂, MoSe₂, MoTe₂, WS₂ e WSe₂), o que permite aos demais diretamente empregar o nosso modelo para esses materiais. Adicionalmente, nós empregamos o modelo para explorar as propriedades eletrônicas e efeitos topológicos das nanofitas desses 5 DCMTs 2H. Cabe salientar, que nosso modelo aprimorado de Tight-Binding, não produz apenas a estrutura da banda das monocamadas e nanofitas, mas também pode ser empregado, com um certo grau de confiabilidade, para outros sistemas bidimensionais, tais como heteroestruturas de Van der Waals, pontos quânticos, nanotubos, monocamadas de DCMTs 2H com defeitos de vacância, cálculos com deformação da rede (strain), etc.

Nós desenvolvemos uma eficiente metodologia para aumentar efetivamente a polarização do vale dos éxcitons, na monocamada de MoS₂, a temperatura ambiente, usando efeitos de proximidade magnética. É conhecido que um campo de exchange quebra a degenerescência do vale. Contudo, uma grande separação do vale não garante uma grande polarização do mesmo. Devido ao tempo de vida ultra curto dos éxcitons bright nos DCMTs 2H, a população excitônica se encontra longe do quasi-equilíbrio, e a VP é reduzida substancialmente e se torna quase desprezível a temperatura ambiente. Um campo de exchange moderadamente grande, entretanto, pode ajudar a superar esse desafio, através da criação de uma inversão seletiva do vale nos estados mais baixos da CB, com spins opostos, e concomitantemente trocando o estado fundamental do éxciton de bright para dark em um único vale. Com a troca seletiva do vale, o estado fundamental dark, com um tempo de vida com algumas ordens de magnitude maior, serve como um reservatório para os éxcitons. Através da excitação térmica, o desbalanceamento da população no vale é sustentada para alcançar um clareamento térmico não-convencional da emissão PL e um aumento mediante

excitação térmica da VP. A intensa PL com a forte e não volátil VP, à temperatura ambiente, nos permite uma engenharia de banda específica em cada vale e nos fornece um controle versátil do grau de liberdade do vale em aplicações de valetrônica.

Nós temos estudado o comportamento dos éxcitons dark nos vales das monocamadas de MoS_2 , sob o efeito de um campo de exchange inclinado. As componentes fora do plano e no plano, do campo de exchange, trabalham sinergicamente para clarear os estados excitônicos inicialmente dark, proibidos pela configuração dos spins. Enquanto o campo no plano mistura os estados de spin-up e -down, relaxando a regra de seleção óptica, o campo fora do plano fecha o gap entre os ramos da CB (vale K apenas), aumentando a população de éxcitons dark, com isso aumentando sua intensidade de emissão. A eficiência no clareamento dos éxcitons dark excede de longe àquela em que só usamos o campo no plano. Além disso, o clareamento é seletivo com relação ao vale, nos levando a uma polarização unitária do vale. O clareamento da emissão do éxciton dark, controlado mediante um campo magnético, com um longo tempo de vida e uma polarização do vale e do spin próxima a 100% pode ser usada na engenharia de um transistor do éxciton mediante o controle magnético do vale, a temperatura ambiente: onde um pequeno campo de exchange inclinado, e um campo fora do plano, podem efetivamente controlar a emissão do éxciton dark com uma relação ON/OFF excedendo 3000.

Embora os DCMTs 2H tenham sido largamente estudados nos últimos anos, ainda existem diversos pontos que podem ser estudados futuramente. Ainda existem poucos trabalhos com multi-camadas de DCMTs 2H, tendo ainda a ausência de um bom modelo de Tight-Binding, com uma descrição próxima ao DFT, para esses sistemas. Podemos também estudar as propriedades ópticas dessas multicamadas, utilizando os mecanismos mencionados nesse trabalho, bem como outros existentes na literatura, para controlarmos a emissão e absorção desses sistemas. Os pontos quânticos foram muito pouco explorados, utilizando a modelagem Tight-Binding, a qual pode nos fornecer a um baixo custo computacional, a distribuição de cargas nesses sistemas de baixa dimensionalidade, bem como analisar a mudança dessa distribuição mediante defeitos de vacância no sistema, além disso ainda existem poucas referências com relação ao transporte de cargas e pólarons nesses materiais. Outra possibilidade interessante para estudo seriam as heteroestruturas de Van der Waals, na qual podemos empilhar sob camadas diferentes DCMTs 2H, existe apenas estudos primários dessas heteroestruturas, através de cálculo DFT, poderíamos trabalhar com nanofitas das mesmas, bem como sistemas de menor dimensionalidade, como os pontos quânticos, analisando as propriedades ópticas e de transporte dos mesmos. Além das futuras perspectivas citadas acima, os DCMTs 2H continuam sendo promissores materiais para utilização em células fotovoltaicas, embora haja uma grande necessidade de uma maior exploração das propriedades desses novos materiais, com as heteroestruturas de Van der Waals, temos uma enorme gama de possíveis combinações entre esses materiais, para assim controlarmos melhor as propriedades de interesse do sistema a ser estudado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 YI, M.; SHEN, Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *J. Mater. Chem. A*, The Royal Society of Chemistry, v. 3, p. 11700–11715, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5TA00252D>>.
- 2 MICHELE, C.; LIUYANG, S.; JUNHO, C.; ANDREA, A.; XIAOQIN, L. nanoph. In: _____. [s.n.], 2019. v. 8, cap. Enhancing functionalities of atomically thin semiconductors with plasmonic nanostructures, p. 577. 4. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/j/nanoph.2019.8.issue-4/nanoph-2018-0185/nanoph-2018-0185.xml>>.
- 3 GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G. L.; COCOCIONI, M.; DABO, I.; CORSO, A. D.; GIRONCOLI, S. de; FABRIS, S.; FRATESI, G.; GEBAUER, R.; GERSTMANN, U.; GOUGOUSSIS, C.; KOKALJ, A.; LAZZERI, M.; MARTIN-SAMOS, L.; MARZARI, N.; MAURI, F.; MAZZARELLO, R.; PAOLINI, S.; PASQUARELLO, A.; PAULATTO, L.; SBRACCIA, C.; SCANDOLO, S.; SCLAUZERO, G.; SEITSONEN, A. P.; SMOGUNOV, A.; UMARI, P.; WENTZCOVITCH, R. M. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=39/a=395502>>.
- 4 LIU, G.-B.; SHAN, W.-Y.; YAO, Y.; YAO, W.; XIAO, D. Three-band tight-binding model for monolayers of group-vib transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 88, p. 085433, Aug 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.085433>>.
- 5 WU, F. C.; QU, F. Y.; MACDONALD, A. H. Exciton band structure of monolayer MoS₂. *Phys. Rev. B*, v. 91, p. 075310, 2015.
- 6 ROSTAMI, H.; ROLDÁN, R.; CAPPELLUTI, E.; ASGARI, R.; GUINEA, F. Theory of strain in single-layer transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 92, p. 195402, Nov 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.195402>>.
- 7 CAPPELLUTI, E.; ROLDAN, R.; SILVA-GUILLEN, J. A.; ORDEJON, P.; GUINEA, F. Tight-binding model and direct-gap/indirect-gap transition in single-layer and multilayer mos₂. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 88, p. 075409, Aug 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.075409>>.
- 8 RIDOLFI, E.; LE, D.; RAHMAN, T. S.; MUCCILOLO, E. R.; LEWENKOPF, C. H. A tight-binding model for mos 2 monolayers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 27, n. 36, p. 365501, 2015. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/27/i=36/a=365501>>.
- 9 FANG, S.; DEFO, R. K.; SHIRODKAR, S. N.; LIEU, S.; TRITSARIS, G. A.; KAXIRAS, E. Ab initio. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 92, p. 205108, Nov 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.205108>>.
- 10 QI, J.; LI, X.; NIU, Q.; FENG, J. Giant and tunable valley degeneracy splitting in mote₂. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 92, p. 121403, Sep 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.121403>>.
- 11 XU, L.; YANG, M.; SHEN, L.; ZHOU, J.; ZHU, T.; FENG, Y. P. Large valley splitting in monolayer ws₂ by proximity coupling to an insulating antiferromagnetic substrate. *Phys. Rev. B*, American Physical

Society, v. 97, p. 041405, Jan 2018. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.041405>>.

12 ZHANG, C.; WANG, H.; CHAN, W.; MANOLATOU, C.; RANA, F. Absorption of light by excitons and trions in monolayers of metal dichalcogenide MoS_2 : Experiments and theory. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 89, p. 205436, May 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.205436>>.

13 RIDOLFI, E.; LEWENKOPF, C. H.; PEREIRA, V. M. Excitonic structure of the optical conductivity in moS_2 monolayers. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 97, p. 205409, May 2018. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.205409>>.

14 VASCONCELOS, R. *Magneto-Fotoluminescência e Dinâmica de Vale dos Multiexcitons em Monocamadas de DMT*. Dissertação (Mestrado) — UnB, 2019.

15 BERKELBACH, T. C.; HYBERTSEN, M. S.; REICHMAN, D. R. Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 88, p. 045318, Jul 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.045318>>.

16 R.E.PIERLS. Quelques proprietes typiques des corps solides. *Ann.I.H.Poincare*, v. 5, p. 177–222, 1935.

17 WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 71, p. 622–634, May 1947. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.622>>.

18 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/content/306/5696/666.abstract>>.

19 PEELAERS, H.; WALLE, C. G. Van de. Effects of strain on band structure and effective masses in moS_2 . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 86, p. 241401, Dec 2012. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.241401>>.

20 GHORBANI-ASL, M.; BORINI, S.; KUC, A.; HEINE, T. Strain-dependent modulation of conductivity in single-layer transition-metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 87, p. 235434, Jun 2013. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.235434>>.

21 HE, K.; POOLE, C.; MAK, K. F.; SHAN, J. Experimental demonstration of continuous electronic structure tuning via strain in atomically thin moS_2 . *Nano Letters*, v. 13, n. 6, p. 2931–2936, 2013. PMID: 23675872. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nl4013166>>.

22 CAO, T. et al. Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide. *Nat. Commun.*, v. 3, p. 887, 2012.

23 ZENG JUNFENG DAI, W. Y. D. X. H.; CUI, X. Valley polarization in moS_2 monolayers by optical pumping. *Nature Nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 7, p. 490–493, Jun 2012. Disponível em: <<http://www.nature.com/nnano/journal/v7/n8/abs/nnano.2012.95.html>>.

24 CHHOWALLA, M.; SHIN, H. S.; EDA, G.; LI, L.-J.; LOH, K. P.; ZHANG, H. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat Chem*, Nature Publishing Group, a division of Macmillan Publishers Limited. All Rights Reserved., v. 5, n. 4, p. 263–275, Apr 2013. ISSN 1755-4330. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nchem.1589>>.

25 ZAUMSEIL, J. Electronic control of circularly polarized light emission. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 344, n. 6185, p. 702–703, 2014. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/344/6185/702>>.

- 26 MAK, K. F.; MCGILL, K. L.; PARK, J.; MCEUEN, P. L. The valley Hall effect in MoS₂ transistors. *Science*, v. 344, p. 1489, 2014.
- 27 SHAN, W.-Y.; LU, H.-Z.; XIAO, D. Spin hall effect in spin-valley coupled monolayers of transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 88, p. 125301, Sep 2013. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.125301>>.
- 28 LI, Y.; LUDWIG, J.; LOW, T.; CHERNIKOV, A.; CUI, X.; AREFE, G.; KIM, Y. D.; ZANDE, A. M. van der; RIGOSI, A.; HILL, H. M.; KIM, S. H.; HONE, J.; LI, Z.; SMIRNOV, D.; HEINZ, T. F. Valley splitting and polarization by the zeeman effect in monolayer mose₂. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 113, p. 266804, Dec 2014. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.113.266804>>.
- 29 MACNEILL, D.; HEIKES, C.; MAK, K. F.; ANDERSON, Z.; KORMÁNYOS, A.; ZÓLYOMI, V.; PARK, J.; RALPH, D. C. Breaking of valley degeneracy by magnetic field in monolayer mose₂. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 114, p. 037401, Jan 2015. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.114.037401>>.
- 30 CHU, R.-L.; LIU, G.-B.; YAO, W.; XU, X.; XIAO, D.; ZHANG, C. Spin-orbit-coupled quantum wires and majorana fermions on zigzag edges of monolayer transition-metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 89, p. 155317, Apr 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.155317>>.
- 31 ROSTAMI, H.; ASGARI, R. Valley zeeman effect and spin-valley polarized conductance in monolayer mos₂ in a perpendicular magnetic field. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 91, p. 075433, Feb 2015. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.075433>>.
- 32 CHAKRABORTY, C.; KINNISCHTZE, L.; GOODFELLOW, K. M.; BEAMS, R.; VAMIVAKAS, A. N. Voltage-controlled quantum light from an atomically thin semiconductor. *Nat Nano*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 6, p. 507–511, Jun 2015. ISSN 1748-3387. Letter. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2015.79>>.
- 33 KOPERSKIM.; NOGAJEWSKIK.; ARORAA.; CHERKEZV.; MALLETP.; VEUILLENJ.-Y.; MARCUSJ.; KOSSACKIP.; POTEMSKIM. Single photon emitters in exfoliated wse₂ structures. *Nat Nano*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 6, p. 503–506, Jun 2015. ISSN 1748-3387. Letter. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2015.67>>.
- 34 TRAN, T. T.; BRAY, K.; FORD, M. J.; TOTH, M.; AHARONOVICH, I. Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers. *Nat Nano*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 1, p. 37–41, Jan 2016. ISSN 1748-3387. Letter. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2015.242>>.
- 35 XIAO, D.; LIU, G.-B.; FENG, W.; XU, X.; YAO, W. Coupled spin and valley physics in monolayers of mos₂ and other group-vi dichalcogenides. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 108, p. 196802, May 2012. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.196802>>.
- 36 LIU, G.-B.; PANG, H.; YAO, Y.; YAO, W. Intervalley coupling by quantum dot confinement potentials in monolayer transition metal dichalcogenides. *New Journal of Physics*, v. 16, n. 10, p. 105011, 2014. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1367-2630/16/i=10/a=105011>>.
- 37 SLATER, J. C.; KOSTER, G. F. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 94, p. 1498–1524, Jun 1954. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.94.1498>>.
- 38 SILVA-GUILLEN, J. A.; SAN-JOSE, P.; ROLDAN, R. Electronic band structure of transition metal dichalcogenides from ab initio and slater–koster tight-binding model. *Applied Sciences*, v. 6, n. 10, 2016.

- 39 ZAHID, F.; LIU, L.; ZHU, Y.; WANG, J.; GUO, H. A generic tight-binding model for monolayer, bilayer and bulk mos₂. *AIP Advances*, v. 3, n. 5, p. 052111, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4804936>>.
- 40 ROSTAMI, H.; MOGHADDAM, A. G.; ASGARI, R. Effective lattice hamiltonian for monolayer mos₂: Tailoring electronic structure with perpendicular electric and magnetic fields. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 88, p. 085440, Aug 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.085440>>.
- 41 PAVLOVIC, S.; PEETERS, F. M. Electronic properties of triangular and hexagonal mos₂ quantum dots. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 91, p. 155410, Apr 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.155410>>.
- 42 KIKKAWA, J. M.; AWSCHALOM, D. D. Resonant spin amplification in *n*-type gaas. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 80, p. 4313–4316, May 1998. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.4313>>.
- 43 KIKKAWA, J. M.; AWSCHALOM, D. D. Lateral drag of spin coherence in gallium arsenide. *Nature*, 1999.
- 44 DYAKONOV, M.; PEREL, V. Possibility of orienting electron spins with current. *JETP Lett*, 1971.
- 45 DYAKONOV, M.; PEREL, V. Current-induced spin orientation of electrons in semiconductors. *Physics Letters A*, v. 35, n. 6, p. 459 – 460, 1971. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375960171901964>>.
- 46 HIRSCH, J. E. Spin hall effect. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 83, p. 1834–1837, Aug 1999. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.83.1834>>.
- 47 ZHANG, S. Spin hall effect in the presence of spin diffusion. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 85, p. 393–396, Jul 2000. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.393>>.
- 48 KATO, Y. K.; MYERS, R. C.; GOSSARD, A. C.; AWSCHALOM, D. D. Observation of the spin hall effect in semiconductors. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5703, p. 1910–1913, 2004. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/306/5703/1910>>.
- 49 WUNDERLICH, J.; KAESTNER, B.; SINOVA, J.; JUNGWIRTH, T. Experimental observation of the spin-hall effect in a two-dimensional spin-orbit coupled semiconductor system. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 94, p. 047204, Feb 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.047204>>.
- 50 VALENZUELA, S. O.; TINKHAM, M. Direct electronic measurement of the spin hall effect. *Nature*, Nature Publishing Group SN -, v. 442, p. 176 EP –, Jul 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature04937>>.
- 51 WEBER, C. P.; GEDIK, N.; MOORE, J. E.; ORENSTEIN, J.; STEPHENS, J.; AWSCHALOM, D. D. Observation of spin coulomb drag in a two-dimensional electron gas. *Nature*, Nature Publishing Group SN -, v. 437, p. 1330 EP –, Oct 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature04206>>.
- 52 D'AMICO, I.; VIGNALE, G. Theory of spin coulomb drag in spin-polarized transport. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 62, p. 4853–4857, Aug 2000. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.4853>>.

- 53 D'AMICO, I.; VIGNALE, G. Spin diffusion in doped semiconductors: The role of coulomb interactions. *EPL (Europhysics Letters)*, v. 55, n. 4, p. 566, 2001. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0295-5075/55/i=4/a=566>>.
- 54 GANICHEV, S. D.; IVCHENKO, E. L.; BEL'KOV, V. V.; TARASENKO, S. A.; SOLLINGER, M.; WEISS, D.; WEGSCHEIDER, W.; PRETTL, W. Spin-galvanic effect. *Nature*, Macmillan Magazines Ltd. SN -, v. 417, p. 153 EP -, May 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/417153a>>.
- 55 GANICHEV, S. D.; KETTERL, H.; PRETTL, W.; IVCHENKO, E. L.; VOROBYEV, L. E. Circular photogalvanic effect induced by monopolar spin orientation in p-gaas/algaas multiple-quantum wells. *Applied Physics Letters*, v. 77, n. 20, p. 3146–3148, 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1326488>>.
- 56 BERNEVIG, B. A.; ORENSTEIN, J.; ZHANG, S.-C. Exact $su(2)$ symmetry and persistent spin helix in a spin-orbit coupled system. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 97, p. 236601, Dec 2006. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.236601>>.
- 57 KORALEK, J. D.; WEBER, C. P.; ORENSTEIN, J.; BERNEVIG, B. A.; ZHANG, S.-C.; MACK, S.; AWSCHALOM, D. D. Emergence of the persistent spin helix in semiconductor quantum wells. *Nature*, Macmillan Publishers Limited. All rights reserved SN -, v. 458, p. 610 EP -, Apr 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature07871>>.
- 58 SHEN, K.; WU, M. W. Infinite spin diffusion length of any spin polarization along direction perpendicular to effective magnetic field from dresselhaus and rashba spin-orbit couplings with identical strengths in (001) gaas quantum wells. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 22, n. 8, p. 715, Jun 2009. ISSN 1557-1947. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10948-009-0500-y>>.
- 59 MOURI, S.; MIYAUCHI, Y.; TOH, M.; ZHAO, W.; EDA, G.; MATSUDA, K. Nonlinear photoluminescence in atomically thin layered wse₂ arising from diffusion-assisted exciton-exciton annihilation. *Phys. Rev. B*, v. 90, p. 155449, 2014.
- 60 DIAS, A. C.; FU, J.; VILLEGAS-LELOVSKY, L.; QU, F. Robust effective zeeman energy in monolayer mos₂ quantum dots. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 28, n. 37, p. 375803, 2016. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/28/i=37/a=375803>>.
- 61 ROBERT, C.; LAGARDE, D.; CADIZ, F.; WANG, G.; LASSAGNE, B.; AMAND, T.; BALOCCHI, A.; RENUCCI, P.; TONGAY, S.; URBASZEK, B.; MARIE, X. Exciton radiative lifetime in transition metal dichalcogenide monolayers. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 93, p. 205423, May 2016. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.205423>>.
- 62 PLECHINGER, G.; NAGLER, P.; ARORA, A.; AGUILA, A. Granados del; BALLOTTIN, M. V.; FRANK, T.; STEINLEITNER, P.; GMITRA, M.; FABIAN, J.; CHRISTIANEN, P. C. M.; BRATSCHITSCH, R.; SCHULLER, C.; KORN, T. Excitonic valley effects in monolayer ws₂ under high magnetic fields. *Nano Letters*, American Chemical Society, v. 16, n. 12, p. 7899–7904, Dec 2016. ISSN 1530-6984. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04171>>.
- 63 GODDE, T.; SCHMIDT, D.; SCHMUTZLER, J.; ASSMANN, M.; DEBUS, J.; WITHERS, F.; ALEXEEV, E. M.; POZO-ZAMUDIO, O. D.; SKRYPKA, O. V.; NOVOSELOV, K. S.; BAYER, M.; TARTAKOVSKII, A. I. Exciton and trion dynamics in atomically thin MoSe₂ and WSe₂: Effect of localization. *Phys. Rev. B*, v. 94, p. 165301, 2016.
- 64 GAO, F.; GONG, Y. J.; TITZE, M.; ALMEIDA, R.; AJAYAN, P. M.; LI, H. B. Valley trion dynamics in monolayer MoSe₂. *Phys. Rev. B*, v. 94, p. 245413, 2016.

- 65 MAK, K. F.; HE, K.; LEE, C.; LEE, G. H.; HONE, J.; HEINZ, T. F.; SHAN, J. Tightly bound trions in monolayer mos₂. *Nature Materials*, Nature Publishing Group SN -, v. 12, p. 207 EP -, Dec 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nmat3505>>.
- 66 KORMANYOS, A.; BURKARD, G.; GMITRA, M.; FABIAN, J.; ZOLYOMI, V.; DRUMMOND, N. D.; FAL'KO, V. k-p theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 2, n. 2, p. 022001, apr 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F2053-1583%2F2%2F2%2F022001>>.
- 67 KOSMIDER, K.; GONZALEZ, J. W.; FERNANDEZ-ROSSIER, J. Large spin splitting in the conduction band of transition metal dichalcogenide monolayers. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 88, p. 245436, Dec 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.245436>>.
- 68 ZHANG, X.-X.; YOU, Y.; ZHAO, S. Y. F.; HEINZ, T. F. Experimental evidence for dark excitons in monolayer wse₂. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 115, p. 257403, Dec 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.115.257403>>.
- 69 BARANOWSKI, M.; SURRENTE, A.; MAUDE, D. K.; BALLOTTIN, M.; MITIOGLU, A. A.; CHRISTIANEN, P. C. M.; KUNG, Y. C.; DUMCENCO, D.; KIS, A.; PLOCHOCKA, P. Dark excitons and the elusive valley polarization in transition metal dichalcogenides . *2D Mater.*, v. 4, p. 025016, 2017.
- 70 SRIVASTAVA, A.; SIDLER, M.; ALLAIN, A. V.; LEMBKE, D. S.; KIS, A.; IMAMOGLU, A. Valley zeeman effect in elementary optical excitations of monolayer wse₂. *Nature Physics*, Nature Publishing Group SN -, v. 11, p. 141 EP -, Jan 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nphys3203>>.
- 71 SIE, E. J. Valley-selective optical stark effect in monolayer ws₂. In: _____. *Coherent Light-Matter Interactions in Monolayer Transition-Metal Dichalcogenides*. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 37–57. ISBN 978-3-319-69554-9. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-69554-9_4>.
- 72 ARORA, A.; SCHMIDT, R.; SCHNEIDER, R.; MOLAS, M. R.; BRESLAVETZ, I.; POTEMSKI, M.; BRATSCHITSCH, R. Valley zeeman splitting and valley polarization of neutral and charged excitons in monolayer mote₂ at high magnetic fields. *Nano Letters*, American Chemical Society, v. 16, n. 6, p. 3624–3629, Jun 2016. ISSN 1530-6984. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00748>>.
- 73 STIER, A. V.; MCCREARY, K. M.; JONKER, B. T.; KONO, J.; CROOKER, S. A. Exciton diamagnetic shifts and valley zeeman effects in monolayer ws₂ and mos₂ to 65 tesla. *Nature Communications*, v. 7, n. 1, p. 10643, 2016. ISSN 2041-1723. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/ncomms10643>>.
- 74 NAGLER, P.; BALLOTTIN, M. V.; MITIOGLU, A. A.; DURNEV, M. V.; TANIGUCHI, T.; WATANABE, K.; CHERNIKOV, A.; SCHÜLLER, C.; GLAZOV, M. M.; CHRISTIANEN, P. C. M.; KORN, T. Zeeman splitting and inverted polarization of biexciton emission in monolayer ws₂. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 121, p. 057402, Aug 2018. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.121.057402>>.
- 75 NAYAK, P. K.; LIN, F. C.; YEH, C. H.; HUANG, J. S.; CHIU, P. W. Robust room temperature valley polarization in monolayer and bilayer WS₂ . *Nanoscale*, v. 8, p. 6035, 2016.
- 76 ZHANG, Q.; YANG, S. A.; MI, W.; CHENG, Y.; SCHWINGENSCHLÖGL, U. Large spin-valley polarization in monolayer mote₂ on top of euo(111). *Advanced Materials*, v. 28, n. 5, p. 959–966, 2016. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201502585>>.
- 77 NORDEN, T.; ZHAO, C.; ZHANG, P.; SABIRIANOV, R.; PETROU, A.; ZENG, H. Giant valley splitting in monolayer ws₂ by magnetic proximity effect. *arXiv preprint arXiv:1902.05910*, 2019.

- 78 SCHUTTE, W.; BOER, J. D.; JELLINEK, F. Crystal structures of tungsten disulfide and diselenide. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 70, n. 2, p. 207 – 209, 1987. ISSN 0022-4596. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022459687900570>>.
- 79 PUOTINEN, D.; NEWNHAM, R. E. The crystal structure of MoTe₂. *Acta Crystallographica*, v. 14, n. 6, p. 691–692, Jun 1961. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/S0365110X61002084>>.
- 80 JAMES, P. B.; LAVIK, M. T. The crystal structure of MoSe₂. *Acta Crystallographica*, v. 16, n. 11, p. 1183, Nov 1963. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/S0365110X6300311X>>.
- 81 CRYSTAL Structures. [S.l.]: Wiley, 1963.
- 82 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, WILEY-VCH Verlag, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. ISSN 1521-3889. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002>>.
- 83 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>.
- 84 QU, F. Y.; DIAS, A. C.; FU, J. Y.; LELOVSKY, L. V.; AZEVEDOS, D. L. Tunable spin and valley dependent magneto-optical absorption in molybdenum disulfide quantum dots. *Sci. Rep.*, v. 7, p. 41044, 2016.
- 85 OLIVEIRA, D.; FU, J.; VILLEGAS-LELOVSKY, L.; DIAS, A. C.; QU, F. Valley zeeman energy in monolayer mos₂ quantum rings: Aharonov-bohm effect. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 93, p. 205422, May 2016. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.205422>>.
- 86 ROSTAMI, H.; ASGARI, R.; GUINEA, F. Edge modes in zigzag and armchair ribbons of monolayer mos 2. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 28, n. 49, p. 495001, 2016. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/28/i=49/a=495001>>.
- 87 RIDOLFI, E.; LIMA, L. R. F.; MUCCILOLO, E. R.; LEWENKOPF, C. H. Electronic transport in disordered mos₂ nanoribbons. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 95, p. 035430, Jan 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.035430>>.
- 88 LUAN, C.-Y.; XIE, S.; MA, C.; WANG, S.; KONG, Y.; XU, M. Elucidation of luminescent mechanisms of size-controllable mose2 quantum dots. *Applied Physics Letters*, v. 111, n. 7, p. 073105, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4999444>>.
- 89 BOTELLO-MÉNDEZ, A. R.; LÓPEZ-URÍAS, F.; TERRONES, M.; TERRONES, H. Metallic and ferromagnetic edges in molybdenum disulfide nanoribbons. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 20, n. 32, p. 325703, jul 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0957-4484%2F20%2F32%2F325703>>.
- 90 SALAMI, N.; SHOKRI, A. Electronic properties of mos2 nanoribbons with disorder effects. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 90, p. 16 – 26, 2016. ISSN 0022-3697. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369715300937>>.
- 91 GUASSI, M. R.; DINIZ, G. S.; SANDLER, N.; QU, F. Zero-field and time-reserval-symmetry-broken topological phase transitions in graphene. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 92, p. 075426, Aug 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.075426>>.
- 92 QU, F.; VILLEGAS-LELOVSKY, L.; DINIZ, G. S. Topological nature of in-gap bound states in disordered large-gap monolayer transition metal dichalcogenides. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, v. 10, n. 5, p. 409–414, 2016. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssr.201600029>>.

- 93 WANG, R.; ZHOU, X.; XU, X.; HU, J.; PAN, J. The indirect–direct band gap tuning in armchair MoS₂ nanoribbon by edge passivation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 50, n. 9, p. 095102, feb 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F1361-6463%2Faa4f37>>.
- 94 OUYANG, F.; YANG, Z.; NI, X.; WU, N.; CHEN, Y.; XIONG, X. Hydrogenation-induced edge magnetization in armchair mos₂ nanoribbon and electric field effects. *Applied Physics Letters*, v. 104, n. 7, p. 071901, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4865902>>.
- 95 CHEN, C.; WANG, X.-F.; LI, Y.-S.; CHENG, X.-M.; YAO, A.-L. Single-band negative differential resistance in metallic armchair MoS₂ nanoribbons. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 50, n. 46, p. 465302, oct 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F1361-6463%2Faa8b5c>>.
- 96 ZHAO, C.; NORDEN, T.; ZHANG, P.; ZHAO, P.; CHENG, Y.; SUN, F.; PARRY, J. P.; TAHERI, P.; WANG, J.; YANG, Y.; SCRACE, T.; KANG, K.; YANG, S.; MIAO, G.-x.; SABIRIANOV, R.; KIOSEOGLOU, G.; HUANG, W.; PETROU, A.; ZENG, H. Enhanced valley splitting in monolayer wse₂ due to magnetic exchange field. *Nature Nanotechnology*, Nature Publishing Group SN -, v. 12, p. 757 EP -, May 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nnano.2017.68>>.
- 97 HO, Y.-H.; SU, W.-P.; LIN, M.-F. Hofstadter spectra for d-orbital electrons: a case study on mos₂. *RSC Adv.*, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 20858–20864, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4RA15271A>>.
- 98 SCHARF, B.; XU, G.; MATOS-ABIAGUE, A.; ZUTIC, I. Magnetic proximity effects in transition-metal dichalcogenides: Converting excitons. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 119, p. 127403, Sep 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.119.127403>>.
- 99 PHYSICS of elementary excitations. [S.l.]: Springer-Verlag; New York, NY, 1980.
- 100 LI, J.; ZHONG, Y. L.; ZHANG, D. Excitons in monolayer transition metal dichalcogenides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 27, n. 31, p. 315301, jul 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0953-8984%2F27%2F31%2F315301>>.
- 101 BRAGANÇA, H.; VASCONCELOS, R.; FU, J.; D'AZEVEDO, R. P.; COSTA, D. R. da; FONSECA, A. L. A.; QU, F. Magnetic brightening, large valley zeeman splitting, and dynamics of long-lived a and b dark excitonic states in monolayer ws₂. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 100, p. 115306, Sep 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.115306>>.
- 102 TROLLE, M. L.; SEIFERT, G.; PEDERSEN, T. G. Theory of excitonic second-harmonic generation in monolayer mos₂. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 89, p. 235410, Jun 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.235410>>.
- 103 SCHARF, B.; FRANK, T.; GMITRA, M.; FABIAN, J.; ZUTIC, I.; PEREBEINOS, V. Excitonic stark effect in mos₂ monolayers. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 94, p. 245434, Dec 2016. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.245434>>.
- 104 MARINI, A.; HOGAN, C.; GRÜNING, M.; VARSANO, D. yambo: An ab initio tool for excited state calculations. *Computer Physics Communications*, v. 180, n. 8, p. 1392 – 1403, 2009. ISSN 0010-4655. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465509000472>>.
- 105 DESLIPPE, J.; SAMSONIDZE, G.; STRUBBE, D. A.; JAIN, M.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Berkeleygw: A massively parallel computer package for the calculation of the quasiparticle and optical properties of materials and nanostructures. *Computer Physics Communications*, v. 183, n. 6, p. 1269 – 1289, 2012. ISSN 0010-4655. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465511003912>>.

- 106 SALPETER, E. E.; BETHE, H. A. A relativistic equation for bound-state problems. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 84, p. 1232–1242, Dec 1951. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.84.1232>>.
- 107 Keldysh, L. V. Coulomb interaction in thin semiconductor and semimetal films. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, v. 29, p. 658, jun. 1979.
- 108 CUDAZZO, P.; TOKATLY, I. V.; RUBIO, A. Dielectric screening in two-dimensional insulators: Implications for excitonic and impurity states in graphane. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 84, p. 085406, Aug 2011. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.085406>>.
- 109 CHERNIKOV, A.; BERKELBACH, T. C.; HILL, H. M.; RIGOSI, A.; LI, Y.; ASLAN, O. B.; REICHMAN, D. R.; HYBERTSEN, M. S.; HEINZ, T. F. Exciton binding energy and nonhydrogenic rydberg series in monolayer WS_2 . *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 113, p. 076802, Aug 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.113.076802>>.
- 110 RODIN, A. S.; CARVALHO, A.; NETO, A. H. C. Excitons in anisotropic two-dimensional semiconducting crystals. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 90, p. 075429, Aug 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.075429>>.
- 111 RAMASUBRAMANIAM, A. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 86, p. 115409, Sep 2012. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.115409>>.
- 112 MOLAS, M. R.; FAUGERAS, C.; SLOBODENIUK, A. O.; NOGAJEWSKI, K.; BARTOS, M.; BASKO, D. M.; POTEMSKI, M. Brightening of dark excitons in monolayers of semiconducting transition metal dichalcogenides. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 4, n. 2, p. 021003, jan 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F2053-1583%2Faa5521>>.
- 113 DONCK, M. Van der; ZARENIA, M.; PEETERS, F. M. Strong valley zeeman effect of dark excitons in monolayer transition metal dichalcogenides in a tilted magnetic field. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 97, p. 081109, Feb 2018. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.081109>>.
- 114 ZHANG, X.-X.; CAO, T.; LU, Z.; LIN, Y.-C.; ZHANG, F.; WANG, Y.; LI, Z.; HONE, J. C.; ROBINSON, J. A.; SMIRNOV, D.; LOUIE, S. G.; HEINZ, T. F. Magnetic brightening and control of dark excitons in monolayer WSe_2 . *Nature Nanotechnology*, Nature Publishing Group SN -, v. 12, p. 883 EP -, Jun 2017. Article. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nnano.2017.105>>.
- 115 VASCONCELOS, R.; BRAGANÇA, H.; QU, F.; FU, J. Dark exciton brightening and its engaged valley dynamics in monolayer WSe_2 . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 98, p. 195302, Nov 2018. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.195302>>.
- 116 SCHMIDT, T.; LISCHKA, K.; ZULEHNER, W. Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 45, p. 8989–8994, Apr 1992. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.8989>>.
- 117 SURRENTE, A.; KLOPOTOWSKI, L.; ZHANG, N.; BARANOWSKI, M.; MITIOGLU, A.; BALLOTTIN, M. V.; CHRISTIANEN, P. C.; DUMCENCO, D.; KUNG, Y.-C.; MAUDE, D. K. et al. Intervalley scattering of interlayer excitons in a $\text{mos}_2/\text{mose}_2/\text{mos}_2$ heterostructure in high magnetic field. *Nano letters*, ACS Publications, 2018.
- 118 SMOLENSKI, T.; GORYCA, M.; KOPERSKI, M.; FAUGERAS, C.; KAZIMIERCZUK, T.; BOGUCKI, A.; NOGAJEWSKI, K.; KOSSACKI, P.; POTEMSKI, M. Tuning valley polarization in a WSe_2 monolayer with a tiny magnetic field. *Phys. Rev. X*, American Physical Society, v. 6, p. 021024, May 2016. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.6.021024>>.

- 119 YOU, Y.; ZHANG, X. X.; BERKELBACH, T. C.; ; HEINZ, T. F. Observation of biexcitons in monolayer WSe₂. *Nat. Phys.*, v. 11, p. 477, 2015.
- 120 PALUMMO, M.; BERNARDI, M.; GROSSMAN, J. C. Exciton radiative lifetimes in two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nano Letters*, v. 15, n. 5, p. 2794–2800, 2015. PMID: 25798735. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl503799t>>.
- 121 ROBERT, C.; AMAND, T.; CADIZ, F.; LAGARDE, D.; COURTADE, E.; MANCA, M.; TANIGUCHI, T.; WATANABE, K.; URBASZEK, B.; MARIE, X. Fine structure and lifetime of dark excitons in transition metal dichalcogenide monolayers. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 96, p. 155423, Oct 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.155423>>.
- 122 LU, Z.; RHODES, D.; LI, Z.; TUAN, D. V.; JIANG, Y.; LUDWIG, J.; JIANG, Z.; LIAN, Z.; SHI, S.-F.; HONE, J.; DERY, H.; SMIRNOV, D. *Magnetic field mixing and splitting of bright and dark excitons in monolayer MoSe₂*. 2019.
- 123 LöWDIN, P.-O. On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. *The Journal of Chemical Physics*, v. 18, n. 3, p. 365–375, 1950.

I.1 OS ORBITAIS MOLECULARES DE LÖWDIN

Os orbitais atômicos φ_n , usados no capítulo 2, seção 2.3, se sobrepõem, dando origem a uma matriz de sobreposição. Muitas dessas matrizes são simplesmente desconsideradas e as vezes podem levar a algumas complicações. Um dos tratamentos que pode ser dado a esse problema é se fazer a substituição dos orbitais atômicos por funções ortonormalizadas ψ_n conhecidas como orbitais de Löwdin (123).

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

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

As integrais de sobreposição podem então ser definidas como:

$$S_{nn'} = \int d^3r \varphi_n^* \varphi_{n'} - \delta_{nn'} \quad (2)$$

sendo $S_{nn} = 0$. Como os orbitais Ψ_n podem ser escritos como combinação linear dos orbitais atômicos, conforme mostrado em (2.15) e (2.16), tem-se:

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

onde as equações (3) e (2.25) podem ser reescritas como:

$$\sum_{n'=1}^j H_{nn'} c_{n'm} = \sum_{n'=1}^j (\delta_{nn'} + S_{nn'}) c_{n'm} E_m \quad (4)$$

$$\sum_{nn'} c_{nm}^* (\delta_{nn'} + S_{nn'}) c_{n'm} = 1. \quad (5)$$

As equações (4) e (5) podem ser simplificadas se for feita a substituição:

$$c_{nm} = (1 + S)_{nn'}^{-\frac{1}{2}} C_{n'm} \quad (6)$$

em que

$$(1 + S)_{nn'}^{-\frac{1}{2}} = \delta_{nn'} - \frac{1}{2} S_{nn'} + \frac{3}{8} \sum_k S_{nk} S_{kn'} - \frac{5}{16} \sum_{kl} S_{nk} S_{kl} S_{ln'} + \dots \quad (7)$$

A substituição da equação (6) faz com que as equações (4) e (5) possam ser reescritas como

$$H'_{nn'} C_{n'm} = C_{kl} E_l \quad (8)$$

$$C_{nm}^* C_{mn} = 1 \quad (9)$$

$$H'_{nn'} = (1 + S)_{nn'}^{-\frac{1}{2}} H_{n'k} (1 + S)_{kl}^{-\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Portanto, pode-se escrever o seguinte teorema (nas palavras do próprio Löwdin (123)): *O problema de se resolver equações características incluindo integrais de sobreposição $S_{nn'}$ podem ser tratadas da mesma maneira do que em uma teoria simplificada (com S negligenciado) se a matriz H for substituída pela matriz (10). Essa nova matriz H' é auto-adjunta e pode ser expandida na forma:*

$$\begin{aligned} H'_{nn'} = H_{nn'} - \frac{1}{2} \sum_k (S_{nk} H_{kn'} + H_{nk} S_{kn'}) + \\ + \frac{3}{8} \sum_{kl} (S_{nk} S_{kl} H_{ln'} + \frac{2}{3} S_{nk} H_{kl} S_{ln'} + \\ H_{nk} S_{kl} S_{ln'}) - \dots \end{aligned} \quad (11)$$

Os orbitais moleculares podem ser reescritos, usando-se da substituição definida pela equação (6), como:

$$\Psi_n = \phi_n c_{nn'} = \phi_n (1 + S)_{nn'}^{-\frac{1}{2}} C_{n'm} = \psi_n C_{nm}, \quad (12)$$

em que se faz

$$\psi_n = \phi_n (1 + S)_{nn'}^{-\frac{1}{2}}, \quad (13)$$

Dessa equação, pode-se escrever:

$$\psi_n = \phi_n - \frac{1}{2} \sum_k \phi_k S_{kn} + \frac{3}{8} \sum_{kl} \phi_k S_{kl} S_{ln} \quad (14)$$

e, finalmente:

$$H'_{nn'} = \int d^3r \psi_n^* H \psi_n \quad (15)$$

Vê-se portanto que $H'_{nn'}$ são os elementos matriciais da integral dos orbitais ψ_n . E, sendo C_{nm} os coeficientes de expansão com respeito às mesmas funções, Löwdin afirma (123): *A solução do problema de se construir orbitais moleculares, levando as integrais de sobreposição em consideração, é a mesma que se considerarmos as funções ortonormalizadas, da equação (12), como orbitais atômicos reais.* Nota-se que as funções de Löwdin ψ_n são reduzidas aos orbitais atômicos ϕ_n quando a distância interatômica é muito grande, mas que esses orbitais são deformados quando a sobreposição é apreciável.

I.2 APROXIMAÇÃO DE DOIS CENTROS DE SLATER-KOSTER

Em 1954, o artigo de Slater e Koster (37) estabeleceu uma parametrização para o Tight Binding para o ajuste das bandas de um cristal. Nessa metodologia, os elementos de matriz entre os orbitais atômicos são retratados como constantes, as quais são utilizadas como parâmetros de ajuste do modelo.

Neste trabalho, Slater e Koster apresentaram o que eles chamam de aproximação de dois centros, para os elementos de matriz. Esse nome deriva da aproximação de um potencial cristalino como a soma de potenciais esféricamente simétricos em torno de cada átomo. Nessa aproximação, os elementos de matriz, entre orbitais de dois sítios diferentes, podem envolver o potencial de ambos os átomos, porém apenas dois a dois. Os elementos de matriz, correspondentes à interação de um terceiro sítio com os dois citados anteriormente, são desprezados.

Ao invés de utilizar elementos de matriz, entre os orbitais, quantizados com respeito a uma direção particular no espaço, essa aproximação utiliza os elementos de matriz com relação ao eixo entre esses orbitais. Neste caso, os elementos de matriz são comumente nomeados como $V_{ss\sigma}$,

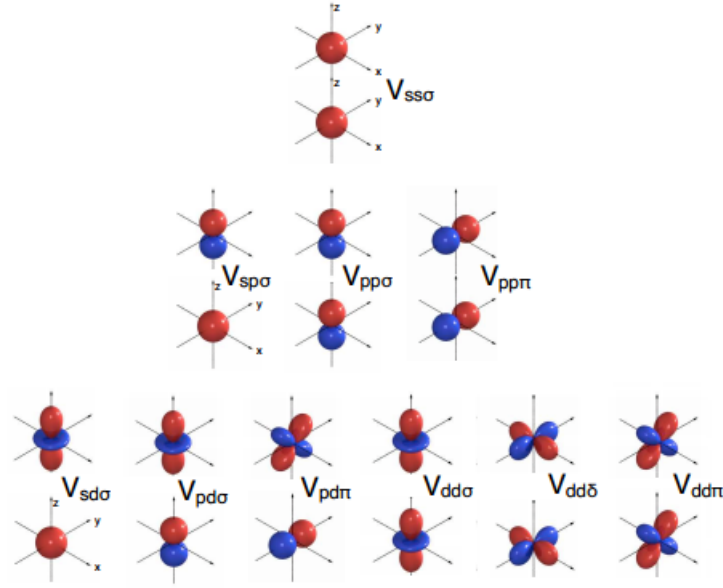


Figura 1: Representação gráfica dos elementos de matriz utilizados na aproximação de dois centros de Slater-Koster.

$V_{sp\sigma}$, $V_{pp\sigma}$, $V_{pp\pi}$, $V_{sd\sigma}$, $V_{pd\sigma}$, $V_{pd\pi}$, $V_{dd\sigma}$, $V_{dd\delta}$ e $V_{dd\pi}$, representados na Fig 1. Tal representação pode ser estendida para os orbitais f caso necessário. Essa formulação permite o cálculo de elementos de matriz para quaisquer estrutura cristalina arbitrária. Os elementos de matriz dependem dos parâmetros de Slater-Koster, mostrados na Fig 1, e da direção entre dois átomos vizinhos dadas pelos cossenos diretores l, m, n que correspondem respectivamente a parcela das direções x, y, z , de forma que representamos \vec{T} o vetor que liga dois sítios diferentes (vetor de hopping ou salto) pela seguinte notação

$$\vec{T} = |T| (l, m, n)$$

onde $|T|$ é o módulo do vetor. O elemento de matriz é representado pela seguinte notação $M_{\gamma, \gamma'}(l, m, n)$, onde $\gamma(\gamma')$ representa o orbital atômico. Com isso podemos listar abaixo as expressões, oriundas dessa aproximação, utilizadas nesse trabalho.

$$M_{px, px}(l, m, n) = l^2 V_{pp\sigma} + (1 - l^2) V_{pp\pi}$$

$$M_{px, py}(l, m, n) = lm V_{pp\sigma} - lm V_{pp\pi}$$

$$M_{px, pz}(l, m, n) = ln V_{pp\sigma} - ln V_{pp\pi}$$

$$M_{py, py}(l, m, n) = m^2 V_{pp\sigma} + (1 - m^2) V_{pp\pi}$$

$$M_{py,pz}(l, m, n) = mnV_{pp\sigma} - mnV_{pp\pi}$$

$$M_{pz,pz}(l, m, n) = n^2V_{pp\sigma} + (1 - n^2)V_{pp\pi}$$

$$M_{px,dz^2}(l, m, n) = l \left(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2) \right) V_{pd\sigma} - \sqrt{3}ln^2V_{pd\pi}$$

$$M_{py,dz^2}(l, m, n) = m \left(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2) \right) V_{pd\sigma} - \sqrt{3}mn^2V_{pd\pi}$$

$$M_{pz,dz^2}(l, m, n) = n \left(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2) \right) V_{pd\sigma} - \sqrt{3}n(l^2 + m^2)V_{pd\pi}$$

$$M_{px,dxy}(l, m, n) = \sqrt{3}l^2mV_{pd\sigma} + m(1 - 2l^2)V_{pd\pi}$$

$$M_{py,dxy}(l, m, n) = \sqrt{3}m^2lV_{pd\sigma} + l(1 - 2m^2)V_{pd\pi}$$

$$M_{pz,dxy}(l, m, n) = \sqrt{3}lmnV_{pd\sigma} - 2lmnV_{pd\pi}$$

$$M_{px,dx^2-y^2}(l, m, n) = \frac{\sqrt{3}}{2}l(l^2 - m^2)V_{pd\sigma} + l(1 - l^2 + m^2)V_{pd\pi}$$

$$M_{py,dx^2-y^2}(l, m, n) = \frac{\sqrt{3}}{2}l(l^2 - m^2)V_{pd\sigma} - m(1 + l^2 - m^2)V_{pd\pi}$$

$$M_{pz,dx^2-y^2}(l, m, n) = \frac{\sqrt{3}}{2}n(l^2 - m^2)V_{pd\sigma} - n(l^2 - m^2)V_{pd\pi}$$

$$M_{px,dyz}(l, m, n) = \sqrt{3}lmnV_{pd\sigma} - 2lmnV_{pd\pi}$$

$$M_{py,dyz}(l, m, n) = \sqrt{3}m^2nV_{pd\sigma} + n(1 - 2m^2)V_{pd\pi}$$

$$M_{pz,dyz}(l, m, n) = \sqrt{3}n^2mV_{pd\sigma} + m(1 - 2n^2)V_{pd\pi}$$

$$M_{px,dzx}(l, m, n) = \sqrt{3}l^2nV_{pd\sigma} + n(1 - 2l^2)V_{pd\pi}$$

$$M_{py,dzx}(l, m, n) = \sqrt{3}lmnV_{pd\sigma} - 2lmnV_{pd\pi}$$

$$M_{pz,dzx}(l, m, n) = \sqrt{3}ln^2V_{pd\sigma} + l(1 - 2n^2)V_{pd\pi}$$

$$M_{dz^2,dz^2}(l, m, n) = \left(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)\right)^2 V_{dd\sigma} + 3n^2(l^2 + m^2)V_{dd\pi} + \frac{3}{4}(l^2 + m^2)^2 V_{dd\delta}$$

$$M_{dz^2,dxy}(l, m, n) = \sqrt{3}lm\left(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)\right)V_{dd\sigma} - 2\sqrt{3}n^2lmV_{dd\pi} + \frac{\sqrt{3}}{2}lm(1 + n^2)V_{dd\delta}$$

$$M_{dz^2,dx^2-y^2}(l, m, n) = \frac{\sqrt{3}}{2}(l^2 - m^2)\left(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)\right)V_{dd\sigma} + \sqrt{3}n^2(m^2 - l^2)V_{dd\pi} \\ + \frac{\sqrt{3}}{4}(1 + n^2)(l^2 - m^2)V_{dd\delta}$$

$$M_{dz^2,dyz}(l, m, n) = \sqrt{3}mn\left(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)\right)V_{dd\sigma} + \sqrt{3}mn(l^2 + m^2 - n^2)V_{dd\pi} \\ + \frac{\sqrt{3}}{2}mn(l^2 + m^2)V_{dd\delta}$$

$$M_{dz^2,dzx}(l, m, n) = \sqrt{3}ln\left(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)\right)V_{dd\sigma} + \sqrt{3}ln(l^2 + m^2 - n^2)V_{dd\pi} \\ + \frac{\sqrt{3}}{2}ln(l^2 + m^2)V_{dd\delta}$$

$$M_{dxy,dxy}(l, m, n) = 3l^2m^2V_{dd\sigma} + (l^2 + m^2 - 4l^2m^2)V_{dd\pi} + (n^2 + l^2m^2)V_{dd\delta}$$

$$M_{dxy,dx^2-y^2}(l, m, n) = \frac{3}{2}lm(l^2 - m^2)V_{dd\sigma} + 2lm(m^2 - l^2)V_{dd\pi} + \frac{1}{2}lm(l^2 - m^2)V_{dd\delta}$$

$$M_{dxy,dyz}(l, m, n) = 3lm^2nV_{dd\sigma} + ln(1 - 4m^2)V_{dd\pi} + ln(m^2 - 1)V_{dd\delta}$$

$$M_{dxy,dzx}(l, m, n) = 3l^2mnV_{dd\sigma} + mn(1 - 4l^2)V_{dd\pi} + mn(l^2 - 1)V_{dd\delta}$$

$$M_{dx^2-y^2,dx^2-y^2}(l, m, n) = \frac{3}{4}(l^2 - m^2)^2V_{dd\sigma} + (l^2 + m^2 - (l^2 - m^2)^2)V_{dd\pi} \\ + \left(n^2 + \frac{1}{4}(l^2 - m^2)^2\right)V_{dd\delta}$$

$$M_{dx^2-y^2,dyz}(l, m, n) = \frac{3}{2}mn(l^2 - m^2)V_{dd\sigma} - mn(1 + 2(l^2 - m^2))V_{dd\pi} \\ + mn\left(1 + \frac{1}{2}(l^2 - m^2)\right)V_{dd\delta}$$

$$M_{dx^2-y^2,dzx}(l, m, n) = \frac{3}{2}nl(l^2 - m^2)V_{dd\sigma} + nl(1 - 2(l^2 - m^2))V_{dd\pi} \\ - nl\left(1 - \frac{1}{2}(l^2 - m^2)\right)V_{dd\delta}$$

$$M_{dyz,dyz}(l, m, n) = 3m^2n^2V_{dd\sigma} + (m^2 + n^2 - 4m^2n^2)V_{dd\pi} + (l^2 + m^2n^2)V_{dd\delta}$$

$$M_{dyz,dxz}(l, m, n) = 3ln^2mV_{dd\sigma} + lm(1 - 4n^2)V_{dd\pi} + lm(n^2 - 1)V_{dd\delta}$$

$$M_{dxz,dxz}(l, m, n) = 3l^2n^2V_{dd\sigma} + (l^2 + n^2 - 4l^2n^2)V_{dd\pi} + (m^2 + l^2n^2)V_{dd\delta}$$

I.3 PARÂMETROS DE SALTO

Neste apêndice mostraremos a definição dos parâmetros de salto do modelo utilizando os parâmetros de Slater-Koster (SK) mostrados nas tabelas (1) e (2).

$$k_0 = \frac{3}{2}V_{pd\pi}^e \cos\theta \sin^2\theta - \frac{\sqrt{3}}{2}V_{pd\sigma}^e \cos\theta \left(\sin^2\theta - \frac{1}{2}\cos^2\theta\right) \quad (16)$$

	MoS2	MoSe2	MoTe2	WS2	WSe2
E_{d0}^e	-0.4939	-0.1276	-0.6630	-0.3609	-0.5558
E_{d1}^e	-0.2473	-0.2724	-0.2852	-0.7364	-1.934
E_{s1}^e	-4.5716	-6.1588	-0.5923	-5.0982	-2.9498
E_{s2}^e	-8.3498	-7.3399	-3.7035	-9.4019	-6.5922
$V_{pd\pi}^e$	-1.2413	-1.4295	-0.6279	-1.2119	-0.9139
$V_{pd\sigma}^e$	4.2398	3.4524	2.2362	5.2769	5.1750
$V_{pp\sigma}^e$	-0.0914	1.2630	0.8198	-0.3943	0.1311
$V_{pp\pi}^e$	-0.4619	-0.4857	-0.2483	-0.4069	-0.2475
$V_{dd\sigma}^e$	-0.6717	-0.6674	-0.4795	-0.8942	-0.8697
$V_{dd\pi}^e$	0.5706	0.5573	-0.0934	0.7347	0.6206
$V_{dd\delta}^e$	0.2729	0.0970	0.1656	0.3417	0.3743
$K_{pp\sigma}^e$	0.3723	0.2372	0.1169	0.1415	0.1197
$K_{pp\pi}^e$	0.0014	0.0249	0.2683	0.0261	0.1075
$K_{dd\sigma}^e$	0.0314	0.0776	-0.1493	0.0508	0.0443
$K_{dd\pi}^e$	0.0961	0.0573	-0.0627	0.1278	0.0912
$K_{dd\delta}^e$	-0.0305	-0.04778	0.0360	-0.0091	-0.0447

Tabela 1: Parâmetros SK pares, em eV, utilizados no MTB para as monocamadas de DCMTs, o índice e/o corresponde a parte par/ímpar do Hamiltoniano, os parâmetros Ed/Es representam a energia do sítio para os átomos M/X, os parâmetros de salto V estão relacionados às interações de primeiros vizinhos entre átomos do tipo M-M, X-X e M-X, os parâmetros de salto K representam as interações de segundos vizinhos entre átomos do tipo M-M e X-X.

$$k_1 = -\frac{\sqrt{3}}{2} V_{pd\pi}^e \cos\theta \sin^2\theta + \frac{1}{2} V_{pd\sigma}^e \cos\theta \left(\sin^2\theta - \frac{1}{2} \cos^2\theta \right) \quad (17)$$

$$k_2 = \sqrt{3} V_{pd\pi}^e \cos^2\theta \sin\theta + V_{pd\sigma}^e \cos\theta \left(\sin^2\theta - \frac{1}{2} \cos^2\theta \right) \quad (18)$$

$$k_3 = V_{pd\pi}^e \cos\theta \quad (19)$$

$$k_4 = -\frac{3\sqrt{3}}{8} V_{pd\sigma}^e \cos^3\theta - \frac{1}{2} V_{pd\pi}^e \cos\theta \left(1 - \frac{3}{2} \cos^2\theta \right) \quad (20)$$

$$k_5 = -\frac{3}{8} V_{pd\sigma}^e \cos^3\theta - \frac{\sqrt{3}}{2} V_{pd\pi}^e \cos\theta \left(1 - \frac{1}{2} \cos^2\theta \right) \quad (21)$$

$$k_6 = -\frac{\sqrt{3}}{2} V_{pd\pi}^e \cos^2\theta \sin\theta + \frac{3}{4} V_{pd\sigma}^e \cos^2\theta \sin\theta \quad (22)$$

$$k_7 = k_5 \quad (23)$$

	MoS2	MoSe2	MoTe2	WS2	WSe2
E_{d2}^o	0.5624	0.3046	0.0491	0.8877	0.6233
E_{s1}^o	-1.5251	-1.3298	-1.3905	-1.8175	-1.5016
E_{s2}^o	-0.6737	-0.9459	-0.0094	-1.0191	-1.4824
$V_{pd\pi}^o$	-0.7614	-0.6811	-0.5048	-0.8115	-0.7688
$V_{pd\sigma}^o$	2.2251	2.0197	1.8294	2.4044	2.1733
$V_{pp\sigma}^o$	0.8131	0.9449	0.8459	0.8415	0.9703
$V_{pp\pi}^o$	-0.2763	-0.3039	-0.4143	-0.2661	-0.2920
$V_{dd\sigma}^o$	-0.8950	-0.8950	-0.8950	-0.8950	-0.8950
$V_{dd\pi}^o$	0.0150	0.01637	0.3267	-0.0142	-0.0469
$V_{dd\delta}^o$	0.0497	0.0965	0.3033	0.0036	0.0923
$K_{pp\sigma}^o$	-0.0395	-0.0293	0.0114	-0.0169	-0.0451
$K_{pp\pi}^o$	0.0092	-0.0094	-0.0092	0.0262	0.0113
$K_{dd\sigma}^o$	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100
$K_{dd\pi}^o$	0.0051	0.0140	-0.0617	-0.0135	0.0096
$K_{dd\delta}^o$	0.0184	0.0354	0.1002	-0.0191	0.0140

Tabela 2: Parâmetros SK ímpares, em eV, utilizados no MTB para as monocamadas de DCMTs, o índice e/o corresponde a parte par/ímpar do Hamiltoniano, os parâmetros Ed/Es representam a energia do sítio para os átomos M/X, os parâmetros de salto V estão relacionados às interações de primeiros vizinhos entre átomos do tipo M-M, X-X e M-X, os parâmetros de salto K representam as interações de segundos vizinhos entre átomos do tipo M-M e X-X.

$$k_8 = -\frac{\sqrt{3}}{2} \cos^3\theta V_{pd\sigma}^e - \cos\theta \sin^2\theta V_{pd\pi}^e \quad (24)$$

$$k_9 = -\frac{\sqrt{3}}{8} \cos^3\theta V_{pd\sigma}^e + \frac{1}{2} V_{pd\pi}^e \cos\theta \left(1 + \frac{1}{2} \cos^2\theta\right) \quad (25)$$

$$k_{10} = \frac{1}{2} V_{pd\pi}^e \cos^2\theta \sin\theta - \frac{\sqrt{3}}{4} V_{pd\sigma}^e \cos^2\theta \sin\theta \quad (26)$$

$$k_{11} = -\frac{\sqrt{3}}{2} V_{pd\pi}^o \cos^2\theta \sin\theta + \frac{3}{4} V_{pd\sigma}^o \cos^2\theta \sin\theta \quad (27)$$

$$k_{12} = \sqrt{3} V_{pd\sigma}^o \cos^2\theta \sin\theta + V_{pd\pi}^o (1 - 2 \cos^2\theta) \sin\theta \quad (28)$$

$$k_{13} = \frac{\sqrt{3}}{4} V_{pd\sigma}^o \cos^2\theta \sin\theta + V_{pd\pi}^o \left(1 - \frac{1}{2} \cos^2\theta\right) \sin\theta \quad (29)$$

$$k_{14} = -\frac{\sqrt{3}}{2} V_{pd\sigma}^o \sin^2\theta \cos\theta - \frac{1}{2} V_{pd\pi}^o (1 - 2 \sin^2\theta) \cos\theta \quad (30)$$

$$k_{15} = V_{pd\pi}^o \sin\theta \quad (31)$$

$$k_{16} = \frac{3\sqrt{3}}{4} V_{pd\sigma}^o \cos^2\theta \sin\theta + V_{pd\pi}^o \left(1 - \frac{3}{2} \cos^2\theta\right) \sin\theta \quad (32)$$

$$k_{17} = -\frac{\sqrt{3}}{2} V_{pd\pi}^o \cos^2\theta \sin\theta + \frac{3}{4} V_{pd\sigma}^o \cos^2\theta \sin\theta \quad (33)$$

$$k_{18} = -\frac{3}{2} V_{pd\sigma}^o \sin^2\theta \cos\theta - \frac{\sqrt{3}}{2} V_{pd\pi}^o (1 - 2 \sin^2\theta) \cos\theta \quad (34)$$

$$t_0 = \frac{3}{4} V_{dd\delta}^e + \frac{1}{4} V_{dd\sigma}^e \quad (35)$$

$$t_1 = \frac{3}{8} V_{dd\delta}^e - \frac{3}{8} V_{dd\sigma}^e \quad (36)$$

$$t_2 = -\frac{\sqrt{3}}{8} V_{dd\delta}^e + \frac{\sqrt{3}}{8} V_{dd\sigma}^e \quad (37)$$

$$t_3 = V_{dd\pi}^e \quad (38)$$

$$t_4 = \frac{3}{16} V_{dd\delta}^e + \frac{1}{4} V_{dd\pi}^e + \frac{9}{16} V_{dd\sigma}^e \quad (39)$$

$$t_5 = -\frac{\sqrt{3}}{16} V_{dd\delta}^e + \frac{\sqrt{3}}{4} V_{dd\pi}^e - \frac{3\sqrt{3}}{16} V_{dd\sigma}^e \quad (40)$$

$$t_6 = \frac{1}{4} V_{dd\delta}^e + \frac{3}{4} V_{dd\sigma}^e \quad (41)$$

$$t_7 = \frac{1}{16} V_{dd\delta}^e + \frac{3}{4} V_{dd\pi}^e + \frac{3}{16} V_{dd\sigma}^e \quad (42)$$

$$t_8 = V_{dd\delta}^o \quad (43)$$

$$t_9 = \frac{1}{4} V_{dd\delta}^o + \frac{3}{4} V_{dd\pi}^o \quad (44)$$

$$t_{10} = -\frac{\sqrt{3}}{4} V_{dd\delta}^o + \frac{\sqrt{3}}{4} V_{dd\pi}^o \quad (45)$$

$$t_{11} = V_{dd\pi}^o \quad (46)$$

$$t_{12} = \frac{3}{4} V_{dd\delta}^o + \frac{1}{4} V_{dd\pi}^o \quad (47)$$

$$p_0^{e/o} = V_{pp\sigma}^{e/o} \quad (48)$$

$$p_1^{e/o} = \frac{3}{4} V_{pp\pi}^{e/o} + \frac{1}{4} V_{pp\sigma}^{e/o} \quad (49)$$

$$p_2^{e/o} = \frac{-\sqrt{3}}{4} V_{pp\pi}^{e/o} + \frac{\sqrt{3}}{4} V_{pp\sigma}^{e/o} \quad (50)$$

$$p_3^{e/o} = V_{pp\pi}^{e/o} \quad (51)$$

$$p_4^{e/o} = \frac{1}{4} V_{pp\pi}^{e/o} + \frac{3}{4} V_{pp\sigma}^{e/o} \quad (52)$$

$$u_0 = \frac{3}{4} K_{dd\delta}^e + \frac{1}{4} K_{dd\sigma}^e \quad (53)$$

$$u_1 = \frac{3}{8} K_{dd\delta}^e - \frac{3}{8} K_{dd\sigma}^e \quad (54)$$

$$u_2 = \frac{\sqrt{3}}{8} K_{dd\delta}^e - \frac{\sqrt{3}}{8} K_{dd\sigma}^e \quad (55)$$

$$u_3 = -\frac{\sqrt{3}}{4} K_{dd\delta}^e + \frac{\sqrt{3}}{4} K_{dd\sigma}^e \quad (56)$$

$$u_4 = \frac{3}{16} K_{dd\delta}^e + \frac{1}{4} K_{dd\pi}^e + \frac{9}{16} K_{dd\sigma}^e \quad (57)$$

$$u_5 = K_{dd\pi}^e \quad (58)$$

$$u_6 = \frac{\sqrt{3}}{16} K_{dd\delta}^e - \frac{\sqrt{3}}{4} K_{dd\pi}^e + \frac{3\sqrt{3}}{16} K_{dd\sigma}^e \quad (59)$$

$$u_7 = \frac{1}{16} K_{dd\delta}^e + \frac{3}{4} K_{dd\pi}^e + \frac{3}{16} K_{dd\sigma}^e \quad (60)$$

$$u_8 = \frac{1}{4} K_{dd\delta}^e + \frac{3}{4} K_{dd\sigma}^e \quad (61)$$

$$u_9 = \frac{3}{4} K_{dd\delta}^o + \frac{1}{4} K_{dd\pi}^o \quad (62)$$

$$u_{10} = K_{dd\pi}^o \quad (63)$$

$$u_{11} = -\frac{\sqrt{3}}{4} K_{dd\delta}^o + \frac{\sqrt{3}}{4} K_{dd\pi}^o \quad (64)$$

$$u_{12} = \frac{1}{4} K_{dd\delta}^o + \frac{3}{4} K_{dd\pi}^o \quad (65)$$

$$u_{13} = K_{dd\delta}^o \quad (66)$$

$$q_0^{e/o} = \frac{1}{4} K_{pp\pi}^{e/o} + \frac{3}{4} K_{pp\sigma}^{e/o} \quad (67)$$

$$q_1^{e/o} = K_{pp\pi}^{e/o} \quad (68)$$

$$q_2^{e/o} = -\frac{\sqrt{3}}{4} K_{pp\pi}^{e/o} + \frac{\sqrt{3}}{4} K_{pp\sigma}^{e/o} \quad (69)$$

$$q_3^{e/o} = \frac{3}{4} K_{pp\pi}^{e/o} + \frac{1}{4} K_{pp\sigma}^{e/o} \quad (70)$$

$$q_4^{e/o} = K_{pp\sigma}^{e/o} \quad (71)$$

$$h_1^{e/o} = V_{pp\pi}^{e/o} \quad (72)$$

$$h_2^{e/o} = V_{pp\sigma}^{e/o} \quad (73)$$