



TESE DE DOUTORADO

Eronildo Cornélio de Castro

Mecanismos de emissão de éxciton intercamadas e polarização de vales em heteroestruturas de van der Waals formadas por DMTs-2H

Brasília - DF

Novembro de 2022

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA**

Eronildo Cornélio de Castro

Dinâmica de éxcitons no vale de heteroestruturas de van der Waals formadas por Dicalcogenetos de Metais de Transição (DMTs-2H)

Tese apresentada ao Instituto de física da Universidade de Brasília, como pré-requisito para a obtenção do título de Doutor em Física Teórica.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Luciano de A. Fonseca

Coorientador: Prof. Dr. Qu Fanyao

Brasília - DF

Novembro de 2022

Eronildo Cornélio de Castro

Dinâmica de éxcitons no vale de heteroestruturas de van der Waals formada por Dicalcogenetos de Metais de Transição (DMTs-2H)

Tese apresentada ao Instituto de física da Universidade de Brasília, como pré-requisito para a obtenção do título de Doutor em Física Teórica.

Parecer da banca examinadora:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio Luciano Almeida Fonseca - UPS
Presidente da Banca

Profa. Dra. Helena de Souza Bragança Rocha, IF/UnB
Examinadora Interna

Prof. Dr. Augusto Miguel Alcalde Milla, UFU
Examinador Externo

Prof. Dr. Bernhard george Enders Neto, FUP
Examinador Externo

Brasília, DF
24 de Novembro de 2022

*Im Memoriam de meus pais, João Clímaco e Terezinha Maria
com muito amor e reconhecimento por ser tando amado.*

"Duas asas impelirão o espírito humano para o alto, o amor e a sabedoria. Através do amor valorizamo-nos para a vida e através da sabedoria somos pela vida valorizados".

(F. C. Xavier/Emmanuel)

Agradecimentos

Ao concluir mais esta etapa de estudo e qualificação profissional, preciso reconhecer que o resultado é a soma das pequenas e grandes contribuições de todas as pessoas com as quais interagi ao longo dos quatro anos que dediquei ao intenso trabalho acadêmico no Instituto de Física da Universidade de Brasília (IF/UnB). Por isso, quero deixar grafados aqui meus agradecimentos.

Em primeiro lugar quero agradecer a Deus, causa primeira de todas as coisas, pela vida e por mais essa oportunidade, que para além da construção intelectual e do aprimoramento profissional, me proporcionou o contato com a arte do encontro, como diria Drummond, o poeta, apesar de tantos desencontros.

A minha esposa Rose Maiara por me acompanhar nessa jornada, experimentando o desconforto provocado pelo distanciamento do lar, ao meu filho João Clímaco que chegou nesse período para alegrar nossas vidas e demais familiares e amigos.

Ao professor Dr. Antonio L. de A. Fonseca (UnB) pela orientação, apoio e incentivo com que me acolheu, e ao professor Dr. Qu Fanyao (UnB), coorientador da pesquisa, pela atenção e a disponibilidade para discutir e encaminhar ideias visando sempre a elevação da qualidade das produções científicas, e pelos ensinamentos que levo para a vida.

Minha gratidão a Professora Dra. Helena de Brangaça (UnB) e ao professor Dr. Alexandre Dias (UnB) pela presteza, ensinamentos e contribuições nas discussões e encaminhamentos do projeto, no desenvolvimento de passos importantes da pesquisa e da construção da tese.

Aos colegas do grupo de pesquisa Vilmara Paixão, David Brandão, Liu e Carlos Cornélio pela colaboração indispensáveis para o andamento dos trabalhos, e aos amigos Dr. Jorge e ao Dr. Railson Vasconcelos pela disposição e colaborações quando por mim foram solicitados.

Resumo

Os dicalcogenetos de metais de transição (DMTs) bidimensionais (2D), com fórmula geral MX_2 , onde $\text{M}=\text{W}/\text{Mo}$ e $\text{X}=\text{S}/\text{Se}/\text{Te}$ constituem uma plataforma ideal para a exploração e o controle de propriedades físicas da matéria na nanoescala, abrindo novos horizontes para aplicações em dispositivos eletrônicos e fotônicos. Esses materiais são encontrados na natureza na forma tridimensional (3D, *bulk*) e, semelhante ao grafeno, podem ser sintetizados em camadas de espessura atômica (quase bidimensional), possibilitando o acesso a fenômenos originários do confinamento quântico próprio de materiais em baixa dimensionalidades. Monocamadas de DMTs possuem características semicondutoras e apresentam *gap* direto nos pontos não equivalentes K e K' da zona de Brillouin. Devido ao confinamento espacial e à blindagem dielétrica reduzida, esses materiais possuem forte interação Coulombiana, de modo que o espectro de fotoluminescência é dominado por pares de elétrons e buracos fortemente ligados (éxcitons). Além disso, a assimetria de inversão temporal e o forte acoplamento spin-órbita (ASO) possibilitam a excitação seletiva dos vales via luz circularmente polarizada e, conseqüentemente, o acoplamento dos graus de liberdade do spin e do pseudo spin do vale. Essas propriedades favorecem o controle da dinâmica de éxcitons no vale da nano estrutura (monocamada, bicamada e heterobcamadas) o que gera novas perspectivas para aplicações na valetrônica e spintrônica. Os estudos sobre essa subárea da matéria condensada carecem ser aprofundados, afim de superar alguns desafios que ainda persistem, como os curtos tempos de vida dos éxcitons e da coerência dos vales (da ordem de ps), gerados pela forte hibridização entre as funções de onda de elétrons e buracos. No entanto, em estudos recentes têm-se observado a possibilidade de formação de éxcitons intercamadas, tanto em bicamadas quanto em heteroestruturas, herdando os graus de liberdade de spin e vale de éxcitons intra camadas nas monocamadas de DMTs. Essa nova espécie excitônica apresenta tempos de recombinação e de espalhamento intervalares, muito maiores o que os tempos característicos dos éxcitons intra camada. Enquanto as monocamadas de TMDs já foram extensivamente estudadas, as heteroestruturas ainda são pouco exploradas, conferindo, portanto, uma grande motivação para a nossa pesquisa. Nesse contexto, propomos um modelo teórico capaz de descrever a dinâmica de éxcitons nos vales de uma heteroestrutura de van der Waals formada por WS_2/MoS_2 . O nosso modelo nos permitiu aprofundar o entendimento sobre os mecanismos de espalhamento de éxcitons intercamada através do estudo das propriedades de emissão, com o espectro de fotoluminescência (PL) e da polarização do vale (VP).

Palavras-chaves: Heteroestruturas de DMTs, éxcitons, propriedades ópticas, valetrônica, spintrônica.

Abstract

Two-dimensional (2D) transition metal dichalcogenides (TMDs) with general formula MX_2 , where $M=W/Mo$ and $X=S/Se/Te$ constitute an ideal platform for the exploration and control of physical properties of matter at the nanoscale, opening new horizons for applications in electronic and photonic devices. These materials are found in nature in volumetric form and, similar to graphene, can be synthesized in layers of atomic thickness, allowing access to phenomena originating from the quantum confinement typical of low dimensional materials. TMD monolayers have semiconductor characteristics and exhibit direct *gap* at the non-equivalent points K and K' of the Brillouin zone. Due to spatial confinement and reduced dielectric shielding, these materials have strong Coulombian interaction, so that the photoluminescence spectrum is dominated by strongly bonded electron-hole pairs (excitons). Furthermore, the time reversal asymmetry and the strong spin-orbit coupling (SOC) enable the selective excitation of valleys via circularly polarized light and, consequently, the coupling of the spin and pseudo spin degrees of freedom of the valley. These properties favor the control of the exciton dynamics in the valley of the nanostructure (monolayer, bilayer, and heterolayer) and dazzle new perspectives for applications in vaelectronics and spintronics. The studies in this subarea of condensed matter still need to be deepened in order to overcome some challenges that still persist, such as the short lifetime of the excitons and the valley coherence (of the order of ps), generated by the strong hybridization between the wave functions of electrons and holes. However, recent studies have observed the possibility of interlayer exciton formation, both in bilayers and in heterostructures, inheriting the spin and valley degrees of freedom of intra-layer excitons in monolayers of TMDs. This new excitonic species exhibit recombination and scattering interval times (tens of ns), much longer than the characteristic times of the intra-layer excitons. While monolayers of TMDs have already been extensively studied, heterostructures are still poorly explored, thus conferring a great motivation for our research. In this context, we propose a theoretical model capable of describing the dynamics of excitons in the valleys of a van der Waals heterostructure formed by WS_2/MoS_2 . Our model has allowed us to deepen our understanding of the mechanisms of interlayer exciton scattering by studying the emission properties, with the photoluminescence spectrum (PL) and the valley polarization (VP). The results of our study are of high relevance, either by presenting new results for the lifetimes of excitons, especially of the dark interlayer type, with a high degree of polarization (close to one unit), or by the presentation of techniques that made feasible in the studies contributing to the progress of this promising line of research.

Key-words: Heterostructures of TMD, excitons, optical properties, vaelectronics, spintronics.

Lista de ilustrações

Figura 1	– Evolução da construção científica com materias de baixa dimensionalidade: a) descoberta do grafite, (b) aplicação do grafite na escrita, (c) síntese do grafeno e (d) projeções nas aplicações tecnológicas.	18
Figura 2	– Publicações anuais de DMTs 2D incluindo MoS ₂ , MoSe ₂ , fósforo preto, MXenes, e total de DMTs 2D no período 2004-2015. Fonte: Wonbong Choi <i>et al.</i> [1].	19
Figura 3	– Morfologia da superfície AFM da película de WSe ₂ cultivada em diferentes substratos: grafeno epitaxial, grafeno CVD, safira, e nitreto de boro. Fonte: Wonbong Choi <i>et al.</i> [1].	20
Figura 4	– (a) Ilustração da estrutura de bandas em monocamadas de DMTs e (b) espectro de fotoluminescência para luz circularmente polarizado com σ^+ e σ^- . Fonte: Xião <i>et al.</i> [2], adaptada.	21
Figura 5	– Possíveis combinações para DMTs. Os elementos dentro do quadro laranja representam a família dos calcogênios, enquanto os elementos dentro dos quadros verdes representam os possíveis membros da família dos metais de transição. Fonte: Gibney [3], adaptada.	24
Figura 6	– (a) Representação estrutural dos politipos de DMTs 1T, 2H e 3R, (b) correspondente coordenação dos átomos metálicos, com vistas laterais e superiores das formas estratificadas. Fonte: Agnieszka Kuc [4], adaptada.	25
Figura 7	– (a) Vista de cima do monocamada MX ₂ . A esfera grande é M e a esfera pequena é X. R ₁ até R ₆ mostram os vizinhos mais próximos de M-M. A região sombreada mostra a célula bidimensional 2D com constante de malha a. (b) Esquema para a estrutura da coordenação prismática trigonal, correspondente ao triângulo azul em (a). (c) A primeira zona 2D de Brillouin com pontos K especiais. b ₁ e b ₂ são os vectores de base recíproca. Os dois vales não equivalente K e K' são mostrados em preto e os seus equivalentes em cor sinza. Fonte: D. Xiao <i>et al.</i> [2], adaptada.	26
Figura 8	– Top: Esquema da técnica de clivagem micromecânica (o método da fita adesiva escocesa) para produzir estruturas com poucas camadas. A fita adesiva da linha superior é utilizada para clivar as poucas camadas superiores de um cristal a granel. A parte inferior esquerda da fita com flocos removidos é então ressaltada contra o substrato de escolha. Na parte inferior direita alguns flocos ficam sobre o substrato, mesmo sobre a fita adesiva removida. Fonte: Novoselov [5], adaptada.	28
Figura 9	– Representação esquemática dos diversos métodos de síntese dos materiais 2D. Fonte: Vestince [6], adaptada.	29

Figura 10 – Esquema para as densidades de estados (DOS) de DMTs extraídos de diferentes grupos de elementos da Tabela Periódica, mostrando os diferentes deslocamentos dos orbitais d em estruturas com geometria prismática octaédrica e trigonal. Os símbolos DOS descrevem as simetrias das estruturas. Fonte: Agnieszka Kuc [4], adaptada.	30
Figura 11 – Estruturas de banda sem spin spin-órbita (SOC do inglês: spin orbit coupling) ao longo do caminho M- Γ -K-M para monocamada de MoS ₂ (a) e WS ₂ (b), e respectivamente, obtidas por cálculo DFT usando QUANTUM ESPRESSO [7] com pseudopotencial GGA-PBE e Monkhorst-Pack (pontos vermelhos) e pelo nosso modelo TB (curvas azuis). Fonte: Dias <i>et al.</i> [8], adaptada.	32
Figura 12 – Estrutura da banda das monocamadas de DMTs, com e sem SOC, ao longo do caminho M- Γ -K-M, obtido através do cálculo DFT, através do pacote Quantum Espresso, com o funcional de troca-correlação GGA-PBE, com o pseudopotencial não relativístico, utilizando um Monkhorst pack (pontos vermelhos) e pelo o modelo de TB (curvas azuis) para (a) MoS ₂ (b) WS ₂ respectivamente. Fonte: Dias <i>et al.</i> [8], adaptada.	33
Figura 13 – Estrutura de banda da monocamada de MoS ₂ nas proximidades dos pontos K e K'. (a) sem acoplamento spin-orbita (SOC), (b) com campo de troca, mas sem SOC, (c) com SOC, (d) com campo de troca e SOC e e e com campo de troca e SOC mas com polarização de spin invertida para (d), as cores vermelha e azul indicam os estados de spin-up e spin-down, respectivamente. Fonte: Chen <i>et al.</i> [9], adaptada.	34
Figura 14 – (a) Representação esquemática do par elétron-buraco no espaço real (exciton de Wannier-Mott), mostrando a forte correlação espacial dos dois constituintes. A seta indica o vetor de onda do centro de massa responsável pelo movimento do éxciton como um todo. (b) Uma função típica de onda de exciton calculada para a monocamada MoS ₂ . O módulo ao quadrado da função de onda dos elétrons é traçado em escala de cores para a posição do buraco fixada na origem. O inset mostra a função de onda correspondente no espaço dos momentos através da zona Brillouin, incluindo os estados excitônicos em K e K'. (c) Representação do éxciton no espaço recíproco com as contribuições dos éxcitons nas bandas de condução e de valência (BV), respectivamente, mostradas esquematicamente pelas larguras das áreas sombreadas. Fonte: Wang <i>et al.</i> [10], adaptada.	35

Figura 15 – Processo de recombinação num semiconductor. (a) Recombinação de banda para banda. (b) Transição da banda para o receptor. (c) Transição de doador para valência. (d) Transição do doador para o aceitador. (e) Recombinação através de um centro profundo. (f) Recombinação não-radiativa através de um centro estado intermediário. (g) Recombinação Auger de banda para banda. Fonte: Rui Chen <i>et al.</i> [11].	36
Figura 16 – Diferentes tipos de éxciton em nanomateriais atomicamente finos e heteroestruturas relacionadas. Éxcitons claros e escuros. Fonte: Mueller e Malic [12], adaptada.	37
Figura 17 – (a) Formação de excitons inter-camada, onde os electrons e buracos estão localizados em diferentes camada, (b) PL de uma heteroestrutura MoSe ₂ /WSe ₂ resolvida em termos energéticos e de tempo, ilustrando o aparecimento de éxcitons inter camada fortemente pronunciados. Fonte: Mueller e Malic [12], adaptada.	38
Figura 18 – Representação esquemática para éxcitons claros do tipo A e B intravale em monocamadas de WX ₂ e MoX ₂ nos vales K e K'.	39
Figura 19 – Éxcitons escuros A e B intravale em monocamadas de WX ₂ e MoX ₂ nos vales K e K'.	39
Figura 20 – Éxcitons claros A e B intervala em monocamadas de WS ₂ e MoS ₂ nos vales K, K' e Λ	40
Figura 21 – (a) Distribuição das energias de ligação estimadas a partir de um NLCF e calculadas por RPA. A grande maioria dos compostos reduz sua energia no intervalo 13 a 21 meV/Å ² . Alguns compostos particulares são marcados. (b) Energia necessária para a esfoliação de uma única camada de uma estrutura de várias camadas em função do número de camadas n, conforme esquematicamente indicado no inset. Fonte: Björkman, T. <i>et al.</i> [13].	41
Figura 22 – Representação esquemática de heteroestruturas com camadas e dois tipos de materiais A e B, e três tipos de alinhamentos I, II e III. As bandas de condução são representadas na cor vermelha e a banda de valência na cor azul. Fonte: Wang <i>et al.</i> [14], adaptada.	43
Figura 23 – Alinhamento e estrutura de banda de heteroestruturas MoS ₂ /WS ₂ . (a) Esquema do alinhamento de banda teoricamente previsto para uma heteroestrutura MoS ₂ /WS ₂ , que forma uma heterojunção de tipo II. A excitação óptica das camadas de MoS ₂ leva elétrons e buracos a se posicionarem em comadas diferentes. (b) Ilustração de uma heteroestrutura MoS ₂ /WS ₂ com uma monocamada MoS ₂ deitada sobre uma monocamada WS ₂ . Os elétrons e buracos criados pela luz são mostrados separados em diferentes camadas. Fonte: adaptada de [15].	44

Figura 24 – Ilustração do processo de excitação e formação de éxciton intra e intercama- das: (1) absorção óptica inter-bandas na monocamada, (2) transferência de carga intercamaada, (3) formação e ligação intercamaada. Fonte: P. Rivera <i>et</i> <i>al.</i> [16].	45
Figura 25 – Estruturas de banda para as heteroestruturas MoS ₂ /WS ₂ , MoS ₂ /WSe ₂ e WS ₂ /WSe ₂ . Paineis de (a-c), estruturas em banda para MoS ₂ /WS ₂ para o espaçamento das camadas é (a) 0,5Å menor que as distâncias de equilíbrio, (b) igual às distâncias de equilíbrio, (c) 0,5Å maior que as distâncias de equilíbrio. Paineis de (e-g), estruturas de banda para MoS ₂ /WSe ₂ quando o espaçamento de camadas é (e) 0,5 Å menor do que as distâncias de equilíbrio, (f) igual às distâncias de equilíbrio, e (g) 0,5 Å mais do que as distâncias de equilíbrio. Paineis de (i-k), estruturas de banda para WS ₂ /WSe ₂ quando o espaçamento de camadas é (i) 0,5 Å menor do que as distâncias de equilíbrio, (j) igual às distâncias de equilíbrio e (k) 0,5 Å mais do que as distâncias de equilíbrio. Fonte: Wang <i>et al.</i> [17].	46
Figura 26 – Estrutura de banda (a) de vdWs MoS ₂ /WS ₂ calculada utilizando a estrutura optimizada a nível Perdew-Burke-Ernzerhof com inclusão da correcção do acoplamento spin-orbit. A energia zero está definido para o nível Fermi. Densidades de carga (b) e (c) para o máximo da banda valência e o mínimo da banda de condução são obtidas de os pontos K e K', respectivamente. O valor da superfície isosuperficial é fixado em $5 \times 10^3 \cdot e bohr^{-3}$. Fonte: Zhao, colaborador.	53
Figura 27 – (a) Spin e b) Estrutura de banda resolvida em uma heteroestrutura de MoS ₂ /WS ₂ . A barra de cor em (a) indica o estado de spin, enquanto em (b) mostra a informação da camada.	54
Figura 28 – Comparação entre resultados da DFT (linhas sólidas) e as bandas de energia do $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ para a heteroestrutura com a pilha AB, $t_h = 0,1$ eV. (b) e (c) zoom em torno do vale K. Os códigos de cor indicam o spin e a camada, respectiva- mente. Em (b) as as linhas rosas representam o WS ₂ e as verdes o MoS ₂ e em (c) vermelho indica o spin <i>up</i> e azul o spin <i>down</i>	59
Figura 29 – Monocamada de DMT 2H, entre dois meios dielétricos. Adaptada de [18] .	61
Figura 30 – Representação esquemática do mecanismo de relaxamento do spin de Elliot- Yafet: A direção do vetor de ondas eletrônicas muda com a ocorrência de eventos de dispersão. Em cada evento de dispersão, existe uma probabilidade do spin não flipar, levando ao relaxamento. Fonte: https://www.iue.tuwien.ac.at/phd/osintsev/ , adaptada.	69

Figura 31 – Esquema para o mecanismo de relaxamento do spin de Dyakonov-Perel: O spin do elétron (setas vermelhas) precessam em torno de um campo magnético efetivo \vec{B}_n (seta azul) experimentando, por conseguinte, uma desfasagem. Fote: Griesbeck, Michael [19], adaptada.	70
Figura 32 – Esquema do mecanismo Bir-Aronov-Pikus: A colisão entre eletrons (vermelho) e buracos (azul) leva a um spin-flip através da interacção de troca de spin-flip do par e-h. Fote: Griesbeck, Michael [19], adaptada.	71
Figura 33 – Regras de selecção de vale e transição óptica de spin. Curvas sólidas (tracejadas) denotam bandas com down(up) quantificadas ao longo da direção fora do plano. A divisão na banda de condução é exagerada. ω_u e ω_d são respectivamente as frequências de transição das duas bandas de valência dividida no topo para a banda de condução na base. Fonte: Yu <i>et al.</i> [173].	72
Figura 34 – Espalhamento intravale entre os éxciton claros e escuros em monocamadas de DMTs. (a) e (b) representam os estados claros e escuros nas monocamadas baseadas no molibdênio (MoX_2), respectivamente, e (c) e (d) nas baseadas no tungstênio (WX_2). Nas monocamadas de MoX_2 a ocupação do estado escuro (X_D) depende da transposição de uma barreira de energia com uma taxa de espalhamento ponderada pelo fator de Boltzmann $\frac{1}{\tau_{bd}}u(T)$. Para as de WX_2 , a ocupação do estado escuro (X_D) é energeticamente favorável com uma taxa τ_{bd}	73
Figura 35 – Dependência da intensidade de fotoluminescência com a temperatura em monocamadas WX_2 (pontos vermelhos) e MoX_2 (pontos vermelhos). As intensidades das duas monocamadas estão normalizadas independentemente. Fonte: Zhang e Hua [20].	74
Figura 36 – Modelo esquemático arbitrário para um sistema formado por dois níveis de energia excitados, com espalhamento intravale e intracamada. Fonte: autoral.	76
Figura 37 – Modelo esquemático para um sistema formado por uma heteroestrutura com quatro níveis de energia, que podem sofrer espalhamento intravale com taxa γ_{ij} no vale K (painel azul), $\gamma_{i'j'}$ no vale K' (painel laranja) e intervala com $\gamma_{ij'}$. No painel superior identificamos os vales e spins com código de cores, bem como o tipo de empilhamento usando.	78
Figura 38 – Comparação dos resultados da polarização do vale obtidos pelos métodos numéricos (curva pontilhada) e analíticos (linha sólida azul) com resultados experimentais	80

- Figura 39 – Representações esquemáticas dos estados excitônicos de menor energia (linhas horizontais) e dos canais de dispersão de éxcitons correspondentes nos vales α (área azul do painel (a₁), (b₁) e (c₁)) e β (área laranja do painel (c₁)). As linhas laranja, azul, vermelha e ciano correspondem aos estados excitônicos IX_S, IX_T e DX, respectivamente. (a₁) Éxcitons intracamada e intercâmara (IX_S) claros no vale α , (b₁) Éxcitons intracamada e intercâmara claros no vale β , e intercâmadas (IX_T) escuros em no vale α , (c₁) Éxcitons intracamada e intercâmara (IX_S) claros em α e β e as suas taxas de dispersão. (a₂), (b₂) e (c₂) mostram as intensidades de PL para os casos (a₁), (b₁) e (c₁), respectivamente, em função do campo de troca em meV. 81
- Figura 40 – Representação esquemática para: (a) as bandas de energias relevantes da heteroestruturas de MoS₂/WS₂ com empilhamento AB, formação de éxciton DX na camada WS₂ e, éxciton IX com elétron localizado em CB de MoS₂ e o buraco na VB de WS₂. No painel (b) mostramos os níveis de energias na ausência (tracejadas) e na presença (sólidas) de campo de troca, as setas indicam as transições intravale (verticais) e inter vale (curvas). O vale α da heteroestrutura é formado pelo vale K de WS₂ e K' do MoS₂, enquanto que o vale β compreende o vale K' de WS₂ e o vale K' de MoS₂. 85
- Figura 41 – Representação esquemática do modelo de cinco bandas para a dinâmica de éxciton na heteroestrutura WS₂/MoS₂. As linhas horizontais sólidas (tracejadas) representam níveis de energia com (sem) campo de troca. As setas verticais indicam as transições intravales e processos de relaxamento, enquanto as setas curvas ilustram a dispersão intervale. γ_{ij} representa as correspondentes taxas de transição. $|0\rangle$ é o estado fundamental, $|1\rangle$ ($|1'\rangle$) e $|3\rangle$ ($|3'\rangle$) são estados excitônicos intracamada e intercâmara nos vales $\alpha(\beta)$, respectivamente. 89
- Figura 42 – Taxas de espalhamento intervale (a) $\gamma_{33'}$ e (b) $\gamma_{3'3}$ em função do campo de troca para $\alpha_{ph} = 4 \times 10^4 \text{ ps}^{-1} \text{ eV}^{-3}$. $e - h$ e P representam, respectivamente, as taxas de dispersão de intervale devido à interação de troca elétron-buraco e aos processos assistidos por fônon. T representa a taxa de dispersão para o caso que envolve estes dois canais de dispersão. 92
- Figura 43 – (a) Energia de partícula única nos vales α (linhas sólidas) e β (linhas tracejadas). O inset mostra esquematicamente a formação dos éxcitons intercâmara em α (esquerda) e β (direita), indicados pelos pares de buracos e elétrons dentro das elipses. K e K' referem-se aos vales das monocamadas individuais do DCMT. (b) A energia éxciton nos vales α e β . (c) Separação das energias devido ao efeito Zeeman (VS), definido por $\Delta_{VS} = |E_{\sigma^+} - E_{\sigma^-}|$, onde E_{σ^+} e E_{σ^-} denotam as posições de pico PL da emissão σ^+ no α e emissão σ^- em β , respectivamente. A separação das energias dos vales devido ao efeito Zeeman correspondem a um factor g efetivo do IX sendo igual a 13,64. . . . 94

- Figura 44 – Intensidade de PL das emissões de IX na heteroestrutura WS_2/MoS_2 em substrato magnético, excitado com laser σ^+ , em função do campo de troca para diferentes valores de taxa de transferência de carga entre camadas (τ_{13}). As linhas sólidas e pontilhadas correspondem as emissões de σ^+ e σ^- , respectivamente. Inset: relação de intensidades IX a DX PL para valores diferentes de τ_{13} . Resultados obtidos com $\alpha_{ph} = 5 \times 10^3 \text{ ps}^{-1} \text{ eV}^{-3}$ a $T=4,5 \text{ K}$. 96
- Figura 45 – Espectro de emissão IX no espectro de emissão WS_2/MoS_2 heteroestrutura cultivada em substrato ferromagnético sob excitações σ^- polarizadas por uma potência de laser $P=1 \text{ kW/cm}^2$ para (a) $\tau_{13} = 70 \text{ ps}$ e (b) $0,07 \text{ ps}$, respectivamente. Os picos PL azul e vermelho referem-se às emissões do vale α (σ^+) e no vale β (σ^-), respectivamente. As intensidades de PL em são divididas por um fator de 10 para visibilidade. As linhas tracejadas apenas mostram a separação dos picos nos vales. 97
- Figura 46 – intensidade PL das emissões IX na heteroestrutura WS_2/MoS_2 em substrato ferromagnético, excitado por campo de laser σ^+ , em função do campo de troca para diferentes valores de taxa de transferência de carga intercâmara (τ_{13}). As linhas sólidas e pontilhadas correspondem ao emissões σ^+ e σ^- , respectivamente. O inset mostra a relação entre as intensidades de de PL do IX e do DX para diferentes valores de (τ_{13}). Resultados obtidos com $\alpha_{ph} = 5 \times 10^3 \text{ ps}^{-1} \text{ eV}^{-3}$ a $T=4,5 \text{ K}$ 98
- Figura 47 – intensidade de PL das emissões de IX, excitado por (a) σ^+ , (b) linear, e (c) σ^- luzes, em função do campo magnético para $\gamma_{13} = (70 \text{ ps})^{-1}$ e $T=4,5 \text{ K}$, para diferentes valores de α_{ph} . As curvas sólidas e tracejadas representam as intensidades PL das emissões IX nos vales α e β , respectivamente 100
- Figura 48 – Polarizações de vale de emissões IX em função do campo de troca em heteroestrutura WS_2/MoS_2 cultivada num substrato magnético a $T=4,5 \text{ K}$ e $\gamma_{13} = (70 \text{ ps})^{-1}$. (a) Para diferentes polarizações da luz, com $\alpha_{ph} = 5 \times 10^3 \text{ ps}^{-1} \text{ eV}^{-3}$. O azul e o vermelho As curvas correspondem a luz circularmente polarizada com σ^+ e σ^- , enquanto que a preta é obtida por excitação laser linearmente polarizada. (b) Para diferentes α_{ph} . A linha tracejada separa a polarização positiva e negativa do vale, para orientação ocular. 101

- Figura 49 – Formação de éxcitons singlete e tripleto em uma heteroestrutura de van der Waals (vdWs) formada por WS₂/MoS₂, ensanduichada por camadas ferromagnéticas. (a) Estrutura geométrica da heteroestrutura magnética de vdWs, constituída por WS₂/MoS₂ e envolvida por substratos magnéticos bidimensionais. (b) Formação de éxcitons singlete (IX_S, elipse cinzenta oblíqua) e éxcitons tripleto (IX_T, elipse negra oblíqua) no vale α (painel esquerdo) e no vale β (painel direito). O éxciton intracamada (X_D, elipse cinzenta vertical), criado por uma luz circularmente polarizada σ^+ ressonante com o éxciton tipo A na monocamada de WS₂, é também mostrado. (c) Interruptor de ordem de troca de energia dos estados singlete e tripleto no vale β , ocorrendo em $J_{ex} = J_c$. Para $J_{ex} < J_c$, o IX_T é o estado fundamental, emitindo luz circularmente polarizada σ^- . Para $J_{ex} > J_c$, os éxcitons IX_S passam a ser o estado fundamental, emitindo luz σ^+ 105
- Figura 50 – a) Bandas de energia, b) curvatura de Berry e c) momento magnético do vale da heteroestrutura WS₂/MoS₂ para as duas bandas de condução mais baixas (c_{1,↓}, c_{1,↑}) e bandas de valência (v_{1,↑}) nas proximidades do vale α . O início em (a) é um zoom para ilustrar a divisão da energia. 106
- Figura 51 – Dependência do campo de troca da energia: (a) das duas BC mais baixas, (b) do éxciton IX_S (linhas vermelhas) e do IX_T (linhas azuis) nos vales α (linhas sólidas) e β (linhas tracejadas) da heteroestrutura de WS₂/MoS₂ cultivada em substrato ferromagnético. As setas pretas em (a) indicam os estados do spin. A separação de energia do singlete e do tripleto $\Delta_{ST}^{\alpha(\beta)}$, e a divisão do vale de Zeeman $\Delta E_{SS'} (\Delta E_{TT'})$ nos vales $\alpha(\beta)$ são indicado por setas bidirecionais verdes. (c) Representação esquemática dos estados de éxcitons mais baixos (linhas horizontais) e a dispersão de éxcitons em canais correspondentes nos vales α (região azul) e β (região laranjas). As linhas laranja, azul e vermelha correspondem aos estados excitônicos, IX e DX, respectivamente. Os estados $|3\rangle(|3'\rangle)$ e $|4\rangle(|4'\rangle)$ correspondem a IX₃ (IX_{3'}) e IX₄ (IX_{4'}) no vale $\alpha(\beta)$. As setas verticais sólidas correspondem a transições intra vales: excitação (para cima), relaxação (para baixo) e recombinação radiativa (setas sombreadas para baixo), enquanto as setas tracejadas indicam a dispersão dos decaimentos intervalares. 109
- Figura 52 – (a) Dependência da intensidade de PL para os éxcitons singlete IX_S e tripleto IX_T, para $J_{ex} = 0$, no vale α e (b) polarização do vale do singlete e tripleto para $J_{ex} = 0,98$ meV. As curvas sólidas correspondem à nossa previsão teórica, enquanto os círculos e triângulos verdes são dados experimentais fornecidos na literatura [21] para WS₂/MoS₂, (a), e [22] para MoS₂/MoSe₂/MoS₂, (b), heteroestrutura excitada por campo laser circularmente polarizado com σ^+ . 110

- Figura 53 – A dependência da intensidade de PL do campo de exchange, bem como a polarização do vale, ambas para IX com $T = 4, 5$ K. A heteroestrutura de WS_2/MoS_2 foi excitada com uma luz circularmente polarizada σ^+ ressonante com o éxciton A da monocamada de WS_2 . No painel (a) mostramos a intensidade das emissões do singlete (vermelha) e do tripleto (azul) em α (linhas sólidas) e no vale β (linhas tracejadas). Os parâmetros de acoplamento éxciton-fônon são $\alpha_S = 3.0 \times 10^4 \text{ eV}^{-3} \text{ ps}^{-1}$ e $\alpha_T = 1.0 \times 10^2 \text{ eV}^{-3} \text{ ps}^{-1}$. (b) A razão das intensidades de PL do IX_S e do IX_T nos vales α (linha sólida) e β (linha tracejada) em função do campo de troca. (c) VP das emissões do singlete (sólido) e tripleto (tracejado) em função do campo de troca e da força de acoplamento éxciton-fônon α_T , onde $\alpha_S = 3.0 \times 10^2 \alpha_T$ 113
- Figura 54 – Intensidade PL e polarização do vale das emissões do singlete (azul) e do tripleto (vermelho) IX a $T = 4,5$ K e acoplamento éxciton-fônon $\alpha_S = 3.0 \times 10^4 \text{ eV}^{-3} \text{ ps}^{-1}$ e $\alpha_T = 1.0 \times 10^2 \text{ eV}^{-3} \text{ ps}^{-1}$. (a-d) intensidade PL das emissões de éxciton singlete e tripleto como função de temperatura nos vales α (solid) e β (tracejado), respectivamente. (a) e (b) correspondem a $J_{ex} < J_c$ ($J_{ex} = 1,74 \text{ meV}$), enquanto (c) e (d) para $J_{ex} > J_c$ ($J_{ex} = 5,21 \text{ meV}$). (e) e (f) polarização do vale das emissões de IX. 115
- Figura 55 – Comparação entre as estruturas de bandas para o WS_2 calculadas com DFT (linhas sólidas) e com o $\vec{k} \cdot \vec{p}$ (pontos). 139
- Figura 56 – Comparação entre as estruturas de bandas para o WS_2 calculadas com DFT (linhas sólidas) e com o $\vec{k} \cdot \vec{p}$ (pontos). 140

Lista de abreviaturas e siglas

DCMT - Dicalcogenetos de Metais de Transição

CVD - Chemical Vapor Deposition (Deposição Química de Vapor)

LEM - Liquid Exfoliation Method (Método de Esfoliação Líquida)

DFT - Density Functional Theory (Teoria do Funcional de Densidade)

GGA - Generalized Gradient Approximation (Aproximação Generalizada de Gradiente)

SOC - Spin Orbit Coupling (acoplamento spin-órbita)

vdW - van der Waals

LED - *Light Emissor Diode*

LASRs - *Light Amplification by Stimulated Emission Radiation*

LDA - Local Density Approximation (Aproximação de Densidade Local)

MTB - Método de Tight Binding

CB - Banda de condução

VB - Banda de Valência

BSE - Equação de Bethe-Salpeter

PL - Fotoluminescência

VP - Polarização do Vale

Sumário

	Sumário	16
1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	Monocamadas de DMTs-2H	23
2.1.1	Estrutura cristalina	24
2.1.2	Métodos de fabricação	27
2.1.3	Estrutura da banda eletrônica	30
2.1.4	Estados excitônicos	34
2.1.4.1	Éxciton claro e escuro intravale	38
2.1.4.2	Éxcitons claro e escuro intervale	40
2.2	Estruturas de van der Waals	40
2.2.1	Interação de van der Waals	41
2.2.2	Estrutura cristalina das Heteroestruturas de DMTs	42
2.2.3	Estrutura de bandas das heteroestrutura de vdW	45
3	MÉTODOS	48
3.1	Teoria do Funcional da Densidade	48
3.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	51
3.2	Cálculos de primeiros princípios aplicado a heteroestrutura	52
3.3	Curvatura de Berry	54
3.4	Modelo $k \cdot p$	56
3.4.1	Modelo $k \cdot p$ para monocamadas de DMTs	56
3.4.2	Modelo $k \cdot p$ para Heteroestruturas MoS_2/WS_2	58
3.4.3	Modelo $k \cdot p$ para a heteroestrutura MoS_2/WS_2 cultivada em substrato magnético	59
3.5	Equação de Bethe-Salpeter para a física de éxciton	60
3.5.1	Interação da Luz com a matéria	65
3.6	Mecanismo de espalhamento na monocamdas e heteroestruturas de van der Waals	68
3.6.1	O mecanismo Dyakonov-Perel	69
3.6.2	O mecanismo Bir-Aronov-Pikus (BAP)	71
3.7	Seleção óptica do vale	72
3.8	Espalhamento de portadores de carga	73
3.9	Modelo de Equações de Taxas	75

3.10	Formação de éxcitons claros na heteroestrutura WS_2/MoS_2	77
3.11	Formação de éxcitons claros e escuros na heteroestrutura WS_2/MoS	80
4	EMISSÃO DE ÉXCITON INTERCAMADA SINGLETO	84
4.1	Emissão do exciton claro	84
4.1.1	Parâmetros e mecanismos de espalhamento	90
5	POLARIZAÇÃO DO ÉXCITON TRIPLETO NA HVDW	103
5.1	Polarização do exciton tripleto no vale	103
5.2	Resultados	104
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	117
	REFERÊNCIAS	119
	APÊNDICES	136
	APÊNDICE A – SIMULAÇÃO DE RECOZIMENTO PARA ESTIMA- TIVA DE PARÂMETROS DO MODELO $\vec{k} \cdot \vec{p}$	137
	APÊNDICE B – CÁLCULO DO TEMPO DE VIDA DO ÉXCITON	140
	APÊNDICE C – PUBLICAÇÕES	144

1 Introdução

A descoberta do grafeno em 2004 [23] quebrou um paradigma relacionado ao estudo dos materiais de baixa dimensionalidade que já durava décadas. Esse feito, assinalou um passo importante para a engenharia de fabricação, caracterização e exploração das propriedades físicas (elétricas, ópticas, etc.) em materiais bidimensionais¹. É válido notar que esta descoberta, para além de ratificar a ciência como construção humana, cuja trajetória é referenciada por grandes contribuições científicas, inicialmente, separadas por longos períodos, como exemplo, os 350 anos que separaram a descoberta do grafite - mineral - de sua aplicação na escrita, e os 500 anos [6] para a sintetização do grafeno, abre caminhos para a fabricação de novos materiais sintéticos. Nesse contexto, destacam-se os dicalcogenetos de metais de transição, amplamente utilizada na literatura, para nos referirmos a família dos dicalcogenetos de metais de transição que, em contra partida à característica metálica do grafeno, são semicondutores espotâneos, garantindo a ampliação da diversidade de materiais com propriedades distintas e, conseqüentemente, dos horizontes tecnológicos.

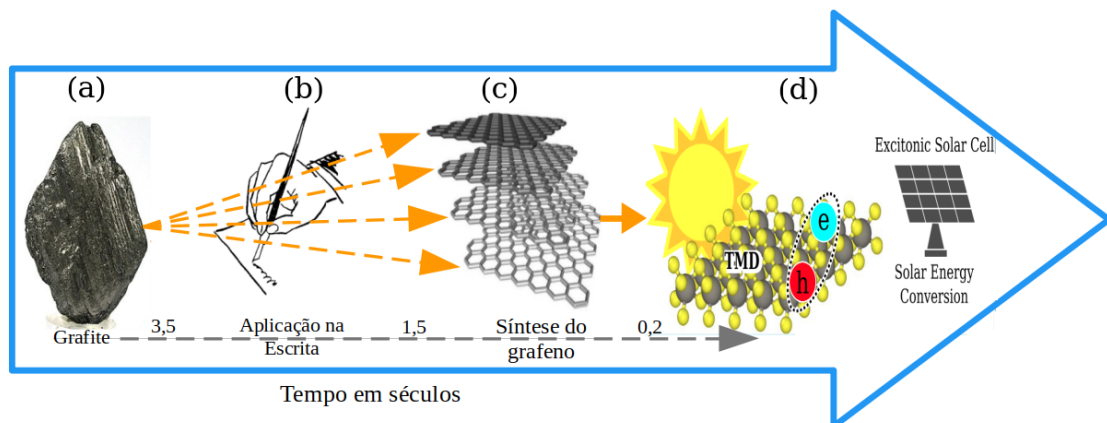


Figura 1 – Evolução da construção científica com materiais de baixa dimensionalidade: a) descoberta do grafite, (b) aplicação do grafite na escrita, (c) síntese do grafeno e (d) projeções nas aplicações tecnológicas.

O esquema da Figura (1.a,b) mostra a linha do tempo com dois eventos importantes do período pré-grafênico, que durou aproximadamente cinco séculos entre a descoberta do grafite e a síntese do grafeno e, os painéis (c) e (d) destacam eventos do período pós-grafênico, que inicia com a fabricação de novos materiais 2D e se estende até atuais possibilidades de aplicações. É notável a rápida evolução das contribuições científicas através do estudo dos

¹ Os materiais bidimensionais, ou apenas materiais 2D, formam uma categoria de materiais recente que pretende revolucionar várias áreas da tecnologia. Eles são formados apenas por uma ou camadas de átomos e não são periódicos numa determinada dimensão, o que garante a eles diversas propriedades distintas.

materiais bidimensionais nos últimos 20 anos, principalmente a partir de 2012, com o crescimento exponencial das publicações.

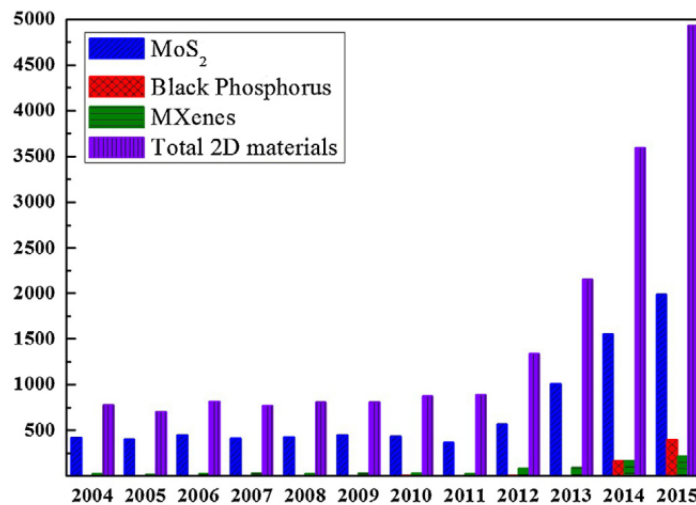


Figura 2 – Publicações anuais de DMTs 2D incluindo MoS₂, MoSe₂, fósforo preto, MXenes, e total de DMTs 2D no período 2004-2015. Fonte: Wonbong Choi *et al.* [1].

O estudo das propriedades físicas dos semicondutores, sobretudo dos materiais da família dos DMTs, é de grande interesse do ponto de vista tecnológico, uma vez que esses materiais apresentam novas possibilidades para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e fotônicos, como transistores, diodos emissores de luz (LED, do inglês *Light Emitter Diode*), fotodetectores e LASERs (do inglês *Light Amplification by Stimulated Emission Radiation*) [24]. Com um número crescente de novos materiais semicondutores descobertos, as possibilidades de novos estudos têm crescido exponencialmente, como mostra a análise de Choi *et al.* apresentado na Figura 2 para o período de 2004 a 2015. Dentre os materiais estudados, a família dos DMTs (2D-2H), constitui uma plataforma ideal para a exploração e controle de propriedades físicas da matéria em nanoescala. Estes materiais são encontrados na natureza na forma de *bulk*, mas, de forma semelhante ao grafeno, podem ser reduzidos a camadas de espessura atômica.

A síntese de camadas atômicas finas e controláveis, em grande escala e uniformes de diversas DMTs 2D, ainda é uma questão que merece atenção. No entanto essa dificuldade vem sendo gradativamente superada através da utilização de várias técnicas, dentro das abordagens de cima para baixo e de baixo para cima, incluindo esfoliação mecânica, esfoliação química, e deposição química de vapor (CVD). Na Figura 3, exemplificamos a morfologia da superfície de WSe₂, via microscopia de força atômica (AFM, do inglês: *Atomic Force Microscope*), cultivada em diferentes substratos. Alguns dos aspectos gerais da engenharia de fabricação de monocamadas de DMTs serão abordadas no próximo capítulo, reservado à apresentação da família do DMTs, com foco nos materiais estudados nessa tese.

No limite de monocamadas os DMTs apresentam propriedades únicas, como por

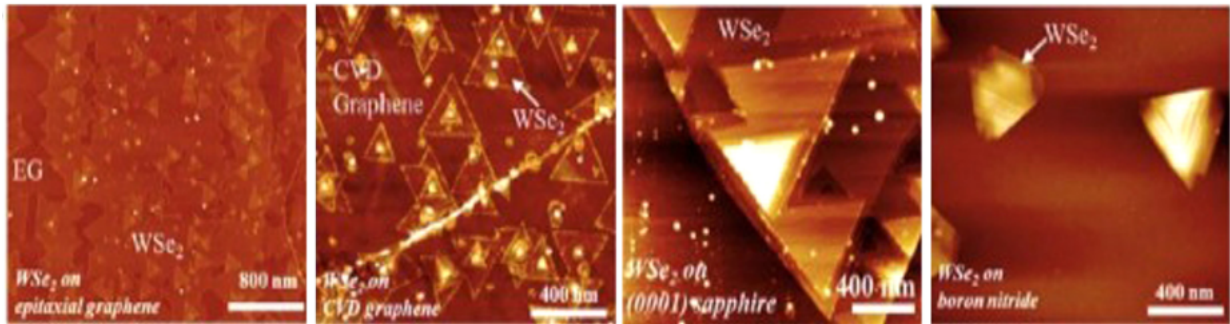


Figura 3 – Morfologia da superfície AFM da película de WSe_2 cultivada em diferentes substratos: grafeno epitaxial, grafeno CVD, safira, e nitreto de boro. Fonte: Wonbong Choi *et al.* [1].

exemplo, *gap* semiconductor direto nos pontos de alta simetria $\text{K}(\text{K}')$ da zona de Brillouin²(ver Figura 4). Devido ao confinamento espacial e à blindagem dielétrica reduzida, estes materiais possuem forte interação Coulombiana, de forma que o espectro de fotoluminescência é dominado por éxcitons³. Além disso, a quebra da simetria de inversão temporal⁴ e o forte acoplamento spin-órbita (SOC do inglês *Spin-Orbit Coupling*), possibilitam a manipulação seletiva de éxcitons nos vales $\text{K}(\text{K}')$ via luz circularmente polarizada, levando ao acoplamento dos graus de liberdade de spin e vale. Tais propriedades têm sido apresentadas como alternativas promissoras para aplicações na valetrônica e na spintrônica. No entanto, os éxcitons em monocamadas de DMTs apresentam tempos de vida muito curtos (da ordem de ps), isto, aliado à forte hibridização entre as funções de onda de elétrons e buracos, e ao eficiente espalhamento intervale constitui um desafio para possíveis aplicações.

Na monocamada de DMTs, elétrons e buracos encontram-se localizados nos pontos K e K' da primeira zona de Brillouin, levando a uma natureza semicondutora como mostra a Figura (4.a). Além disso, as monocamadas de DMTs apresentam estrutura cristalina de inversão assimétrica levando os estados eletrônicos a apresentarem quiralidades diferentes permitindo, portanto, a ocorrência de transições interbandas nos pontos K e K' através da aplicação de luz

² Em física do estado sólido e física da matéria condensada, a primeira zona de Brillouin é definida como a célula unitária do espaço recíproco. Da mesma forma que a rede cristalina é dividida em células de Wigner-Seitz para redes de Bravais, a rede recíproca associada é dividida em zonas de Brillouin. [25]

³ Ao foto-excitar o material em estudo, elétrons migram da banda de valência para a banda de condução deixando o espaço que ocupavam vazio, neste caso, quando o par formado pelo elétron e o buraco permanecem fortemente ligados diz-se que o conjunto é uma quasipartícula denominada de exciton.

⁴ A reversão temporal consiste em inverter a direção do eixo do tempo. Para entender como esta operação pode ser uma simetria conservada ou violada vamos recorrer a dois exemplos. Uma bola é lançada em direção a uma das tabelas de uma mesa de sinuca, colide com ela e volta ao ponto de saída. Este processo é filmado mas o filme se inicia com a bola já em movimento. Uma pessoa assiste ao filme duas vezes, na primeira ele é projetado como foi filmado e na segunda é passado de trás para frente. Esse espectador não poderá dizer quais das duas projeções corresponde ao sentido real. Neste caso, dizemos que a simetria T é conservada. Agora imagine o filme de um jarro que cai de uma mesa e se quebra ao atingir o chão. Não haverá dificuldade em diferenciar a seqüência projetada na direção em que foi filmada da passada na direção oposta. Este é um processo para o qual a reversão temporal não é válida, dizemos que neste caso a simetria T é violada.

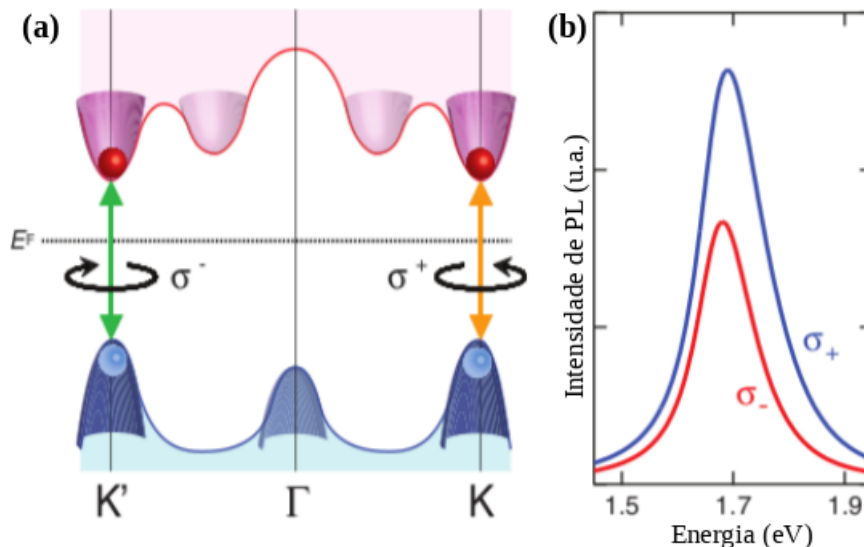


Figura 4 – (a) Ilustração da estrutura de bandas em monocamadas de DMTs e (b) espectro de fotoluminescência para luz circularmente polarizado com σ^+ e σ^- . Fonte: Xião *et al.* [2], adaptada.

circularmente polarizada com σ^+ e σ^- , respectivamente (dicroísmo circular do vale) [2]. Estas características são suprimidas em cristais individuais em *bulk* porque a simetria de inversão é recuperada enquanto a estrutura de banda muda levando o gap de directo para indireto [26].

A família dos DMTs é formada por um grande número de compostos dos quais alguns são mais estudados, no limite das monocamadas, por exemplo, o MoS₂, MoSe₂, WS₂, WSe₂. No entanto, as bicamadas, principalmente as heteroestruturas ainda são pouco exploradas, carecendo portanto, de investigação mais profunda. É nesse contexto que nasce a grande motivação para a nossa pesquisa, que visa estender os estudos do vale do éxciton em heteroestruturas de (vdW) baseadas em DMTs, para tanto, desenvolvemos um modelo teórico capaz de descrever a dinâmica do vale dos éxcitons intra e intercamadas, claros e escuros.

Podemos obter importantes informações, a respeito de monocamadas de DMTs, por meio do cálculo da estrutura das bandas de energia eletrônica realizados pela DFT (do inglês *Density Functional Theory*) e por medidas experimentais de espectroscopia. Estudos desta natureza mostram, por exemplo, que alguns DMTs em *bulk* apresentam gap de energia indireto, no entanto, quando reduzido à camada única passam a ter gap direto [27]. Essa característica são confirmada por medidas de microscopia de fluorescência [26] e são muito importantes no estudo das propriedades ópticas desses materiais.

No estudo das monocamadas de DMTs, são investigados os éxcitons intracamada ou diretos (DX). Em investigações recentes com estruturas formadas a partir do empilhamento de monocamadas desses materiais (bicamadas), foi observada a existência da espécie de éxcitons intercamada (IX), cuja trasição é favorecida, principalmente, devido ao empilhamento das camadas do tipo II. Diferente do éxciton DX, no éxciton IX, o buraco e o elétron encontram-se

localizados em camadas diferentes. Essa característica reflete, significativamente, na melhoria das propriedades físicas da amostra uma vez que a distância entre as camadas podem ser regulada. Os éxcitons IX herdam algumas características, como os graus de liberdade de spin e de vale, observados nas transições intracamada. Neste caso, os tempos de recombinação e espalhamento intervale são da ordens de nanossegundos, muito superior aos tempos característicos dos éxcitons intracamada, que são da ordem de picossegundos, ou seja, os tempos de vida do éxciton IX são muito mais longo que os tempos de vida dos éxcitons DX.

A tese está organizada em seis capítulos incluindo esta introdução, estruturados da seguinte forma: no capítulo 2 realizamos uma revisão bibliográfica acerca da família dos DMTs, incluindo a formação dos diversos compostos, a estrutura cristalina, o cálculos da estrutura de bandas, abordamos os principais métodos de obtenção da monocamada, bem como os tipos de éxcitons que pode ser formados intra (inter) vale(camada). No capítulo 3, revisamos os principais métodos utilizados no desenvolvimento dos cálculos de sistemas de muitos corpos, como a dinâmica de éxcitons nas monocamadas, bicamadas e heteroestruturas com base em DMTs. Partimos da equação de Shrodinger para muitos corpos, descrevemos brevemente a teoria do funcional da densidade (TFD), a equação de Bethe-Salpeter (EBS) para o éxciton, o modelo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ e a técnica de equações de taxa.

No capítulo 4 fornecemos detalhes de uma investigação teórica sobre a dinâmica de éxcitons intercamadas (IX_S) no vale de uma heteroestrutura formada por MoS_2/WS_2 , com configuração de empilhamento AB cultivada em substrato ferromagnético. Descobrimos que o processo de transferência de cargas entre camadas altera drasticamente a emissão IX, bem como a sua polarização do vale (PV). O efeito de proximidade magnética (EPM)⁵ exercido pelo substrato ferromagnético, por outro lado, gera uma divisão da energia de Zeeman do vale para campo zero que suprime a despolarização induzida pela interação de troca do elétron-buraco. Notavelmente, ao contrário da habitual dispersão de éxciton-fônon que prejudica a PV, a dispersão assistida por fônon entre dois estados separados do éxciton IX nos diferentes vales promove um desequilíbrio populacional desta espécie excitônica nestes estados, dando origem a um PV gigante. Portanto, uma combinação destas quantidades físicas experimentalmente sintonizáveis (taxa de transferência de carga entre camadas, intensidade de MPE e força de acoplamento éxciton-fônon) fornece uma ferramenta promissora para integrar as emissões magneto-ópticas emergentes e os seus PV.

No capítulo 5, relatamos a dinâmicas do vale de excitons inter camadas com spin-singlete (IX_S) e spin-triplete (IX_T) em heteroestruturas de van der Waals formadas de WS_2/MoS_2 e sujeitas a um campo de troca. Devido ao seu carácter de intercamda, os excitons intercamadas (IX) possuem um longo tempo de coerência dos vales, para além de uma longa vida radiativa, especialmente para o IX_T , que é crucial para a manipulação de pseudospin dos vales. Finalmente no capítulo 6, apresentamos as nossas conclusões e perspectivas para futuros trabalhos.

⁵ Na língua inglesa o fenômeno é nomeado *Magnetic Proximity Effect (MPE)*.

2 Revisão bibliográfica

Os primeiros anos do século XXI consolidaram, significativamente, o estudo dos materiais bidimensionais (2D) na área da física da matéria condensada. O grafeno é o pioneiro na fabricação, caracterização e exploração física de materiais atômicamente finos. Devido a suas propriedades extraordinárias, ele tem feito grande sucesso desde a sua descoberta em 2004 [23]. Apesar de sua característica semimetálica implicar na ausência de *gap*¹ entre as bandas de energia, característica essencial para aplicações em dispositivos óptico-eletrônicos [1], os estudos com o grafeno apontam para diversas possibilidades de aplicações, além de impulsionarem a fabricação de outros materiais 2D, como a família dos DMTs, que para além da possibilidade de serem obtidos em camadas de espessura subnanométrica apresentam propriedades óptica e eletrônicas únicas que apontam para uma nova era tecnológica num futuro próximo.

No presente capítulo apresentaremos características estruturais, conceitos e propriedades eletrônicas, bem como técnicas de fabricação de películas lamelares (camada única) em materiais da família dos MTDs que permitem um melhor entendimento da dinâmica dos estados excitônicos em monocamadas, bicamadas e nas heteroestruturas de van der Waals com base nos compostos do grupo-VIB destacados na Figura (5).

2.1 Monocamadas de DMTs-2H

Os DMTs surgem em complementação ao grafeno e, também, possuem uma estrutura lamelar hexagonal. Sua fase volumétrica (*bulk*) é estratificada em camadas que interagem fracamente entre si através de forças de van der Waals². Cada camada de DMTs é composta por uma crosta de átomos de um metal de transição (M) entre duas camadas de átomos de um calcogênio (X) representada pela fórmula geral MX_2 .

Devido ao grande número de combinações possíveis entre os átomos dos calcogênios e dos metais de transição, os DMTs possuem uma família com um grande número de compostos, dos quais muitos ainda não foram amplamente explorados. Particularmente, para essa tese, os materiais metálicos são representados pelo molibidênio (Mo) ou o tungstênio (W) e o calcogênio (X) será representado pelo enxofre (S), no entanto, na tabela periódica da Figura (5), apresentamos outros exemplos de compostos metálicos destacados com retângulos azuis e calcogênios com retângulos laranja.

Deve-se ressaltar que, apesar do WS_2 e do MoS_2 já terem sido amplamente estudados em

¹ Na física do estado sólido, defini-se a largura da banda proibida, ou simplesmente *gap* de banda, correspondendo à diferença de energia entre a borda superior da banda de valência e a borda inferior da banda de condução

² As fracas interações de vdW, entre as camadas (calcogênio-calcogênio), permitiu a esfoliação mecânica a partir do cristal (*bulk*) de DMTs para obter uma camada de flocos.

monocamadas, investigações em estruturas formadas pelo empilhamento de múltiplas camadas desses materiais ainda carecem de aprofundamento, principalmente, em sistemas formado por materiais diferentes (heteroestruturas) [28]. Outros aspectos relevantes, que justificam a escolha desses materiais, é a similaridade de características importantes, como a constante de rede, que reduz a distorção da rede cristalina nas heteroestruturas, e a formação de alinhamento de bandas de energia do tipo II, possibilitando a hospedagem de elétrons e buracos em camadas diferentes, e portanto, o estudo das transições intercadas, principal objeto de investigação nesta pesquisa.

● Metal de Transição
 ● Calcogênio

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg									
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figura 5 – Possíveis combinações para DMTs. Os elementos dentro do quadro laranja representam a família dos calcogênios, enquanto os elementos dentro dos quadros verdes representam os possíveis membros da família dos metais de transição. Fonte: Gibney [3], adaptada.

Os cristais de DMTs contêm um metal de transição (átomo verde) para cada dois átomos de calcogênio (laranja) podem ser dividida em camadas 2D que são flexíveis, transparentes e excelentes condutores de electricidade. Alguns são também semicondutores [3].

2.1.1 Estrutura cristalina

Na forma 3D (*bulk*), os DMTs são comumente apresentados em três polimorfismos, nomeados de 1T, 2H e 3R, onde as letras T, H e R representam as estruturas trigonal, hexagonal e rhombohedral, respectivamente, e os índices (1,2 e 3) indicam o número de camadas na célula unitária, como esquematizado na Figura (6.a) [4]. O MoS₂ e o WS₂, por exemplo, apresentam as três fases, sendo que o metal de transição está coordenado com seis átomos do calcogênio,

formando um octaedro na fase 1T³ [29] ou um poliedro trigonal prismático nas fases 2H e 3R, sendo a fase 2H predominante na natureza e mais estável que a 3R [30], motivo pelo qual se justifica intensa concentração das investigação.

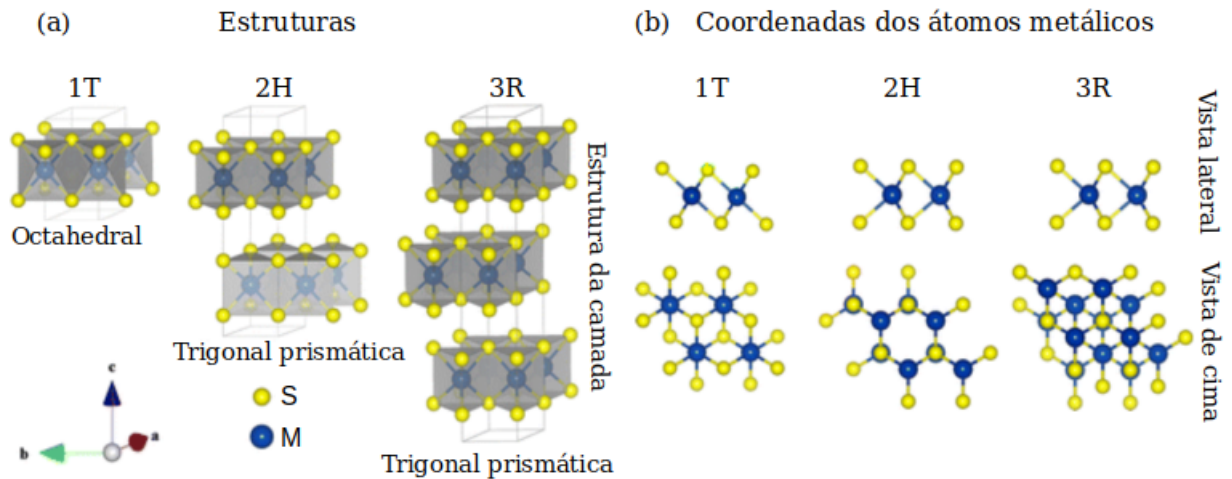


Figura 6 – (a) Representação estrutural dos politipos de DMTs 1T, 2H e 3R, (b) correspondente coordenação dos átomos metálicos, com vistas laterais e superiores das formas estratificadas. Fonte: Agnieszka Kuc [4], adaptada.

A fase 1T apresenta propriedades metálicas e hidrofobicidade e ao ser aquecida torna-se 2H e juntamente com a 3R apresentam propriedade semicondutoras, com um ângulo de contato $<30^\circ$ [31]. Os átomos metálicos são ainda mais distorcidos (ou dimerizados numa direcção), chamada fase T' [32, 33], resultando no deslocamento dos átomos de calcogênio ao longo da direcção z. A coordenação dos átomos metálicos correspondente a cada politipo é apresentada na Figura (30.b) nas perspectivas lateral e superior.

A estrutura cristalina estratificada dos DMTs permite a esfoliação do material em camadas de espessura atômica, com geometria hexagonal, formando um arranjo do tipo colméia como mostra a Figura (7.a). Monocamadas (ML, do inglês: *monolayer*) de DMTs como o MoS₂ e o WS₂ possuem uma base de três átomos (um Mo e dois S). A ML de MoS₂, por exemplo, consiste num plano de átomos Mo rodeado por dois planos de átomos enxofre S de modo que cada átomo de Molibidênio seja coordenado por seis átomos S numa geometria prismática trigonal e cada átomo S seja coordenado por três átomos Mo, como mostra a Figura (7.b).

A posição de cada átomo na célula unitário pode ser calculada através da equação abaixo,

$$\mathbf{R} = \ell\mathbf{R}_1 + m\mathbf{R}_2 + \mathbf{T}_\gamma, \quad (2.1)$$

³ Yang e colaboradores utilizaram difração de raios X para estudar a estrutura da monocamada do MoS₂ preparada via exfoliação por lítio e descobriram a fase 1T [29].

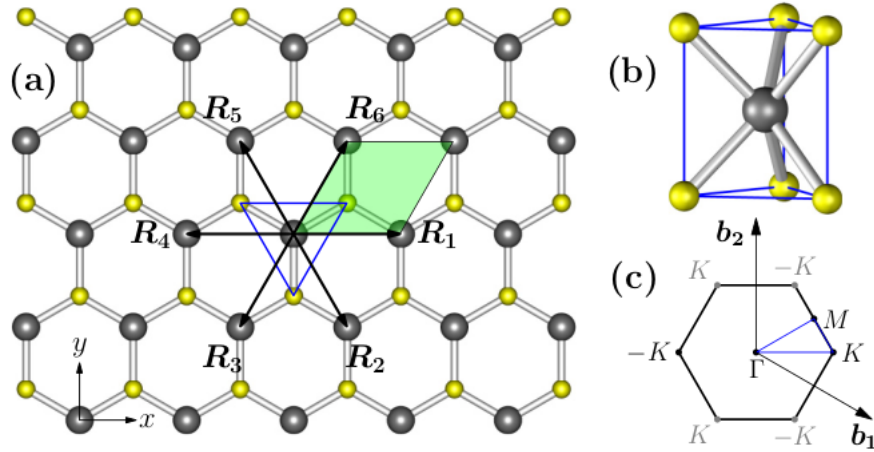


Figura 7 – (a) Vista de cima do monocamada MX_2 . A esfera grande é M e a esfera pequena é X. \mathbf{R}_1 até \mathbf{R}_6 mostram os vizinhos mais próximos de M-M. A região sombreada mostra a célula bidimensional 2D com constante de malha a . (b) Esquema para a estrutura da coordenação prismática trigonal, correspondente ao triângulo azul em (a). (c) A primeira zona 2D de Brillouin com pontos K especiais. \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 são os vetores de base recíproca. Os dois vales não equivalente K e K' são mostrados em preto e os seus equivalentes em cor cinza. Fonte: D. Xiao *et al.* [2], adaptada.

onde $\mathbf{R}_1 = (a, 0, 0)$ e $\mathbf{R}_2 = \left(\frac{a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{2}, 0\right)$ são os vetores da rede de Bravais⁴, correspondente a uma determinada espécie atômica na célula unitária, a é a constante da rede, M o metal de transição e X_b^t corresponde ao calcogênio no plano superior (*top*) e inferior (*bottom*), \mathbf{T}_γ corresponde ao vetor de translação do átomo no interior da célula unitária, com ℓ, m inteiros. Desse modo, os vetores de translação para os três átomos da célula unitária são:

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_M &= (0, 0, 0) \\ \mathbf{T}_t &= \frac{a}{\sqrt{3}\cos\theta}(0, \cos\theta, \sin\theta) \\ \mathbf{B}_b &= \frac{a}{\sqrt{3}\cos\theta}(0, \cos\theta, -\sin\theta) \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde θ em *rad*, corresponde ao ângulo entre as ligações do metal de transição, o calcogênio e o plano xy . A tabela (1), mostra valores experimentais para a constante da rede a e o ângulo θ para alguns materiais .

A Figura (7.c) mostra a primeira zona de Brillouin com destaque para os pontos de alta simetria no espaço recíproco Γ e M, e os pontos não equivalentes K e K'. Se considerarmos que \mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2 são os vetores primitivos da rede 2D no espaço real, os vetores da rede recíproca \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 são descritos pelas equações a seguir,

⁴ Uma rede de Bravais é um conjunto infinito de pontos discretos com um arranjo e orientação que aparece exatamente a mesma, independente dos pontos pelo qual a rede é observada.

Tabela 1 – Constante da rede e o ângulo entre o plano yz e os átomos M e X dos DMTCs.

Material	$a(\text{Å})$	$\theta(\text{rad})$	Ref.
MoS ₂	3,166	0,710	[34]
MoSe ₂	3,288	0,710	[35]
MoTe ₂	3,519	0,710	[36]
WS ₂	3,153	0,710	[36]
WSe ₂	3,282	0,710	[36]

$$\mathbf{b}_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0 \right) \quad (2.3)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} (1, 0, 0). \quad (2.4)$$

O conhecimento do grupo do vetores de ondas é importante porque a invariância do Hamiltoniano sob operações de simetria leva, geralmente, a degenerescências nos pontos de alta simetria ou direções na zona de Brillouin. As diferenças entre os grupos espaciais D_{3h}^1 e D_{3d}^1 , quando o número de camadas é ímpar, é define simetrias diferentes para o grupo dos vetores de onda em cada ponto de alta simetria ou direção do espaço recíproco.

2.1.2 Métodos de fabricação

Esforços consideráveis têm sido dedicados aos processos de produção de materiais de baixa dimensionalidade à base de DMTs [37]. Um desafio comum apresentado pelas técnicas já desenvolvidas é a produção da camadas com alta qualidade, tendo em vista que elas são essenciais para a tradução das nova propriedades eletrônicas e ópticas pelos dispositivos tecnológicos [38].

O processo de fabricação de camada única nos materiais 2D pode ser classificado em duas grandes categorias. Uma é a *top-down* (de cima para baixo), onde uma ou poucas camadas são retiradas do material na estrutura volumétrica (*bulk*), ou seja, o processo se dá por eliminação de partes do material. A outra é *bottom-up* (de baixo para cima), na qual a amostra 2D é fabricada a partir da deposição gradativa do metal de transição e do calcogênio em um substrato, ou seja, o processo se dá pela manufatura aditiva de camadas do material.

Para os fins dessa tese entendemos não haver necessidade de aprofundamento desse tema, no entanto, dada sua importância no contexto de estudos dos materiais 2D é conveniente, neste capítulo de revisão, abordar as principais técnicas que constituem a engenharia de fabricação dessas estruturas extremamente finas. Dessa forma, nos restringimos a breves descrições de algumas técnicas, dentro das duas grandes categorias citadas acima, como mostra o esquema da Figura (9).

As técnicas de formação de camada única por eliminação de parte do material (Métodos

Top-Down), ou seja, de cima para baixo incluem a clivagem⁵ micromecânica, esfoliação líquida e química, intercalação por espécies iônicas, ultra-sonicação, dentre outras. Após uma aplicação bem sucedida para produzir o grafeno, a esfoliação foi alargada a outros materiais inorgânicos, tais como MoS₂ dentre outros DMTs.

A esfoliação mecânica, por exemplo, é a forma mais eficiente de produzir as nano folhas, altamente cristalinas e atômica e finas de materiais estratificados. Num processo típico de esfoliação mecânica, os cristais finos adequados de DMTs são primeiro extraídos do cristal a granel utilizando uma fita adesiva tipo Scotch com mostra a Figura (8, painel superior). Estes cristais finos aderidos a fita são postos em contato com um substrato e esfregados para aumentar a quebra molecular. Após a remoção da fita adesiva, são deixadas no substrato nano folhas de uma ou várias camadas de DMTs da Figura (8, painel inferior painéis a-d). Embora este método produza flocos monocristalinos de elevada pureza e limpeza, adequados para a caracterização fundamental e mesmo para fabricar dispositivos individuais, não permite o controlo sistemático da espessura e tamanho dos flocos. Além disso, não é viável para a produção em larga escala.

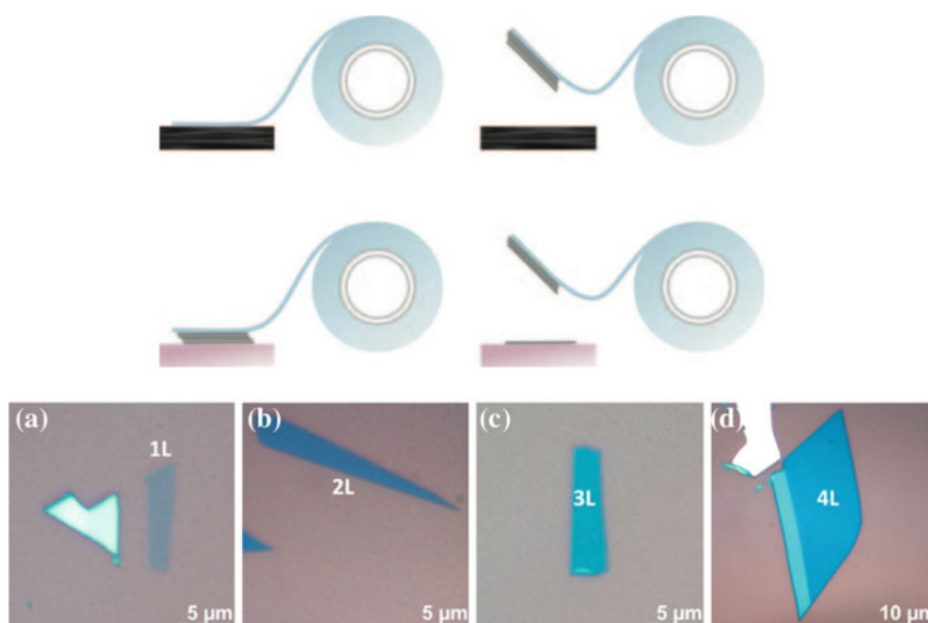


Figura 8 – Top: Esquema da técnica de clivagem micromecânica (o método da fita adesiva escocesa) para produzir estruturas com poucas camadas. A fita adesiva da linha superior é utilizada para clivar as poucas camadas superiores de um cristal a granel. A parte inferior esquerda da fita com flocos removidos é então ressaltada contra o substrato de escolha. Na parte inferior direita alguns flocos ficam sobre o substrato, mesmo sobre a fita adesiva removida. Fonte: Novoselov [5], adaptada.

Para esfoliar monocamadas de grande superfície, utiliza-se a aderência quimicamente melhorada, que consiste na utilização da afinidade química dos átomos de enxofre que podem ligar-se a uma superfície do substrato mais fortemente. Assim, camadas únicas de vários calcoge-

⁵ Propriedade que leva a fragmentação um mineral ao longo de planos paralelos, quebrando uma molécula complexa em moléculas mais simples.

netos ligados por forças de vdW foram esfoliadas com sucesso, tais como MoS_2 , WSe_2 e Bi_2Te_3 com tamanhos laterais de várias centenas de microns [39]. A clivagem nanomecânica de MoS_2 foi estudada (*in situ*) utilizando microscopia eletrônica de transmissão e foram obtidas, com sucesso, estruturas com espessuras que variam de uma a 23 camadas [40]. Os exemplos como o recozimento térmico e o desbaste evaporativo usando uma mancha laser focalizada foram, também, usados para retirar camada por camada de MoS_2 até a espessura da monocamada por ablação (remoção) térmica com resolução à escala de micrómetros [41–43].

A técnica de fabricação *Bottom-Up* permite a síntese de camadas de grande área uniformes. Isso representa um passo importante rumo as aplicações dessas nano estruturas em artefatos tecnológicos [44]. Esta técnica se mostrou eficiente na fabricação de monocamadas grande em larga escala [45] através da deposição química de vapor (CVD - do inglês *chemical vapour deposition*) em substratos metálicos [46] ou crescimento epitaxial em substratos de SiC [44]. Recentemente, os métodos de CVD [47] foram aplicados para cultivar películas finas de MoS_2 em substratos isolantes [48, 49].

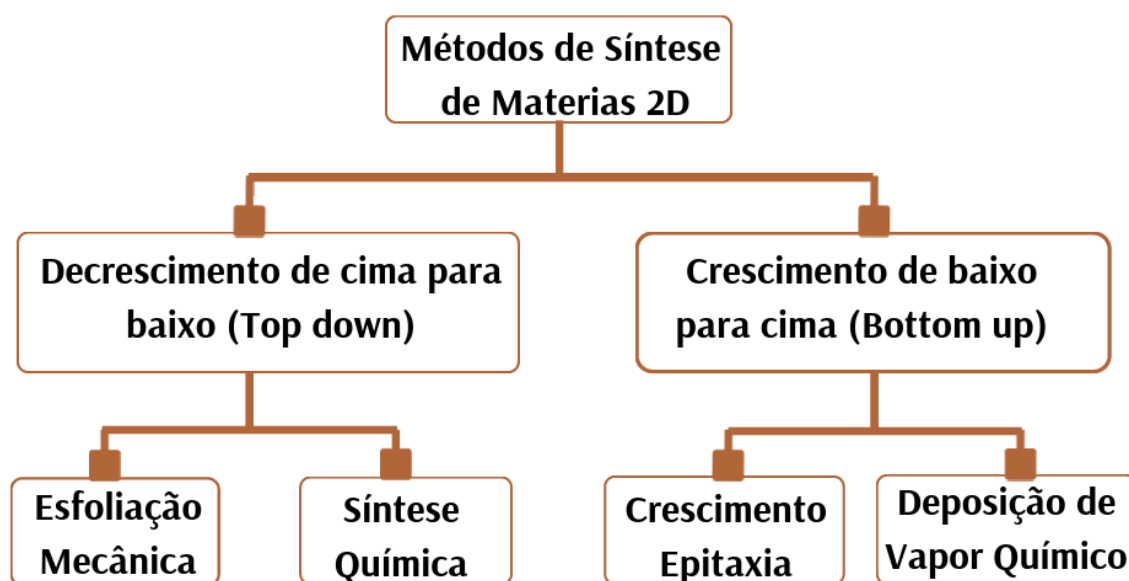


Figura 9 – Representação esquemática dos diversos métodos de síntese dos materiais 2D. Fonte: Vestince [6], adaptada.

Materiais como o MoS_2 3D podem ser produzidos por reações químicas [50, 51] CVD, evaporação térmica [52, 53] etc. Estas técnicas podem ser exploradas de forma relativamente fácil, para produzir película fina de DMTs. Zhan *et al.* [49] produziram MLs e poucas camadas de MoS_2 por crescimento em fase de vapor de molibdênio elementar no substrato de SiO_2 utilizando feixe de elétrons na presença de enxofre puro. Lee *et al.* [54] obtiveram MLs de MoS_2 usando MoO_3 e reagentes de enxofre em substratos de óxido de grafeno reduzido ou SiO_2 modificado. Os autores mostraram que o crescimento de MoS_2 foi promovido por tratamento de superfície. Além disso, utilizando substratos de safira ou SiO_2/Si , Liu *et al.* [55] produziram MoS_2 ML de grande superfície através de termólise de $(\text{NH}_4)_2/\text{MoS}_4$ e posterior recozimento em vapor

de enxofre. Em muitos métodos de CVD, a espessura das folhas MoS₂ depende fortemente da concentração e da espessura dos precursores. Diferentes métodos de CVD ainda se encontram numa fase relativamente precoce em relação a produção de DMTs-MLs, mas prometem liderar a síntese de películas finas de outros materiais como MoS₂.

2.1.3 Estrutura da banda eletrônica

A estrutura da bandas de energias⁶ dos elétrons dos DMTs depende fortemente da coordenação geométrica e do número de elétrons com orbital *d* [56]. Em ambos os politipos de geometria 2H e 1T, as bandas dos DMTs sem ligação situam-se entre as bandas ligantes e anti-ligantes, regiões em cor azul e em cor branca, respectivamente, tal como é mostrado esquematicamente na Figura (10). Em estruturas com cordenação octahédrica (com simetria D_{3d}) formam-se dois orbitais degenerados, denominados de *e_g* (que contém orbitais *d_{z²}* e *d_{x²-y²}*) e *t_{2g}* (orbitais *d_{xy}*, *d_{yz}*, e *d_{xz}*) que juntos podem acomodar até 6 elétrons com orbitais *d*. Por outro lado, na configuração prismática trigonal (D_{3h}) os orbitais dividem-se em três grupos: nomeados *d_{z²}*, *d_{x²-y²}* + *d_{xy}* e *d_{yz}*+*d_{xz}* [57].

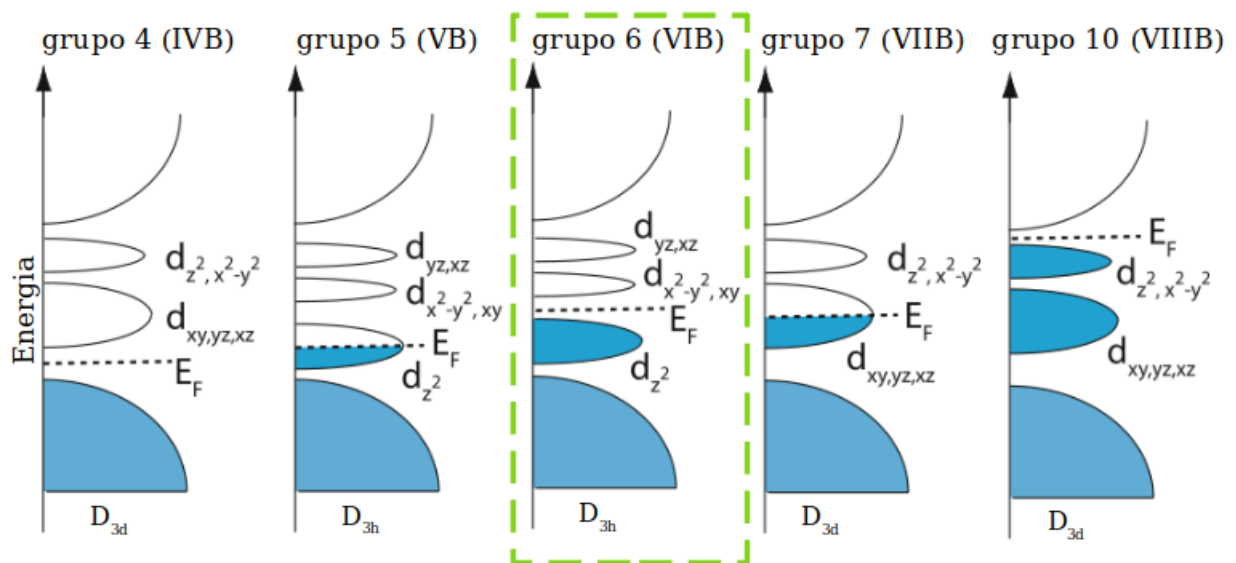


Figura 10 – Esquema para as densidades de estados (DOS) de DMTs extraídos de diferentes grupos de elementos da Tabela Periódica, mostrando os diferentes deslocamentos dos orbitais *d* em estruturas com geometria prismática octaédrica e trigonal. Os símbolos DOS descrevem as simetrias das estruturas. Fonte: Agnieszka Kuc [4], adaptada.

⁶ Os modelos da teoria de bandas dão a ideia da existência de bandas de energia para poder explicar o comportamento de elétrons no sólido. A teoria de bandas de energia pode ser encarada como uma extensão da teoria de orbitais atômicos estendidos por todo o sólido, tendo origem na teoria da difração de ondas em uma rede periódica com uma certa estrutura cristalina e sua rede de Bravais

As diferentes propriedades eletrônicas dos DMTs resultam do preenchimento progressivo das bandas de energia ilustrados na Figura (10). Se as bandas com maior energia forem parcialmente preenchidas, o material é um metal, quando as bandas estão totalmente ocupadas, os materiais tornam-se semicondutores. Embora os átomos de calcogênio também tenham um efeito sobre tais propriedades (as bandas se alargam-se com uma diminuição concomitante do intervalo da banda) devido as ligações covalentes, este efeito é menor quando comparado com o efeito da coordenação do metal de transição que possuem ligações iônicas [58].

A fim de desenvolver um modelo melhorado de Ligação forte (TB do inglês *Tight Binding*), Dias *et al.* analisaram a vantagem e desvantagem de sete modelos amplamente aceitos na literatura através de uma comparação abrangente entre os resultados da TB e os da Teoria do funcional da Densidade (DFT do inglês, *Density functional Theory*), considerando primeiros e segundos vizinhos [8]. Para fins de ilustração mostramos apenas os resultados voltados para os materiais estudados em nossa pesquisa.

A Figura (11) mostra as estruturas de banda eletrônica da monocamada de MoS₂ e do WS₂ retiradas dos resultados por Dias *et al.* com modelo de TB sem acoplamento spin-órbita. São sub-bandas 2D com *gap* de banda direto nas bordas da banda localizadas nos pontos K e K' altamente simétricos no espaço de momento. Nas bandas de valência, as sub-bandas em torno do ponto Γ são derivadas das orbitais d_0 enquanto que as sub-bandas em torno dos vales K e K' resultam dos orbitais d_{-2} e d_2 , respectivamente.

Observa-se que as bordas das sub-bandas de valência e de condução apresentam uma grande separação das energias, a qual aliada a presença do *gap* direto localizadas nos pontos K e K' altamente simétricos no espaço dos momentos permitem a formação de transições interbanda opticamente permitidas e bem definidas. Nas bordas das bandas de valência, as sub-bandas em torno do ponto Γ são derivadas do orbital d_0 enquanto as sub-bandas em torno dos vales K e K' resultam dos orbitais d_{-2} e d_2 , respectivamente. As bandas de condução (BC), em torno dos pontos de alta simetria são formadas, principalmente, pelo orbital d_{z^2} do metal de transição, com pequenas contribuições dos orbitais p_x e p_y do calcogênio. Considerando uma aproximação de primeira ordem, o momento angular orbital d_{z^2} não contribui para a separação de energia na BC.

A Figura (11), a estrutura de bandas calculada para monocamadas de MoS₂ e WS₂ sem acoplamento spin-órbita utilizando *tight binding*. Os parâmetros de Slater-Koster utilizados no modelo foram obtidos através de um ajuste feito em cima de um cálculo DFT, rodado no pacote Quantum Espresso utilizando o funcional de troca-correlação GGA-PBE, não-relativístico. O autor chama a atenção para a melhoria dos resultados alcançados através do método *tight binding* quando o número de bandas é aumentado. No entanto, alerta para a limitação da flexibilidade do modelo devido à assimetria de orbitais d [59].

Assumindo que os efeitos relativísticos acopla apenas estados inter-atômicos com momento angular diferente de zero, A. Dias implementou o SOC no sistema, como mostra a figura (11). Em ambos os casos com e sem SOC, a estrutura de bandas apresentadas nas figuras

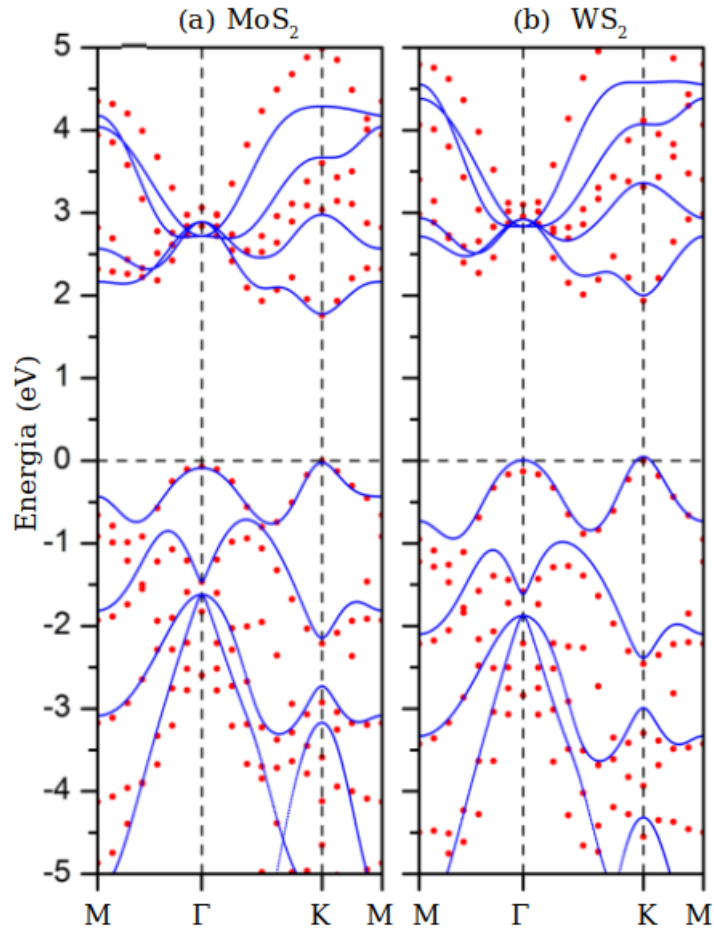


Figura 11 – Estruturas de banda sem spin spin-órbita (SOC do inglês: spin orbit coupling) ao longo do caminho M- Γ -K-M para monocamada de MoS₂ (a) e WS₂ (b), e respectivamente, obtidas por cálculo DFT usando QUANTUM ESPRESSO [7] com pseudopotencial GGA-PBE e Monkhorst-Pack (pontos vermelhos) e pelo nosso modelo TB (curvas azuis). Fonte: Dias *et al.* [8], adaptada.

(11) e (12) apresentam elementos que contribuem para os estudos das diferentes propriedades físicas dos DMTs. Para o caso de relevância em nosso estudo destacamos as propriedades ópticas que estão diretamente relacionadas com a formação de exciton através de fotoexcitação como a conservação de spin.

Em ambos os casos, com e sem spin-órbita, a estrutura de bandas mostra que o máximo da banda de valência (MBV) e o mínimo da banda de condução (MBC) são bem localizados nos pontos K e K' da primeira zona de Brillouin. Nesses pontos de alta simetria, o par elétron-buraco, que formam o éxciton, encontram-se submetidos a forte interação colombiana, aumentando a probabilidade de relaxamento radiativo com emissão do fóton recebido.

Dependendo do metal que compoña a monocamada de DMT (Mo ou W), teremos configurações de spin opostas na BC, devido à diferença de sinal da interação spin-órbita. Nos materiais à base de molibdênio, o MBC possui o mesmo spin que o MBV, de modo que o estado excitônico de menor energia é óticamente acessível, quando o elétron e o buraco apresentam

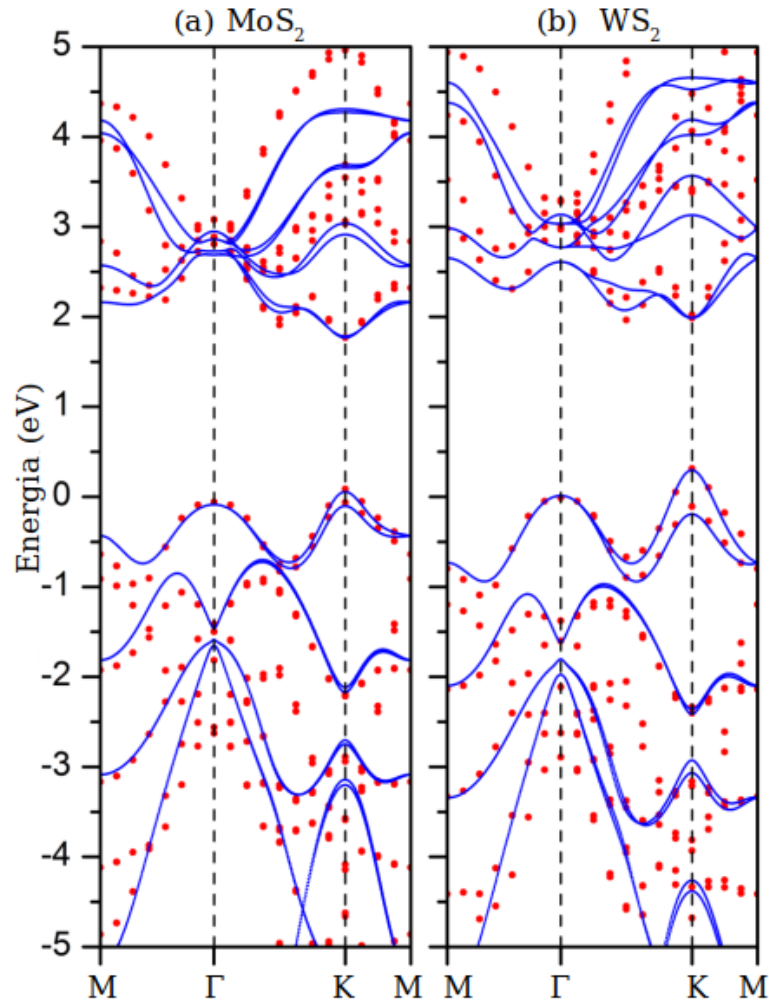


Figura 12 – Estrutura da banda das monocamadas de DMTs, com e sem SOC, ao longo do caminho M- Γ -K-M, obtido através do cálculo DFT, através do pacote Quantum Espresso, com o funcional de troca-correlação GGA-PBE, com o pseudopotencial não relativístico, utilizando um Monkhorst pack (pontos vermelhos) e pelo o modelo de TB (curvas azuis) para (a) MoS₂ (b) WS₂ respectivamente. Fonte: Dias *et al.* [8], adaptada.

spin com a mesma orientação o éxciton é chamado de claro (*bright*). Já nos materiais à base de tungstênio, o MBC e MBV terão spins opostos, isso leva a transições proibidas uma vez que o estado não é opticamente acessível. Portanto, as transições são denominadas escuras (*dark*). No esquema da Figura (13) (painéis a e b) esquematizam as configurações de spin das monocamadas à base de molibdênio e tungstênio, respectivamente.

Aliada aos efeitos de campo de troca e do SOC, as monocamadas de DMTs apresentam a regra de seleção de vale que, mediante a excitação do material com luz circularmente polarizada, pode-se fotocriar par de elétron e buraco ligados apenas em um dos vales. Enquanto o vale K responde à polarização circular à direita (sentido horário) σ^+ , o vale K' responde à luz circular (sentido anti-horário) à esquerda σ^- . A luz com polarização linear, por sua vez, é capaz de acionar ambos os pontos de alta simetria com gap de banda direto. A polarização linear da luz

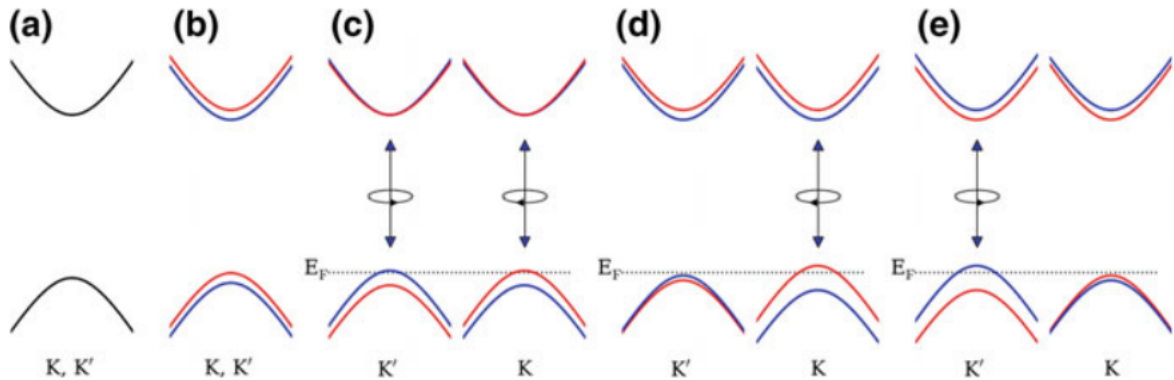


Figura 13 – Estrutura de banda da monocamada de MoS₂ nas proximidades dos pontos K e K'. (a) sem acoplamento spin-orbita (SOC), (b) com campo de troca, mas sem SOC, (c) com SOC, (d) com campo de troca e SOC e e com campo de troca e SOC mas com polarização de spin invertida para (d), as cores vermelha e azul indicam os estados de spin-up e spin-down, respectivamente. Fonte: Chen *et al.* [9], adaptada.

pode ser escrita como uma combinação linear $\sigma^+ + \sigma^-$.

Nas observações dessa breve revisão focamos nas considerações preliminares sobre a estrutura eletrônica sem descartar outras características de grande importância apresentada pelos DMT-2D, como a assimetria de inversão espacial, a segunda é a forte interação spin-órbita, que juntamente com a preservação da simetria de inversão temporal vinculam as configurações de spin aos respectivos vales ocupados pelas quasipartículas (éxcitons), levando ao acoplamento spin-vale, teoricamente previsto e experimentalmente comprovado [60,61].

2.1.4 Estados excitônicos

O éxciton é um estado ligado formado por um elétron excitado e um buraco devido à atração Coulombiana [62]. Dependendo do raio do éxciton e da força da interação de Coulomb entre o elétron e o buraco, os éxcitons nos sólidos podem ser divididos em dois tipos. Em materiais com uma pequena constante dielétrica, tais como os cristais iônicos, o elétron e o buraco estão fortemente ligados entre si dentro da mesma ou da mais próximas células vizinhas. Tais éxcitons são chamados de éxciton de Frenkel e têm energia de ligação típica na ordem de 0,1-1 eV. Os éxcitons de Frenkel são tipicamente encontrados em cristais iônicos e em cristais moleculares orgânicos compostos por moléculas aromáticas.

Nos semicondutores, por outro lado, a constante dielétrica é geralmente grande. Consequentemente, o blindagem do campo elétrico pelos elétrons de valência reduz a interação de Coulomb [63,64] entre elétron e buraco, resultando num raio de excitação muito maior do que o espaçamento da malha. Como resultado, o efeito do potencial da malha pode ser incorporado nas massas efetivas do elétron e do buraco. Tais éxcitons são normalmente chamados de éxcitons de Wannier (ou Wannier-Mott). Por causa das massas mais baixas e da interação de Coulomb mais blindadas, a energia de ligação dos éxcitons Wannier é tipicamente da ordem de 0,01 eV [63].

A Figura (14) representa esquematicamente a formação de pares de elétron-buraco do tipo Wannier-Mott fortemente ligados, a função de onda excitônica distribuída nos pontos de alta simetria da Zona de Brillouin e a dispersão da energia nas proximidades do ponto K.

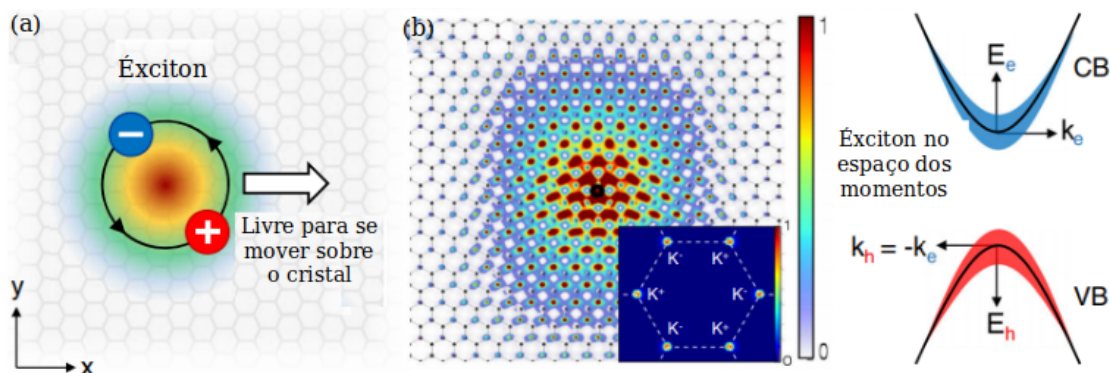


Figura 14 – (a) Representação esquemática do par elétron-buraco no espaço real (exciton de Wannier-Mott), mostrando a forte correlação espacial dos dois constituintes. A seta indica o vetor de onda do centro de massa responsável pelo movimento do exciton como um todo. (b) Uma função típica de onda de exciton calculada para a monocamada MoS₂. O módulo ao quadrado da função de onda dos elétrons é traçado em escala de cores para a posição do buraco fixada na origem. O inset mostra a função de onda correspondente no espaço dos momentos através da zona Brillouin, incluindo os estados excitônicos em K e K'. (c) Representação do exciton no espaço recíproco com as contribuições dos excitons nas bandas de condução e de valência (BV), respectivamente, mostradas esquematicamente pelas larguras das áreas sombreadas. Fonte: Wang *et al.* [10], adaptada.

Existem diferenças entre as propriedades excitônicas básicas de uma fina camada de DMTs, quando comparada com o mesmo material semiconductor tridimensional. Em contraste com a fase a granel, o elétron e o buraco que formam um exciton numa monocamada estão fortemente confinados dentro do plano e, conseqüentemente, experimentam uma blindagem reduzida devido à alteração do ambiente dielétrico. Estes efeitos têm duas grandes implicações nas propriedades eletrônicas e excitônicas do material [65], espera-se que a gap da quasipartícula aumente para a monocamada e também que uma maior interação elétron-buraco, aumento conseqüentemente, a energia de ligação do exciton [2, 66].

Ao incidirmos luz sobre um material semiconductor, elétrons podem absorver fótons incidentes provocando a transferência de um grande número de portadores de carga da banda BV para a banda BC. O excesso de portadores excitados decai por recombinação através de um dos meios ilustrados na Figura (15): (a) recombinação de banda para banda, (b) transição de banda para receptor, (c) recombinação de doador para valência, e similarmente (d) transição de doador para receptor-par.

Normalmente, há várias transições importantes que podem ocorrer após a excitação, dependendo das condições de medição, tais como a temperatura e energia de excitação [67].

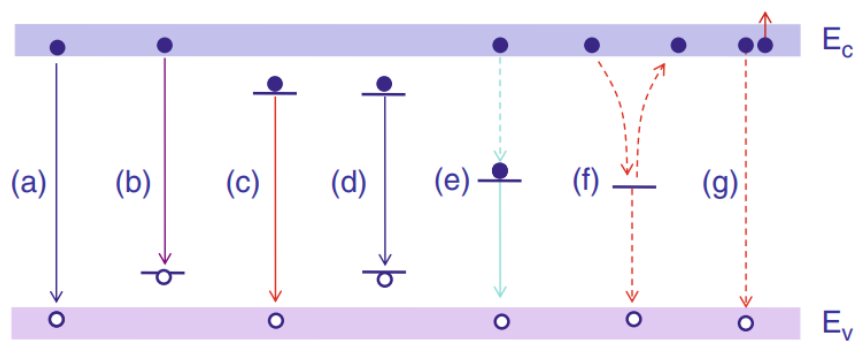


Figura 15 – Processo de recombinação num semicondutor. (a) Recombinação de banda para banda. (b) Transição da banda para o receptor. (c) Transição de doador para valência. (d) Transição do doador para o aceitador. (e) Recombinação através de um centro profundo. (f) Recombinação não-radiativa através de um centro estado intermediário. (g) Recombinação Auger de banda para banda. Fonte: Rui Chen *et al.* [11].

Em contraste com estas transições radiativas, onde uma quasipartícula decai para o estado fundamental emitindo um fóton, a recombinação pode ser não radiativa, populando outros estados no sistema. Além disso, existe outro processo não radiativo (g) de recombinação Auger de banda para banda. No caso de semicondutor com forte interação de Coulomb entre o elétron e o buraco, em vez dos processos de recombinação de portador livre, os correspondentes processos de recombinação excitônica tais como éxciton livre, éxciton ligado a um doador, e éxciton vinculado a um aceitante terá lugar. O doador ou aceitante pode ser neutro a baixa temperatura ou ionizado a altas temperaturas. A diferença de energia de transição entre estas emissões excitônicas e os processos de recombinação do portador livre é a energia de ligação do éxciton [68]

A fotocriação de éxcitons obedece a três regras de seleção óptica [69]: (i) Frequência dos fótons incidentes igual ou superior ao *gap* de banda óptico menos a energia de ligação do éxciton; (ii) conservação de momento e (iii) O spin total é zero para o sistema elétron-buraco. De acordo com a última regra o par elétron-buraco devem ter spins com mesma orientação, localiza-se em torno do ponto K ou em torno do ponto K' da primeira zona de Brillouin, com momento do centro de massa igual a zero, neste caso o éxciton formado é necessariamente claro (*bright*).

Estudos experimentais e teóricos recentes mostraram que, para além dos éxcitons claros regulares, os estados excitônicos escuros⁷ [12] opticamente inacessíveis desempenham um papel significativo para a compreensão da óptica e da dinâmica nos DMTs. Mostramos a distinção entre éxcitons escuros com spin proibido e momento proibidos na Figura (16). A sua existência foi indiretamente demonstrada em experiências de PL dependentes da temperatura,

⁷ Éxciton escuro consistem em elétrons e buracos localizados em diferentes vales do espaço de momentos. Os éxcitons escuros com spins proibidos (*spin-forbidden*) consistem em elétrons e buracos com spins antiparalelos. Estes estados não podem ser acessados por luz devido à falta da transferência de momento necessária e da spin-flip, respectivamente

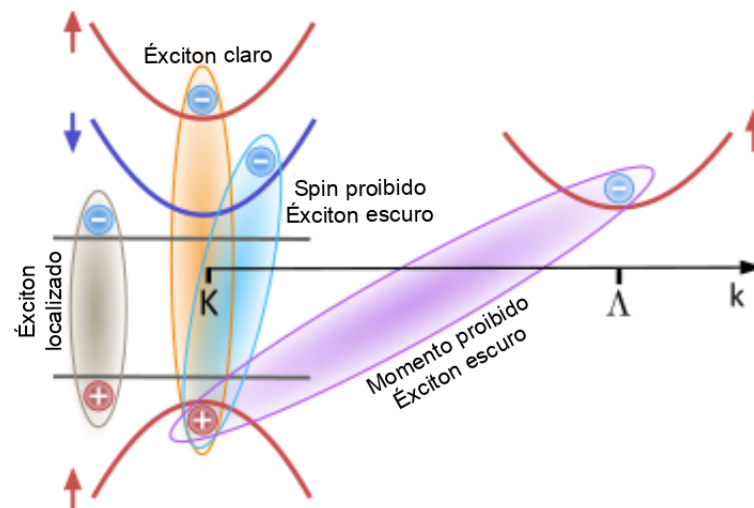


Figura 16 – Diferentes tipos de éxciton em nanomateriais atômicos finos e heteroestruturas relacionadas. Éxcitons claros e escuros. Fonte: Mueller e Malic [12], adaptada.

mostrando um aumento do rendimento de PL a temperaturas mais elevadas em DMT [70, 71]- um comportamento que pode ser explicado pela presença de éxcitons escuros que são energeticamente mais baixos do que os estados claros. Aqui, a maioria dos éxcitons termalizam nestes estados escuros, o que reduz drasticamente a eficiência da emissão de luz. Quanto maior for a temperatura, mais éxcitons ocupam estados mais energéticos e, conseqüentemente, mais brilhantes dentro do espectro de luz visível, o que resulta no aumento da intensidade da PL experimentalmente observado.

Os nanomateriais atômicos finos também possibilitam o empilhamento vertical de camadas para formar heteroestruturas de van der Waals, tornando a física ainda mais rica [72]. Aqui, a forte interação de Coulomb dá origem à formação de éxcitons inter-camadas, onde os elétrons e os buracos envolvidos estão localizados em diferentes camadas de DMT como mostra a Figura (17). Após excitação óptica do material e a formação de éxcitons intra-camada normais, em que o buraco e o elétron estão localizados nas bandas de valência e de condução de uma mesma camada, tanto o elétron quanto o buraco podem tunelar para a outra camada formando éxcitons inter-camadas. Esta espécie excitônica apresenta energias de ligação na ordem de 100 meV [12, 73] tornando-os estáveis à temperatura ambiente e robustos contra a dissociação na presença de campo elétrico. Dependendo do spin e da densidade dos estados envolvidos, estes pares de buracos e elétrons separados espacialmente podem ser ou claro ou escuro. Note-se que a incompatibilidade das constantes de rede das diferentes camadas resultam num padrão Moiré no espaço real.

O padrão Moiré pode ser controlado através da orientação relativa do ângulo entre as camadas e pode ter um impacto significativo na resposta óptica das heteroestruturas [92,93]. Uma série de estudos foram publicados demonstrando o aparecimento de éxcitons inter-camada em espectros de PL [16, 74, 75]. Aqui, observa-se uma ressonância adicional pronunciada abaixo da

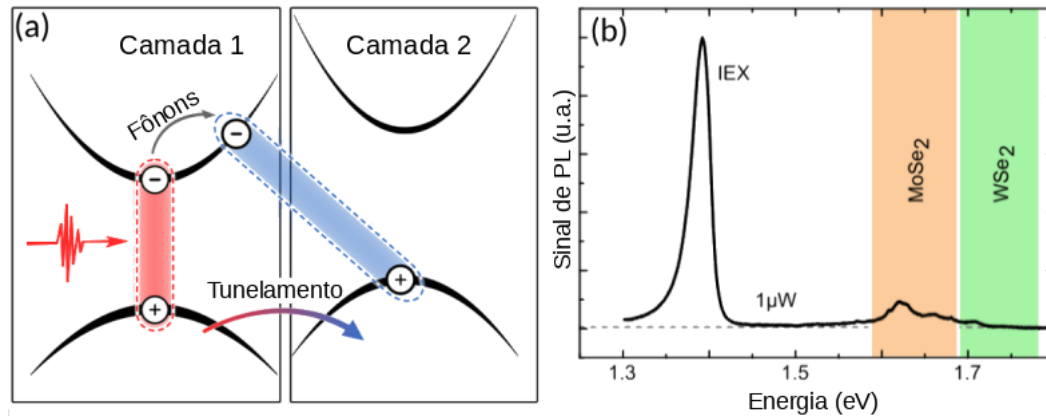


Figura 17 – (a) Formação de excitons inter-camada, onde os electrons e buracos estão localizados em diferentes camada, (b) PL de uma heteroestrutura $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ resolvida em termos energéticos e de tempo, ilustrando o aparecimento de excitons inter camada fortemente pronunciados. Fonte: Mueller e Malic [12], adaptada.

energia dos excitons intra-camada. A sua intensidade é pronunciada sob fraca excitação e excede claramente a dos excitons intra-camada Figura (17). Isto deve-se ao processo de espalhamento de carga muito eficiente entre as camadas, mediado pela interação de troca do par elétron-buraco. A pequena separação espacialmente do elétrons e buracos, gerados pela absorção óptica nas monocamadas individuais resulta em uma ressonância muito longa e espectralmente estreita observada em medições de PL resolvidas no tempo.almente estreita.

2.1.4.1 Éxciton claro e escuro intravale

Os éxcitons são chamados de intravales quando o elétron e o buraco ocupam a mesma posição no espaço de momento, ou seja o momento da quasipartícula é zero. Eles podem ser classificados tanto em relação ao ramo da banda de valência que o buraco ocupa, quanto pela orientação dos spins do elétron e do buraco hospedado nas bandas de valência e de condução. No primeiro caso, o éxciton é do tipo A, o buraco está localizado no ramo superior da banda de valência, por outro lado ele é do tipo B se estiver no ramo inferior. Já no segundo caso, o éxciton será classificado como claro (X_B , do inglês *bright*) se o spin do elétron e o do buraco estiverem alinhados paralelamente, e escuro (X_D , do inglês *dark*) no caso de alinhamento antiparalelo dos spins. A Figura (18) representam pares de éxcitons para monocamadas de WX_2 e MoX_2 . Todos os éxcitons são do tipo claro (X_B). Todos os éxcitons representados nos painéis A e B são intravale, situados nos vales K e K' da primeira zona de Brillouin e possuem a mesma orientação do spin para o elétron e o buraco, portanto são denominados de claros (*bright*), que é classificado em em dois tipos: A quando o buraco encontra-se localizado na banda de valência de maior energia e B quando este está localizado na segunda banda de valência de maior energia.

Quando gerado por absorção de fótons ressonantes sob incidência normal, os éxcitons são opticamente brilhantes. No entanto, alguns mecanismos de dispersão subsequentes com outros éxcitons, elétrons, fônons e defeitos podem induzir spin flips e mudanças consideráveis no

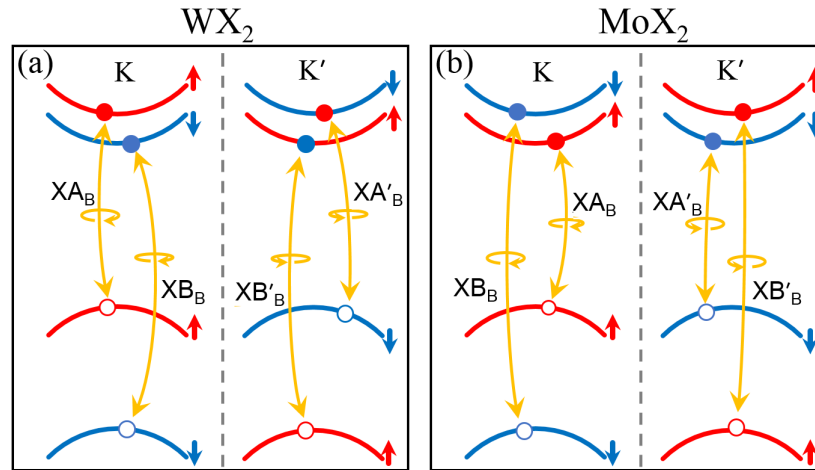


Figura 18 – Representação esquemática para éxcitons claros do tipo A e B intravale em monocamadas de WX_2 e MoX_2 nos vales K e K' .

impulso de éxciton. Além dos éxcitons gerados opticamente, a interação spin-órbita intrínseca nas monocamadas de DMT dá origem a éxcitons dos tipos A e B escuros (XA_D) e (XB_D), como é mostrado na Figura (19), No caso de um processo de geração mais complexo, como a excitação

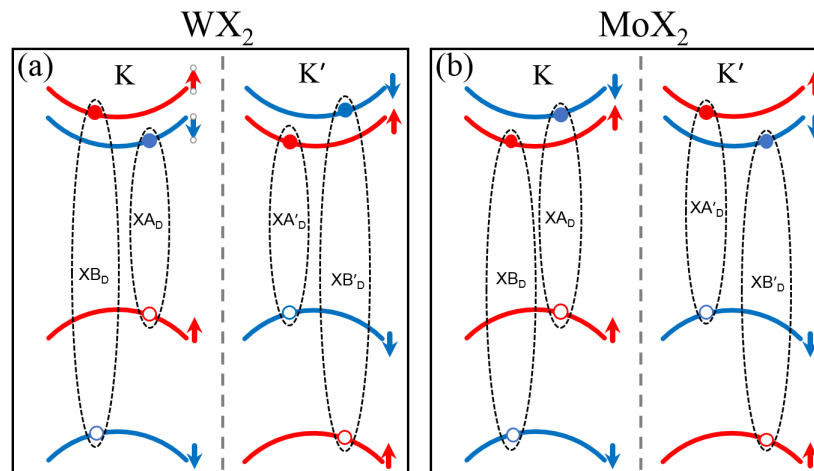


Figura 19 – Éxcitons escuros A e B intravale em monocamadas de WX_2 e MoX_2 nos vales K e K' .

óptica não ressonante ou a injeção elétrica, pode formar-se uma variedade de estados excitados. Como resultado, um éxciton pode não ser necessariamente capaz de recombinar radicalmente por exemplo, se a transição óptica for agora proibida, como é o caso dos estados excitônicos observados na Figura (19), em que ambos tipos excitônicos representados nos painéis (a) e (b) possuem spins dos pares de buracos e elétrons alinhados antiparalelamente, caracterizando a formação do éxcitons escuros. Outra forma para gerar éxcitons escuros é se um buraco e um elétron injetado, quer opticamente ou eletricamente, se juntam para formar um éxciton com momento angular total $\neq 1$.

Nas monocamadas (ML do inglês *monolayer*) de DMT, o acoplamento éxciton-fóton

é regido por regras de seleção óptica quiral⁸ Para luz normalmente incidente as transições interbandas diretas nos pontos K da zona de Brillouin podem ser acessadas com luz circularmente polarizada negativa e positivamente σ^\pm .

2.1.4.2 Éxcitons claro e escuro intervalle

Na seção anterior apresentamos apenas éxcitons intravales (diretos), ou seja, o buraco e o elétron ocupam a mesma posição no espaço de momento, no entanto, estes éxcitons podem ser espalhados na rede cristalina, de modo que seus portadores fiquem em vales diferentes, ou seja com centro de massa diferente de zero. Este novo arranjo do par elétron e buraco é chamado de éxciton indireto intervalle, como é mostrado na figura abaixo.

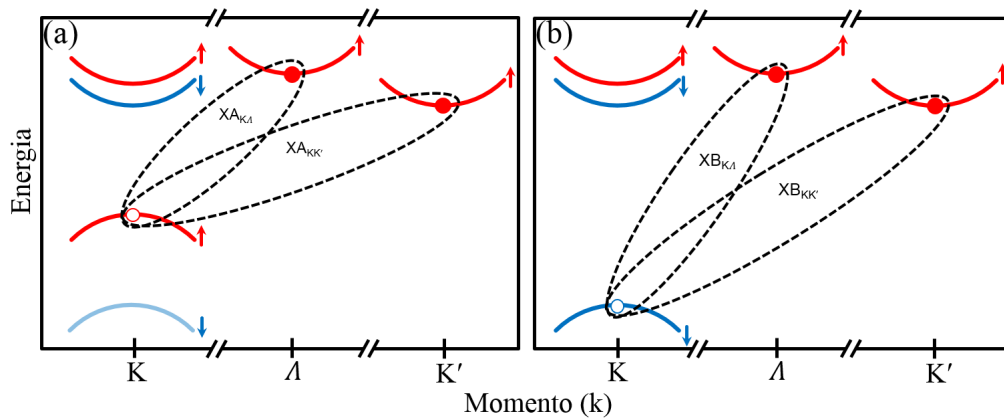


Figura 20 – Éxcitons claros A e B intervalle em monocamadas de WS₂ e MoS₂ nos vales K, K' e Λ.

Note que os éxcitons apresentados no painel (a) da Figura (20) não são ópticamente acessíveis por serem outro tipo de éxciton escuro proibido por momento e são do tipo A porque, para ambos, o buraco ocupa a banda de valência de maior energia do vale K, no entanto ambos são intervalle pois o elétron do éxciton XA_{KΛ} está localizado no vale Λ enquanto o elétron do XA_{K'K'} está no vale K'. Já no painel (b) da Figura (20) o buraco dos éxcitons XB_{KΛ} e XB_{K'K'} ocupa a banda de valência de menor energia e a orientação dos spins é antiparalela o que caracteriza a formação de éxcitons do escuros do tipo B e intervalle.

2.2 Estruturas de van der Waals

Como já mostramos na seção (2.1), os materiais bidimensionais (2D) como o grafeno e DMTs semicondutores dos grupos III-VI podem ser reduzidos a camadas de espessura atômica, a partir de sua estrutura tridimensional (*bulk*). Nesta seção será discutido a formação de estruturas com múltiplas camadas de DMTs, através do empilhamento de monocamadas, formando homoestruturas, quando as camadas forem do mesmo material, e heteroestruturas quando originadas

⁸ Designa corpos e/ou moléculas não sobreponíveis à sua imagem especular.

de materiais diferentes. Devido ao grande número de materiais da família dos DMTs, é possível formar uma grande variedade de estruturas como múltiplas camadas. Isto representa a ampliação das possibilidades de investigação e da criação de novos fenômenos e dispositivos eletrônicos.

2.2.1 Interação de van der Waals

A extração de camadas únicas de DMTs, a partir do *bulk*, é possível devido a presença de interações⁹ de van der Waals (vdW) entre as camadas. Portanto, as ligações (não covalentes) entre as camadas do material são significativamente mais fracas do que aquelas covalentes intracamadas. As discrepâncias das forças de acoplamento intra e intercamadas são evidenciadas experimentalmente através do espalhamento Raman [77, 78].

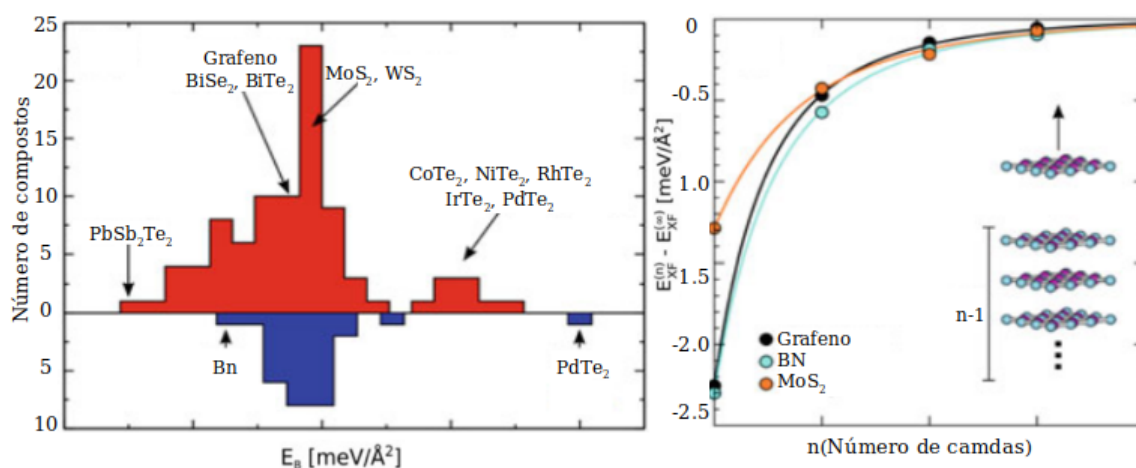


Figura 21 – (a) Distribuição das energias de ligação estimadas a partir de um NLCF e calculadas por RPA. A grande maioria dos compostos reduz sua energia no intervalo 13 a 21 meV/Å². Alguns compostos particulares são marcados. (b) Energia necessária para a esfoliação de uma única camada de uma estrutura de várias camadas em função do número de camadas n , conforme esquematicamente indicado no inset. Fonte: Björkman, T. *et al.* [13].

A energia necessária para esfoliar cristais estratificados (energia vdW), ou o custo da remoção de uma única camada da superfície do material em *Bulk*, foi estimado a partir de experimentos [79, 80] e simulações [13, 81]. Os valores experimentais para MoS₂, WS₂ e MoTe₂, por exemplo, obtidos a partir de técnicas como a cromatografia de gás inverso¹⁰, situaram-se num intervalo de 45-120 mJ/m⁻² [79, 80], comparáveis à energia de superfície do grafeno. Este resultado pode ser comparado com os resultados da simulação obtidas utilizando técnicas de cálculo avançadas, onde as energias inter-camadas para vários DMTs foram encontrados num

⁹ Na química e na física o termo "interação de vdW" é tipicamente utilizado para descrever a soma das forças atrativas ou repulsivas entre entidades moleculares (ou entre grupos dentro de uma mesma molécula) devidas à formação de vínculos ou à interação eletrostática de ions ou grupos inicos uns com os outros ou com moléculas neutra [76].

¹⁰ Cromatografia de Gás inversa (CGI) é uma técnica de fase gasosa para a caracterização de superfícies e propriedades intensivas de materiais sólidos. Uma série de medições com diferentes fases gasosas de moléculas sonda permite o acesso a uma vasta gama de propriedades físico químicas das amostras sólidas.

intervalo bastante estreito de 13-21 meV/Å² [13]. Foi descoberto, também, que a energia de esfoliação é muito próxima da energia de ligação entre camadas. Nas Figua (21.a) e (21.b) são apresentados resultados para a distribuição de energias de ligação para várias heteroestruturas de vdW, bem como, a dependência da energia de esfoliação da espessura do material "a granel", respectivamente.

2.2.2 Estrutura cristalina das Heteroestruturas de DMTs

As heteroestruturas semicondutoras estão no centro da ciência e tecnologia moderna. Para além das suas potenciais aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos do dia-a-dia, proporcionam também um rico campo de atividade para a física do estado sólido. Os conceitos, propriedades dos materiais e a engenharia de construção de monocamadas de DMTs, também podem ser aplicados às heteroestruturas de van der Waals alvo de recentes investigações [82].

O empilhamento vertical de monocamadas de DMTs, como o WS₂, WSe₂, MoS₂, MoSe₂, Te₂ dentre tantos outros, permite a fabricação de um variedade de heteroestruturas, principalmente por causa do relaxamento da estrutura para correspondência relativa da malha [83]. As fracas interações de van der Waals, mencionadas na subseção (2.2.1) entre as camadas permite, também, ajustar as suas propriedades eletrônicas, não apenas através do empilhamento de materiais diferentes, mas também através do controle da sua orientação.

A perspectiva do estudo com estruturas formadas pelo empilhamento de camadas de materiais diferentes é dar mais robustez e profundidades ao entendimento da física estudada através das monocamadas isoladas. Esses arranjos estruturais, possibilitam a superação de algumas limitações de aplicabilidade apresentadas pelas monocamadas de DMTs, como por exemplo, a eficiente dispersão de portadores de carga mediada pela interação de troca de elétrons e buracos e os pequenos tempos de vida das quasipartículas excitônicas, da ordem de sub picossegundos [84].

Teoricamente é previsto que o empilhamento de camadas de MX₂ formem heterojunções semicondutoras facilitando a separação de buracos e elétrons quando fóto-excitados, produzindo um melhoramento significativo na absorção e emissão de luz [16, 85]. *Hong et al*, reportam a observação experimental da transferência de carga ultra-rápida em heteroestruturas de MoS₂/WS₂ fóto-excitadas utilizando tanto o mapeamento por fotoluminescência como a espectroscopia com sonda. Eles mostraram que a transferência de buracos da camada MoS₂ para a camada de WS₂ ocorre dentro de 50 fs após a excitação óptica, essa taxa é notável para camadas bidimensionais acopladas. Esta transferência de carga ultra-rápida em heteroestruturas van der Waals pode permitir o desenvolvimento de novos dispositivos bidimensionais para optoeletrônica [15].

Os alinhamentos de banda na interface de uma heteroestrutura vdW semicondutora são considerados vitais para as suas aplicações. As heteroestruturas podem ser divididas em

três tipos de acordo com o alinhamento da banda: tipo I (simétrico), tipo II (escalonado), ou tipo III (quebrado), como se mostra na figura (22) para os materiais hipotéticos A e B. Numa heteroestrutura de tipo I, a banda o MBC e o MBV de cada camada obedecem à seguinte regra: $MBV_B < MBV_A < MBC_A < MBC_B$ [86]. Como o MBV e o MBC de uma heteroestrutura de tipo I estão localizados numa camada, há uma maior probabilidade de ocorrer uma recombinação intracamada dos pares de elétrons foto-gerados pela luz. Portanto, as heteroestruturas de tipo I têm sido amplamente utilizadas em dispositivos ópticos tais como díodos emissores de luz (LEDs) [87].

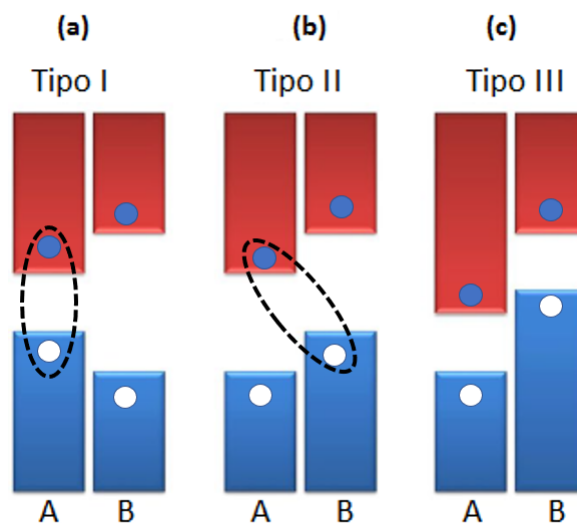


Figura 22 – Representação esquemática de heteroestruturas com camadas e dois tipos de materiais A e B, e três tipos de alinhamentos I, II e III. As bandas de condução são representadas na cor vermelha e a banda de valência na cor azul. Fonte: Wang *et al.* [14], adaptada.

Em contraste com o tipo I, numa heteroestrutura de tipo II, o MBC e o MBV de duas camadas compostas por A e B obedecem à seguinte regra: $MBV_A < MBV_B < MBC_A < MBC_B$. Portanto, o MBV e o MBC de uma heteroestrutura de tipo II estão localizados em diferentes camadas. Assim, os elétrons e buracos foto-gerados podem ser divididos na interface, com os elétrons transferidos para uma camada e os buracos para a outra favorecendo as transições intercadas. Este tipo de heteroestrutura tem demonstrado ser um componente fundamental dos dispositivos fotovoltaicos. Por exemplo, Bernardi *et al.* [88] investigaram dispositivos fotovoltaicos baseados num bilayer MoS_2/WS_2 , e revelaram que as monocamadas MoS_2 e WS_2 pode produzir uma eficiência de conversão de energia de até $\sim 1\%$ superior as densidades de potência superiores às células solares existentes [85].

O alinhamento tipo II apresenta muita vantagens para a exploração dos fenômenos eletrônicos e ópticos em DMTs, quando comparados com os do tipo I: (i) apresentam grande separação espacial das cargas, levando a um aumento significativo (até 5 ordens de grandeza, 100ns) do tempo de vida de recombinação dos éxcitons intercadas [89]; (ii) devido ao bloqueio

do spin e do vale, a excitação óptica do material com luz circularmente polarizada permite a polarização seletiva do vale do éxciton intercamadas [90]; (iii) reduzida sobreposição de funções de onda de elétron-buracos, resulta numa polarização do vale de vida longa (até 40 ns) [16].

Por outro lado, numa heteroestrutura de tipo III, o MBC e o MBV de duas camadas compostas por A e B obedecem à seguinte regra: $MBV_A < MBC_A < MBV_B < MBC_B$. As heteroestruturas do tipo III têm sido aplicadas com sucesso nos transístores de efeito de campo [91]. Como descrito anteriormente, além de ser um tópico de investigação interessante, a formação de heteroestruturas vdW por TMDs e outros por outros materiais pode ampliar a aplicação de DMTs.

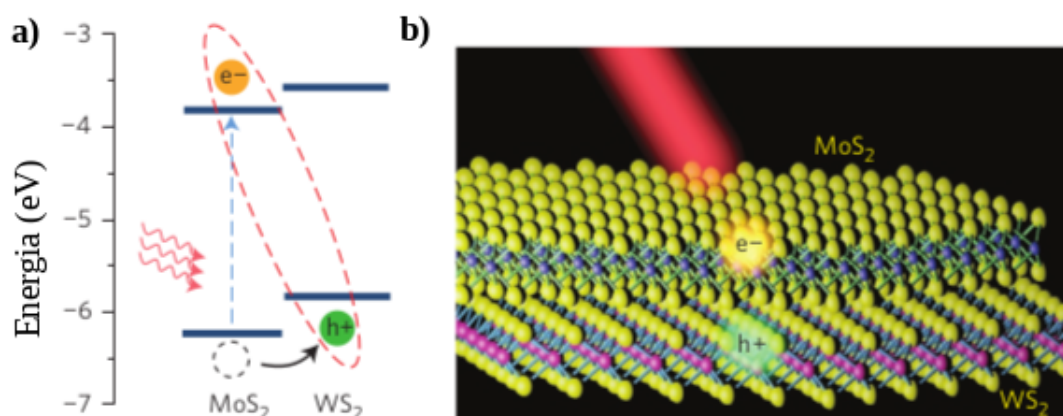


Figura 23 – Alinhamento e estrutura de banda de heteroestruturas MoS₂/WS₂. (a) Esquema do alinhamento de banda teoricamente previsto para uma heteroestrutura MoS₂/WS₂, que forma uma heterojunção de tipo II. A excitação óptica das camadas de MoS₂ leva elétrons e buracos a se posicionarem em camadas diferentes. (b) Ilustração de uma heteroestrutura MoS₂/WS₂ com uma monocamada MoS₂ deitada sobre uma monocamada WS₂. Os elétrons e buracos criados pela luz são mostrados separados em diferentes camadas. Fonte: adaptada de [15].

O painel (a) da figura (23) ilustra os níveis de energia e o tunelamento de buraco e do elétron numa heteroestrutura do tipo II formada por monocamadas de MoS₂ e WS₂ e no painel (b) mostra o posicionamento do elétron e do buraco em camadas diferentes. Na figura (24) é ilustrada a formação de éxciton intracamada (1) e intercamadas (3), na heteroestrutura após a fotoexcitação a foto-excitação do mesmo material.

O estudo das heteroestruturas oferecem uma nova possibilidade de explorar a física dos éxcitons, em particular os éxcitons entre camadas, onde as partículas compostas residem em diferentes camadas. Éxciton neutro intercamadas foi observado em heterobicamadas de DMTs [16, 74]. Estes éxcitons intercamadas exibem propriedades notáveis, incluindo a sintonização pelo enviesamento entre camadas.

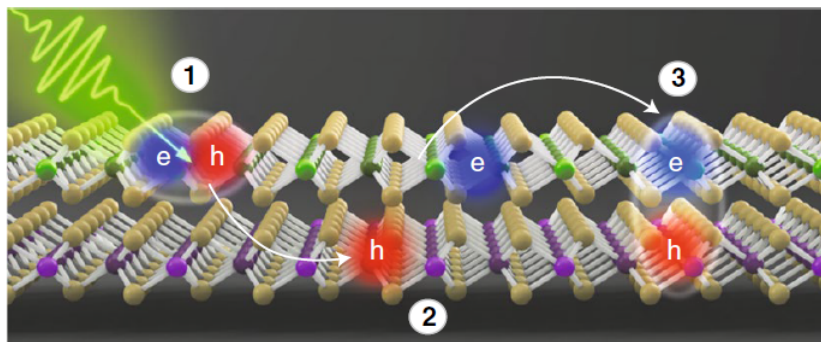


Figura 24 – Ilustração do processo de excitação e formação de éxciton intra e intercamadas: (1) absorção óptica inter-bandas na monocamada, (2) transferência de carga intercamada, (3) formação e ligação intercamada. Fonte: P. Rivera *et al.* [16].

2.2.3 Estrutura de bandas das heteroestrutura de vdW

Para além da forte interação Coulombiana nas monocamadas dos DMTs, a simetria cristalina e o caráter orbital das bandas são responsáveis pelas propriedades de spin e vale subjacentes e pelas regras de seleção óptica. Assim, o cálculo da estrutura de bandas é fundamental para o estudo das propriedades físicas do sistema.

É interessante ressaltar que, apesar das heteroestruturas constituírem um tema atual em intensa investigação, grande parte dos estudos estão concentrados nos cálculos da estrutura de banda dos compostos. Portanto, ainda há muitas a serem exploradas, como por exemplo, o aprofundamento nos mecanismos de espalhamento entre as camadas dos diferentes materiais envolvidos.

Na figura (25) apresentamos os resultados encontrados por Wang *et al* para as estruturas de banda das heteroestruturas MoS₂/WS₂ painéis (a-c), MoS₂/WSe₂ painéis (e-f) e WS₂/WSe₂ painéis (g-i), ambos os cálculos foram desenvolvidos para o caminho Γ KM Γ da zona de Brillouin. A energia de Fermi é indicada pela linha horizontal tracejada e o MBV e MBC estão realçadas com cores.

O mínimo da banda de condução (MBC) e o máximo da banda de valência (MBV) no ponto K são principalmente compostas pelo Mo ou W com orbitais d_{z^2} , enquanto que a MBC em K- Γ e a MBV em Γ são dominadas pelos estados Mo ou W com orbitais d_{z^2} e Sp. Os estados do Mo com orbitais dxz, yz possuem menor contribuição, pois estão muito longe da energia de Fermi [92].

Os autores calcularam um espaçamento de 0,5 Å entre as camadas, antes e depois da distância de equilíbrio, mas devido às diferentes características das orbitais, os estados da banda de valência com maior energia e da banda de condução de menor energia respondem de forma muito diferente ao espaçamento entre camadas e ao acoplamento. Para uma pesquisa detalhada do espaçamento e acoplamento entre camadas, foram efetuados os cálculos de DFT [17].

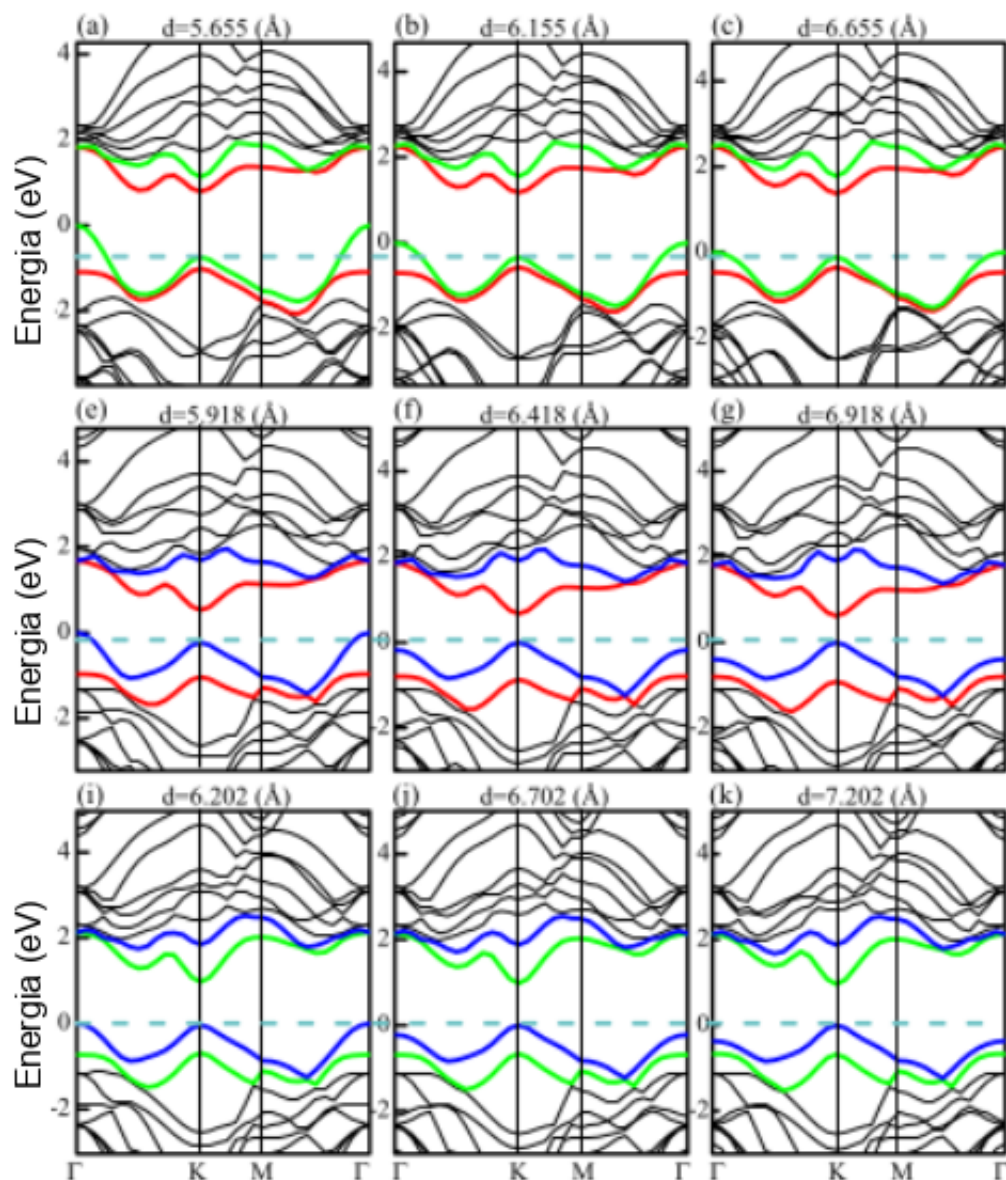


Figura 25 – Estruturas de banda para as heteroestruturas MoS_2/WS_2 , $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ e WS_2/WSe_2 . Painéis de (a-c), estruturas em banda para MoS_2/WS_2 para o espaçamento das camadas é (a) $0,5\text{\AA}$ menor que as distâncias de equilíbrio, (b) igual às distâncias de equilíbrio, (c) $0,5\text{\AA}$ maior que as distâncias de equilíbrio. Painéis de (e-g), estruturas de banda para $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ quando o espaçamento de camadas é (e) $0,5\text{\AA}$ menor do que as distâncias de equilíbrio, (f) igual às distâncias de equilíbrio, e (g) $0,5\text{\AA}$ mais do que as distâncias de equilíbrio. Painéis de (i-k), estruturas de banda para WS_2/WSe_2 quando o espaçamento de camadas é (i) $0,5\text{\AA}$ menor do que as distâncias de equilíbrio, (j) igual às distâncias de equilíbrio e (k) $0,5\text{\AA}$ mais do que as distâncias de equilíbrio. Fonte: Wang *et al.* [17].

Alguns aspectos da figura (25) merecem destaque, por exemplo, a estrutura de banda para o MoS_2/WS_2 , mostra um *gap* de banda direto no ponto K em torno de 1 eV, no equilíbrio do espaçamento entre as camadas [93], enquanto o MBV no ponto Γ muda menos obviamente do que a heteroestrutura MoS_2/WS_2 . Especialmente para a heteroestrutura $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$, embora as

distâncias de separação entre camadas sejam reduzidas $0,5 AA$, a transição indirecta não é tão óbvia como as outras duas heteroestruturas. Além disso, ao variar a distância entre camadas de $7,702$ a $5,702 \text{ \AA}$, o MBV no ponto Γ para $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ muda de posição.

3 Métodos

A importância do estudo dos problemas de muitos corpos deriva do fato de que quase todos os sistemas físicos reais que se possa imaginar são compostos por um grande conjunto de partículas interagentes. Surpreendentemente, alguns sistemas físicos nos fornecem resultados bastante significativos quando este fato é desprezado, entretanto para vários outros casos devemos tratar o problema completo de muitas partículas interagindo entre si, onde a grande dificuldade é que nesse caso não temos como descrever analiticamente o modelo com número maior que duas partículas.

Os métodos utilizados no estudo de sistemas quânticos, em geral, buscam obter as funções de onda para um conjunto de corpos interagentes (núcleos e elétrons), pois, elas portam todas as informações a eles relacionadas [94]. Uma característica aos métodos que buscam solucionar problemas de muitos corpos é que ambos dependem, fundamentalmente, da solução da equação de Schrodinger que, exceto para sistemas simples (com um ou dois elétrons), são insolúveis analiticamente, e a solução numérica depende de muitas aproximações.

Neste capítulo serão apresentados alguns métodos utilizados como ferramentas metodológicas para produzir os resultados apresentados nessa tese, tais como, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), o modelo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ para mono-, bi-camadas e heteroestrutura com base nos DMTCs, Equação de Bethe-Salpeter e modelo de equações de taxas.

3.1 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria funcional da densidade (DFT¹, do inglês *Density Function Theory*) tornou-se a ferramenta mais popular para calcular a energia do estado fundamental de sólidos reais [95]. A vantagem desta teoria é que ela utiliza uma densidade eletrônica, caracterizada por uma função de três variáveis, para calcular a energia, em vez de muitas funções de ondas de partículas, com $3N$ variáveis.

A teoria funcional da densidade compreende um tema vasto, no entanto, aqui vamos restringir-nos a uma simples introdução formal. O Hamiltoniano para a parte eletrônica da equação de Schrödinger pode ser escrita amplamente em duas componentes, como abaixo:

$$\mathcal{H}_e = \mathcal{H}_{int} + \mathcal{V}_{ext}, \quad (3.1)$$

¹ A DFT está fundamentada na substituição da função de onda associada às N partículas do sistema pela densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, contornando o problema da insolubilidade da equação de Schrodinger quando aplicada a sistemas de muitas partículas

onde \mathcal{H}_{int} é o Hamiltoniano para os elétrons e a interação entre eles, dado por,

$$\mathcal{H}_{int} = \mathcal{T} + \mathcal{H}_{e-e}, \quad (3.2)$$

\mathcal{T} é energia cinética total, e \mathcal{H}_{e-e} é energia de interação elétron-elétron. A interação dos elétrons com núcleos é tratada como potencial externo dada por:

$$\mathcal{V}_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \quad (3.3)$$

A teoria do funcional da densidade está fundamentada em dois teoremas de Hohenberg e Kohn (HK) [96]. O primeiro afirma que: *Existe uma correspondência de um para um entre a densidade de elétrons de um sistema de N elétrons e o potencial externo (potencial devido aos núcleos atômicos) que atua sobre ele.* Este teorema estabelece um mapeamento de um para um entre as funções de onda dos elétrons do material no estado fundamental e a densidade eletrônica. Isto permite trabalhar em termos de densidade de elétrons, que é uma entidade mais simples do que a das funções de onda.

A energia do estado fundamental pode assim ser escrita como função da densidade de elétrons do estado fundamental $E[n(\mathbf{r})]$. A energia do estado fundamental de Hohenberg-Kohn é dada por,

$$E^{HK}[n(\mathbf{r})] = \mathcal{T}[n(\mathbf{r})] + \mathcal{V}_{e-e}[n(\mathbf{r})] + \int \mathcal{V}_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})dr \quad (3.4)$$

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn fornece um caminho para obter a densidade de elétrons no estado fundamental através do emprego do princípio variacional. O segundo teorema afirma que: *A densidade de elétrons que minimiza a energia global funcional é a verdadeira densidade de elétrons correspondente à função de onda de estado fundamental da equação de Schrödinger.* O ponto importante no formalismo acima referido é que a equação de Schrödinger $F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V_{e-e}[n(\mathbf{r})]$ é universal e não depende de potencial. Assim, uma vez que conhecemos este funcional universal, podemos obter a densidade de estado fundamental e, portanto, outras propriedades de qualquer sistema, simplesmente ligando potencial externo. Deve ser ressaltado o alto grau de dificuldade para obtenção da verdadeira forma deste potencial universal, no entanto, muitas aproximações razoáveis têm sido utilizadas para obter forma aceitável.

Kohn e Sham [97] desenvolveram uma abordagem prática para obter um funcional para representar a densidade eletrônica universal do estado fundamental. Eles assumiram um sistema fictício de quasipartículas não-interativas (elétrons virtuais não-interativos) e compuseram a densidade de elétrons $n(\mathbf{r})$ do sistema real como:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}), \quad (3.5)$$

onde $\varphi(\mathbf{r})$ são orbitais e soluções de equação de Kohn-Sham de partícula única para um sistema de elétrons não interagentes. As equações de Kohn-Sham são obtidas através da

aplicação do princípio variacional para um sistema fictício não-interagentes com a suposição de que tem a mesma densidade de elétrons que o sistema real. Esta simplificação permite a utilização de funções simples de um sistema não interagentes que são quase impossíveis de obter para um sistema real. Por exemplo, pode-se utilizar o funcional da energia cinética de Thomas-Fermi [98], $\mathcal{T}_F[n(\mathbf{r})] = C_F n^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) dr$, para o sistema Kohn-Sham, enquanto que a forma exata do mesmo para um sistema real não é conhecida. Esta simplificação introduz, contudo, um novo termo desafiante chamado energia de troca e correlação, que é responsável por todos os efeitos desconhecidos que surgem devido ao efeito de muitos corpos e que não foram incorporados no sistema fictício de Kohn-Sham. Usando o desenvolvimento funcional de Kohn-Sham e Hohenberg-Kohn podemos escrever um sistema real como:

$$E^{HK}[n(\mathbf{r})] = \mathcal{T}_{TF}[n(\mathbf{r})] + \int \mathcal{V}_{ext} n(\mathbf{r}) dr + \mathcal{V}_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (3.6)$$

As equações de Kohn-Sham para o sistema de partículas interagentes é escrita abaixo:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \mathcal{V}(\mathbf{r}) + \mathcal{V}_H(\mathbf{r}) + E_{xc}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}_i). \quad (3.7)$$

O potencial de correlação de troca que aparece nas equações de Kohn-Sham pode ser obtido de $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ tomando a sua derivada funcional em relação a densidade de elétrons, ou seja,

$$\mathcal{V}_{ec} = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (3.8)$$

Pelo menos duas abordagens populares são amplamente aplicadas para obter $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$. A primeira que abordaremos é nomeada aproximação da densidade local (LDA) [99, 100] dada por,

$$\mathcal{E}_{ec}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] dr. \quad (3.9)$$

onde a função $\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ que aparece na integral é a energia de correlação e troca por elétron para interagir com gás eletrônico homogêneo. Há muitos estudos sobre efeitos de troca e correlação de gás eletrônico homogêneo, e isto proporciona as várias formas de LDA que estão disponíveis. Uma das formas mais populares de LDA é de Perdew e Zunger [101], que Ceperley e Alder parametrizaram $\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ para um gás de elétrons homogêneo não polarizado. Ceperley e Alder [102] empregaram cálculos de Monte Carlo Quântico para estudar o gás eletrônico homogêneo e obter a energia de troca e correlação como indicado abaixo:

$$\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}_s) = \varepsilon_x(\mathbf{r}_s) + \varepsilon_c(\mathbf{r}_s), \quad (3.10)$$

onde a energia de troca é dada por:

$$\varepsilon_x(\mathbf{r}_s) = -\frac{0.482}{\mathbf{r}_s}, \quad (3.11)$$

e a energia de correlação é dada por:

$$\varepsilon_x(\mathbf{r}_s) = \begin{cases} -\frac{0,1423}{(1+1,0529\sqrt{\mathbf{r}_s}+0,3334\mathbf{r}_s)} & \text{para } \mathbf{r}_s \geq 1 \\ -0,0480 + 0.0311 \ln(\mathbf{r}_s) - 0,0116\mathbf{r}_s + 0,0020\mathbf{r}_s \ln(\vec{r}_s) & \text{para } \mathbf{r}_s \leq 1 \end{cases}$$

Dependendo como a energia de troca for estimada existem diferentes abordagens para a aproximação da densidade local [103].

A segunda abordagem é a aproximação do gradiente generalizado (GGA) [104, 105]. Na aproximação GGA, considera-se que a energia de troca não depende apenas do valor local da densidade de elétrons, mas também no seu gradiente. Neste caso, a forma geral do funcional da energia de correlação é dada por [106]:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int \{ (n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r}) \nabla n_{\uparrow}(\mathbf{r}) \nabla n_{\downarrow}(\mathbf{r}) dr) \} \quad (3.12)$$

onde $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ e $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ são as densidades de elétrons para spin-up e spin-down, respectivamente, de modo que a densidade total de elétrons num determinado ponto é dada por $n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r})$.

3.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Como a massa do núcleo é aproximadamente 4 ordens de grandeza maior que a massa do elétron, pode-se desprezar os termos cinéticos dos núcleos, ou seja, considerarmos os núcleos fixos enquanto os elétrons se movem, essa aproximação é conhecida como Born-Oppenheimer [107]. Dessa forma, o terceiro termo da equação (3.7) será o potencial (externo) Coulombiano que os elétrons sentem devido aos núcleos, que chamaremos de potencial externo $V_n(\mathbf{r})$,

$$V_n(\mathbf{r}) = -\sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (3.13)$$

Após essas considerações aproximativas chegamos à equação Hamiltoniana com as partes eletrônica e nuclear desacopladas escrita como,

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi, \quad (3.14)$$

ou de forma compacta,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (3.15)$$

Uma consequência importante da equação 3.14 é que as funções de onda também se tornam separáveis, em uma parte eletrônica e outra nuclear, podendo ser escritas como

$$\Psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_i) = \psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_i)\phi(\mathbf{R}_i), \quad (3.16)$$

de modo que, para um dado conjunto de (\mathbf{R}_i) , a equação de Schrodinger nos fornece um espectro de energia. Assim, precisamos resolver apenas a parte eletrônica do Hamiltoniano. Nota-se ainda que, para um sistema com apenas um elétron, a equação 3.14 fornece o Hamiltoniano de partícula simples:

$$H_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}). \quad (3.17)$$

3.2 Cálculos de primeiros princípios aplicado a heteroestrutura

Para garantir a confiabilidade dos nossos resultados ao prever as propriedades eletrônicas, bem como, o comportamento excitônico nos DMTs estudados nessa tese, foram desenvolvidos cálculos de primeiros princípios através da teoria do funcional da densidade DFT, apresentada na seção (3.1), para a heteroestrutura WS_2/MoS_2 . Implementamos um algoritmo com base em ondas planas no (VASP), *Vienna Ab initio Simulation Package*) [108, 109], com a aproximação do funcional do gradiente generalizado Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [106]. Deve-se ressaltar que para os cálculos de DFT contamos com a participação direta de J.H. Zhao², colaborador do nosso grupo de pesquisa. Esse algoritmo oferece uma forma computacionalmente eficiente para a correção sistemática dos erros, significativos, apresentados na localização das funções de onda, refletindo nas energias dos elétrons e buracos e, conseqüentemente na descrição do *gap* de nas bandas.

Além disso, foi utilizada a abordagem de onda projetada-argumentada para a interação de elétrons e íons. As interações entre as camadas da heteroestrutura vdW foram descritas pelo método funcional de densidade van der Waals da versão 2 (vdW-DF2) [110]. Foi utilizado uma energia de corte de 600 eV para a otimização da geometria e cálculos da estrutura eletrônica, adotando um critério de convergência de 10^{-6} eV para o cálculo autoconsistente.

A otimização geométrica tanto para a constante da rede como para as coordenadas atômicas $11 \times 11 \times 1$, com Γ - foi construída uma malha Monkhorst-Pack³ centrada até

² Departamento de Física, Universidade de *Jining, Qufu*, China.

³ O método Monkhorst-Pack [111] permite a construção de uma malha escolhendo imparcialmente o conjunto de pontos de para a amostragem da zona Brillouin. Em coordenadas fracionadas, é uma malha retangular de pontos de dimensões $M_x \times M_y \times M_z$, espaçada uniformemente. Quanto maiores forem as dimensões da malha, mais fina e mais precisa será a amostragem. Tal como a energia de corte, o tamanho da malha necessária depende do sistema em estudo, mas o tamanho apropriado pode ser estabelecido por meio de um teste de convergência.

que as forças residuais em cada átomo fossem inferiores a $0,005 \text{ eV/\text{Å}}$. Foi construída uma heteroestrutura com monocamadas de MoS_2/WS_2 , na qual foi considerada uma profundidade de vácuo de 30Å ao longo do eixo z para eliminar as interações espúrias entre os sistemas a partir das suas imagens. Os parâmetros das camadas simples da malha de MoS_2 e WS_2 são quase proporcionais, o que justifica a construção da heteroestrutura do empilhamento AB discutido na seção (2.2.2) [63, 112]. As constantes otimizadas da malha foram $3,182 \text{ Å}$ nas direções x e y . Para considerarmos as correções devidas do forte acoplamento spin-orbit resultante de átomos pesados em TMD, Mo e W [113, 114], as correções do SOC foram incluídas nas propriedades eletrônicas. As configurações eletrônicas de valência incluem os elétrons do Mo ($4d_{64}5s_1$), do W ($5d_{46}6s_2$) e do S ($3s_{23}3p_4$).

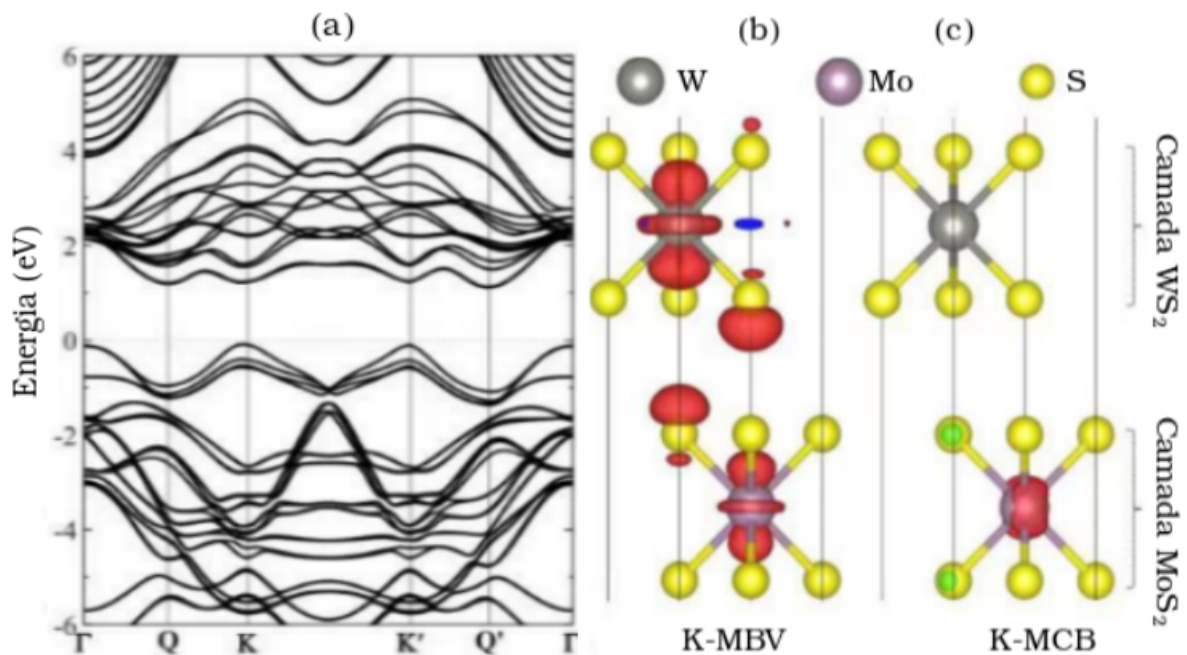


Figura 26 – Estrutura de banda (a) de vdWs MoS_2/WS_2 calculada utilizando a estrutura otimizada a nível Perdew-Burke-Ernzerhof com inclusão da correção do acoplamento spin-orbit. A energia zero está definido para o nível Fermi. Densidades de carga (b) e (c) para o máximo da banda valência e o mínimo da banda de condução são obtidas de os pontos K e K' , respectivamente. O valor da superfície isosuperficial é fixado em $5 \times 10^3 \cdot |e| \text{bohr}^{-3}$. Fonte: Zhao, colaborador.

Na figura (26) mostra esquematicamente as densidades de cargas nos MBV e MBC para o tungstênio W e para o molibidência Mo em (a) e (b) respectivamente.

A estrutura de banda da heteroestrutura MoS_2/WS_2 obtida pelo cálculo DFT é mostrada na Figura (27). Semelhante as monocamadas, o máximo da banda de valência (MBV) da heteroestrutura MoS_2/WS_2 permanece no ponto K. O mínimo da banda de condução (MBC), contudo, desloca-se para o ponto Q, um ponto de energia inferior entre os pontos K' e Γ , porque os estados acoplados formados pelas duas monocamadas empurram-no para baixo e resultam em estados Q/Q' inferiores a todos os estados K. No entanto, a diferença de energia entre o MBC em Γ e K

é muito pequena, pelo que podemos considerar, aproximadamente, que esta heteroestrutura é um semiconductor de *gap* direto e concentramos a nossa atenção nas propriedades físicas em torno dos pontos K e K'. Os painéis (b) e (c) da figura(26) mostram as densidades de carga em torno dos vales. Observamos que o MBC calculado em K (ou K') são localizados em MoS₂, enquanto o MBV nos dois pontos são bem localizados entre as duas camadas e formam um forte estado acoplado. A figura (27) mostra a estrutura da banda com o código de cores indicando (a) spin e (b) os valores médios das camadas de cada banda.

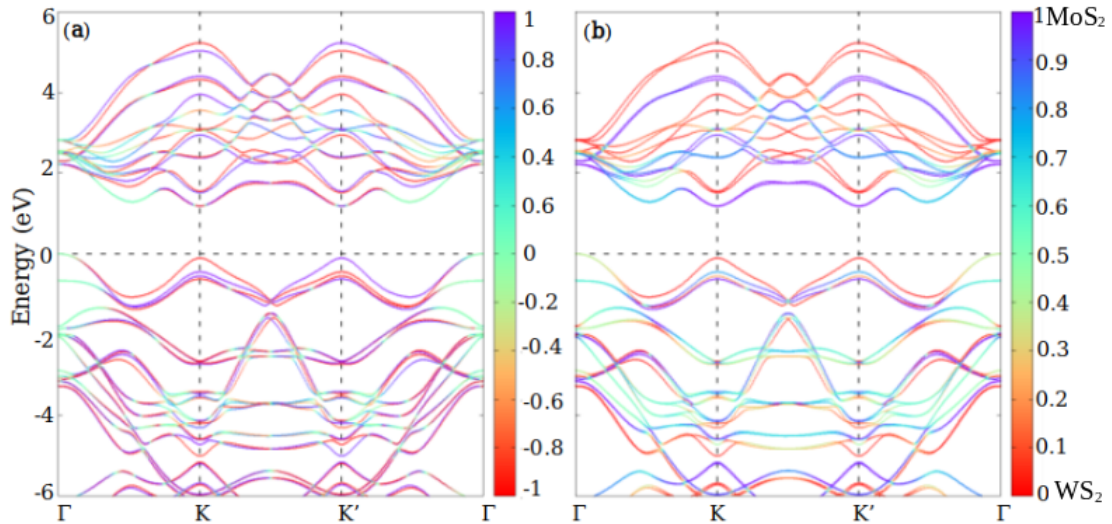


Figura 27 – (a) Spin e b) Estrutura de banda resolvida em uma heteroestrutura de MoS₂/WS₂. A barra de cor em (a) indica o estado de spin, enquanto em (b) mostra a informação da camada.

Na figura (27.a) apresenta a estrutura de bandas para a configuração de spins. Devido a pequena diferença da energia não é possível uma boa visualização da localização dos spins nos vales K e K', no entanto a ampliação nos permite constatar que os spins estão bem localizados nos pontos K e K'. A medida que se afasta de K e K' ocorre a hibridização dos spins. De modo análogo podemos analisar o painel figura (27.b) onde as bandas estão na representação das camadas, de modo que as camadas dos materiais são bem localizadas nos pontos K e K' e se mistura nas regiões fora dos ponto.

3.3 Curvatura de Berry

Utilizamos os parâmetros apresentados na Tabela (11) da página 92 para o cálculo da curvatura de Berry⁴, também conhecida como fase geométrica, que corresponde a um ângulo de fase que corre entre 0 e 2π , e descreve a evolução de fase global de um vetor complexo à medida que este é transportado em torno de um caminho no seu espaço vetorial [115]. As fases Berry têm encontrado ampla aplicação em diversas áreas, incluindo a física da matéria condensada.

⁴ A curvatura de Berry pode ser vista como um potencial de *gauge* local em um campo de *gauge* associado à uma fase geométrica [88].

O seu principal efeito é produzir a condutividades nos materiais devido ao efeito Hall de vales e de spin que dependem do empilhamento e da presença/ausência de simetria de inversão no sistema [116].

A interação do SOC intrínseco, o grau de liberdade da camada e um campo elétrico externo pode levar a um efeito interessante: as condutividades de vale e do efeito Hall do spinl mudam de sinal em função do campo elétrico externo. Devido à ausência de simetria de inversão temporal, os elétrons em monocamada dos DMT nos vales K e K' da zona de Brillouin possuem curvaturas de Berry finitas mas opostas [117, 118]. Esta característica dos estados Bloch eletrônicos dá origem a interessantes propriedades topológicas de transporte, tais como o efeito Hall do vale (VHE), que foi recentemente observado em monocamada do dissulfeto de molibdênio MoS₂ [119], bem como no grafeno [28]. Apesar do grafeno apresentar um transporte eletrônico eficiente dependente do vale e uma condutividade de Hall altamente sintonizável [108, 117], os TMD semicondutores com banda expressivas [106, 109] e fortes interações spin-órbita [110, 112, 118] são susceptíveis a um impacto significativo nos efeitos optoeletrônicos e spintrônicos dependentes do vale.

Na física do estado sólido, a simetria dos cristais rege a estrutura da banda eletrônica, bem como a natureza dos estados de Bloch. Para o cristal com simetria de inversão temporal, o momento magnético de vale a curvatura dos estados de Bloch são zero [120]. Contudo, nos cristais com assimetria de inversão temporal, tais como a heteroestrutura WS₂/MoS₂ de vdWs, tanto o momento quanto a curvatura de Berry são diferentes de zero [120, 121]. Além disso, a simetria de inversão do temporal requer que todas as quantidades físicas relacionadas com a fase de Berry sejam contantes nos vales. A presença de um campo magnético externo ou de um campo de troca exercido, por exemplo, por substratos magnéticos, contudo, quebra simetria de inversão de temporal, assim, o momento magnético do vale dá origem a diferentes deslocamentos energéticos nos dois vales. Isto proporciona a notável possibilidade de sintonizar a divisão de vales explorando diferentes mecanismos externos. Para obter mais informações sobre os dinâmica do vale do éxciton entre camadas, vamos primeiro explorar o spin (e vale) e a curvatura de Berry $\Omega_{\mathbf{n}}(\mathbf{k})$ e o momento magnético $\mathbf{m}_{\mathbf{n}}(\mathbf{k})$. Estas duas quantidades podem ser calculadas pelas seguintes expressões gerais:

$$\begin{aligned}\Omega_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) &= i(\langle \nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{\mathbf{n}} | \times | \nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{\mathbf{n}} \rangle) \\ m_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) &= -i \frac{e}{\hbar} \langle \nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{\mathbf{n}} | \times (\mathbf{H}_{\mathbf{k},\mathbf{p}} - E_{\mathbf{n}}) | \nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{\mathbf{n}} \rangle,\end{aligned}\quad (3.18)$$

onde $|\mathbf{u}_{\mathbf{n}}\rangle$ e $E_{\mathbf{n}}$ são o n -ésimo estado de Bloch e a sua energia correspondente no Hamiltoniano efetivo $H_{\mathbf{k},\mathbf{p}}$, e \mathbf{k} é componente do vetor de onda \mathbf{n} . No âmbito do modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ efetuamos cálculos numéricos para obter a estrutura da banda de baixa energia. Uma vez obtidas as bandas de energia e funções de ondas, as $\Omega_{\mathbf{n}}(\mathbf{k})$ e $m_{\mathbf{n}}(\mathbf{k})$ da heteroestrutura WS₂/MoS₂ de vdWs são calculadas usando as Eq.(3.18) [122]. Quando o campo elétrico é aplicado no plano, os elétrons e buracos foto-gerados no mesmo K movem-se em direções opostas sob o efeito da curvatura da Berry, que não é nada mais do que o campo magnético efetivo no espaço de momento. Mas, a curvatura

da Berry desaparece em materiais simétricos invertidos ou simétricos centripetamente. Assim, a quebra da simetria é obrigatória para a valetrônica. As duas quantidades, curvatura da Berry $\mathbf{n}(\mathbf{k})$ e momento magnético orbital $\mathbf{m}(\mathbf{k})$ são quantidades fundamentais em valetrônica [108].

3.4 Modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$

O modelo efetivo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ possibilita o estudo de propriedades físicas de sistemas 2D através da exploração das simetrias, descrevendo os elétrons e buracos das bordas das bandas de condução (CB do inglês, *conduction band*) e valência (VB do inglês, *valence band*), respectivamente, como férmions de Dirac [2]. Esta abordagem fornece uma caracterização precisa da dispersão de portadores de carga nas proximidades dos pontos K e K' e de outros pontos de interesse na zona de Brillouin (BZ, do inglês *Brillouin Zone* em termos de um número relativamente pequeno de parâmetros [123]. Os efeitos de acoplamento do campo magnético e de spin-orbit (SOC, do inglês *Spin Orbit Coupling*) podem também ser considerados de uma forma relativamente simples [124].

Em contraste com a abordagem da DFT, mencionada na seção (3.1), a modelagem efetiva através do $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ só é válida nas proximidades de certos pontos de alta simetria do espaço k , contudo, para esses pontos, o modelo permite quantificar todas as características essenciais das propriedades eletrônicas. Além disso este modelo permite a relação do seu Hamiltoniano com um determinado modelo do Hamiltoniano do método TB [2, 125, 126], embora, não seja necessário criar um modelo de TB para se obter um modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$. A seguir, apresentaremos o Hamiltonian efetivo $\check{e}ck \cdot \vec{p}$ que descreve a dinâmica de acoplamento das bandas de valência e condução de baixa energia da heteroestrutura formada por WS₂ e por MoS₂. Com os dados da estrutura de banda calculada pelo método de primeiros princípios, recorreremos ao modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ para obter a estrutura de banda de baixa energia em torno dos pontos K e K' da Zona de Brillouin.

3.4.1 Modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ para monocamadas de DMTs

Construimos nosso modelo efetivo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ considerando as bases: $|\phi_1\rangle = |C, \uparrow\rangle$, $|\phi_2\rangle = |V, \uparrow\rangle$, $|\phi_3\rangle = |C, \downarrow\rangle$ e $|\phi_4\rangle = |V, \downarrow\rangle$, onde $C = dz^2$ e $V = \frac{1}{\sqrt{2}}(|d_{x^2-y^2}\rangle + i\tau |d_{xy}\rangle)$ são as orbitais atômicas das bordas das bandas de condução e valência, e \uparrow, \downarrow representam as componentes z do espin eletrônico. O Hamiltoniano para a i -ésima monocamada pode escrito como,

$$H_{kp}^i = H_0^i + H_1^i(\vec{q}) + H_2^i(\vec{q}) + H_3^i(\vec{q}), \quad (3.19)$$

onde H_j^i é o termo com a j -ésima ordem em q para a i -ésima monocamada do DCMT, q é um vetor de onda relativo ao ponto K ou K' no espaço de momento. $i = 1$ para MoS₂ e $i = 2$ para

WS₂. O primeiro termo no lado direito de Eq.(3.19) é dado por,

$$H_0^i = E_F 11 \otimes \widetilde{11} + 11 \otimes \Delta_i \widetilde{\sigma}_+ - \tau_i \sigma_z \otimes (\lambda_{c,i} \widetilde{\sigma}_+ - \lambda_{v,i} \widetilde{\sigma}_-). \quad (3.20)$$

σ_z ($\widetilde{\sigma}_z$) e 11 ($\widetilde{11}$) representam a componente z da matriz de Pauli ($\hbar = 1$) e a matriz identidade 2×2 do subespaço do spins H_s (pseudo-spin \widetilde{H}). Além disso, definimos as matrizes $\widetilde{\sigma}_+$ e $\widetilde{\sigma}_-$ como $\widetilde{\sigma}_\pm = \frac{\widetilde{11} \pm \widetilde{\sigma}_z}{2}$. Finalmente, τ_i é o índice do vale: $\tau_i = +1$ no vale K e $\tau_i = -1$ no vale K'. Com a restrição de que $\lambda_{v,i}$ é sempre positivo, enquanto $\lambda_{c,1}$ é positivo (para material baseado em Mo-) e $\lambda_{c,2}$ é negativo (para DCMT baseados em W), a energia do nível fermi, E_F , o intervalo de energia, Δ_i , e a divisão de spin-orbit na banda de condução-valência, $\lambda_{c/v,i}$, são obtidos encaixando os resultados do modelo k-p com os primeiros dados de cálculo de primeiros princípios (ver Apêndice A para detalhes). O termo linear em q é dado por

$$H_i^1(\vec{q}) = 11 \otimes \gamma_{0,i} a (\tau q_x \widetilde{\sigma}_x + q_y \widetilde{\sigma}_y) \quad (3.21)$$

Na forma matricial, os termos do lado direita da Eq.(3.20) são dados por,

$$\mathcal{H}_0^i(\vec{q}) = \begin{pmatrix} E_{F,i} + \Delta_i - \tau_i \lambda_{c,i} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_{F,i} + \tau_i \lambda_{v,i} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{F,i} + \Delta_i + \tau_i \lambda_{c,i} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{F,i} - \tau_i \lambda_{v,i} \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

e

$$\mathcal{H}_1^i(\vec{q}) = \begin{pmatrix} 0 & \delta_{0,i} f_1(\vec{q}, \tau_i) & 0 & 0 \\ \delta_{0,i} f_1^\dagger(\vec{q}, \tau_i) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \delta_{0,i} f_1(\vec{q}, \tau_i) \\ 0 & 0 & \delta_{0,i} f_1^\dagger(\vec{q}, \tau_i) & 0 \end{pmatrix} \quad (3.23)$$

com

$$f_1(\vec{q}, \tau_i) = a (\tau_i q_x - i q_y) \quad (3.24)$$

e

$$\mathcal{H}_2^i(\vec{q}) = \begin{pmatrix} \delta_{1,i} f_2(\vec{q}) & \delta_{3,i} f_3(\vec{q}, \tau_i) & 0 & 0 \\ \delta_{3,i} f_3^\dagger(\vec{q}, \tau_i) & \delta_{2,i} f_2(\vec{q}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta_{1,i} f_2(\vec{q}) & \delta_{3,i} f_3(\vec{q}, \tau_i) \\ 0 & 0 & \delta_{3,i} f_3^\dagger(\vec{q}, \tau_i) & \delta_{2,i} f_2(\vec{q}) \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

e

$$\mathcal{H}_3^i(\vec{q}) = \begin{pmatrix} \delta_{4,i} f_4(\vec{q}, \tau_i) & \delta_{6,i} f_5(\vec{q}, \tau_i) & 0 & 0 \\ \delta_{6,i} f_5^\dagger(\vec{q}, \tau_i) & \delta_{5,i} f_4(\vec{q}, \tau_i) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta_{4,i} f_4(\vec{q}, \tau_i) & \delta_{6,i} f_5(\vec{q}, \tau_i) \\ 0 & 0 & \delta_{6,i} f_5^\dagger(\vec{q}, \tau_i) & \delta_{5,i} f_4(\vec{q}, \tau_i) \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

onde a denota a constante da rede; $\delta_{0,i}$, $\delta_{3,i}$ e $\delta_{6,i}$ são os parâmetros de *ropping* efetivo de primeira, segunda e terceira ordem, respectivamente; $\delta_{1,i}$ e $\delta_{2,i}$ correspondem aos parâmetros

de massa efectiva de bandas de condução e valência, respectivamente; $\delta_{4,i}$ e $\delta_{5,i}$ representam o distorcimento trigonal. Todos estes parâmetros são também obtidos através do ajuste dos resultados $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ com os dados do cálculo ab initio.

3.4.2 Modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ para Heteroestruturas MoS₂/WS₂

Depois de realizado os cálculos com o modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ para camadas individuais, podemos, naturalmente, estender para estrutura com multiplas camadas. Especificamente para o nosso sistema temos a heteroestruturas de WS₂/MoS₂, que pode ser realizado adicionando termos de acomplamento das camadas de modo que preservem o spin nos hamiltonianos de cada monocamada individualizada, escritos nas bases:

$$\{|C^1, \uparrow\rangle; |V^1, \uparrow\rangle; |C^1, \downarrow\rangle; |V^1, \downarrow\rangle; |C^2, \uparrow\rangle; |V^2, \uparrow\rangle; |C^2, \downarrow\rangle; |V^2, \downarrow\rangle\},$$

que nos leva a matriz hamiltoniana,

$$\mathcal{H}_{k-p} = \begin{pmatrix} H_{kp}^1(\vec{q}) & 11 \otimes V \\ 11 \otimes V^* & H_{kp}^2(\vec{q}) \end{pmatrix}, \quad (3.27)$$

onde é a matriz hamiltoniano 4×4 da monocamada dada pela Eq. (3.19), com $i = 1, 2$ e V é a matriz 2×2 ,

$$V = \begin{pmatrix} t_e & 0 \\ 0 & t_h \end{pmatrix}, \quad (3.28)$$

onde 1 e 2 rotulam as monocamadas do MoS₂ e WS₂, respectivamente, t_e e t_h são os parâmetros de hopping de elétrons e buracos, τ é o índice de vale, com $\tau_1 = -\tau_2$ para o empilhamento AB.

A Figura (28.a) fazemos uma comparação das bandas de energia mais baixas em torno do mínimo CB (VB máximo) no vale α , entre dados da DFT e os resultados do $k \cdot p$.

A parte da direita da figura (28) mostra um zoom da estrutura da banda nas proximidades do extremo da banda. Os painéis (b) e (c) correspondem, ao spin e as bandas da heteroestrutura, respectivamente. Os códigos de cores indicam os valores médios do spin e da camada, respectivamente. Notamos que o nosso resultado para o ponto K ajusta muito bem nos dados DFT (linhas sólidas). Os parâmetros de ajuste são mostrados na Tabela I. Observamos que a energia de hopping do buraco, t_h , é duas ordens de grandeza maior do que a de elétron, t_e , o que leva a uma maior mistura entre bandas de valência Figura (3.19.c). Os parâmetros e figuras de ajuste para a monocamada são apresentado no Apêndice A₁.

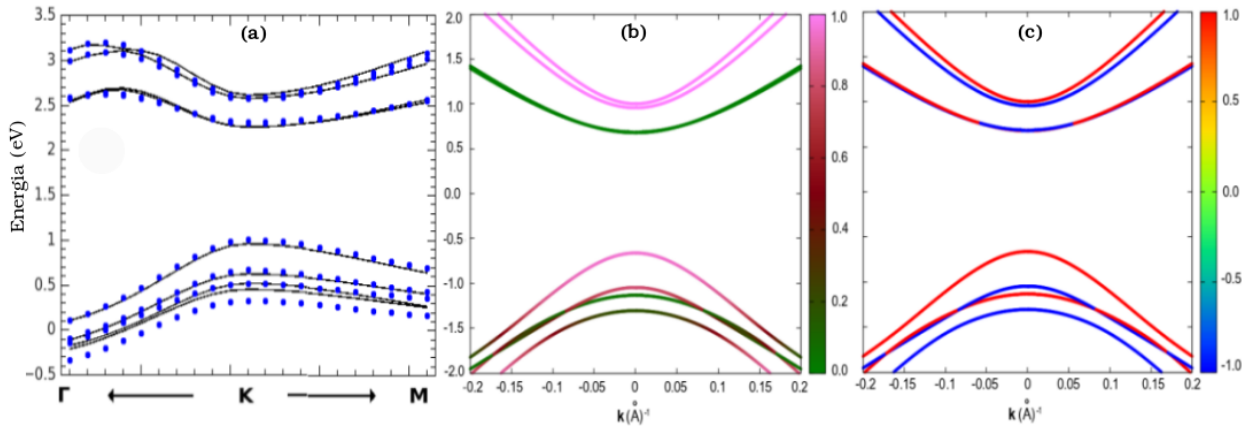


Figura 28 – Comparação entre resultados da DFT (linhas sólidas) e as bandas de energia do $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ para a heteroestrutura com a pilha AB, $t_h = 0,1$ eV. (b) e (c) zoom em torno do vale K. Os códigos de cor indicam o spin e a camada, respectivamente. Em (b) as as linhas rosas representam o WS₂ e as verdes o MoS₂ e em (c) vermelho indica o spin *up* e azul o spin *down*

Tabela 2 – Parâmetros $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ para a heteroestrutura WS₂/MoS₂.

Parâmetro chMoS2	WS ₂	MoS ₂	WS ₂ /
Δ (eV)	1,5572	1,8131	-
λ_c (eV)	0,0030	-0,0069	-
λ_v (eV)	0,0740	0,1890	-
γ_0 (eV)	1,0520	1,3849	-
γ_1 (eV)	0,0227	0,1083	-
γ_2 (eV)	0,0745	0,0550	-
γ_3 (eV)	0,0016	0,1082	-
γ_4 (eV)	-0,0164	-0,2443	-
γ_5 (eV)	-0,1620	0,0022	-
γ_5 (eV)	-0,2287	-0,2540	-
EF_i (eV)	-	-	0,7667
t_e (eV)	-	-	0,0010
t_h (eV)	-	-	0,1500
a (Å)	-	-	3,18

3.4.3 Modelo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ para a heteroestrutura MoS₂/WS₂ cultivada em substrato magnético

O efeito de proximidade magnética (EPM) tem gerado muito interesse recentemente devido à sua capacidade de introduzir a ordem magnética em sistemas não magnéticos. Pode ser realizado em pilhas de material 2D, bem como na heteroestrutura de película fina de material 3D [127]. Vários compostos podem ser utilizados como substratos, com por exemplo, os

ferrromagnetos EuS e EuO, os ferrimegnetos Y_3Fe_{512} e $CoFe_2O_4$ e, os antiferromagnetos $BiFeO_3$ e $CrSe$. Para a finalidade de nosso estudo com heteroestrutura de DMTs, a aplicação de um campo magnético efetivo $J_{ex} = J_{ex} \hat{z}$ gerado pelo efeito de proximidade devido ao substrato magnético desloca as energias da banda seguindo o efeito Zeeman $\mu_B g_{eff}(L_z J_{ex})$, onde μ_B é o magneton de Bohr, g_{eff} é um fator efetivo e L_z é o componente z do angular total, que tem contribuições do número quântico magnéticos de spin, de orbital e do momento angular do vale, \mathbf{m}_n . Neste caso, o hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ para a monocamada Eq.(28) é modificado pelo termo extra:

$$\mathcal{H}_3^i(\vec{q}) = \begin{pmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{44} \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

com

$$\chi_{11} = \frac{g_s \mu_B}{2} J_{ex} + \tau m_1 \mu_B J_{ex} \quad (3.30)$$

$$\chi_{22} = -\frac{g_s \mu_B}{2} J_{ex} + \tau m_3 \mu_B J_{ex} \quad (3.31)$$

$$\chi_{33} = \frac{g_s \mu_B}{2} J_{ex} + \tau m_2 \mu_B J_{ex} + \tau g_0 m_v J_{ex} \quad (3.32)$$

$$\chi_{44} = -\frac{g_s \mu_B}{2} J_{ex} - \tau m_4 \mu_B J_{ex} + \tau g_0 m_v J_{ex} \quad (3.33)$$

onde J_{ex} é o campo de troca (em Tesla), $g_s=2$ é o factor g de spin, $g_0 = 1$ é o factor g orbital, $m_v = 2$ é o momento angular orbital na banda de valência ($m=0$ nas bandas de condução), e \mathbf{m}_n é o momento angular do vale que depende da curvatura da Berry apresentada na seção (3.3).

3.5 Equação de Bethe-Salpeter para a física de éxciton

O formalismo da Equação de Bethe-Salpeter [128–130] conhecida com (BSE) (do inglês, *Bethe-Salpeter Equation*), associada às funções de Green é aplicada para calcular o espectro de absorção de polímeros e moléculas que envolve interação elétron-elétron e elétron-buraco [131]. Com este espectro podemos medir o valor do gap óptico e também a energia de ligação e o tempo de relaxação do éxciton. Esse formalismo tem sido amplamente aplicado nos cálculos de éxcitons para as monocamadas de DMTs 2H, geralmente associado a outras metodologias na literatura, utilizando-se modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ [132, 133], modelo de massa efetiva [134, 135] e equação de Bethe-Salpeter (BSE), 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 [132] ou Berkeley GW [136]. Para esse trabalho, a equação BSE complementa nosso cálculo do éxciton realizado com o modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ fornecendo o tempo de vida do éxciton.

O Hamiltoniano do éxciton é composto pela soma das contribuições do elétron, do buraco e pelo potencial de interação Coulombiana $V_{\vec{R}}$ que acopla o par elétron-buraco, sendo

escrito da seguinte forma

$$H_{exc} = H_e + H_h + V_{\vec{R}} \quad (3.34)$$

Levando em consideração a espessura finita da monocamada de DMT 2H e a não homogeneidade da blindagem dielétrica do ambiente, nós adotamos um potencial de interação Coulombiana do tipo Keldysh [137, 138]

$$V_{\vec{R}} = -\frac{e^2}{8\epsilon_0\epsilon_d r_0} \left[H_0 \left(\frac{|\vec{R}|}{r_0} \right) - Y_0 \left(\frac{|\vec{R}|}{r_0} \right) \right], \quad (3.35)$$

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 figura (29). Além disso, r_0 representa o comprimento característico da blindagem, sendo descrito em função da polarizabilidade 2D do material χ_{2D}/ϵ_d . Na ausência da polarizabilidade 2D do material χ_{2D} , podemos estimar r_0 através da seguinte expressão [128]

$$r_0 = d \left[\frac{2\epsilon_2^2 - (\epsilon_1^2 + \epsilon_3^2)}{2\epsilon_2(\epsilon_1 + \epsilon_3)} \right], \quad (3.36)$$

onde ϵ_2 e d são a constante dielétrica e a espessura da monocamada de DMT, respectivamente, em Å, conforme representado na figura (29). Os valores de χ_{2D} para as diversas monocamadas de DMTs 2D podem ser encontrados na tabela (3).

Tabela 3 – Polarizabilidade 2D efetiva para monocamadas de DMTs 2H. Fonte: [134].

	MoS ₂	MoSe ₂	MoTe ₂	WS ₂	WSe ₂
χ (Å)	6,60	8,23	11,715	6,03	7,18

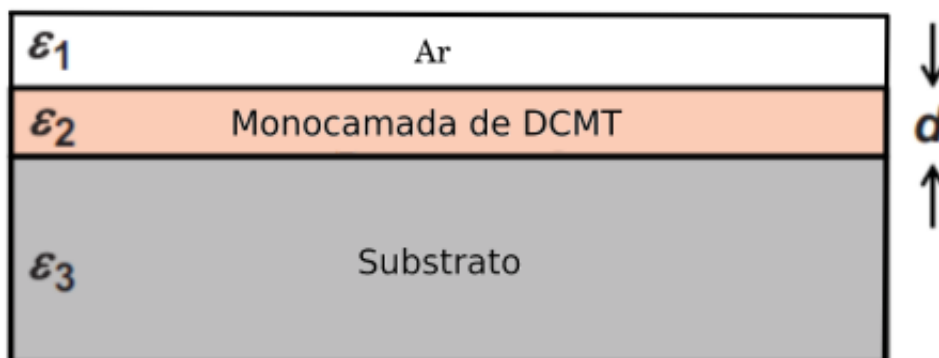


Figura 29 – Monocamada de DMT 2H, entre dois meios dielétricos. Adaptada de [18]

No espaço recíproco o potencial de Keldysh adquire a seguinte forma [65, 139]

$$V_{\vec{G}} = -\frac{e^2}{2\epsilon_0\epsilon_d |\vec{G}| (1 + r_0) |\vec{G}|}, \quad (3.37)$$

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

$$\Psi_{exc}^n(\vec{Q}) = \sum_{c,v,\vec{k}} A_{c,v,\vec{k},\vec{Q}}^n \left(\langle c, \vec{k} + \vec{Q} | \otimes \langle v, \vec{k} | \right), \quad (3.38)$$

onde os índices c e v se referem aos estados da BC e BV, 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)

$$\left(E_{c,\vec{k}+\vec{Q}} - E_{v,\vec{k}} \right) A_{c,v,\vec{k},\vec{Q}}^n + \frac{1}{S} \sum_{\vec{k}',v',c'} W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}} A_{c',v',\vec{k}',\vec{Q}}^n = E_{\vec{Q}}^n A_{c,v,\vec{k},\vec{Q}}^n. \quad (3.39)$$

onde $E_{\vec{Q}}^n$ corresponde a energia do n -ésimo estado excitônico com momento \vec{Q} , $A_{c,v,\vec{k},\vec{Q}}^n$ responde à função de onda do éxciton, ambos são obtidos com a solução da equação (3.40). $S_c = \sqrt{3}a^2/2$ é a área total do cristal, com $S = S_c N_k^2$ sendo a área da célula unitária, sendo a a constante da rede, N_k^2 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 BC com momento $\vec{k} + \vec{Q}$ e um estado v da BV com momento \vec{k} , onde $W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}}$ é o elemento de matriz da interação Coulombiana de multicorpos. O potencial Coulombiano pode se dividido em duas partes, direta W^d e de troca W_x ,

$$W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}} = W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}}^d + W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}}^x \quad (3.40)$$

onde

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

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

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.41)$$

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, com podemos reescrever os elementos de matriz da interação Coulombiana

$$\begin{aligned} W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}}^d &= \frac{1}{S_c^2 N_c^2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 u_{c,\vec{k}+\vec{Q}}^*(\vec{r}_1) u_{v',\vec{k}'}^*(\vec{r}_2) U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \\ &\quad u_{c',\vec{k}'+\vec{Q}}(\vec{r}_1) u_{v,\vec{k}}(\vec{r}_2) e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)} \end{aligned} \quad (3.42)$$

e

$$W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}}^x = -\frac{1}{S_c^2 N_c^2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 u_{c,\vec{k}+\vec{Q}}^*(\vec{r}_1) u_{v',\vec{k}'}^*(\vec{r}_2) U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) u_{c',\vec{k}'+\vec{Q}}(\vec{r}_1) u_{v,\vec{k}}(\vec{r}_2) e^{-i\vec{Q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \quad (3.43)$$

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 :

$$\vec{r}_1 \rightarrow r'_i + R_i \quad (3.44)$$

onde r_i corresponde a posição do elétron R_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 $\int_B f(\vec{r}) d\vec{r} = N_c \sum_R \int_{S_c} f(\vec{r} + \vec{R}) d\vec{r}$. Após manipulações algébricas, as equações (3.42) e (3.43) tornam-se

$$W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}}^d = \frac{1}{S_c^2 N_c^2} \sum_{\vec{R}_3} \int_{S_c} d\vec{r}_1 e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_1} u_{c,\vec{k}+\vec{Q}}^*(\vec{r}_1) u_{c',\vec{k}'+\vec{Q}}(\vec{r}_1) \int_{S_c} d\vec{r}_2 e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_2} u_{v',\vec{k}'}^*(\vec{r}_2) u_{v,\vec{k}}(\vec{r}_2) U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2 + \vec{R}_3|) e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_3} \quad (3.45)$$

e

$$W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}}^x = -\frac{1}{S_c^2 N_c^2} \sum_{\vec{R}_3} \int_{S_c} d\vec{r}_1 e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}_1} u_{c,\vec{k}+\vec{Q}}^*(\vec{r}_1) u_{v,\vec{k}}(\vec{r}_1) \int_{S_c} d\vec{r}_2 e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}_2} u_{v',\vec{k}'}^*(\vec{r}_2) u_{c',\vec{k}'+\vec{Q}}(\vec{r}_2) U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2 + \vec{R}_3|) e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_3} \quad (3.46)$$

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, é considerada uma boa aproximação, provendo bons resultados para os DMTs 2H [128, 130]. Podemos reescrever as funções de Bloch, como combinação linear dos orbitais atômicos

$$\begin{aligned}\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{S}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\vec{R}} \sum_{\alpha,s,\mu} a_{\alpha,s,\mu,\vec{k}}^n e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi_{\alpha,s,\mu}(\vec{r} - \vec{R})\end{aligned}\quad (3.47)$$

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, s 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 de que $S_c \sum_{\vec{R}} f(\vec{R}) = \int d\vec{r} f(\vec{r})$ em conjunto com a equação (3.47), podemos reescrever os elementos de matriz da interação Coulombiana na notação:

$$W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}}^d = V_{\vec{k}-\vec{k}'} \langle c, \vec{k} + \vec{Q} | c', \vec{k}' + \vec{Q} \rangle \langle v', \vec{k}' | v, \vec{k} \rangle \quad (3.48)$$

e

$$W_{(\vec{k},v,c),(\vec{k}',v',c'),\vec{Q}}^x = -V_{\vec{Q}} \langle c, \vec{k} + \vec{Q} | v, \vec{k} \rangle \langle v', \vec{k}' | c', \vec{k}' + \vec{Q} \rangle \quad (3.49)$$

onde

$$\begin{aligned}\langle c, \vec{k} + \vec{Q} | c', \vec{k}' + \vec{Q} \rangle &= \frac{1}{S_c} \int_{S_c} d\vec{r}_1 e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_1} u_{c,\vec{k}+\vec{Q}}^*(\vec{r}_1) u_{c',\vec{k}'+\vec{Q}}(\vec{r}_1) \\ &= \sum_{j,\mu,s} a_{j,s,\mu,\vec{k}+\vec{Q}}^{*c} a_{j,s,\mu,\vec{k}'+\vec{Q}}^{c'}\end{aligned}\quad (3.50)$$

$$\begin{aligned}\langle v', \vec{k}' | v, \vec{k} \rangle &= \frac{1}{S_c} \int_{S_c} d\vec{r}_2 e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_2} u_{v',\vec{k}'}^*(\vec{r}_2) u_{v,\vec{k}}(\vec{r}_2) \\ &= \sum_{j,\mu,s} a_{j,s,\mu,\vec{k}'}^{*v'} a_{j,s,\mu,\vec{k}}^v\end{aligned}\quad (3.51)$$

$$\begin{aligned}\langle c, \vec{k} + \vec{Q} | v, \vec{k} \rangle &= \frac{1}{S_c} \int_{S_c} d\vec{r}_1 e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}_1} u_{c,\vec{k}+\vec{Q}}^*(\vec{r}_1) u_{v,\vec{k}}(\vec{r}_1) \\ &= \sum_{j,\mu,s} a_{j,s,\mu,\vec{k}+\vec{Q}}^{*c} a_{j,s,\mu,\vec{k}}^v\end{aligned}\quad (3.52)$$

$$\begin{aligned}\langle v', \vec{k}' | c', \vec{k}' + \vec{Q} \rangle &= \frac{1}{S_c} \int_{S_c} d\vec{r}_2 e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}_2} u_{v',\vec{k}'}^*(\vec{r}_2) u_{c',\vec{k}'+\vec{Q}}(\vec{r}_2) \\ &= \sum_{j,\mu,s} a_{j,s,\mu,\vec{k}'}^{*v'} a_{j,s,\mu,\vec{k}'+\vec{Q}}^{c'}\end{aligned}\quad (3.53)$$

e

$$\begin{aligned}V_{\vec{G}} &= \frac{1}{S_c N_c} \int d\vec{R}_3 U(|\vec{R}_3|) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{R}_3} \\ &= \frac{e^2}{2\epsilon_0 \epsilon_d |\vec{G}| (1 + r_0 |\vec{G}|)}.\end{aligned}\quad (3.54)$$

A realização do cálculo numérico gera uma amostra uniforme da zona de Brillouin de N_k pontos ao longo dos vetores recíprocos da rede $\vec{b}_1 = (2\pi/a, 2\pi/a\sqrt{3}a)$ e $\vec{b}_2 = (2\pi/a, -2\pi/a\sqrt{3}a)$. Essa escolha de uma zona de Brillouin equivalente, faz com que os pontos Γ fiquem na origem das coordenadas, deixando os pontos de alta simetria K e K' no centro do domínio, conforme exemplificado na figura (3.35), 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 [128].

Além disso, com o intuito de evitar a singularidade do potencial Coulombiano, nós utilizamos a aproximação de Ridolfi [128], na qual o potencial em torno de $|\vec{G}| \approx 0$ é dado por

$$V_{|\vec{G}|} \approx \frac{-e^2 a N_k}{4\pi\epsilon_0\epsilon_d} [\alpha_1 + \alpha_2\Delta + \alpha_3\Delta^2], \quad (3.55)$$

onde $\Delta = 2\pi r_0/aN_k$ e α_1 , α_2 e α_3 são parâmetros arbitrários. Baseado em um trabalho anterior [128], escolhemos $\alpha_1 = 1,76$, $\alpha_2 = 1$, and $\alpha_3 = 0$. Esse conjunto de parâmetros 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. Os cálculos mostram que para os DMTs 2H o mínimo das energias excitônicas estão localizados em torno dos pontos Γ , K e K', de acordo com os resultados prévios [140]. Os éxcitons no ponto Γ são estados opticamente ativos de fácil observação experimental chamados de éxcitons diretos, já os éxcitons com momento $\vec{Q} \neq 0$ precisam ser ativados mediante fônons ou algum outro mecanismo.

3.5.1 Interação da Luz com a matéria

Para nos orientar na escolha das taxas de dispersão calculamos o tempo de vida radiativo do éxciton. Inicialmente, realizamos a aproximação da partícula simples através da aplicação do modelo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$, representado pelo Hamiltoniano \mathcal{H}_{sp} . Em seguida, aplicação da equação de Bethe–Salpeter (BSE, do inglês *Bethe-Salpeter Equation*)⁵ através do Hamiltoniano \mathcal{H}_{BSE} para calcular os tempos de vida do éxciton na heteroestrutura de van der Waals (WS₂/MoS₂). As aplicações dessas técnicas para o cálculo da relaxações radiativas foram aliadas a regra de ouro de Fermi⁶. Começamos, com a habitual, pelo Hamiltoniano de interação da luz com a matéria

⁵ Uma Equação Relativista para Problemas de estados ligados

⁶ Na física quântica, a regra de ouro de Fermi descreve a taxa de transição (a probabilidade de uma transição por unidade de tempo) de um estado próprio de energia de um sistema quântico para um grupo de estados próprios de energia em um contínuo, como resultado de uma perturbação fraca. Esta taxa de transição é efetivamente independente do tempo (contanto que a força da perturbação seja independente do tempo) e é proporcional à força do acoplamento entre os estados inicial e final do sistema (descrito pelo quadrado do elemento da matriz de a perturbação), bem como a densidade de estados. Também é aplicável quando o estado final é discreto, ou seja, não faz parte de um continuum, se houver alguma decoerência no processo, como relaxamento ou colisão dos átomos, ou como ruído na perturbação, caso em que a densidade de estados é substituído pelo recíproco da largura de banda da decoerência [141]

\mathcal{H}^{LM} que descreve a interacção entre elétrons e fótons,

$$\mathcal{H}^{LM} = -\frac{e}{mc}\mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \hat{p} \cdot \hat{n}, \quad (3.56)$$

onde $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ é o potencial vetor para o campo eletromagnético no *gauge* de Coulomb, \hat{p} é o operador do momento, e \hat{n} é o operador do número quântico de fótons. O potencial vetor pode ser escrito como $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{Vq}}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\mathbf{a}_{q\lambda}$, onde q e λ são a polarização e o vetor de onda do fóton, V é o volume do sistema, um $q\lambda$ é o vetor de polarização. A vida útil $\tau_S(Q)$ para um sistema no estado inicial com um éxciton e sem fóton $|\Psi_S(Q), 0\rangle$, e o estado eletrônico fundamental $|G, 1_{q\lambda}\rangle$, é dada por:

$$\frac{1}{\tau_S(Q)} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle G, 1_{q\lambda} | \mathcal{H}^{LM} | \Psi_S(Q), 0 \rangle|^2 \delta(E_S(Q) - E_{\lambda q}), \quad (3.57)$$

onde $E_S(Q)$ e $E_{\lambda q}$ são as energias do éxciton e do fóton, respectivamente, e δ é a função delta. O termo $\langle G, 1_{q\lambda} | \mathcal{H}^{LM} | \Psi_S(Q), 0 \rangle$ pode ser escrito como,

$$\begin{aligned} \langle G, 1_{q\lambda} | \mathcal{H}^{LM} | \Psi_S(Q), 0 \rangle &= \langle G | \left[-\frac{e}{mc} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{Vq}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{a}_{q\lambda} \cdot \hat{p} \right] \sum_{c,v,\mathbf{k}} A_{c,v,\mathbf{k},\mathbf{Q}}^S |c, \mathbf{k} + \mathbf{Q}\rangle \otimes |v, \mathbf{k}\rangle \\ &\approx -\frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{cVq}} \mathbf{a}_{q\lambda} \cdot \sum_{c,v,\mathbf{k}} A_{c,v,\mathbf{k},\mathbf{Q}}^S \langle c, \mathbf{k} + \mathbf{Q} | \hat{p} | v, \mathbf{k} \rangle, \end{aligned} \quad (3.58)$$

onde usamos a aproximação de comprimento de onda longo, $e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}=1$. Para um material bidimensional (aqui no plano xy), devido à conservação do momento, os componentes no plano do momento do fóton $q = (q_x, q_y, q_z)$ e o momento de excitação 2D $Q = (Q_x, Q_y, 0)$ são iguais. Como o momento do fóton é pequeno em comparação com o tamanho da zona Brillouin, temos que:

$$\langle c, \mathbf{k} + \mathbf{Q} | \hat{p} | v, \mathbf{k} \rangle \approx \langle c, \mathbf{k} + \mathbf{Q} | \hat{p} | v, \mathbf{k} \rangle \delta_{q_x, Q_x} \delta_{q_y, Q_y}, \quad (3.59)$$

substituindo o elemento de matriz na equação (3.57), considerando a simplificação da soma pelas duas funções δ_{q_x, Q_x} e δ_{q_y, Q_y} , a vida útil $\tau_S(\mathbf{Q})$ torna-se,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_S(\mathbf{Q})} &= \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 c V} \sum_{\lambda q_z} \frac{1}{q} |\mathbf{a}_{q\lambda} \cdot \sum_{c,v,\mathbf{k}} A_{c,v,\mathbf{k},\mathbf{Q}}^S \langle c, \mathbf{k} + \mathbf{Q} | \hat{p} | v, \mathbf{k} \rangle|^2 \times \delta(E_S(Q) - E_{qy}) \\ &= \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 c V} \sum_{\lambda} \frac{L_z}{2\pi} \left| \sum_{c,v,\mathbf{k},\mathbf{Q}} A_{c,v,\mathbf{k},\mathbf{Q}}^S \langle c, \mathbf{k} | \hat{p}_{||} | v, \mathbf{k} \rangle \right|^2 \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} dq_z \frac{1}{q} |\mathbf{a}_{q\lambda}(\hat{x} + \hat{y})|^2 \delta(E_S(\mathbf{Q}) - q\hbar c), \end{aligned} \quad (3.60)$$

onde \hat{x} e \hat{y} são vetores unitários ao longo dos eixos x e y , respectivamente, $p_{||}$ é o operador momento numa direção arbitrária no plano, a soma em q_z é transformada numa integral, empregando a identidade $\sum_{q_z} \frac{L_z}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dq_z$ com L_z o comprimento normal do plano ($V = A_{||} L_z$ é o volume, e $A_{||}$ é a área no plano). Com as duas funções delta, temos $\mathbf{q} = (Q_x, Q_y, q_z)$. Como $\mathbf{Q} = (Q_x, Q_y, 0)$, obtemos $q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2 + q_z^2} = \sqrt{Q^2 + q_z^2}$. Ao introduzir um vetor unitário \hat{u} na direção $x = y$ no plano $x - y$, onde $\hat{u} = \frac{\hat{x} + \hat{y}}{\sqrt{2}}$ [?], podemos reescrever o termo

a $\mathbf{a}_{q\lambda}(\hat{x} + \hat{y}) = \sqrt{2}\mathbf{a}_{q\lambda} \cdot \hat{u}$. Escolhemos dois componentes do vetor de polarização a $\mathbf{a}_{q\lambda}$, $\mathbf{a}_{q\perp}$ perpendicular ao plano $q - \hat{u}$, e a q_{\parallel} no plano $q - \hat{u}$ com o ângulo entre um q e \hat{u} definido como Θ . Com estas definições, temos um $\mathbf{a}_{q\parallel} \cdot \hat{u} = \cos\Theta, q \cdot \hat{u} = q\sin\Theta$ e o $q \perp \cdot \hat{u} = 0$, o que significa que um $q \perp$ não contribui para a vida útil do éxciton. Então, temos que:

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda} |\mathbf{a}_{q\lambda}(\hat{x} + \hat{y})|^2 &= 2|\mathbf{a}_{q\parallel} \cdot \hat{u}|^2 \\ &= 2\cos^2\Theta \\ &= 2 \left[1 - \left(\frac{\mathbf{q} \cdot \hat{u}}{q} \right)^2 \right] \\ &= \frac{2}{q^2} \left[q^2 - \frac{(q_x + q_y)^2}{2} \right], \end{aligned} \quad (3.61)$$

onde usamos $\mathbf{q} \cdot \hat{u} = (q_x + q_y)\sqrt{2}$. Assim, ao substituirmos o termo da integral na equação (3.60) obtemos a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} dq_z \frac{1}{q} |\mathbf{a}_{q\lambda}(\hat{x} + \hat{y})|^2 \delta(E_S(\mathbf{Q}) - q\hbar c) &= \int_{-\infty}^{\infty} dq_z \frac{2}{q^3} \left[q^2 - \frac{(q_x + q_y)^2}{2} \right] (E_S(\mathbf{Q}) - q\hbar c) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dq_z \frac{2q_z^2 + (Q_x + Q_y)^2}{(q_z^2 + Q^2)^{3/2}} \\ &\times \delta(E_S(\mathbf{Q}) - (q_z^2 + Q^2)^{1/2}\hbar c) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dq_z \frac{2q_z + (Q_x + Q_y)^2}{(E_S(\mathbf{Q})\hbar c)^3} \\ &= \frac{2\hbar^2 c^2}{E_S^2(\mathbf{Q})} \left[2\Lambda + \frac{(Q_x - Q_y)^2}{\Lambda} \right] \\ &= I(\mathbf{Q}) \end{aligned} \quad (3.62)$$

onde $\Lambda = \sqrt{\frac{E_S^2(\mathbf{Q})}{\hbar^2 c^2} - Q^2}$, $q_x = Q_x$, $q_y = Q_y$ e $q^2 = q_z^2 + Q^2$ na segunda linha. Usamos a propriedade da função delta na quarta linha e definimos o termo da integral como $I(\mathbf{Q})$. Da equação (3.57), temos que:

$$\begin{aligned} \langle c, \mathbf{k} | \hat{p}_{\parallel} | v, \mathbf{k} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \langle W_{c\mathbf{R}} | \hat{p}_{\parallel} | \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} | W_{v\mathbf{R}'} \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{R}')} \langle W_{c\mathbf{R}} | \hat{p}_{\parallel} | W_{v\mathbf{R}'} \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{R}')} \left(\nabla_{k_x} H_{c\mathbf{R},v\mathbf{R}'}^{TB}(\mathbf{k}) + \nabla_{k_y} H_{c\mathbf{R},v\mathbf{R}'}^{TB}(\mathbf{k}) \right), \end{aligned} \quad (3.63)$$

então, temos a seguinte equação para o tempo de vida final do éxciton,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_S \mathbf{Q}} &= \frac{4\pi e^2}{m^2 c A N^2} \left| \sum_{c,v,\mathbf{k}} A_{c,v,\mathbf{k},\mathbf{Q}}^S \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{R}')} \right. \\ &\times \left. \left(\nabla_{k_x} H_{c\mathbf{R},v\mathbf{R}'}^{TB}(\mathbf{k}) + \nabla_{k_y} H_{c\mathbf{R},v\mathbf{R}'}^{TB}(\mathbf{k}) \right) \right|^2 I(\mathbf{Q}) \\ &= \frac{4\pi e^2}{m^2 c A N^2} (\mathbf{Q}) I(\mathbf{Q}), \end{aligned} \quad (3.64)$$

onde definimos o módulo quadrado do dipolo de transição do exciton da equação de Bethe-Sapeter como,

$$\mu_S^2(\mathbf{Q}) \equiv \left| \sum_{c,v,\mathbf{k}} A_{c,v,\mathbf{k},Q}^S \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{R}')} \times \left(\nabla_{k_x} H_{c\mathbf{R},v\mathbf{R}'}^{TB}(\mathbf{k}) + \nabla_{k_y} H_{c\mathbf{R},v\mathbf{R}'}^{TB}(\mathbf{k}) \right) \right|^2. \quad (3.65)$$

Em nossos cálculos, estudamos a recombinação dos éxcitons diretos localizados nas proximidades do ponto K, e consideramos $I(0) = \frac{2\hbar c}{E_S(0)} e \frac{1}{\tau_S(0)} = \frac{8\pi\hbar e^2}{m^2 E_S(0) A N^2} \mu(0)$. Considerando o fator de temperatura, usamos a relação $\langle \tau_{0,T} \rangle = \tau_0 \cdot \frac{3M_S c^2 k_B T}{2E_S^2(0)}$, onde M_S é a massa do éxciton, K_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Para obter o tempo de vida do éxciton direto (DX) e do Singlet (IX_S) na heteroestrutura de van der Walls WS₂/MoS₂, com base na aproximação em \mathbf{k}, \mathbf{p} , utilizamos o modelo de partícula única e hamiltoniano da BSE. O hamiltoniano para o modelo de partícula única, H_{sp} formado nas bases $\{|c \uparrow, M\rangle, |c \uparrow, M\rangle, |c \uparrow, W\rangle, |c \uparrow, W\rangle\}$ é dado por,

$$\mathcal{H}_{sp} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{c\uparrow}^M & q_-^M & 0 & 0 \\ q_+^M & \varepsilon_{c\uparrow}^M & 0 & t \\ 0 & 0 & \varepsilon_{c\uparrow}^W & q_-^W \\ 0 & 0 & q_+^W & \varepsilon_{c\uparrow}^W \end{pmatrix}, \quad (3.66)$$

onde $\varepsilon_{n\hat{S}}^L$ é a energia de partícula única para a banda n, n=(banda de condução (c) ou de valência (v)), \hat{S} é o spin, de tal forma que apenas o spin up foi considerado, pois inicialmente consideramos apenas os éxcitons do tipo claro (*bright*), para a camada L(M=MoS₂, W=WS₂). $q_{\pm}^L = at^L (\tau q_x \pm i q_y)$, onde a , t^L e $\tau = \pm 1$ é o parâmetro da rede, o termo de tunelamento para a camada L e o índice de vale, com ($\tau = +1$ para o vale K e $\tau = -1$ para o vale K'), respectivamente, e t é o acoplamento entre camadas. Estes parâmetros foram obtidos por wannierization dos resultados da DFT para a heteroestrutura van der Walls WS₂/MoS₂. A BSE pode ser escrita na base de camadas individuais (desacopladas) como,

$$(\varepsilon_c - \varepsilon_v) = A_{vc}^S + \sum_{v'c'} \langle vc | \mathbf{K} | v'c' \rangle = \Omega_S A_{vc}^S, \quad (3.67)$$

onde $|\Psi_S\rangle = \sum_{vc} A^S |vc\rangle$ é o autoestado do éxciton S e Ω_S é a energia do éxciton. Os nossos cálculos forneceram os resultados da tabela abaixo,

$E_A(0)/\text{eV}$	M_S/m_0	τ_0/ps	$\langle \tau_{0,273K} \rangle$	
1.72	0.2	0.312	5.591	409.54

3.6 Mecanismo de espalhamento na monocamdas e heteroestruturas de van der Waals

Destacamos aqui os três principais mecanismos de relaxação do spin em semicondutores [118], são eles: o mecanismo de Elliot-Yafet (EY) [142], Dyakonov-Perel (DP) [143], Bir-Aronov-Pikus (BAP) [144].

O mecanismo proposto por R. J. Elliot [142] em 1954, com a contribuição de Y. Yafet em 1963, para a influência da temperatura [145], fundamenta-se no fato em que nos cristais com interação spin-órbita a função de onda do elétron é uma mistura das contribuições dos estados com spin up ($|\uparrow\rangle$) e down ($|\downarrow\rangle$). Assim, devido à mistura espontânea dos estados de spin opostos, mesmo um espalhamento independente do spin, como é o caso daqueles por fônons, pode levar a troca do spin do elétron [146] de modo que é impossível descobrir a função de onda dos estados próprios de spins.

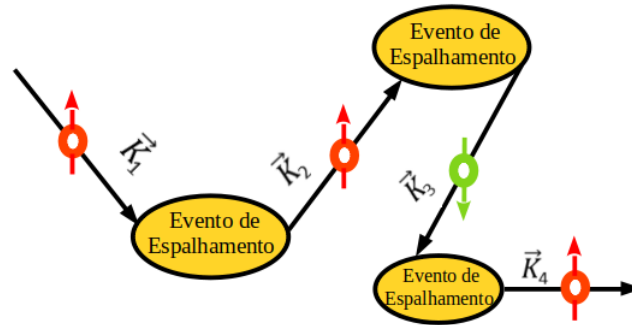


Figura 30 – Representação esquemática do mecanismo de relaxamento do spin de Elliot-Yafet: A direção do vetor de ondas eletrônicas muda com a ocorrência de eventos de dispersão. Em cada evento de dispersão, existe uma probabilidade do spin não flipar, levando ao relaxamento.

Fonte: <https://www.iue.tuwien.ac.at/phd/osintsev/>, adaptada.

O mecanismo do EY é caracterizado pelo tempo de defasamento do spin τ_s^{EY} , proporcional ao tempo de dispersão do momento τ_p . Quanto maior for a dispersão de elétrons, mais rápido será o relaxamento do spin. Num cristal em 3D (*bulk*) dos grupos III-V, a taxa é estimada em,

$$\frac{1}{\tau_s^{EY}} = \mathcal{A} \left(\frac{\Delta_0}{E_g + \Delta_0} \right)^2 \frac{1}{\tau_p}, \quad (3.68)$$

aqui, Δ_0 é a energia de separação das bandas, e \mathcal{A} é um número constante na faixa de 2 a 6, dependendo do processo de relaxamento. Devido à dependência da energia de separação das bandas, o mecanismo EY é mais importante nos metais e nos semicondutores onde essas energias são pequenas, ao passo que é considerado menos significativo nos semicondutores baseados em GaAs devido à sua grande diferença de energia entre as bandas [146]. Contudo, em GaAs, o acoplamento SOC é bastante grande para os estados das bandas de valência, em comparação com os estados da banda de condução. Por conseguinte, o mecanismo EY é especialmente mais significativo para o defasamento do spin do estado de buraco.

3.6.1 O mecanismo Dyakonov-Perel

O mecanismo de Dyakonov-Perel, também conhecido como mecanismo de precessão, é um meio eficiente de relaxação do spin em materiais que não apresentam simetria de inversão,

como é o caso das monocamadas de DMTs. Este mecanismo tem como base a precessão dos portadores de carga em torno de um campo magnético efetivo (\vec{B}_{eff}) originado pelo efeito Hall quântico com magnitude proporcional à velocidade do portador.

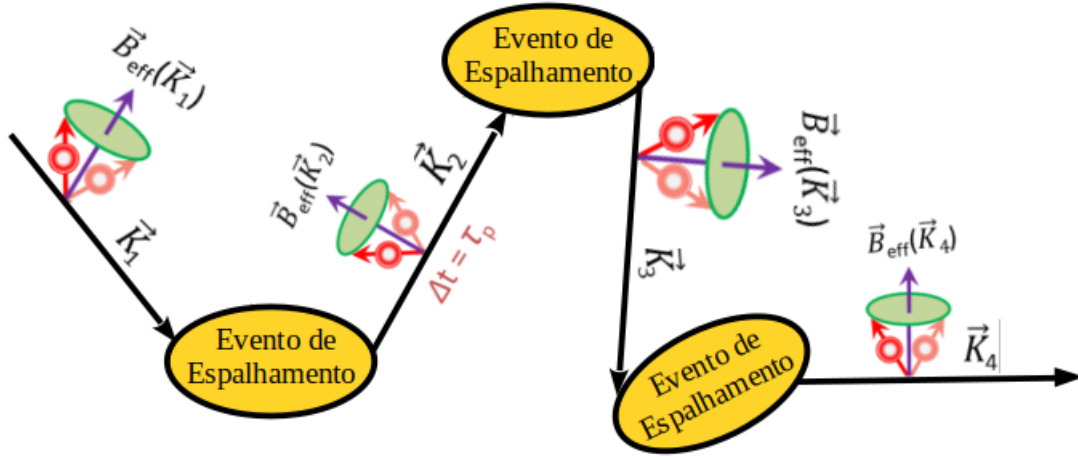


Figura 31 – Esquema para o mecanismo de relaxamento do spin de Dyakonov-Perel: O spin do elétron (setas vermelhas) precessam em torno de um campo magnético efetivo \vec{B}_n (seta azul) experimentando, por conseguinte, uma defasagem. Fote: Griesbeck, Michael [19], adaptada.

Considerando o fato de que se o tempo da precessão da spin for maior do que o tempo de dispersão do momento τ_p , os spins dos elétrons individuais irão precessar sobre um campo magnético instável, cuja magnitude e direção varia aleatoriamente. ou seja, cada evento de dispersão altera grandemente a direção do momento do elétron, que por sua vez altera a magnitude e direção do campo efetivo do spin-orbit experimentado pelo elétron como mostrado esquematicamente na Figura (31). Dessa forma, portadores com diferentes velocidades experimentam um campo \vec{B}_{eff} diferente produzindo um grande número de processos de colisão que levam os spins à precessarem com taxas diferentes levando, portanto, a perda da coerência e da polarização [147].

Quanto maior for o momento de dispersão, mais aleatório será o spin do elétron, no entanto, defasagem do spin ocorrerá de forma mais lenta. O tempo de relaxamento do spin τ_s^{DP} está, portanto, inversamente relacionado com o tempo de dispersão do momento τ_p [148, 149],

$$\frac{1}{\tau_s^{DP}} \propto \tau_p T, \quad (3.69)$$

onde T é a temperatura da amostra. O aumento do tempo de defasagem com a dispersão do momento pode ser explicado considerando o fato de que nos eventos de dispersão de momento mais rápidos o campo efetivo surge rapidamente e irregularmente oscilando para o exterior tendendo para zero ao longo do tempo.

3.6.2 O mecanismo Bir-Aronov-Pikus (BAP)

O mecanismo de Bir-Aronov-Pikus (BAP) é um meio de relaxação do spin eficiente para aplicações em semicondutores com dopagem do tipo P a baixas temperaturas ou com buracos gerados por excitação óptica [150]. A eficiência desse mecanismo resulta da interação de troca entre o spin do elétron e do buraco enquanto o spin total é preservado [146].

A interação de troca também leva a um flip do spin em que o spin do elétron da banda de condução troca com o spin do buraco, resultando na desfasagem do spin de elétron como mostra o esquema da Figura (32).

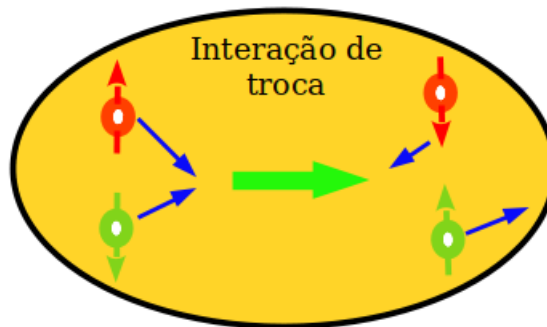


Figura 32 – Esquema do mecanismo Bir-Aronov-Pikus: A colisão entre elétrons (vermelho) e buracos (azul) leva a um spin-flip através da interação de troca de spin-flip do par e-h. Fote: Griesbeck, Michael [19], adaptada.

O mecanismo BAP pode ser explicado de uma forma semelhante ao mecanismo de Dyakonov-Perel, onde os spins dos elétrons precessam sobre um campo magnético efetivo gerado pelo spin do buraco [151]. A taxa de relaxamento do spin $\frac{1}{\tau_s}$ do mecanismo BAP é proporcional à concentração do buraco p [152],

$$\frac{1}{\tau_s^{BAP}} \propto p. \quad (3.70)$$

Com base nessa breve introdução sobre os processos de relaxação do spin, podemos descrever os processos de espalhamentos de éxcitons em monocamadas de TMDC. O processo mais eficiente é o que ocorre entre vales diferentes (intervalo), pois, a relaxação dentro do mesmo vale requer a transposição da barreira de energia da banda de valência, que para as monocamadas de DMT está em torno das centenas de meV. A relaxação do spin do buraco para a banda de valência no outro vale ainda que necessite da troca do spin e mudança do momento, é provável dentro de um tempo de vida relativamente longo (10 - 100 ns). Este processo é justificado pelos mecanismos de DP, e principalmente, pelo de BAP em monocamadas de MoS₂ [118]. Devido a pequena separação do acoplamento spin-órbita (SOC), os espalhamentos intra e intervalo são possíveis. Estudos indicam o mecanismo de EY e o de DP, como prováveis responsáveis pela relaxação do spin em monocamadas de DMT [153].

3.7 Seleção óptica do vale

O *gap* de banda direto característico nas monocamadas de DMTs, nos vales⁷ K^+ e K^- da zona de Brillouin (ZB), permite a identificação óptica do grau de liberdade do vale através de luz circularmente polarizada. Campo óptico com luz circularmente polarizada σ^+ e frequência ω_u (ω_d) pode gerar transição óptica de um elétron com spin *up*(*down*), deixando um buraco na banda de valência com o mesmo spin. Isto ocorre devido a quebra de simetria de inversão das bandas de condução e valência na monocamada, que leva a diferentes regras de seleção para a luz circularmente polarizada à esquerda σ^- e à direita σ^+ . Os fótons polarizados com σ^- são absorvidos exclusivamente no vale K, já o vale K' é sensível apenas aos fótons polarizados com σ^+ [154] (ver a Figura 33). Em estreita analogia com o spin e seu uso no processamento de informações quânticas, o pseudo spin do vale⁸, como também é conhecido, pode ser potencialmente usado para codificar, armazenar e transferir informações [155].

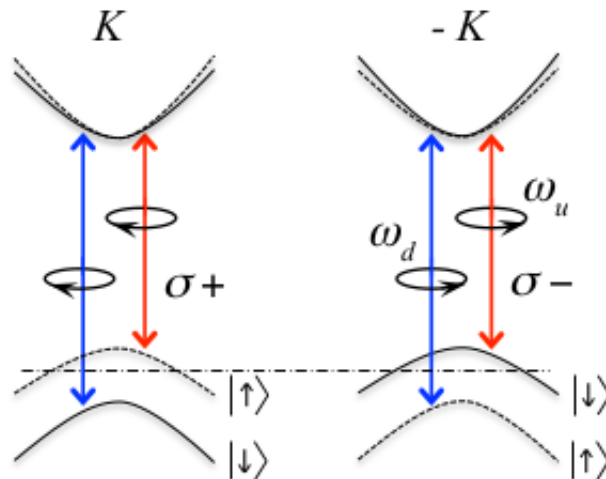


Figura 33 – Regras de seleção de vale e transição óptica de spin. Curvas sólidas (tracejadas) denotam bandas com down(up) quantificadas ao longo da direção fora do plano. A divisão na banda de condução é exagerada. ω_u e ω_d são respectivamente as frequências de transição das duas bandas de valência dividida no topo para a banda de condução na base. Fonte: Yu *et al.* [173].

A quebra da simetria de inversão permite que os elétrons de ambos os vales apresentem contribuições de orbitais finitas para os seus momentos magnéticos que são iguais em magnitude, mas opostas em sinal devido à simetria de inversão temporal. O momento magnético orbital, por sua vez, tem duas partes: uma contribuição dos orbitais atômicas parentais, e uma contribuição do "momento magnético do vale" a partir da estrutura da malha. Este último leva à regra de seleção óptica dependente do vale nas monocamadas de TMD [156].

⁷ Como os cristais de TMD têm uma base diatômica, os seis vales K localizados nas margens da zona hexagonal de Brillouin podem ser divididos em dois grupos diferentes: K e K' , dispostos em cantos opostos no espaço recíproco.

⁸ Após excitação óptica de uma banda para outra, o pseudo spin do vale não é impresso em portadores de carga única, mas sim em quasipartículas excitônicas, acrescentando mais complexidade ao sistema.

Em monocamada de DMTs, a circulação de corrente a partir das orbitais só pode ocorrer dentro do plano, uma consequência disto é que o momento magnético orbital correspondente só pode apontar para fora do plano. A distinção do sentido da circulação é feita com a aplicação de um campo magnético \vec{B} ao longo do eixo z. O campo magnético causa deslocamentos de energia opostos ($\mu\vec{B}$) nos vales K^\pm , como resultado de momentos magnéticos opostos, levantando a degenerescência entre os dois vales devido a presença do campo magnético análogo ao efeito spin-Zeeman [157].

3.8 Espalhamento de portadores de carga

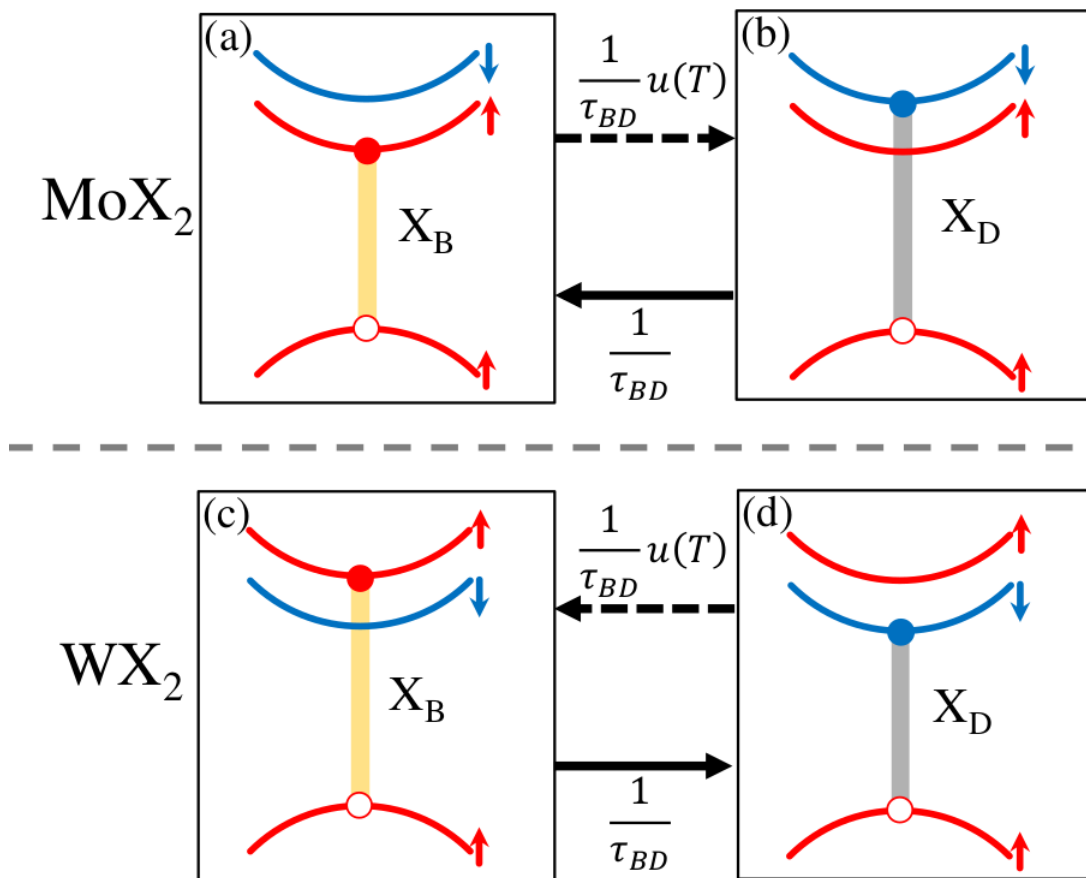


Figura 34 – Espalhamento intravale entre os éxciton claros e escuros em monocamadas de DMTs. (a) e (b) representam os estados claros e escuros nas monocamadas baseadas no molibdênio (MoX₂), respectivamente, e (c) e (d) nas baseadas no tungstênio (WX₂). Nas monocamadas de MoX₂ a ocupação do estado escuro (X_D) depende da transposição de uma barreira de energia com uma taxa de espalhamento ponderada pelo fator de Boltzmann $\frac{1}{\tau_{bd}} u(T)$. Para as de WX₂, a ocupação do estado escuro (X_D) é energeticamente favorável com uma taxa τ_{bd} .

A formação de éxcitons claros (*bright*) e escuros (*dark*) nos DMTs ocorre, principalmente, devido ao espalhamento de elétrons para diferentes níveis de energia. Apesar desse mecanismo ser amplamente aplicado no estudo de monocamadas de materiais como MoX₂ e

WX_2 , ainda carecer de análise mais profunda, quando consideramos sistemas com mais de uma camada (poucas camadas), especialmente, quando se pretende reunir camadas de materiais diferentes em uma única estrutura. A eficiência de mecanismos de relaxação e de espalhamento de portadores de carga já foram constatados experimentalmente [154]. Um exemplo é a ocorrência do mecanismo de Elliot-Yafet mediado por fônons, justificado por Sie *et al.*

Os canais de espalhamento são diversos e podem ser classificados como intra (inter) vale (camada). Nas monocamadas de DMTs, os vales K e K' estão relacionados entre si por simetria de inversão temporal, isso leva a uma correspondência de estados excitônicos de um-para-um, entre os dois vales ou os canais de dispersão. Assim, é conveniente nos concentrarmos apenas no vale K esquematizado na Figura (34) [158], no qual os éxcitons brilhantes (X_b) são fotocriados com luz circularmente polarizada σ^+ , e os éxcitons escuros (X_d) são formados por portadores espalhados nos diversos canais possíveis. Resultados experimentais também deixaram clara a

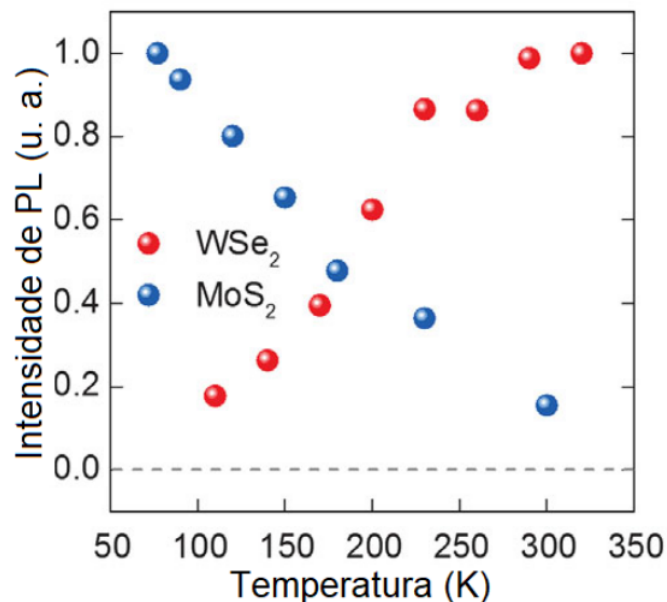


Figura 35 – Dependência da intensidade de fotoluminescência com a temperatura em monocamadas WX_2 (pontos vermelhos) e MoX_2 (pontos azuis). As intensidades das duas monocamadas estão normalizadas independentemente. Fonte: Zhang e Hua [20].

influência da temperatura no balanceamento das populações entre esses dois estados excitônicos considerados [20]. No processo de relaxação da Figura (35), o spin tende a retornar ao estado de equilíbrio em que as populações dos níveis de energia são aquelas previstas pela distribuição de Boltzmann. A ocupação do estado escuro depende fortemente do sinal da interação spin-órbita, e como consequência, do tipo da monocamada.

Nas monocamadas de WX_2 os éxcitons escuros ocupam o estado fundamental que faz com a transição do estado claro para o escuro seja energeticamente favorável Figura (34.c-d). Em monocamadas de MoX_2 os éxcitons escuros pertencem a um estado excitado e sua ocupação está condicionada a transposição da energia de separação na banda de condução Figura (34.a-b). O

fator de Boltzmann descreve a probabilidade de ocupação desse estado separado por uma barreira de energia ΔE (módulo da separação na banda de condução) a uma determinada temperatura T . Explicitamente, a taxa de espalhamento do estado claro para o escuro em monocamadas de MoX_2 é,

$$\frac{1}{\tau_{bd}}u(T), \quad (3.71)$$

onde

$$u(T) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (3.72)$$

onde k representa o fator de Boltzmann e τ_{bd} é o tempo de espalhamento entre os estados claros e escuros na banda de condução e no mesmo vale. Dessa forma, as monocamadas baseadas no tungstênio e no molibdênio possuem dependência oposta com a temperatura, como visto na Figura (35).

3.9 Modelo de Equações de Taxas

O cálculo do número de portadores de carga espalhados em um sistema formado por uma ou poucas camadas de DMTs é fundamental para o balanceamento das populações excitônicas intra e intervale. A dinâmica dessas populações é analisada a partir da intensidade de fotoluminescência (PL) e da polarização do vale (VP do inglês, (*valley polarization*)), que são calculadas através de um conjunto de equações diferenciais acopladas, proporcional ao número de níveis considerado no sistema. Cada equação possibilita o cálculo das variações das taxas populacionais nos níveis de energia considerados no sistema. Para tanto, é necessário que o tempo de vida das populações em cada nível seja conhecido, bem como os processos de espalhamentos que determinam as trocas de portadores entre os estados.

Para introduzir o modelo de equações de taxa vamos considerar o sistema hipotético do esquema representado na Figura (36), no qual os estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$ são populados pelos números de portadores de carga n_1 e n_2 , respectivamente. Isso ocorre, consideram que o sistema encontra-se inicialmente fora do equilíbrio, devido a fotoexcitação do sistema. Note que, além do decaimento radiativo indicado pelas taxas γ_{10} e γ_{20} , existem também a possibilidade de espalhamento entre os estados populados. A transferência recíproca de taxas populacionais entre eles ocorrem com tempos de recombinação τ_{12} e com processo favorável, já τ_{21} ocorre com mediação de radiação térmica por se tratar de um processo desfavorável, pois, é necessário superar uma barreira energética até que o equilíbrio do sistema seja reestabelecido.

Considerando-se que o processo é de primeira ordem, a taxa γ , específica para cada canal, é constante e inversamente proporcional aos tempos de recombinação dos portadores entre os estados ($\gamma = \frac{1}{\tau}$). Assim, as taxas populacionais trocadas pelos níveis $|1\rangle$ e $|2\rangle$ são proporcionais a $n_1\gamma_{12}$, onde a ocorrência do processo é facilitada, e $n_2\gamma_{21}$ com o processo dependente da temperatura através do fator de Boltzmann $u(T) = \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$. Para o sistema

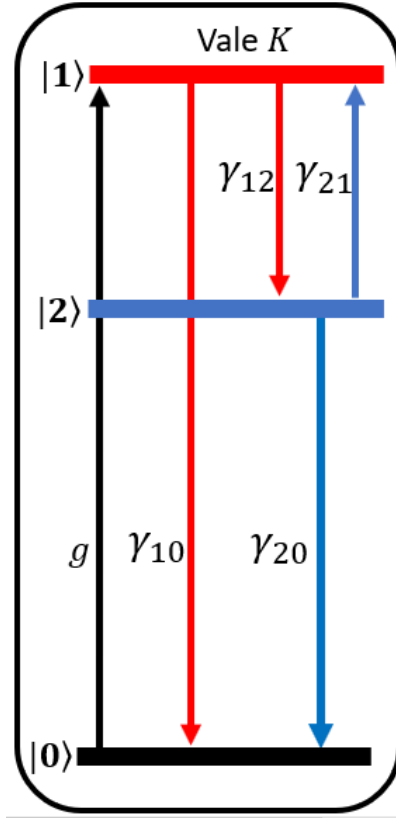


Figura 36 – Modelo esquemático arbitrário para um sistema formado por dois níveis de energia excitados, com espalhamento intravale e intracamada. Fonte: autoral.

em equilíbrio as variações das taxas temporais $\frac{dn_1}{dt}$ e $\frac{dn_2}{dt}$ são iguais a zero e podem ser simuladas pelo conjunto de equações:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= g - \gamma_{10}n_1 - \gamma_{12}n_1 + u(T)\gamma_{21}n_2 \\ \frac{dn_2}{dt} &= -\gamma_{20}n_2 - u(T)\gamma_{21}n_2 + \gamma_{12}n_1, \end{aligned} \quad (3.73)$$

onde n_1 e n_2 são as populações fotocriadas, respectivamente, nos níveis n_1 e n_1 , as taxas Γ_{10} e Γ_{20} são as taxas relaxadas radiativamente e, os parâmetros da exponencial são a diferença da energia entre os dois níveis ΔE populados, a constante de Boltzmann k_B e T a temperatura.

Uma vez que os tempos de relaxação de cada canal τ_{10} , τ_{20} e $\tau_{12} = \tau_{21}$ sejam conhecidos, a solução do conjunto de equações (3.73) fornece as variações das populações em cada nível de energia, permitindo a simulação da dinâmica de vale dos estados excitônicos. Assim, agora que conhecemos as taxas de populações e os tempos de decaimento radioativos τ_1 e τ_2 para os dois estados, podemos estimar a intensidade de fotoluminescência (PL) [159] pela equação:

$$I_1 = n_1\gamma_{10} \quad (3.74)$$

e

$$I_2 = n_2\gamma_{20}, \quad (3.75)$$

onde I_1 e I_2 correspondem as intensidades de fotoluminescência das taxas de populações transferidas dos estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$. Estas quantidades físicas são muito importantes no estudo

da dinâmica de éxcitons. A recombinação de estados excitados fornece a emissão óptica do material, através da sua fotoluminescência, que por sua vez possibilita o cálculo da polarização do vale. Em nosso estudo, onde consideramos os vales K e K' da primeira zona de Brillouin, podemos calcular a polarização do vale PV para cada estado pela equação,

$$PV = \frac{I_i^K - I_i^{K'}}{I_i^K + I_i^{K'}}, \quad (3.76)$$

onde i é o índice correspondente ao nível desejado. Nesse caso hipotético ($i = 1, 2$).

3.10 Formação de éxcitons claros na heteroestrutura WS_2/MoS_2

Para aplicar a técnica descrita na seção anterior ao sistema de nosso interesse, partimos de uma estrutura simples com três níveis de energias esquematizada na figura (39), para a qual, desenvolvemos cálculos com métodos computacionais e analíticos seguindo por comparação dos resultados. Trata-se de uma heteroestrutura formada por WS_2/MoS_2 , inicialmente, com espalhamento intra e intervale, considerando apenas níveis de energia com a mesma orientação do spin, ou seja, na qual são formados apenas éxcitons claros (*bright*). Note que na ausência do efeito do acoplamento spin-órbita (SOC) o sistema é degenerado (linhas pretas tracejadas), mas a medida que consideramos o SOC ou a presença de um campo magnético externo a degenerescência é quebrada, ocorrendo a separação dos níveis de energia, que devido à simetria de inversão temporal, apresentam efeitos não equivalentes nos vales K e K' da zona de Brillouin.

A fotoexcitação do sistema cria uma taxa populacional g , intracamada, no estado $|1\rangle$. A população inicialmente formada no estado $|1\rangle$ pode espalhar com a taxa γ_{13} intravale, ou com a taxa intervale $\gamma_{13'}$. Devido ao efeito do empilhamento do tipo II, os estados $|3\rangle$ e $|3'\rangle$ estabelecem as transições intervale com as taxas $\gamma_{3'3}$, favorável, e $\gamma_{33'}$ que necessita do auxílio do fator de Boltzmann $u(T)$. Esses estados intermediários podem decair redioativamente com as taxas γ_{30} e $\gamma_{3'0}$, respectivamente.

Como já mencionado no início desse capítulo, podemos caracterizar esse processo como de primeira ordem com uma taxa constate γ que é inversamente proporcional ao tempo de vida da população τ no nível de energia de inte ($\gamma = \frac{1}{\tau}$). Dessa forma, a taxa de perda da população do estado $|1\rangle$ para o $|3\rangle$ é proporcional à $\gamma_{13}n_1$, e a do $|3\rangle$ para o $|1\rangle$, à $\gamma_{31}n_3$. Além disso, as populações formadas nesses dois estados podem se recombinar radiativamente para o estado fundamental com uma taxa γ_{30} e $\gamma_{3'0}$. Com isso, as equações de taxa acopladas que simulam a dinâmica de $|1\rangle$ e $|3\rangle$ são dadas por:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= g - (\gamma_{13} + \gamma_{13'})n_1 \\ \frac{dn_3}{dt} &= -(\gamma_{30} + u(T)\gamma_{33'})n_3 + \gamma_{13}n_1 + \gamma_{3'3}n_3' \\ \frac{dn_3'}{dt} &= -(\gamma_{3'0} + \gamma_{3'3})n_3' + \gamma_{13'}n_1 + u(T)\gamma_{3'3}n_3 \end{aligned}$$

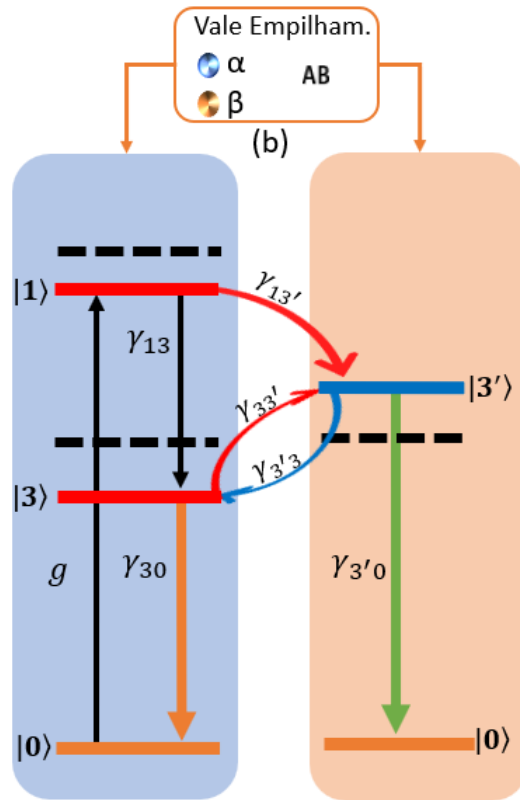


Figura 37 – Modelo esquemático para um sistema formado por uma heteroestrutura com quatro níveis de energia, que podem sofrer espalhamento intravale com taxa γ_{ij} no vale K (painel azul), $\gamma'_{i'j'}$ no vale K' (painel laranja) e intervale com $\gamma_{ij'}$. No painel superior identificamos os vales e spins com código de cores, bem como o tipo de empilhamento usando.

Com base nessa ideia, é possível simular a dinâmica de vale dos muitos estados excitônicos. A solução dessas equações para $\frac{dn_i}{dt} = 0$ para $(i = 1, 3)$ fornece as populações excitônicas em cada estado quando o sistema atingiu o estado estacionário. Já a variação das populações excitônicas com o tempo pode ser simulada com métodos numéricos iterativos, como o de Runge-Kutta. Uma vez que a população em cada estado é conhecida, a intensidade de PL pode ser estimada com o tempo de decaimento radiativo (τ_1 e τ_2)

$$I_i = \frac{n_i}{\tau_i}. \tag{3.77}$$

Sendo as emissões de fótons pelos vales K e K' circularmente polarizadas, podemos calcular a polarização de vale (VP, do inglês *valley polarization*) com base na diferença entre as intensidades de PL das emissões σ^+ e σ^- , que fica: $PV = \frac{I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-}}{I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}}$. Como o tempo de decaimento radiativo é o mesmo para ambos os vales, podemos escrever a polarização como,

$$PV = \frac{n'_3 - n_3}{n'_3 + n_3}. \tag{3.78}$$

O desenvolvimento algébrico adequado do conjunto de equações de taxa (3.77) nos

fornece uma expressão analítica para a polarização do vale do modelo da Figura (39),

$$PV = P_0 \frac{\gamma}{\gamma + \gamma_{12} + \gamma_{21}} + \frac{\gamma_{12} - \gamma_{21}}{\gamma + \gamma_{12} + \gamma_{21}}, \quad (3.79)$$

onde $P_0 = (\gamma_{12} - \gamma_{13'}) / (\gamma_{12} + \gamma_{13'})$. Reescrevendo as taxas $\gamma_{12} = \gamma_u$ e $\gamma_{21} = \gamma_d$, podemos calcular as taxas de espalhamento intervale pela expressão,

$$\gamma_{u,d} = \frac{1}{\tau_0} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + \Delta E^2} + \frac{\alpha \Delta E^3}{|\exp\left(\frac{\pm \Delta E}{k_B T}\right) - 1|}, \quad (3.80)$$

onde u (*up*) e d (*down*) é uma notação simplificada para $\gamma_{33'}$ e $\gamma_{3'3}$, respectivamente, aplicada a este modelo, e ΔE é a diferença de energia entre os níveis. Os espalhamentos intervale dadas pela Eq.(5.3) são influenciadas por dois mecanismos distintos, a primeira parcela do lado direito da expressão depende apenas do campo de troca, enquanto a segunda depende do parâmetro de acoplamento éxciton-fônon α_{ph} .

Tabela 4 – Parâmetros importantes.

Parâmetro	Dimensão	valor
Fator de fotocriação g	-	5,35
Constante de Boltzmann (k_B)	eV/K	8.617×10^{-5}
Temperatura (T)	K	4,5
Tempo de espalhamento intervale (τ_{v0})	ps	4×10^4
Taxa de ressonância (γ)	ps ⁻¹	4×10^{-5}
Acoplamento éxciton-fônon (α_{ph})	ps ⁻¹ eV ⁻³	3×10^5
Magneton de Bohr (μ_B)	eV/T	5.788×10^{-5}
Controle do processo de ressonância (Γ)	μ eV	40

Dos parâmetros apresentados na tabela Tabela (4) apenas o τ_{v0} e α_{ph} foram ajustados com os dados experimentais fornecidos na literatura [28]. Para confirmar o ajuste dos parâmetros desenvolvemos dois tipos de cálculos, o primeiro foi a solução analítica (linha sólida azul) do conjunto de equação de taxa, e o segundo foi a resolução das equações de taxa numericamente (círculos verdes) com aplicação do pacote de álgebra linear LAPACK, que fornece autovalores e autovetores de um sistema linear do tipo $A.X=B$. Nossos resultados estão bem ajustados com aqueles apresentados na literatura, como é possível observar através da comparação para ambos os modelos apresentados na Figura (48).

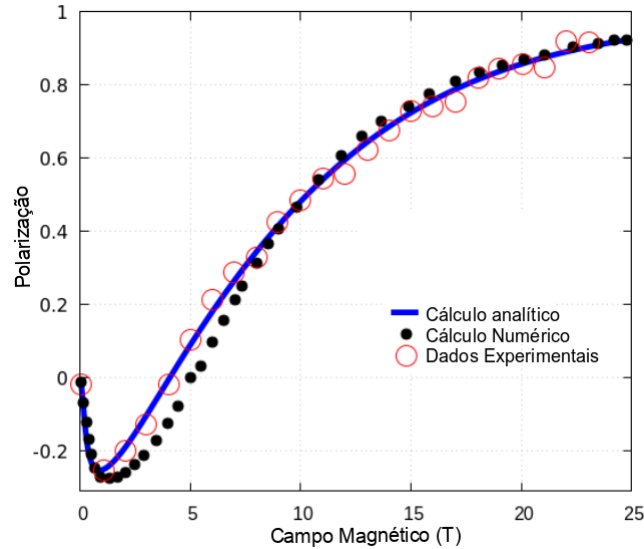


Figura 38 – Comparação dos resultados da polarização do vale obtidos pelos métodos numéricos (curva pontilhada) e analíticos (linha sólida azul) com resultados experimentais

3.11 Formação de éxcitons claros e escuros na heteroestrutura WS_2/MoS

Para incluir o canal com spin proibido (*spin forbidden*), inserimos níveis de energias gradativos como mostra os modelos detalhados na Figura (39), onde (a_1) e (b_1) são arranjos para dois e quatro níveis com espalhamento apenas no vale K, e (c_1) é o modelo de três níveis com espalhamento intervale. Nas transições intercamada a diferença de momento entre os dois níveis de energias envolvidos é diferente de zero, portanto, nomeamos os éxcitons originados das transições intercamada com mesma orientação de spin de singlete (IX_S) e, as transições com spins antiparalelos de tripleto (IX_T).

Para obter uma visão profunda da dinâmica do éxciton na nossa heteroestrutura, realizamos um estudo sistemático do mecanismo das emissões de éxciton intercamada e intracamada. Nos painéis (a_2) , (b_2) , e (c_2) da Figura (39) mostramos as intensidades de fotoluminescência para as espécies excitônicas IX_S e IX_T para cada arranjo. Partimos do modelo físico mais simples, com apenas dois níveis de energia, fomos adicionando canais até chegarmos ao modelo completo de seis níveis, que será discutidos nos capítulos 5 e 6. O detalhamento do modelo nos permite revelar o impacto de cada canal de dispersão de portadores de carga e, conseqüentemente, na intensidade de PL. Além disso, escolhemos os canais de dispersão adequados.

Escrevemos abaixo o conjunto de equações de taxa para cada esquema da Figura (39):

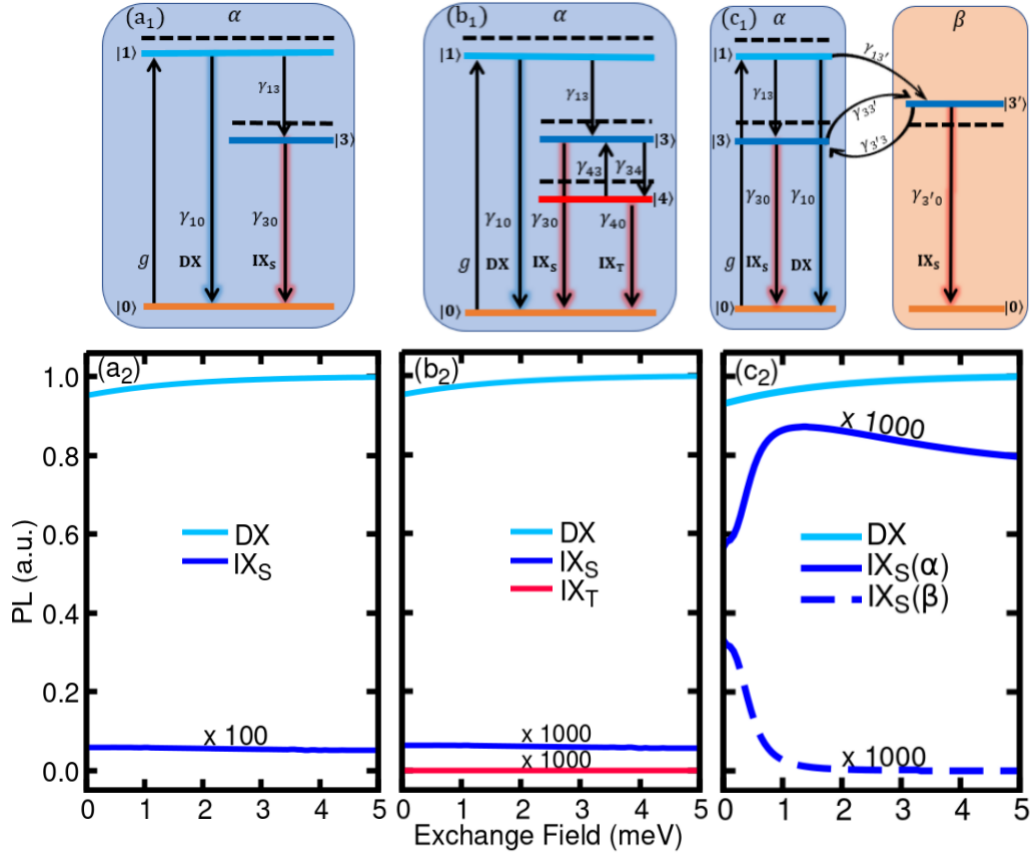


Figura 39 – Representações esquemáticas dos estados excitônicos de menor energia (linhas horizontais) e dos canais de dispersão de éscitons correspondentes nos vales α (área azul do painel (a₁), (b₁) e (c₁)) e β (área laranja do painel (c₁)). As linhas laranja, azul, vermelha e ciano correspondem aos estados excitônicos IX_S , IX_T e DX , respectivamente. (a₁) Éscitons intracamada e intercâmara (IX_S) claros no vale α , (b₁) Éscitons intracamada e intercâmara claros no vale β , e intercâmadas (IX_T) escuros em no vale α , (c₁) Éscitons intracamada e intercâmara (IX_S) claros em α e β e as suas taxas de dispersão. (a₂), (b₂) e (c₂) mostram as intensidades de PL para os casos (a₁), (b₁) e (c₁), respectivamente, em função do campo de troca em meV.

Conjunto de equações para a₁:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= g - (\gamma_{10} + \gamma_{13} + \gamma_{nr}) n_3 \\ \frac{dn_3}{dt} &= -(\gamma_{30} + \gamma_{nr}) n_3 + \gamma_{13} n_1 \end{aligned} \quad (3.81)$$

Conjunto de equações para a₂:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= g - (\gamma_{10} + \gamma_{13} + \gamma_{nr}) n_1 \\ \frac{dn_3}{dt} &= -(\gamma_{30} + \gamma_{34} + \gamma_{nr}) n_3 + \gamma_{13} n_1 + u(T) \gamma_{43} n_4 \end{aligned} \quad (3.82)$$

$$\frac{dn_4}{dt} = -(\gamma_{40} + u(T) \gamma_{43} + \gamma_{nr}) n_4 + \gamma_{34} n_3 \quad (3.83)$$

Conjunto de equações para a_3 :

$$\begin{aligned}
\frac{dn_1}{dt} &= g - (\gamma_{10} + \gamma_{13} + \gamma_{13'} + \gamma_{nr}) n_1 \\
\frac{dn_3}{dt} &= -(\gamma_{30} + u(T)\gamma_{33'} + \gamma_{nr}) n_3 + \gamma_{13} n_1 + \gamma_{33'} n_3' \\
\frac{dn_3'}{dt} &= -(\gamma_{3'0} + \gamma_{3'3} + \gamma_{nr}) n_3' + \gamma_{13'} n_1
\end{aligned} \tag{3.84}$$

Desenvolvemos os cálculos analíticos para cada conjunto de equações de taxa descrito acima. Em seguida, calculamos os tempos de vida do éxciton intra e intercamada, cujos valores são consistentes com os dados experimentais. Após obtermos dados teóricos para todas as taxas de espalhamento envolvidas nos modelo da Figura (39.a,b,c), descrevemos os processos de espalhamentos de éxcitons intracamada (DX, ciano) no estado $|1\rangle$ e intercamada (IX_S , azul) brilhantes no estado $|3\rangle$, ambos no vale α como função do campo de troca. Podemos notar que a medida que às taxas radiativas aumentam como função de \vec{B} , como mostra a tabela abaixo, a PL para éxciton direto também aumenta. Tal comportamento, também é mostrados por Surrent *et al.* [28].

Como o singlet é um éxciton intercamada ocorre que o seu tempo de vida é maior do que o tempo de vida do éxciton direto, resultando que sua PL é de menor intensidade. Isso ocorre porque o número de éxcitons do estado direto dispersos para o estado indireto é cada vez menor, a medida que a PL aumenta, como mostra os resultados da Figura (39) (a) e (e). Assim, como esperado, o éxciton direto DX tem uma intensidade de PL grande e crescente enquanto IX_S e IX_T é pequena e decrescente, sendo a intensidade PL para IX_T a menor [22, 160].

A figura (39.b₁,c₂) mostram a dinâmica dos éxcitons intracamada e intercamada claros (*bright*) nos vales α e β e as suas taxas de dispersão. A taxa de dispersão intervala $\gamma_{13'}$ é menor do que γ_{13} , devido à necessidade de *flip* do spin eletrônico, embora esta taxa não seja influenciada pelo momento total do éxciton, de tal forma que, para $J_{ex}=0$ a contribuição da PL para IX_S é maior em α do que no β , enquanto para IX'_S é decrescente.

O efeito Zeeman provoca uma separação do éxciton IX_S nos vales K e K', devido ao empilhamento AB das camadas na heteroestrutura, assim, a banda de condução do IX_S em K' tem contribuição do MoS₂, IX_S é deslocada para cima, enquanto IX'_S desce, influenciando a taxa de espalhamento intervala $\gamma_{3'3}$, que passa a aumentar favorecendo a redução da energia de excitação, de modo que, a medida que $\gamma_{33'}$, de modo que o PL para IX_S aumenta e IX' diminui.

Para $J_{ex}=1$ meV, a PL do IX_S diminui porque o número de portadores em IX' é cada vez menor, proporcionando menos éxcitons em função do campo. Um ponto emergente é sobre a validade do processo devido ao fato que esses mecanismos utilizam um grande número de parâmetros. Embora existam estudos importantes que utilizam este método como recurso [165, 166].

Tabela 5 – Parâmetros para a heteroestrutura WS₂/MoS₂: Taxas de espalhamento dos canis considerados,acomplamento éxciton-fônon para o singleto e par ao tripleto.

Taxa de espalhamento	valor	Processo
γ_{10} (ps ⁻¹)	$(3, 45e^{-B/6,29T} + 1, 12)^{-1}$	Fit [28, 161]
$\gamma_{30} = \gamma_{3'0}$ (ps ⁻¹)	$(7.24 \times 10^4 e^{-B/6,29T} + 3.15 \times 10^4)^{-1}$	Fit [28]
$\gamma_{40} = \gamma_{4'0}$ (ps ⁻¹)	$\gamma_{30}/110$	[22, 160]
γ_{13} (ps ⁻¹)	1/70	[162]
$\gamma_{14'}$ (ps ⁻¹)	$\gamma_{13}[4(1 - P_0)/(1 + P_0)]$	[159], fit [21, 22]
$\gamma_{13'}$ (ps ⁻¹)	$\gamma_{13}[(1 - P_0)/(1 + P_0)]$	[159], fit [21, 22]
γ_{34} (ps ⁻¹)	1/120	[161, 163], fit [22]
$\gamma_{3'4'}$ (ps ⁻¹)	γ_{34}	[161, 163], fit [22]
γ_{43} (ps ⁻¹)	$u_{43}(T)\gamma_{34}$	
$\gamma_{4'3'}$ (ps ⁻¹)	$u_{43}(T)\gamma_{3'4'}$	
$\tau_{33'}^0$ (ns)	20	[69]
$\tau_{44'}^0$ (ns)	2000	[164]
P_0	-0.29	WSe ₂ /MoSe ₂ [21]
α_S (eV ⁻³ ps ⁻¹)	num1e4	fit WSe ₂ /MoS ₂ [21]
α_T (eV ⁻³ ps ⁻¹)	num1e2	Fit WSe ₂ /MoSe ₂ [21]

4 Emissão de éxciton intercamada singleto

No presente capítulo discutiremos os resultados da nossa investigação sobre a dinâmica de éxcitons intercamada para o modelo 1 da nossa heteroestrutura de van der Waals formadas pelos DMTs MoS_2/WS_2 . Concentramos nossa atenção nos éxcitons claros (*bright*), do tipo A. Os resultados apresentados a seguir fazem parte da nossa primeira publicação [167] das três previstas em nosso projeto. O segundo artigo já foi aceito e resubmetido para publicação, o terceiro está em fase de escrito e o quarto em processo de cálculos.

4.1 Emissão do exciton claro

Na seção (2.2.2) foram apresentadas as características dos DMTs que possibilitam a formação de heteroestruturas através de empilhamento de monocamadas de materiais diferentes, mantidas juntas por forças de van der Waals (vdWs). As heteroestruturas (vdW), fornecem uma plataforma ideal para engenharia de fabricação de materiais quânticos responsáveis pela evidência de propriedades físicas intrigantes. Entre as diferentes possibilidades de formação das heteroestruturas vdWs, chamam a atenção aquelas caracterizadas pelo alinhamento de banda de tipo II, onde o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução se encontram em diferentes camadas, favorecendo as transições intercamadas.

Esta configuração permite que os elétrons fotoexcitados residam numa camada do DMTs, enquanto os buracos ficam em outra, promovendo a separação ultra-rápida de cargas. Curiosamente, as heteroestruturas de vdW, não só herdam as propriedades contrastantes do vale, exibidas até então, pelas camadas individuais dos DMTs, mas exibem frequentemente, características inovadoras como a descoordenação das malhas semicondutoras, abrindo uma nova frente de investigação através das super redes e dos potenciais de Moiré. Recentemente, foi relatado o aprisionamento experimental de éxcitons nesse tipo de malha e foram chamados éxcitons de Moiré. Essa espécie de éxciton proporciona uma analogia aos átomos ultra-frios em estruturas ópticas ou fótons em cristais fotônicos.

Nas heteroestruturas de vdW, os elétrons e buracos podem se localizar em bandas de energia diferentes formando éxcitons intercamadas singletos (IX_S). A Figura(40.a) mostra uma representação esquemática dos excitons DX e IX na configuração de energia mais baixa de uma heteroestrutura a base de MoS_2/WS_2 . A formação de éxciton intercamada é indicada pelo aparecimento de um pico de fotoluminescência extra, com menor energia, juntamente com a redução da PL do DX nas MLs constituintes [20]. Um aspecto importante dos resultados apresentados é a ocorrência da quebra de degenerescência do vale devido a um campo magnético.

As transições inter camadas apresentam reduzida sobreposição espacial das funções de ondas de buracos e elétrons, levando ao enfraquecimento drástico das interações Coulombianas. Portanto, os IX_S são caracterizados pela presença de tempos de recombinação várias ordens de magnitude superiores aos DX e por uma polarização de vale de longa duração. Estas propriedades tornam os IX_S ideais para aplicações em novos dispositivos eletrônicos e valetrônica. As recentes

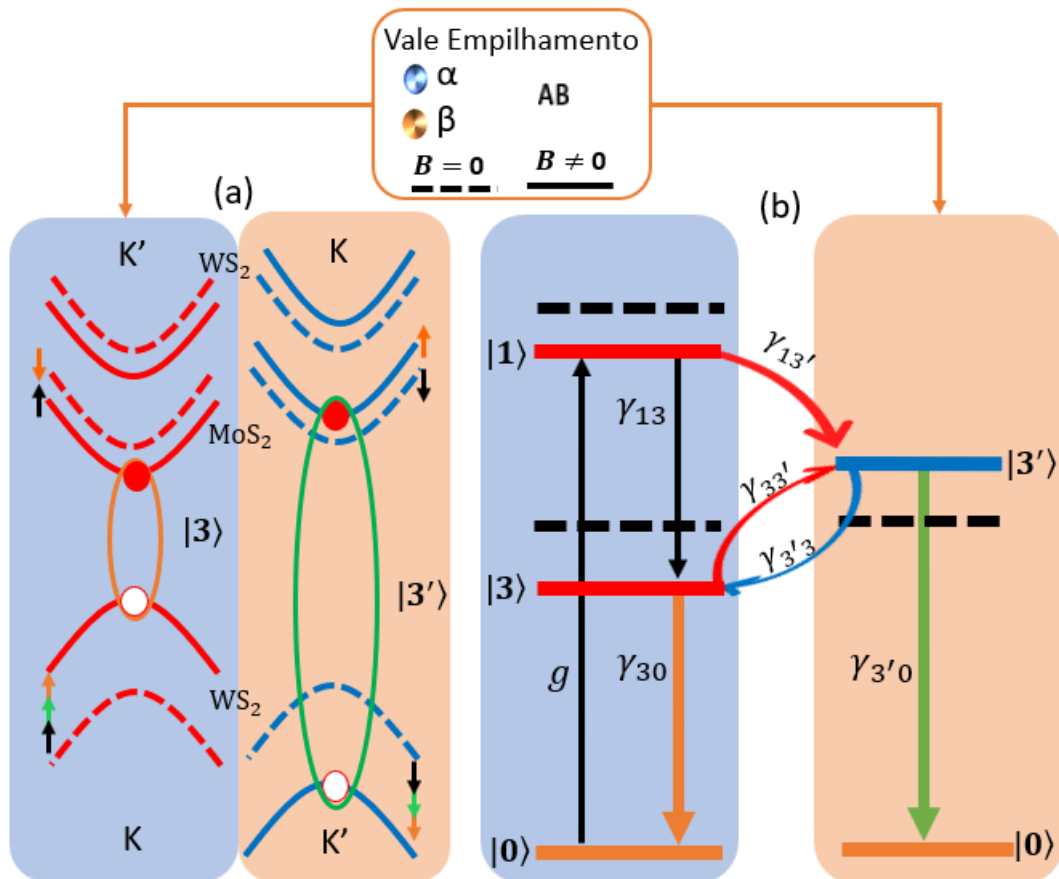


Figura 40 – Representação esquemática para: (a) as bandas de energias relevantes da heteroestruturas de MoS_2/WS_2 com empilhamento AB, formação de éxciton DX na camada WS_2 e, éxciton IX com elétron localizado em CB de MoS_2 e o buraco na VB de WS_2 . No painel (b) mostramos os níveis de energias na ausência (tracejadas) e na presença (sólidas) de campo de troca, as setas indicam as transições intravale (verticais) e inter vale (curvas). O vale α da heteroestrutura é formado pelo vale K de WS_2 e K' do MoS_2 , enquanto que o vale β compreende o vale K' de WS_2 e o vale K' de MoS_2 .

descobertas de ferromagnetos 2D [20, 168] trazem a possibilidade de formar heteroestruturas vdW 2D ferromagnéticas [119], como a ML de TMD cultivada em substrato ferromagnético. O próprio TMD em ML é um semiconductor não magnético com propriedade de contraste de vale, mas sem separação espontânea dos vales pelo efeito Zeeman. No entanto, ao fazer a interface com o isolante ferromagnético, o campo de troca induzido dá origem a separação espontânea dos vales. Portanto, o efeito de proximidade magnética, exercido pelo substrato ferromagnético, permite a disposição localizada das bandas em cada vale, grantindo a análise das suas propriedades

e das possibilidades de aplicação destes materiais em novos dispositivos magneto-ópticos e valetrônicos.

Recentemente, a manipulação do grau de liberdade do vale via EPM tem sido demonstrado com sucesso para os DX_S em MLs de DMT [114, 163]. Foi alcançado um VS gigante e uma PV subsequente de quase uma unidade. Como acima mencionado, os IX_S possuem os tempos de recombinação e os tempos de vida dos vales várias ordens de magnitude maior do que os DX, o que os tornam idealmente adequados para algumas aplicações de dispositivos spintrônicos e valetrônicos. Mas, a fraca interação entre as camadas inibe a transferência de carga entre camadas através das heteroestruturas de vdWs, o que restringe significativamente a população dos IX. Além disso, a reduzida força de oscilador dos IX_S deixa-os ainda mais escuros. Assim, a pequena população de éxcitons IX, juntamente com a sua parte escura limita substancialmente os seus estudos e, portanto, suas aplicações fundamentais.

Uma vez que o fator g efetivo dos éxcitons IX_S é muito maior do que os referenciados para os éxcitons DX_S [21], a influência do EPM nas propriedades físicas das heteroestruturas de vdWs são muito mais pronunciada. Embora já tenham sido realizados estudos sobre as heteroestruturas vdWs TMD, incluindo estruturas de banda eletrônica, propriedades ópticas e elétricas, tanto teórico como experimental, essas estruturas ainda carecem de um entendimento mais aprofundado sobre os mecanismos que proporcionam a dinâmica de éxcitons, sobretudo dos éxcitons intercamada. Um exemplo de tais mecanismos, relatado na literatura, é as medições de magneto-fotoluminescência, através das quais se verifica que o VS depende da aplicação de um campo magnético de alta intensidade, chegando a algumas dezenas de Teslas [21, 28].

O elevado campo magnético torna as aplicações práticas difíceis. Portanto, embora os IX hospedem muitas propriedades físicas fascinantes, tais como um gigantesco fator g efetivo, um longo tempo de relaxamento radiativo e de vida útil dos vales, para realizar uma aplicação real, ainda é necessário superar alguns desafios, como o elevado campo magnético necessário para gerar um VS significativo. Procurando contribuir com superação destes desafios, relatamos nesta pesquisa a dinâmica do vale dos IX_S em uma heteroestrutura de WS_2/MoS_2 , com configuração de empilhamento AB, cultivada em substrato ferromagnético.

Demonstramos um caminho¹ para o desenvolvimento de heteroestruturas de van der Waals com emissões IX detectáveis e VP gigante. A dependência de parâmetros ainda não é explorada na Figura (40) que mostra uma representação esquemática de éxcitons DX e IX para a heteroestrutura, cujo empilhamento se dá com o vale $K(K')$ de WS_2 e o vale $K'(K)$ de MoS_2 alinhados, formando o vale $\alpha(\beta)$.

Verificamos que o EPM pode gerar um VS para o campo zero. Além disso, ao contrário do habitual acoplamento éxciton-fônon induzido pela dispersão intervala que é prejudicial para a VP, a dispersão intervala assistida por fônon entre dois estados IX separados nos dois vales

¹ Escolha de valores adequados para a taxa de transferência de carga entre camadas, força de interação éxciton-fônon, bem como a força de excitação dos feixes de luz, etc.

opostos promove um desequilíbrio de populações IX nestes estados, dando origem a uma VP melhorada. A intensidade do acoplamento éxciton-fônon pode modificar dramaticamente o comportamento magneto-óptico emergente. Para as heteroestruturas vdWs com grande força de acoplamento éxciton-fônon, VP pode alcançar a unidade mesmo com um EPM muito pequeno.

Para descrever com precisão a dinâmica do éxciton intra e intercamada, consideramos inicialmente um caso simples em que o éxciton intracamada do tipo A claro (spin permitido) é opticamente formado na camada do WS₂ da nossa heteroestrutura, podendo: (i) relaxar radiativamente para o estado fundamental, emitindo um fóton, ou (ii) gerar um éxciton intercamada no vale K' através do espalhamento intervalle. Podem recombinar através de processos radiativos (setas verticais), ou passar por dispersão intra-vale e intervalle (setas pontilhadas). Estes processos podem ser descritos através do modelo de quatro níveis apresentado na Figura (40.b). Os estados dos éxcitons são representados pelas linhas horizontais. $|1\rangle$ e $|3\rangle$ rotulam os estados DX e IX no vale α , respectivamente, enquanto $|1'\rangle$ e $|3'\rangle$ se refere à sua contraparte no vale β . As linhas pontilhadas representam os éxcitons degenerados na ausência de um campo magnético externo, enquanto as linhas horizontais sólidas indicam a mudança de banda induzida pelo campo magnético, que é oposta nos vales α e β .

A técnica de equação da taxa tem sido utilizada amplamente, para estudar a dinâmica de éxcitons em monocamadas de materiais semicondutores, e tem demonstrado resultados surpreendentes, por se tratar de um modelo efetivo. É esperado, evidentemente, que essa técnica possa descrever adequadamente a dinâmica de éxcitons, também, para heteroestruturas de DMTs. Os processos de relaxação e dispersão mostrados na Figura (40.b), podem ser bem descritos através do conjunto de equações de taxas acopladas abaixo,

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_1}{dt} &= g - \gamma_{13}n_1 - \gamma_{13'}n_1 \\
 \frac{dn_{3'}}{dt} &= -(\gamma_{30} + \gamma_{33'})n_3 + \gamma_{13}n_1 + \gamma_{3'3}n_{3'} \\
 \frac{dn_3}{dt} &= -(\gamma_{3'0} + \gamma_{3'3})n_{3'} + \gamma_{13'}n_1 + \gamma_{33'}n_3 \\
 1 &= n_0 + n_1 + n_3 + n_{3'},
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

onde n_j (n'_j) representa a densidade de éxciton do estado $|j\rangle$ no vale α (β). Em particular, n_0 denota a densidade de éxciton no estado fundamental (vácuo). Além disso, γ_{ij} representa a taxa de transição dos estados j para j' . No conjunto de equações (4.1), assumimos que a excitação óptica está em ressonância com a éxciton A da camada do WS₂, no vale α com taxa de geração g , como mostra a figura (38) da seção (3.10), e os valores das taxas de dispersão encontram-se na tabela (2) do capítulo 3. Para calcular a intensidade de PL do estado estacionário, resolvemos as equações da taxa acoplada com $\dot{n}_j = 0 \forall j$. A intensidade PL do estado j pode então ser obtida através de $I_j = \gamma_{j0}n_j$. Com os valores das intensidades de emissão IX nos dois vales, podemos calcular o grau de polarização do vale pela expressão $VP = \frac{(I^+ - I^-)}{(I^+ + I^-)}$, onde I^+ e I^- representam, respectivamente, as intensidades de PL nos vales α e β para uma excitação linear, enquanto que

são intensidades PL detectadas em configurações copolarizadas e cruzadas para uma excitação circularmente polarizada. Para os nossos casos específicos, ver figura (37), da seção (3.10), onde a polarização do vale pode ser calculada por $VP = \frac{(I_3 - I_{3'})}{(I_3 + I_{3'})}$. Assumimos que $\gamma_{30} = \gamma_{3'0} = \gamma$, e resolvemos o conjunto de equações (4.1) analiticamente e obtendo,

$$VP = P_0 \frac{\gamma}{\gamma + \gamma_{33'} + \gamma_{3'}} + \frac{\gamma_{33'} - \gamma_{3'3}}{\gamma + \gamma_{33'} + \gamma_{3'}}, \quad (4.2)$$

onde P_0 é definido da seguinte forma, $P_0 = \frac{(\gamma_{13} - \gamma_{13'})}{(\gamma_{13} + \gamma_{13'})}$. O primeiro termo em Eq. (4.2) está relacionado com a polarização criada opticamente, na qual P_0 é a polarização injetada a partir da excitação circularmente polarizada através da geração do DX, transferência de carga intercarnada e formação IX. O segundo termo descreve a tendência do sistema para alcançar o equilíbrio térmico, ditado pela dispersão do intervalo ajustado de EPM. A taxa de translação $\gamma_{jj'}$ do estado j para estado j' tem a forma,

$$\gamma_{jj'} = \frac{1}{\tau_{v0}^{jj'}} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (\Delta E_{jj'})^2} + \frac{\alpha_{ph} |\Delta E_{jj'}|^3}{|Exp\left(\frac{\Delta E_{jj'}}{k_B T}\right) - 1|} \quad (4.3)$$

onde τ_{v0} e α_{ph} são parâmetros ajustáveis que representam as forças de dispersão intervalo para campo zero e o acoplamento de éxciton-fônon, Γ é uma largura que está relacionada com o taxa de relaxamento de éxciton. $\Delta E_{jj'} = E_{j'} - E_j$ é o desdobramento do vale do estado de excitação com $j = (1, 3)$ e $j' = (1', 3')$. O primeiro termo em Eq. (4.3) descreve o efeito da interação entre a troca de elétrons e a dispersão intervalares.

A interação de troca elétron-buraco atua como um campo magnético efetivo no plano, levando à precessão do pseudospin do vale. Daí a precessão do pseudospin do vale em torno deste campo efetivo, juntamente com a reorientação do mesmo devido à dispersão do momento, resulta na dispersão intervalo. No entanto, é um processo ressonante que só é eficiente quando os dois estados do vale estão energeticamente muito próximos. O segundo termo é o modelo padrão para a dispersão de spin da rede induzido diretamente pelo fônon, que exige ou a absorção ($E_{j'} < E_j$) levantando a degenerescência do vale, induzindo o VS. a medida que a separação das energia ΔE_j entre o estado j e j' aumenta, o intervalo de relaxação impulsionado pela interação de troca abranda. Em contraste, o processo de dispersão intervalo assistido por fônon descrito pelo segundo termo em Eq. (4.3) é melhorado. Com um novo aumento do campo de troca, este último torna-se o processo de relaxamento dominante. Para um caso especial (campo de troca zero), a simetria de inversão de tempo requer $\gamma_{33'} = \gamma_{3'3}$. Depois, o segundo termo torna-se zero. O VP reduz-se à expressão bem conhecida para PL criada opticamente, ou seja, $VP = \frac{P_0}{1 + \tau_r/\tau_v} SS$, onde $\tau_r = \frac{1}{\gamma}$ é o tempo de recombinação, enquanto $\tau_v = \frac{1}{\gamma_{21} + \gamma_{12}}$ é o tempo de espalhamento intervalo [28].

Mostramos que o modelo mínimo esquematizado na Figura (40) é capaz de calcular o VP para éxcitons intercarnada. Vamos agora incluir outros canais de dispersão que possam ser relevantes na dinâmica dos éxcitons na nossa heteroestrutura. Para tanto, passaremos a apresentar um modelo mais completo de cinco níveis mostrado na Figura (41). Para além da

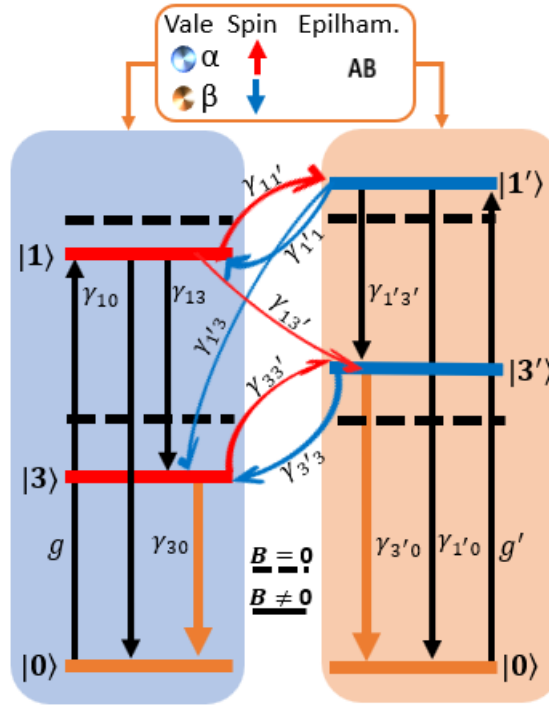


Figura 41 – Representação esquemática do modelo de cinco bandas para a dinâmica de éxciton na heteroestrutura WS_2/MoS_2 . As linhas horizontais sólidas (tracejadas) representam níveis de energia com (sem) campo de troca. As setas verticais indicam as transições intravale e processos de relaxamento, enquanto as setas curvas ilustram a dispersão intervala. γ_{ij} representa as correspondentes taxas de transição. $|0\rangle$ é o estado fundamental, $|1\rangle$ ($|1'\rangle$) e $|3\rangle$ ($|3'\rangle$) são estados excitônicos intracamada e intercamada nos vales $\alpha(\beta)$, respectivamente.

transferência de carga e do espalhamento intervala, consideramos que o éxciton intracamada fotogerado pode também (i) recombinar radialmente (taxa γ_{10}) ou espalhar para o vale K' com a taxa ($\gamma_{11'}$), formando o éxciton intracamada no vale K' que pode relaxar radiativamente com a taxa $\gamma_{1'0}$. Em resumo, consideramos a dinâmica completa incluindo quatro estados de éxciton: as quasipartículas claras (*bright exciton*, ou seja, transições de spin permitidas) compreendidas pela banda de valência mais alta (do WS_2) e as duas bandas de condução com o mesmo spin (uma de MoS_2 e outra de WS_2 nos vales K e K'). O processo é descrito pelo conjunto de equações abaixo,

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_1}{dt} &= g - (\gamma_{10} + \gamma_{13} + \gamma_{13'} + \gamma_{11'} + \gamma_{nr}) n_1 + \gamma_{1'1} n'_1 \\
 \frac{dn_{1'}}{dt} &= g' - (\gamma_{1'0} + \gamma_{1'3'} + \gamma_{1'3} + \gamma_{1'1} + \gamma_{nr'}) n'_1 + \gamma_{1'1} n'_1 \\
 \frac{dn_3}{dt} &= -(\gamma_{30} + \gamma_{33'} + \gamma_{nr}) n_3 + \gamma_{13} n_1 + \gamma_{1'3} n'_1 + \gamma_{3'3} n'_3 \\
 \frac{dn_{3'}}{dt} &= -(\gamma_{3'0} + \gamma_{3'3} + \gamma_{nr'}) n'_3 + \gamma_{1'3'} n'_1 + \gamma_{13'} n_1 + \gamma_{3'3} n'_3 + \gamma_{3'3} n'_3 \quad (4.4)
 \end{aligned}$$

aqui utilizamos a mesma notação que na equações (4.1). Vale a pena notar que o nosso modelo de dinâmica de éxciton é altamente flexível e o número de parâmetros que envolvem as equações de taxa é controlável. A partir de modelos de quatro e cinco bandas, observa-se que o modelo

dinâmico de éxciton pode ser facilmente alargado ou simplificado através da adição ou remoção do número de canais de dispersão, levando a um número controlável de parâmetros que envolvem em equações de taxa. Além disso, todos os parâmetros relevantes adotados nos cálculos são avaliados a partir da nossa simulação ou retirados de dados experimentais, assegurando a validade dos nossos resultados teóricos sobre intensidade de PL e polarização de vales. A informação detalhada pode ser encontrada na seção de parâmetros de dispersão.

4.1.1 Parâmetros e mecanismos de espalhamento

O Nosso modelo para a dinâmica de éxciton direto e indireto envolve os processos de relaxação intravale descrito pelas taxas γ_{10} , γ_{30} no vale α e $\gamma_{1'0}$ ($\gamma_{3'0}$) no vale (β). Deve-se observar que os canais foram adicionados gradativamente, no modelos representados nas Figuras (40) e (41). Estes parâmetros são determinados da seguinte forma.

Na ausência de campo de troca, avaliamos a γ_{10} e γ_{30} , utilizando cálculo atomístico para temperaturas zero e finitas, dado $(\gamma_{10})^{-1} = 0,003$ ps e $(\gamma_{30})^{-1} = 0,65$ ps a T=0K, e são iguais a 4,27 e 1634 ps, respectivamente, a T=4,5 K. Para obter estes parâmetros, empregamos o Hamiltoniano ortogonal do TB (*tight-binding*) obtido através da técnica do Wannier90² para obter as funções e energias das ondas de partícula única. E depois resolvemos a equação de Bethe-Salpeter para energias de éxciton e funções de ondas. Finalmente, os tempos de vida radiativos dos éxcitons intracamada em monocamada de DMTs, são calculados utilizando as informações quânticas da regra de ouro de Fermi e, finalmente, estimados os tempos de vida radiativos dos éxcitons intercamadas.

Uma vez que a recombinação elétron-buraco do IX_T requer um processo de spin-flip, a vida útil dos estados tripleto nas heteroestruturas DMTs é mais do que uma ordem de magnitude superior ao singlet, o que nos permite tomar $\gamma_{40} = \gamma_{30}/110$. Além disso, o tempo de vida depende fortemente do campo de troca J_{ex} [28]. No campo de troca J_{ex} finito, γ_{10} e γ_{30} pode ser bem descrito por $\gamma_{10} = \left[2,85 \exp\left(\frac{-B}{6,29T} + 1,42\right)\right]^{-1}$ ps₋₁ e $\gamma_{30} = \left[1089 \exp\left(\frac{-B}{6,29T} + 545\right)\right]^{-1}$ ps₋₁ [21]. Devido à simetria de inversão de temporal, assumimos que as taxas de relaxamento radiativo correspondente ao vale β , tais como $\gamma_{1'0}$, $\gamma_{3'0}$ e $\gamma_{4'0}$ são aproximadamente iguais aos seus correspondentes no vale α . Além das relaxações radiativas, também consideramos processos de relaxamento não-radiativos com taxa de espalhamento $\gamma_{nr} = (1ns)^{-1}$ tanto para estados excitônicos intra como intercamadas.

Do modelo $k \cdot p$, encontramos $\Delta E_3 = 9,53\mu_B\mathbf{B}$ e $\Delta E_1 = -3,66\mu_B\mathbf{B}$. Assumimos a excitação óptica realizada usando luz circularmente polarizada σ^+ , ressonante com o éxcito A da monocamada de WS_2 . Assim, cria DXs no estado $|1\rangle$ no vale α com taxa g . O alinhamento de banda do tipo II da heteroestrutura leva a transferência de elétrons da CB através da interface

² Wannier90 é um código de código aberto (lançado sob Licença Pública geral, versão 2) para gerar funções Wannier localizadas ao máximo e usá-las para calcular propriedades eletrônicas avançadas de materiais com alta eficiência e precisão.

da heteroestrutura, ausando uma separação de carga ultra rápida e sucessivamente a formação de éxcitons intercamada. Além do canal de transferência de carga intravale identificado por γ_{13} , temos também o canal de transferência de cargas intervale que ocorre do estado $|1\rangle$ para o $|3\rangle$ com a taxa $\gamma_{13'}$. O primeiro é o processo de relaxamento entre dois estados de spin antiparalelo, enquanto o segundo está associado aos dois estados de spins com mesma orientação. Tipicamente, o tempo de relaxamento do primeiro é maior do que o do segundo. A relação quantitativa entre os parâmetros desses estados de espalhamento podem ser descritas da seguinte forma: $\gamma_{13'} = \gamma_{13} \frac{(1+P_{03})}{(1-P_{03})}$ com $\gamma_{13} = \gamma_{1'3'} = (70ps)^{-1}$ [28]. Inicialmente, consideramos que eles são iguais, evoluindo a medida que o espaçamento entre camadas é alterado. Partindo da definição de P_0 , obtemos $\gamma_{13'} = \gamma_{1'3} = \gamma_{13} \frac{(1-P_0)}{(1+P_0)}$. Fixamos o $P_0 = -0,29$ [28]. Entre os estados $|1\rangle$ no vale α e $|1'\rangle$ em β , também podem ocorrer espalhamento recíprocos com as taxas $\gamma_{11'}$ e $\gamma_{1'1}$ definidas pela Eq. (4.3), para tanto é necessário aplicar o parâmetro de acoplamento éxciton-fônon α_{ph} e a variação da energia $\Delta_{jj'}$ adequada para campo diferente de zero.

Na Figura a seguir apresentamos as contribuições de diferentes mecanismos de espalhamento para as taxas $\gamma_{33'}$ e $\gamma_{3'3}$ em função de J_{ex} para excitação com σ^+ . No campo de troca zero, os estados são energeticamente degenerados nos vales. O espalhamento é dominado pela interação de troca de Coulomb entre elétrons e buracos. Uma aplicação do campo de troca eleva a degeneração do vale, baixando os estados no vale α em relação ao seu homólogo no vale β . Esta diferença de energia suprime a dispersão intervale originada pela interação de troca de elétrons, tanto para o espalhamento para a frente (de $|3\rangle$ para $|3'\rangle$) como para trás (de $|3'\rangle$ para $|3\rangle$), ver curvas amarelas. Por outro lado, o espalhamento intervale através de fônons assistidos começa a desempenhar um papel no VP. À medida que o campo de troca aumenta, a taxa de dispersão aumenta inicialmente devido ao mecanismo habitual de acoplamento éxciton-fônon.

Para o $J_{ex} = 3,2$ T, a taxa de espalhamento para a frente atinge o seu máximo. Depois disso, as taxas para a frente e para trás exibem uma dependência oposta ao campo de troca, que é atribuída à divisão do vale, como mostra a Figura (41), isso ocorre porque a energia de $|3'\rangle$ é maior do que a do $|3\rangle$ e o processo de dispersão do fônon assistido para trás (para a frente) é energeticamente favorável (desfavorável). Depois o espalhamento da taxa do primeira sobe, enquanto a do segundo desce exibindo dois regimes de dispersão. No regime com exchange pequeno J_{ex} , a habitual dispersão induzida pelo fono desempenha um papel importante. No entanto, para o grande intensidades de J_{ex} , a espalhamento intervale de fono induzido domina o processo. Assim, ao contrário do habitual espalhamento de fônons que são sempre prejudiciais ao VP, tais como os fonons envolvidos nos DMTs ou em heteroestruturas primitivas de DMTs. Nas heteroestruturas magnéticas de vdWs, o EPM favorece o espalhamento do vale com uma energia mais elevada para o de menor energia e suprime a sua dispersão para trás. Além disso, a interação desse mecanismo entre os dois vales, ou seja, interação de troca elétron-buraco e fônon, dá origem a uma redução monotônica da taxa total de dispersão no vale α e a um aumento não monotônico no vale β .

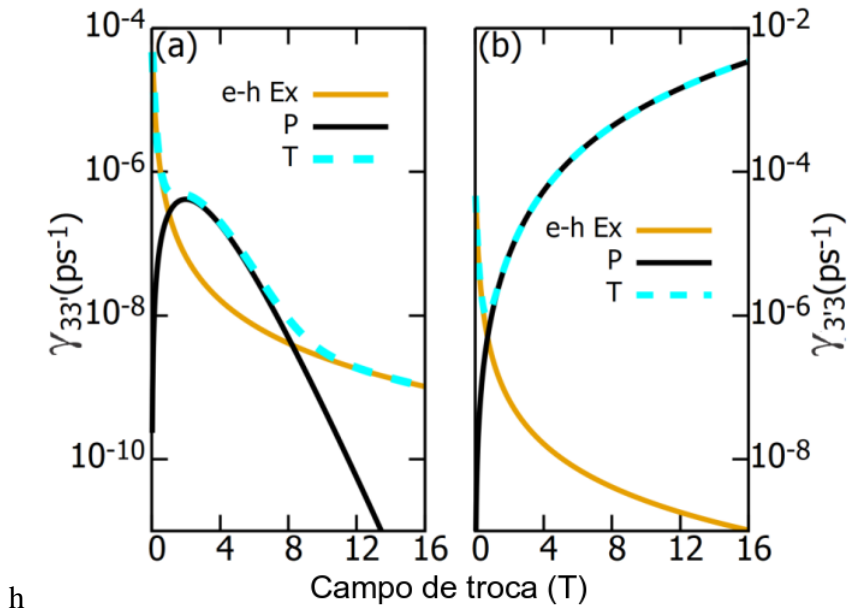


Figura 42 – Taxas de espalhamento intervale (a) γ_{33}' e (b) $\gamma_{3'3}$ em função do campo de troca para $\alpha_{ph} = 4 \times 10^4 \text{ ps}^{-1} \text{ eV}^{-3}$. $e - h$ e P representam, respectivamente, as taxas de dispersão de intervale devido à interação de troca elétron-buraco e aos processos assistidos por fônon. T representa a taxa de dispersão para o caso que envolve estes dois canais de dispersão.

Tabela 6 – Taxas de espalhamentos usadas na dinâmica do éxciton para a heteroestrutura WS_2/MoS_2 .

$\gamma \text{ (ps)}^{-1}$	Valor	Parâmetros
γ_{10}	$[Ae^{-(B/(B_x T))}]^{-1}$	$A = 2.85 \text{ ns}; B_x = 6.29 \text{ T}; C = 1,42 \text{ ns}$
γ_{30}	$[Ae^{-(B/(B_x T))}]^{-1}$	$A = 1089 \text{ ns}; B_x = 6,29 \text{ T}; C = 545 \text{ ns}$
γ_{13}	$\frac{1}{\tau_{13}^3 (1 - P_0)}$	$\tau_{13} = 70 \text{ ps}$
γ_{13}'	$\gamma_{13} \frac{1}{(1 + P_0)}$	$P_0 = -0.29$
γ_{11}'	$\frac{1}{\tau_v^1} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + \Delta E_{11'}^2} + \frac{\alpha_{ph}^1 \Delta E_{11'} ^3}{ e^{\Delta E_{11'}/(K_B T)} - 1 }$	$\tau_V^1 = 1 \times 10^1 \text{ ps}; \alpha_{ph}^1 = 3 \times 10^4 \text{ ps}^{-1} \text{ eV}^{-3}$
γ_{11}	$\frac{1}{\tau_v^1} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + \Delta E_{11'}^2} + \frac{\alpha_{ph}^1 \Delta E_{11'} ^3}{ e^{\Delta E_{11'}/(K_B T)} - 1 }$	-
γ_{33}'	$\frac{1}{\tau_v^3} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + \Delta E_{11'}^2} + \frac{\alpha_{ph}^3 \Delta E_{33'} ^3}{ e^{\Delta E_{11'}/(K_B T)} - 1 }$	$\tau_V^3 = 2 \times 10^3 \text{ ps}; \alpha_{ph}^3 = 3 \times 10^4 \text{ ps}^{-1} \text{ eV}^{-3}$
$\gamma_{3'3}$	$\frac{1}{\tau_v^3} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + \Delta E_{33'}^2} + \frac{\alpha_{ph}^3 \Delta E_{33'} ^3}{ e^{\Delta E_{33'}/(K_B T)} - 1 }$	-

O EPM desloca as bandas de energia da heteroestrutura de vdW, que pode ser calculada contando a contribuição global das componentes de spin, orbital e do vale. A dependência da estrutura eletrônica do J_{ex} é obtida através de uma diagonalização matricial exata. Na aproximação de baixa energia, no entanto, pode ser descrita aproximadamente por uma expressão analítica,

$$E(J_{ex}) = E_0 + \mu_B J_{ex} [g_s (s_z \otimes 11) + \tau g_0 (11 \otimes \sigma_-) + \tau g_V (11 \otimes \sigma_-)], \quad (4.5)$$

onde E_0 é a energia de uma partícula a campo zero, S_z é o spin real do portador, $\sigma^- = \sigma_x - i\sigma_y$

é o pseudospin do índice do vale. $g_s = 1$ é fator g do spin, $g_0 = 2$ o é o factor g orbital, $g_v = 2$ é o momento angular do vale que depende da curvatura da Barry. O $E(B)$ é calculado de acordo com a convenção: τ é +1 no vale K e -1 no vale K' para monocamadas de MoS₂ ou WS₂. Para descever os mecanismos físicos em nosso modelo, consideramos a formação dos vale α e β , em relação a heteroestrutura e, dos sub vales K e K' para se referir a distribuição das camadas dos materiais, de modo que, o vale α é composto pelos sub vale K do WS₂ e o K' do MoS₂, enquanto que o vale β é formado pelos sub vale K' WS₂ e o K do MoS₂.

Mostramos na Figura a seguir, a dependência do campo de troca da energia da partícula simples no mínim da CB no vale α (linhas sólidas) e no vale β (linhas tracejadas). Uma vez que tanto o momento magnético de spin como o momento magnético do vale em α têm sinal oposto ao do vale em β , os níveis de energia correspondentes aos dois vales sofrem um grande deslocamento oposto (efeito Zeeman). Dessa forma, os estados que são degenerados para $J_{ex} = 0$, divide-se em dois ramos para $J_{ex} \neq 0$, atingindo $1,0 meV$ em $J_{ex} = 25T$.

Ao contrário do estado de partícula única, o IX é dois estados de partícula envolvendo um elétron e um buraco em diferentes camadas. Pois em o IX em α vale é composto por um elétron no vale K' vale do MoS₂ e um buraco no vale K do vale de MoS₂WS₂, ver o inset na Figura (43.a). A energia E_3^α é determinada pela equação,

$$E_3^\alpha = E_{3,0} - \frac{1}{2} (g_{v,v} + g_{v,c} + g_0) \mu_B J_{ex}, \quad (4.6)$$

onde $E_{3,0}$ é a energia do IX para campo zero, $g_{v,c}$ e $g_{v,v}$ são os momentos angular do vale da CB e VB em heteroestrutura que depende da curvatura da Berry. Por outro lado, o éxciton intercamada IX no vale β consiste de um elétron no vale K de MoS₂ e um buraco no vale de K' de WS₂, ver o inset da Figura (43.a). Então, a energia E_3^β em função do exchange fornecida na Figura (43.b) é calculada por,

$$E_3^\beta = E_{3,0} + \frac{1}{2} (g_{v,v} + g_{v,c} + g_0) \mu_B J_{ex}. \quad (4.7)$$

Observamos que à medida que J_{ex} aumenta, a energia de IX no vale α diminui, enquanto aumenta no vale β . Para relacionar as nossas previsões teóricas com medições experimentais, vamos introduzir a divisão dos vales Δ_{VS} , definida por $\Delta_{VS} = |E_{\sigma^+} - E_{\sigma^-}|$, onde E_{σ^+} (E_{σ^-}) denota a posição de pico de emissão PL de σ^+ (σ^-) nos vales α (β), mais especificamente, $E_{\sigma^+} = E_3^\alpha$ e $E_{\sigma^-} = E_3^{\beta}$. Assim, a separação dos vales é calculada por $(g_{v,v} + g_{v,c} + g_0) \mu_B J_{ex}$. A Figura (43.c) mostra a separação das energias dos vales (*valley splitting*) como função do campo de troca. É uma dependência linear. Em $J_{ex} = 100 T$, o VS é muito grande $\sim 20 meV$, o que corresponde a g 13,64. O VS gigante e o factor g do IX pode ser entendido da seguinte forma.

Uma vez que os estados IX envolvem os mesmos estados de condução e de banda de valência, o acoplamento do campo ao momento angular dos spins desloca as bandas de condução e de valência pela mesma quantidade, o que não contribui para a energia de emissão. No entanto,

ao contrário do éxciton intracamada, a energia Zeeman devido ao momento magnético do vale contribui para o VS. Porque o momento magnético do vale do elétron na camada de MoS₂ tem um sinal oposto ao do buraco na camada WS₂, a mudança de CB está numa direção oposta à da mudança de VB. Então o VS é uma soma sobre os valores absolutos destes dois turnos de energia. Um comportamento semelhante do deslocamento de Zeeman é encontrado para o momento angular orbital. Então o VS total é igual ao VS induzido pelo momento magnético orbital mais o VS causado pelo momento magnético do vale. Com base no VS, podemos calcular diretamente o factor g efetivo dos IX_S via $g = \Delta_{VS}/(\mu_B B J_{ex})$, ou seja, $g = g_{v,v} + g_{v,c} + g_o$, onde $\mu_B \sim 58 \mu eV/T$ é o magneto de Bohr. O resultado que encontramos para o g efetivo, 13,64 para o éxciton intercamada IX está em perfeito acordo com os resultados fornecidos na literatura que é de $13,1 \pm 0,5$ [28]. No seguinte, a menos que especificado, assumimos que a magneto-PL

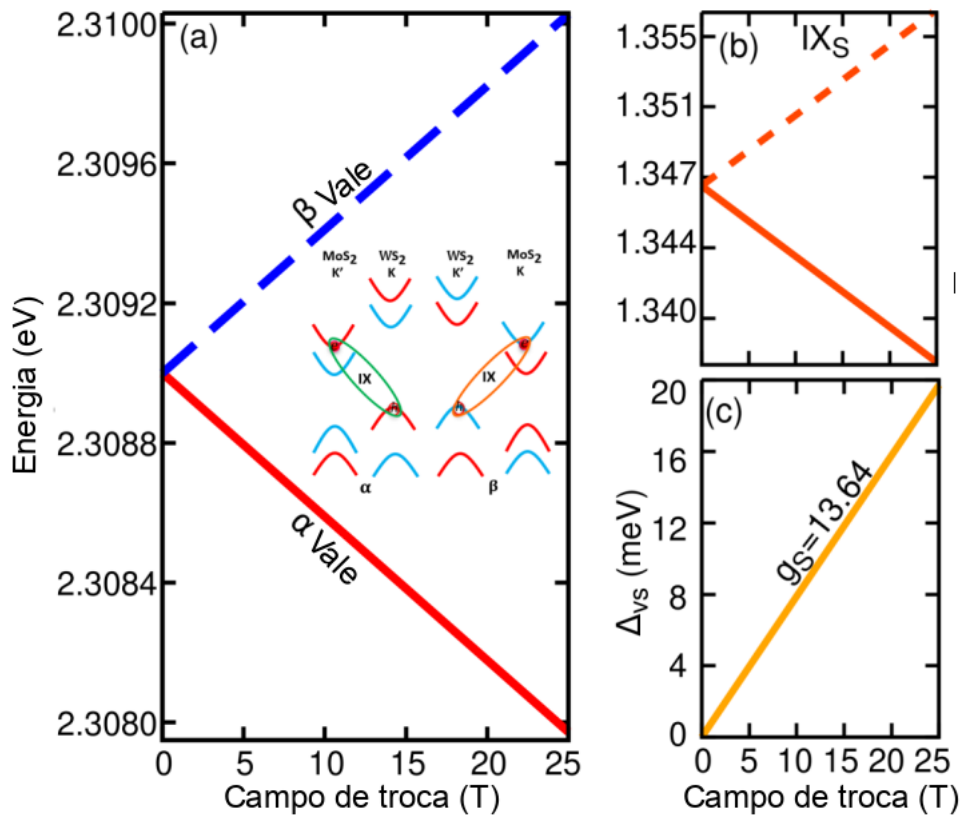


Figura 43 – (a) Energia de partícula única nos vales α (linhas sólidas) e β (linhas tracejadas). O inset mostra esquematicamente a formação dos éxcitons intercamada em α (esquerda) e β (direita), indicados pelos pares de buracos e elétrons dentro das elipses. K e K' referem-se aos vales das monocamadas individuais do DCMT. (b) A energia éxciton nos vales α e β . (c) Separação das energias devido ao efeito Zeeman (VS), definido por $\Delta_{VS} = |E_{\sigma^+} - E_{\sigma^-}|$, onde E_{σ^+} e E_{σ^-} denotam as posições de pico PL da emissão σ^+ no α e emissão σ^- em β , respectivamente. A separação das energias dos vales devido ao efeito Zeeman correspondem a um factor g efetivo do IX sendo igual a 13,64.

é excitada com luz circular ou linearmente polarizada com a energia de excitação do fóton em ressonância com o éxciton A no WS₂, e é detectado usando uma base de polarização circular.

Supomos também que o sistema está na geometria de Faraday, ou seja, um campo de troca fora do plano B é exercido por efeito de proximidade magnética³.

Para validar o nosso modelo teórico, fizemos uma comparação entre os resultados obtidos pelas nossas equações de taxa Eq. (4.4) (linhas sólidas) com os resultados medidos por espectroscopia magneto-PL (círculos verdes) em heteroestrutura MoS₂/MoSe₂/MoS₂ cultivada em substrato ferromagnético. Mostramos o comparativo na Figura (44), onde os painéis (a), (b) e (c) trazem, respectivamente, a polarização do vale para as emissões com σ^- , σ^0 e σ^+ respectivamente.

Note-se que a nossa previsão teórica para o VP do IX está em muito bom acordo com os dados evidenciados por Surrente *et al.* [28]. Três regimes distintos são claramente observados. No regime de campo de troca baixo ($J_{ex} < 5T$), o VP apresenta uma dependência de excitação óptica. Por exemplo, em (c), o VP apresenta um sinal oposto aos indicados em (a) e (b), e é também oposto à polarização do laser de excitação correspondente. Isto é atribuído a dois aspectos, à interação entre a troca de elétrons e buracos e a dispersão intervale mediadas por fônons. Para o campo de troca zero, o grau de polarização do vale é determinado, principalmente, pelo primeiro aspecto, que tem lugar entre os dois estados degenerados nos vales K e K', onde é observada uma pequena polarização do vale. Na presença de um campo de troca, o levantamento da degenerescência do vale, por um lado, suprime eficazmente a interação de troca de elétrons e buracos induzida pelo espalhamento assistido por fônons, resultando numa recuperação do VP induzido opticamente. Por outro lado, promove a dispersão de intervalos telefônicos assistidos entre os níveis de divisão Zeeman, resultando num desequilíbrio populacional em dois vales. Quanto maior o J_{ex} , maior o VS e mais pronunciada a dispersão intervale assistida por fônons. Depois, no regime do pequeno J_{ex} , o VP de emissão IX apresenta um comportamento dependente da helicidade da excitação do laser.

À medida que J_{ex} aumenta, o espalhamento intervale assistido por fônons desempenha um papel cada vez mais importante no processo óptico. Eventualmente, torna-se um mecanismo de dispersão dominado. Como resultado, aumenta a polarização do vale devido à ocupação dos estados térmicamente ativados, que são separados pelo efeito Zeeman. A Figura (44) mostra que no intervalo de 5~20T, a PV nas três condições de excitação diferentes (σ^- , σ^0 e σ^+) aumentam com o aumento de J_{ex} , independentemente da polarização óptica injetada. Para $J_{ex} > 20$ T, atingem os seus valores de saturação. Vale a pena mencionar que devido à indisponibilidade de dados experimentais WS₂/MoS₂ relevantes na literatura, realizamos uma curva de adaptação aos dados magneto-PL da heteroestrutura MoS₂/MoSe₂/MoS₂. Como esperado, uma pequena diferença entre os parâmetros físicos das heteroestruturas de MoS₂/MoSe₂ e WS₂/MoS₂ leva a um ligeiro desvio das nossas curvas de ajuste dos dados experimentais. É também interessante salientar que, para ajustar corretamente os dados experimentais, são contabilizados os efeitos do

³ Relaciona um aumento na resistência em função dos campos magnéticos produzidos pelos demais condutores colocados nas adjacências.

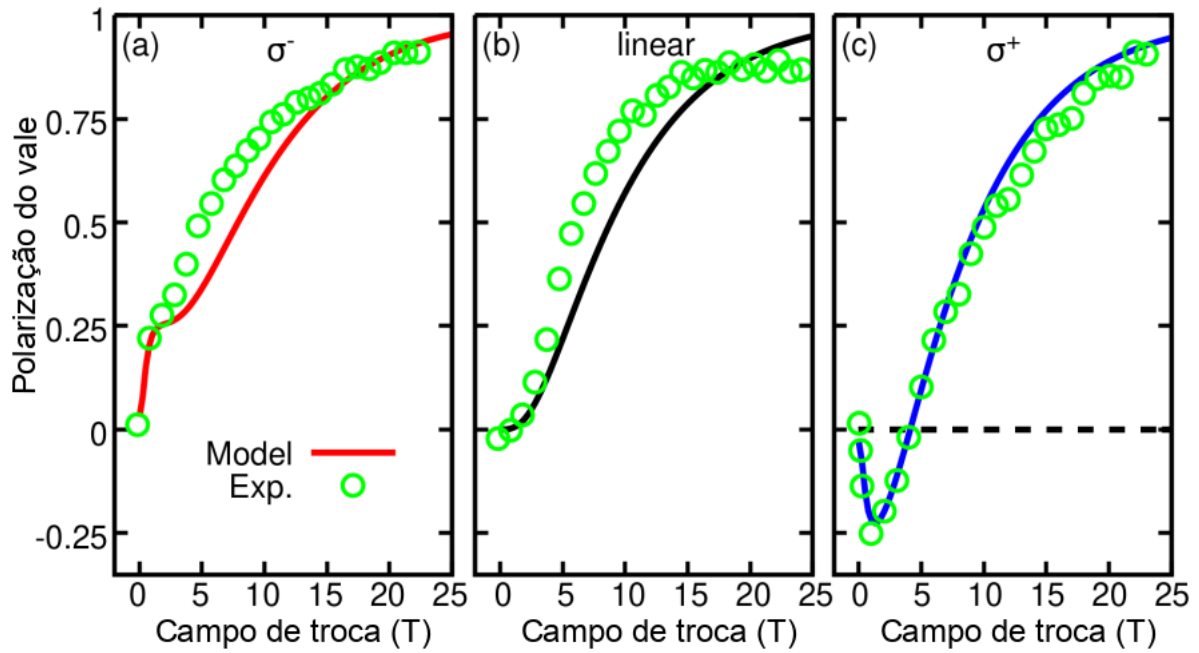


Figura 44 – Intensidade de PL das emissões de IX na heteroestrutura WS_2/MoS_2 em substrato magnético, excitado com laser σ^+ , em função do campo de troca para diferentes valores de taxa de transferência de carga entre camadas (τ_{13}). As linhas sólidas e pontilhadas correspondem às emissões de σ^+ e σ^- , respectivamente. Inset: relação de intensidades IX a DX PL para valores diferentes de τ_{13} . Resultados obtidos com $\alpha_{ph} = 5 \times 10^3 \text{ ps}^{-1} \text{ eV}^{-3}$ a $T=4,5 \text{ K}$.

padrão do moiré⁴ na taxa de dispersão intervalar, o que produz uma PV de emissões IX oposta à polarização do feixe de excitação [28]. No nosso sistema de heteroestrutura WS_2/MoS_2 com empilhamento AB, não existe um padrão de moiré. Assim, são esperadas emissões copolarizadas de IX.

A Figura (45) mostra a evolução do campo de troca do espectro PL do IX no WS_2/MoS_2 heteroestrutura cultivada em substrato ferromagnético sob excitações de luz polarizada σ^+ para o tempo de espalhamento intervalar τ_{13} igual a (a) 70 e (b) 0,7 ps, respectivamente. O sinal da PL para os vales α e β podem ser detetados separadamente por detetores de luz polarizada circular com σ^+ (azul) e σ^- (vermelho), respectivamente. Em $J_{ex} = 0$, é encontrado um único pico de emissão devido à degenerescência dos níveis $|3\rangle$ e $|3'\rangle$. A aplicação de J_{ex} fora do plano quebra a simetria de inversão do tempo da heteroestrutura e eleva a degenerescência do vale. Como resultado, o pico único de emissão em $J_{ex} = 0$ divide-se em dois picos, correspondendo às emissões de σ^+ e σ^- . Um aumento de $J_{ex} = 0$ causa um aumento da emissão σ^+ , enquanto uma mudança da emissão de σ^- , contribui para aumentar o VS, ver as linhas verdes tracejadas. Curiosamente, devido a um grande fator g , o VP é mais de três vezes maior do que o do éxciton claro (*bright*) intracamada. Como discutido nos parágrafos anteriores, o grande VP leva

⁴ Um padrão moiré (pronuncia-se "muarrê") é um padrão de interferência criado, por exemplo, quando duas redes apresentam movimento relativo entre si em referência a um observador, gerando um determinado padrão por meio de franjas [169].

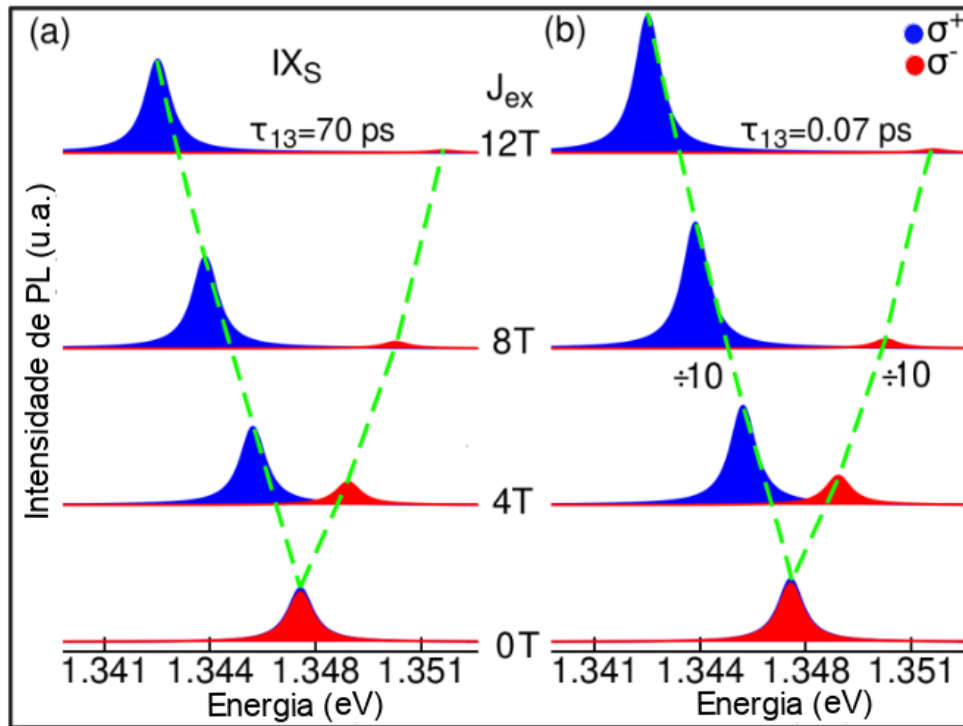


Figura 45 – Espectro de emissão IX no espectro de emissão WS_2/MoS_2 heteroestrutura cultivada em substrato ferromagnético sob excitações σ^- polarizadas por uma potência de laser $P=1 \text{ kW/cm}^2$ para (a) $\tau_{13} = 70 \text{ ps}$ e (b) $0,07 \text{ ps}$, respectivamente. Os picos PL azul e vermelho referem-se às emissões do vale α (σ^+) e no vale β (σ^-), respectivamente. As intensidades de PL em são divididas por um fator de 10 para visibilidade. As linhas tracejadas apenas mostram a separação dos picos nos vales.

a um desequilíbrio considerável da população de éxciton nos dois vales. Depois, o pico azul torna-se fomentado, acompanhando o vermelho a ser gradualmente suprimido. Além disso, este comportamento pode ser eficazmente adaptado pela taxa de transferência de carga entre camadas τ_{13} . A rápida transferência de carga (para τ_{13} mais pequena) leva a um aumento das emissões σ^+ e σ^- e a uma grande diferença entre as suas intensidades de PL. O fato da taxa de transferência de carga poder ser convenientemente sintonizada, quer por uma tensão aplicada verticalmente ou por intercalação entre duas monocamadas constituintes, abre um fascinante novo caminho para a sintonização da VP.

A emissão IX depende fortemente da taxa de transferência de carga entre camadas, do espalhamento intervale assistido por fônon e do tempo de relaxação radiativa mediada pelo campo de troca. A fim de obter uma visão profunda sobre a emissão de IX, no que se segue, realizamos uma investigação sistemática sobre a dependência da intensidade da emissão IX e do VP em relação a estes parâmetros. A Figura (46) mostra a intensidade PL do IX, excitado por σ^- com laser em ressonância éxciton A do vale β do WS_2 em função do campo de troca para diferentes taxas de transferência de encargas (τ_{13}). As linhas sólidas e tracejadas correspondem às emissões de σ^+ e σ^- , ocorrendo nos vales α e β , respectivamente.

Observamos que em $J_{ex}=0$, a intensidade PL da emissão IX no vale α é menor que a do vale β , ou seja, o VP é negativo. Com uma redução de τ_{13} , a diferença de intensidade de PL entre eles é significativamente aumentada. Isto indica que o processo de transferência rápida de carga da camada WS_2 para a camada MoS_2 produz um desequilíbrio das populações de éxciton nos vales α e β . A física subjacente é a seguinte. A excitação óptica cria os éxcitons intra camada na monocamada WS_2 . Devido ao alinhamento da banda tipo II do sistema, os elétrons foto gerados na camada WS_2 são rapidamente transferidos para a camada MoS_2 . Depois forma-se o IX, um estado ligado de par elétron-buraco. Existem dois canais de transferência de carga intercamadas. Um é de $|1\rangle$ para $|3\rangle$ e o outro é de $|1\rangle$ para $|3'\rangle$. O primeiro é um processo entre dois estados de spins semelhantes, enquanto o segundo é um processo de relaxamento de spins em estados diferentes. A taxa de relaxamento do primeiro processo é maior do que a do segundo. Assim, a emissão da polarização de IX é negativo. Para descrever quantitativamente estes dois modos de transferência de carga, assumimos que $\gamma_{13'} = \gamma_{13}(1 - P_0)/(1 + P_0)$ e escolhemos $P_0 = -0,29$. Assim, uma redução de τ_{13} leva a um aumento de ambos γ_{13} e $\gamma_{13'}$, bem como a sua diferença. Por conseguinte, as emissões da intensidade de PL do σ^+ e σ^- são aumentadas. Além disso, a diferença entre eles também se torna maior. Para o J_{ex} finito, a emissão da intensidade de PL

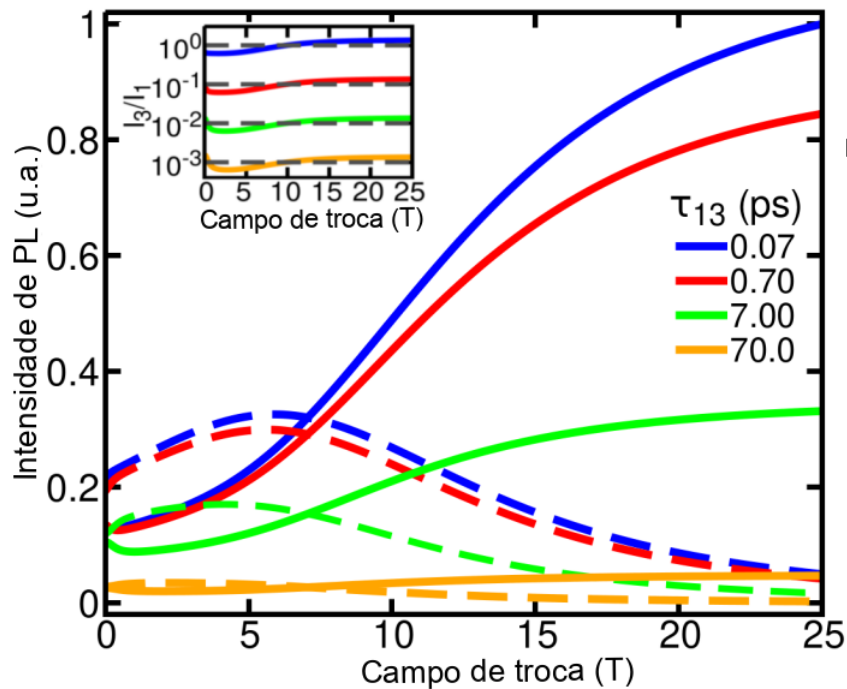


Figura 46 – intensidade PL das emissões IX na heteroestrutura WS_2/MoS_2 em substrato ferromagnético, excitado por campo de laser σ^+ , em função do campo de troca para diferentes valores de taxa de transferência de carga intercamada (τ_{13}). As linhas sólidas e pontilhadas correspondem ao emissões σ^+ e σ^- , respectivamente. O inset mostra a relação entre as intensidades de de PL do IX e do DX para diferentes valores de (τ_{13}). Resultados obtidos com $\alpha_{ph} = 5 \times 10^3 \text{ ps}^{-1} \text{ eV}^{-3}$ a $T=4,5 \text{ K}$.

do éxciton IX também apresenta uma forte dependência da taxa de transferência de carga. Para um dado valor de τ_{13} , à medida que o J_{ex} aumenta, a intensidade de PL no vale α , inicialmente,

diminui até atingir o seu mínimo. Depois disso, a intensidade de PL começa a aumentar. Como compensação, a intensidade de PL no vale β aumenta inicialmente, até atingir o seu valor máximo. Depois disso, cai. Este comportamento oposto leva a um cruzamento entre as curvas de intensidade da PL nos vales α e β . Consequentemente, o sinal da polarização muda de um valor positivo para um valor negativo. Curiosamente, no ponto crítico ($J_{ex} = J_c$) onde esta comutação ocorre é sintonizável por J_{ex} . A medida que τ_{13} diminui, o ponto crítico move-se para o lado superior do campo de troca. Além disso, tanto o J_{ex} como τ_{13} ampliam o polarização do vale para $J_{ex} = J_c$. Notavelmente, a taxa de I_3 e I_1 pode ser ampliados em até quatro ordens de magnitude quando τ_{13} é reduzido de 70 para 0,07 ps, ver o inset.

Com a compreensão dos efeitos da taxa de transferência de carga, vamos voltar a nossa atenção para a manipulação da emissão IX pela força de acoplamento do éxciton-fônon (α_{ph}). A Figura (47) mostra a dependência da intensidade PL do éxciton IX do campo de troca para diferentes valores de α_{ph} com $\gamma_{13} = 1/70ps^{-1}$ sob excitações de luz (a) σ^+ ($g \neq 0, g' = 0$), (b) linear ($g = g' \neq 0$), e (c) σ^- ($g = 0, g' \neq 0$). As curvas sólidas e tracejadas representam as intensidades PL do éxciton IX nos vales α e β , respectivamente. Como se sabe, para o campo de troca zero, o VP do éxciton intracamada é diferente de zero devido ao dicroísmo circular seletivo do vale da mocamada do TMD. Como a heteroestrutura WS_2/MoS_2 herda o dicroísmo circular seletivo do vale de suas monocamadas constituintes, a intensidade de emissão de PL de σ^+ (no vale α) de IX é diferente da do (vale β) como mostram as curvas sólidas e tracejadas na Figura (47). Também notamos que a intensidade PL da emissão de IX pode ser efetivamente adaptada pelo campo de troca, a polarização da luz de excitação e a força de acoplamento éxciton-fônon. Em geral, o campo de troca promove as emissões IX no vale α , enquanto que enfraquece as emissões de IX no vale β . A dependência concreta da intensidade PL dependente do campo de troca depende da força do acoplamento éxciton-fônon e da polarização da excitação da luz σ^+ . Para excitação σ^+ e $\alpha_{ph} = 1 \times 10^5 ps^{-1} eV^{-1}$, à medida que o campo de troca aumenta, a intensidade de PL do IX no vale α cresce até ao seu máximo (uma unidade). Depois disso, começa a diminuir ligeiramente, enquanto no vale β cai até atingir zero como mostra a Figura (47.a). Isto é atribuído à interação entre a taxa de relaxamento radiativo mediado pelo campo de troca e a taxa de espalhamento intervale. Com o aumento do campo de troca, a taxa de espalhamento intervale mediada por fônon aumenta nos vales α e β . Para valores elevados de α_{ph} , o espalhamento intervale mediado pelo campo de troca é capaz de dissipar todos os éxcitons do vale β para o vale α . Assim, a intensidade de PL excitada por σ^- tende a ficar muito pequena desaparecendo em $J_{ex} = 5T$, ver as linhas tracejadas. Por outro lado, o processo de relaxamento radiativo de estado $|1\rangle$ a $|0\rangle$ é intensificado. Depois, há menos éxcitons fotoncriados na camada WS_2 a serem transferidos para para a camada do outro material. Como resultado, a intensidade da emissão IX no vale α é reduzida. Curiosamente, para o sistema com um reduzido, $\alpha_{ph} = 10^3 ps^{-1} eV^{-1}$, a taxa de variação da intensidade do PL é muito menor do que a do $\alpha_{ph} = 10^5 ps^{-1} eV^{-1}$ devido à redução da dispersão intervale. Para um α_{ph} pequeno, a intensidade do PL torna-se insensível à variação da troca, como mostra as curvas de intensidade PL para $\alpha_{ph} = 10^1 ps^{-1} eV^{-1}$. Além

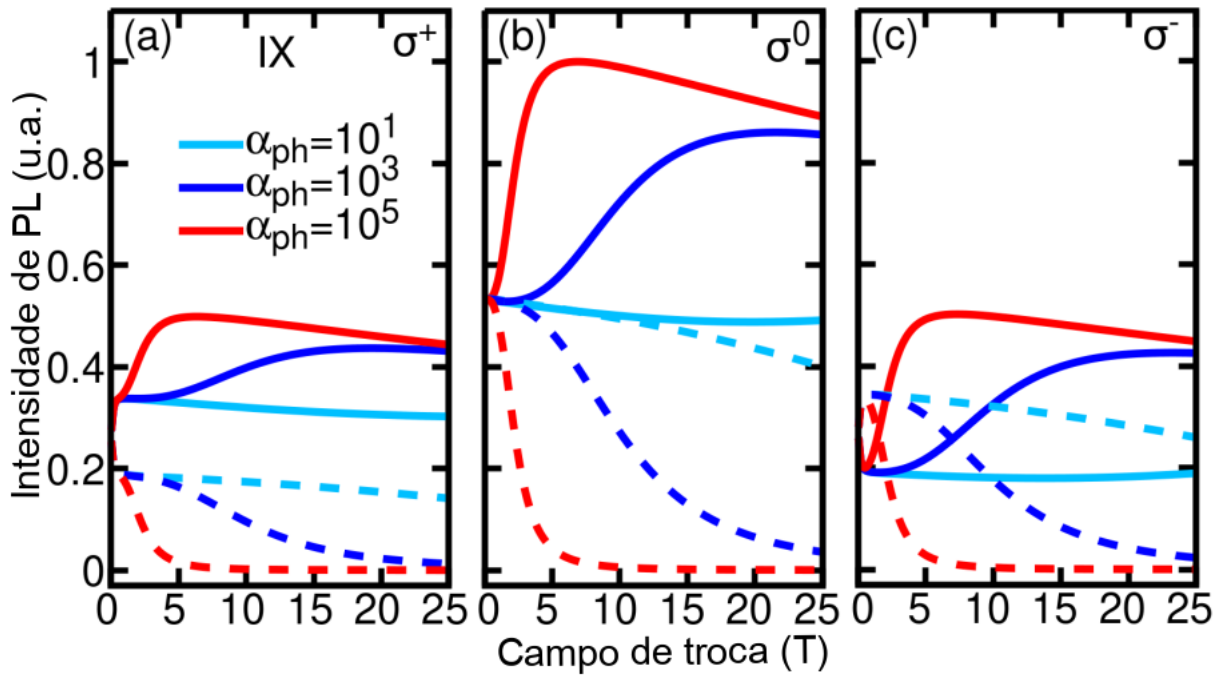


Figura 47 – intensidade de PL das emissões de IX, excitado por (a) σ^+ , (b) linear, e (c) σ^- luzes, em função do campo magnético para $\gamma_{13} = (70ps)^{-1}$ e $T=4,5K$, para diferentes valores de α_{ph} . As curvas sólidas e tracejadas representam as intensidades PL das emissões IX nos vales α e β , respectivamente

disso, a intensidade de PL das emissões de IX mostra uma forte dependência da polarização da luz de excitação, ver Figura (47.a), (b) e (c). Por exemplo, no regime de pequeno J_{ex} ($J_{ex} < 5T$), a intensidade PL no vale α é mais forte do que no vale β , tanto para luz circularmente polarizada com σ^+ como para a excitação linearmente polarizada, enquanto a intensidade PL nos vales α e β é invertida para excitação da luz com σ^- .

Até agora, apenas demonstramos que a intensidade PL da emissão IX depende fortemente da polarização da excitação do laser, da taxa de transferência de carga entre camadas, da força de acoplamento éxciton-fônon e do campo de troca. Uma vez que o VP das emissões IX é ditado pela intensidade PL, logicamente, seria de esperar que a VP pudesse também ser adaptado por estes parâmetros. A Figura (48.a) mostra o VP das emissões IX em função do campo de troca para diferentes excitações do laser e força de acoplamento éxciton-fônon (α_{ph}) em $T=4,5K$ e $\gamma_{13} = (70ps)^{-1}$.

Notamos que a polarização por diferentes maneiras de excitação do laser, diferentes valores do parâmetro de acoplamento éxciton-fônon e do campo de troca J_{ex} são realmente uma ferramenta versátil que pode ser utilizada para sintonizar a PV das emissões IX. A Figura (48.a) evidencia que, para o campo de troca zero, todas as três curvas exibem um VP muito pequeno devido à forte interação de troca dos elétrons. No entanto, o VP é recuperado por um pequeno campo de troca. Além disso, a emissão IX mostra uma copolarização com a excitação da luz.

O PV evolui com J_{ex} . No regime de J_{ex} grande, $J_{ex} > 20T$, todos os três resultados para a PV, independentemente da polarização de excitação, atingem uma unidade. A alta taxa de polarização

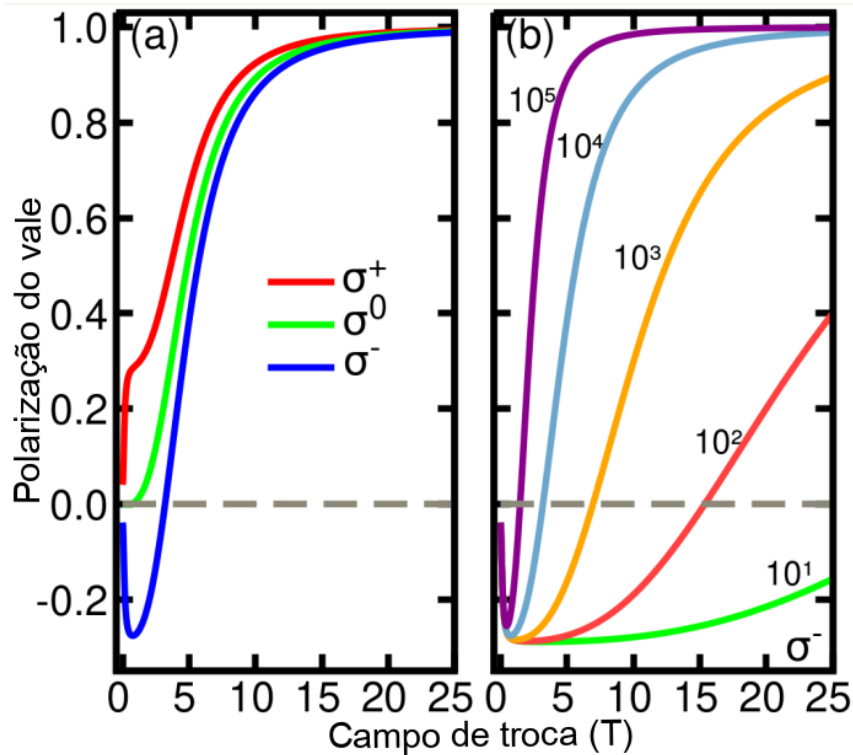


Figura 48 – Polarizações de vale de emissões IX em função do campo de troca em heteroestrutura WS_2/MoS_2 cultivada num substrato magnético a $T=4,5K$ e $\gamma_{13} = (70ps)^{-1}$. (a) Para diferentes polarizações da luz, com $\alpha_{ph} = 5 \times 10^3 ps^{-1} eV^{-3}$. O azul e o vermelho As curvas correspondem a luz circularmente polarizada com σ^+ e σ^- , enquanto que a preta é obtida por excitação laser linearmente polarizada. (b) Para diferentes α_{ph} . A linha tracejada separa a polarização positiva e negativa do vale, para orientação ocular.

do vale (próximo de uma unidade) é atribuído a um desequilíbrio da ocupação entre os estados IX separados nos dois vales devido ao efeito Zeeman. No entanto, no regime de $J_{ex} \leq 20T$, a VP mostra uma forte sintonia com a excitação da polarização do laser, especialmente no regime de baixos valores do campo de troca. Mais especificamente, na ausência de EPM, a emissão IX hospeda uma co-polarização característica para excitação circularmente da luz, enquanto exibe um VP para excitação com luz linearmente polarizada. Quando J_{ex} aumenta de zero, a VP da emissão IX estimulado por luz polarizada com σ^+ ou linearmente polarizada mostra um aumento monotônico. Em contraste, o VP da emissão IX estimulado por σ^- exibe um comportamento não-monotônico. Com um aumento de J_{ex} , o PV inicialmente negativo aumenta devido a uma supressão da despolarização induzida pela interação de troca do por elétron-buraco. Embora a dispersão intervale mediada por fônon tende a reduzir o VP negativo, a sua taxa de dispersão intervale é menor do que a da interação de troca do par elétron-buraco, ver as curvas da taxa de dispersão total na Figura (42).

Com um aumento adicional do campo de troca, o primeiro torna-se maior do que o segundo. Depois, o VP negativo começa a diminuir. Em $J_{ex}=4,1$ T, o VP passa a ser zero. Depois disso, a VP muda o seu sinal e aumenta monotonicamente com o aumento do campo de troca. No valor moderado de J_{ex} (cerca de 20 T), todas as três curvas do VP atingem a polarização máxima. Notavelmente, a dependência da VP da campo de troca pode ser dramaticamente sintonizada pela força de acoplamento éxciton-fônon, ver Figura (48.b). Para um grande valor de α_{ph} , a despolarização induzida pela interação de troca de elétrons e buracos é rapidamente suprimida pelo campo de troca e a VP atinge o seu valor máximo a um pequeno valor de J_{ex} (~ 6 T). Com uma redução de α_{ph} , a dispersão intervale assistido por fônons é abrandada.

Depois é necessário um campo de troca maior para ultrapassar esta despolarização. Além disso, o melhoramento da dependência do campo de troca da VP torna-se menor. Como resultado, uma saturação do VP é atingida apenas em campos de troca mais altos. Para a heteroestrutura com um acoplamento éxciton-fônon muito fraco, como $\alpha_{ph}=50$ ps⁻¹eV⁻³, a variação da transição intervalo assistida por fônon é demasiadamente fraca para levar a VP a mudar o seu sinal, ver a curva marcada para $\alpha_{ph}=10$ ps⁻¹eV⁻³. Portanto, a combinação de α_{ph} e J_{ex} pode ser utilizada como uma ferramenta eficiente para manipulação magneto-óptica, e para pré controlar o VP de 0 a quase 100%. Na prática, o α_{ph} pode ser alterado através da utilização da variação de tensão ou da distância entre as camadas, enquanto o J_{ex} pode ser alterado alterando o substrato ferromagnético ou aplicação de um pequeno campo magnético.

5 Polarização do éxciton tripleto na hvdW

Em continuidade à apresentação dos resultados do nosso projeto de pesquisa, apresentaremos agora, os resultados para a dinâmica de um nova espécie de éxciton. Além do éxciton intercamada apresentado no capítulo 4, em que o buraco e o elétron apresentam a mesma orientação do spin, denominado neste capítulo de singleto (IX_S), incluímos um canal no qual o elétron e o buraco apresentam spins antiparalelos, originando um éxciton escuro (*dark*), denominado de tripleto (IX_T). com estes resultados submetemos a nossa segunda publicação.

5.1 Polarização do exciton tripleto no vale

O controle e a manipulação da polarização de éxcitons nos vales (VP) é crucial para as aplicações de dispositivos na valetrônica [2, 114, 170]. As recentes descobertas dos materiais 2D ferromagnéticos [171, 172] abrem a possibilidade de obter heteroestruturas vdW constituídas por monocamada de DMTs e materiais ferromagnéticos [114, 119, 163, 170]. Ao fazer interface de DMTs com um isolante ferromagnético, o campo de troca induzido pelo substrato ferromagnético devido ao efeito de proximidade magnética (MPE) pode dar origem a VP espontânea. Neste contexto, realizamos um levantamento sistemáticos sobre a VP de éxcitons em trabalhos recentes disponíveis na literatura [114, 119, 163, 170]. Além disso, as estruturas finas de excitação singleto (IX_S) e tripleto (IX_T) em estruturas WS_2/MoS_2 foram identificadas por estudos de espectroscopia de PL dependentes da tensão, campo magnético, e temperatura [21, 28, 173, 174]. A grande divisão do vale (VS) e uma subsequente VP elevada do IX_S e IX_T produzido por um campo magnético foram, também, observadas em hvdW do como WS_2/MoS_2 . Contudo, o campo magnético necessário para tal VP é muito elevado (próximo de 10 Tesla) [119], o que dificulta as aplicações práticas [163]. Por outro lado, o singleto IX_S numa heteroestrutura apresenta um fator g efetivo três vezes maior do que o do éxciton claro (bright) numa monocamada, enquanto o fator g do tripleto IX_T é ainda maior [21, 22, 28, 173]. Assim, em comparação com a monocamada, espera-se um efeito muito mais pronunciado do MPE no VP do IX , especialmente para o IX_T em heteroestruturas de DMTs, tais como WS_2/MoS_2 cultivadas num substrato ferromagnético. É tentador para a realização de VP de unidade usando MPE, que continua a ser esquivo. Além disso, o campo de troca pode alternar de forma seletiva a ordem de IX_S e IX_T na heteroestruturas de DMTs, e tal efeito na dinâmica do vale destes éxcitons intercamadas permanece a ser explorado [21, 22, 28, 173].

Para investigar mais a fundo tal efeito, estudamos teoricamente a rica dinâmica dos éxcitons intercamada nos vales de heteroestrutura $MoS_2/W S_2$, com a configuração de empilha-

mento AB crescida num substrato ferromagnético. Verificamos que a baixas temperaturas, a VP de ambos IX_S e IX_T converge rapidamente para a unidade num campo moderado facilmente alcançável por MPE. Com o aumento da temperatura, o VP diminui como esperado. No entanto, quando o campo de troca excede o valor crítico para a mudança do estado do éxciton do estado fundamental, a grande divisão do vale e a dispersão do intervalo assistido por fônons acústicos colectivamente para manter o VP a valores excepcionalmente elevados de 90% para IX_T e 85% para IX_S , à temperatura ambiente. Um VP tão elevado a temperaturas elevadas, juntamente com uma longa duração de recombinação, são atributos atrativos dos estados excitônicos entre camadas para aplicações de informação quântica.

5.2 Resultados

Consideramos a heteroestrutura esquematicamente apresentada na Figura(49.a). A heteroestrutura consiste de uma bicamada de WS_2/MoS_2 , com empilhamento AB, que é envolvida por substratos magnéticos nas superfícies superior e inferior, e com magnetização alinhada ao longo da direcção fora do plano. Assumindo tal empilhamento, definimos os vales $\alpha(\beta)$ como provenientes dos vales K(K') do WS_2 e dos vales K'(K) do MoS_2 . Estritamente falando, não faz sentido definir uma identidade de vale de monocamada individual na heteroestrutura.

A heteroestrutura com alinhamento de bandas do tipo II entre as camadas de DMTs hospeda éxcitons entre camadas, incluindo tripleto (IX_T) e singlete (IX_S), formados por elétrons do MoS_2 e buracos do WS_2 , como é mostrado na Figura (49.b). Na ausência de um campo de troca, o estado fundamental IX é um IX_T , originário do buraco com spin-up (spin-down) no topo da banda de valência (BV) do WS_2 e do elétron com spin-down (spin-up) no mínimo da banda de condução (BC) do MoS_2 nos vales $\alpha(\beta)$. O campo de troca do vale suficientemente alto - muda seletivamente a ordem dos CB estreitamente espaçados em MoS_2 , convertendo o éxciton do estado fundamental no vale β de um tripleto para um singlete, como ilustrado na Figura (49.c).

Diferentemente da monocamada de DMTs, em que o momento magnético do vale não contribui para a divisão do exciton intramada, a contribuição aditiva do momento magnético do vale no BC e BV da heteroestrutura, juntamente com as diferentes massas efetivas do WS_2 e do MoS_2 resulta na sua grande contribuição para os fatores g dos éxcitons inter camadas. Portanto, o campo de troca crítico J_c , no qual o estado fundamental IX muda de tripleto (IX_S) para singlete (IX_T) no vale β , ocorre para valores moderados. Como mostrado na Figura (49.c), para $J_{ex} < J_c$, o IX_T é o estado fundamental, emitindo luz circularmente polarizada σ^- . Para $J_{ex} > J_c$, por outro lado, os IX s tornam-se o chão estado, emitindo luz σ^+ .

Nos sólidos, a simetria do cristal dita a estrutura da banda eletrônica, bem como a natureza dos estados de Bloch. Para os DMTs-2H, com simetria de inversão (como as bicamadas de MoS_2), a curvatura de Berry e o momento magnético do vale dos estados de Bloch são zero [175]. No entanto, em heteroestruturas 2D como a bicamada de WS_2/MoS_2 , a simetria de

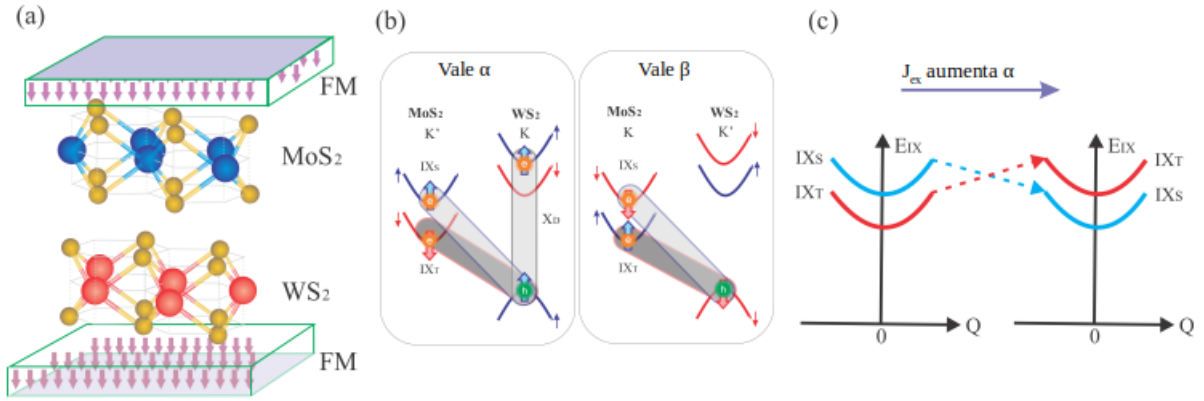


Figura 49 – Formação de éxcitons singleto e tripleto em uma heteroestrutura de van der Waals (vdWs) formada por WS_2/MoS_2 , ensanduichada por camadas ferromagnéticas. (a) Estrutura geométrica da heteroestrutura magnética de vdWs, constituída por WS_2/MoS_2 e envolvida por substratos magnéticos bidimensionais. (b) Formação de éxcitons singleto (IX_S , elipse cinzenta oblíqua) e éxcitons tripleto (IX_T , elipse negra oblíqua) no vale α (painel esquerdo) e no vale β (painel direito). O éxciton intracamada (X_D , elipse cinzenta vertical), criado por uma luz circularmente polarizada σ^+ ressonante com o éxciton tipo A na monocamada de WS_2 , é também mostrado. (c) Interruptor de ordem de troca de energia dos estados singleto e tripleto no vale β , ocorrendo em $J_{ex} = J_c$. Para $J_{ex} < J_c$, o IX_T é o estado fundamental, emitindo luz circularmente polarizada σ^- . Para $J_{ex} > J_c$, os éxcitons IX_S passam a ser o estado fundamental, emitindo luz σ^+ .

inversão é quebrada, assim, a curvatura da Berry e o momento magnético do vale tornam-se não nulos [175, 176]. Além disso, a simetria de inversão temporal requer que todas as quantidades físicas relacionadas com a fase de Berry sejam contrastante com os vales. Assim, na presença de um campo de troca exercido por um substrato magnético, o momento magnético do vale contribui para uma mudança na oposição das energias nos dois vales, melhorando a divisão dos vales.

Para obter mais informações sobre a dinâmica do vale do éxciton entre camadas, primeiro exploramos a curvatura de Berry $\Omega_n(\mathbf{k})$ para o spin e o momento magnético $m_n(\mathbf{k})$ do vale dos estados de borda das bandas, que é responsável pelas transições dos éxcitons entre camadas. Estas duas quantidades podem ser calculadas por as seguintes expressões gerais [175, 177, 178].

$$\begin{aligned}
 \Omega_n(\mathbf{k}) &= i \langle \nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_n | \times | \nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_n \rangle \\
 m_n(\mathbf{k}) &= -i \frac{e}{\hbar} \langle \nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_n | \times (H - E_n) | \nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_n \rangle,
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

onde $|\mathbf{u}_n\rangle$ é o n -ésimo estado de Bloch e E_n é a energia correspondente ao Hamiltoniano efetivo H , e \mathbf{k} é componente do vetor de onda \mathbf{k} .

No âmbito do modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, efetuamos cálculos numéricos para obter a estrutura da banda de baixa energia. Uma vez obtidas as bandas de energia e as funções de onda, as quantidades $\Omega_n \mathbf{k}$

e $m_n(\mathbf{k})$ da heteroestrutura WS_2/MoS_2 são calculadas utilizando Eq.(5.1) [122]. A Figura(50) descreve as bandas de baixa energia, a curvatura de Berry e os momentos magnéticos do vale para as duas BCs mais baixas ($c_{1,\uparrow}, c_{1,\downarrow}$) e a BV mais alta ($v_{1,\downarrow}$) no vale α . Devido à simetria de inversão temporal, todas as quantidades físicas relacionadas com as fases de Berry são contratante no vale. Portanto, cada um destes pseudovetores $\Omega(\mathbf{k})$ e $m_n(\mathbf{k})$ tem a mesma magnitude, mas sinal oposto no vale β (inversão de $k \rightarrow -k$).

Nota-se na Figura (50.a) (linha tracejadas vermelha e verde) que as duas BC mais baixas possuem a menor diferença de energia, no entanto, a curvatura da Berry na Figura(50.b) e o momento magnético Figura(50.c) dessas duas BC apresentam uma diferença maior em torno do vale. Este comportamento deve-se ao facto de todas as bandas e ambas as orientações de spin precisarem ser consideradas ao avaliar a curvatura da Berry. Curiosamente, a falta de simetria de inversão na heteroestrutura (que dá um momento magnético orbital não nulo e curvatura da Berry) é capaz de estabelecer uma fotoluminescência polarizada, devido ao dicroísmo de contraste de vales [2]. A aplicação de um campo magnético externo $\vec{B} = B\hat{z}$ desloca as energias

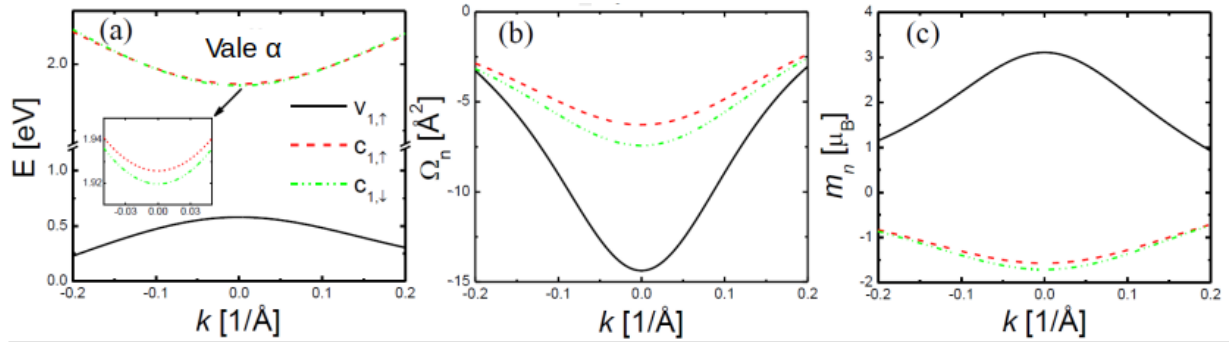


Figura 50 – a) Bandas de energia, b) curvatura de Berry e c) momento magnético do vale da heteroestrutura WS_2/MoS_2 para as duas bandas de condução mais baixas ($c_{1,\downarrow}, c_{1,\uparrow}$) e bandas de valência ($v_{1,\uparrow}$) nas proximidades do vale α . O início em (a) é um zoom para ilustrar a divisão da energia.

da banda devido ao efeito Zeeman $\mu_B g_{eff} \vec{B}$ ($J_z \vec{B}$), onde μ_B é o magneton de Bohr, g_{eff} é o fator g efetivo e J_z é o momento angular total na direção z . g_{eff} tem três contribuições: spin, orbital atômico e momento angular orbital do vale.

A contribuição do momento magnético do spin para o deslocamento de Zeeman é calculado por $\Delta_S = s_z g_s \mu_B \vec{B}$, sendo $s_z = \pm 1$ e $g_s = 1$ o valor próprio do spin e o factor g, respectivamente. Para o éxciton DX claro na monocamada WS_2 , o deslocamento Zeeman devido ao momento magnético do spin não afeta as ressonâncias ópticas, porque as transições ópticas conservam o spin, de modo que o efeito sobre o estado inicial e final é igual. No entanto, a contribuição do orbital atômica afeta-os, porque as bordas das bandas BCs são compostos principalmente por orbitais d com $m = 0$, enquanto os máximos das BVs têm contribuições, principalmente, de orbitais com d com $m = 2\mu_B$ no vale K e $m = -2\mu_B$ no vale K'. Assim, isto

não contribui para a BC e um deslocamento de $\Delta_0 = g_0\tau\mu_B\vec{B}$ para a borda BV, onde $\tau = \pm 1$ é o índice para os vales K e K' individuais das monocamadas e $g_0 = 2$ é o fator g para a contribuição orbital.

Eventualmente, o desvio Zeeman devido ao momento magnético do vale $m_i(\mathbf{k})$ é dado por $\Delta v = m_i(\mathbf{k})\vec{B}$ com $m_i(\mathbf{k}) = g_v^i\mu\vec{B}$, onde g_v^i é o fator g e τ é o índice do vale e i , o índice para as camadas ($i = c, v$). A aproximação de ordem $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ para os portadores de carga da borda das bandas produz um modelo massivo de férmion de Dirac com $g_v^v = (\frac{m_0}{m_i^*})$, onde m_i^* é a massa efetiva, que é a mesma tanto para as bandas de condução como de valência. Dentro desta aproximação, o momento magnético do vale não afeta, portanto, as ressonâncias de excitação. No entanto, as correções para além da ordem principal dão diferentes massas eficazes e diferentes momentos magnéticos do vale para os elétrons e buracos. Elas causam um desvio das energias dos picos de PL dependente do vale dado por $\tau\Delta g_v\mu_B\vec{B}$ onde $\Delta g_v = g_v^c - g_v^v$, com g_v^i calculado usando o momento magnético do vale mostrado na Figura (50.c).

O momento magnético do vale para a $v_{1,\downarrow}$, $c_{1,\downarrow}$ e $c_{1,\uparrow}$ no vale β é dado por $m_{v_{1,\uparrow}} = 3.11\mu_B$, $m_{c_{1,\uparrow}} = -1,57\mu_B$, $m_{c_{1,\downarrow}} = -1,71\mu_B$, at $\mathbf{k} = 0$. Diferente da monocamada DMTs, onde o momento magnético do vale não contribui para as transições ópticas devido ao cancelamento do g_v^c com o g_v^v , o momento magnético do vale na heteroestrutura WS_2/MoS_2 torna-se o principal contribuinte para o aumento dos fatores g e do divisão de Zeeman. Isto porque na heteroestrutura com empilhamento AB, o vale α constitui o BC do WS_2 no vale K enquanto que o BV do MoS_2 fica no vale K'. Assim, a contribuição do momento magnético do vale para o fator g dos éxcitons IX resultará de g_v^c com o g_v^v .

Para a heteroestrutura WS_2/MoS_2 cultivada num substrato ferromagnético, o efeito de proximidade magnético produz o campo de troca \vec{B} . Para simplificar, assumimos $J_{ex} = \mu_B\vec{B}$, o campo de troca com unidade de energia. Considerando as contribuições do spin, do orbital e do momento magnético do vale, as energias BC mais baixas em função do campo de troca são apresentadas na Figura (50). Na sequência da convenção, definimos $|1\rangle$ como estado excitônico claro intracamada DX, $|3\rangle$ e $|4\rangle$ como os estados excitônicos singleto e tripleto inter camada IX_S e IX_T no vale α , e $|3'\rangle$ e $|4'\rangle$ como os éxcitons de camada única e de camada tripla no vale β . As suas energias são dadas por,

$$\begin{aligned} E_3 &= E_{3,0} - (g_v^{v_{1,\uparrow}} + g_v^{c_{1,\uparrow}} + g_0)J_{ex} \\ E_4 &= E_{4,0} - (g_v^{v_{1,\uparrow}} + g_v^{c_{1,\downarrow}} + g_0 + 2g_s)J_{ex} \\ E_{3'} &= E_{3',0} - (g_v^{v_{1,\uparrow}} + g_v^{c_{1,\uparrow}} + g_0)J_{ex} \\ E_{4'} &= E_{4',0} - (g_v^{v_{1,\downarrow}} + g_0 + 2g_s)J_{ex}, \end{aligned} \quad (5.2)$$

onde $E_{i,0}(E_{i',0})$ é a energia do campo zero do IX nos vales α e β , obtido através da resolução da equação de Bethe-Salpeter, com base em o resultado da abordagem de TB [114].

Através da equação (5.3) podemos obter diretamente a divisão dos vales (VS do inglês *valley splitting*) $\Delta E_{ii'}$, obtido a partir da diferença da energia intervala do singlete calculada por $\Delta E_{33'} = E_3 - E_{3'} = 2(g_v^{v1,\uparrow} + g_v^{c1,\uparrow} + g_0)J_{ex}$, e do tripleto por $\Delta E_{44'} = E_{4'} - E_4 = 2(g_v^{c1,\uparrow} + g_v^{c1,\downarrow} + g_0 + 2g_{gs})J_{ex}$. A separação das energias intravale, para K e K', entre o singlete e o tripleto é $\Delta E_{ST}^\alpha = \Delta E_{ST}^0 + 2(g_s J_{ex})$ e $\Delta E_{ST}^\beta = \Delta E_{ST}^0 - 2(g_s J_{ex})$, respectivamente, assumindo $g_v^{c1,\uparrow} = g_v^{c1,\downarrow}$.

Para o campo igual a zero, a energia de separação do singlete e do tripleto é $\Delta E_{ST}^0 = E_{3,0} - E_{4,0} = 8,7$ meV, obtido através de cálculos de DFT. É evidente que para o campo igual a zero ($J_{ex} = 0$), a separação de energia do tripleto no vale α é igual à do vale β , isso ocorre devido à simetria de inversão do temporal. Com o aumento de J_{ex} , porém, a diferença de energia do primeiro vale aumenta, enquanto a do segundo diminui, e torna-se zero no campo crítico de troca $J_{ex} = J_c$, onde o singlete passa a ser o estado do fundamental, como pode ser observado nas linhas tracejadas da Figura (51.b).

Além disso, é possível notar que o VS aumenta com o aumento de J_{ex} , e o VS do tripleto é maior do que o do singlete devido à contribuição extra do momento angular do spin, $\Delta E_{TT'} - \Delta E_{SS'} = 4g_s J_{ex}$. Os fatores g efetivos tanto de IX_S (13,4) como de IX_T (17,6) na heteroestrutura são superiores ao do éxciton claro intracamada [21], devido à contribuição do momento orbital do vale. Como resultado, espera-se que a dinâmica do éxciton do vale da heteroestrutura seja muito mais sensível ao campo externo ou de troca.

Assumimos a excitação óptica realizada utilizando luz circularmente polarizada σ^+ em ressonância com o éxciton-A na monocamada WS_2 . Assim, cria éxcitons intracamadas (DXs) no estado $|1\rangle$ no vale α do WS_2 com taxa g. O alinhamento da banda tipo II da heteroestrutura proporciona a transferência de elétrons da banda de condução através da interface da heteroestrutura, causando separação de cargas ultra-rápidas e formação sucessiva de éxcitons intercamadas (IX). Além do canal de transferência de carga intravale rotulado por τ_{13} , há também dois canais de transferência de carga inter-valley: um de $|1\rangle$ a $|3'\rangle$ representado por $\gamma_{13'}$ e o outro é de $|1\rangle$ a $|4'\rangle$ como marcado por $\gamma_{14'}$, respectivamente, como se vê na Figura (51.b) e na Figura (51.c). O primeiro é o processo de relaxamento entre dois estados de spins paralelos, enquanto o segundo é o processo de relaxamento entre dois estados de spins antiparalelos. Tipicamente, o tempo de relaxação do primeiro caso é mais longo do que o do segundo. A relação quantitativa entre estes parâmetros de dispersão são descritas pelas expressões: $\gamma_{13'} = \gamma_{13}(1 + P_{03})/(1 - P_0)$ e $\gamma_{14'} = \gamma_{13}(1 + P_{04})/(1 - P_{04})$, com $\gamma_{13} = \gamma_{1'3'} = 1/70$ ps⁻¹, fornecidas em [162].

Os parâmetros de P_{03} e P_{04} foram obtidos a partir do ajuste do nosso modelo teórico aos dados experimentais, como se mostra na Figura (52.a). Considerando a diferença entre o nosso sistema e o mostrado na Figura (52.a), adotamos $P_{03} = -0,29$ e $P_{04} = -P_{03}$, dando origem a $\gamma_{13} > \gamma_{13'}$ e $\gamma_{13'} < \gamma_{14'}$. Com esta escolha, a polarização da emissão do éxciton singlete tem o mesmo sinal com a do feixe de excitação, enquanto que o tripleto tem um sinal oposto. Dos três estados mostrados na Figura (51.c), para o vale α , $|1\rangle$ é o estado excitado, $|3\rangle$ e $|4\rangle$ são populados

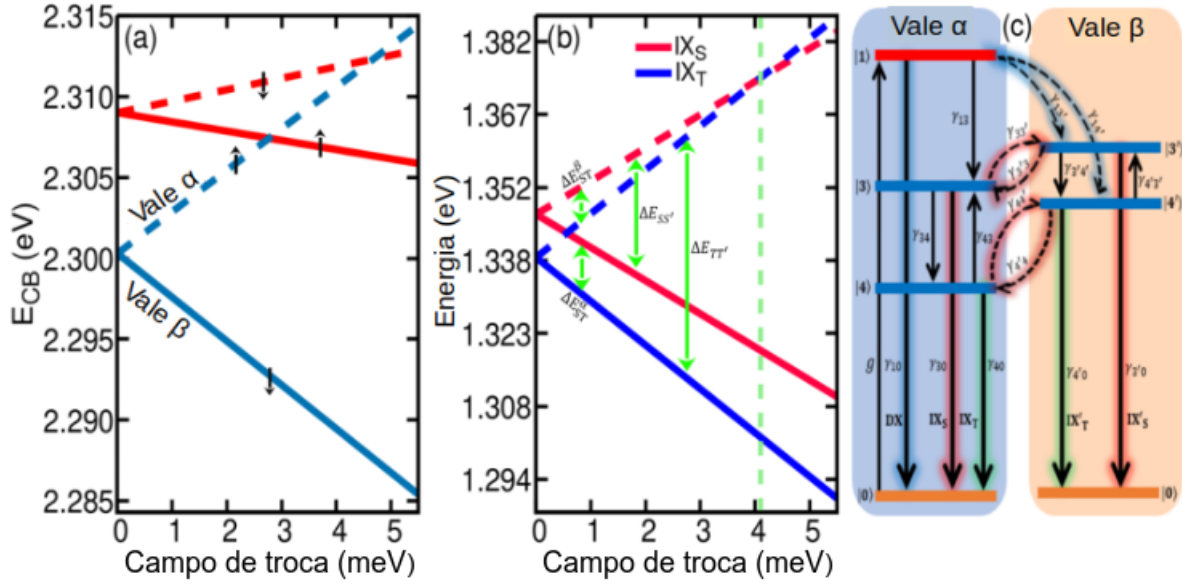


Figura 51 – Dependência do campo de troca da energia: (a) das duas BC mais baixas, (b) do éxciton IX_S (linhas vermelhas) e do IX_T (linhas azuis) nos vales α (linhas sólidas) e β (linhas tracejadas) da heteroestrutura de WS_2/MoS_2 cultivada em substrato ferromagnético. As setas pretas em (a) indicam os estados do spin. A separação de energia do singlete e do tripleto $\Delta_{ST}^{\alpha(\beta)}$, e a divisão do vale de Zeeman $\Delta E_{SS'}$ ($\Delta E_{TT'}$) nos vales $\alpha(\beta)$ são indicado por setas bidirecionais verdes. (c) Representação esquemática dos estados de éxcitons mais baixos (linhas horizontais) e a dispersão de éxcitons em canais correspondentes nos vales α (região azul) e β (região laranjas). As linhas laranja, azul e vermelha correspondem aos estados excitônicos, IX e DX, respectivamente. Os estados $|3\rangle(|3'\rangle)$ e $|4\rangle(|4'\rangle)$ correspondem a IX_3 ($IX_{3'}$) e IX_4 ($IX_{4'}$) no vale $\alpha(\beta)$. As setas verticais sólidas correspondem a transições intra vales: excitação (para cima), relaxação (para baixo) e recombinação radiativa (setas sombreadas para baixo), enquanto as setas tracejadas indicam a dispersão dos decaimentos intervalares.

pelo mecanismo de relaxamento intravale. Já o vale β apresenta apenas dois estados, $|3'\rangle$ e $|4'\rangle$, ambos populados pelo processo de espalhamento intervalare. Assim, as emissões do éxciton IX, bem como, sua polarização do vale são estudado através de um modelo de seis bandas.

Para identificar a contribuição de cada canal de dispersão, particularmente, para a dinâmica de espalhamento intercamadas, começamos estudando o vale α , escolhidos por conveniências para os objetivos da nossa pesquisa. Os diferentes tipos possíveis de relaxação e dispersão intravale, mostrados na Figura (51.c), foram divididos em dois grupos: (I) a geração e a dispersão dos éxcitons intracamada, representados por g , γ_{10} e γ_{13} ; (II) as relaxações e a dispersão dos éxcitons intracamada, indicados por γ_{30} , γ_{40} , γ_{34} e γ_{43} , respectivamente. Aqui $\gamma_{i,j}$ representa a taxa de transição do estado i para j .

Inicialmente, populamos a camada de WS_2 , no grupo I, com luz circularmente polarizada σ^+ , ressonante com uma taxa de geração g . A população criada pode relaxar radiativamente com uma taxa de recombinação com dependência na temperatura (T) e no campo de troca (J_{ex}), descrita por $\gamma_{10} = \left(3, 45e^{(-B/(6,29T))} + 1, 13\right)^{-1} \text{ ps}^{-1}$ [28]. Além disso, podem também relaxar de

forma não radiativa para o estado IX_S com a taxa γ_{13} . No grupo II, não existem apenas relaxações radiativas de singleto e do tripleto, como indicam as taxas γ_{30} e γ_{40} , mas também dispersão não-radiativa entre eles, ou seja, incluindo os processos γ_{34} e γ_{34} . A taxa de relaxamento radiativo singleto IX_S é descrita por $\gamma_{30} = \left(7.24 \times 10^4 e^{(-B/(6,29T))} + 3.15 \times 10^4\right)^{-1} \text{ ps}^{-1}$ [28].

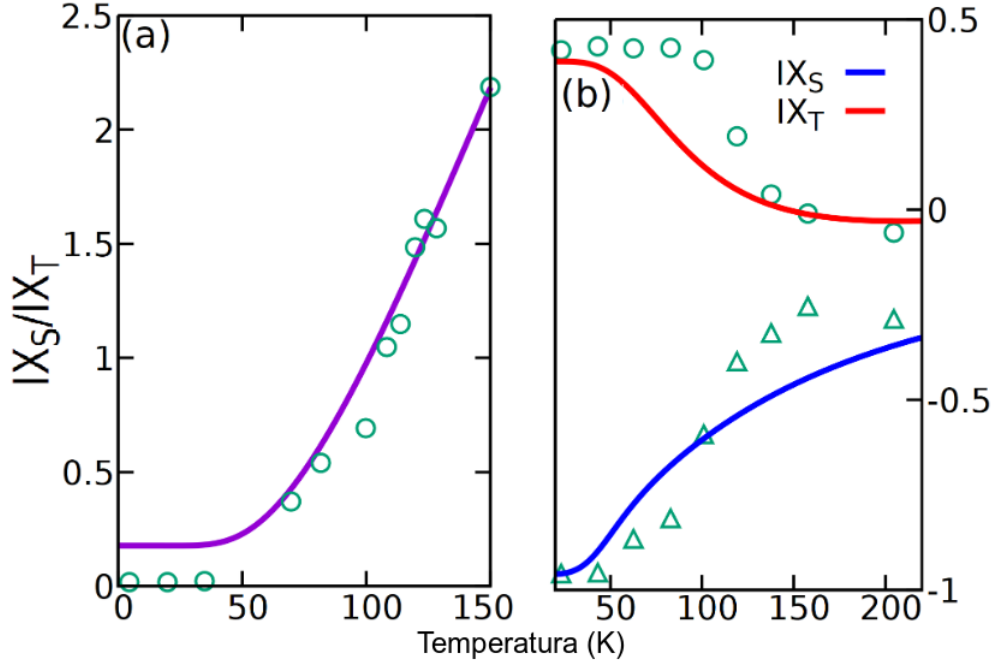


Figura 52 – (a) Dependência da intensidade de PL para os éxcitons singleto IX_S e tripleto IX_T , para $J_{ex} = 0$, no vale α e (b) polarização do vale do singleto e tripleto para $J_{ex} = 0, 98 \text{ meV}$. As curvas sólidas correspondem à nossa previsão teórica, enquanto os círculos e triângulos verdes são dados experimentais fornecidos na literatura [21] para WS_2/MoS_2 , (a), e [22] para $MoS_2/MoSe_2/MoS_2$, (b), heteroestrutura excitada por campo laser circularmente polarizado com σ^+ .

Os valores dos parâmetros foram obtidos ajustando nosso modelo, inicialmente com dois estados claros, aos dados experimentais fornecidos na literatura. A recombinação do elétron e do buraco do éxciton IX_T requer um processo de flip do spin, dessa forma, a vida radiativa dos estados tripleto nas heteroestruturas de DMTs supera a do singleto em mais de uma ordem de magnitude [22]. Através do ajuste obtivemos $\gamma_{40} = \gamma_{30}/110$. Por outro lado, a dispersão não radiativa da IX_S para a IX_T com a taxa γ_{34} é energeticamente favorável, enquanto o processo de volta, correspondente, só pode ocorrer com a ajuda da ativação térmica com uma taxa a ser ponderada pelo fator Boltzmann $u_{43}(T) = e^{-\Delta_{ST}^{\sigma}/k_B T}$, de modo que $\gamma_{43} = \gamma_{34}u_{43}(T)$, onde k_B é a constante de Boltzmann.

Ao ajustar os dados experimentais, ver Figura (44).(b), obtemos $\gamma_{34} = 1/120 \text{ ps}^{-1}$. Por outro lado, no vale β , apenas os dois estados intercamada dominantes são considerados. Assim, existem apenas éxciton IX envolvidos no processos de relaxamento e dispersão, rotulados pelas taxas $\gamma_{3'0}$, $\gamma_{4'0}$, $\gamma_{3'4'}$ e $\gamma_{4'3'}$, respectivamente, como mostra a Figura (51.c). Como o tempo de vida radiativo tem influência apenas ligeiramente, sobre o efeito Zeeman, assumimos $\gamma_{3'0} = \gamma_{30}$

e $\gamma_{4'0} = \gamma_{40}$. Embora consideremos diferentes taxas de dispersão termicamente excitada do IX_T para o IX_S nos vales α e β , devido à diferença na separação de energia do singlete e do tripleto, assumimos que a taxa de dispersão de volta, termicamente excitada, é a mesma em ambos vales, nomeadas como $\gamma_{3'4'}$ e $\gamma_{4'3'} = \gamma_{3'4'} u_{4'3'}(T)$. Vale a pena notar que quando J_{ex} é maior que o valor crítico J_c , os níveis de energia de $|3'\rangle$ e $|4'\rangle$ invertem suas posições. Por conseguinte, estas expressões têm de ser modificadas em conformidade.

Com o conhecimento da dinâmica de espalhamento intravale, podemos agora nos concentrar nos espalhamentos intervala. Existem dois mecanismos principais de dispersão intervala: a interação de troca de elétrons e buracos e a dispersão de fônon assistido. A interação de troca de elétrons e buracos atua como um campo magnético efetivo no plano, conduzindo à precessão do pseudospin do vale. A precessão de pseudo spin do vale, juntamente com a sua reorientação devido à dispersão do momento, constitui uma alteração líquida dos estados do pseudo spin. É um processo ressonante, que só é efetivo quando os dois estados em vales diferentes estão próximos em energia. Para o campo de troca zero, a polarização do vale é regida, principalmente, por este mecanismo. Mesmo um pequeno J_{ex} irá levantar a degenerescência e suprimir este mecanismo. Em contraste, a dispersão intervala assistida por fônon torna a separação das energias de Zeeman significativa entre os dois estados, resultando num desequilíbrio da população de éxciton nos dois vales. Com o aumento de J_{ex} , o processo de relaxamento torna-se dominante. Este mecanismo depende fortemente da força de acoplamento éxciton-fônon α_{ph} . Considerando ambos os mecanismos, a taxa de dispersão intervala $\gamma_{jj'}$ do estado j para estado j' , tanto para éxcitons singlete como tripleto pode ser descrita por,

$$\gamma_{jj'} = \frac{1}{\tau_{jj'}^0} + \frac{\alpha_{ph} |\Delta E_{jj'}|}{\left| e^{\frac{\Delta E_{jj'}}{k_B T}} - 1 \right|}, \quad (5.3)$$

onde $\tau_{jj'}^0$ e α_j são parâmetros ajustáveis da taxa de dispersão intervala para campo zero e a força de acoplamento éxciton-fônon, $\Gamma = 40 \times 10^{-5}$ eV é a largura do momento que está relacionada com o relaxamento do éxciton. $\Delta E_{jj'} = E_{j'} - E_j$ é a separação das energias dos éxcitons no vale com $j = 3, 4$ e $j' = 3', 4'$. Escolhemos os tempos de relaxação $\tau_{33'}^0 = 20$ ns, $\tau_{44'}^0 = 2000$ ns, $\alpha_{ph}^S = 3.0 \times 10^4$ e $\alpha_{ph}^T = 3.0 \times 10^2$ eV⁻³ ps⁻¹ para os IX_S e IX_T respectivamente. Estes parâmetros foram obtidos a partir de resultados experimentais adequados, como mostrado na Figura (44.a). O primeiro termo em Eq.(5.3) descreve a contribuição da interação de troca de buracos e elétrons para a dispersão intervala. O segundo termo é o mecanismo padrão para a dispersão de spin na rede, induzido diretamente por fônons, o que requer a absorção ($E_{j'} > E_j$) ou emissão ($E_{j'} < E_j$) de um fônon. A separação do vale $\Delta E_{jj'}$ é induzido por um campo de troca.

Os referidos processos de relaxamento e dispersão podem ser adequadamente descritos pelo seguinte conjunto de equações de taxa acopladas relacionadas com as concentrações de éxcitons DX , X_S , X_T , X'_S e X'_T :

$$\begin{aligned}
\frac{dn_1}{dt} &= g - A_1 n_1 \\
\frac{dn_3}{dt} &= -A_3 n_3 + \gamma_{13} n_1 + u_{43}(T) \gamma_{43} n_4 + \gamma_{3'3} n_{3'} \\
\frac{dn_{3'}}{dt} &= -A_{3'} n_{3'} + \gamma_{13'} n_1 + u_{4'3'}(T) \gamma_{4'3'} n_{4'} + \gamma_{33'} n_3 \\
\frac{dn_4}{dt} &= -A_4 n_4 + \gamma_{34} n_3 + \gamma_{4'4} n_{4'} \\
\frac{dn_{4'}}{dt} &= -A_{4'} n_{4'} + \gamma_{14'} n_1 + \gamma_{3'4'} n_{3'} n_{33} + \gamma_{44'} n_{4'},
\end{aligned} \tag{5.4}$$

onde

$$\begin{aligned}
A_1 &= \gamma_{10} + \gamma_{13} + \gamma_{13'} + \gamma_{14'} + \gamma_{nr} \\
A_3 &= \gamma_{30} + \gamma_{34} + \gamma_{33'} + \gamma_{nr} \\
A_{3'} &= \gamma_{3'0} + \gamma_{3'4'} + \gamma_{3'3} + \gamma_{nr} \\
A_4 &= \gamma_{40} + u_{43}(T) \gamma_{43} + \gamma_{44'} + \gamma_{nr} \\
A_{4'} &= \gamma_{4'0} + u_{4'3'}(T) \gamma_{4'3'} + \gamma_{4'4} + \gamma_{nr}.
\end{aligned} \tag{5.5}$$

Para calcular a intensidade de PL no estado estacionário, resolvemos as equações de taxa acopladas numericamente com $\dot{n} = 0 \forall j$. Então a intensidade de PL do estado j -ésimo pode ser obtida através de $I_j = \gamma_{j0} n_j$. Para a excitação com luz circularmente polarizada σ^+ ressonante com o éxciton A da camada WS_2 , a polarização do vale (VP) é calculada por $VP = (I_j - I_{j'}) / (I_j + I_{j'})$ com $j = 3(4)$ para o singlete (tripleto). Para se ter uma ideia da VP, o sistema pode ser simplificado, somando apenas os estados de éxciton singlete. Neste caso, a Eq.(5.5) pode ser resolvida analiticamente para obter a VP da seguinte forma,

$$VP = P_0 \frac{\gamma}{\gamma + \gamma_{33'} + \gamma_{3'3}} + \frac{\gamma_{33'} - \gamma_{3'3}}{\gamma + \gamma_{33'} + \gamma_{3'3}}, \tag{5.6}$$

onde $P_0 = (\gamma_{13} - \gamma_{13'}) / (\gamma_{13} + \gamma_{13'})$ e $\gamma = \gamma_{30}$. O primeiro termo em Eq.(5.6) está relacionado com a polarização criada opticamente, na qual P_0 é a polarização injetada a partir da excitação circularmente polarizada. O segundo termo descreve a tendência do sistema para alcançar o equilíbrio térmico. Na ausência de um campo de troca, $\gamma_{jj'} = \gamma_{j'j}$. Então o segundo termo torna-se zero, e a PV reduz-se à expressão bem conhecida para a PL opticamente criada, ou seja, $VP = P_0 / (1 + \tau_r / \tau_v)$, onde $\tau_r = 1/\gamma$ é o tempo de recombinação, enquanto $\tau_v = 1/(\gamma_{21} + \gamma_{21})$ é o tempo de dispersão intervale.

Para validar o nosso modelo de seis bandas, como mostrado na Figura (51.c), realizamos uma comparação entre os resultados obtidos pelas nossas equações de taxa Eq.(5.5) e os resultados de espectros magneto-PL medidos numa heteroestrutura de $MoS_2/MoSe_2/MoS_2$, excitada por luz circularmente polarizada σ^+ . Na Figura (51.a) mostramos a dependência da intensidade de PL da temperatura, para a taxa de emissão de singlete para tripleto no vale α a

campo zero, enquanto (b) mostra a dependência da VP destes éxcitons intercarnadas em relação à temperatura, medida em $J_{ex} = 0,98$ meV. Observamos que há predição teórica na literatura tanto para a intensidade de PL como para o VP, e o nossos resultados estão em bom acordo com os dados experimentais disponibilizados em [21].

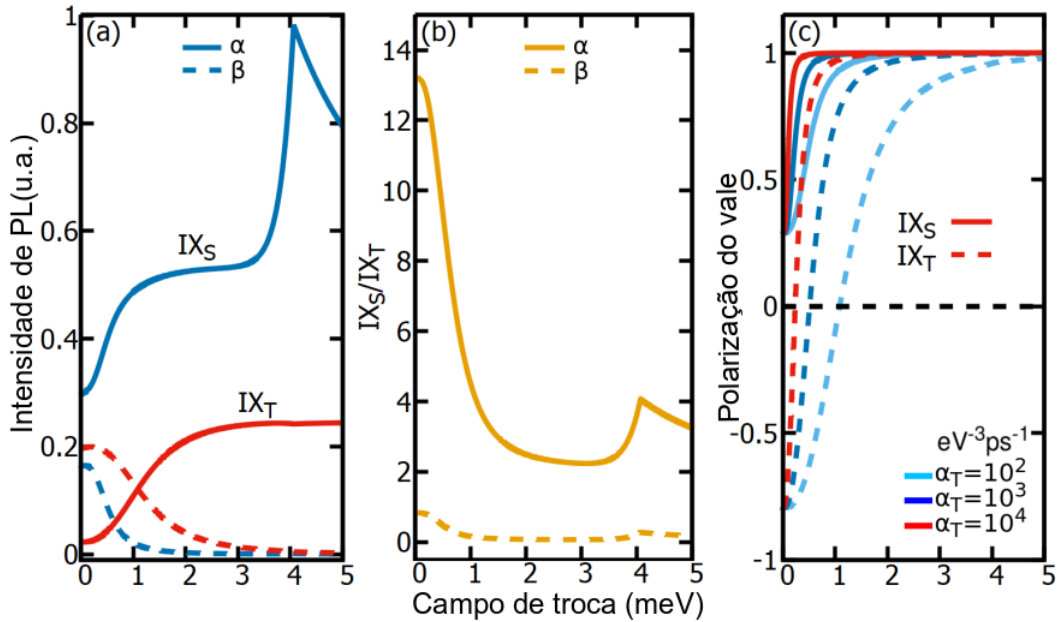


Figura 53 – A dependência da intensidade de PL do campo de exchange, bem como a polarização do vale, ambas para IX com $T = 4, 5$ K. A heteroestrutura de WS_2/MoS_2 foi excitada com uma luz circularmente polarizada σ^+ ressonante com o éxciton A da monocamada de WS_2 . No painel (a) mostramos a intensidade das emissões do singlete (vermelha) e do tripleto (azul) em α (linhas sólidas) e no vale β (linhas tracejadas). Os parâmetros de acoplamento éxciton-fônon são $\alpha_S = 3.0 \times 10^4$ eV⁻³ ps⁻¹ e $\alpha_T = 1.0 \times 10^2$ eV⁻³ ps⁻¹. (b) A razão das intensidades de PL do IX_S e do IX_T nos vales α (linha sólida) e β (linha tracejada) em função do campo de troca. (c) VP das emissões do singlete (sólido) e tripleto (tracejado) em função do campo de troca e da força de acoplamento éxciton-fônon α_T , onde $\alpha_S = 3.0 \times 10^2 \alpha_T$.

A Figura (53.a) mostra a intensidade de PL dos éxcitons singlete (vermelho) e tripleto (azul) nos vales α (linhas sólidas) e β (linhas tracejadas) da heteroestrutura de WS_2/MoS_2 , em função do campo de troca em $T = 4, 5$ K. Devido às contribuições opostas de spin, orbital e pseudospin dos vales α e β , um campo de troca fora do plano baixa os níveis de energia no vale α , mas aumenta os níveis de energia no vale β . Simultaneamente, alarga a separação das energia do singlete-tripleto no vale α enquanto a reduz no vale β , dando origem a VP, como mostra a Figura (53.c).

A diferença de níveis de energia entre os vales α e β fomenta a transferência de IX_S do vale α para β , ao mesmo tempo que dificulta o retrocesso, como se vê na Figura (44.a). Portanto, favorece a ocupação dos IX_S singlete no vale α , ao mesmo tempo que suprime a sua ocupação no vale β . Por outro lado, as transições singlete-tripleto resultam numa redução do

número de IX_S . Assim, a competição entre a dispersão intervalares e a transição singleto-triplete dá origem à dependência do campo de troca da intensidade de PL do tripleto. Examinamos primeiro o comportamento dos IX_S no vale α , como mostra a Figura (5.6). À medida que o campo de troca aumenta de zero para um valor moderado (1,45 meV), a transferência de éxciton intervalares aumenta rapidamente, enquanto a taxa de relaxamento de singleto para tripleto apenas muda ligeiramente. Além disso, para um valor pequeno J_{ex} , o desequilíbrio da ocupação IX em diferentes vales é pequeno. Assim, a intensidade de PL do IX_S aumenta rapidamente.

Com o aumento de J_{ex} , enquanto a taxa de dispersão intervalares continua aumentando, a população de éxcitons no vale β diminui. Isto leva a uma dependência mais fraca da intensidade de PL do IX_S do J_{ex} , entre 1,45 meV e 2,90 meV. A medida que o campo de troca se aproxima de J_c , ocorre uma mudança de posição dos níveis de energia $|3'\rangle$ e $|4'\rangle$ no vale β , e portanto o número de éxcitons termicamente excitados do estado $|4'\rangle$ para $|3'\rangle$ aumenta dramaticamente. Como estes éxcitons serão sucessivamente transferidos para o estado $|3\rangle$ no vale α , a intensidade PL de IX_S aumenta abruptamente. Assim, depois de ultrapassar o ponto de cruzamento, a população de éxciton no vale β torna-se cada vez menor. Assim, o número de IX_S transferidos do vale β torna-se menor do que o número devido ao relaxamento de IX_S para o estado tripleto, levando a uma queda abrupta da intensidade de PL do IX_S . Já o IX_T no vale α , após o aumento inicial da intensidade de PL, permanece pouco sensível ao aumento adicional do J_{ex} .

Uma vez que a dispersão intervalares assistido por fônon sempre favorece a transferência de carga a partir do vale β para o α , a intensidade PL dos éxcitons IX_S e IX_T no vale β decresce monotonicamente com o aumento de J_{ex} , como pode visto na Figura (53.a). Embora a intensidade PL dos éxcitons IX_S e IX_T exibam um comportamento semelhante na dependência global do campo de troca, a sua taxa de intensidade de PL diminui com o aumento do J_{ex} , à exceção de uma inclinação em torno do ponto crítico, como mostrado na Figura (53.c). Esta inclinação é atribuída a um aumento da transferência do éxciton do estado singleto para o estado tripleto devido ao alargamento da separação entre eles. Além disso, a interação competitiva entre a recombinação radiativa, relaxamento não-radiativo e dispersão intervalares mediadas por fônon assistido leva a um rápido aumento do PV e converge para unidade em campo moderado de 1,45 meV, como se vê na Figura (5.6.c), o que contrasta fortemente com o conceito convencional de que os fônons são prejudiciais a polarização do vale.

É importante ressaltar que a aparente descontinuidade apresentada na figura (53) ocorre porque a medida que o campo magnético aumenta, se aproximando de sua intensidade crítica, as diferenças das energias intervalares dos níveis $|3\rangle$ e $|4\rangle$ são significativamente elevadas prevalecendo integralmente a taxa de espalhamento intervalares, principalmente no nível $|3'\rangle$, que além do aumento da população mediada por fônons passa a ter uma grande contribuição por excitação térmica. Uma consequência direta da alta taxa populacional deste nível no vale β é sua despolarização, polarizando abruptamente o vale α caracterizando esse efeito não monotônico que leva a uma intuição de descontinuidade.

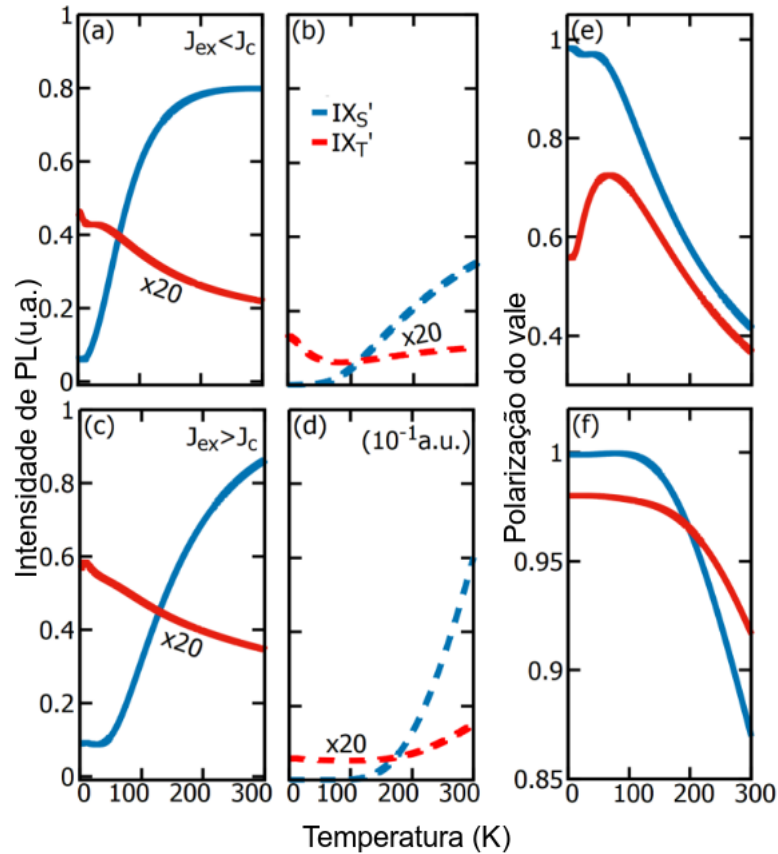


Figura 54 – Intensidade PL e polarização do vale das emissões do singlete (azul) e do tripleto (vermelho) IX a $T = 4,5$ K e acoplamento éxciton-fônon $\alpha_S = 3.0 \times 10^4$ eV $^{-3}$ ps $^{-1}$ e $\alpha_S = 1.0 \times 10^2$ eV $^{-3}$ ps $^{-1}$. (a-d) intensidade PL das emissões de éxciton singlete e tripleto como função de temperatura nos vales α (solid) e β (tracejado), respectivamente. (a) e (b) correspondem a $J_{ex} < J_c$ ($J_{ex} = 1,74$ meV), enquanto (c) e (d) para $J_{ex} > J_c$ ($J_{ex} = 5,21$ meV). (e) e (f) polarização do vale das emissões de IX.

A temperaturas finitas, a dispersão intervala envolvem processos termicamente ativos que dependem fortemente da separação das energias (VS) do singlete e do tripleto. Uma vez que as separações de energia são funções lineares do campo de troca, como mostrado na Figura 51.(a) e (b), ocorre uma mudança na ordem dos níveis de energia singlete e tripleto em $J_{ex} = J_c$ no vale β , assim os processos de dispersão serão fortemente modulados pelo campo de troca, e como consequência, tanto o espectro PL como o VP irão mudar. Para obter mais informações sobre estes efeitos, mostramos a PL e VP dependentes da temperatura na Figura (5.6), para $J_{ex} = 1,74$ meV ($<_c$) e $J_{ex} = 5,21$ meV ($> J_c$), respectivamente. Note-se que a intensidade de PL dos éxcitons singlete exibe um comportamento incomum quando dependente da temperatura: em todos os casos Figura (5.6(a-d)), a intensidade PL é melhorada com o aumento da temperatura.

A análise detalhada, no entanto, revela que os seus mecanismos são distintos. Na Figura (54.a), em $J_{ex} < J_c$, a ativação térmica do estado tripleto para singlete em ambos os vales e a grande taxa de dispersão intervala para singlete, favorece a emissão σ^+ do singlete. Assim,

a sua intensidade PL aumenta abruptamente com o aumento da temperatura e depois quase satura-se. Na Figura (54.b), o aumento da intensidade de PL em A tensão deriva principalmente do processo de excitação térmica de o tripleto para singleto no vale β . Com $J_{ex} > J_c$, embora o caráter de estado fundamental do éxciton mudeno vale β , a característica do estado fundamental para o vale α continua a ser a mesma que em (a). Assim, semelhante à Figura (54.a), o aumento da intensidade de PL do singleto e a redução do tripleto também é atribuído à excitação térmica do tripleto para singleto no vale α . Na Figura (54.d) mostra a inversão da transição (a \rightarrow c), que leva o éxciton singleto a se tornar estado fundamental no vale β . Isso pode induzir uma concepção ingênua, de que a intensidade da PL diminua com o aumento da temperatura devido à excitação térmica para o estado tripleto. No entanto, o aumento contra intuitivo de intensidade da PL percebido na Figura (53.d) ocorre devido aos processos de ativação térmica responsáveis pelo fomento do retrocesso do espalhamento intervale entre os estados $|3\rangle$ e $|3'\rangle$.

Quanto mais alta for a temperatura, maior será a melhoria do processo de ativação térmica. Então a intensidade PL do singleto no vale β aumenta mais rapidamente a uma temperatura mais elevada. Por outro lado, a ativação térmica favorece o processo de dispersão do singleto para o tripleto. Assim, o IXT PL também aumenta com o aumento da temperatura. A Figura (54.e,f) mostram que o VP diminui a alta temperatura, como esperado. Contudo, com $J_{ex} > J_c$, o VP pode atingir até 90% para a emissão tripleto e 85% para a emissão singleto à temperatura ambiente. É realista obter experimentalmente um tal valor de campo de troca [119], considerando os grandes fatores g da heteroestrutura em comparação com as DMTs monocamada.

Em resumo, relatamos a dinâmica de vales de éxcitons intercadas numa heteroestrutura de van der Waals com WS_2/MoS_2 cultivadas num substrato ferromagnético. Para lidar adequadamente com os efeitos da interação de muitos corpos, a estrutura da banda e os efeitos excitônicos são tidos em conta na mesma base através da realização de cálculos de primeira ordem, abordagem $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ em conjunto com a resolução da equação de Bethe-Salpeter. Devido aos factores g ($g_{IX_S} = 13,4$ e $g_{IX_T} = 17,6$) que são mais de três vezes maiores do que o fator g do éxciton claro da monocamada, tanto os éxciton singleto como tripleto hospedam uma grande separação das energias de Zeeman nos vales ($0,78 - 1,02 \text{ meVT}^{-1}$) e a polarização circular muito alta, e exibem helicidade opostas no regime de campo de troca baixo.

Registramos que o *split* do vale aumenta conjuntamente com o campo de troca. A competição do relaxamento radiativo, o processo de ativação térmica entre estado singleto e tripleto, e a dispersão intervale assistidas por fônons resulta num aumento significativo da intensidade do éxciton entre camadas (325% para IX_S e 1075% IX_T) num vale, levando a uma redução dramática no outro vale. Consequentemente, a polarização do vale das emissões singleto e tripleto converge abruptamente para a unidade.

6 Considerações finais e perspectivas

Na presente pesquisa, investigamos a dinâmica de éxcitons intercamadas numa heteroestrutura de van der Waals formada pelos DMTs WS_2 e MoS_2 . O nosso modelo foi construído e, inicialmente, parametrizado com base nos referenciais indicadores disponíveis na literatura para a bicamada MoS_2/MoS_2 e para heteroestrutura MoS_2MoSe_2 , considerando as semelhanças entre esses materiais com aqueles que constituem a nossa amostra, principalmente, quanto a constante de rede.

Observamos que nossos resultados para a polarização do vale, tanto como função do campo de troca quanto da temperatura, são estreitamente concordantes com os dados da literatura. Apesar de cada modelo conter um material gura (nosso: WS_2 , literatura: $MoSe_2$), os parâmetros estruturais, como a constante da rede, desses materiais são semelhanças, de modo que, os resultados para os dois casos não apresentam grandes discrepâncias.

Os nossos resultados para a PL e para a VP mostram que o processo de transferência de carga inter camadas muda drasticamente a emissão dos éxcitons IX, bem como a sua polarização do vale. Por outro lado, o efeito de proximidade magnética (EPM) exercido pelo substrato ferromagnético, gera uma divisão do vale para campo zero devido ao efeito Zeeman que suprime a despolarização induzida pela interação de troca do par elétron-buraco. Observa-se, também, que tanto a PL quanto a VP são sensíveis ao parâmetros de acoplamento éxciton-fônon, para um campo de troca relativamente baixo.

Notavelmente, ao contrário da habitual dispersão de éxciton-fônon, que desfavorece a VP, a dispersão assistida por fônon entre dois estados IX separados pelo efeito Zeemann nos diferentes vales, promove um desequilíbrio populacional de IX nestes estados, dando origem a um PV gigante. Portanto, uma combinação destas quantidades físicas experimentalmente sintonizáveis (taxa de transferência de carga entre camadas, intensidade da força do acoplamento éxciton-fônon) fornece uma ferramenta valiosa para sintonizar as emissões magneto-ópticas emergentes e, conseqüentemente, a VP.

Observamos, também, que a polarização do vale e a vida útil dos IX_S são substancialmente melhoradas na heteroestrutura estudada, obviamente, em comparação com essas mesmas quantidades físicas originadas nas monocamadas.

Na segunda etapa da pesquisa adicionamos um canal cujo o nível de energia apresenta spin proibido, ou seja, forma éxciton do tipo A escuro (dark). Nessa nova configuração renomeamos os éxcitons inter camada de singleto (IX_S) e tripleto (IX_T). Para garantir a manutenção da confiabilidade dos parâmetros, realizamos uma nova comparação dos nossos resultados com a previsão disponibilizada na literatura, deste vez para a PL como função da temperatura. Constatamos que os nossos resultados permaneciam em concordância com os da literatura.

Notamos que a medida que o campo de troca aumenta, a taxa de dispersão intervale também aumenta, levando a uma despolarização do vale β . Percebemos ainda, a existência de um campo crítico (J_c) no qual ocorre uma mudança nas posições dos estados singleto e tripleto. Isso provoca um aumento drástico no número de éxcitons termicamente excitados dos estados $|4'\rangle$ para o $|3'\rangle$, além de mudanças no espectro de fotoluminescência e na polarização do vale. O número de éxciton singleto que sofrem relaxamento intervale torna-se menor que o número dessa mesma espécie excitônica espalhado para o vale α . Mas, após o crescimento inicial da PL, o éxciton tripleto, mostra-se pouco sensível ao aumento do J_{ex} .

A temperaturas finitas, a dispersão intervale envolve processos termicamente ativos que dependem fortemente da separação dos níveis de energias (VS) do singleto e do tripleto, de modo que esse processo é melhorado a medida que a temperatura aumenta. Assim, a intensidade de PL do tripleto. Além disso, o processo de ativação térmica favorece a dispersão do singleto para o tripleto, justificando o aumento da PL do IX_T com o aumento da temperatura. Portanto, notamos que a VP do tripleto para $J_{ex} > J_c$ chega a 90% enquanto para o singleto é de 85%. Ressaltamos ainda que a dispersão intervale assistida por fônons resulta num aumento significativo da intensidade de éxcitons intercamadas, atingindo 325% para o singleto e 1075% para o tripleto, num vale, enquanto no outra ocorre uma drástica despolarização.

Por fim, ressaltamos que nossa pesquisa trás valiosas contribuições para o estudo da dinâmica de éxcitons em nanoestruturas com base nos DMTs-2H. Primeiro, por apresentar um modelo teórico que permite reunir monocamadas de diferentes materiais em uma única estrutura (heteroestrutura), em segundo, por apresentar resultados, para a PL e VP, que ampliam o entendimento dos mecanismos de espalhamento de éxciton intra e intervale, fortalecendo o deslumbramento de futuras aplicações tecnológicas do pseudo spin do vale como grau de liberdade.

Referências

- [1] W. Choi, N. Choudhary, G. H. Han, J. Park, D. Akinwande, and Y. H. Lee, “Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications,” *Materials Today*, vol. 20, pp. 116–130, Apr. 2017. Citado 4 vezes nas páginas 6, 19, 20 e 23.
- [2] D. Xiao, G.-B. Liu, W. Feng, X. Xu, and W. Yao, “Coupled spin and valley physics in monolayers of mos 2 and other group-vi dichalcogenides,” *Physical review letters*, vol. 108, no. 19, p. 196802, 2012. Citado 7 vezes nas páginas 6, 21, 26, 35, 56, 103 e 106.
- [3] E. Gibney, “The super materials that could trump graphene,” *Nature*, vol. 522, pp. 274–276, June 2015. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 24.
- [4] A. Kuc, “Low-dimensional transition-metal dichalcogenides,” in *Chemical Modelling*, pp. 1–29, Royal Society of Chemistry, 2014. Citado 5 vezes nas páginas 6, 7, 24, 25 e 30.
- [5] K. S. Novoselov, “Graphene: materials in the flatland (nobel lecture),” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 31, pp. 6986–7002, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 28.
- [6] V. B. Mbayachi, E. Ndayiragije, T. Sammani, S. Taj, E. R. Mbuta, *et al.*, “Graphene synthesis, characterization and its applications: A review,” *Results in Chemistry*, vol. 3, p. 100163, 2021. Citado 3 vezes nas páginas 6, 18 e 29.
- [7] G.-B. Liu, W.-Y. Shan, Y. Yao, W. Yao, and D. Xiao, “Three-band tight-binding model for monolayers of group-vib transition metal dichalcogenides,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 8, p. 085433, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 32.
- [8] A. Dias, F. Qu, D. L. Azevedo, and J. Fu, “Band structure of monolayer transition-metal dichalcogenides and topological properties of their nanoribbons: Next-nearest-neighbor hopping,” *Physical Review B*, vol. 98, no. 7, p. 075202, 2018. Citado 4 vezes nas páginas 7, 31, 32 e 33.
- [9] Y. Cheng, Q. Zhang, and U. Schwingenschlögl, “Valley polarization in magnetically doped single-layer transition-metal dichalcogenides,” *Physical Review B*, vol. 89, no. 15, p. 155429, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 34.
- [10] G. Wang, A. Chernikov, M. M. Glazov, T. F. Heinz, X. Marie, T. Amand, and B. Urbaszek, “Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 90, no. 2, p. 021001, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 35.

- [11] R. Chen, D. Li, Q. Xiong, and H. Sun, “Optical and excitonic properties of crystalline zns nanowires,” in *UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, pp. 453–483, Springer, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 36.
- [12] T. Mueller and E. Malic, “Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors,” *npj 2D Materials and Applications*, vol. 2, no. 1, pp. 1–12, 2018. Citado 4 vezes nas páginas 8, 36, 37 e 38.
- [13] T. Björkman, A. Gulans, A. V. Krasheninnikov, and R. M. Nieminen, “van der waals bonding in layered compounds from advanced density-functional first-principles calculations,” *Physical review letters*, vol. 108, no. 23, p. 235502, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 8, 41 e 42.
- [14] S. Wang, H. Tian, C. Ren, J. Yu, and M. Sun, “Electronic and optical properties of heterostructures based on transition metal dichalcogenides and graphene-like zinc oxide,” *Scientific reports*, vol. 8, no. 1, p. 12009, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 43.
- [15] X. Hong, J. Kim, S.-F. Shi, Y. Zhang, C. Jin, Y. Sun, S. Tongay, J. Wu, Y. Zhang, and F. Wang, “Ultrafast charge transfer in atomically thin mos 2/ws 2 heterostructures,” *Nature nanotechnology*, vol. 9, no. 9, pp. 682–686, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 8, 42 e 44.
- [16] P. Rivera, J. R. Schaibley, A. M. Jones, J. S. Ross, S. Wu, G. Aivazian, P. Klement, K. Seyler, G. Clark, N. J. Ghimire, *et al.*, “Observation of long-lived interlayer excitons in monolayer mose 2–wse 2 heterostructures,” *Nature communications*, vol. 6, no. 1, pp. 1–6, 2015. Citado 5 vezes nas páginas 9, 37, 42, 44 e 45.
- [17] F. Wang, J. Wang, S. Guo, J. Zhang, Z. Hu, and J. Chu, “Tuning coupling behavior of stacked heterostructures based on mos2, ws2, and wse2,” *Scientific reports*, vol. 7, no. 1, pp. 1–10, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 9, 45 e 46.
- [18] C. Zhang, H. Wang, W. Chan, C. Manolatou, and F. Rana, “Absorption of light by excitons and trions in monolayers of metal dichalcogenide mo s 2: Experiments and theory,” *Physical Review B*, vol. 89, no. 20, p. 205436, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 61.
- [19] M. Griesbeck, *Spin dynamics in high-mobility two-dimensional electron systems embedded in GaAs/AlGaAs quantum wells*. PhD thesis, Universidade de Regensburg, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 10, 70 e 71.
- [20] H. Zhang, “Ultrathin two-dimensional nanomaterials,” *ACS nano*, vol. 9, no. 10, pp. 9451–9469, 2015. Citado 4 vezes nas páginas 10, 74, 84 e 85.
- [21] T. Wang, S. Miao, Z. Li, Y. Meng, Z. Lu, Z. Lian, M. Blei, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Tongay, *et al.*, “Giant valley-zeeman splitting from spin-singlet and spin-triplet interlayer excitons in wse2/mose2 heterostructure,” *Nano letters*, vol. 20, no. 1, pp. 694–700, 2019. Citado 8 vezes nas páginas 13, 83, 86, 90, 103, 108, 110 e 113.

- [22] L. Zhang, R. Gogna, G. W. Burg, J. Horng, E. Paik, Y.-H. Chou, K. Kim, E. Tutuc, and H. Deng, “Highly valley-polarized singlet and triplet interlayer excitons in van der waals heterostructure,” *Physical Review B*, vol. 100, no. 4, p. 041402, 2019. Citado 5 vezes nas páginas [13](#), [82](#), [83](#), [103](#) e [110](#).
- [23] K. S. Novoselov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Science*, vol. 306, pp. 666–669, Oct. 2004. Citado 2 vezes nas páginas [18](#) e [23](#).
- [24] S. M. Sze, Y. Li, and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*. John wiley & sons, 2021. Citado na página [19](#).
- [25] H. Ibach and H. Lüth, *Solid-state physics: an introduction to principles of materials science*. Springer Science & Business Media, 2009. Citado na página [20](#).
- [26] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, “Emerging photoluminescence in monolayer mos2,” *Nano letters*, vol. 10, no. 4, pp. 1271–1275, 2010. Citado na página [21](#).
- [27] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, “Atomically thin mos 2: a new direct-gap semiconductor,” *Physical review letters*, vol. 105, no. 13, p. 136805, 2010. Citado na página [21](#).
- [28] A. Surrente, Ł. Kłopotowski, N. Zhang, M. Baranowski, A. A. Mitioglu, M. V. Ballottin, P. C. Christianen, D. Dumcenco, Y.-C. Kung, D. K. Maude, *et al.*, “Intervalley scattering of interlayer excitons in a mos2/mose2/mos2 heterostructure in high magnetic field,” *Nano letters*, vol. 18, no. 6, pp. 3994–4000, 2018. Citado 15 vezes nas páginas [24](#), [55](#), [79](#), [82](#), [83](#), [86](#), [88](#), [90](#), [91](#), [94](#), [95](#), [96](#), [103](#), [109](#) e [110](#).
- [29] D. Yang, S. J. Sandoval, W. M. R. Divigalpitiya, J. C. Irwin, and R. F. Frindt, “Structure of single-molecular-layerMoS2,” *Physical Review B*, vol. 43, pp. 12053–12056, May 1991. Citado na página [25](#).
- [30] B. Han and Y. H. Hu, “MoS2 as a co-catalyst for photocatalytic hydrogen production from water, journal = Energy Science & Engineering,” vol. 4, pp. 285–304, Oct. 2016. Citado na página [25](#).
- [31] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, “Emerging photoluminescence in monolayer MoS2,” *Nano Letters*, vol. 10, pp. 1271–1275, Mar. 2010. Citado na página [25](#).
- [32] D. H. Keum, S. Cho, J. H. Kim, D.-H. Choe, H.-J. Sung, M. Kan, H. Kang, J.-Y. Hwang, S. W. Kim, H. Yang, K. J. Chang, and Y. H. Lee, “Bandgap opening in few-layered monoclinic MoTe2,” *Nature Physics*, vol. 11, pp. 482–486, May 2015. Citado na página [25](#).

- [33] M. N. Ali, J. Xiong, S. Flynn, J. Tao, Q. D. Gibson, L. M. Schoop, T. Liang, N. Hal-dolaarachchige, M. Hirschberger, N. P. Ong, and R. J. Cava, “Large, non-saturating magnetoresistance in WTe₂,” *Nature*, vol. 514, pp. 205–208, Sept. 2014. Citado na página 25.
- [34] W. Schutte, J. De Boer, and F. Jellinek, “Crystal structures of tungsten disulfide and diselenide,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 70, no. 2, pp. 207–209, 1987. Citado na página 27.
- [35] D. Puotinen and R. Newnham, “The crystal structure of mose₂,” *Acta Crystallographica*, vol. 14, no. 6, pp. 691–692, 1961. Citado na página 27.
- [36] P. B. James and M. Lavik, “The crystal structure of mose₂,” *Acta Crystallographica*, vol. 16, no. 11, pp. 1183–1183, 1963. Citado na página 27.
- [37] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, “Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *Nature nanotechnology*, vol. 7, no. 11, pp. 699–712, 2012. Citado na página 27.
- [38] X. Ling, Y.-H. Lee, Y. Lin, W. Fang, L. Yu, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, “Role of the seeding promoter in MoS₂ growth by chemical vapor deposition,” *Nano Letters*, vol. 14, pp. 464–472, Jan. 2014. Citado na página 27.
- [39] G. Z. Magda, J. Petó, G. Dobrik, C. Hwang, L. P. Biró, and L. Tapasztó, “Exfoliation of large-area transition metal chalcogenide single layers,” *Scientific reports*, vol. 5, no. 1, pp. 1–5, 2015. Citado na página 29.
- [40] D.-M. Tang, D. G. Kvashnin, S. Najmaei, Y. Bando, K. Kimoto, P. Koskinen, P. M. Ajayan, B. I. Yakobson, P. B. Sorokin, J. Lou, *et al.*, “Nanomechanical cleavage of molybdenum disulphide atomic layers,” *Nature communications*, vol. 5, no. 1, pp. 1–8, 2014. Citado na página 29.
- [41] X. Lu, M. I. B. Utama, J. Zhang, Y. Zhao, and Q. Xiong, “Layer-by-layer thinning of mos₂ by thermal annealing,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 19, pp. 8904–8908, 2013. Citado na página 29.
- [42] Y.-K. Huang, J. D. Cain, L. Peng, S. Hao, T. Chasapis, M. G. Kanatzidis, C. Wolverton, M. Grayson, and V. P. Dravid, “Evaporative thinning: a facile synthesis method for high quality ultrathin layers of 2d crystals,” *ACS nano*, vol. 8, no. 10, pp. 10851–10857. Citado na página 29.
- [43] M. H. Jeon, C. Ahn, H. Kim, K. N. Kim, T. Z. LiN, H. Qin, Y. Kim, S. Lee, T. Kim, and G. Y. Yeom, “Controlled mos₂ layer etching using cf₄ plasma,” *Nanotechnology*, vol. 26, no. 35, p. 355706, 2015. Citado na página 29.

- [44] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, *et al.*, “Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils,” *science*, vol. 324, no. 5932, pp. 1312–1314, 2009. Citado na página 29.
- [45] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, *et al.*, “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes,” *Nature nanotechnology*, vol. 5, no. 8, pp. 574–578, 2010. Citado na página 29.
- [46] J. Hass, W. De Heer, and E. Conrad, “The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 32, p. 323202, 2008. Citado na página 29.
- [47] W. K. Hofmann, “Thin films of molybdenum and tungsten disulphides by metal organic chemical vapour deposition,” *Journal of materials science*, vol. 23, no. 11, pp. 3981–3986, 1988. Citado na página 29.
- [48] W. Gu, J. Shen, and X. Ma, “Fabrication and electrical properties of mos2 nanodisc-based back-gated field effect transistors,” *Nanoscale research letters*, vol. 9, no. 1, pp. 1–5, 2014. Citado na página 29.
- [49] Y. Zhan, Z. Liu, S. Najmaei, P. M. Ajayan, and J. Lou, “Large-area vapor-phase growth and characterization of mos2 atomic layers on a sio2 substrate,” *small*, vol. 8, no. 7, pp. 966–971, 2012. Citado na página 29.
- [50] Q. Li, J. Newberg, E. Walter, J. Hemminger, and R. Penner, “Polycrystalline molybdenum disulfide (2h- mos2) nano-and microribbons by electrochemical/chemical synthesis,” *Nano Letters*, vol. 4, no. 2, pp. 277–281, 2004. Citado na página 29.
- [51] C. Lokhande, “Chemical deposition of metal chalcogenide thin films,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 27, no. 1, pp. 1–43, 1991. Citado na página 29.
- [52] S. Balendhran, J. Z. Ou, M. Bhaskaran, S. Sriram, S. Ippolito, Z. Vasic, E. Kats, S. Bhargava, S. Zhuiykov, and K. Kalantar-Zadeh, “Atomically thin layers of mos 2 via a two step thermal evaporation–exfoliation method,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 2, pp. 461–466, 2012. Citado na página 29.
- [53] X. Ma and M. Shi, “Thermal evaporation deposition of few-layer mos2 films,” *Nano-Micro Letters*, vol. 5, no. 2, pp. 135–139, 2013. Citado na página 29.
- [54] Y.-H. Lee, X.-Q. Zhang, W. Zhang, M.-T. Chang, C.-T. Lin, K.-D. Chang, Y.-C. Yu, J. T.-W. Wang, C.-S. Chang, L.-J. Li, *et al.*, “Synthesis of large-area mos2 atomic layers with chemical vapor deposition,” *Advanced materials*, vol. 24, no. 17, pp. 2320–2325, 2012. Citado na página 29.

- [55] K.-K. Liu, W. Zhang, Y.-H. Lee, Y.-C. Lin, M.-T. Chang, C.-Y. Su, C.-S. Chang, H. Li, Y. Shi, H. Zhang, *et al.*, “Growth of large-area and highly crystalline mos2 thin layers on insulating substrates,” *Nano letters*, vol. 12, no. 3, pp. 1538–1544, 2012. Citado na página 29.
- [56] M. Kertesz and R. Hoffmann, “Octahedral vs. trigonal-prismatic coordination and clustering in transition-metal dichalcogenides,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 106, no. 12, pp. 3453–3460, 1984. Citado na página 30.
- [57] R.-L. Chu, G.-B. Liu, W. Yao, X. Xu, D. Xiao, and C. Zhang, “Spin-orbit-coupled quantum wires and majorana fermions on zigzag edges of monolayer transition-metal dichalcogenides,” *Physical Review B*, vol. 89, Apr. 2014. Citado na página 30.
- [58] G. Lucovsky, R. M. White, J. A. Benda, and J. F. Revelli, “Infrared-reflectance spectra of layered group-IV and group-VI transition-metal dichalcogenides,” *Physical Review B*, vol. 7, pp. 3859–3870, Apr. 1973. Citado na página 31.
- [59] A. C. Dias, *Estrutura Eletrônica, Propriedades Ópticas, e Dinâmica dos Éxcitons no Vale dos Dicalcogenetos de Metais de Transição 2H*. PhD thesis, Universidade de Brasília, Brasília, 2 2019. An optional note. Citado na página 31.
- [60] J. Zheng, H. Zhang, S. Dong, Y. Liu, C. T. Nai, H. S. Shin, H. Y. Jeong, B. Liu, and K. P. Loh, “High yield exfoliation of two-dimensional chalcogenides using sodium naphthalenide,” *Nature communications*, vol. 5, p. 2995, 2014. Citado na página 34.
- [61] T. Cao, G. Wang, W. Han, H. Ye, C. Zhu, J. Shi, Q. Niu, P. Tan, E. Wang, B. Liu, *et al.*, “Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulfide,” *Nature communications*, vol. 3, p. 887, 2012. Citado na página 34.
- [62] R. Knox and N. Inchauspé, “Exciton states in ionic crystals,” *Physical Review*, vol. 116, no. 5, p. 1093, 1959. Citado na página 34.
- [63] H. Yu, X. Cui, X. Xu, and W. Yao, “Valley excitons in two-dimensional semiconductors,” *National Science Review*, vol. 2, no. 1, pp. 57–70, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 53.
- [64] A. Dias, J. Fu, L. Villegas-Lelovsky, and F. Qu, “Robust effective zeeman energy in monolayer mos2 quantum dots,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 28, no. 37, p. 375803, 2016. Citado na página 34.
- [65] A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, O. B. Aslan, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, and T. F. Heinz, “Exciton binding energy and nonhydrogenic rydberg series in monolayer ws 2,” *Physical review letters*, vol. 113, no. 7, p. 076802, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 61.

- [66] X. Xu, W. Yao, D. Xiao, and T. F. Heinz, “Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides,” *Nature Physics*, vol. 10, no. 5, pp. 343–350, 2014. Citado na página 35.
- [67] C. F. Klingshirn, *Semiconductor optics*. Springer Science & Business Media, 2012. Citado na página 35.
- [68] H. Sun, T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, and H. Koinuma, “Enhancement of exciton binding energies in zno/znmgo multiquantum wells,” *Journal of applied physics*, vol. 91, no. 4, pp. 1993–1997, 2002. Citado na página 36.
- [69] P. Rivera, K. L. Seyler, H. Yu, J. R. Schaibley, J. Yan, D. G. Mandrus, W. Yao, and X. Xu, “Valley-polarized exciton dynamics in a 2d semiconductor heterostructure,” *Science*, vol. 351, no. 6274, pp. 688–691, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 83.
- [70] M. R. Molas, C. Faugeras, A. O. Slobodeniuk, K. Nogajewski, M. Bartos, D. Basko, and M. Potemski, “Brightening of dark excitons in monolayers of semiconducting transition metal dichalcogenides,” *2D Materials*, vol. 4, no. 2, p. 021003, 2017. Citado na página 37.
- [71] Y. Zhou, G. Scuri, D. S. Wild, A. A. High, A. Dibos, L. A. Jauregui, C. Shu, K. De Greve, K. Pistunova, A. Y. Joe, *et al.*, “Probing dark excitons in atomically thin semiconductors via near-field coupling to surface plasmon polaritons,” *Nature nanotechnology*, vol. 12, no. 9, pp. 856–860, 2017. Citado na página 37.
- [72] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, “Van der waals heterostructures,” *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 419–425, 2013. Citado na página 37.
- [73] S. Ovesen, S. Brem, C. Linderälv, M. Kuisma, T. Korn, P. Erhart, M. Selig, and E. Malic, “Interlayer exciton dynamics in van der waals heterostructures,” *Communications Physics*, vol. 2, no. 1, pp. 1–8, 2019. Citado na página 37.
- [74] H. Fang, C. Battaglia, C. Carraro, S. Nemsak, B. Ozdol, J. S. Kang, H. A. Bechtel, S. B. Desai, F. Kronast, A. A. Unal, *et al.*, “Strong interlayer coupling in van der waals heterostructures built from single-layer chalcogenides,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 111, no. 17, pp. 6198–6202, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 44.
- [75] M. Fogler, L. Butov, and K. Novoselov, “High-temperature superfluidity with indirect excitons in van der waals heterostructures,” *Nature communications*, vol. 5, no. 1, pp. 1–5, 2014. Citado na página 37.
- [76] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *et al.*, *Compendium of chemical terminology*, vol. 1669. Blackwell Science Oxford, 1997. Citado na página 41.

- [77] T. Sekine, M. Izumi, T. Nakashizu, K. Uchinokura, and E. Matsuura, “Raman scattering and infrared reflectance in 2h-mose₂,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 49, no. 3, pp. 1069–1077, 1980. Citado na página 41.
- [78] J. Verble, T. Wietling, and P. Reed, “Rigid-layer lattice vibrations and van der waals bonding in hexagonal mos₂,” *Solid State Communications*, vol. 11, no. 8, pp. 941–944, 1972. Citado na página 41.
- [79] A. P. Gaur, S. Sahoo, M. Ahmadi, S. P. Dash, M. J.-F. Guinel, and R. S. Katiyar, “Surface energy engineering for tunable wettability through controlled synthesis of mos₂,” *Nano letters*, vol. 14, no. 8, pp. 4314–4321, 2014. Citado na página 41.
- [80] G. Cunningham, M. Lotya, C. S. Cucinotta, S. Sanvito, S. D. Bergin, R. Menzel, M. S. Shaffer, and J. N. Coleman, “Solvent exfoliation of transition metal dichalcogenides: dispersibility of exfoliated nanosheets varies only weakly between compounds,” *ACS nano*, vol. 6, no. 4, pp. 3468–3480, 2012. Citado na página 41.
- [81] K. Weiss and J. M. Phillips, “Calculated specific surface energy of molybdenite (mos₂),” *Physical Review B*, vol. 14, no. 12, p. 5392, 1976. Citado na página 41.
- [82] M. Baranowski, A. Surrente, L. Klotkowski, J. Urban, N. Zhang, D. Maude, K. Wiwatowski, S. Mackowski, Y. Kung, D. Dumcenco, *et al.*, “Probing the interlayer exciton physics in a mos₂/mose₂/mos₂ van der waals heterostructure,” *Nano letters*, vol. 17, no. 10, pp. 6360–6365, 2017. Citado na página 42.
- [83] Y. Gong, J. Lin, X. Wang, G. Shi, S. Lei, Z. Lin, X. Zou, G. Ye, R. Vajtai, B. I. Yakobson, *et al.*, “Vertical and in-plane heterostructures from ws₂/mos₂ monolayers,” *Nature materials*, vol. 13, no. 12, pp. 1135–1142, 2014. Citado na página 42.
- [84] L. Britnell, R. Ribeiro, A. Eckmann, R. Jalil, B. Belle, A. Mishchenko, Y.-J. Kim, R. Gorbachev, T. Georgiou, S. Morozov, *et al.*, “Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films,” *Science*, vol. 340, no. 6138, pp. 1311–1314, 2013. Citado na página 42.
- [85] C. Gong, H. Zhang, W. Wang, L. Colombo, R. M. Wallace, and K. Cho, “Band alignment of two-dimensional transition metal dichalcogenides: Application in tunnel field effect transistors,” *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 5, p. 053513, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 43.
- [86] V. O. Özçelik, J. G. Azadani, C. Yang, S. J. Koester, and T. Low, “Band alignment of two-dimensional semiconductors for designing heterostructures with momentum space matching,” *Physical Review B*, vol. 94, no. 3, p. 035125, 2016. Citado na página 43.

- [87] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S.-i. N. S.-i. Nagahama, “High-brightness in-gan blue, green and yellow light-emitting diodes with quantum well structures,” *Japanese journal of applied physics*, vol. 34, no. 7A, p. L797, 1995. Citado na página 43.
- [88] M. Bernardi, M. Palummo, and J. C. Grossman, “Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials,” *Nano letters*, vol. 13, no. 8, pp. 3664–3670, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 54.
- [89] J. Kang, W. Cao, X. Xie, D. Sarkar, W. Liu, and K. Banerjee, “Graphene and beyond-graphene 2d crystals for next-generation green electronics,” in *Micro-and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications VI*, vol. 9083, p. 908305, International Society for Optics and Photonics, 2014. Citado na página 43.
- [90] B. Miller, A. Steinhoff, B. Pano, J. Klein, F. Jahnke, A. Holleitner, and U. Wurstbauer, “Long-lived direct and indirect interlayer excitons in van der waals heterostructures,” *Nano letters*, vol. 17, no. 9, pp. 5229–5237, 2017. Citado na página 44.
- [91] S. O. Koswatta, S. J. Koester, and W. Haensch, “On the possibility of obtaining mosfet-like performance and sub-60-mv/dec swing in 1-d broken-gap tunnel transistors,” *IEEE Transactions on electron devices*, vol. 57, no. 12, pp. 3222–3230, 2010. Citado na página 44.
- [92] S. Tongay, W. Fan, J. Kang, J. Park, U. Koldemir, J. Suh, D. S. Narang, K. Liu, J. Ji, J. Li, *et al.*, “Tuning interlayer coupling in large-area heterostructures with cvd-grown mos₂ and ws₂ monolayers,” *Nano letters*, vol. 14, no. 6, pp. 3185–3190, 2014. Citado na página 45.
- [93] H. Terrones, F. López-Urías, and M. Terrones, “Novel hetero-layered materials with tunable direct band gaps by sandwiching different metal disulfides and diselenides,” *Scientific reports*, vol. 3, no. 1, pp. 1–7, 2013. Citado na página 46.
- [94] K. e. P. M. I. e. Y. J. R. e. C. S. J. e. P. C. J. Hasnip, Philip J e Refson, “Teoria funcional da densidade no estado sólido,” *Transações Filosóficas da Royal Society A: Ciências Matemáticas, Físicas e de Engenharia*, vol. 372, no. 2011, p. 20130270. Citado na página 48.
- [95] J. Kumar, “Photoelectron spectroscopy: Fundamental principles and applications,” in *Handbook of Materials Characterization*, pp. 435–495, Springer, 2018. Citado na página 48.
- [96] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964. Citado na página 49.
- [97] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965. Citado na página 49.

- [98] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, vol. 23, pp. 542–548, Cambridge University Press, 1927. Citado na página 50.
- [99] P.-F. Loos, “Generalized local-density approximation and one-dimensional finite uniform electron gases,” *Physical Review A*, vol. 89, no. 5, p. 052523, 2014. Citado na página 50.
- [100] R. G. Parr, “Density functional theory of atoms and molecules,” in *Horizons of quantum chemistry*, pp. 5–15, Springer, 1980. Citado na página 50.
- [101] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Physical Review B*, vol. 23, no. 10, p. 5048, 1981. Citado na página 50.
- [102] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Physical review letters*, vol. 45, no. 7, p. 566, 1980. Citado na página 50.
- [103] M. A. Marques, M. J. Oliveira, and T. Burnus, “Libxc: A library of exchange and correlation functionals for density functional theory,” *Computer physics communications*, vol. 183, no. 10, pp. 2272–2281, 2012. Citado na página 51.
- [104] D. C. Langreth and M. Mehl, “Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties,” *Physical Review B*, vol. 28, no. 4, p. 1809, 1983. Citado na página 51.
- [105] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Physical review A*, vol. 38, no. 6, p. 3098, 1988. Citado na página 51.
- [106] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996. Citado 3 vezes nas páginas 51, 52 e 55.
- [107] PhD thesis. Citado na página 51.
- [108] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Physical review B*, vol. 54, no. 16, p. 11169, 1996. Citado 3 vezes nas páginas 52, 55 e 56.
- [109] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals,” *Physical Review B*, vol. 48, no. 17, p. 13115, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 55.
- [110] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, “A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu,” *The Journal of chemical physics*, vol. 132, no. 15, p. 154104, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 55.

- [111] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Physical review B*, vol. 13, no. 12, p. 5188, 1976. Citado na página 52.
- [112] E. Torun, H. P. Miranda, A. Molina-Sánchez, and L. Wirtz, “Interlayer and intralayer excitons in mos 2/ws 2 and mose 2/wse 2 heterobilayers,” *Physical Review B*, vol. 97, no. 24, p. 245427, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 55.
- [113] C. S. Tang, X. Yin, M. Yang, D. Wu, M. D. Birowosuto, J. Wu, C. Li, C. Hettiarachchi, X. Y. Chin, Y.-H. Chang, *et al.*, “Three-dimensional resonant exciton in monolayer tungsten diselenide actuated by spin–orbit coupling,” *ACS nano*, vol. 13, no. 12, pp. 14529–14539, 2019. Citado na página 53.
- [114] A. Dias, H. Bragança, H. Zeng, A. Fonseca, D.-S. Liu, and F. Qu, “Large room-temperature valley polarization by valley-selective switching of exciton ground state,” *Physical Review B*, vol. 101, no. 8, p. 085406, 2020. Citado 4 vezes nas páginas 53, 86, 103 e 107.
- [115] D. Vanderbilt, *Berry phases in electronic structure theory: electric polarization, orbital magnetization and topological insulators*. Cambridge University Press, 2018. Citado na página 54.
- [116] M.-C. Chang and Q. Niu, “Berry phase, hyperorbits, and the hofstadter spectrum,” *Physical review letters*, vol. 75, no. 7, p. 1348, 1995. Citado na página 55.
- [117] T. Godde, D. Schmidt, J. Schmutzler, M. Aßmann, J. Debus, F. Withers, E. M. Alexeev, O. D. Pozo-Zamudio, O. V. Skrypkina, K. S. Novoselov, M. Bayer, and A. I. Tartakovskii, “Exciton and trion dynamics in atomically thin MoSe₂ and wse₂: Effect of localization,” *Physical Review B*, vol. 94, Oct. 2016. Citado na página 55.
- [118] K. F. Mak, K. He, J. Shan, and T. F. Heinz, “Control of valley polarization in monolayer mos 2 by optical helicity,” *Nature nanotechnology*, vol. 7, no. 8, pp. 494–498, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 55, 68 e 71.
- [119] T. Norden, C. Zhao, P. Zhang, R. Sabirianov, A. Petrou, and H. Zeng, “Giant valley splitting in monolayer ws 2 by magnetic proximity effect,” *Nature communications*, vol. 10, no. 1, pp. 1–10, 2019. Citado 4 vezes nas páginas 55, 85, 103 e 116.
- [120] D. Xiao, M.-C. Chang, and Q. Niu, “Berry phase effects on electronic properties,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, pp. 1959–2007, Jul 2010. Citado na página 55.
- [121] A. Kormányos, V. Zólyomi, V. I. Fal’ko, and G. Burkard, “Tunable berry curvature and valley and spin hall effect in bilayer mos₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 98, p. 035408, Jul 2018. Citado na página 55.

- [122] T. Fukui, Y. Hatsugai, and H. Suzuki, “Chern numbers in discretized brillouin zone: efficient method of computing (spin) hall conductances,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 74, no. 6, pp. 1674–1677, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 106.
- [123] A. Kormányos, V. Zólyomi, N. D. Drummond, P. Rakytá, G. Burkard, and V. I. Fal’Ko, “Monolayer mos 2: Trigonal warping, the γ valley, and spin-orbit coupling effects,” *Physical review b*, vol. 88, no. 4, p. 045416, 2013. Citado na página 56.
- [124] A. Kormányos, V. Zólyomi, N. D. Drummond, and G. Burkard, “Spin-orbit coupling, quantum dots, and qubits in monolayer transition metal dichalcogenides,” *Physical Review X*, vol. 4, no. 1, p. 011034, 2014. Citado na página 56.
- [125] H. Rostami, A. G. Moghaddam, and R. Asgari, “Effective lattice hamiltonian for monolayer mos 2: Tailoring electronic structure with perpendicular electric and magnetic fields,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 8, p. 085440, 2013. Citado na página 56.
- [126] G.-B. Liu, W.-Y. Shan, Y. Yao, W. Yao, and D. Xiao, “Erratum: Three-band tight-binding model for monolayers of group-vib transition metal dichalcogenides [phys. rev. b 88, 085433 (2013)],” *Physical Review B*, vol. 89, no. 3, p. 039901, 2014. Citado na página 56.
- [127] R. White and D. Friedman, “Theory of the magnetic proximity effect,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 49, pp. 117–123, Mar. 1985. Citado na página 59.
- [128] E. Ridolfi, C. H. Lewenkopf, and V. M. Pereira, “Excitonic structure of the optical conductivity in mos 2 monolayers,” *Physical Review B*, vol. 97, no. 20, p. 205409, 2018. Citado 4 vezes nas páginas 60, 61, 64 e 65.
- [129] M. L. Trolle, G. Seifert, and T. G. Pedersen, “Theory of excitonic second-harmonic generation in monolayer mos 2,” *Physical Review B*, vol. 89, no. 23, p. 235410, 2014. Citado na página 60.
- [130] B. Scharf, T. Frank, M. Gmitra, J. Fabian, I. Žutić, and V. Perebeinos, “Excitonic stark effect in mos 2 monolayers,” *Physical Review B*, vol. 94, no. 24, p. 245434, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 64.
- [131] F. A. R. Ferreira, *Study of the electronic structure of bidimensional materials with the GW approximation and Bethe-Salpeter equation*. PhD thesis, Universidade do Minho (Portugal), 2016. Citado na página 60.
- [132] F. Qu, A. Dias, J. Fu, L. Villegas-Lelovsky, and D. L. Azevedo, “Tunable spin and valley dependent magneto-optical absorption in molybdenum disulfide quantum dots,” *Scientific reports*, vol. 7, p. 41044, 2017. Citado na página 60.

- [133] J. Li, Y. L. Zhong, and D. Zhang, “Excitons in monolayer transition metal dichalcogenides,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 27, p. 315301, July 2015. Citado na página 60.
- [134] T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, and D. R. Reichman, “Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 4, p. 045318, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 61.
- [135] H. Braganca, R. Vasconcelos, J. Fu, R. P. D’Azevedo, D. R. da Costa, A. Fonseca, and F. Qu, “Magnetic brightening, large valley zeeman splitting, and dynamics of long-lived a and b dark excitonic states in monolayer ws₂,” *Physical Review B*, vol. 100, no. 11, p. 115306, 2019. Citado na página 60.
- [136] J. Deslippe, G. Samsonidze, D. A. Strubbe, M. Jain, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Berkeleygw: A massively parallel computer package for the calculation of the quasiparticle and optical properties of materials and nanostructures,” *Computer Physics Communications*, vol. 183, no. 6, pp. 1269–1289, 2012. Citado na página 60.
- [137] L. Keldysh, “Coulomb interaction in thin semiconductor and semimetal films,” *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, vol. 29, p. 658, 1979. Citado na página 61.
- [138] P. Cudazzo, I. V. Tokatly, and A. Rubio, “Dielectric screening in two-dimensional insulators: Implications for excitonic and impurity states in graphane,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 8, p. 085406, 2011. Citado na página 61.
- [139] A. Rodin, A. Carvalho, and A. C. Neto, “Excitons in anisotropic two-dimensional semiconducting crystals,” *Physical Review B*, vol. 90, no. 7, p. 075429, 2014. Citado na página 61.
- [140] F. Wu, F. Qu, and A. H. Macdonald, “Exciton band structure of monolayer mos₂,” *Physical Review B*, vol. 91, no. 7, p. 075310, 2015. Citado na página 65.
- [141] E. Fermi, *Nuclear physics: a course given by Enrico Fermi at the University of Chicago*. University of Chicago Press, 1950. Citado na página 65.
- [142] R. Elliott, “Spin-orbit coupling in band theory—character tables for some "double" space groups,” *Physical Review*, vol. 96, no. 2, p. 280, 1954. Citado 2 vezes nas páginas 68 e 69.
- [143] M. Dyakonov and V. Perel, “Spin relaxation of conduction electrons in noncentrosymmetric semiconductors,” *Soviet Physics Solid State, Ussr*, vol. 13, no. 12, pp. 3023–3026, 1972. Citado na página 68.

- [144] G. Bir, A. Aronov, and G. Pikus, “Spin relaxation of electrons due to scattering by holes,” *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 42, p. 705, 1976. Citado na página 68.
- [145] Y. Yafet, “g factors and spin-lattice relaxation of conduction electrons,” in *Solid state physics*, vol. 14, pp. 1–98, Elsevier, 1963. Citado na página 69.
- [146] S. Ullah, *Optical control and detection of spin coherence in multilayer systems*. PhD thesis, Universidade de Sao Paulo, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 69 e 71.
- [147] K. D. Sattler, *Handbook of nanophysics: nanoparticles and quantum dots*. CRC press, 2016. Citado na página 70.
- [148] M. D’yakonov, “Spin relaxation of two-dimensional electrons in non-centrosymmetric semiconductors,” *Sov. Phys. Semicond.*, vol. 20, no. 1, pp. 110–112, 1986. Citado na página 70.
- [149] L. Munoz, E. Pérez, L. Vina, and K. Ploog, “Spin relaxation in intrinsic gaas quantum wells: Influence of excitonic localization,” *Physical Review B*, vol. 51, no. 7, p. 4247, 1995. Citado na página 70.
- [150] R. d. C. Vasconcelos, “Magneto-fotoluminescência e dinâmica de vale dos multiéxcitons em monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição,” 2019. Citado na página 71.
- [151] J. Fabian and S. D. Sarma, “Spin relaxation of conduction electrons,” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 17, no. 4, pp. 1708–1715, 1999. Citado na página 71.
- [152] G. Fishman and G. Lampel, “Spin relaxation of photoelectrons in p-type gallium arsenide,” *Physical Review B*, vol. 16, no. 2, p. 820, 1977. Citado na página 71.
- [153] D. J. Lockwood and A. Pinczuk, *Optical Phenomena in Semiconductor Structures of Reduced Dimensions*, vol. 248. Springer Science & Business Media, 2012. Citado na página 71.
- [154] G. Plechinger, T. Korn, and J. M. Lupton, “Valley-polarized exciton dynamics in exfoliated monolayer wse₂,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 11, pp. 6409–6413, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 72 e 74.
- [155] D. D. Awschalom, L. C. Bassett, A. S. Dzurak, E. L. Hu, and J. R. Petta, “Quantum spintronics: engineering and manipulating atom-like spins in semiconductors,” *Science*, vol. 339, no. 6124, pp. 1174–1179, 2013. Citado na página 72.

- [156] Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng, and U. Schwingenschlögl, “Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 15, p. 153402, 2011. Citado na página 72.
- [157] H. Rostami and R. Asgari, “Valley zeeman effect and spin-valley polarized conductance in monolayer mos 2 in a perpendicular magnetic field,” *Physical Review B*, vol. 91, no. 7, p. 075433, 2015. Citado na página 73.
- [158] Y. Ma, Q. Wang, S. Han, F. Qu, and J. Fu, “Fine structure mediated magnetic response of trion valley polarization in monolayer wse 2,” *Physical Review B*, vol. 104, no. 19, p. 195424, 2021. Citado na página 74.
- [159] Citado 2 vezes nas páginas 76 e 83.
- [160] A. Slobodeniuk and D. Basko, “Spin–flip processes and radiative decay of dark intravalley excitons in transition metal dichalcogenide monolayers,” *2D Materials*, vol. 3, no. 3, p. 035009, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 82 e 83.
- [161] H. Bragança, F. Riche, F. Qu, V. Lopez-Richard, and G. E. Marques, “Dark-exciton valley dynamics in transition metal dichalcogenide alloy monolayers,” *Scientific reports*, vol. 9, no. 1, p. 4575, 2019. Citado na página 83.
- [162] M. Okada, A. Kutana, Y. Kureishi, Y. Kobayashi, Y. Saito, T. Saito, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Gupta, Y. Miyata, *et al.*, “Direct and indirect interlayer excitons in a van der waals heterostructure of hbn/ws2/mos2/hbn,” *ACS nano*, vol. 12, no. 3, pp. 2498–2505, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 83 e 108.
- [163] H. Bragança, H. Zeng, A. C. Dias, J. H. Correa, and F. Qu, “Magnetic-gateable valley exciton emission,” *npj Computational Materials*, vol. 6, no. 1, pp. 1–9, 2020. Citado 3 vezes nas páginas 83, 86 e 103.
- [164] Y. Tang, K. F. Mak, and J. Shan, “Long valley lifetime of dark excitons in single-layer wse2,” *Nature communications*, vol. 10, no. 1, pp. 1–7, 2019. Citado na página 83.
- [165] F. Riche, H. Bragança, F. Qu, V. Lopez-Richard, S. Xie, A. Dias, and G. E. Marques, “Robust room temperature emissions of trion in darkish wse2 monolayers: effects of dark neutral and charged excitonic states,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 32, no. 36, p. 365702, 2020. Citado na página 82.
- [166] I. Camps, S. Makler, A. Vercik, Y. G. Gobato, G. Marques, and M. Brasil, “The dynamics of excitons and trions in resonant tunneling diodes,” *Solid state communications*, vol. 135, no. 4, pp. 241–246, 2005. Citado na página 82.
- [167] D. S. Brandão, E. C. Castro, H. Zeng, J. Zhao, G. S. Diniz, J. Fu, A. L. A. Fonseca, C. A. N. Júnior, and F. Qu, “Phonon-fostered valley polarization of interlayer excitons in van der

- waals heterostructures,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 126, pp. 18128–18138, Oct. 2022. Citado na página 84.
- [168] J. Qi, X. Li, Q. Niu, and J. Feng, “Giant and tunable valley degeneracy splitting in MoTe₂,” *Physical Review B*, vol. 92, Sept. 2015. Citado na página 85.
- [169] C. A. Sciammarella, “The moiré method—a review,” *Experimental mechanics*, vol. 22, no. 11, pp. 418–433, 1982. Citado na página 96.
- [170] X. Zhao, F. Liu, J. Ren, and F. Qu, “Valleytronic and magneto-optical properties of janus and conventional tibi/cr i 3 and ti x 2/cr i 3 (x= br, i) heterostructures,” *Physical Review B*, vol. 104, no. 8, p. 085119, 2021. Citado na página 103.
- [171] D. Zhong, K. L. Seyler, X. Linpeng, R. Cheng, N. Sivadas, B. Huang, E. Schmidgall, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. A. McGuire, *et al.*, “Van der waals engineering of ferromagnetic semiconductor heterostructures for spin and valleytronics,” *Science advances*, vol. 3, no. 5, p. e1603113, 2017. Citado na página 103.
- [172] S. O. Valenzuela and S. Roche, “The phase diagram of 2d antiferromagnets,” *Nature nanotechnology*, vol. 14, no. 12, pp. 1088–1089, 2019. Citado na página 103.
- [173] H. Yu, G.-B. Liu, and W. Yao, “Brightened spin-triplet interlayer excitons and optical selection rules in van der waals heterobilayers,” *2D Materials*, vol. 5, no. 3, p. 035021, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 10, 72 e 103.
- [174] A. Y. Joe, L. A. Jauregui, K. Pistunova, A. M. M. Valdivia, Z. Lu, D. S. Wild, G. Scuri, K. De Greve, R. J. Gelly, Y. Zhou, *et al.*, “Electrically controlled emission from singlet and triplet exciton species in atomically thin light-emitting diodes,” *Physical Review B*, vol. 103, no. 16, p. L161411, 2021. Citado na página 103.
- [175] D. Xiao, M.-C. Chang, and Q. Niu, “Berry phase effects on electronic properties,” *Reviews of modern physics*, vol. 82, no. 3, p. 1959, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 104 e 105.
- [176] A. Kormányos, V. Zólyomi, V. I. Fal’ko, and G. Burkard, “Tunable berry curvature and valley and spin hall effect in bilayer mos 2,” *Physical Review B*, vol. 98, no. 3, p. 035408, 2018. Citado na página 105.
- [177] M.-C. Chang and Q. Niu, “Berry phase, hyperorbits, and the hofstadter spectrum: Semi-classical dynamics in magnetic bloch bands,” *Physical Review B*, vol. 53, no. 11, p. 7010, 1996. Citado na página 105.
- [178] T. Cai, S. A. Yang, X. Li, F. , J. Shi, W. Yao, and Q. Niu, “Magnetic control of the valley degree of freedom of massive dirac fermions with application to transition metal dichalcogenides,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 11, p. 115140, 2013. Citado na página 105.

-
- [179] T. Björkman, A. Gulans, A. V. Krasheninnikov, and R. M. Nieminen, “van der waals bonding in layered compounds from advanced density-functional first-principles calculations,” *Physical review letters*, vol. 108, no. 23, p. 235502, 2012. Nenhuma citação no texto.

Apêndices

Apêndice A – Simulação de recozimento para estimativa de parâmetros do modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$

Os parâmetros utilizados para construir o Hamiltonian $\vec{k} \cdot \vec{p}$ podem ser obtidos ajustando a estrutura da banda obtida pelo modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ à do cálculo dos primeiros princípios. Para tal, realizamos o recozimento simulado (RS) que é uma designação geral para uma classe de métodos de optimização não linear que empregam uma abordagem estocástica para encontrar o mínimo global de uma dada função num grande espaço de procura. Em RS, o método Monte Carlo (MC) é adoptado no qual o equilíbrio de um sistema com muitos graus de liberdade é simulado através da amostragem dos estados mais significativos do seu espaço de fase, cujas energias correspondentes são caracterizadas pelo conjunto de parâmetros $\{F_i\}$, com $i = 1, \dots, N_p$. A partir de um palpite inicial do conjunto $\{F_i\}$, são gerados novos conjuntos seguindo uma cadeia de Markov, com a aceitação de novos valores regidos pelo algoritmo Metrópolis. Para implementar o algoritmo, deve ser fornecido um mérito do conjunto de parâmetros $\Gamma(\{F_i\})$.

Para aplicações típicas do método Monte Carlo, a energia $\Gamma(\{F_i\})$ do sistema foi escolhida como a função principal. As alterações dos parâmetros que diminuem a função de principal do sistema são sempre aceites, enquanto que as que aumentam são aceites dentro de uma dada probabilidade, proporcional ao fator de Boltzmann $e^{-\Delta\Gamma/k_B T}$, onde T é a temperatura (uma temperatura fictícia) e k_B a constante de Boltzmann.

O papel da temperatura é controlar a aceitação do novo conjunto de parâmetros que aumentam a energia do sistema, resultando em $\Delta\Gamma > 0$: para valores elevados de $k_B T$ comparados com $\Delta\Gamma$ todas as alterações aos valores do parâmetro são aceites. Por outro lado, se o $k_B T$ for pequeno em comparação com $\Delta\Gamma > 0$, o novo conjunto gerado é sempre rejeitado. De acordo com este procedimento, o sistema evolui de um estado inicial artificial, relacionado com o palpite inicial de $\Gamma(\{F_i\})$, para estados de equilíbrio cujos valores energéticos correspondentes têm uma média bem definida \bar{E} . Os valores energéticos instantâneos E_i , correspondentes às energias de todos os conjuntos de parâmetros aceites, flutuam em torno de \bar{E} com amplitude proporcional à temperatura T do sistema. Como mencionado anteriormente, o método Monte Carlo é utilizado para procurar o conjunto óptimo de parâmetros para um dado modelo hamiltoniano, através de execução de ciclos sucessivos de Monte Carlo com temperaturas decrescentes, permitindo encontrar o mínimo global do problema. Durante uma simulação RS, a variância dos valores dos parâmetros diminui sistematicamente devido à redução da temperatura até os parâmetros congelarem nos valores correspondentes à energia mínima. Na presente aplicação do método RS, a função de mérito (objetivo) adoptada é o quadrado médio de raiz, que contabiliza o desvio

dos valores teóricos das bandas $\vec{k} \cdot \vec{p}$ em relação aos respectivos valores-alvo aqui extraídos dos cálculos de DFT:

$$\Gamma(\{F_i\}) = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^M [E_{n,m}^{Th} - E_{n,m}^{DFT}]^2}{NM}}, \quad (\text{A.1})$$

onde n corre sobre as bandas, m sobre os pontos k ao longo do caminho escolhido e o índice i na equação (A1) etiqueta o conjunto de parâmetros do hamiltoniano $\vec{k} \cdot \vec{p}$. Além disso, Th e DFT em A1 denotam, respectivamente, os valores teóricos $\vec{k} \cdot \vec{p}$ e os valores da energia alvo, aqui a estrutura das bandas DFT. A abordagem RS adoptada neste artigo corresponde à proposta de Vanderbilt [32], adequada para problemas em que os parâmetros da função objectivo são variáveis contínuas. No procedimento de imização mineira, todas as transições não-zero foram incluídas na equação (A1) e foi gerado um conjunto aceitável quando $\Gamma < 0,1$ eV. A presente proposta SA foi apurada com sucesso na determinação dos parâmetros de um hamiltoniano de Huckel Estendido para semicondutores cristalinos [33; 34].

Parâmetros para fite da monoca de MoS₂ e WS₂

Considerámos dois tipos de ajuste: optimização total, em que todos os parâmetros podem variar, e um modelo linear, e todos os parâmetros γ são iguais a zero, exceto γ_0 . Além disso, para o modelo linear restringimos os parâmetros de spin-orbit aos valores determinados na optimização total. As tabelas III e IV resumir os parâmetros optimizados calculados.

Tabela 7 – Parâmetros com optimização total.

Parâmetro	MoS ₂	WS ₂
E_F (eV)	-1,7068	-0,8690
Δ (eV)	1,6513	1,7478
λ_c (eV)	0,0030	-0,0096
λ_v (eV)	0,0740	0,1890
γ_0 (eV)	0,9935	1,2001
γ_1 (eV)	0,0020	0,1495
γ_2 (eV)	0,0401	0,09885
γ_3 (eV)	0,1562	0,3042
γ_4 (eV)	-0,0208	-0,2934
γ_5 (eV)	-0,0396	0,0718
γ_6 (eV)	-0,2010	-0,3018
a (Å)	3,6	3,17

Tabela 8 – Optimized parameters considering only the linear expansion of the hamiltonian $\vec{k} \cdot \vec{p}$.

Parâmetro	MoS ₂	WS ₂
E_F (eV)	-1.7059	-0.8491
Δ (eV)	1.6505	1.7470
λ_c (eV)	0.0030	-0.0069
λ_v (eV)	0.0740	0.1890
γ_0 (eV)	0.8646	0.9827
a (Å)	3.16	3.17

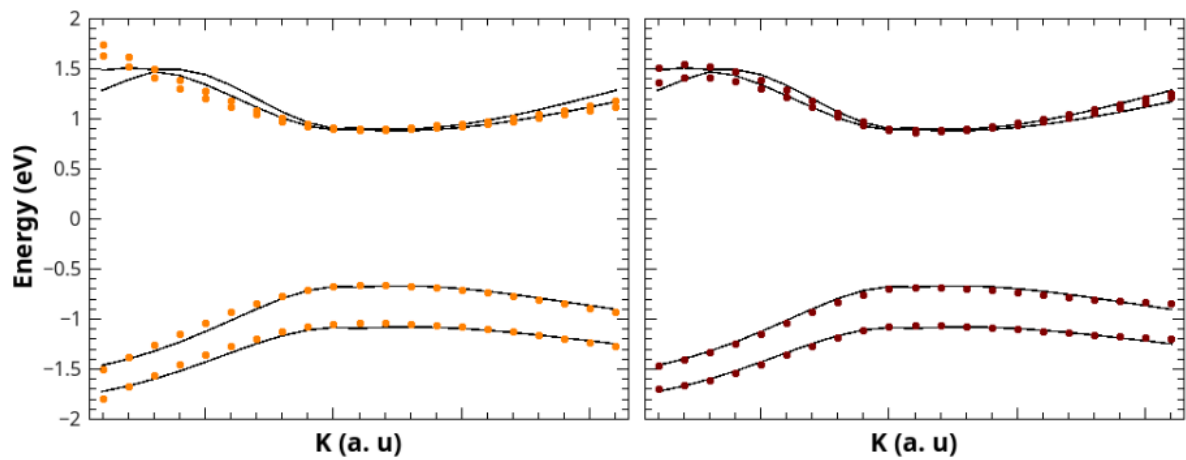


Figura 55 – Comparação entre as estruturas de bandas para o WS₂ calculadas com DFT (linhas sólidas) e com o $\vec{k} \cdot \vec{p}$ (pontos).

Apêndice B – Cálculo do tempo de vida do éxciton

Após o cálculo da vida útil do éxciton intracamadas DX (o par elétron-buraco hospedam a mesma camada de DCMT), vamos passar a nossa atenção para a do éxciton directo e indirecto (singlete IX_S) na heteroestruturas vdWs WS_2/MoS_2 . Inicialmente podemos seguir a mesma metodologia utilizada no cálculo da vida útil da excitação intracamada. No entanto, para simplificar, avaliamos os tempos de vida dos DX e IX_S nas heteroestruturas de vdWs, utilizando o modelo da física de baixa energia. Este modelo encontra-se bem fundamentado na literatura, onde vários grupos de investigação derivaram um modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ efetivo, amplamente adaptado para monocamadas, nas proximidades dos pontos K e K' da primeira zona de Brillouin [28-31]. Entre eles, o modelo de duas bandas proposto por Xiao *et al.*[28], que pode captar corretamente as características da estrutura das bandas de energia calculada pela teoria do funcional da densidade, possibilitando a interpretação física com excelente aproximação [32-36].

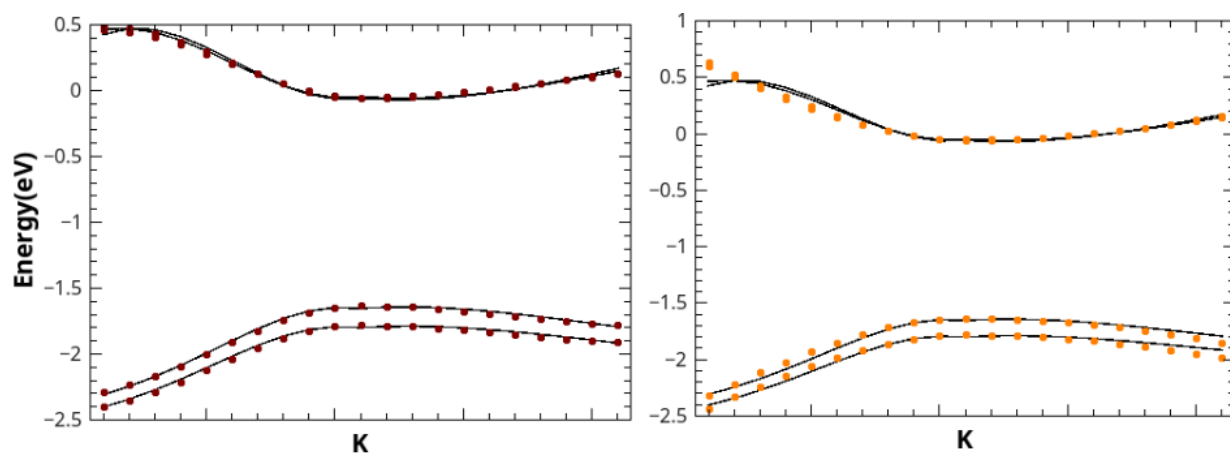


Figura 56 – Comparação entre as estruturas de bandas para o WS_2 calculadas com DFT (linhas sólidas) e com o $\vec{k} \cdot \vec{p}$ (pontos).

Apesar de suas limitações [37] o modelo é uma boa aproximação na proximidade dos pontos K e K' que fornece resultados teóricos em boa conformidade com os obtidos a partir de configurações experimentais como a absorção e emissão óptica interbandas. Semelhante ao modelo de monocamada, para obter uma visão da física de baixa energia das heteroestruturas vdWs, um modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ efetivo é também muito exigido. Depois foi proposta uma extensão de $\vec{k} \cdot \vec{p}$ da monocamada para heteroestruturas vdWs, ver o texto principal. Uma vez que as transições entre bandas só são permitidas entre estados com mesma orientação de spin, formando éxcitons IX_S com origem em dois estados de spin-up ou spin down, separamos o modelo Hamiltoniano de $\vec{k} \cdot \vec{p}$

em partes de spin-up e spin-down e tratamo-las separadamente. Aqui escolhemos o Hamiltonian de spin-up $\hat{H}_{sp}(\vec{q})$ como seu representante. Na base de $\{ |c^M, \vec{q}\rangle, |v^M, \vec{q}\rangle, |c^W, \vec{q}\rangle, |v^W, \vec{q}\rangle \}$, a matriz de $\hat{H}_{sp}(\vec{q})$ pode ser escrita como,

$$\mathcal{H}_3^i(\vec{q}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_C^M & q_-^M & 0 & 0 \\ q_+^M & \varepsilon_V^M & & t \\ 0 & 0 & \varepsilon_C^W & q_-^W \\ 0 & t & q_+^W & \varepsilon_V^W \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

onde ε_n^L e $|n^L, \vec{q}\rangle$ com $L = M/W$ (M=MoS₂, W=WS₂) é a n-ésima banda ($n = C/V$) energia e função de onda, respectivamente, para um elétron na camada L. C(V) denota as bandas de condução e valência, $q_{\pm}^L = at^L(\tau \pm iq_y)$ sendo a e t^L o parâmetro da rede e a energia de acomplamento para a camada L, e $\tau = +1$ para o vale K e $\tau = -1$ para o vale K', respectivamente. Estes parâmetros são obtidos ajustando a saída k.p com resultados DFT para a heteroestrutura WS₂/MoS₂ de van der Waals. OS parâmetros apresentados na tabela II estão de acordo com a referência [?].

Tabela 9 – Parâmetros obtidos com o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ para a heteroestrutura de van der Waals WS₂/MoS₂.

Parâmetro	Valor
E_C^M (eV)	2.3090
E_V^M (eV)	0.4118
E_C^W (eV)	2.5870
E_V^W (eV)	0.9557
a (Å)	3.18
t^M (eV/Å ²)	0.0502
t^W (eV/Å ²)	1.3849
t (eV/Å ²)	0.06

Após resolver o problema de autovalor de uma única partícula, estamos prontos para derivar a BSE efetiva em torno dos pontos K e K'. Incluindo a interação de Coulomb entre elétrons fotoexcitados e buracos. Temos, portanto, o seguinte Hamiltonian para um éxciton nos dois vales não equivalentes em K e K' nos cantos da zona hexagonal Brillouin. A BSE pode ser escrita na base das monocamadas individuais (desacopladas) como, escrita como,

$$(\varepsilon_c - \varepsilon_v) A_{v,c,\mathbf{Q}} + \sum_{v',c'} \langle vc|W|v'c' \rangle = \Omega_S A_{v,c,\mathbf{Q}}^S \quad (\text{B.2})$$

onde $|\Psi_S(\mathbf{Q})\rangle = \sum_{v,c,\mathbf{k}} A_{v,c,\mathbf{k}} |v, \mathbf{k}; c, \mathbf{k} + \mathbf{Q}\rangle$ é o autoestado do éxciton, Ω_S é a energia do éxciton e K é o centro de interação elétron-buraco de tal forma que as energias de ligação do éxciton podem ser expressas na base de $\{|c^M v^W\rangle, |c^M v^M\rangle, |c^W v^W\rangle, |c^W v^M\rangle\}$, a matriz de

Hamiltonian de um éxciton no heteroestrutura MoS₂/WS₂ com Q = 0 é dada por,

$$\hat{\mathcal{H}}_X = \begin{pmatrix} \varepsilon_c^M - \varepsilon_v^W - \varepsilon_{B,IX} & t & 0 & 0 \\ t & \varepsilon_c^M - \varepsilon_v^M - \varepsilon_{B,M} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_c^W - \varepsilon_v^W - \varepsilon_{B,W} & t \\ 0 & 0 & t & \varepsilon_c^W - \varepsilon_v^M - \varepsilon_{B,IX} \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

onde t é o acoplamento entre duas bandas de valência localizadas em camadas diferentes, $\varepsilon_{B,M}$, $\varepsilon_{B,W}$ e $\varepsilon_{B,IX}$ são as energias de ligação de um éxciton em monocamadas MoS₂ e WS₂ e do éxciton inter camadas, respectivamente. Elas são definidas por,

$$\begin{aligned} \langle v^W c^W | W | v^W c^W \rangle &= -\varepsilon_{B,W} \\ \langle v^W c^W | W | v^W c^W \rangle &= -\varepsilon_{B,W} \\ \langle v^W c^M | W | v^W c^M \rangle &= \langle v^M c^W | W | v^M c^W \rangle = -\varepsilon_{B,IX} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Tabela 10 – Energias de ligação do éxciton []

Parâmetro	Valor
E_B^M (eV)	0.60
E_B^W (eV)	0.57
E_B^{IX} (eV)	0.51

O cálculo das energias e funções de onda da partícula simples e do éxciton, podemos calcular os tempos de vida das espécies excitônicas DX e IX_S com Q=0 na heteroestrutura WS₂/MoS₂. Estudamos as recombinações dos éxcitons brilhantes localizados dentro do cone de luz próximo do ponto K. Em T = 0K, a vida radiativa de um éxciton com Q=0 é determinada por,

$$\tau_S^{-1}(0) = \frac{8\pi\alpha E_S(0)\mu_S^2}{A_{uc}\hbar} \quad (\text{B.5})$$

onde $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} = \frac{1}{137}$, A_{uc} é a área da célula unitária, $E_S(0)$ é a energia de um éxciton no estado fundamental com $Q = 0$ e μ_S é o momento de dipolo. À temperatura finita, o tempo de vida correspondente do éxciton é governado pela expressão,

$$\tau_S = \tau_S(0) \frac{3}{4} \left(\frac{E_S(0)^2}{2Mc^2} \right)^{-1} k_B T \quad (\text{B.6})$$

onde M é a massa do éxciton, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura. O termo μ_S é dado por,

$$\begin{aligned} \mu_S &= \frac{\hbar}{mE_S(0)} |\langle G | P_{||} | \Psi_S(0) \rangle| \\ &= \frac{1}{N_q E_S(0)} \sum_{c,v,\mathbf{q}} A_{c,v,\mathbf{q},0} \langle c, \mathbf{q} | \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}_{sp}}{\partial q_{||}} | v, \mathbf{q} \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

onde N_q é o número de vetores \mathbf{q} em torno dos pontos $K(K')$, $p_{||}$ é o operador momento numa direção arbitrária e que foi escolhido ao longo do eixo x . Analisamos a vida do éxciton enter camda, respectivamente. Nós analisamos o tempo de vido do éxciton a temperatura zero e temperaturas finitas, usando as equações (B.5) e (B.6) combinadas com (B.7), como mostram os resultados listados na tabela abaixo,

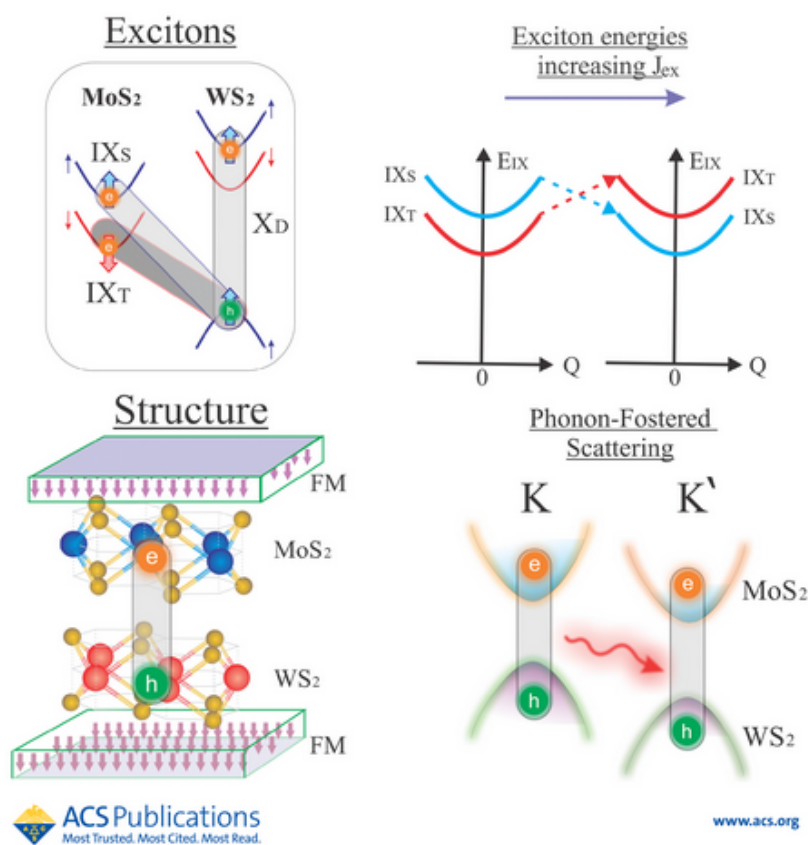
Tabela 11 – Tempos de vida radiativos para a heteroestrutura de van der Waals WS_2/MoS_2 . $\tau_{0,0K}$ e $\tau_{0,4.5K}$ são os tempos de vida dos éxcitons correspondentes a 0 K e 0.45 K, respectivamente.

Exciton	$E_S(0)/eV$	$M_S/(m_e + m_h)m_0$	$\tau_{0,0K}/ps$	$\tau_{0,4.5K}/ps$
DX	1.057	0.37+0.32	0.003	4.27
IX_S	0.838	0.64+0.32	0.65	1634

Apêndice C – Publicações

THE JOURNAL OF
**PHYSICAL
CHEMISTRY** C
A JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

October 27, 2022
Volume 126
Number 42
pubs.acs.org/JPCC



THE JOURNAL OF
**PHYSICAL
CHEMISTRY** C
A JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

pubs.acs.org/JPCC

Article

Phonon-Fostered Valley Polarization of Interlayer Excitons in van der Waals Heterostructures

David S. Brandão, Eronildo C. Castro, Hao Zeng, Jianhua Zhao, Ginetom S. Diniz, Jiyong Fu, A. L. A. Fonseca, Celso A. N. Júnior, and Fanyao Qu*

Cite This: *J. Phys. Chem. C* 2022, 126, 18128–18138

Read Online