



**Universidade de Brasília  
Instituto de Física**

**Comportamento Excitônico e Propriedades  
Topológicas em Sistemas de Baixa Dimensão**

David de Sousa Brandão

TESE DE DOUTORADO  
FÍSICA TEÓRICA

Brasília  
2023

**Universidade de Brasília  
Instituto de Física**

# **Comportamento Excitônico e Propriedades Topológicas em Sistemas de Baixa Dimensão**

David de Sousa Brandão

Tese de Doutorado submetido como pré-  
requisito para obtenção do título de Doutor  
em Física

Orientador: Prof. Dr. Qu Fanyao (In Memoriam)

Coorientador: Prof. Dr. Mariana Malard Sales Andrade

Brasília

2023

dc de Sousa Brandão, David.  
Comportamento Excitônico e Propriedades Topológicas em Sistemas de Baixa Dimensão / David de Sousa Brandão; orientador Qu Fanyao (In Memoriam); coorientador Mariana Malard Sales Andrade. -- Brasília, 2023.  
125 p.

Tese de Doutorado (Física Teórica) -- Universidade de Brasília, 2023.

1. Éxciton. 2. Valetrônica. 3. Materiais Topológicas. 4. Transições de Fase. I. Fanyao (In Memoriam), Qu, orient. II. Malard Sales Andrade, Mariana, coorient. III. Título



*“Ora, a fé é a certeza de coisas que se esperam, a convicção de fatos que se não veem. Pela fé, entendemos que todo o Universo foi formado pela Palavra de Deus; assim, o que se vê veio a existir daquilo que não se vê.”*

*Hebreus 11:1 e 3*

# Abstract

This thesis aims to address new properties and behaviors in low-dimensional systems, which can be divided into two branches: (i) new topological properties found in a one-dimensional electron system with Rashba and Dresselhaus spin-orbit interaction, periodically modulated in space, and (ii) manipulation of the valley degree of freedom in two-dimensional materials with inversion asymmetry and potential use as a carrier of quantum information.

In the first work we have investigated the phase diagram of a one-dimensional band insulator with spin-orbit coupled electrons, supporting trivial, and topological gapped phases separated by intersecting critical surfaces. The intersections define multicritical lines across which the ground-state energy becomes nonanalytical, concurrent with a closing of the band gap, but with no phase transition taking place. This finding challenges the standard theory of quantum phase transitions according to which a nonanalyticity in the ground-state energy implies a quantum phase transition.

Regarding quantum information, we studied a two-level exciton qubit that takes into account the valley degree of freedom. In this scenario, the two valley states are mixed by the intervalley exchange Coulomb interaction and can be tuned by an external magnetic field. We observed that the intensity and sign of the external magnetic field affect the valley pseudospin for different exciton momentum.

Finally, we have worked with optical excitonic and valleytronics in two dimensional (2D) materials. We have so far obtained results for the dynamics and scatterings of excitons between excitonic states in 2D van der Waals transition metal dichalcogenides heterostructures  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ . We have also investigated the magnetic proximity effect by tuning the valley polarization, as well as the photoluminescence of interlayer excitons, singlets, and long-living triplets. We found that crossing their energies for certain exchange field values gives rise to a photoluminescence peak signature near this critical field. The large valley-splitting energy plays an important role in the valley polarization.

**Keywords:** Exciton. Valleytronics. Topological Materials. Phase Transition.

# Resumo

Esta tese tem como objetivo tratar sobre novas propriedades e comportamentos em sistemas de baixa dimensão, podendo ser dividida em duas ramificações: (i) novas propriedades topológicas achadas em um sistema de elétrons unidimensional com interação *spin*-órbita de Rashba e Dresselhaus e modulado periodicamente no espaço e (ii) manipulação do grau de liberdade do vale em materiais bidimensionais com assimetria de inversão e possível utilização como portador de informação quântica.

No primeiro estudo, investigamos o diagrama de fase de um isolante unidimensional com elétrons acoplados por interação *spin*-órbita, que suporta fases com gap trivial e topológico, separadas por superfícies críticas que se cruzam. As interseções definem as linhas multicríticas, que, se cruzadas, fazem com que a energia do estado fundamental se torne não analítica, juntamente com um fechamento do gap da banda, mas nenhuma transição de fase ocorre. Esse achado desafia a teoria padrão de transições de fases quânticas, de acordo com a qual uma não analiticidade na energia do estado fundamental e o fechamento do gap implicam em uma transição de fase quântica.

Quanto à informação quântica, estudamos um *qubit* de exciton de dois níveis que leva em conta o grau de liberdade do vale. Nesse caso, os dois estados de vale são misturados pela interação Coulombiana de troca intervale e podem ser manipulados por um campo magnético externo. Observamos que a intensidade e o sinal do campo magnético externo afetam o pseudospin do vale para diferentes momentos do éxciton.

Finalmente, trabalhamos com ótica excitônica e valetrônica em materiais bidimensionais. Obtivemos resultados para a dinâmica e espalhamento de excitons entre estados excitônicos em heteroestruturas de dicalcogenetos de metais de transição van der Waals MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>. Também investigamos o efeito de proximidade magnética, ajustando a polarização do vale, bem como a fotoluminescência de excitons intercamadas, singletos e tripletos de longa vida. Descobrimos que cruzar suas energias para determinados valores de campo de troca produz um pico de fotoluminescência característico próximo ao campo crítico. A grande divisão de energia entre os vales desempenha um papel importante na polarização do vale.

**Palavras-chave:** Éxciton. Valetrônica. Materiais Topológicas. Transições de Fase.

# Lista de ilustrações

Figura 2.1 – Regimes com <i>gap</i> , paramagnético (à direita) e ferromagnético (à esquerda), separados pelo ponto de transição de fase caracterizado pela ausência de <i>gap</i> . . . . .	26
Figura 2.2 – A densidade de energia do estado fundamental para o modelo de Ising e suas primeira e segunda derivadas no limite de tamanho infinito. A descontinuidade na segunda derivada do estado fundamental sugere uma transição de fase quântica de segunda ordem. . . . .	28
Figura 2.3 – Ilustração esquemática do sistema para o efeito Hall quântico. Ao se aplicar um campo <b>B</b> perpendicular ao plano da amostra com um gás de elétrons, um potencial elétrico $V_H$ e um campo elétrico <b>E</b> perpendiculares entre si no plano da amostra, é esperado que o interior do material seja isolante, com elétrons localizados, e as bordas condutoras. Figura adaptada de [35] . . . . .	29
Figura 2.4 – O gráfico acima mostra a resistência Hall ( $\rho_{xy}$ ) e a resistência elétrica ( $\rho_{xx}$ ) em baixa temperatura. Os patamares da resistência Hall correspondem a múltiplos da constante de von Klitzing. Imagem tirada de [38] . . . . .	30
Figura 2.5 – Efeito Hall quântico de spin como a sobreposição de dois EHQs, onde nos estados de bordas temos dois canais condutores cujo spin e o momento dos elétrons estão correlacionados. Tais estados eletrônicos são ditos helicoidais. Imagem tirada de [38] . . . . .	31
Figura 2.6 – Tabela periódica de isolantes topológicos e supercondutores; $\delta = d - D$ , onde $d$ é a dimensão do espaço e $D+1$ é a codimensão dos defeitos; a coluna mais à esquerda (A; AIII; ...; CI) denota as dez classes de simetria de hamiltonianos, que são caracterizadas pela presença ou ausência de simetrias de reversão temporal (T), partícula-buraco (C) e quiral (S) de diferentes tipos denotadas por $\pm 1$ . As entradas $\mathbb{Z}$ , $\mathbb{Z}_2$ , $2\mathbb{Z}$ e 0 representam a presença ou ausência de isolantes ou supercondutores topológicos não triviais ou defeitos topológicos, e quando eles existem, os tipos desses estados. Tabela tirada de [33] . . . . .	32
Figura 2.7 – Diagrama esquemático que ilustra a fabricação de fios quânticos a partir de pontos catalíticos de ouro através da fotolitografia de fase deslocada e corrosão, e o crescimento de fios quânticos. b) Um exemplo de fio quânticos de ZnO em uma matriz hexagonal. Imagem tirada de [66] . . . . .	41
Figura 3.8 – Arranjo de eletrodos distribuídos periodicamente sobre um fio quântico na interface de uma heteroestrutura semicondutora. . . . .	43



- Figura 3.9 – Os saltos intra (inter)-célula agem dentro (através) de uma célula unitária com  $r$  sítios; os saltos  $\alpha$  conservam o *spin* e os saltos  $\beta$  invertem o *spin*. 45
- Figura 3.10–Winding number  $W$  e winding number local  $\bar{W}_{\pm}$  no espaço de parâmetros tridimensional  $(\gamma_{\text{eff}}, \theta, \phi)$  do modelo. O diagrama de fases consiste em fases isolantes topologicamente não triviais (pontilhado) onde  $W = 2$  e fases isolantes triviais (vazio) onde  $W = 0$ , separados por superfícies críticas A e B onde o espectro exhibe um par de nós de fechamento de *gap* localizados simetricamente na zona de Brillouin com  $\bar{W}_{\pm} = -1$  (azul),  $\bar{W}_{\pm} = 1$  (laranja) e  $\bar{W}_{\pm} = 0$  (amarelo), sendo este último o que define as linhas multicríticas do modelo. Na Figura menor, são mostrados caminhos que conectam duas regiões com  $W = 0$  em uma seção transversal para um valor alto de  $\gamma_{\text{eff}}$  do diagrama de fases. Ao longo dos caminhos curvos, o sistema passa por duas transições de fase topológicas consecutivas de segunda ordem, a primeira na linha crítica B e a segunda na linha A. À medida que os caminhos se aproximam da linha reta que atravessa o ponto multicrítico, as transições de fase topológicas de segunda ordem ficam mais próximas no espaço de parâmetros e eventualmente se fundem em uma não analiticidade de quarta ordem no ponto multicrítico . . . . . 48
- Figura 3.11–Densidade de energia do estado fundamental  $\epsilon$ , (a) e (c), e suas primeiras derivadas, (b) e (d), para uma transição de fase topológica quântica entre uma fase trivial  $W = 0$  e uma fase  $W = 2$  topologicamente não trivial através das superfícies críticas A, (a)-(b), com  $\theta = 0,1\pi$ , e B, (c)-(d), com  $\phi = 0,1\pi$ . Nos gráficos,  $M$  é o número de células unitárias. . . . . 49
- Figura 3.12–Densidade de energia do estado fundamental  $\epsilon$ , (a), e suas derivadas até a terceira ordem, (b)-(d), para um caminho de  $W = 0 \rightarrow 0$  parametrizado por  $\theta = -(0.216/0.25)(\phi - 0.5\pi)$ , que corta a linha multicrítica. Nos gráficos,  $M$  é o número de células unitárias. . . . . 50
- Figura 3.13–Derivada de segunda ordem da densidade de energia de estado fundamental  $\epsilon$ , (a)-(b), para uma transição de fase topológica quântica entre uma fase trivial  $W = 0$  e uma fase topologicamente não trivial  $W = 2$  através do plano crítico A com  $\theta = 0.1\pi$ , (a), e da superfície crítica B com  $\phi = 0.1\pi$ , (b). Derivada de quarta ordem de  $\epsilon$  para um caminho  $W = 0 \rightarrow 0$  parametrizado por  $\theta = -(0.216/0.25)(\phi - 0.5\pi)$  que corta a linha multicrítica, (c). As inserções em (a)-(c) mostram a próxima derivada de  $\epsilon$ . Em todos os painéis,  $\gamma_{\text{eff}} = 20$ . Os dados numéricos foram obtidos para uma cadeia com  $10^4$  células unitárias para a qual  $\epsilon$  convergiu para o limite termodinâmico e tornou-se independente do tamanho do sistema (veja Figs. 3.11 e 3.12). . . . . 51

Figura 2.14–Estruturas cristalinas comuns em TMDs, 1T, 2H e 3R. Com os átomos de calcogênios representados pelos círculos laranjas e amarelos, enquanto os metais de transição azuis, verdes e roxas. Os números 1, 2 e 3 indicam o número camadas empilhadas que se repetem na direção normal ao plano do material e as letras indicam o sistema cristalino: T→octaedro, H→hexagonal, R→romboédrico. Imagem tirada de [106] . . . . .	58
Figura 2.15–Estrutura cristalina dos materiais tipo 2H-MX <sub>2</sub> : (a) Mostra a estrutura cristalina de uma monocamada de TMD do tipo MX <sub>2</sub> , definida pelo padrão trigonal prismático entre ligações dos átomos M e X. (b) Vista superior da monocamada de TMD, exibindo o padrão hexagonal com seus vetores primitivos $R_1$ e $R_2$ . (c) Vista lateral da monocamada de TMD, evidenciando mais claramente os dois planos de calcogênios e um de metal de transição no meio. . . . .	59
Figura 2.16–A três primeiras Zonas de Brillouin, primeira em cinza, segunda em amarelo e terceira em roxo, geradas pelos vetores da base hexagonal $K_1$ e $K_2$ , mostrando os pontos de alta simetria K, K', M e $\Gamma$ . . . . .	60
Figura 2.17–Simetrias dos materiais 2H-MX <sub>2</sub> . (a) Simetria de reflexão. (b) Simetria de rotação discreta $C_3$ . (c) Ausência de simetria de inversão. . . . .	60
Figura 2.18–Caminho na primeira zona de Brillouin que passa pelos pontos de alta simetria $\Gamma$ , M, K, $\Gamma$ e K'. . . . .	61
Figura 2.19–Estrutura de bandas para algumas monocamadas de TMD: (a) MoS <sub>2</sub> , (b) WS <sub>2</sub> . As setas representam transições óticas diretas, onde $E$ e $E_{vac}$ representam as energias das bandas e a energia de vácuo, respectivamente. Imagem tirada de [109]. . . . .	61
Figura 2.20–Estrutura cristalina da heteroestrutura de vdWs de WS <sub>2</sub> /MoS <sub>2</sub> . Os calcogênios são representados pelas esferas amarelas, enquanto os metais de transição pelas esferas verdes e roxas. Imagem tirada de [112]. . . . .	62
Figura 2.21–a) Esquema da zona de Brillouin com uma linha ao longo da qual as estruturas de bandas foram calculadas. Estrutura de bandas de: b) monocamada de MoS <sub>2</sub> , c) monocamada de WS <sub>2</sub> , d) bicamada de MoS <sub>2</sub> , e) bicamada de WS <sub>2</sub> , f) heteroestrutura de WS <sub>2</sub> /MoS <sub>2</sub> . A energia de Fermi está na intersecção das regiões brancas e amarelas. $E_{vac}$ é a energia de vácuo, <b>1CM</b> e <b>2CM</b> representam uma e duas camadas de TMD, respectivamente. Imagem tirada de [109]. . . . .	63
Figura 2.22–Estrutura cristalina da heteroestrutura de vdWs de WS <sub>2</sub> /MoS <sub>2</sub> e estruturas de bandas com <i>spin up</i> e <i>spin down</i> para os tipos de empilhamento AA, (a) e AB (b). . . . .	63
Figura 2.23–Posição $\vec{r}$ do sítio do sítio $\alpha$ , com posição relativa $\vec{r}_\alpha$ , da célula unitária que está na posição $\vec{R}_j$ . . . . .	68

Figura 2.24–Esquema mostra a formação de um éxciton, indicado pela linha trastejada. Isso pode ocorrer pela concessão de energia através de um fóton ao elétron, de modo que ele pula para a de condução deixando um buraco na banda de valência de carga oposta. $\vec{Q}$ representa o momento do centro de massa do éxciton. . . . .	69
Figura 2.25–Camada de TMD, entre dois meios dielétricos. . . . .	70
Figura 2.26–Na situação I) temos a interação Coulombiana direta, elétron-elétron e buraco-buraco, enquanto na situação II) a interação Coulombiana de troca, elétron-buraco e vice versa. As curvas roxas representam as interações Coulombianas . . . . .	71
Figura 2.27–Representação esquemática da absorção da energia do fóton $\sigma^+$ pelo elétron, figura à esquerda, formando um éxciton. A figura à direita mostra a relaxação da energia do éxciton pela emissão de fônons, até alcançar o estado de menor energia $1s$ . . . . .	72
Figura 2.28–Esquema para um sistema de dois níveis representando a troca de populações entre os estados $ 1\rangle$ e $ 2\rangle$ . . . . .	74
Figura 2.29–Esquema para um sistema que considera dois níveis excitônicos nos vales $K$ e $K'$ e os possíveis canais de espalhamentos representados por setas. . . . .	76
Figura 3.30–(a) Estrutura de bandas calculadas para a bicamada de $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ com a inclusão da correção de acoplamento <i>spin</i> -órbita. A energia zero é ajustada para ser a energia de Fermi. (b) e (c) são as densidades de carga no máximo da banda de valência e no mínimo da banda de condução, respectivamente. Imagem retirada de [105] . . . . .	85
Figura 3.31–Formação dos éxcitons intercamada singleto e tripleto na heteroestrutura de vdW $\text{WS}_2/\text{MoS}_2$ , no meio de duas camadas ferromagnéticas. (a) Estrutura geométrica da heteroestrutura magnética de vdW, consistindo de $\text{WS}_2$ , $\text{MoS}_2$ e substratos magnéticos bidimensionais. (b) Formação dos éxcitons intercamada singleto( $\text{IX}_S$ , elipse cinza na diagonal) e tripleto ( $\text{IX}_T$ , elipse mais escura na diagonal) no vale $\alpha$ (painel esquerdo) e vale $\beta$ (painel direito). O éxciton intracamada ( $\text{X}_D$ , elipse cinza na vertical), é criado por luz cicurlarmente polarizada $\sigma^+$ ressonante com o éxciton na monocamada de $\text{WS}_2$ . (c) O campo <i>exchange</i> conduz a um cruzamento das energias dos estados singletos e tripletos no vale $\beta$ , ocorrendo em $J_{ex} = J_c$ . Para $J_{ex} < J_c$ , $\text{IX}_T$ está no estado fundamental, emitindo luz circularmente polarizada $\sigma^-$ . Para $J_{ex} > J_c$ , contudo, $\text{IX}_S$ se torna o estado fundamental, emitindo luz $\sigma^+$ . . . . .	86

Figura 3.32–(a) Bandas de energia, (b) Curvatura de Berry e (c) momento magnético do vale da heteroestrutura de MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> para as duas mais baixas bandas de condução ( $c_{1,\downarrow}$ ,  $c_{1,\uparrow}$ ) e da mais alta banda de valência ( $v_{1,\uparrow}$ ) em torno do vale  $\alpha$ . Em (a) temos um zoom que mostra o deslocamento de energia devido acoplamento *spin*-órbita. . . . . 87

Figura 3.33–Dependência do campo *exchange* das (a) duas energias mais baixas da bandas de condução e (b) das energias dos éxcitons IX<sub>S</sub> (linhas vermelhas) e IX<sub>T</sub> (linhas azuis) nos vales  $\alpha$  (linhas sólidas) e  $\beta$  (linhas tracejadas) da heteroestrutura de MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> crescida em substrato ferromagnético. As setas em (a) indicam os estados de *spin*. A separação de energia entre o singleto e o tripleto,  $\Delta E_{ST}^{\alpha(\beta)}$ , no vale  $\alpha$  ( $\beta$ ), e o espalhamento Zeeman entre vales,  $\Delta E_{SS'}$  ( $\Delta E_{TT'}$ ), dos éxcitons IX<sub>S</sub> (IX<sub>T</sub>) são indicados por setas. (c) Representação esquemática dos estados excitônicos mais baixos (linhas horizontais) e os canais de espalhamento correspondentes nos vales  $\alpha$  (área azul) e  $\beta$  (área laranja). As linhas laranjas, azuis e vermelhas correspondem aos estados de vácuo, excitônicos IX e excitônicos DX, respectivamente. Os estados  $|3\rangle$  ( $|3'\rangle$ ) e  $|4\rangle$  ( $|4'\rangle$ ) são IX<sub>3</sub> (IX'<sub>3</sub>) e IX<sub>4</sub> (IX'<sub>4</sub>) no vale  $\alpha$  ( $\beta$ ). As setas verticais sólidas correspondem a transições intravale: excitação (seta para cima), relaxação (setas para baixo) e recombinação radiativa (setas sombreadas para baixo), enquanto as setas tracejadas indicam espalhamentos entre vales. . . . . 90

Figura 3.34–Taxas de espalhamento entre vales (a)  $\gamma_{33'}$  e (b)  $\gamma_{3'3}$  como função do campo de troca para  $\alpha = 5 \times 10^3 \text{ps}^{-1} \text{eV}^{-3}$ .  $e - h$  e  $P$  representam, respectivamente, as taxas de espalhamento entre vales devido à interação de troca entre elétron-buraco e a processos assistidos por fônons.  $T$  representa a taxa de espalhamento para o caso que envolve esses dois canais de espalhamento. 93

Figura 3.35–Taxas de espalhamento de éxcitons intercamadas em função do campo de troca. (a) Taxas de espalhamento intervala entre singleto (azul) e tripleto (vermelho) de éxcitons. As linhas sólidas (tracejadas) correspondem aos espalhamentos do vale  $\alpha$  ( $\beta$ ) para o vale  $\beta$  ( $\alpha$ ). (b) Taxas de transição entre estados de singleto e tripleto de éxcitons no vale  $\beta$ . As linhas tracejadas violeta (amarela) referem-se às taxas de espalhamento do singleto (tripleto) para tripleto (singleto) de éxcitons intercamadas. . . . . 94

Figura 3.36–(a) Razão entre a intensidade da fotoluminescência singleto e tripleto em função da temperatura no vale  $\alpha$  em  $J_{ex} = 0$ , e (b) polarização de vale dos éxcitons intercadas singleto e tripleto (IXS) para  $J_{ex} = 0.98$  meV. As curvas sólidas correspondem às nossas previsões teóricas, enquanto os círculos e triângulos verdes são dados experimentais de referência [166] para a heteroestrutura WSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> (a) e [168] para a heteroestrutura MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> (b), excitada por campo de laser polarizado circularmente  $\sigma^+$ . . . . . 96

Figura 3.37–A dependência do campo *exchange* das e suas polarizações do vale a  $T = 4.5$  K no heteroestrutura WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> excitada com luz circularmente polarizada  $\sigma^+$  ressonante com o éxciton do tipo A em monocamadas de WS<sub>2</sub> é mostrada na Figura 3.37. (a) Emissões dos éxcitons IX nos vales  $\alpha$  (linhas sólidas) e  $\beta$  (linhas tracejadas) para as intensidade de PL dos singletos (azul) e tripletos (vermelho) com  $\alpha_S = 3.0 \times 10^4 eV^{-3} ps^{-1}$  e  $\alpha_T = 1.0 \times 10^2 eV^{-3} ps^{-1}$ . (b) Razão das intensidades de PL de singleto IX<sub>S</sub> e tripleto IX<sub>T</sub> nos vales  $\alpha$  (linha sólida) e  $\beta$  (linha tracejada) em função do campo *exchange*. (c) Polarização do vale das emissões de singleto (linha sólida) e tripleto (linha tracejada) em função do campo *exchange* e da força do acoplamento éxciton-fônon  $\alpha_T$ , onde  $\alpha_S = 3.10^2 \alpha_T$ . . . . . 97

Figura 3.38–Intensidade de fotoluminescência e polarização do vale das emissões de singleto (azul) e tripleto (vermelho) do IX em  $T = 4.5$  K e acoplamento éxciton-fônon de  $\alpha_S = 3.0 \times 10^4 eV^{-3} ps^{-1}$  e  $\alpha_T = 1.0 \times 10^2 eV^{-3} ps^{-1}$ . (a-d) Intensidade de fotoluminescência das emissões de éxciton de singleto e tripleto em função da temperatura nos vales  $\alpha$ -(sólido) e  $\beta$ -(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 IX. . . . . 99

Figura 4.39–O esfera de Bloch fornece um meio útil de visualizar o estado de um único qubit e operações sobre ele. Qualquer ponto nesta esfera representa uma combinação linear dos estados 0 e 1 com coeficientes complexos. Os ângulos  $\theta$  e  $\phi$  podem ser interpretados como os ângulos polares e azimutais de pontos na esfera, respectivamente e estão relacionados a sobreposição dos estados quânticos. Imagem tirada de [177] . . . . . 102

Figura 4.40–(a) As energias do estado fundamental (verde) e do estado excitado (violeta) do éxciton em uma monocamada de WSe<sub>2</sub>, (b) a diferença de energia ( $2J_Q$ ) entre os estados  $|\psi_+\rangle$  e  $|\psi_-\rangle$  como uma função do momento do éxciton  $Q$ , para  $B = 0$  T. . . . . 107

Figura 4.41-Valor esperado do pseudospin do vale  $\langle \bar{\sigma}_z \rangle$  no estado fundamental  $|\psi_- \rangle$  em torno de  $Q = 0$  para cinco valores diferentes do campo magnético. A barra de cores indica o valor de  $\langle \bar{\sigma}_z \rangle$ . . . . . 108

# Lista de tabelas

Tabela 3.1 – Parâmetros obtidos pelo ajuste a resultados <i>ab initio</i> para a heteroestrutura de vdW MoS <sub>2</sub> /WS <sub>2</sub> [169] . . . . .	85
Tabela 3.2 – Tempo de vida radiativo para DX and IX <sub>S</sub> na heteroestrutura de van der Walls de WS <sub>2</sub> /MoS <sub>2</sub> . $\tau_{0,0K}$ and $\tau_{0,4,5K}$ referem-se ao tempo de vida dos éxcitons correspondentes em $T = 0$ e 4,5K, respectivamente. . . . .	89
Tabela 3.3 – Taxas de espalhamento de éxcitons obtidos das referências ou ajustados com base nos resultados do nosso modelo de dinâmica de vale em comparação com dados experimentais de referência [166] para WSe <sub>2</sub> /MoSe <sub>2</sub> e [168] para MoS <sub>2</sub> /MoSe <sub>2</sub> /MoS <sub>2</sub> . . . . .	91
Tabela 4.4 – Parâmetros da monocamada de WSe <sub>2</sub> usados em nossos cálculos [180]. $E_{\tau}^{(0)}(\mathbf{Q} = \mathbf{0})$ denota a energia do éxciton no vale $\tau$ a $B = 0$ T e $Q = 0$ . $m_0$ é a massa do elétron no vácuo. . . . .	106

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
<b>I</b>	<b>Propriedades Topológicas de Sistemas Unidimensionais</b>	<b>21</b>
<b>1</b>	<b>Apresentação</b>	<b>22</b>
<b>2</b>	<b>Aspectos gerais da teoria e do sistema investigado</b>	<b>24</b>
2.1	Transições de fase quânticas	24
2.1.1	Fechamento do gap entre bandas de energia em um cristal	25
2.1.2	Não-analiticidade da energia do estado fundamental	26
2.2	Transições de fase topológicas	28
2.3	Simetrias não espaciais	31
2.3.1	Simetria quiral	33
2.3.2	Simetria de reversão temporal	34
2.3.3	Simetria partícula-buraco	36
2.4	Winding Number	36
2.5	Interação spin-órbita	38
2.6	Fios Quânticos	40
<b>3</b>	<b>Multicriticidade em um isolante topológico unidimensional</b>	<b>43</b>
3.1	Modelo e teoria	43
3.2	Resultados e interpretação	47
<b>II</b>	<b>Comportamento Excitônico em Sistemas Bidimensionais</b>	<b>53</b>
<b>1</b>	<b>Apresentação</b>	<b>54</b>
<b>2</b>	<b>Aspectos gerais da teoria e do sistemas investigados</b>	<b>57</b>
2.1	Dicalcogenetos de metais de transição	57
2.1.1	Estrutura cristalina, espaço recíproco, e estruturas de bandas de monocamadas de TMDs	59
2.1.2	Estrutura cristalina e estruturas de bandas de heteroestruturas de van der Walls de TMDs	62
2.2	Método k.p	64
2.2.1	Método k.p para monocamadas de TMDs com SOC	66
2.2.2	Método k.p para heteroestruturas de TMD's	66
2.3	Éxcitons e equação de Bethe-Salpeter	67



2.3.1	Equação de Bethe-Salpeter Geral . . . . .	67
2.3.2	Equação de Bethe-Salpeter Efetiva . . . . .	72
2.4	Dinâmica do éxciton . . . . .	73
2.4.1	Mecanismos que atuam na polarização do vale . . . . .	76
2.5	Tempo de vida radiativo do éxciton . . . . .	77
2.5.1	Cálculo do tempo de vida de éxcitons intra e intercamada . . . . .	78
2.6	Magneto-fotoluminescência . . . . .	80
2.7	Efeito de proximidade magnética . . . . .	82
<b>3</b>	<b>Influência do Efeito Magnético de Proximidade em Éxcitons Intercamada</b>	<b>84</b>
3.1	Modelo e teoria . . . . .	84
3.2	Resultados e interpretação . . . . .	96
<b>4</b>	<b>Controle qubits de éxcitons por um campo magnético externo . . . . .</b>	<b>101</b>
4.1	Sistema de dois níveis de esfera de Bloch . . . . .	101
4.2	Modelo e teoria . . . . .	102
4.3	Resultados . . . . .	105
<b>1</b>	<b>CONCLUSÃO . . . . .</b>	<b>109</b>
	<b>Referências . . . . .</b>	<b>111</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A tecnologia utilizada em nosso dia-a-dia é produto de muito empenho de cientistas e engenheiros que buscam, a partir do conhecimento estabelecido até o momento, melhorar os dispositivos já existentes e criar novos, visando a melhoria das condições de vida da população humana. Mais recentemente, questões relacionadas à própria sobrevivência de nossa e de outras espécies têm entrado nas discussões e elaborações de políticas científicas pelas instituições nacionais e mesmo transnacionais.

A física da matéria condensada – a ciência que descreve a matéria em um nível fundamental – tem grande relevância nesse contexto. Muitos dos materiais e dispositivos eletrônicos que usamos em nosso cotidiano, como os processadores de nossos computadores e celulares (que estão cada vez mais eficientes), as células fotovoltaicas (uma das esperanças para a energia limpa), e as telas de nossos dispositivos são produtos dos avanços da pesquisa em física da matéria condensada. Não obstante seu enorme impacto tecnológico, a física da matéria condensada não se limita a aplicar o que sabemos atualmente. Principalmente, ela se propõe a cultivar o conhecimento obtido no passado e, quando necessário, contestá-lo, para descobrirmos novos fenômenos.

Quando estudamos as partículas elementares e suas interações em um nível quântico entendemos porquê existem metais, isolantes, semicondutores, supercondutores, materiais paramagnéticos e ferromagnéticos, etc. Desde a década de 1980 pelo menos, os cientistas têm descoberto que as fases da matéria podem também ser distinguidas por propriedades topológicas que, apesar de não serem diretamente mensuráveis, impactam radicalmente as propriedades do material.

À medida que vamos avançando em nosso conhecimento dos materiais e em nossa habilidade de sintetizá-los, torna-se possível estudar seu comportamento sob as mais diversas condições de campos externos, radiação eletromagnética, variações de temperatura, etc. Essa habilidade tem acelerado a descoberta de novos fenômenos elétricos, magnéticos e óticos, e de novas partículas emergentes na matéria, além dos prótons, elétrons e nêutrons que constituem os átomos individualmente. Um exemplo interessante são as excitações de Majorana em supercondutores topológicos [1]. Essa área de pesquisa é um belo exemplo de como a combinação entre materiais comuns, explorando-se efeitos de proximidade, e a aplicação de campos externos pode gerar novas e intrigantes fases da matéria. Tem-se especulado que as excitações de Majorana podem culminar na tão aguardada computação quântica e suas implicações revolucionárias. A campo da computação quântica tem atraído a atenção mundial a qual terá um impacto profundo na economia global, no progresso social e na vida humana. Os computadores quânticos têm a capacidade de revolucionar o uso do

“Big Data” graças à sua capacidade de realizar equações matemáticas complexas e processar quantidades substanciais de dados. Desde sua proposta, o interesse de pesquisadores de ciência fundamental e atores industriais como Google, Microsoft, IBM, Intel e Lockheed Martin aumentou exponencialmente neste campo. Muitos qubits, como spin eletrônico, spin nuclear ou de estados excitônicos usando o grau de liberdade do pseudospin do vale em sistemas semicondutores, foram propostos e explorados até o momento.

A beleza encontrada no Universo, a contínua evolução de nosso conhecimento da natureza e a nossa capacidade em transformá-lo em tecnologia têm me fascinado desde 2013. A partir de minha escolha de doutorado, acabei por me enveredar pela investigação da matéria condensada como profissão. Essa tese é a síntese das pesquisas realizadas ao longo do meu doutorado, ou melhor, das partes dessas pesquisas que foram finalizadas. Tirando os erros, comuns ao processo, sobra ainda a parte das perguntas para as quais ainda não tenho respostas. Essas pretendo visitar em pesquisas futuras.

Essa tese foi dividida em duas partes – Parte I e Parte II – que apresentam as duas principais linhas de pesquisa desenvolvidas ao longo do meu doutorado. A ordem de apresentação dessas partes segue a cronologia em que os trabalhos foram desenvolvidos por mim. A escolha de dividir essa tese em duas partes separadas foi motivada pelo fato de os respectivos conteúdos se distinguirem qualitativamente pelos sistemas investigados e métodos teóricos utilizados. Apesar de circunstancial, a experiência de trabalhar com tópicos de enfoques tão diferentes contribuiu muito para minha formação, me dando uma perspectiva ampla de quão diversos são os fenômenos na matéria condensada. Apesar de fundamentalmente diferentes, as Partes I e II foram estruturadas de maneira similar: teoria e aspectos experimentais gerais, descrição dos modelos e materiais de nosso interesse específico, apresentação dos nossos resultados e respectivas interpretações, e nossas conclusões.

Na Parte I, temos como foco o estudo do diagrama de fases de um fio quântico isolante, contendo acoplamento *spin*-órbita e sob ação de um potencial elétrico espacialmente modulado. O objetivo desse trabalho é analisar as possíveis transições entre as fases de isolante trivial e topológico, em especial focando nas linhas multicríticas que aparecem do cruzamento entre superfícies críticas no diagrama de fases.

A fim de contextualizar esse trabalho, começamos a Parte I com uma apresentação geral sobre transições de fase quânticas e topológicas. Buscamos caracterizar essas transições a partir de duas de suas assinaturas mais conhecidas: o fechamento do *gap* entre bandas de energia e a não-analiticidade na energia do estado fundamental. Introduzimos a classificação de Altland-Zirnbauer para as classes topológicas da matéria, e descrevemos detalhadamente as simetrias não-espaciais que formam a base dessa classificação.

O fio quântico que é nosso objeto de interesse pertence à classe CII da classificação de Altland-Zirnbauer que, em uma dimensão, é caracterizada pelo invariante topológico conhecido como *winding number*, cuja teoria foi delineada na Parte I. Além do *winding*

number que caracteriza as fases com gap, apresentamos também um invariante topológico menos conhecido – um *winding number* modificado – que caracteriza topologicamente as regiões críticas no diagrama de fases onde o gap se fecha.

Na Parte I apresentamos ainda uma breve descrição da física das interações spin-órbita e alguns métodos de realização experimental de fios quânticos, temas também relevantes para a descrição e análise do sistema proposto nessa parte.

Na sequência, apresentamos o modelo e a teoria específicos ao esquema de fio quântico proposto, bem como nossos resultados e interpretações dos mesmos. Nosso principal resultado é que, em nosso modelo, a multicriticalidade gera um fenômeno inesperado, qual seja, o comportamento crítico das grandezas físicas investigadas sem a ocorrência de uma transição de fase. Por fim, fechamos a Parte I com nossas conclusões e perspectivas futuras sobre esse trabalho.

Na Parte II, nosso objeto de estudo é a manipulação do grau de liberdade do vale em monocamadas e heteroestruturas de van der Walls de dicalcogenetos de metais de transição. Investigamos a polarização magnética dos vales na estrutura de bandas desses materiais, bem como a intensidade de fotoluminescência e a taxa de espalhamento dos éxcitons intercamadas formados.

Iniciamos a Parte II com a descrição estrutural e química dos dicalcogenetos de metais de transição, apresentamos as diferentes estruturas de bandas das monocamadas e das heteroestruturas de Van der Walls desses materiais, e abordamos como as diferenças no espectro estão ligadas às diferentes respostas do material. Na sequência, apresentamos o método  $k \cdot p$  que resulta nos modelos efetivos que descrevem as excitações de baixa energia nesses materiais. A teoria que descreve as interações entre elétrons e buracos em um sistema de éxcitons, que leva à equação de Bethe-Salpeter, também é delineada. Vários outros aspectos relevantes para a física de éxcitons em materiais são abordados, como a teoria de dinâmica de populações de éxcitons a partir da qual podemos calcular a intensidade de fotoluminescência do material, e a polarização do vale para diversas condições externas. O cálculo do tempo de vida dos éxcitons e a influência do efeito de proximidade magnética sobre os níveis de energia dos estados excitônicos também são explorados. De modo que para este último foram realizados cálculos para obtenção do momento magnético efetivo que será acoplado ao campo.

Após essa exposição geral, apresentamos em mais detalhes as heteroestruturas de Van der Walls investigadas e os resultados obtidos para a influência do efeito magnético de proximidade sobre os éxcitons intercamadas. Descobrimos que quando consideramos o momento magnético do vale nos éxcitons intercamada temos um grande deslocamento do vale em comparação aos éxcitons intracamada, contribuindo para a polarização do vale. A heteroestrutura de  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  se mostrou particularmente interessante devido o cruzamento das energias dos éxcitons intercamada para certo valor de campo magnético de *exchange*,

resultando em um pico de fotoluminescência próximo ao valor de campo crítico. Em um segundo trabalho exploramos a interação coulombiana de *exchange* e um campo magnético externo como mecanismos de controle da superposição dos estados excitônicos nos vales K e K' em monocamadas de TMD.

## **Parte I**

# **Propriedades Topológicas de Sistemas Unidimensionais**

# 1 Apresentação

As propriedades de um material, como condutividade, magnetização, capacidade térmica, etc, estão ligadas a fase em que o sistema se encontra. Afim de conhecer os limites de perturbação externa que um material suporta sem alterar tais propriedades ou como gerar, no mesmo sistema, novas características as transições da fase são estudadas. As transições de fase são mudanças abruptas nas propriedades de um sistema, como energia e parâmetro de ordem, causadas pela variação de parâmetros do sistema. Nos últimos anos, houve um grande interesse no estudo das transições de fase quânticas [2, 3, 4]. Essas transições são importantes para a física da matéria condensada, teoria quântica de campos e teoria da informação quântica, e têm implicações em áreas como computação quântica e ciência dos materiais.

Existem diversos métodos para constatar uma transição de fase quântica em um sistema. A teoria padrão de transições de fase prevê que ao ocorrer o fechamento do *gap* entre as bandas de energias de um cristal ou uma não analiticidade na energia do estado fundamental do sistema ao variarmos certo parâmetro do sistema indica que está ocorrendo uma transição de fase.

Transições de fase quânticas podem nem sempre ser regidas por comportamentos esperados em sistemas clássicos, em particular, as transições de fase de materiais topológicos. É o caso das transições de fase encontradas no efeito *Hall* quântico por von Klitzing [5]. Tais transições mostravam mudanças abruptas na condutividade causadas pela variação do campo magnético perpendicular a amostra. A interpretação desse fenômeno só veio mais tarde com D.J. Thouless, M. Kohmoto, M.P. Nightingale e K. den Nijs, que mostraram que tais fases eram regidas por parâmetros globais robustos a perturbações, chamados de invariantes topológicos [6]. Portanto, é necessário mudar o invariante topológico do sistema para que ocorra uma transição de fase topológica.

As simetrias não espaciais, como quiral, de reversão temporal e partícula-buraco, ganham destaque no estudo das fases topológicas. Pois pela combinação da presença ou ausência de tais simetrias podemos prever a existência ou não de fases topológicas. Não só isso, é possível também saber qual o invariante que rege a fase topológica esperada. Uma tabela que considera as possíveis combinações das simetrias quiral, reversão temporal e partícula-buraco, e as diversas dimensões possíveis de sistemas, mostrando as configurações que poderiam abrigar fases topológicas, foi elaborada por Altland e Zirnbauer [7].

Em fases com a presença de *gap* entre a energia do estado fundamental e o estado excitado, com a presença das simetrias de reversão temporal, quiral e partícula-buraco do tipo CII, de acordo com a teoria de Altland-Zirnbauer, temos que o invariante topológico

---

que decreve as fases de sistemas unidimensionais nessa classe é o *winding number*  $\mathbb{Z}$ .

O presente trabalho tem como objetivo estudar o diagrama de fase de um isolante topológico pertencente à classe CII submetido a um campo elétrico modulado espacialmente, caracterizado pelo invariante topológico *winding number*, em função dos acoplamentos spin-órbita de Dresselhaus, Rashba, Rashba modulado e da fase da modulação espacial. Para estudar a estrutura eletrônica foi desenvolvido um modelo em *Tight-Binding* para um sistema unidimensional com quatro sítios por célula unitária considerando os termos de acoplamento spin-órbita mencionados anteriormente. Foi adaptado o cálculo do *winding number* para que fosse possível caracterizar também a topologia das superfícies críticas de transição de fase. Além disso, foi realizado o cálculo das energias do estado fundamental e do estado excitado em caminhos específicos, passando por transições de fase, e realizando as derivadas de tais resultados, com o objetivo de estudar a ocorrência e grau de transição de fase para os caminhos escolhidos.

Obtivemos um diagrama de fase que possui fases triviais e topológicas divididas por superfícies críticas que se interceptam. Na intersecção das superfícies críticas temos uma linha multicrítica onde ocorre uma não analiticidade da energia do estado fundamental o fechamento do *gap* de energia, mas nenhuma transição de fase desafiando a teoria padrão de transição de fases quânticas.



## 2 Aspectos gerais da teoria e do sistema investigado

### 2.1 Transições de fase quânticas

As transições de fase são observadas em uma grande variedade de sistemas físicos, na matéria condensada, na mecânica estatística, e na física de partículas. Elas são caracterizadas por mudanças súbitas nas propriedades de um sistema, como sua energia e parâmetro de ordem, como resultado de mudanças em parâmetros do sistema, como temperatura e pressão, ou da aplicação de campos externos.

Nas últimas décadas, tem havido um grande foco no estudo das transições de fase em equilíbrio a temperatura zero, também conhecidas como transições de fase quânticas *quantum phase transitions* (QPTs), do Inglês [8]. Exemplos de fases quânticas resultantes de QPTs incluem os cupratos supercondutores [9, 10], férmions pesados [11, 12] e materiais topológicos [13, 14].

O estudo das QPTs tem importantes implicações para muitos campos da física, como a física da matéria condensada, a teoria quântica de campos e a teoria da informação quântica. Grande esforço tem sido aplicado em entender as propriedades fundamentais dessas transições de fase, bem como desenvolver novas aplicações em áreas como a computação quântica e a ciência dos materiais.

Como um exemplo, na informação quântica, as QPTs são estudadas para entender como a informação é armazenada e processada em sistemas quânticos, tendo trabalhos recentes que propõem como poderiam ser implementadas [15, 4, 16]. Os sistemas quânticos são diferentes dos sistemas clássicos, pois as partículas quânticas podem estar em estados de sobreposição, o que permite computadores quânticos realizem cálculos de forma mais eficiente do que os computadores clássicos. Compreender as QPTs é importante para desenvolver novos algoritmos e avançar na computação quântica.

Alguns comportamentos podem ser indicativos que o sistema estudado está passando por uma QPT, como por exemplo, a mudança de simetria do sistema, comportamento crítico de funções termodinâmicas, como a energia, o fechamento do *gap* entre bandas de energia no caso de materiais cristalinos, dentre outros.

### 2.1.1 Fechamento do gap entre bandas de energia em um cristal

Na teoria convencional de QPTs existe a noção de que o fechamento do gap entre a banda de mais alta energia ocupada de um cristal e a banda de mais baixa energia desocupada quando da variação de um parâmetro do material indica a ocorrência de uma transição de fase[17]. Essa noção se originou da teoria de Landau para transições de fase[18]. Na teoria de Landau, as transições de fase são caracterizadas pela mudança de comportamento de uma grandeza termodinâmica, como a energia livre, em função de um parâmetro, como a temperatura. Quando o parâmetro indutor da transição de fase se aproxima do ponto crítico, a energia livre começa a exibir um comportamento singular e não analítico, o que é refletido por uma divergência na derivada da energia livre em relação ao parâmetro. A transição de fase também é caracterizada pela alteração de alguma ordem no sistema que pode ser mensurada através de uma mudança brusca na grandeza física associada a essa ordem, chamada de parâmetro de ordem. Por exemplo, uma alteração no alinhamento dos momentos de dipolo magnético de um cristal é assinalada por uma mudança brusca na magnetização.

A ideia de que a teoria de Landau pode ser generalizada para o caso quântico é baseada na hipótese de que o comprimento de correlação de um sistema quântico é inversamente proporcional ao *gap*. Quando o *gap* se anula, o comprimento de correlação diverge, e o sistema deve exibir uma mudança qualitativa em seu comportamento, uma QPT.

Um exemplo de fechamento de *gap* que indica uma QPT é o modelo de Ising quântico em uma dimensão[19]. Quando há interações entre *spins* vizinhos, esse modelo apresenta uma QPT entre um estado paramagnético (*spins* orientados aleatoriamente), e um estado ferromagnético (*spins* em uma orientação média).

O modelo quântico de Ising pode ser descrito pelo Hamiltoniano [17]

$$H_I = -J \sum_{\langle ij \rangle} \hat{\sigma}_z^i \hat{\sigma}_z^j - Jg \sum_i \hat{\sigma}_x^i \quad (2.1)$$

onde  $J > 0$  é a constante de troca que está relacionada a intensidade de interação entre os *spins*,  $g$  é um parâmetro adimensional que será usado como indutor de uma QPT e  $\hat{\sigma}_\alpha^n$  são as matrizes de Pauli  $\alpha = \{x, y, z\}$  para os sítios de próximos vizinhos  $n\{i, j\}$ .

As matrizes de Pauli são escritas como

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

De modo que, para  $g = 0$ , só teremos o primeiro termo na Equação 2.1, e os autoestados de *spin* orientados em  $|\uparrow\rangle$  ou  $|\downarrow\rangle$ , com os autovalores  $+1$  e  $-1$ , respectivamente. Contudo, temos dois limites possíveis que devem ser observados, para  $g \gg 1$  e  $g \ll 1$ . Quando  $g \gg 1$ ,

o segundo termo domina, resultando em *spins* vizinhos com baixa interação relativa. Nesse caso, o estado do sistema é caracterizado por uma falta de correlação quântica a longo alcance, o que significa que as flutuações quânticas entre diferentes regiões do sistema são suprimidas e os *spins* tendem a se desalinhar. Por outro lado, para  $g \ll 1$ , o sistema apresenta um comportamento muito diferente. Nesse regime, o sistema é dominado por flutuações quânticas, e o estado do sistema é caracterizado por correlações quânticas a longo alcance entre diferentes regiões do sistema que favorecem o alinhamento entre os *spins*.

Há um valor crítico de acoplamento,  $g = g_c$ , em que ocorre QPT entre esses regimes. Para  $g > g_c$  o estado fundamental obedece um paramagnetismo quântico. Já para  $g < g_c$ , os *spins* tendem a se alinhar em grandes blocos, ocorrendo um alinhamento ferromagnético dos *spins*. Logo, em  $g = g_c$  o comportamento dos *spins* muda drasticamente e essa QPT é acompanhada pelo fechamento do *gap* entre as energias do estado fundamental e o estado excitado.

A Figura 2.1 mostra os regimes com *gap*, paramagnético (à direita) e ferromagnético (à esquerda), separados pelo ponto de transição de fase caracterizado pela ausência de *gap*.

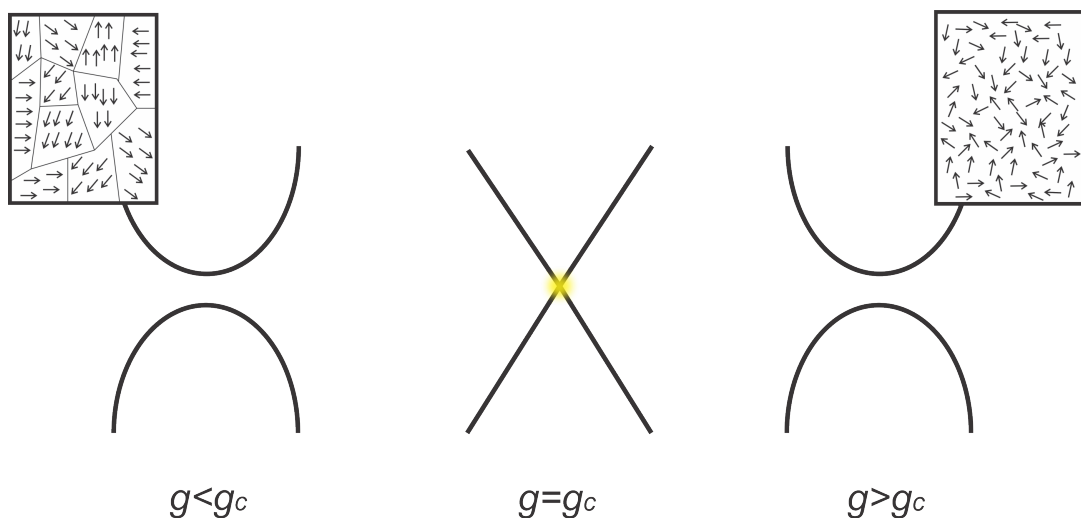


Figura 2.1 – Regimes com *gap*, paramagnético (à direita) e ferromagnético (à esquerda), separados pelo ponto de transição de fase caracterizado pela ausência de *gap*.

### 2.1.2 Não-analiticidade da energia do estado fundamental

Em alguns sistemas físicos, a energia do estado fundamental pode ser não analítica em relação a uma certo conjunto de parâmetros [20, 21]. Isso significa que a energia não pode ser expressa como uma série de potências em torno desse ponto. Em particular, a não analiticidade da energia do estado fundamental pode estar relacionada à existência de uma transição de fase.

A derivada da energia do estado fundamental em relação a uma quantidade física pode ser utilizada para investigar sua possível não analiticidade [22]. Se a energia é analítica,

então a sua derivada com relação à variável de interesse também é analítica. No entanto, se a energia não é analítica, então a sua derivada pode ser descontínua ou singular em alguns pontos. A ordem da transição de fase é indexada pela ordem da derivada em que ocorre a descontinuidade. Uma transição de fase de primeira ordem terá descontinuidade na primeira derivada da energia, de segunda ordem na segunda derivada, e assim sucessivamente.

Particularmente, as transições de fase de segunda ordem são de grande importância na física teórica e experimental [23, 8, 18, 20]. Elas ocorrem em muitos sistemas físicos, desde sistemas magnéticos e supercondutores até transições de fase quânticas e relativísticas. Essas transições são caracterizadas por uma mudança suave nas propriedades do sistema, sem a presença de uma mudança abrupta na energia.

Na teoria clássica, podemos considerar a energia livre  $F$  e sua relação com um parâmetro de ordem relevante, como a magnetização  $M$  em um sistema magnético. Em um sistema magnético, a energia livre pode ser escrita como:

$$F = -k_B T \ln Z, \quad (2.3)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura e  $Z$  é a função de partição do sistema.

A magnetização  $M$  pode ser escrita como uma derivada da energia livre em relação ao campo magnético  $H$ , para uma temperatura  $T$  fixa:

$$M = - \left( \frac{\partial F}{\partial H} \right)_T. \quad (2.4)$$

Na transição de fase de segunda ordem, a magnetização  $M$ , ou seja, a derivada primeira da energia livre, não apresenta descontinuidades, mas sua derivada em relação ao campo magnético será descontínua para algum valor crítico  $H_c$  do campo. É conveniente escrever a magnetização em torno do ponto crítico  $H_c$  como:

$$M = a(H - H_c)^\beta, \quad (2.5)$$

onde  $a$  e  $\beta$  são constantes que dependem do sistema físico em questão. O expoente  $\beta$  é conhecido como o expoente crítico e é uma característica importante da transição de fase de segunda ordem.

Outras derivadas da energia livre, como o calor específico  $C$  e a compressibilidade  $\kappa$ , também podem apresentar singularidades em uma transição de fase de segunda ordem. Essas singularidades também podem ser caracterizadas por expoentes críticos específicos do sistema.

No caso quântico, em um sistema magnético, como o modelo de Ising, que exhibe uma transição de fase de segunda ordem, a densidade de energia do estado fundamental

(energia do estado fundamental por número de sítios) não é analítica em relação ao campo magnético aplicado [23], tendo sua derivada segunda descontínua, como mostra a Figura 2.2[24].

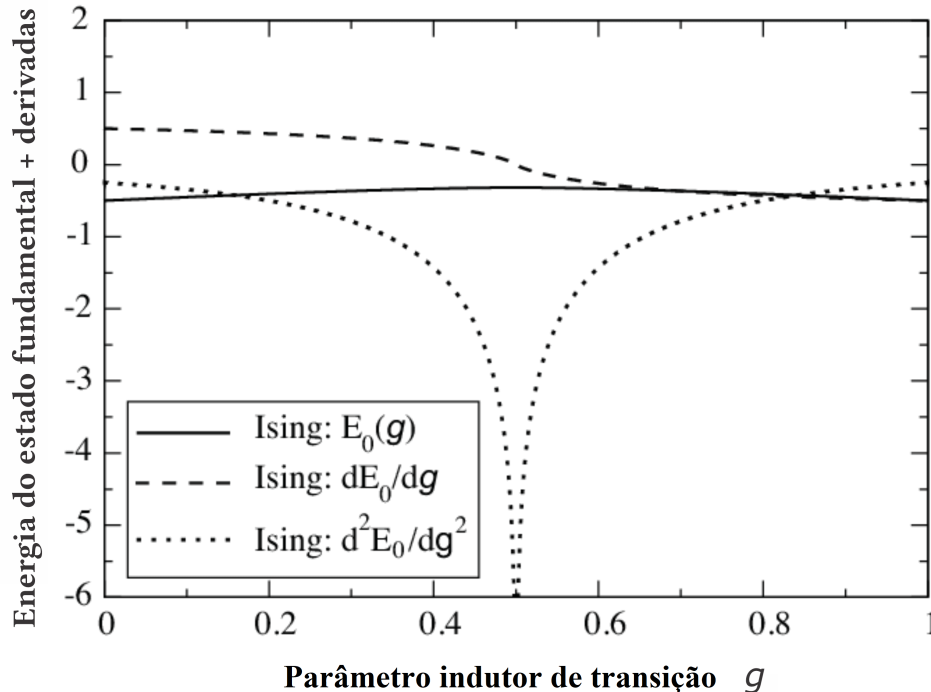


Figura 2.2 – A densidade de energia do estado fundamental para o modelo de Ising e suas primeira e segunda derivadas no limite de tamanho infinito. A descontinuidade na segunda derivada do estado fundamental sugere uma transição de fase quântica de segunda ordem.

Apesar da grande variedade de assinaturas de QPTs - das quais destacamos acima o fechamento do *gap* e a não-analiticidade da energia do estado fundamental - a escolha dos sinalizadores adequados para as mudanças de fase em um dado sistema físico depende das especificidades do sistema. Em sistemas topológicos, em particular, muitas das assinaturas convencionais de QPTs não se aplicam. De modo que precisamos de outras ferramentas para estudar este tipo de transição. Então, conhecer outros métodos de descrição das QPTs se torna relevante.

## 2.2 Transições de fase topológicas

As transições de fase quânticas topológicas (*topological quantum phase transitions* (TQPTs) do Inglês) têm sido um tópico de grande interesse na física, em particular na física da matéria condensada, nas últimas décadas [25, 26, 27, 28, 29]. Ao contrário das QPTs convencionais, que são caracterizadas por um parâmetro de ordem, as TQPTs são caracterizadas por invariantes topológicos [30]. Para que ocorra uma mudança no invariante

topológico, e assim uma mudança na fase do sistema, é necessário que o sistema passe por transformações drásticas refletidas por mudanças globais no estado fundamental do sistema.

TQPTs ocorrem em sistemas quânticos onde o comportamento é governado por fenômenos intrinsecamente quânticos, tais como superposição, emaranhamento e interferência. O estudo das TQPTs tem revelado uma série de fenômenos interessantes, como a presença de estados de borda que surgem na interface entre as fases [31], propriedades quânticas robustas, como condução sem dissipação e proteção contra perturbações [32], e a relação entre simetrias e topologia [33].

Essas características únicas tornam as TQPTs, além de um tema de grande interesse na física moderna, relevantes também para aplicações em áreas como a computação quântica e a eletrônica quântica. O estudo das TQPTs também tem revelado a existência de uma grande variedade de estados quânticos topológicos diferentes [34].

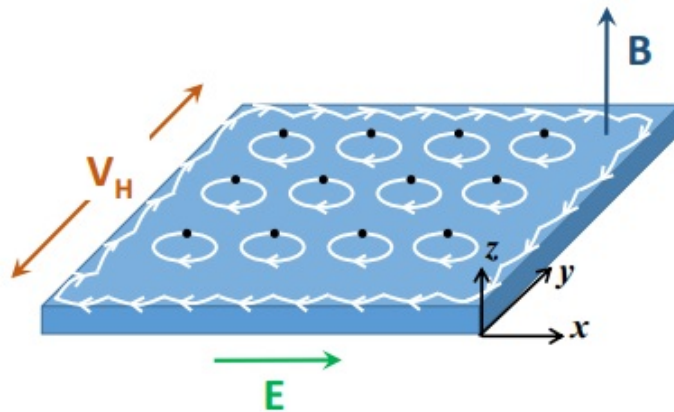


Figura 2.3 – Ilustração esquemática do sistema para o efeito Hall quântico. Ao se aplicar um campo  $\mathbf{B}$  perpendicular ao plano da amostra com um gás de elétrons, um potencial elétrico  $V_H$  e um campo elétrico  $\mathbf{E}$  perpendiculares entre si no plano da amostra, é esperado que o interior do material seja isolante, com elétrons localizados, e as bordas condutoras.

Figura adaptada de [35]

O primeiro sistema topológico que hospeda estados de borda foi o sistema Hall quântico. O Efeito Hall Quântico (EHQ) foi previsto por Yakir Aharonov e David Bohm em 1959 [36], mas foi apenas em 1980 [5] que Klaus von Klitzing conseguiu realizar experimentalmente essa previsão. No entanto, antes de von Klitzing, Tsuneya Ando, Yukio Matsumoto e Hajime Uemura propuseram um modelo teórico que previa o EHQ em 1975 [37]. Esse modelo consistia de um sistema bidimensional formado por um gás de elétrons em um campo magnético perpendicular. A medida que o campo magnético era aumentado, ele gerava níveis discretos de energia, conhecidos como níveis de Landau. Quando uma tensão elétrica era aplicada na direção perpendicular ao campo magnético e um campo elétrico na terceira direção perpendicular, uma corrente elétrica era gerada. A Figura 2.3 ilustra o sistema que produz o EHQ.

Von Klitzing descobriu que a resistividade do material mostrava uma série de plateaus quantizados - veja Figura 2.3 - em que a resistência elétrica era um múltiplo exato de uma constante fundamental, conhecida como constante de von Klitzing [5]. Esse resultado foi surpreendente, já que a resistência elétrica em materiais comuns não tem uma relação simples com nenhuma constante fundamental.

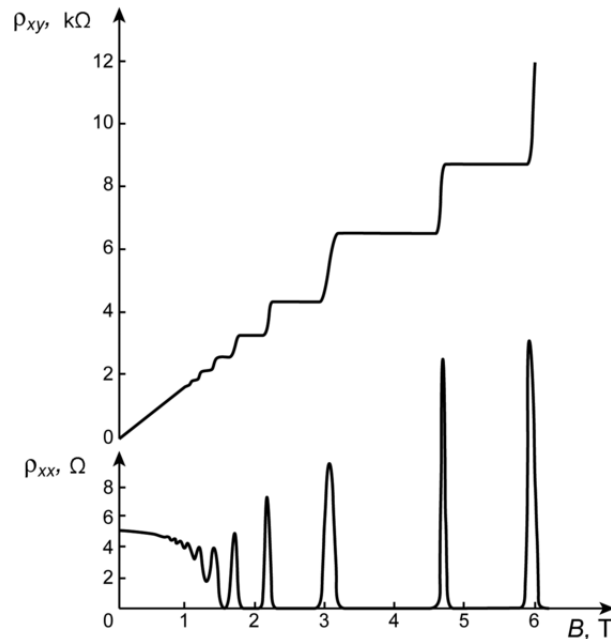


Figura 2.4 – O gráfico acima mostra a resistência Hall ( $\rho_{xy}$ ) e a resistência elétrica ( $\rho_{xx}$ ) em baixa temperatura. Os patamares da resistência Hall correspondem a múltiplos da constante de von Klitzing. Imagem tirada de [38]

Ao se observar a equação da condutividade Hall transversa quântico,  $\sigma_{xy}$  vemos que é quantizada em valores da variável adimensional  $N$

$$\sigma_{xy} = \frac{Ne^2}{h}, \quad (2.6)$$

onde  $e$  e  $h$  são a carga elementar e a constante de Plank, respectivamente.

O teorema de TKNN, desenvolvido por D.J. Thouless, M. Kohmoto, M.P. Nightingale e K. den Nijs [6], mostra que a condutividade Hall transversa quantizada é uma característica topológica do sistema, e não depende de detalhes microscópicos do material. O teorema relaciona a condutividade Hall transversa quantizada a um número inteiro topológico,  $C_n$ , conhecido como número de Chern.

$$\sigma_{xy} = \frac{C_n e^2}{h}, \quad (2.7)$$

O número de Chern se relaciona à transformação no estado quântico de um elétron à medida que é transportado em um loop fechado na zona de Brillouin. A equação para o

número de Chern ( $C_n$ ) é dada por:

$$C_n = \frac{1}{2\pi} \int_{BZ} \Omega(\mathbf{k}) d^2\mathbf{k} \quad (2.8)$$

onde BZ é a primeira zona de Brillouin,  $\Omega(\mathbf{k})$  é a curvatura de Berry dada por:

$$\Omega(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} \times \mathbf{A}(\mathbf{k}) \quad (2.9)$$

e  $\mathbf{A}(\mathbf{k}) = i\langle u(\mathbf{k}) | \nabla_{\mathbf{k}} | u(\mathbf{k}) \rangle$  é o potencial de gauge de Berry, que é definido em termos dos autoestados  $|u(\mathbf{k})\rangle$  do Hamiltoniano de um elétron.

A partir da observação do EHQ, foram descobertos novos materiais que apresentam propriedades topológicas, como o Efeito Hall Quântico de *Spin* (EHQS)[39, 40], de onde se originaram os isolantes topológicos, os supercondutores topológicos com seus estados de Majorana[41, 31], as os semimetais topológicos [42].

A Figura 2.5 ilustra o sistema físico resultante do EHQS; ele pode ser visualizado como a sobreposição de dois EHQs. No EHQS a borda carrega dois canais condutores caracterizados pela conexão entre o spin e o momento dos elétrons em cada canal. Tais estados eletrônicos são ditos helicoidais.

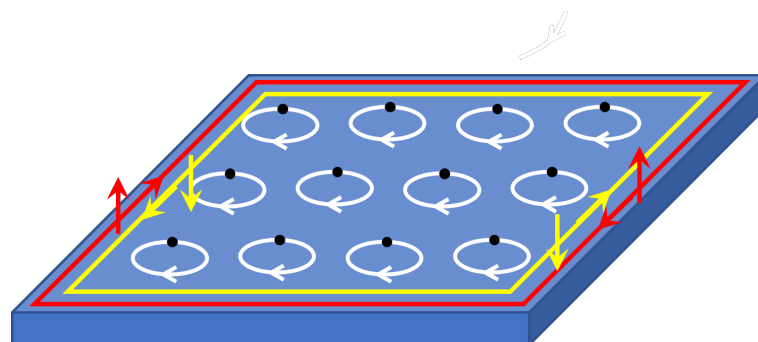


Figura 2.5 – Efeito Hall quântico de spin como a sobreposição de dois EHQs, onde nos estados de bordas temos dois canais condutores cujo spin e o momento dos elétrons estão correlacionados. Tais estados eletrônicos são ditos helicoidais. Imagem tirada de [38]

## 2.3 Simetrias não espaciais

Simetrias são fundamentais para o estudo da matéria pois elas determinam, em grande medida, as propriedades físicas do material e suas transições de fase[23]. Por exemplo, a simetria de reflexão é importante para entender as propriedades óticas dos materiais[43], enquanto a simetria de rotação é importante para entender as propriedades magnéticas[44]. Reflexão, rotação, inversão, e translação são as simetrias espaciais que envolvem transformações nas posições das partículas que constituem um material.



No contexto de materiais topológicos, a teoria de Altland e Zirnbauer categoriza os materiais topológicos com base em simetrias não espaciais - a simetria de reversão temporal, a simetria quiral, e a simetria partícula-buraco [45]. Dependendo da presença ou ausência dessas simetrias a classificação de Altland-Zirnbauer nos indica a possibilidade de uma fase topológica para certa dimensionalidade do sistema, juntamente com o tipo de invariante topológico correspondente. A Figura 2.6 mostra a tabela que resume a classificação de Altland-Zirnbauer, também conhecida como *ten-fold way* devido às dez classes topológicas que contém.

Class	$\delta$										
	$T$	$C$	$S$	0	1	2	3	4	5	6	7
A	0	0	0	$\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}$	0
AIII	0	0	1	0	$\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}$
AI	+	0	0	$\mathbb{Z}$	0	0	0	$2\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}_2$
BDI	+	+	1	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}$	0	0	0	$2\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}_2$
D	0	+	0	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}$	0	0	0	$2\mathbb{Z}$	0
DIII	-	+	1	0	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}$	0	0	0	$2\mathbb{Z}$
AII	-	0	0	$2\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}$	0	0	0
CII	-	-	1	0	$2\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}$	0	0
C	0	-	0	0	0	$2\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}$	0
CI	+	-	1	0	0	0	$2\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}$

Figura 2.6 – Tabela periódica de isolantes topológicos e supercondutores;  $\delta = d - D$ , onde  $d$  é a dimensão do espaço e  $D+1$  é a codimensão dos defeitos; a coluna mais à esquerda (A; AIII; ...; CI) denota as dez classes de simetria de hamiltonianos, que são caracterizadas pela presença ou ausência de simetrias de reversão temporal (T), partícula-buraco (C) e quiral (S) de diferentes tipos denotadas por  $\pm 1$ . As entradas  $\mathbb{Z}$ ,  $\mathbb{Z}_2$ ,  $2\mathbb{Z}$  e 0 representam a presença ou ausência de isolantes ou supercondutores topológicos não triviais ou defeitos topológicos, e quando eles existem, os tipos desses estados. Tabela tirada de [33]

Para detectar a presença de tais simetrias no sistema, pode-se estudar as relações de invariância do Hamiltoniano de Bloch de partícula única sob ação dos operadores que caracterizam a simetria. Sendo mais objetivo, um Hamiltoniano de Bloch de partícula única  $\mathcal{H}(k)$ , onde  $k$  é o momento da partícula, é invariante sob transformações quiral (S), de reversão temporal (T) e de partícula-buraco (C) se satisfaz as seguintes relações de invariância:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{S}\mathcal{H}(k)\mathcal{S}^{-1} &= -\mathcal{H}(-k) \\
 \mathcal{T}\mathcal{H}(k)\mathcal{T}^{-1} &= \mathcal{H}^*(-k) \\
 \mathcal{C}\mathcal{H}(k)\mathcal{C}^{-1} &= -\mathcal{H}^*(-k)
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

onde  $\mathcal{S}$ ,  $\mathcal{T}$  e  $\mathcal{C}$  são matrizes que representam as partes unitárias de S e T e C, respectivamente [7]. Em um cristal, o termo "partícula única" refere-se aos elétrons das camadas mais externas dos átomos, em uma aproximação de elétrons não interagentes entre si, apenas com os núcleos atômicos localizados nos sítios da rede cristalina.

### 2.3.1 Simetria quiral

Um sistema possui simetria quiral se ele pode ser dividido em dois subsistemas de mesmo tamanho que não possuam interação entre quaisquer dois pontos no mesmo subsistema.

A simetria quiral pode ser representada através de operadores projeção

$$P^{A/B} \equiv \sum_k \sum_{i \in A/B} |k,i\rangle \langle k,i| \quad (2.11)$$

onde  $|k,i\rangle$  ( $\langle k,i|$ ) é o estado ket (bra) de uma única partícula com momento  $k$  no ponto  $i$  do subsistema  $A/B$ ,  $i = 1, 2, \dots, 2r$ . Podemos definir spinores de dimensão  $2r$

$$\langle k| = \begin{bmatrix} \vdots \\ \langle k,i| \\ \vdots \\ \langle k,j| \\ \vdots \end{bmatrix} \quad |k\rangle = (\dots |k,i\rangle \dots |k,j\rangle \dots). \quad (2.12)$$

com  $i \in A$  e  $j \in B$ . Assim a equação (2.11) pode ser escrita como

$$P^{A/B} = \sum_k |k\rangle \mathcal{P}^{A/B} \langle k|, \quad (2.13)$$

onde as entradas da matriz  $\mathcal{P}^{A/B}$  são dadas por:

$$\sum_{i,j} |k,i\rangle \mathcal{P}_{ij}^{A/B} \langle k,j| = \sum_{i \in A/B} |k,i\rangle \langle k,i|$$

$$\mathcal{P}_{ij}^{A/B} = \begin{cases} \delta_{ij}, & \text{se } i \in A/B \\ 0, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (2.14)$$

Assim sendo, as matrizes  $2r \times 2r$   $\mathcal{P}^A$  e  $\mathcal{P}^B$  podem ser vistas como

$$\mathcal{P}^A = \begin{pmatrix} 1 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \otimes 1_{r \times r} = \frac{1}{2}(1_{2 \times 2} + \sigma_z) \otimes 1_{r \times r}$$

$$\mathcal{P}^B = \begin{pmatrix} 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes 1_{r \times r} = \frac{1}{2}(1_{2 \times 2} - \sigma_z) \otimes 1_{r \times r} \quad (2.15)$$

onde  $\otimes$  é o produto tensorial entre matrizes,  $1_{r \times r}$  é a matrix indentidade  $r \times r$  e  $\sigma_z$  é a terceira matriz de Pauli.

É comum descrever a transformação quiral em termos do **operador quiral**.

$$S = P^A - P^B. \quad (2.16)$$

Aplicando os spinores bipartidos (2.12) e depois (2.13),  $S$  torna-se

$$\begin{aligned} S &= \sum_k |k\rangle \mathcal{S} \langle k| \\ \mathcal{S} &= \mathcal{P}^A - \mathcal{P}^B = \sigma_z \otimes 1_{r \times r} \end{aligned} \quad (2.17)$$

onde temos que usar (2.15) para escrever a última equação.

Até aqui apresentamos o operador quiral de forma genérica, com o sistema bipartido em termos de dois subsistemas  $A$  e  $B$ , sem especificarmos como  $A$  e  $B$  foram formados. Na prática, ao analisarmos um dado sistema, precisamos especificar o critério de partição a fim de determinar se o sistema tem ou não aquela simetria quiral. A matriz dada na Eq. (2.17) aplicada na primeira relação de invariância das Eqs. (2.10) implica que  $\mathcal{H}(k)$  admite uma forma blocada anti-diagonal.

### 2.3.2 Simetria de reversão temporal

A simetria de reversão temporal é descrita em termos do operador reversão temporal

$$T = UK \quad (2.18)$$

onde  $U$  é um operador unitário e  $K$  é a operação complexo conjugado, que toma o complexo conjugado de um número sobre o qual esteja atuando.

A Eq. (2.18) para o operador  $T$  resulta de sua ação de inverter o momento e o *spin* de uma partícula: enquanto  $K$  inverte o momento  $k$  de um estado de partícula única expresso em termos de ondas planas  $e^{ikx}$ ,  $U$  inverte o spin. Para elétrons, cujo spin assume dois valores possíveis,

$$T |k, \tau\rangle = -\tau | -k, -\tau\rangle \quad (2.19)$$

onde  $|k, \tau\rangle$ ,  $\tau = \pm$ , é o estado de um elétron com momento  $k$  e spin  $\tau$ , e o sinal  $-\tau$  após a transformação de deve à particularidades da álgebra de spins.

Sejam

$$|+\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad |-\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \end{bmatrix}$$

os vetores ortogonais representando os dois possíveis estados do spin eletrônico. Vemos que

$$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

,

$$-i\sigma_y|\tau\rangle = -\tau|-\tau\rangle,$$

que é justamente a transformação da parte de spin dos estados nas Eqs. (2.19), ou seja,  $U = -i\sigma_y$ .

Dessa forma, obtemos que

$$T = -i\sigma_y K. \quad (2.20)$$

O operador da Eq. (2.20) age sobre um estado de um elétron do tipo da Eq. (2.19), isto é, que possui apenas os graus de liberdade de momento  $k$  e de *spin*. Consideremos agora que queremos representar  $T$  para um elétron com o grau de momento e  $2r$  outros graus de liberdade, sendo  $r$  graus de liberdade que podem ser, por exemplo, o número de sítios por célula unitária em uma rede na qual o elétron vive, além dos 2 graus de liberdade por conta do *spin*. Podemos escrever o operador de reversão temporal da seguinte forma,

$$T = \sum_k |k\rangle \mathcal{T} \langle k| K \quad (2.21)$$

onde  $\langle k|$  e  $|k\rangle$  são spinores bipartidos de dimensão  $2r$ . Se eles forem bipartidos em relação ao *spin* temos

$$|k\rangle = \underbrace{[|k,1+\rangle |k,2+\rangle \cdots |k,r+\rangle]}_{spin+} \underbrace{[|k,1-\rangle |k,2-\rangle \cdots |k,r-\rangle]}_{spin-} \quad \langle k| = \begin{bmatrix} \langle k,1+| \\ \langle k,2+| \\ \vdots \\ \langle k,r+| \\ \langle k,1-| \\ \langle k,2-| \\ \vdots \\ \langle k,r-| \end{bmatrix}. \quad (2.22)$$

A forma de  $\mathcal{T}$  depende de como definimos a bipartição dos spinores. Se escolhermos os spinores bipartidos em termos do *spin*, como na Eq. (2.22), temos

$$\mathcal{T} = (-i\sigma_y) \otimes 1_{r \times r}. \quad (2.23)$$

Se ao invés disso, escolhermos a bipartição em termos dos sítios ímpares e pares temos que

$$\mathcal{T} = 1_{r \times r} \otimes (-i\sigma_y). \quad (2.24)$$

Para sistemas sem *spin* temos que  $\mathcal{T} = 1_{r \times r}$ .

Note que, para elétrons,  $T^2 = -I \rightarrow T^{-1} = -T$ , onde  $I = \sum_k |k\rangle\langle k|$  é o operador identidade.

Quando substituimos a matriz  $\mathcal{T}$  na segunda relação de invariância das Eqs. (2.10) obtemos as condições sobre as entradas do Hamiltoniano de Bloch impostas pela simetria de reversão temporal.

### 2.3.3 Simetria partícula-buraco

Nos sistemas com reversão temporal e simetria partícula-buraco, a simetria quiral está automaticamente presente. Em tais sistemas,  $S = TC$ , onde  $C$  é o operador partícula-buraco. Assim sendo, assumindo um sistema que possua as três simetrias,

$$\begin{aligned} C &= T^{-1}S \\ C &= -TS \end{aligned} \tag{2.25}$$

Na escolha de uma base para representação de  $S$  e  $T$ , se escolhermos nosso spinor particionado em termos de sítios pares e ímpares, então  $S = \sigma_z \otimes 1_{r \times r}$ , já o operador reversão temporal toma a forma  $\mathcal{T} = 1_{r \times r} \otimes (-\sigma_y)$ . Se, como outra alternativa, escolhermos (2.22), então  $\mathcal{T} = (-i\sigma_y) \otimes 1_{r \times r}$ , porém temos  $S = 1_{r \times r} \otimes \sigma_z$ .

Não obstante, qualquer que seja a base adotada as relações de simetria em 2.10 não mudam, pois não dependem de qual representação usada.

Quando substituimos a matriz  $\mathcal{C}$  na última relação de invariância das Eqs. 2.10 obtemos as condições sobre as entradas do Hamiltoniano de Bloch impostas pela simetria partícula-buraco.

## 2.4 Winding Number

Os invariantes topológicos são ferramentas fundamentais no estudo de materiais quânticos topológicos. Eles são grandezas físicas que permanecem inalteradas sob deformações contínuas do sistema, permitindo a classificação dos materiais topológicos em diferentes condições. Esses invariantes são frequentemente expressos em termos de números inteiros, e refletem a topologia do espaço de Hilbert do sistema. Alguns exemplos de invariantes topológicos incluem o número de Chern, o índice de Wannier, o índice  $\mathbb{Z}_2$ , dentre outros[7]. A importância dos invariantes topológicos está no fato de que eles são robustos contra perturbações e imperfeições, tornando-os ferramentas poderosas na busca por novos materiais com propriedades únicas e promissoras para aplicações na eletrônica e na computação quântica.

Em fases com a presença de *gap* entre a banda de valência e condução, com a presença das simetrias de reversão temporal, quiral e partícula-buraco do tipo CII[7] (veja Fig. 2.6), temos que o invariante topológico que descreve as fases de sistemas unidimensionais nessa classe é o *winding number*  $\mathbb{Z}$ .

No caso do modelo possuir simetria chiral com duas sub-redes de tamanho  $r/2$ , por exemplo, sabemos que, se definirmos os spinores de tal forma que as primeiras  $r/2$  entradas contenham os operadores que atuam em cima da sub-rede  $A$  e as  $r/2$  entradas seguintes os operadores que atuam na sub-rede  $B$ , então  $\mathcal{H}(k)$  assume a forma blocada anti-diagonal

$$\mathcal{H}(k) = \begin{bmatrix} 0 & \mathcal{H}_{AB}(k) \\ \mathcal{H}_{AB}^\dagger(k) & 0 \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

onde  $\mathcal{H}_{AB}(k)$  é a matriz  $r/2 \times r/2$  contendo as conexões entre as sub-redes.

O *winding number*  $W$  é definido como o número de revoluções que o número complexo  $\det[\mathcal{H}_{AB}(k)]$  faz em torno da origem do plano complexo quando  $k$  caminha pela zona de Brillouin, de  $-\pi$  à  $\pi$ .

Este determinante pode ser escrito como

$$\det[\mathcal{H}_{AB}(k)] = h_x(k) + ih_y(k) = R(k)e^{i\varphi(k)}, \quad (2.27)$$

onde  $h_x(k)$  ( $h_y(k)$ ) é a parte real (imaginária) de  $\det[\mathcal{H}_{AB}(k)]$ , enquanto  $R(k)$  e  $\varphi(k) = \tan^{-1} \left( \frac{h_y(k)}{h_x(k)} \right)$  são o módulo e ângulo do vetor no plano.

Segue-se que o *winding number* poder ser escrito como  $W = -(2\pi)^{-1} \int d\varphi$ , ou

$$W = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d_k \varphi dk \quad (2.28)$$

onde  $d_k \equiv \frac{d}{dk}$ . O sinal negativo na Eq. (2.28) é introduzido para fazer com que  $W > 0$  já que, como veremos,  $\det[\mathcal{H}_{AB}(k)]$  se enrola no sentido horário, isto é,  $d\varphi < 0$ .

Partindo de que,

$$d\varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial h_x} dh_x + \frac{\partial \varphi}{\partial h_y} dh_y, \quad (2.29)$$

podemos chegar em uma outra expressão útil para o cálculo do *winding number*:

$$W = \frac{1}{2\pi} \int_{BZ} \frac{h_x dh_y - h_y dh_x}{h_x^2 + h_y^2}. \quad (2.30)$$

A formulação acima é válida se  $\det[\mathcal{H}_{AB}(k)]$  não se anula em todos os valores de  $k$  entre  $-\pi$  e  $\pi$ . De fato, se existe  $k = k'$  tal que  $\det[\mathcal{H}_{AB}(k')] = 0$ , então o loop de  $\det[\mathcal{H}_{AB}(k)]$  passa exatamente pela origem do plano complexo quando  $k = k'$  e, portanto, o *winding number*  $W$  fica indefinido.

Vimos que na transição de fase, o *gap* se fecha. Isso acontece justamente nos pontos  $k'$  onde  $\det[\mathcal{H}_{AB}(k')] = 0$  pois, nesse caso,  $\det[\mathcal{H}(k')] = 0$ , e portanto  $\mathcal{H}(k')$  tem pelo menos um autovalor igual a zero. Mas como a simetria quiral implica que as bandas são simétricas em relação à energia  $E$  nula, então  $\mathcal{H}(k')$  tem, na verdade, pelo menos dois autovalores iguais zero, ou seja, o *gap* se fecha em  $(k = k', E = 0)$ . A simetria de reversão temporal, por sua vez, implica que as bandas são simétricas em relação a  $k = 0$ , logo ou o *gap* se fecha em  $(k = 0, E = 0)$  ou em pares de pontos simétricos em relação à  $k = 0$ ,  $(k = k_{\pm}, E = 0)$ .

Conclusão: Na transição de fase, quando o *gap* se fecha, o *winding number* se torna indefinido. Nas regiões do espaço de parâmetros onde o *gap* se mantém aberto, o *winding number* assume algum valor inteiro. Finalmente, o *bulk-boundary theorem* estabelece a relação entre o valor de  $W$  e o número de estados de borda topológicos, com  $W \neq 0$  ( $W = 0$ ) correspondendo a uma fase topológica com um número inteiro de estados de borda topológicos (fase trivial com zero estados de borda topológicos) [30].

É possível caracterizar topologicamente o sistema quando ele está na fronteira das fases com *gap*, ou seja, quando o *gap* se fecha. Seguindo a proposta da Ref. [2], quando o espectro está sem *gap*, definimos *winding numbers* locais  $\bar{W}_{\pm}$  calculados em torno de cada ponto de fechamento do *gap*  $(\bar{g}, k_{\pm})$ , onde  $\bar{g}$  é a coleção de valores críticos no espaço de parâmetros do sistema. Especificamente,  $\bar{W}_{\pm}$  é definido como o número de vezes que  $\det[\mathcal{H}_{AB}(k)]$  gira ao redor da origem do plano complexo, à medida que o ponto  $(g, k)$  se move no espaço parâmetros-momento, ao longo de um pequeno contorno anti-horário  $C_{\pm}$  centrado em  $(\bar{g}, k_{\pm})$ , sendo este o único ponto de fechamento do *gap* dentro de  $C_{\pm}$ . Analogamente ao cálculo de  $W$  na Eq. 2.30, os invariantes  $\bar{W}_{\pm}$  podem ser calculados com a fórmula,

$$\bar{W}_{\pm} = \frac{1}{2\pi} \int_{C_{\pm}} \frac{h_x dh_y - h_y dh_x}{h_x^2 + h_y^2}. \quad (2.31)$$

onde  $h_x$  e  $h_y$  varia com  $(g, k)$  circulando ao longo de  $C_{\pm}$ .

Diferentemente de  $W$ , que é um invariante global envolvendo um cálculo sobre toda a Zona de Brillouin,  $\bar{W}_{\pm}$  são locais, no sentido de que são definidos em uma pequena região no espaço parâmetro-momento. O *winding number* acumulado que caracteriza um espectro sem *gap* é dado pela soma das contribuições individuais dos pontos de fechamento de *gap* na Zona de Brillouin:  $\bar{W} = \bar{W}_{+} + \bar{W}_{-}$ .

## 2.5 Interação spin-órbita

Um ingrediente frequente em materiais topológicos é a interação *spin-órbita* que surge a partir do acoplamento do *spin* do elétron ao movimento orbital atômico, sendo esse acoplamento afetado pelas propriedades da estrutura cristalina. O acoplamento *spin-órbita* de Dresselhaus surge a partir da assimetria de inversão espacial em materiais semicondutores

[46]. Ver Figura 2.17. Esse tipo de assimetria de inversão é também muito encontrada nos dicalcogenetos de metais de transição resultando em fenômenos interessantes nessas estruturas[47].

A contribuição da interação *spin*-órbita de Dresselhaus para o Hamiltoniano de um elétron é dado por

$$\hat{H}_{\text{SO}}^D = \alpha_D(p_x\sigma_x - p_y\sigma_y), \quad (2.32)$$

onde  $\alpha_D$  é a intensidade do acoplamento de Dresselhaus, que depende das propriedades do material,  $\sigma_{x,y}$  são as matrizes de Pauli, e  $p_x$  e  $p_y$  são os momentos lineares nos eixos  $x$  e  $y$ , respectivamente.

Em um modelo de *tight – binding* unidimensional ao longo de  $x$ , a interação *spin*-órbita de Dresselhaus se torna

$$\hat{H}_{\text{SO}}^D = - \sum_{n=1}^N \sum_{\xi\xi'=\uparrow,\downarrow} i\gamma_D\sigma_x^{\xi\xi'} c_{n,\xi}^\dagger c_{n+1,\xi'} + H.c. \quad (2.33)$$

onde  $c_{n,\xi}^\dagger$  ( $c_{n,\xi}$ ) é o operador criação (destruição) para um elétron no sítio  $n$  com projeção de *spin*  $\xi = \uparrow, \downarrow$  ao longo de um eixo de quantização,  $\gamma_D \propto \alpha_D$  é a intensidade da interação, com  $\sigma_x^{\xi\xi'}$  o elemento  $\xi\xi'$  de  $\sigma_x$ ,  $N$  o número total de sítios, e  $H.c. \rightarrow$  "hermitiano conjugado".

Além do acoplamento *spin*-órbita devido a assimetria de inversão do próprio cristal, podemos induzir outra interação *spin*-órbita seja pela construção de uma heteroestrutura ou pela aplicação de uma campo elétrico externo perpendicular ao plano de movimento dos elétrons, ou ambos, gerando uma quebra de simetria de reflexão na direção de crescimento da heteroestrutura ou do campo. Essa é a chamada interação *spin*-órbita de Rashba. A falta de simetria de reflexão através da interface cria um campo elétrico perpendicular à interface, que modifica a distribuição do potencial ao longo da interface. Esse campo elétrico efetivo, por sua vez, produz uma perturbação no acoplamento *spin*-órbita dos elétrons. A interação *spin*-órbita de Rashba tem sido estudada experimentalmente em vários sistemas, como em interfaces de camadas semicondutoras [48] e superfícies de metais pesados [49].

A interação *spin*-órbita de Rashba[50] pode ser descrita pela seguinte equação:

$$\hat{H}_{\text{SO}}^R = \alpha_R(\sigma_x p_y - \sigma_y p_x), \quad (2.34)$$

onde  $\alpha_R$  é a constante de acoplamento de Rashba.

Em um modelo de *tight – binding* unidimensional ao longo de  $x$ , podemos reescrever a equação para a interação *spin*-órbita de Rashba como

$$\hat{H}_{\text{SO}}^R = - \sum_{n=1}^N \sum_{\xi\xi'=\uparrow,\downarrow} i\gamma_R(n)\sigma_y^{\xi\xi'} c_{n,\xi}^\dagger c_{n+1,\xi'} + H.c. \quad (2.35)$$



onde  $\gamma_R \propto \alpha_R$  é a intensidade da interação, com  $\sigma_y^{\xi\xi'}$  o elemento  $\xi\xi'$  de  $\sigma_y$ . Aqui  $\gamma_R(n) = \gamma_R + \gamma'_R(n)$ , sendo  $\gamma_R$  ( $\gamma'_R(n)$ ) a contribuição da interação *spin*-órbita de Rashba intrínseca do material (devida ao campo elétrico externo). Essa última pode ter uma dependência espacial com  $n$  caso a intensidade do campo elétrico externo tenha uma dependência espacial.

## 2.6 Fios Quânticos

A escolha de sistemas quânticos para a realização de processamento e transmissão de informação tem se tornado cada vez mais relevante na atualidade. Isso se deve ao fato de que os sistemas quânticos possuem propriedades únicas que os tornam capazes de realizar tarefas que seriam impossíveis para sistemas clássicos. Além disso, a tecnologia quântica tem potencial para revolucionar áreas como criptografia, computação, comunicação e simulação de sistemas complexos [51, 52, 53].

No entanto, a escolha do sistema quântico adequado para uma determinada aplicação é um desafio que envolve vários fatores, como a facilidade de manipulação dos qubits (os bits quânticos) [51], a robustez do sistema em relação a ruídos e erros [54] e a disponibilidade de recursos tecnológicos [55].

Nos últimos anos, tem havido um grande interesse na pesquisa em fios quânticos e nas suas potenciais aplicações em tecnologias quânticas, como a computação quântica e a comunicação quântica. Esse interesse tem sido impulsionado por avanços significativos na fabricação e no controle de dispositivos quânticos de estado sólido, que incluem, além dos fios quânticos, outros sistemas como pontos quânticos e circuitos supercondutores [56, 57].

A pesquisa em fios quânticos tem sido particularmente intensa, com vários grupos explorando diferentes materiais e geometrias de fios para alcançar uma melhor eficiência e controle dos qubits quânticos [58, 59, 60]. Além disso, o uso de fios quânticos tem sido proposto como uma plataforma promissora para a criação de redes quânticas, que podem ter aplicações em comunicação segura e em simulações quânticas distribuídas [61, 62, 63].

Nesse contexto, as partículas de Majorana têm sido alvo de grande interesse, uma vez que elas possuem propriedades topológicas que as tornam intrinsecamente protegidas contra perturbações externas e podem ser preditas em semicondutores unidimensionais [57, 64]. Recentemente, pesquisadores conseguiram observar essas partículas em fios quânticos de estado sólido [57], abrindo novas possibilidades para a criação de qubits quânticos robustos e aprimorando a compreensão dos fenômenos quânticos em sistemas de baixa dimensionalidade. Essa descoberta representa um marco importante na pesquisa de fios quânticos e na busca por tecnologias quânticas mais avançadas. Inclusive, em estudos recentes foi relatado experimentalmente a evidência de topologia de Majorana em uma junção de Josephson planar [65].

A produção de fios quânticos em heteroestruturas semicondutoras é alcançada através de várias técnicas, incluindo epitaxia de feixe molecular, crescimento de vapor-líquido-sólido e litografia de feixe de elétrons. Em 2006 Hong Jin Fan et al [66] descreve como esses procedimentos são realizados, mostrando resultados como os da Figura 2.7, ao qual descreve um dos processos utilizados realizando fotolitografia e mostra fios quânticos de ZnO gerados a partir desse processo.

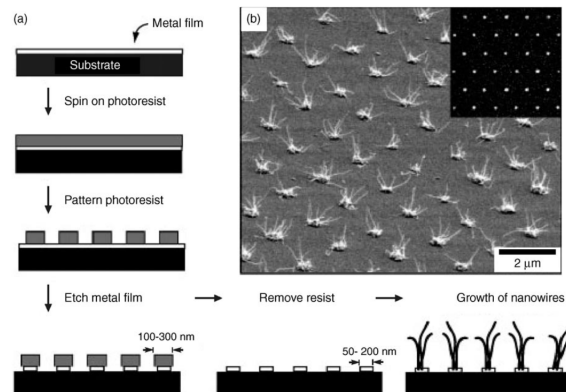


Figura 2.7 – Diagrama esquemático que ilustra a processo de fabricação de fios quânticos a partir de pontos catalíticos de ouro através da fotolitografia de fase deslocada e corrosão, e o crescimento de fios quânticos. b) Um exemplo de fio quânticos de ZnO em uma matriz hexagonal. Imagem tirada de [66]

A técnica de epitaxia de feixe molecular envolve a deposição de camadas atômicas de materiais semicondutores em uma superfície cristalina previamente preparada. Essas camadas atômicas são depositadas em uma sequência cuidadosamente controlada para criar uma estrutura em camadas que pode ser convertida em um fio quântico através da remoção seletiva de algumas camadas. A técnica de crescimento de vapor-líquido-sólido envolve a deposição de uma gotícula de metal, geralmente ouro, em uma superfície cristalina. O material semicondutor é então depositado sobre o metal, que atua como um catalisador para o crescimento do fio quântico. A litografia de feixe de elétrons é uma técnica que envolve a utilização de um feixe de elétrons para criar um padrão em uma camada de material fotossensível. Esse padrão é então transferido para a superfície cristalina, que é posteriormente utilizada para o crescimento do fio quântico.

Os fios quânticos em heteroestruturas semicondutoras têm propriedades quânticas únicas, que são devido à sua pequena escala e limitações dimensionais. Essas propriedades incluem a quantização de energia e momento angular. O resultado é uma estrutura com propriedades eletrônicas que podem ser ajustadas para um conjunto específico de aplicações eletrônicas, como dispositivos semicondutores de alta eficiência, transistores de único elétron, células solares, sensores, lasers e detectores de fótons únicos.

Devido sua baixa dimensão, torna-se difícil a interação com fios quânticos visando o aparecimento de novas propriedades. Uma das formas de se contornar essa desvantagem é

o efeito de proximidade induzido pela junção de materiais diferentes. Uma das principais vantagens do uso do efeito de proximidade é que ele permite a criação de materiais híbridos que possuem propriedades únicas. Por exemplo, ao utilizar o efeito de proximidade para depositar um material sobre outro, é possível combinar as propriedades eletrônicas desses materiais, criando novas propriedades que não existiam antes. Isso pode ser utilizado para criar materiais com propriedades magnéticas, elétricas e óticas únicas. Por exemplo, a deposição de um fio quântico em uma heteroestrutura semicondutora com Rashba possibilita a existência dos estados de borda de Majorana[67].

## 3 Multicriticidade em um isolante topológico unidimensional

### 3.1 Modelo e teoria

Em nossa investigação, será analisado um sistema composto por um fio quântico que é inserido na interface entre dois semicondutores. O fio é submetido a um arranjo de eletrodos que são distribuídos periodicamente ao longo do fio, como ilustrado na Figura 3.8. Em nosso modelo, os elétrons se movem através do fio por meio de hopping e são afetados pelas interações *spin*-órbita de Rashba e Dresselhaus, que são comumente encontradas em vários materiais cristalinos, especialmente em semicondutores. A heteroestrutura de semicondutores tem o papel de gerar a assimetria de inversão na direção perpendicular ao fio quântico, gerando a interação *spin*-órbita de Rashba. A estrutura cristalina do fio quântico terá assimetria de inversão, dando surgimento à interação *spin*-órbita de Dresselhaus.

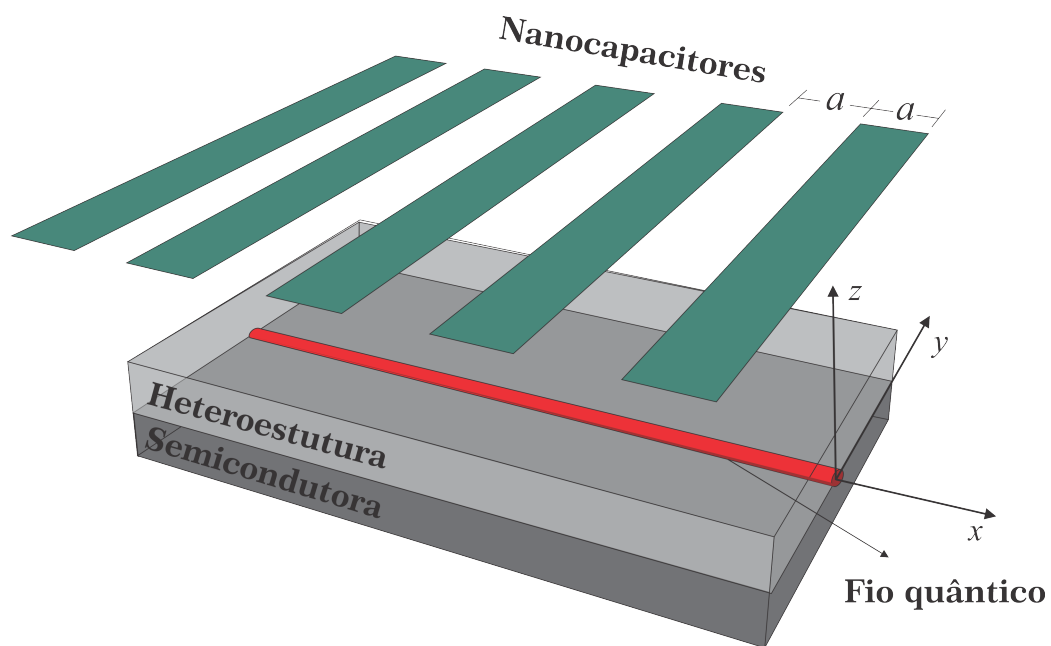


Figura 3.8 – Arranjo de eletrodos distribuídos periodicamente sobre um fio quântico na interface de uma heteroestrutura semicondutora.

A cadeia de eletrodos depositada sobre o fio pode induzir uma modulação espacial periódica em cada uma das energias consideradas no modelo. Essa modulação é crucial, pois certos termos modulados podem induzir inversão de *spin* e, portanto, comportamentos não triviais. É importante notar que assumimos que o preenchimento do fio é tal que seu potencial químico é nulo, ou seja, sua energia de Fermi é ajustada em zero. Isso é relevante

para garantir que o sistema tenha simetria quiral, como veremos.

Sendo mais preciso, consideramos uma rede unidimensional com  $N$  sítios ocupados por elétrons com hopping de primeiros vizinhos e sujeitos a interações *spin*-órbita de Dresselhaus e Rashba, sendo que esta última é espacialmente modulada. O Hamiltoniano de *tight – binding* correspondente é escrito como:

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^N \sum_{\alpha\alpha'=\uparrow,\downarrow} h_{\alpha\alpha'}(n) c_{n,\alpha}^\dagger c_{n+1,\alpha'} + H.c. \quad (3.1)$$

onde  $c_{n,\alpha}^\dagger$  ( $c_{n,\alpha}$ ) é o operador de criação (aniquilação) de um elétron no sítio  $n$  com projeção de *spin*  $\alpha = \uparrow, \downarrow$  ao longo de um eixo de quantização  $z$ . Os elementos da matriz são dados por  $h_{\alpha\alpha'}(n) = -t\delta_{\alpha\alpha'} - i\gamma_D\sigma_x^{\alpha\alpha'} - i\gamma_R(n)\sigma_y^{\alpha\alpha'}$ , onde  $\sigma_{x(y)}$  é a matriz de Pauli  $x(y)$  e os parâmetros reais  $t$ ,  $\gamma_D$  e  $\gamma_R(n)$  são as amplitudes de hopping, acoplamento *spin*-órbita Dresselhaus e Rashba, respectivamente. Com esta escolha de base, a cadeia está ao longo do eixo  $x$ . O parâmetro Rashba é modulado espacialmente como  $\gamma_R(n) = \gamma_R + \gamma'_R \cos(2\pi qn + \phi)$ , onde  $2\pi q/a$  é número de onda ( $a$  é o espaçamento da rede) e  $\phi$  é a fase da modulação em relação à rede subjacente. Este Hamiltoniano pertence à classe de modelos generalizados de Aubry-André-Harper [68, 69]. Em Ref. [70], um Hamiltoniano similar foi desenvolvido de uma descrição efetiva de um fio quântico curvo. Um procedimento diferente, com um potencial químico periódico adicionado e interações de elétrons, pode ser obtida aplicando um potencial a um fio quântico com uma matriz de eletrodos nanométricos [71]. Com condições de contorno periódicas,  $\hat{H}$  é invariante sob translações por uma célula unitária, cada célula contendo  $r = 1/q$  sítios.

Realizando uma rotação na base em relação ao *spin*, tal que podemos separar as contribuições de conservação e inversão de *spin*. Escolhemos a nova base:

$$\begin{aligned} d_{n,+} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{-i\theta/2}c_{n,\uparrow} - e^{i\theta/2}c_{n,\downarrow}) \\ d_{n,-} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-e^{-i\theta/2}c_{n,\uparrow} + e^{i\theta/2}c_{n,\downarrow}) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Com  $\theta = \arctan(\gamma_D/\gamma_R)$ , a equação 3.1 assume a forma

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^N \sum_{\tau=\pm} [\alpha_n^\tau d_{n,\tau}^\dagger d_{n+1,\tau} + \beta_n d_{n,\tau}^\dagger d_{n+1,\tau}] + H.c. \quad (3.3)$$

onde  $\tau = \pm$  rotula as projeções de *spin* ao longo do novo eixo de quantização determinado pela combinação dos acoplamentos de Dresselhaus e Rashba e onde as intensidades  $\alpha_n^\tau$  do acoplamento de conservação de *spin* e  $\beta_n$  do acoplamento de inversão de *spin* são dadas por

$$\begin{aligned} \alpha_n^\tau &= -(t + i\tau\gamma_{\text{eff}}) - i\tau\gamma_{R'}\cos(\theta)\cos(2\pi qn + \phi), \\ \beta_n &= i\gamma_{R'}\sin(\theta)\cos(2\pi qn + \phi), \end{aligned} \quad (3.4)$$

onde  $\gamma_{\text{eff}} = \sqrt{\gamma_R^2 + \gamma_D^2}$ .

Impondo condições periódicas de contorno,  $\hat{H}$  é invariante sob translação em uma rede com  $M = N/r$  células unitárias, com  $r = 1/q$  sítios por célula unitária. A equação 3.3 pode, portanto, ser reescrita em termos de contribuições intra e intercelulares, da seguinte forma

$$\hat{H} = \sum_{m=1}^M \left[ \sum_{n=1}^{r-1} \sum_{\tau=\pm} \mathcal{H}_{\text{intra}} + \mathcal{H}_{\text{inter}} \right] + H.c., \quad (3.5)$$

com

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{intra}} &= \alpha_n^\tau d_{m,n}^{\tau\dagger} d_{m,n+1}^\tau + \beta_n d_{m,n}^{\tau\dagger} d_{m,n+1}^{-\tau}, \\ \mathcal{H}_{\text{inter}} &= \alpha_r^\tau d_{m,r}^{\tau\dagger} d_{m+1,1}^\tau + \beta_r d_{m,r}^{\tau\dagger} d_{m+1,1}^{-\tau}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

O operador de criação (aniquilação) de uma partícula no sítio  $n$  da célula unitária  $m$  com projeção de *spin*  $\tau$  é denotado por  $d_{m,n}^{\tau\dagger}$  ( $d_{m,n}^\tau$ ). A Figura 3.9 ilustra os saltos de conservação de *spin* e inversão de *spin* dentro e através de uma célula unitária.

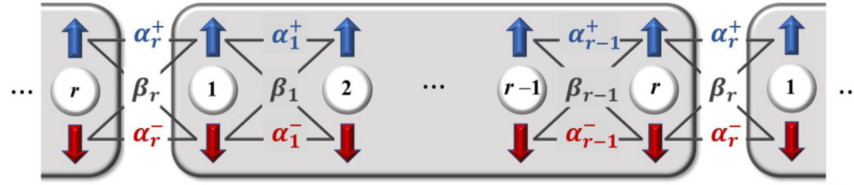


Figura 3.9 – Os saltos intra (inter)-célula agem dentro (através) de uma célula unitária com  $r$  sítios; os saltos  $\alpha$  conservam o *spin* e os saltos  $\beta$  invertem o *spin*.

Ao transformar os operadores de elétrons em relação à coordenada de posição da célula unitária  $m$  por meio da transformada de Fourier, temos

$$d_{m,n}^\tau = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{k=-\pi}^{\pi} d_{k,n}^\tau e^{ikm}, \quad (3.7)$$

onde  $k = k_j = \pm 2\pi j/M$ ,  $j = \{0,1,\dots,M/2\}$ . Portanto as equações 3.5 e 3.6 se tornam

$$\hat{H} = \sum_{k=-\pi}^{\pi} \sum_{n,n'=1}^r \sum_{\tau\tau'=\pm} d_{k,n}^{\tau\dagger} \mathcal{H}_{n\tau,n'\tau'}(k) d_{k,n'}^{\tau'}, \quad (3.8)$$

com

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{n\tau,n'\tau'}(k) &= \alpha_n^\tau \delta_{n',n+1} \delta_{\tau',\tau} + \beta_n \delta_{n',n+1} \delta_{\tau',-\tau} \\ &+ \alpha_{n-1}^{\tau*} \delta_{n',n-1} \delta_{\tau',\tau} + \beta_{n-1}^* \delta_{n',n-1} \delta_{\tau',-\tau} \\ &+ \alpha_r^{\tau*} e^{-ik} \delta_{n,1} \delta_{n',r} \delta_{\tau',\tau} + \beta_r^* e^{-ik} \delta_{n,1} \delta_{n',r} \delta_{\tau',-\tau} \\ &+ \alpha_r^\tau e^{+ik} \delta_{n,r} \delta_{n',1} \delta_{\tau',\tau} + \beta_r e^{+ik} \delta_{n,r} \delta_{n',1} \delta_{\tau',-\tau}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Para definir o Hamiltoniano na forma matricial, precisamos primeiro definir os spinors. Procedemos definindo o spinor de linha  $d_k^\dagger$  de dimensão  $2r$ , formado por operadores

de criação, particionado em duas subredes - uma formada pelos sítios intracelulares com rótulos ímpares e a outra pelos com rótulos pares. Isso resulta em:

$$d_k^\dagger = (d_{k,1}^{+\dagger}, d_{k,1}^{-\dagger}, \dots, d_{k,r-1}^{+\dagger}, d_{k,r-1}^{-\dagger}, d_{k,2}^{+\dagger}, d_{k,2}^{-\dagger}, \dots, d_{k,r}^{+\dagger}, d_{k,r}^{-\dagger}) \quad (3.10)$$

onde as primeiras (últimas)  $r$  entradas do spinor  $d_k$  recebem os operadores de criação definidos na subrede dos sítios intracelulares ímpares (pares), com os operadores para *spins* para cima e para baixo no mesmo sítio colocados lado a lado. Um spinor coluna de dimensão  $2r$  é definido agrupando os operadores de aniquilação da mesma forma.

Na forma matricial o Hamiltoniano 3.8 é dado por

$$\hat{H} = \sum_{k=-\pi}^{\pi} d_k^\dagger \mathcal{H}(k) d_k \quad (3.11)$$

onde, para o spinor escolhido 3.10, temos

$$\mathcal{H}(k) = \frac{\sigma_x}{2} \otimes [Q(k) + Q^\dagger(k)] + \frac{i\sigma_y}{2} \otimes [Q(k) - Q^\dagger(k)] \quad (3.12)$$

que equivale a

$$\mathcal{H}(k) = \begin{bmatrix} 0 & Q(k) \\ Q^\dagger(k) & 0 \end{bmatrix}, \quad (3.13)$$

com a matriz  $r \times r$ ,  $Q(k)$ , dada por

$$Q(k) = \begin{bmatrix} A_1 & 0 & 0 & \dots & 0 & zA_r^* \\ A_2^* & A_3 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & A_{r-2}^* & A_{r-1} \end{bmatrix}, \quad (3.14)$$

onde  $z = e^{-ik}$  e

$$A_n = \begin{bmatrix} \alpha_n^+ & \beta_n \\ \beta_n & \alpha_n^- \end{bmatrix}. \quad (3.15)$$

De modo que as matrizes  $A_n$  são matrizes  $2 \times 2$  com seus elementos diagonais (fora da diagonal) sendo a amplitude de hopping com conservação (inversão) de *spin*, definidos em 3.4. Para uma cadeia com  $r = 4$  por célula unitária,  $Q(k)$  é dado por

$$Q(k) = \begin{bmatrix} A_1 & e^{-ik}A_4^* \\ A_2^* & A_3 \end{bmatrix}. \quad (3.16)$$

com  $n = \{1, \dots, 4\}$ . Para as amplitudes de hopping de conversão e inversão de *spin*, foram adotados  $t = 1$  e  $\gamma'_R = 13.5$ . Com isso, o modelo é completamente parametrizado por  $\gamma_{\text{eff}}$ ,  $\theta$  e  $\phi$ .

Quando  $r$  é um número inteiro par, o Hamiltoniano de Bloch  $\mathcal{H}(k)$  de dimensão  $2r \times 2r$  pertence à classe de simetria CII da classificação de Altland-Zirnbauer [33], sendo

invariante sob simetria quiral e de reversão temporal. De forma diferente, a versão de dois bandas do modelo, com  $r = 1$  sítio por célula unitária, suporta apenas a simetria de reversão temporal e, portanto, pertence à classe AII, que é trivial em uma dimensão [33]. Gerar uma topologia não trivial a partir de um modelo de duas bandas trivial, aumentando o número de bandas, é uma possibilidade interessante apresentada pelo presente modelo.

As fases com *gap* do modelo de  $2r$  bandas com preenchimento pela metade (com  $r$  par) em (1) são diferenciadas pelo invariante topológico winding number,  $W$ ,  $2\mathbb{Z}$  por ser da classe CII [33]. Para os pontos no espaço de parâmetros em que o *gap* se fecha, o espectro sem *gap* preenchido pela metade pode ser caracterizado pelos winding numbers "locais"  $\bar{W}_{\pm}$  [72] (com  $\pm$  aqui rotulando dois pontos de fechamento de *gap* simetricamente localizados na zona de Brillouin), análogo a como um nó Weyl em um semimetal é caracterizado por uma carga topológica [73].

## 3.2 Resultados e interpretação

A Figura 3.10 mostra o resultado de um cálculo numérico de  $W$  e  $\bar{W}_{\pm}$  no espaço de parâmetros tridimensional  $(\gamma_{\text{eff}}, \theta, \phi)$  quando  $r = 4$ ,  $t = 1$  e  $\gamma'_R = 13.5$ . Restringimos  $\theta \in [0, \pi]$  e  $\phi \in [0, \frac{\pi}{2}]$  já que o diagrama de fase é periódico com período  $\pi$  ao longo de  $\theta$  e  $\frac{\pi}{2}$  ao longo de  $\phi$ . O diagrama de fase consiste em fases com *gap* topologicamente não-triviais (triviais) - as regiões pontilhadas (vazias) onde  $W = 2$  ( $W = 0$ ) - separadas por superfícies críticas coloridas em laranja (azul) se os correspondentes nós de fechamento de *gap* carregam números de enrolamento local  $\bar{W}_{\pm} = 1$  ( $\bar{W}_{\pm} = -1$ ). As interseções das superfícies críticas, representadas em amarelo, definem linhas multicríticas ao longo das quais  $\bar{W}_{\pm} = 0$ .

As superfícies críticas são de dois tipos: o plano A em  $\phi = \pi/4$  e as superfícies B que são curvas em direção a  $\theta = [0, \pi]$  para pequenos  $\gamma_{\text{eff}}$  e tornam-se planas para grandes  $\gamma_{\text{eff}}$ . A razão para escolher  $r = 4$  pode agora ser explicada: essa escolha fornece os requisitos mínimos da classe considerada que suportam um diagrama de fase multicrítico.

Quando os parâmetros do modelo  $(\gamma_{\text{eff}}, \theta, \phi)$  tomam valores no plano A, o *gap* das bandas no espaço  $k$  se fecha, resultando em duas degenerescências de banda em pontos  $k_{\pm}$  simetricamente localizados na Zona de Brillouin, como dito anteriormente. Formalmente, adotando a análise usada em Ref. [74], descobre-se que para qualquer valor de  $\gamma_{\text{eff}}$  e  $\theta$ , escolhendo  $\phi = \frac{\pi}{4}$ ,

$$\mathcal{M}(k)\mathcal{H}(k)\mathcal{M}^{-1}(k) = \mathcal{H}(k), \quad (3.17)$$

onde  $\mathcal{H}(k)$  é a matriz de Bloch na equação 3.13 e  $\mathcal{M}(k)$  é a matriz unitária de simetria de espelho (composta por uma inversão de sítio e uma inversão de *spin*). Conforme indicado pela análise no trabalho de Malard et al [74] a combinação dessa simetria de espelho ( $\mathcal{M}$ )



com as simetrias quiral ( $S$ ) e de reversão temporal ( $T$ ) garante que qualquer ponto no plano  $A$  suporte duas degenerescências de banda simétricas em energia zero na zona de Brillouin. Em outras palavras, essas degenerescências de banda podem ser movidas ao redor da zona de Brillouin, mas não podem ser removidas ao alterar um único parâmetro,  $\gamma_{\text{eff}}$  ou  $\theta$ .

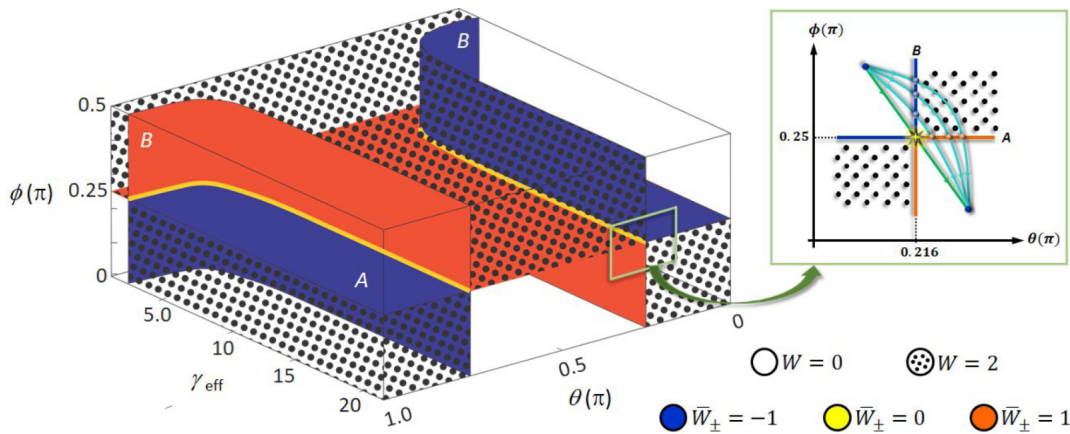


Figura 3.10 – Winding number  $W$  e winding number local  $\bar{W}_{\pm}$  no espaço de parâmetros tridimensional  $(\gamma_{\text{eff}}, \theta, \phi)$  do modelo. O diagrama de fases consiste em fases isolantes topologicamente não triviais (pontilhado) onde  $W = 2$  e fases isolantes triviais (vazio) onde  $W = 0$ , separados por superfícies críticas  $A$  e  $B$  onde o espectro exhibe um par de nós de fechamento de  $gap$  localizados simetricamente na zona de Brillouin com  $\bar{W}_{\pm} = -1$  (azul),  $\bar{W}_{\pm} = 1$  (laranja) e  $\bar{W}_{\pm} = 0$  (amarelo), sendo este último o que define as linhas multicríticas do modelo. Na Figura menor, são mostrados caminhos que conectam duas regiões com  $W = 0$  em uma seção transversal para um valor alto de  $\gamma_{\text{eff}}$  do diagrama de fases. Ao longo dos caminhos curvos, o sistema passa por duas transições de fase topológicas consecutivas de segunda ordem, a primeira na linha crítica  $B$  e a segunda na linha  $A$ . À medida que os caminhos se aproximam da linha reta que atravessa o ponto multicrítico, as transições de fase topológicas de segunda ordem ficam mais próximas no espaço de parâmetros e eventualmente se fundem em uma não analiticidade de quarta ordem no ponto multicrítico

Quanto às superfícies críticas do tipo  $B$ , quando os parâmetros do modelo assumem valores nessas superfícies, o  $gap$  de banda também fecha em energia zero, resultando novamente em degenerescências de banda simétricas no tempo e em energia zero na zona de Brillouin. No entanto, diferentemente das degenerescências impostas pelas simetrias  $M$ ,  $S$  e  $T$  no plano  $A$ , essas degenerescências são acidentais porque podem ser removidas alterando o valor de um único parâmetro,  $\gamma_{\text{eff}}$  ou  $\theta$ . O fechamento de  $gap$  em  $A$  e  $B$  ocorre através da formação de um par de nós de energia zero simétricos em reversão temporal que definem os vértices de duas cones de Dirac 1D na Zona de Brillouin, portando winding numbers locais iguais,  $W_{+} = W_{-}$ . Linhas multicríticas são geradas a partir das interseções do plano  $A$  e das superfícies críticas curvas  $B$  do modelo.

As densidades energias do estado fundamental  $\epsilon$ , definida como a energia do estado fundamental dividida pelo número de células unitárias, foram obtidas para o conjunto de

parâmetros sobre os planos críticos, A e B, Figura 3.11 (a) e (c), e a linha multicrítica, Figura 3.12 (a), no diagrama de fase.

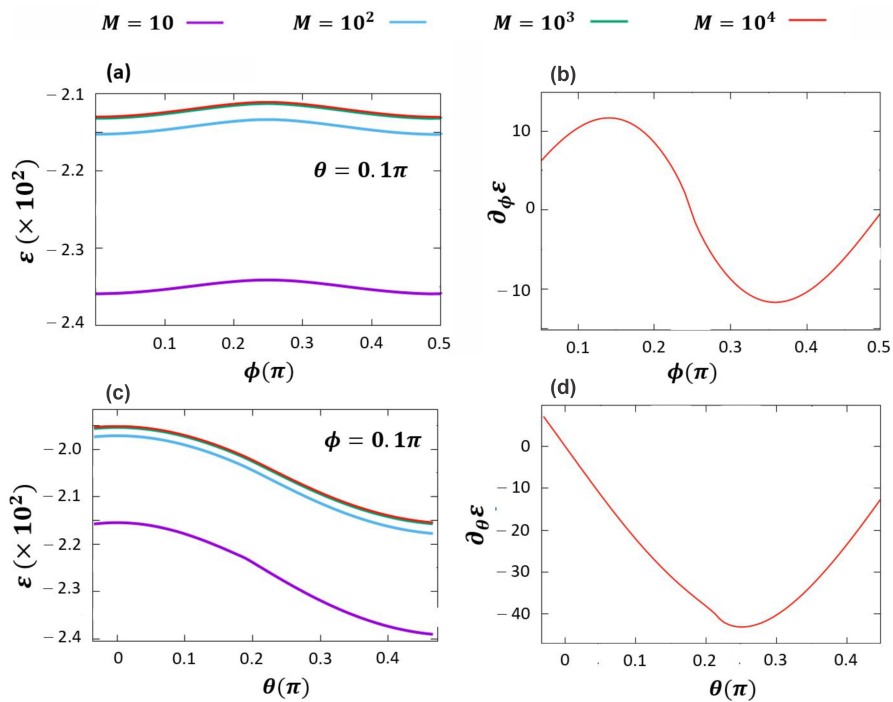


Figura 3.11 – Densidade de energia do estado fundamental  $\epsilon$ , (a) e (c), e suas primeiras derivadas, (b) e (d), para uma transição de fase topológica quântica entre uma fase trivial  $W = 0$  e uma fase  $W = 2$  topologicamente não trivial através das superfícies críticas A, (a)-(b), com  $\theta = 0,1\pi$ , e B, (c)-(d), com  $\phi = 0,1\pi$ . Nos gráficos,  $M$  é o número de células unitárias.

Afim de analisar o comportamento crítico anômalo ao cruzar a linha multicrítica, primeiramente, vamos observar o caráter das transições de fase quânticas topológicas em A, Fig. 3.11 (a)-(b), e B, Fig. 3.11 (c)-(d), saindo de uma fase trivial com  $W = 0$  para uma fase topológica com  $W = 2$ : em ambos os casos, as primeiras derivadas da densidade de energia do estado fundamental são contínuas, as segundas derivadas são descontínuas para o conjunto de valores críticos dos parâmetros de controle  $\theta$  e  $\phi$ , ver as Figuras 3.13 (a) e (b), indicando uma transição de fase quântica de segunda ordem.

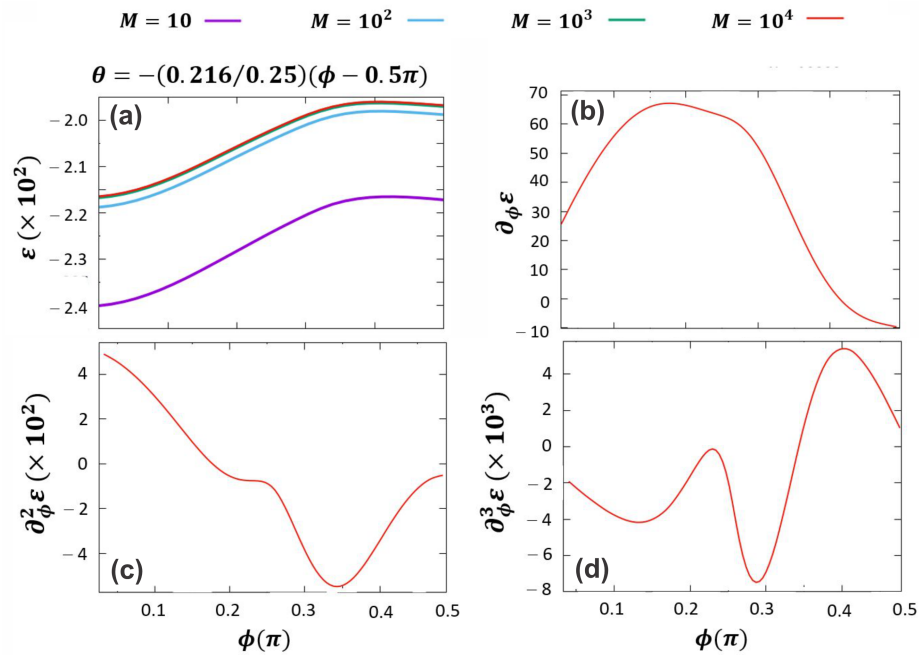


Figura 3.12 – Densidade de energia do estado fundamental  $\epsilon$ , (a), e suas derivadas até a terceira ordem, (b)-(d), para um caminho de  $W = 0 \rightarrow 0$  parametrizado por  $\theta = -(0.216/0.25)(\phi - 0.5\pi)$ , que corta a linha multicrítica. Nos gráficos,  $M$  é o número de células unitárias.

Ao cruzar uma linha multicrítica ao longo de um caminho que conecta duas regiões no diagrama de fases com o mesmo  $W$ , obtém-se um resultado diferente. Agora, as derivadas da energia do estado fundamental são suaves até a terceira ordem, Figura 3.12(b)-(d), mas com uma descontinuidade na quarta derivada, como mostra a Fig. 3.13 (c). Essas figuras descrevem uma transição  $W = 0 \rightarrow 0$  ao longo do caminho  $\theta = -(0.216/0.25)(\phi - 0.5\pi)$  representado na inserção da Fig. 3.10. É importante ressaltar que a descontinuidade na quarta derivada é insensível à escolha do caminho através da linha multicrítica.

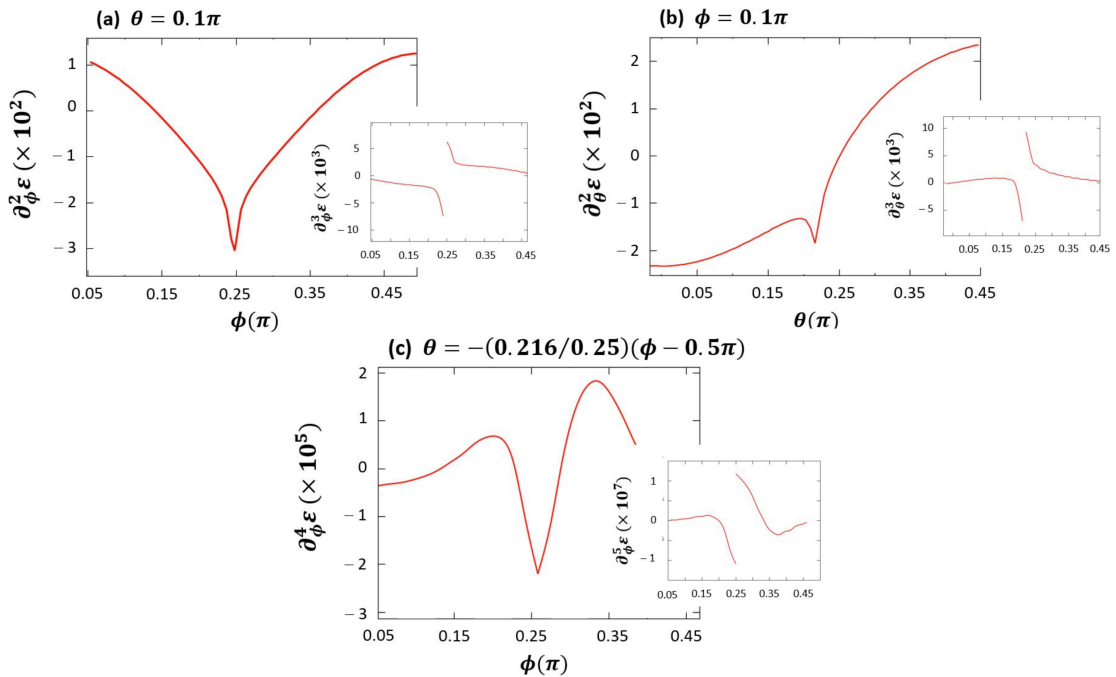


Figura 3.13 – Derivada de segunda ordem da densidade de energia de estado fundamental  $\epsilon$ , (a)-(b), para uma transição de fase topológica quântica entre uma fase trivial  $W = 0$  e uma fase topologicamente não trivial  $W = 2$  através do plano crítico A com  $\theta = 0.1\pi$ , (a), e da superfície crítica B com  $\phi = 0.1\pi$ , (b). Derivada de quarta ordem de  $\epsilon$  para um caminho  $W = 0 \rightarrow 0$  parametrizado por  $\theta = -(0.216/0.25)(\phi - 0.5\pi)$  que corta a linha multicrítica, (c). As inserções em (a)-(c) mostram a próxima derivada de  $\epsilon$ . Em todos os painéis,  $\gamma_{\text{eff}} = 20$ . Os dados numéricos foram obtidos para uma cadeia com  $10^4$  células unitárias para a qual  $\epsilon$  convergiu para o limite termodinâmico e tornou-se independente do tamanho do sistema (veja Figs. 3.11 e 3.12).

Na teoria convencional das transições de fase quânticas, uma não-analiticidade na energia do estado fundamental não ocorre, exceto em um ponto crítico que separa fases que são distintas por simetria ou topologia [17, 3]. O presente modelo de um isolante de banda topológica desafia essa noção: a energia do estado fundamental se torna não analítica em linhas multicríticas no diagrama de fase, associado com o fechamento do *gap*, e ainda assim não há mudança de simetria ou do invariante topológico. Uma quebra espontânea de simetria é desconsiderada pelo fato de que temos um estado fundamental isolante, seja em uma fase topologicamente trivial ou não trivial. Com as duas regiões carregando os mesmos winding numbers  $W$ , claramente não há mudança de topologia, conforme definido pela classificação de Altland-Zirnbauer (AZ) [33].

Portanto, tendo excluído quebra de simetria e transições topológicas, conjecturamos que um estado fundamental na proximidade de uma QPT entre fases topológicas protegidas por simetria pode desenvolver um comportamento crítico sem passar por uma QPT. Para o tipo de diagrama de fase como na Fig. 3.10, pode-se interpretar a ocorrência de uma não-analiticidade na linha multicrítica como um “vestígio” das não-analiticidades normais nas duas superfícies críticas que se cruzam. Mas como as duas não-analiticidades de segunda

---

ordem conspiram para produzir uma de ordem superior, sinalizando falsamente uma QPT?

A teoria convencional de comportamento multicrítico em QPTs de quebra de simetria não é muito útil. Tais transições são impulsionadas por flutuações quânticas em um parâmetro de ordem local. Isso produz um comportamento multicrítico com novos expoentes críticos, ou uma transição de primeira ordem aparente, mas não uma de ordem superior [75]. Já para TQPTs de isolantes de bandas topológicas, como no presente caso, as transições não são causadas por flutuações de desordem em um parâmetro de ordem local, mas sim por um rearranjo do diagrama de fase dos estados de Bloch de partícula única que compõem o estado fundamental. Isso abre espaço para fenômenos não encontrados nas TQPTs de quebra de simetria, sendo o exemplo a interação inesperada entre topologia e multicriticidade descoberta em nosso trabalho. Embora nossa descoberta tenha sido estabelecida para uma classe particular de Hamiltonianos, resultados semelhantes podem ser derivados para outros modelos que exibem multicriticidade topológica [76]. Exemplos incluem o modelo de Haldane para um isolante de Chern [77], o modelo de Creutz com supercondutividade induzida [78] e a cadeia de Kitaev dimerizada [79].

## **Parte II**

# **Comportamento Excitônico em Sistemas Bidimensionais**

# 1 Apresentação

As impressionantes propriedades do grafeno impulsionaram o aumento da investigação de novos materiais bidimensionais (2D), como a combinação de camadas de grafeno para a composição de bicamadas de grafeno [80] e grafeno sobre nitreto de boro [81], ou mesmo novos materiais 2D, como o borofeno [82] e o fosforeno [83]. Entre eles, estão emergindo os dicalcogenetos de metais de transição, como materiais semicondutores de próxima geração [47, 84, 85, 86]. A notoriedade destes materiais vem de propriedades como a ausência de simetria de inversão. Essa característica permite que ocorra uma regra de seleção ótica, de modo que a luz circularmente polarizada  $\sigma^+$  ( $\sigma^-$ ) se acopla exclusivamente ao vale K (K') [87]. Além disso, os vales inequivalentes citados, K e K', possuem um gap de banda direto na faixa do visível do espectro eletromagnético [85]. Outros aspectos importantes são o forte acoplamento spin-órbita presente nos TMD's [88, 89] e por possuir simetria de reversão temporal, as bandas de energia para momentos opostos são degeneradas, porém com o spin invertido. Além disso, possuem uma forte interação Coulombiana entre o elétron e buraco [90], resultado de uma blindagem dielétrica reduzida, tendo uma alta energia de ligação do éxciton [91, 92].

Apesar das promissoras aplicações das monocamadas de TMD para a valetrônica, elas possuem restrições. Uma delas é o curto tempo de vida dos éxcitons devido à forte interação elétron-buraco [93, 94, 95, 96], restringindo a manipulação e aplicação dos estados excitônicos para fins de processamento de informação quântica a tempos muito curtos. A junção dessas camadas únicas formando bicamadas de heteroestruturas, ligadas por interação de van der Waals, pode ser uma solução para explorar mais profundamente o potencial desses materiais, possibilitando assim, gerar uma gama de novos dispositivos óticos. Uma das grandes vantagens desse tipo de sistema é justamente a possibilidade de éxcitons do tipo intercamada (elétron e buraco em camadas distintas) além dos intracamada (elétron e buraco na mesma camada) [94, 95]. Dentre alguns processos de espalhamento de éxcitons nas heteroestruturas TMD estão o espalhamento de carga ultrarápida [97], controle do tempo de espalhamento intervale dos éxcitons intercamada [98], controle da polarização do vale dos éxcitons tripleto e singleto [99]. Além das regras de seleção modificadas pela heteroestrutura permitiré éxcitons de spin-proibido (tripletos) brilharem com um tempo de vida ultralongo, na faixa de centenas de nanossegundos [100].

Portanto, as heteroestruturas de TMD possuem uma riqueza de processos e portadores de informação que as tornam sistemas ideais para aplicações em novos dispositivos em computação quântica e optoeletrônica. Por exemplo, quando irradiamos um laser com luz circularmente polarizada sobre esses materiais, podemos manipular a população de éxcitons entre os vales K e K' para obter uma proporção desejada de luz circularmente polarizada

$\sigma^+$  e  $\sigma^-$ , o que é útil para transmitir ou processar informações. Esta informação pode ser acessada a pela polarização do vale para certo potencial externo. Além disso, o fato de os éxcitons terem uma vida útil longa contribui para uma melhor manipulação dos processos quânticos desejados.

Do ponto de vista experimental, uma das opções de manipulação de tais processos que teria eficiência e um custo não tão alto comparados a outros é o uso de efeito de proximidade magnética gerado pela deposição do material sobre um substrato magnético [101]. Se comparado a um campo magnético gerado por um eletroímã, temos uma maior eficiência no acoplamento e podemos gerar intensidades de campos altas, que se fossem realizadas utilizando eletroímãs demandariam um alto custo energético. Um ponto a se comentar é que uma vez que o substrato magnético é escolhido, o efeito de proximidade magnética correspondente é geralmente considerado como fixo. Na verdade, existem vários métodos que podem ser usados para manipular o campo magnético gerado pelo efeito de proximidade, como a aplicação de um pequeno campo magnético externo. Ajustando a orientação do campo magnético ou alterando sua magnitude, o efeito sobre o mudará consideravelmente. Como motivação, ao aplicar um campo magnético em heteroestruturas cujo uma das camadas seja de  $\text{MoS}_2$ , para certo valor de campo, teremos um cruzamento das energias das bandas de condução em um dos vales devido tamanho do acoplamento *spin*-órbita desse material. Isso resultará no cruzamento das energias dos éxcitons intercamada e , conseqüentemente, numa resposta da intensidade de fotoluminescência para esses estados próximo ao cruzamento.

Recentemente, a estrutura fina do éxciton indireto singleto ( $\text{IX}_S$ ) e tripleto ( $\text{IX}_T$ ) foi detectado na heteroestrutura de  $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$  por um campo magnético aplicado e realizado um estudo de espectroscopia de fotoluminescência com dependência da temperatura [99]. Como os éxcitons intercamada possuem uma regra de seleção óptica modificada [102], a polarização do vale do  $\text{IX}_S$  é oposta a do  $\text{IX}_T$  [103].

O presente capítulo tem o objetivo de estudar o comportamento da polarização do vale e da intensidade de fotoluminescência dos éxcitons intercamada, singleto e tripleto, em resposta a um campo magnético, devido efeito de proximidade magnética, em uma heteroestrutura de van der Waals de TMD  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ . Para estudar a estrutura eletrônico do material em torno dos vales K e K' da heteroestrutura, que chamaremos de  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente, foi utilizado um Hamiltoniano efetivo de baixa energia em aproximação  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ . Uma equação de Bethe-Salpeter efetiva [104] também foi desenvolvida para estudar as energias dos éxcitons e calcular o tempo de vida radiativo para alguns éxcitons. Afim de entender o acoplamento do campo magnético na heteroestrutura de  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  uma pesquisa bibliográfica foi realizada para entender o acoplamento aos momentos magnéticos de spin e orbital atômico. Obtivemos numericamente o momento magnético do vale, que realizará um papel importantíssimo no deslocamento de energia entre os vales devido efeito Zeeman, influenciando na polarização do vale. Para estudar a dinâmica de espalhamentos



---

dos éxcitons uma extensiva revisão bibliográfica foi realizada, ajustes a dados experimentais foram realizados para encontrar as taxas de espalhamento dos éxcitons.

Devido ao seu caráter intercamada, os éxcitons singletos e tripleto possuem longos tempos de vida radiativas, especialmente para o tripleto, que é crucial para a manipulação do pseudospin de vale. Além disso, os fatores  $g$  dos éxcitons ( $g_{IX_S}$  13,4 e  $g_{IX_T}$  17,6), que são mais de três vezes maiores do que os dos éxcitons intracamada, levam a um grande deslocamento Zeeman de vale (0,78-1,02 meV/T). Sujeitos a um campo magnético, a competição entre os relaxamentos radiativos, excitação térmica entre  $IX_S$  e  $IX_T$  e espalhamento intervalley auxiliado por energia de fônons aumentam significativamente a intensidade de fotoluminescência (até 325% para  $IX_S$  e 1075% para  $IX_T$ ) no vale  $\alpha$ , enquanto é suprimida no vale  $\beta$ . Consequentemente, a polarização de vale das emissões  $IX_S$  e  $IX_T$  converge abruptamente para o máximo em baixas temperaturas. Em um campo magnético crítico, ocorre o cruzamento das energias dos éxcitons intercamada, de  $IX_T$  para  $IX_S$  no vale  $\beta$ . Sob tal condição, um pico característico na fotoluminescência de  $IX_S$  no vale  $\alpha$  é obtido. Para esses valores de campo a polarização do vale mantém valores muito altos, acima de 90% para  $IX_T$  e 85% para  $IX_S$  à temperatura ambiente [105]. Essas características atraentes tornam os éxcitons de intercamada em heteroestruturas  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  promissores para aplicações quânticas.

## 2 Aspectos gerais da teoria e do sistemas investigados

### 2.1 Dicalcogenetos de metais de transição

Os dicalcogenetos de metais de transição (TMD – do inglês *transition metal dichalcogenides*) bidimensionais (2D) do grupo-VIB [47, 84] são semicondutores com sua fórmula geral  $\text{MX}_2$ , onde M (M = Mo, W) representa o metal de transição e X (X = S, Se, Te) os calcogênios. Devido a suas propriedades óticas interessantes, estão sendo amplamente explorados nas últimas décadas [85, 86].

Os calcogênios possuem uma distribuição eletrônica da sua camada de valência da forma geral  $ns^2 np_x^1 p_y^1 p_z^2$  ou  $ns^2 p^4$ , quando os orbitais  $s$  e  $p$  se hibridizam formando o orbital hibridizado  $sp^3$ , onde  $n$  se refere ao nível de energia mais alto da camada de valência. Já os metais de transição são conhecidos por terem as subcamadas do orbital  $d$  semipreenchidas, sendo estes os orbitais, na maioria dos casos, responsáveis pelos processos de ligações químicas. Nos TMDs do grupo-VIB os átomos de metais de transição e calcogênios são ligados, com o metal de transição fornecendo quatro elétrons para os dois calcogênios presentes. De um forma simplificada, essa ligação poderia ser vista como um *overlap* da função de onda do elétron do orbital  $d$  do metal de transição com o orbital  $p$  do calcogênios, suprimindo a necessidade de elétrons desse último (o orbital  $s$  dos calcogênios não participa da ligação). Porém, estudos mostram que ao se calcular a diferença de densidade de carga das isosuperfícies (uma superfície em que o potencial elétrico é constante), nota-se que os orbitais  $s$  e  $p$  dos calcogênios se combinam, formando o orbital hibridizado  $sp^3$ , fazendo com que a função de onda do elétron na ligação tenha um *overlap* maior entre os átomos de calcogênios e metais de transição [106].

Os TMDs possuem estrutura cristalina variada, podendo se organizar, de forma mais comum, nas configurações 1T, 2H e 3R [106]. Os números 1, 2 e 3 indicam o número camadas empilhadas que se repetem na direção normal ao plano do material e as letras indicam o sistema cristalino: T→octaedro, H→hexagonal, R→romboédrico, como é mostrado na Figura 2.14. A estabilidade dessas estruturas pode estar muito ligada aos calcogênios. Por exemplo, nos sulfetos e selenietos temos a estrutura 2H estável, enquanto a 1T é metaestável, sendo as estruturas 1T mais estáveis para os teluretos [106].

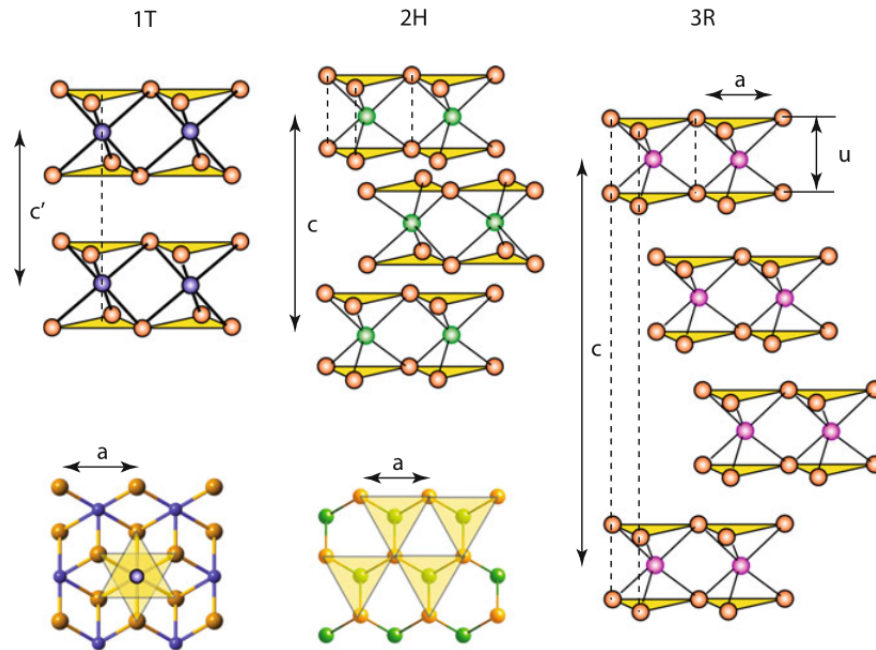


Figura 2.14 – Estruturas cristalinas comuns em TMDs, 1T, 2H e 3R. Com os átomos de calcogênios representados pelos círculos laranjas e amarelos, enquanto os metais de transição azuis, verdes e roxos. Os números 1, 2 e 3 indicam o número camadas empilhadas que se repetem na direção normal ao plano do material e as letras indicam o sistema cristalino: T→octaedro, H→hexagonal, R→romboédrico. Imagem tirada de [106]

Os éxcitons, quasipartícula gerada a partir da interação coulombiana entre um elétron na banda de condução e um buraco na banda de valência, descritos na seção 2.3, podem ser criados por processos óticos. Para o estudo e aplicação dessas quasipartículas, a escolha de materiais semicondutores como  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  e  $\text{WSe}_2$  são preferíveis, devido à energia do *gap* ser da faixa da luz visível [106]. Além disso, as monocamadas de TMDs possuem uma forte interação Coulombiana entre o elétron e buraco [90], resultado de uma blindagem dielétrica reduzida, por conta do confinamento espacial 2D, e a grande massa efetiva dos orbitais *d*. Devido a isso, suas energias de ligação do éxciton nesses materiais são tipicamente duas ordens de magnitude maior do que a dos semicondutores convencionais, o que torna possível a observação dos éxcitons mesmo à temperatura ambiente [91, 92]. Ao empilharmos duas camadas diferentes de TMD, interagindo por força de van der Waals, geramos as heteroestruturas de van der Waals. Estes sistemas abrigam éxcitons intercamadas, os quais possuem o buraco em uma camada e o elétron em outra. Em razão do espaçamento espacial, éxcitons intercamada possuem um tempo de vida longa.

Afim de estudar éxcitons de longa vida sob a ação de um efeito de proximidade magnética, em nossa investigação será explorada a heteroestrutura de van der Waals de  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  com empilhamento AB, sob a ação de um substrato magnético. Com o intuito de entender as especificidades desse material, nas próximas seções serão apresentados detalhes sobre a estrutura cristalina e estrutura eletrônica das monocamadas e heteroestruturas de TMD.

### 2.1.1 Estrutura cristalina, espaço recíproco, e estruturas de bandas de monocamadas de TMDs

Além de ser mais estável que a 1T, a estrutura cristalina do 2H-MX<sub>2</sub> possui um plano de metal de transição entre dois planos de calcogênios. Os átomos M estão ligados a 6 átomos de X, na forma trigonal prismática, enquanto cada X está ligado a três de M, como mostra a Figura 2.15. Os vetores que descrevem a célula unitária são dados por:

$$R_1 = a(1,0,0), \quad R_2 = a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right), \quad (2.1)$$

onde  $a$  é a constante da rede. Para materiais como WS<sub>2</sub>  $a=3,20\text{\AA}$  e MoS<sub>2</sub>  $a=3,19\text{\AA}$  [99].

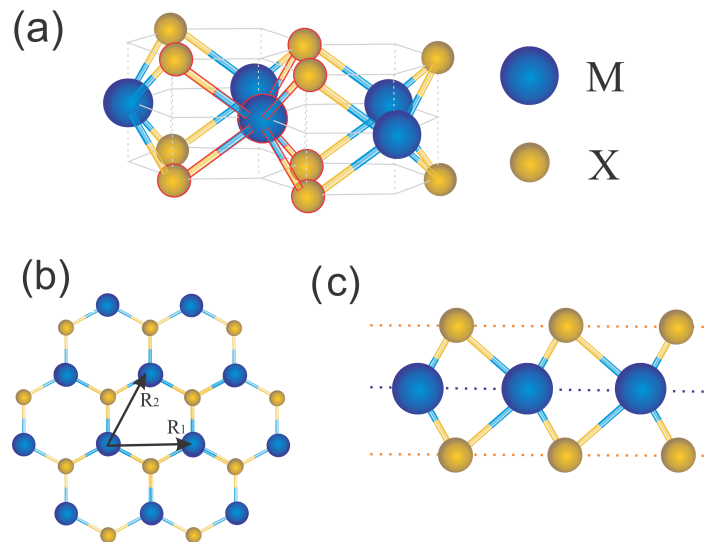


Figura 2.15 – Estrutura cristalina dos materiais tipo 2H-MX<sub>2</sub>: (a) Mostra a estrutura cristalina de uma monocamada de TMD do tipo MX<sub>2</sub>, definida pelo padrão trigonal prismático entre ligações dos átomos M e X. (b) Vista superior da monocamada de TMD, exibindo o padrão hexagonal com seus vetores primitivos  $R_1$  e  $R_2$ . (c) Vista lateral da monocamada de TMD, evidenciando mais claramente os dois planos de calcogênios e um de metal de transição no meio.

Quando vamos para o espaço recíproco, a primeira zona de Brillouin é hexagonal e pode ser construída pelos vetores:

$$K_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0 \right) \quad K_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} (0,1,0). \quad (2.2)$$

Os pontos de alta simetria no espaço recíproco possuem um papel importante na análise das estruturas de bandas. Para uma rede hexagonal esses pontos são:  $\Gamma = (0,0,0)$ ,  $K = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0\right)$ ,  $K' = \left(\frac{4\pi}{3a}, 0, 0\right)$  e  $M = \left(\frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{\sqrt{3}a}, 0\right)$ , ver Figura 2.16. Nos TMD's os pontos

K e K' são importantes, pois neles se encontram o *gap* na estrutura de bandas de energia desses materiais.

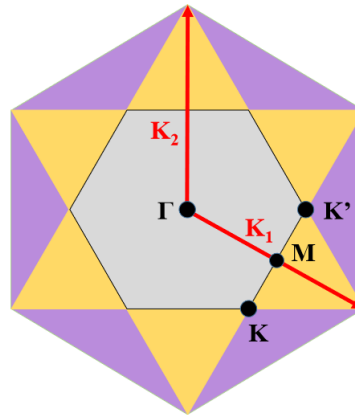


Figura 2.16 – As três primeiras Zonas de Brillouin, primeira em cinza, segunda em amarelo e terceira em roxo, geradas pelos vetores da base hexagonal  $K_1$  e  $K_2$ , mostrando os pontos de alta simetria K, K', M e  $\Gamma$

Os TMDs possuem simetria de reflexão e de rotação discreta  $C_3$  e não possuem simetria de inversão, veja a Figura 2.17. Devido à assimetria de inversão dos TMDs, os *gaps* diretos nos vales K e K' possuem a mesma energia, mas não equivalentes, podendo ser tabelado por um pseudospin do vale, que será definido e explorado melhor na seção 2.6. Os *spins* nestes vales são opostos por conta da simetria de reversão temporal. Como consequência disso e do forte acoplamento *spin*-órbita dos TMDs, os graus de liberdade do *spin* e vale são acoplados. Uma regra de seleção da absorção da luz circularmente polarizada surge a partir disso. De modo que a luz circularmente polarizada à direita,  $\sigma_+$ , e à esquerda são absorvidas pelos vales K e K', respectivamente [107, 108].

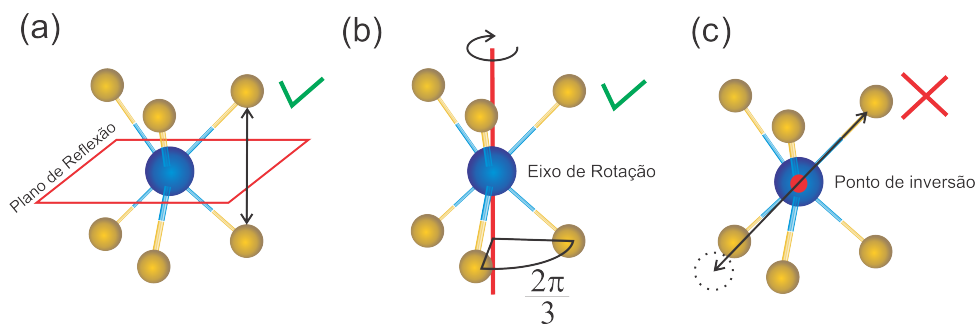


Figura 2.17 – Simetrias dos materiais 2H-MX<sub>2</sub>. (a) Simetria de reflexão. (b) Simetria de rotação discreta  $C_3$ . (c) Ausência de simetria de inversão.

O cálculo das bandas de energia é feito no espaço recíproco na primeira zona de Brillouin, aproveitando as propriedades de periodicidade da rede. Além disso, como a maior parte dos processos físicos ocorre nos pontos de alta simetria, é uma boa opção analisarmos o caminho que conecta esses pontos, a Figura 2.18 mostra o caso de uma zona de Brillouin hexagonal, onde o caminho escolhido passa pelos pontos  $\Gamma$ , M, K e K'.

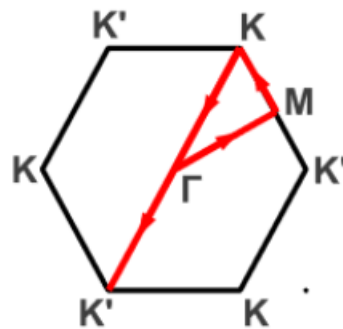


Figura 2.18 – Caminho na primeira zona de Brillouin que passa pelos pontos de alta simetria  $\Gamma$ ,  $M$ ,  $K$ ,  $\Gamma$  e  $K'$ .

Um outro aspecto importante é o forte acoplamento *spin*-órbita presente nos TMDs [88, 89], que faz com que a degenerescência do *spin* seja levantada, separando assim as bandas com *spin up* e *down*. Além disso, a simetria de reversão temporal implica que as bandas de energia para momentos opostos são degeneradas, porém com o *spin* invertido.

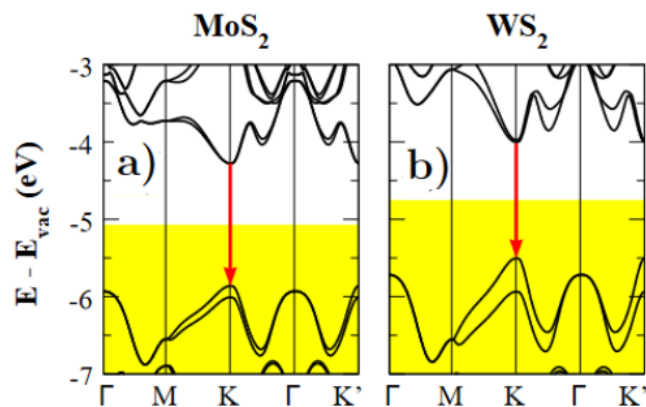


Figura 2.19 – Estrutura de bandas para algumas monocamadas de TMD: (a) MoS<sub>2</sub>, (b) WS<sub>2</sub>. As setas representam transições óticas diretas, onde  $E$  e  $E_{vac}$  representam as energias das bandas e a energia de vácuo, respectivamente. Imagem tirada de [109].

A separação nas bandas de valência mais energéticas vem da interação *spin*-órbita pelas contribuições dos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{xy}$  do metal de transição, que possui uma ordem de 100 meV [110]. Já nas bandas de condução menos energéticas, tem predominantemente contribuições do orbital  $d_{z^2}$  do metal do de transição com uma pequena parcela dos orbitais  $p_x$  e  $p_y$  dos calcogênios [110]. A separação de energia na banda de condução pode variar de 3 meV, para o MoS<sub>2</sub> [111], ou dezenas de meV, como no caso do WS<sub>2</sub>, 32 meV [47].

## 2.1.2 Estrutura cristalina e estruturas de bandas de heteroestruturas de van der Waals de TMDs

Heteroestruturas de van der Waals referem-se a uma classe de materiais compostos por camadas finas de diferentes materiais empilhados, mantidos unidos por forças de van der Waals. O estudo das heteroestruturas de van der Waals (vdWs) de TMDs têm emergido como uma área promissora nos últimos anos devido à suas fascinantes propriedades. Tal como o grafeno, quando dispomos os TMDs em diferentes empilhamentos podemos obter propriedades eletrônicas distintas se comparado com uma monocamada. Exemplos usando grafeno incluem as bicamadas de grafeno [80] e grafeno sobre nitreto de boro [81]. A Figura 2.20 mostra a estrutura cristalina de uma das heteroestruturas de TMD conhecidas,  $WS_2/MoS_2$ .

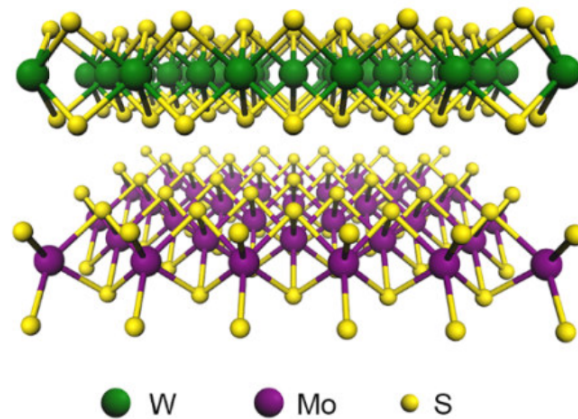


Figura 2.20 – Estrutura cristalina da heteroestruturada vdWs de  $WS_2/MoS_2$ . Os calcogênios são representados pelas esferas amarelas, enquanto os metais de transição pelas esferas verdes e roxas. Imagem tirada de [112].

Para demonstrar um pouco da particularidade das heteroestruturas de vdW, podemos observar a comparação feita da estrutura de banda de monocamadas, bicamadas e heteroestruturas, como feito na Figura 2.21 [109]. Podemos ver na Figura 2.21 (b) e (c), que para as monocamadas de  $WS_2$  e  $MoS_2$  temos *gaps* de energia direto nos vales K e K'. Quando dispomos esses materiais na forma de bicamada, Figura 2.21 (d) e (e), a estrutura passa a ter simetria de inversão. A interação intercamada gera uma separação das bandas, porém esse efeito é mais forte no vale  $\Gamma$  do que nos vales K e K'. Como consequência a banda de valência mais alta fica no vale  $\Gamma$  gerando um *gap* indireto. Já no caso da heteroestrutura de  $WS_2/MoS_2$ , Figura 2.21 (f), uma competição entre a diferença de energia no *gap* direto das monocamadas com o acoplamento intercamada, sendo as energias dos *gaps* K- $\Gamma$  e K-K' quase iguais, mas com a banda de valência mais alta nos vales K e K'.

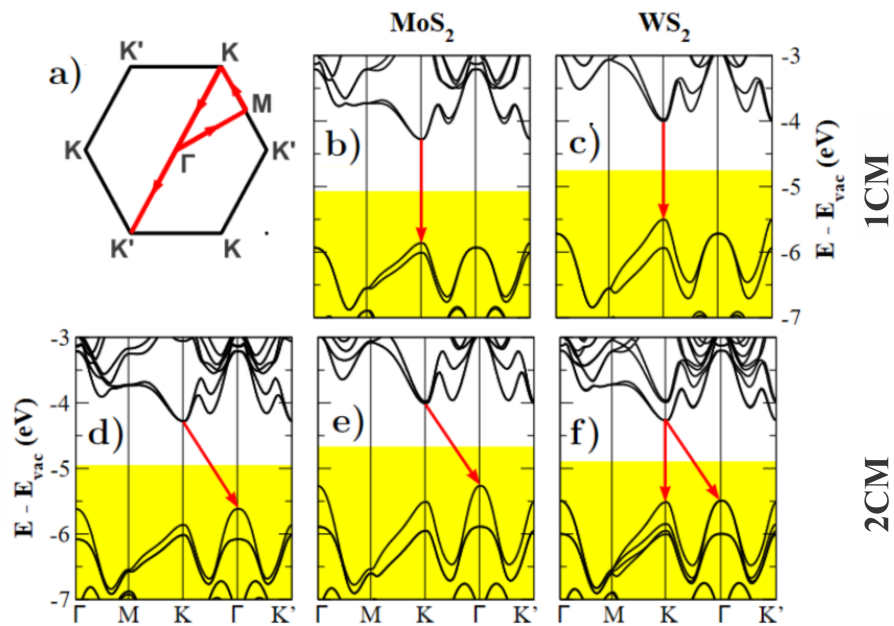


Figura 2.21 – a) Esquema da zona de Brillouin com uma linha ao longo da qual as estruturas de bandas foram calculadas. Estrutura de bandas de: b) monocamada de  $\text{MoS}_2$ , c) monocamada de  $\text{WS}_2$ , d) bicamada de  $\text{MoS}_2$ , e) bicamada de  $\text{WS}_2$ , f) heteroestrutura de  $\text{WS}_2/\text{MoS}_2$ . A energia de Fermi está na intersecção das regiões brancas e amarelas.  $E_{vac}$  é a energia de vácuo, **1CM** e **2CM** representam uma e duas camadas de TMD, respectivamente. Imagem tirada de [109].

Uma outra versatilidade das heteroestruturas de vdW é a forma de empilhamento das camadas. Duas formas de empilhamento muito utilizadas são os tipos AA e AB. A Figura 2.22 mostra a heteroestrutura de  $\text{WS}_2/\text{MoS}_2$  no empilhamento AA, Figura 2.22 (a), e empilhamento AB, Figura 2.22 (c), tal como as bandas de energias para o empilhamento AA, Figura 2.22 (b), como para o AB, figura 2.22 (d).

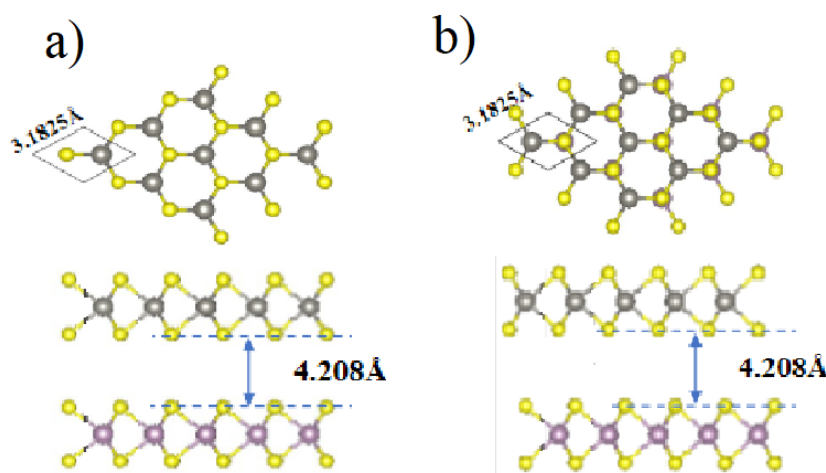


Figura 2.22 – Estrutura cristalina da heteroestrutura de vdWs de  $\text{WS}_2/\text{MoS}_2$  e estruturas de bandas com *spin up* e *spin down* para os tipos de empilhamento AA, (a) e AB (b).



Na heteroestrutura de vdW as bandas de energias são formadas por contribuições das camadas que constituem a heteroestrutura. Dependendo do tipo de empilhamento podemos fazer com que essas bandas sejam compostas por diferentes contribuições. No empilhamento AA, os átomos em cada camada estão alinhados diretamente em cima dos da outra camada, onde as camadas são empilhadas sem nenhum ângulo entre si. Já no empilhamento AB, uma camada faz um ângulo de  $\pi/3$  em relação a outra. Nas heteroestruturas de TMD o empilhamento AA resulta em um empilhamento entre átomos do mesmo tipo, isto é, calcogênio sobre calcogênio e metal de transição sobre metal de transição, como mostra a Figura 2.22 (a). No empilhamento AB temos um empilhamento de átomos opostos, calcogênio sobre metal de transição e vice-versa, Figura 2.22 (c). A forma de empilhamento escolhida influencia nas contribuições para as bandas nos vales da heteroestrutura. Assim como no caso da monocamada, a heteroestrutura também é hexagonal, possuindo grande importância dos vales K e K' nos processos óticos, como visto anteriormente. Para AA o vale K da heteroestrutura, que chamaremos de vale  $\alpha$ , é formado pelas bandas encontradas nos vales Ks das monocamadas, enquanto o vale K', que chamaremos de  $\beta$ , é formado pelos vales K's das monocamadas. Já no empilhamento AB, devido o ângulo entre as camadas, o vale  $\alpha$  possui contribuições do vale K de uma das camadas e K' da outra camada, K-K', e o vale  $\beta$ , conseqüentemente, K'-K. A maior diferença entre os dois casos é o *spin* das bandas que possuem as contribuições do MoS<sub>2</sub>. O resultado disso é que aplicação de um campo magnético faz a separação das bandas ocorrer de maneira distinta para diferentes casos de empilhamento.

## 2.2 Método $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$

Geralmente cálculos *ab initio* possuem um alto custo computacional para calcular a estrutura eletrônica de multicamadas de heteroestruturas de vdW, que constituem nosso objeto de investigação. Caso queiramos observar, por exemplo, a influência de um potencial externo sobre a estrutura de bandas esse cálculo torna-se mais extenso. Recentemente, o modelo  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  tem sido proposto e amplamente usado para o cálculo de estruturas de bandas e outras propriedades óticas em monocamadas e heteroestruturas de TMD [113, 47, 114, 115]. Este método, de fato, possui vantagens sobre alguns métodos considerados quantitativamente melhores por fornecer uma interpretação transparente do resultado, possibilitando identificarmos a origem de fenômenos de interesse de maneira mais simples. Além disso, os parâmetros utilizados no modelo  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  são obtidos a partir de ajustes com dados experimentais ou com resultados do cálculo de teoria do funcional de densidade.

A aproximação em  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  é realizada por teoria de perturbação [116] nas bandas de energia em torno dos pontos de alta simetria da rede recíproca. Contudo, desde que se trata de uma aproximação de baixa energia, as energias calculadas pelo modelo  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  são válidas nas proximidades dos vales das estruturas de bandas, para o nosso caso os vales K e K'

[113, 47, 114, 115].

Afim de realizar a aproximação pelo método  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ , é considerada inicialmente a equação de Schrödinger para um elétron:

$$\hat{H}\phi_{n\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{K})\phi_{n\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

sob a base das funções de Bloch em termos de um conjunto de funções periódicas:

$$\phi_{n\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

O Hamiltoniano  $\hat{H}$  consiste do operador energia cinética, um potencial cristalino periódico e o termo de interação *spin*-órbita:

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2}(\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V) \cdot \mathbf{P}. \quad (2.5)$$

Se os estados  $u_{n\mathbf{K}}$  formam um conjunto de funções periódicas, então uma representação de  $H$  nessa base é exatamente a diagonalização da matriz infinita  $\langle u_{n\mathbf{k}}|H_{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}(\mathbf{k})|u_{m\mathbf{k}} \rangle$ , ao qual conduz a uma relação de dispersão por toda a zona de Brillouin. Afim de construir um Hamiltoniano efetivo de baixa energia a eliminação de graus de liberdade pode ser feita utilizando a particionamento de Löwdin [116], detalhes desse procedimento para um modelo de sete bandas podem ser vistos em [47].

Considerando a base  $\{|c,s\rangle, |v,s\rangle\}$ , onde  $c$  ( $v$ ) corresponde ao índice da banda de condução (valência) e  $s = \{\uparrow, \downarrow\}$  o grau de liberdade do *spin*. O Hamiltoniano em  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  em torno do ponto de alta simetria  $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{K}'$  para uma rede hexagonal [47, 117] pode ser particionado em três

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{\tau,s}(\mathbf{q}) = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{SO}}^{\tau,s} + \hat{H}_{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}^{\tau,s}(\mathbf{q}), \quad (2.6)$$

onde  $\hat{H}_0 = \frac{\Delta}{2}\hat{\sigma}_z$ , tal que  $\Delta$  é o *gap* de energia,  $\hat{\sigma}_z$  a matriz de Pauli na direção  $z$ . O termo de interação *spin*-órbita é dado por

$$\hat{H}_{\text{SO}}^{\tau,s} = \tau\hat{s}_z(\lambda_c\hat{\sigma}_+ + \lambda_v\hat{\sigma}_-) \quad (2.7)$$

onde  $\hat{\sigma}_{\pm} = I_{2\times 2} \pm i\hat{\sigma}_z$  são os operadores escada,  $\hat{s}_z = \pm 1/2$  é o *spin* na direção  $z$ ,  $2\lambda_{c/v}$  corresponde a separação devido a interação *spin*-órbita na mais baixa/mas alta banda de condução/valência no ponto  $\mathbf{K}$  ou  $\mathbf{K}'$  e  $\tau = \pm 1$  é o índice do vale, i.e.,  $\tau = 1$  and  $-1$  representa o vale  $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{K}'$ , respectivamente. Finalmente,  $\hat{H}_{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}^{\tau,s}(\mathbf{q})$  é o termo que contém a aproximação da expansão em  $\mathbf{q}$ ; com  $\mathbf{q}$  sendo a distância, no espaço dos momentos, do vale  $\mathbf{K}$ . Em nossos estudos, consideraremos apenas o termo linear de  $\hat{H}_{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}^{\tau,s}(\mathbf{q})$ , ao qual pode ser visto como um modelo de Dirac para férmions massivos ao qual depende do índice do *spin*,  $s$ , e do vale,  $\tau$ . Este termo descreve a isotropia da dispersão de energia em torno do vale sem quebrar a simetria elétron-buraco. Termos de ordem superior devem ser considerados quando temos quebra na simetria elétron-buraco, queremos realizar um ajuste mais preciso aos dados obtidos em primeiros princípios e para captar comportamentos não-parabólicos das bandas de energia.

### 2.2.1 Método k.p para monocamadas de TMDs com SOC

Para os TMD's devemos considerar como funções de base  $|d_{z^2}\rangle$ , para a banda de condução, e  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|d_{x^2-y^2}\rangle + i|d_{xy}\rangle)$ , para a banda de valência. Para monocamadas de vdW a aproximação linear já fornece um ajuste aceitável para as bandas de condução e valência em torno dos vales K e K' [47]. O termo de aproximação linear em  $\mathbf{q}$ ,  $\hat{H}_1^{\tau,s}(\mathbf{q})$ , é dado por

$$\hat{H}_1^{\tau,s}(\mathbf{q}) = at(\tau q_x \hat{\sigma}_x + q_y \hat{\sigma}_y), \quad (2.8)$$

onde  $q_x$  e  $q_y$  são duas componentes do momento  $\mathbf{q}$ ,  $\hat{\sigma}_x$ ,  $\hat{\sigma}_y$  são as matrizes de Pauli,  $a$  corresponde a constante da rede do material, enquanto  $t$  é o parâmetro de hopping de primeiros vizinhos regido pelo pela sobreposição das funções de onda de Bloch. Sendo assim, o Hamiltoniano efetivo, considerando a interação *spin*-órbita, é dado por

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{\tau,s}(\mathbf{q}) = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{SO}}^{\tau,s} + \hat{H}_1^{\tau,s}(\mathbf{q}), \quad (2.9)$$

onde a forma matricial de  $\hat{H}_{\text{eff}}^{\tau,s}(\mathbf{q})$  é escrita como

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{\tau,s}(\mathbf{q}) = \begin{bmatrix} \frac{\Delta}{2} + 2\tau\hat{s}_z\lambda_c & at(\tau q_x - iq_y) \\ at(\tau q_x + iq_y) & -\frac{\Delta}{2} + 2\tau\hat{s}_z\lambda_v \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

### 2.2.2 Método k.p para heteroestruturas de TMD's

Uma variedade de heteroestruturas de vdW tem atraído atenção recentemente, incluindo grafeno/hBN (nitreto de boro hexagonal) por sua estrutura eletrônica incomum [118], grafeno/TMD, TMD/TMD para geração eficiente de fotocorrente [119] e grafeno/hBN/TMD para diodos emissores de luz [120]. Heteroestruturas de TMDs com alinhamento de bandas mostraram que os éxcitons com elétrons e buracos localizados em diferentes camadas (intercamadas) podem ser formados em tais sistemas [121], como será mostrado na seção 2.3.

Uma das razões pelas quais as heteroestruturas de TMD estão sendo amplamente estudadas é por estados excitônicos que deveriam ter decaimento radioativo proibido, éxcitons escuros, devido a regra de seleção de *spin*, podem brilhar como consequência de regras de seleção adicionais devido a heteroestrutura, simetria de rotação  $\hat{C}_3$  e indexação do éxciton na rede [122].

Quando temos duas camadas diferentes de TMDs em um sistema, o hopping intercamada deve ser considerado, o qual afeta a estrutura de bandas. Com o Hamiltoniano efetivo para monocamadas em mãos, estamos prontos para construir o Hamiltoniano efetivo de baixa energia para heteroestruturas de TMD, na base  $\{|c^1, \uparrow\rangle; |v^1, \uparrow\rangle; |c^1, \downarrow\rangle; |v^1, \downarrow\rangle; |c^2, \uparrow\rangle; |v^2, \uparrow\rangle; |c^2, \downarrow\rangle; |v^2, \downarrow\rangle\}$ ,

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{\tau_i}(\mathbf{q}) = \begin{bmatrix} \hat{H}_1^{\tau_1}(\mathbf{q}) & \hat{H}_{12} \\ \hat{H}_{12}^\dagger & \hat{H}_2^{\tau_2}(\mathbf{q}) \end{bmatrix}, \quad (2.11)$$

onde  $i = \{1,2\}$  representam a camada considerada. Portanto,  $\hat{H}_i^{\tau_i}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2}(\hat{\sigma}_+ \otimes \hat{H}_{\text{eff},i}^{\tau_i,\uparrow} + \hat{\sigma}_- \otimes \hat{H}_{\text{eff},i}^{\tau_i,\downarrow})$  são as matrizes Hamiltonianas com termo SOC para a camada  $i$ . De modo que dependendo do empilhamento temos diferentes configurações de  $\tau_1$  e  $\tau_2$ , para o empilhamento AA,  $\tau_1 = \tau_2$ , e para o tipo AB,  $\tau_1 = -\tau_2$ . Enquanto  $\hat{H}_{12} = I_{2 \times 2} \otimes \hat{T}$  corresponde ao hopping entre a camada 1 e 2. De modo que

$$T = \begin{bmatrix} t_e & 0 \\ 0 & t_h \end{bmatrix}, \quad (2.12)$$

onde  $t_e(t_h)$  é o termo de hopping intercamada para o elétron (buraco).

Neste estudo será considerado o efeito de proximidade magnética sobre a heteroestrutura de vdW, a partir de um campo *exchange* que se acopla aos momentos magnéticos do material. Na seção 2.6 será apresentado detalhes sobre a matriz referente ao campo *exchange* que será adicionado a Hamiltoniano em  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  obtido na presente seção.

## 2.3 Éxcitons e equação de Bethe-Salpeter

### 2.3.1 Equação de Bethe-Salpeter Geral

O éxciton é uma quasipartícula gerada a partir da interação Coulombiana entre um elétron e um "buraco". Quando excitamos um elétron na banda de valência ele salta para a banda de condução, porém deixando um buraco, que possui carga oposta à partícula que a gerou, nesse caso, positiva. O sistema gerado pela interação elétron-buraco, caracterizado pela atração entre elas pela lei de Coulomb, gera o estado de éxciton que possui energia ligeiramente menor às do elétron e buraco. Nosso conjunto de funções de base periódicas que descreve os sítios do material é dado por

$$\Phi_{\alpha,\gamma,\vec{k}}(\vec{r}) \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_j} e^{i\vec{k}(\vec{R}_j + \vec{r}_\alpha)} \varphi_{\alpha,\gamma}(\vec{r} - (\vec{R}_j + \vec{r}_\alpha)), \quad (2.13)$$

onde a posição do sítio, que o elétron ou buraco está, em relação a origem é  $\vec{r}$ , a posição da célula unitária ao qual este sítio se encontra é  $R_j$  e a posição relativa do sítio, em relação à célula unitária, é  $r_\alpha$ . Além disso,  $\alpha$ ,  $\gamma$  e  $\vec{k}$  são o número do sítio, o orbital e o vetor número de onda, respectivamente.

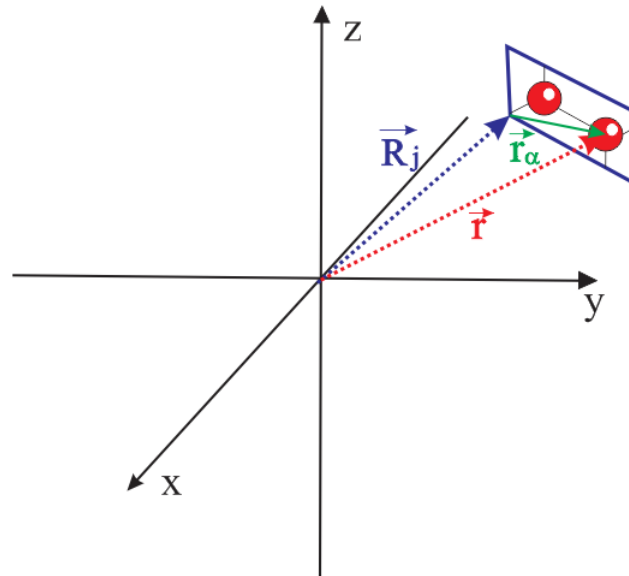


Figura 2.23 – Posição  $\vec{r}$  do sítio do sítio  $\alpha$ , com posição relativa  $\vec{r}_\alpha$ , da célula unitária que está na posição  $\vec{R}_j$ .

Tendo a base definida podemos agora construir nossa função de Bloch, que será

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\alpha,\gamma} C_{\alpha,\gamma}^n(\vec{k}) \Phi_{\alpha,\gamma,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.14)$$

onde  $C_{\alpha,\gamma}^n(\vec{k})$  é o coeficiente de *tight-binding* e  $n$  é o índice da banda, que depende de  $\alpha$  e  $\gamma$ . Outra alternativa, é escrever a função de Bloch em termos de brackets, assim:

$$|n,\vec{k}\rangle = \sum_{\alpha,\gamma} C_{\alpha,\gamma}^n(\vec{k}) |\alpha,\gamma,\vec{k}\rangle, \quad (2.15)$$

A partir daqui podemos escrever o estado do éxciton, que será

$$|\psi_{ex}\rangle = \sum_{\vec{k}} \sum_{v,c} A_{v,c,\vec{k}} \hat{h}_{v,\vec{k}}^\dagger \hat{e}_{c,\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger |0\rangle. \quad (2.16)$$

Aqui temos os operadores criação  $\hat{h}_{v,\vec{k}}^\dagger$  e  $\hat{e}_{c,\vec{k}}^\dagger$ , que criam um buraco e um elétron, respectivamente, no estado de vácuo,  $|0\rangle$ . O buraco é criado na banda de valência,  $v$ , com número de onda  $\vec{k}$ , já o elétron, na banda de condução,  $c$ , com número de onda  $\vec{k} + \vec{Q}$ , onde  $\vec{Q}$  é o momento do centro de massa do éxciton.

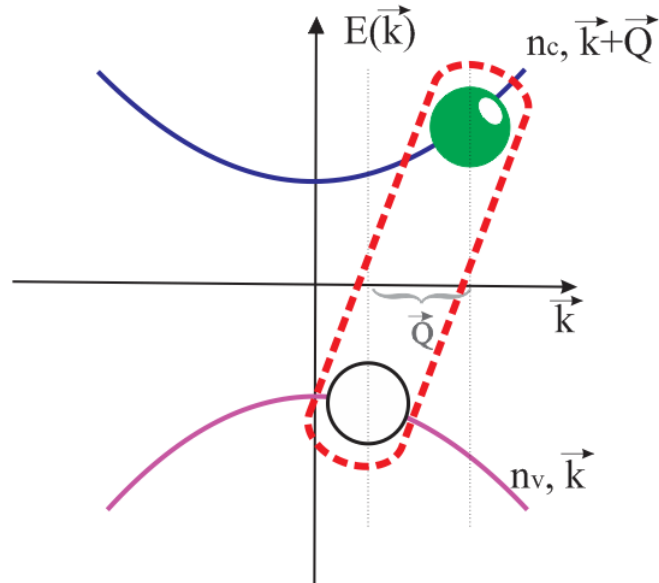


Figura 2.24 – Esquema mostra a formação de um éxciton, indicado pela linha trastejada. Isso pode ocorrer pela concessão de energia através de um fóton ao elétron, de modo que ele pula para a de condução deixando um buraco na banda de valência de carga oposta.  $\vec{Q}$  representa o momento do centro de massa do éxciton.

Uma forma equivalente de descrever a Eq. (2.16) é

$$|\psi_{ex}\rangle = \sum_{\vec{k}} \sum_{v,c} A_{v,c,\vec{k}}(\vec{Q}) |v,\vec{k}\rangle |c,\vec{k} + \vec{Q}\rangle, \quad (2.17)$$

onde inicialmente o **elétron** estará na banda de condução e o **buraco** na banda de valência, e temos que  $\vec{Q}$  é um bom número quântico, onde podemos fazer cálculos do estado de éxciton para diferentes valores de  $\vec{Q}$ .

Para entendermos melhor a interação elétron-buraco devemos considerar a equação de Bethe-Salpeter(BSE), o Hamiltoniano que descreve esse tipo de interação é dado por,

$$\hat{H}_{ex} = \hat{H}_e + \hat{H}_h + \hat{V}_{eh}, \quad (2.18)$$

sendo  $\hat{H}_e$  a contribuição do elétron,  $\hat{H}_h$  a contribuição do buraco e  $\hat{V}_{eh}$  a interação elétron-buraco. Devido a blindagem dielétrica do ambiente e que estamos considerando monocamadas de TMD com espessura fina, o potencial de Keldysh para interação Coulombiana pode ser adotado [123, 124]

$$V_{eh}(\rho) = -\frac{e^2}{8\epsilon_0\epsilon_d r_0} \left[ H_0\left(\frac{\rho}{r_0}\right) - Y_0\left(\frac{\rho}{r_0}\right) \right], \quad (2.19)$$

tal que  $H_0$  e  $Y_0$  representam as funções de Struvel e Bessel, respectivamente,  $\rho$  é da distância entre o elétron e o buraco e  $e$  e  $\epsilon_0$  são a carga do elétron e a constante dielétrica do vácuo, respectivamente. A constante dielétrica do meio é determinada pelo parâmetro  $\epsilon_d$ , o qual depende das constantes dielétricas dos materiais ou substratos em torno da amostra 2D, podendo ser determinada por  $\epsilon_d = (\epsilon_1 + \epsilon_3)/2$ , de maneira que  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$  estão associados aos

materiais acima e abaixo da amostra como mostra como a Fig. 2.25. A Fig. 2.25 mostra uma camada de TMD, com constante dielétrica  $\epsilon_2$  e espessura  $d$ , ensanduichado por dois substratos, com constantes dielétricas diferentes,  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_3$ . O comprimento de blindagem  $r_0$  pode ser calculado pela expressão [124]

$$r_0 = d \frac{2\epsilon_2^2 - (\epsilon_1^2 + \epsilon_3^2)}{2\epsilon_2(\epsilon_1 + \epsilon_3)}, \quad (2.20)$$

porém como no casos dos TMD's possui polarizabilidade no plano 2D, devemos calcular o comprimento de blindagem como  $r_0 = 2\pi\chi_{2D}/\epsilon_d$ , onde  $\chi_{2D}$  é polarizabilidade do plano da camada 2D [125].

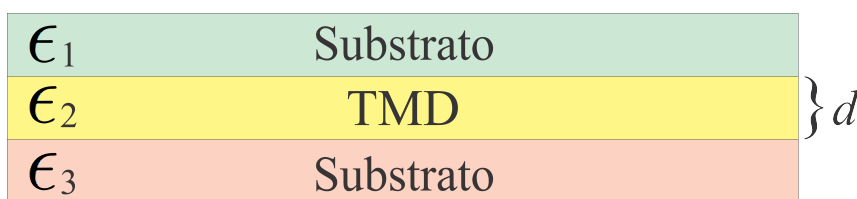


Figura 2.25 – Camada de TMD, entre dois meios dielétricos.

A equação de Schrödinger para esse sistema será:

$$\hat{H}_{ex} |\psi_{ex}\rangle = E_{ex} |\psi_{ex}\rangle. \quad (2.21)$$

Substituindo (2.17) na equação de Schrödinger, temos que

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ex} \sum_{\vec{k}, v, c} A_{v, c, \vec{k}}(\vec{Q}) |v, \vec{k}\rangle |c, \vec{k} + \vec{Q}\rangle &= \\ &= E_{ex} \sum_{\vec{k}, v, c} A_{v, c, \vec{k}}(\vec{Q}) |v, \vec{k}\rangle |c, \vec{k} + \vec{Q}\rangle. \end{aligned}$$

Após um certo desenvolvimento da equação acima nos conseguimos obter que

$$\begin{aligned} (E_{c, \vec{k} + \vec{Q}} - E_{v, \vec{k}}) A_{v, c, \vec{k}}(\vec{Q}) + \\ + \sum_{\vec{k}', v', c'} A_{v', c', \vec{k}'}(\vec{Q}) \langle c, \vec{k} + \vec{Q} | \langle v, \vec{k} | (\hat{V}_{eh}) | c', \vec{k}' + \vec{Q} \rangle | v', \vec{k}' \rangle = \\ = E_{ex} A_{v, c, \vec{k}}(\vec{Q}). \end{aligned} \quad (2.22)$$

e esta é a equação de **Bethe-Salpeter**(BSE).

Na BSE o termo  $\langle c, \vec{k} + \vec{Q} | \langle v, \vec{k} | (\hat{V}_{eh}) | c', \vec{k}' + \vec{Q} \rangle | v', \vec{k}' \rangle$  representa a interação elétron-buraco, nele podemos ter tanto a interação chamada **direta** ou **de troca** (*exchange*). Como mostra a figura 2.26, temos dois casos possíveis de interação Coulombiana, a interação que ocorre entre elétron-eletron e buraco-buraco e a interação entre o elétron-buraco e o buraco-elétron, contabilizada pela interação Coulombiana direta e de troca respectivamente.

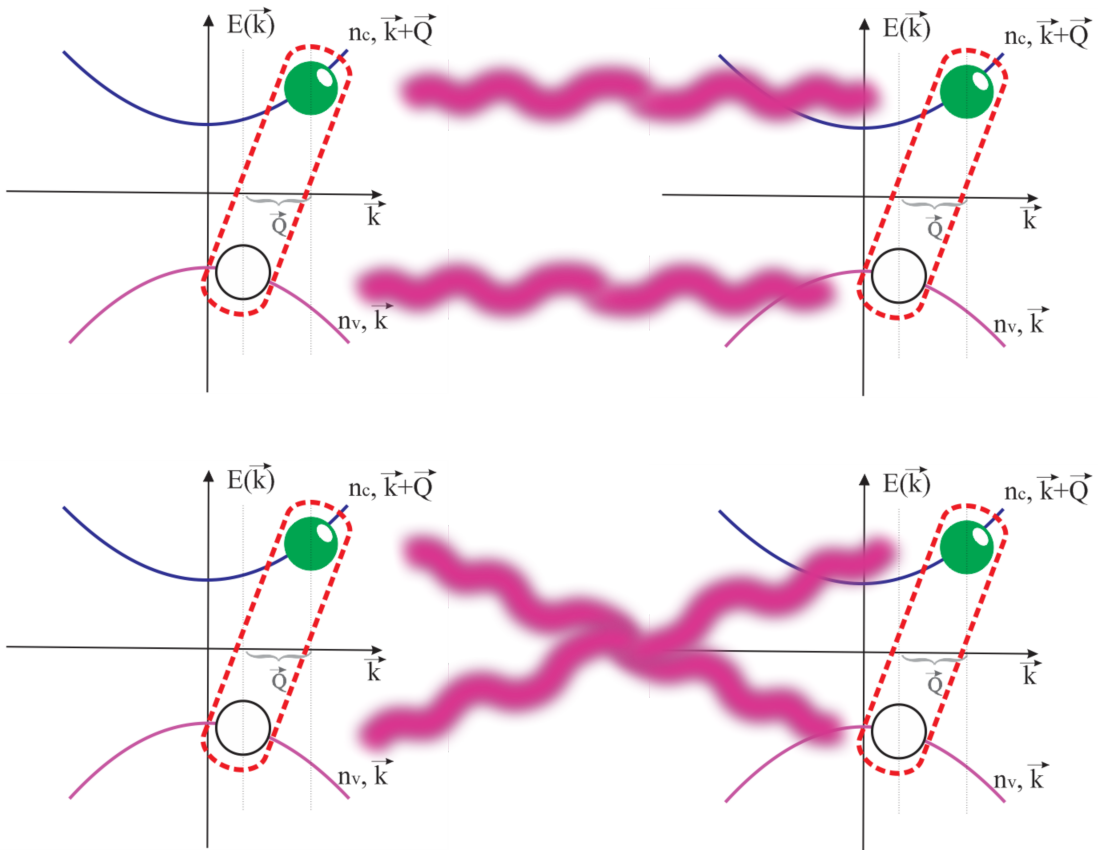


Figura 2.26 – Na situação I) temos a interação Coulombiana direta, elétron-elétron e buraco-buraco, enquanto na situação II) a interação Coulombiana de troca, elétron-buraco e vice versa. As curvas roxas representam as interações Coulombianas

Assim sendo,

$$\begin{aligned} W^d &= \langle c, \vec{k} + \vec{Q} | \langle v, \vec{k} | (\hat{V}_{eh}) | c', \vec{k}' + \vec{Q} | v', \vec{k}' \rangle \\ W^{ex} &= \langle v, \vec{k} | \langle c, \vec{k} + \vec{Q} | (\hat{V}_{eh}) | c', \vec{k}' + \vec{Q} | v', \vec{k}' \rangle \end{aligned} \quad (2.23)$$

que pode ser expresso como [124]

$$\begin{aligned} W^d &= \hat{V}_{eh}(\vec{k} - \vec{k}') \langle c, \vec{k} + \vec{Q} | c', \vec{k}' + \vec{Q} \rangle \langle v, \vec{k} | v', \vec{k}' \rangle \\ W^{ex} &= -\hat{V}_{eh}(\vec{k} - \vec{k}') \langle c, \vec{k} + \vec{Q} | v', \vec{k}' \rangle \langle v, \vec{k} | c', \vec{k}' + \vec{Q} \rangle \end{aligned} \quad (2.24)$$

onde  $\hat{V}_{eh}(\vec{k} - \vec{k}')$  representa a transformada de Fourier da interação Coulombiana. Considerando  $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$ , a transformada de Fourier do potencial coulombiano de Keldysh [124]  $\hat{V}_{eh}(\vec{q})$  pode ser escrito como

$$V_{eh}(\vec{q}) = -\frac{e^2}{2\epsilon_0\epsilon_d|\vec{q}|(1+r_0|\vec{q}|)}. \quad (2.25)$$



### 2.3.2 Equação de Bethe-Salpeter Efetiva

O estado excitônico de menor energia, conhecido como éxciton 1s, pode ser muito ativo radiativamente por poder abrigar uma grande quantidade de éxcitons [126]. A Fig. 2.27 mostra um elétron, com momento  $\vec{k}'$ , absorvendo um fóton no vale direto. Devido a conservação do momento, esse elétron saltará para a banda de condução com o mesmo momento, criando um par elétron-buraco com momento  $\vec{k}'$ . Porém, esse par elétron-buraco tendo a relaxar para os estados menores energéticos por uma consecutiva emissão de fônons, tendo grande população de éxcitons no estado 1s com o decorrer do tempo [126]. Por isso, esse estado é particularmente interessante para éxcitons de longa vida [126], pois com maior tempo de vida, éxcitons em estados de maior energia irão relaxar, resultando numa grande quantidade de éxcitons no estado 1s.

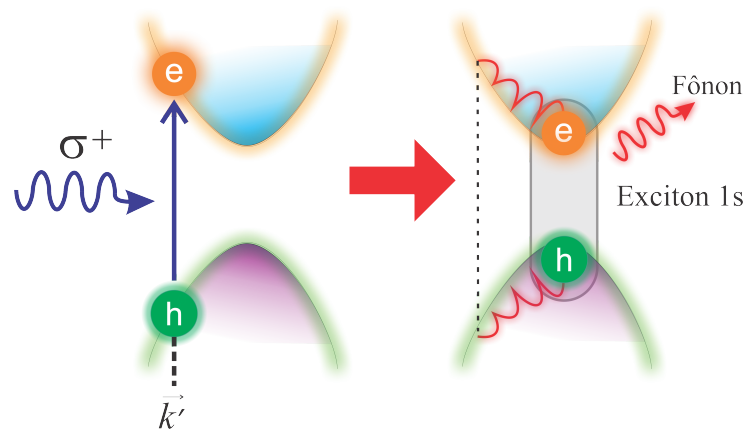


Figura 2.27 – Representação esquemática da absorção da energia do fóton  $\sigma^+$  pelo elétron, figura à esquerda, formando um éxciton. A figura à direita mostra a relaxação da energia do éxciton pela emissão de fônons, até alcançar o estado de menor energia 1s

De modo que é interessante desenvolver um modelo efetivo da equação BSE que lide especificamente com o éxciton 1s. Isso não só foi realizado como também pode ser aplicado a heteroestruturas, de maneira que sua base depende das funções de onda das camadas desacopladas [104]. Como foco é ter um modelo efetivo que descreva o menor nível de energia do éxciton para camadas acopladas, para ter maior transparência na análise, iremos omitir o índice de  $\vec{k}$ . Assim, a equação BSE efetiva pode ser escrita como

$$(E_c - E_v)A_{v,c,Q}^{1s} + \sum_{v',c'} A_{v',c',Q} \langle cv | V_{eh} | c'v' \rangle = E_x^{1s} A_{v,c,Q}^{1s} \quad (2.26)$$

onde  $E_x^{1s}$  e  $A_{v,c,Q}^{1s}$  são a energia e função de onda do éxciton 1s, de modo que no termo de interação Coulombiana contabilizamos a interação dos pares elétron-buraco,  $|c'v'\rangle$ , dos diversos pontos  $\vec{k}$  sobre o par elétron-buraco do estado 1s,  $|cv\rangle$ , no ponto  $\vec{k}$  que está o mínimo de energia. Tal que os elementos não nulos da matriz de interação Coulombiana são as energias de ligação dos éxcitons entre as camadas individuais. Para o nosso caso os

éxcitons intracamada nas camadas de MoS<sub>2</sub> e WS<sub>2</sub> e o éxciton intercamada entre as camadas MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>:

$$\begin{aligned}
 \langle c^W v^W | V_{eh} | c^W v^W \rangle &= -\epsilon_{B,W} \\
 \langle c^M v^M | V_{eh} | c^M v^M \rangle &= -\epsilon_{B,M} \\
 \langle c^W v^M | V_{eh} | c^W v^M \rangle &= \langle c^M v^W | V_{eh} | c^M v^W \rangle = -\epsilon_{B,IX}.
 \end{aligned} \tag{2.27}$$

onde  $L = \{W, M\}$  representam as camadas de WS<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub>, respectivamente, sendo  $\epsilon_{B,L}$  a energia de ligação do éxciton intracamada na camada  $L$ , enquanto  $\epsilon_{B,IX}$  corresponde ao éxciton intercamada.

Na base of  $\{|c^M v^W\rangle, |c^M v^M\rangle, |c^W v^W\rangle, |c^W v^M\rangle\}$ , o Hamiltoniano do éxciton,  $\hat{H}_X$ , com  $Q = 0$  na heteroestrutura de vdW de MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> é dada por,

$$\hat{H}_X = \begin{pmatrix} E_c^M - E_v^W - \epsilon_{B,IX} & t & 0 & 0 \\ t & E_c^M - E_v^M - \epsilon_{B,M} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_c^W - E_v^W - \epsilon_{B,W} & t \\ 0 & 0 & t & E_c^W - E_v^M - \epsilon_{B,IX} \end{pmatrix} \tag{2.28}$$

onde  $t$  é o acoplamento entre as camadas da heteroestrutura. Como veremos futuramente, o cálculo da distribuição densidade de carga para as bandas de valência da heteroestrutura [105], mostra uma hibridização entre os estados da banda de valência de mais alta energia das camadas que compõem a heteroestrutura. Esta hibridização promove uma energia de hopping entre os buracos, realizando assim uma mistura entre os éxcitons intra e inter camada. Uma grande vantagem desse modelo é sua simplicidade, sendo capaz de nos fornecer as autoenergias e autovetores do éxciton 1s de heteroestruturas usando resultados obtidos *ab initio*, as energias das bandas de condução e valência podem ser obtidas a partir do cálculo pelo método  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  e a energia de ligação do éxciton pode ser obtida solucionando a equação BSE geral ou retirada da literatura.

## 2.4 Dinâmica do éxciton

O estudo da dinâmica das populações excitônicas em TMDs deve ser realizado considerando a estrutura do material, que pode ser composto por uma ou por múltiplas camadas, e pela escolha do número e dos tipos de canais de espalhamento relevantes para o modelo. Esta modelagem inicial, definirá o grau de complexidade da análise das propriedades desejadas, que serão traduzidas por um conjunto de equações de taxas linearmente acopladas.

Uma descrição fenomenológica da dinâmica dos éxcitons é muito útil para investigarmos os efeitos de diferentes canais de espalhamento e recombinação sobre a fotoluminescência dos semicondutores.

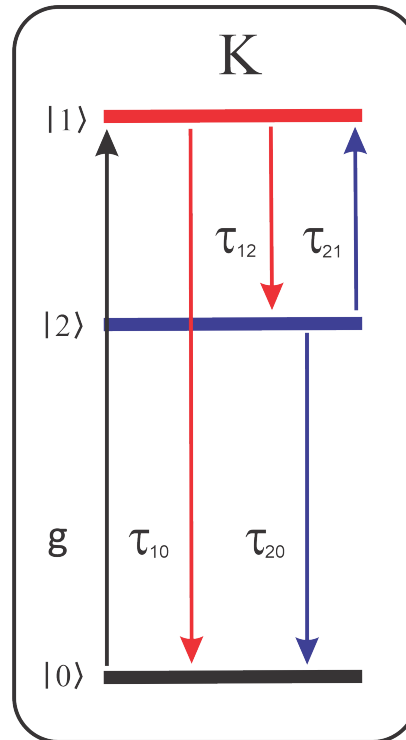


Figura 2.28 – Esquema para um sistema de dois níveis representando a troca de populações entre os estados  $|1\rangle$  e  $|2\rangle$ .

A figura 2.28 demonstra um caso simples, no qual o estado excitônico  $|1\rangle$  (que pode ser, por exemplo, um estado intra-camada) é fotocriado com uma taxa  $g$ , ao qual depende da intensidade e comprimento de onda do laser aplicado. Este éxciton pode, em seguida, recombinar opticamente em um tempo  $\tau_{10}$ , ou ser espalhado para um estado excitônico menos energético (tempo  $\tau_{12}$ , ou taxa  $\tau_{12}^{-1}$ ). O estado  $|2\rangle$  pode ser, por exemplo, um éxciton inter-camada em uma heteroestrutura do tipo II. Este segundo estado pode tanto recombinar opticamente, com taxa  $\tau_{20}^{-1}$ , quanto retornar ao estado  $|1\rangle$ . Apesar de energeticamente desfavorável, este segundo processo pode ser ativado termicamente, quando a energia térmica é da mesma ordem que a separação entre os níveis. Isto é descrito por uma distribuição de Boltzmann, conforme apresentado na equação 2.29.

As taxas populacionais trocadas pelos níveis  $|1\rangle$  e  $|2\rangle$  são  $\Gamma_{12}$  e  $\Gamma_{21}$ , onde  $\Gamma_{10}$ ,  $\Gamma_{12}$ ,  $\Gamma_{21}$  são inversamente proporcionais aos tempos correspondentes a cada transição e dados por  $\Gamma_{ij} = \tau_{ij}^{-1}$  com  $i, j = 0, 1, 2$ . Considerando que o sistema encontra-se em equilíbrio, as taxas de populações dos éxcitons podem ser calculadas pelo conjunto de equações:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= g - n_1\Gamma_{10} - n_1\Gamma_{12} + n_2\Gamma_{21}\exp(-\Delta E/k_B T) \\ \frac{dn_2}{dt} &= -n_2\Gamma_{20} + n_1\Gamma_{12} - n_2\Gamma_{21}\exp(-\Delta E/k_B T), \end{aligned} \quad (2.29)$$

onde  $u(\Delta E, T) = \exp(-\Delta E/k_B T)$  é a distribuição de Boltzmann, que fornece a probabilidade de transição de um estado menos energético para um mais energético, tal que  $\Delta E$  corresponde

à diferença de energia entre os dois níveis de uma dada transição,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura do sistema.

Dado que os tempos de vida da relaxação de cada canal sejam conhecidos, a solução do conjunto de equações (2.29) para o estado estacionário ( $\frac{dn_1}{dt} = \frac{dn_2}{dt} = 0$ ) fornece as variações das populações em cada nível de energia. O esquema descrito acima pode ser generalizado para um sistema de mais níveis, permitindo a simulação da dinâmica de vale dos muitos estados excitônicos.

Agora que conhecemos as taxas de populações e o a população de éxcitons para os dois estados, obtidos pela solução das equações diferenciais acopladas, podemos estimar a intensidade de fotoluminescência (PL) [127] por:

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{n_1}{\tau_{10}} \\ I_2 &= \frac{n_2}{\tau_{20}} \end{aligned} \quad (2.30)$$

onde  $I_1$  e  $I_2$  correspondem às intensidades de fotoluminescência de emissão dos estados  $|1\rangle$  e  $|2\rangle$ .

A simetria de inversão é explicitamente quebrada em conjuntos com um número ímpar de camadas, dando origem a uma regra de seleção ótica contrastante de vale, onde as transições entre bandas na vizinhança do ponto  $K(K')$  são exibidas exclusivamente com luz polarizada circularmente para a direita(esquerda)  $\sigma^+(\sigma^-)$ . Quando considermos os dois vales, diferentemente do caso anterior, podemos considerar o efeito da dinâmica do éxciton na polarização do vale. A polarização circular ( $\sigma^+$  ou  $\sigma^-$ ) do fóton absorvido ou emitido pode ser diretamente associada à excitação seletiva de portadores em um dos dois vales não equivalentes ( $K$  ou  $K'$ , respectivamente). Por exemplo, na Figura 2.29 são mostrados os estados excitônicos  $|1\rangle$  e  $|2\rangle$  ( $|1'\rangle$  e  $|2'\rangle$ ) no vale  $K$  ( $K'$ ). Neste modelo, consideramos que a absorção de luz circularmente polarizada se dá no vale  $K$  pelo estado  $|1\rangle$ , com taxa  $g_{\sigma^+}$ . A principal diferença entre esse caso e o da Figura 2.28 é a possibilidade da conexão intervalle, indexadas pelos tempos de espalhamentos  $\tau_{11'}$ ,  $\tau_{1'1}$ ,  $\tau_{12'}$ ,  $\tau_{1'2}$ ,  $\tau_{22'}$  e  $\tau_{2'2}$ . Devido a baixa probabilidade, por ser energeticamente desfavorável e ser uma transição intervalle, as transições regidas pelos tempos de espalhamento  $\tau_{21'}$  e  $\tau_{2'1}$  não foram consideradas. A não equivalência dos vales faz com que suas respostas a um potencial externo seja oposta, ver seção 2.6. Isto resulta em um desbalanceamento entre as energias excitônicas entre os vales, tornando alguns espalhamentos mais favoráveis que outros. Como consequência, podemos ter um estado com uma população maior que seu correspondente no outro vale, que pode ser medida pela intensidade de luz circularmente polarizada  $\sigma_+$  e  $\sigma_-$  emitida pela recombinação dos éxcitons.

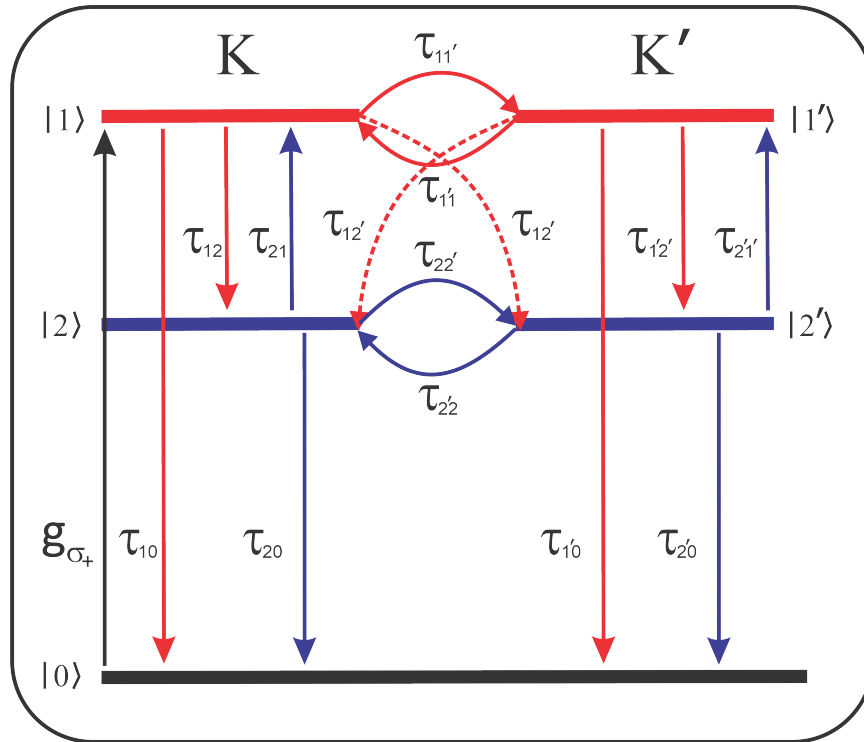


Figura 2.29 – Esquema para um sistema que considera dois níveis excitônicos nos vales K e K' e os possíveis canais de espalhamentos representados por setas.

Para uma análise quantitativa, o grau de polarização circular  $P_c$  é definido como,

$$P_c = \frac{I(\sigma_+) - I(\sigma_-)}{I(\sigma_+) + I(\sigma_-)} \quad (2.31)$$

onde  $I(\sigma_{\pm})$  é a intensidade de PL para as polarizações  $\sigma_{\pm}$ . A polarização de vale depende do espalhamento entre os vales, que pode depender da assistência de fônons [98, 128, 129, 130] ou da interação *exchange* [131]. A quebra de degenerescência entre os vales, gerada por exemplo por um campo magnético, tem forte efeito sobre a polarização [132]. A temperatura também pode facilitar ou dificultar o espalhamento entre vales. Esses efeitos serão explorados em nosso trabalho.

#### 2.4.1 Mecanismos que atuam na polarização do vale

Sabendo que a luz circularmente polarizada associada ao grau de liberdade do vale pode ser um recurso singular na aplicação de éxcitons na computação quântica. Entender mecanismos que contribuem para o espalhamento do éxciton entre os vales ajuda a nos aproximar da efetiva aplicação da valetrônica como dispositivo de informação quântica. Alguns dos mecanismos que podem atuar nesse processo são a interação Coulombiana de *exchange* e a absorção da energia de um fônon.

O mecanismo de espalhamento intervalle devido interação *exchange* pode ser considerado como a recombinação de um éxciton brilhante no vale K simultânea criação de

um éxciton brilhante no vale  $K'$  [133]. Ressaltando que a interação Coulombiana é de longo alcance e não fornece transferência intervalle de elétrons. No entanto, o processo de troca envolve um elétron do vale  $K$  e outro do vale  $K'$  [134]. Como resultado, os estados ativos em polarizações  $\sigma^+$  e  $\sigma^-$  podem ser misturados. Teoricamente, a eficácia desse mecanismo depende do momento do centro de massa do éxciton,  $Q$ . O espalhamento é mais rápido quando o éxciton tem grande energia cinética [128].

Para um sistema com simetria de reversão temporal, esse mecanismo contribui para a despolarização do vale e pode ser causada pelo mecanismo Maialle-Silva-Sham [135] devido às interações de *exchange* intervalle de longo alcance. Nesse mecanismo a interação de *exchange* longo alcance gera um campo magnético efetivo  $\Omega(Q)$  dependente de  $Q$ , ao redor do qual os "spins" dos éxcitons, mais especificamente do elétron e buraco, com diferentes momentos de centro de massa sofrem uma defasagem com frequências diferentes. O que pode levar a um decaimento por interferência destrutiva, mesmo sem espalhamento de éxcitons [128].

Caso a simetria de reversão temporal seja quebrada por um campo magnético esse mecanismo contribuirá para a polarização do vale, favorecendo o "espalhamento" do éxciton, nos moldes citados acima, para o estado excitônico de menor energia. Portanto, dependendo do sinal do campo e da magnitude do acoplamento dos momentos magnéticos do éxciton ao campo magnético externo teremos uma resposta diferente na proporção de luz circularmente polarizada a esquerda e direita.

Outro processo importante surge a partir do deslocamento de energia entre os vales. Esse processo é o espalhamento intervalle auxiliado por fônons. O espalhamento intervalle ocorre de tal forma que o éxciton pode absorver ou emitir um fônon para saltar para o estado excitônico no vale oposto [136, 137]. Dependendo da temperatura do material e do tamanho do deslocamento de energia intervalle, a energia do fônon, criados a partir das vibrações da rede por processos térmicos, nesse caso, pode ser proporcional à diferença de energia intervalle. Desse modo, o processo de espalhamento intervalle devido à absorção do fônon é favorecida. Porém, com o aumento da diferença essa taxa de espalhamento decai, enquanto a taxa de absorção devido à emissão de fônon aumenta [131]. É fácil perceber que a temperatura também contribuirá no auxiliar do processo de espalhamento intervalle de um estado excitônico de menor energia para um de maior energia.

## 2.5 Tempo de vida radiativo do éxciton

Como visto na seção anterior, uma das taxas de espalhamento mais importante no estudo da dinâmica do éxciton é o tempo da vida radiativo do éxciton. Esta taxa pode influenciar no número da população de um estado excitônico e na intensidade de fotoluminescência

do mesmo. Utilizando as energias e autofunções de partícula única, obtidas a partir Hamiltoniano efetivo em  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ , e as energias e autofunções do éxciton  $1s$ , obtidas a partir do Hamiltoniano efetivo do éxciton [138]. Podemos obter o tempo de vida dos estado intra e intercâmara, através do cálculo da taxa de decaimento radiativo ao qual foi derivado da regra de ouro de Fermi [139].

Analisar o período do tempo de vida de éxciton é importante, por exemplo, quando lidamos com informação quântica [140, 141, 142] ou condensados de Bose-Einstein de éxciton [143, 144]. É necessário que tenhamos éxcitons de longa vida para que a informação seja manipulada ou, como no caso dos condensados de éxcitons, que as propriedades supercondutoras e de superfluidez se manifestem.

Uma forma de se obter éxcitons de longa vida é fazer os éxcitons cuja recombinação é proibida pela regra de seleção do *spin*, éxcitons do tipo escuro, brilharem, pela aplicação de um campo magnético no plano do material [145]. Isso fará com que os *spins* dos estados que formam os éxcitons brilhante e escuros se misturem, possibilitando a recombinação do par elétron-buraco. Em nosso estudo outro recurso será utilizado, serão estudados os éxcitons intercâmara, pois possuem taxa de recombinação baixa. Éxcitons intercâmara tem tempos de vida ultra longos intrinsecamente, devido à distância vertical entre o elétron e o buraco reduzir a força de oscilador, sendo até três ordens de grandeza mais fraca que em monocamadas [146]. Além disso, mesmo éxcitons intercâmara que realizam uma transição de *spin-flip* (triplete), aos quais seriam considerados escuros em monocamadas, podem se recombinar, emitindo um fóton polarizado na direção  $z$  se propagando na direção do plano, com um tempo de recombinação menor que para a transição de *spin* conservado (singleto)[147]. Outro fato interessante sobre os éxcitons intercâmara é que é esperado para os éxcitons do tipo singleto e triplete, ao se recombinarem, eles emitam luz circularmente polarizada com polarização oposta, isto é, se o singleto emite luz  $\sigma^+$ , consequentemente, o triplete emitirá luz  $\sigma^-$  [148]. Facilitando a identificação de tais estado em caso de medidas experimentais.

### 2.5.1 Cálculo do tempo de vida de éxcitons intra e intercâmara

A regra de ouro de Fermi descreve a taxa de transição de um estado de energia de um sistema quântico para outros estados de energia do mesmo sistema, como resultado de uma perturbação fraca. Em nosso caso, queremos identificar a taxa de transição de um estado excitônico com momento  $\mathbf{Q}$  sem fóton,  $|\Psi_{1s}(\mathbf{Q}), 0\rangle$ , para um estado de um elétron no estado fundamental e um fóton com número de onda  $\mathbf{q}$  e comprimento de onda  $\lambda$ ,  $|G, 1_{\mathbf{q}\lambda}\rangle$ , como resultado do operador luz-matéria  $\hat{H}_{LM}$ ,

$$\hat{H}_{LM} = -\frac{e}{m_0 c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{p}}, \quad (2.32)$$

onde  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  é o vetor campo eletromagnético no calibre de Coulomb,  $\hat{p}$  é o operador momento,  $e$  e  $m_0$  são a carga e a massa do elétron, respectivamente, e  $c$  é a velocidade da luz. Portanto, a regra de ouro de Fermi é escrita como

$$\gamma_{1s}(\mathbf{Q}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\lambda\mathbf{q}} |\langle G, 1_{\lambda\mathbf{q}} | H_{LM} | \Psi_{1s}(\mathbf{Q}), 0 \rangle|^2 \delta(E_X^{1s}(\mathbf{Q}) - E_{\lambda\mathbf{q}}), \quad (2.33)$$

onde  $E_X^{1s}(\mathbf{Q})$  e  $E_{\lambda\mathbf{q}}$  são as energias do éxciton e do fóton, respectivamente, e  $\delta$  é a função delta. A partir do desenvolvimento encontrado em Palummo et al [138] é possível encontrar uma expressão para tempo de vida do éxciton para  $\mathbf{Q}$  que está relacionada com a momento de dipolo do éxciton, em  $T = 0K$

$$\tau_{1s}^{-1}(0) = \frac{8\pi\alpha E_X^{1s} \mu_S^2}{A_{uc} \hbar} \quad (2.34)$$

onde  $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c \hbar} = 137^{-1}$ ,  $A_{uc}$  é a área da célula unitária e  $\mu_{1s}$  é a momento de dipolo do éxciton que é dado por

$$\begin{aligned} \mu_{1s} &= \frac{\hbar}{m_0 E_X^{1s}} |\langle G | \hat{p}_{||} | \Psi_{1s}(0) \rangle| \\ &= \frac{1}{N_q E_X^{1s}} \left| \sum_{c,v,\mathbf{q}} A_{c,v,0}^{1s} \langle c, \mathbf{q} | \frac{\partial \hat{H}_{sp}}{\partial q_{||}} | v, \mathbf{q} \rangle \right|, \end{aligned} \quad (2.35)$$

onde  $N_q$  é o número de vetores  $\mathbf{q}$  em torno dos pontos K ( $K'$ ),  $p_{||}$  e  $q_{||}$  é o operador momento e o vetor número de onda em uma direção arbitrária na direção no plano da amostra.  $\hat{H}_{sp}$  é o Hamiltoniano de partícula única e  $|c, \mathbf{q}\rangle$  e  $|v, \mathbf{q}\rangle$  são seus autovetores obtidos para a banda de condução e valência, respectivamente. Para uma temperatura finita, o tempo de vida do éxciton é governado pela seguinte expressão

$$\langle \tau_{1s} \rangle = \tau_{1s}(0) \frac{3}{4} \left[ \frac{(E_x^{1s})^2}{2Mc^2} \right]^{-1} k_B T, \quad (2.36)$$

onde  $M$  é a massa do éxciton, obtida a partir da soma das massas efetivas do elétron e buraco,  $k_B$  é a constante de Boltzmann  $T$  é a temperatura.

Alternativamente, pode ser feito o cálculo do tempo de vida de uma forma simples. Por exemplo, podemos diretamente derivarmos a razão entre a taxa radiativa na heteroestrutura de TMD ( $\gamma_h(0)$ ) e na monocamada ( $\gamma_m(0)$ ),

$$\frac{\gamma_h(0)}{\gamma_m(0)} = \frac{|P_{c,v}^{(h)} \cdot \Psi_h(0)|^2 E_m(0)}{|P_{c,v}^{(m)} \cdot \Psi_m(0)|^2 E_h(0)}, \quad (2.37)$$

onde  $P_{c,v}^{(i)} = \langle c, \mathbf{q} | \frac{\partial H^{(i)}}{\partial q_{||}} | v, \mathbf{q} \rangle$  com  $i = h/m$ , sendo  $h$  relacionado a taxa do éxciton intercâmara da heteroestrutura e  $m$  com a monocamada, e  $H^{(i)}$  denota o correspondente Hamiltoniano em  $\mathbf{k}, \mathbf{p}$ . Devido à densidade de probabilidade do éxcitons  $|\Psi_S(0)|^2$  ser proporcional a  $a_B^{-2}$ ,



onde  $a_B$  é o raio de Bohr, a Eq. 2.37 pode ser simplificada,

$$\frac{\gamma_h(0)}{\gamma_m(0)} = \left[ \frac{a_B^{(m)} |P_{c,v}^{(h)}| \sqrt{\frac{E_m(0)}{E_h(0)}}}{a_B^{(h)} |P_{c,v}^{(m)}| \sqrt{\frac{E_m(0)}{E_h(0)}}} \right]^2, \quad (2.38)$$

Sendo o resultado produzido por ambos os métodos consistentes. Portanto, conhecendo-se o tempo de vida do éxciton na monocamada de TMD podemos obter o tempo de vida do éxciton na heteroestrutura diretamente via a Eq. 2.38.

Outro canal de espalhamento que vale a pena citar é o espalhamento não radiativo. A taxa de espalhamento não radiativa de éxcitons é uma medida importante na compreensão da dinâmica de éxcitons em materiais semicondutores [91, 149]. Quando um éxciton perde energia sem emitir um fóton, esse processo é chamado de espalhamento não radiativo. Essa taxa de espalhamento pode ser influenciada por vários fatores, como a presença de impurezas, defeitos cristalinos, interações com fonons e outros processos de espalhamento. O estudo detalhado dessa taxa de espalhamento não radiativa de éxcitons é relevante para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos, como células solares, lasers e dispositivos de detecção de luz. Compreender como os éxcitons interagem e perdem energia sem emitir luz é fundamental para o projeto e otimização desses dispositivos com alto desempenho e eficiência.

## 2.6 Magneto-fotoluminescência

Em sólidos, a estrutura de banda eletrônica é regida pelas simetrias do cristal, assim como as propriedades dos estados de Bloch. Para TMDs que não possuem simetria de inversão, como no caso das monocamadas, heteroestruturas ou para um número de camadas ímpares, seus vales são degenerados relacionado por simetria de reversão temporal. Apesar disso, são inequivalentes, pois podem se comportar diferentemente como na absorção da luz circularmente polarizada, da polarização do vale [150, 132] e efeito Hall quântico do vale [117, 107, 151]. Essa inequivalência pode ser tabelada por um "pseudospin do vale".

Algumas dessas propriedades candidatas a descrever o pseudospin do vale são o momento magnético do vale,  $m$ , e a curvatura de Berry,  $\Omega$ , [152, 117]. Pois em materiais cuja simetria de inversão é quebrada,  $m$  e  $\Omega$  se tornam diferentes de zero [153, 154, 155]. Inclusive, a regra de seleção ótica dos vales para luz circularmente polarizada é uma consequência direta de  $m$  ser diferente de zero [156].

Além do mais,  $m$  e  $\Omega$  são duas propriedades físicas que caracterizam a fase de Berry dos elétrons no estado de Bloch. De modo que a simetria de reversão temporal requer que todas as propriedades que estão relacionadas com a fase de Berry sejam contrastantes em relação ao momento. Isto é,  $m$  e  $\Omega$  possuem a mesma magnitude nos dois vales, porém com sinal oposto. Outro resultado disso é que na presença de um campo *exchange* exercido por

um substrato magnético, o momento magnético do vale desloca a energia nos dois vales de forma oposta, resultando em uma separação das energias entre os vales

Afim de obter maior compreensão da dinâmica de vales dos éxcitons intercamada, será explorado a curvatura de Berry do vale e momento magnético do vale dos estados nos pontos de alta simetria K e K', ao quais são responsáveis pela transmissão dos éxcitons intercamada. Essas duas grandezas podem ser calculadas seguindo as expressões gerais [157, 155, 158].

$$\begin{aligned}\Omega_n(\mathbf{k}) &= i\langle \nabla_k u_n | \times | \nabla_k u_n \rangle \\ m_n(\mathbf{k}) &= -i\frac{e}{\hbar}\langle \nabla_k u_n | \times (\hat{H} - E_n) | \nabla_k u_n \rangle,\end{aligned}\quad (2.39)$$

onde  $|u_n\rangle$  é  $n$ -ésimo estado de Bloch e  $E_n$  é a energia do Hamiltoniano efetivo  $\hat{H}$ , e  $\mathbf{k}$  é o vetor de onda. Considerando a derivação realizada por Chang, Qian [159] podemos obter  $m_n(\mathbf{k})$  e  $\Omega_n(\mathbf{k})$  a partir do Hamiltoniano de partícula única, utilizando as energias, autovetores e as derivadas parciais do Hamiltoniano de partícula única

$$\Omega_i(\mathbf{k}) = i \sum_{i'} \left[ \frac{\langle u_i | \frac{\partial \hat{H}}{\partial k} | u_{i'} \rangle \langle u_{i'} | \frac{\partial \hat{H}}{\partial k} | u_i \rangle}{(E_{i',0} - E_{i,0})^2} \right], \quad (2.40)$$

$$m_i(\mathbf{k}) = \frac{m_0}{\hbar} \sum_{i'} (E_{i',0} - E_{i,0}) \Omega_i(\mathbf{k}). \quad (2.41)$$

Note que podemos expressar o momento magnético em função da curvatura de Berry. Isso demonstra que a  $\Omega_n(\mathbf{k})$  diferente de zero implica em  $m_n(\mathbf{k})$  finito e vice versa, mostrando que são propriedades interdependentes.

A aplicação de um campo magnético externo  $\vec{B} = B\hat{z}$  desloca as bandas de energia devido o efeito Zeeman  $\mu_B g_{\text{eff}}(J_z B)$ , onde  $\mu_B$  é o magneton de Bohr,  $g_{\text{eff}}$  é o fator  $g$  e  $J_z$  é o momento angular na direção  $z$ .  $g_{\text{eff}}$  contabiliza as propriedades do material que irão se acoplar ao campo magnético externo, aqui consideraremos três contribuições: momento magnético de *spin*, momento magnético de orbital e momento magnético do vale. A contribuição do momento magnético de *spin* ao deslocamento de energia devido Zeeman é dado por  $\Delta_s = \hat{s}_z g_s \mu_B B$ , com  $\hat{s}_z = \pm 1/2$  e  $g_s = 2$  sendo o autovalor do *spin* e o fator  $g$  do *spin* de um elétron, respectivamente. A contribuição do orbital atômico não afeta as bandas de condução, apenas a banda de valência [160] com o deslocamento de energia sendo  $\Delta_o = g_o \tau \mu_B B$  para as bandas de valência. Finalmente, o deslocamento de Zeeman devido o momento magnético do vale  $m_i(\mathbf{k})$  é dado por  $\Delta_v = m_i(\mathbf{k}) B$  com  $m_i(\mathbf{k}) = g_v^i \tau \mu_B$ , onde  $g_v^i$  é o fator  $g$  do vale para a banda  $i$ . Diferentemente das monocamadas, onde o momento magnético do vale não contribui para processos óticos devido  $g_v^c$  geralmente está próximo de se cancelar com  $g_v^v$ , em heteroestruturas o momento magnético do vale pode ser a maior contribuição para o fator  $g$  efetivo do éxciton e no deslocamento de Zeeman. Isto porque uma heteroestrutura

com empilhamento AB, o vale  $\alpha$  contribui com a banda de condução no vale  $K$  enquanto contribui no vale  $K'$  para a banda de valência. Portanto, o momento magnético do vale no fator  $g$  dos éxcitos intercamada será o resultado de  $g_v^c + g_v^v$ .

## 2.7 Efeito de proximidade magnética

A possibilidade de explorar os graus de liberdade dos vales no espectro de energias de materiais como TMDs para o armazenamento e manipulação de informações abre novos paradigmas para futuros dispositivos eletrônicos. Vários mecanismos para quebrar a degenerescência de vales em TMDs foram propostos ou demonstrados experimentalmente [158, 161, 98, 132]. Um importante exemplo consiste na aplicação de um campo magnético externo perpendicular à amostra, como vimos na seção anterior.

Contudo, a produção em laboratório de campos magnéticos intensos é particularmente difícil, possui um alto custo, além das dificuldades experimentais para a aplicação de campo magnético localmente em áreas pequenas de um material. A capacidade de aplicação local de campo magnético é particularmente importante uma vez que campo magnético pode induzir desordem e outros efeitos indesejados no restante do material ou no dispositivo no qual o material está integrado.

Uma solução para tal desafio que tem sido adotada em diversas pesquisas é a deposição da amostra sobre um substrato magnético que produzirá um campo magnético efetivo sobre o sistema, resultado do conhecido efeito de proximidade. Efeitos de proximidade entre materiais começaram a ser explorados no contexto da supercondutividade [162] em que o acoplamento entre elétrons de um supercondutor penetra em um material normal próximo que por si só não apresentaria tal acoplamento. De modo geral, por meio de efeitos de proximidade, é possível que um material adquira propriedades de seus vizinhos, tais como tornar-se supercondutor, magnético, ou ter seu acoplamento spin-órbita intensificado [163].

Efeitos de proximidade não apenas complementam os métodos convencionais de design de materiais – como dopagem, crescimento de heteroestruturas, etc. – mas podem gerar materiais fundamentalmente diferentes, dotados de propriedades que não existem em nenhum dos componentes combinados, como materiais topológicos por exemplo.

Vale ressaltar que efeitos de proximidade são geralmente desprezíveis quando as dimensões do material são muito maiores do que o comprimento típico de penetração das propriedades do material vizinho. Porém, o efeito se torna apreciável quando consideramos sistemas ultrafinos como camadas de grafeno ou TMDs. Por exemplo, um campo magnético da ordem de 14 T foi observado experimentalmente na interface entre EuS e grafeno devido à um efeito de proximidade magnética [164]. Esse resultado indica que efeito de proximidade magnética pode ser utilizado para um controle efetivo das propriedades magneto-ópticas e

da degenerescência de vale em materiais bidimensionais.

Algo que precisa ser esclarecido é que uma vez que o substrato magnético foi escolhido, o efeito de proximidade magnética correspondente geralmente é considerado fixo. Na verdade, existem vários métodos que podem ser usados para manipular a intensidade do campo magnético efetivo, frequentemente chamado de campo *exchange*, como a aplicação de um pequeno campo magnético externo [165]. Esse fenômeno é similar à modificação da intensidade da interação spin-órbita de Rashba de um material submetido a um campo elétrico.

O campo magnético gerado pelo efeito de proximidade magnética desloca as bandas de energia via efeito Zeeman. Para uma energia do tipo Zeeman  $J = \mu_B B_Z$ , onde  $B_Z$  é o campo magnético efetivo fora do plano da amostra, a energia de partícula única  $E_{i,\tau}$  no extremo da banda  $i = v, c$ , com  $v$  ( $c$ ) indicando a banda de valência (condução), em torno do vale  $\tau$ , pode ser escrita como [131, 166, 167, 168]

$$E_i^\tau = E_{i,0} + (\tau g_v^i + \tau g_0 + \hat{s}_z g_s) J_{ex}, \quad (2.42)$$

onde  $E_{i,0}$  é a energia do extremo da banda  $i$  na ausência do campo magnético efetivo (que não depende do índice do vale  $\tau$ ), e os demais termos do lado direito são as contribuições do vale, do orbital, e do spin para a energia, pesadas pelas respectivas constantes adimensionais  $g_{i,\tau}$ ,  $g_0$ , e  $g_s$ .

## 3 Influência do Efeito Magnético de Proximidade em Éxcitons Intercamada

### 3.1 Modelo e teoria

A estrutura de bandas da heteroestrutura de MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>, mostrada na Figura 3.30[105], é similar às de monocamada, o máximo da banda de valência(MBV) da heteroestrutura de MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> permanece no ponto de alta simetria K. Devido o acoplamento dos estados das camadas que compõem a heteroestrutura, o mínimo da banda de condução, entretanto, é movido do ponto K para o ponto Q, onde temos o mínimo de energia e está situado entre os pontos K' e  $\Gamma$ . Contudo, a diferença de energia na banda de condução entre os pontos Q/Q' e K/K' é muito pequena, tal que podemos considerar, aproximadamente, que esta heteroestrutura possui *gap* direto semiconductor e focamos nossa atenção nas propriedades físicas em torno dos pontos K e K'. Detalhes sobre a contribuição das camadas para a estrutura de bandas e sobre os estados de *spin* próximos a esses pontos é descrito esquematicamente na Figura 3.31. Os painéis (b) e (c) da Figura 3.30 exibem a distribuição da densidade de carga do MBV e MBC no ponto K. Notamos que o MBC está localizado principalmente na camada de MoS<sub>2</sub>, enquanto que o elétron está deslocalizado entre WS<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub>, com uma maior probabilidade na camada de WS<sub>2</sub>, a Figura 3.31(b) mostra as bandas da heteroestrutura próximo ao *gap* direto e as contribuições de cada camada nas bandas de energia. Desse modo, os estados MBV são estados que acoplam as duas camadas.

Consideramos que a heteroestrutura esquematicamente mostrado na Figura 3.31(a). Consiste em uma heteroestrutura de WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> com empilhamento AB, que está entre dois substratos magnéticos, por cima e por baixo, onde a magnetização é alinhada ao longo da direção perpendicular ao plano, indicado pelas setas. Assumindo este tipo de empilhamento, definimos o vale  $\alpha$  ( $\beta$ ) como sendo o vale do *gap* direto que está situado o vale K (K') do WS<sub>2</sub> e K' (K) do MoS<sub>2</sub>. Com o resultado dos cálculos de primeiros princípios obtidos em [105], estamos prontos para desenvolver a aproximação  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  no qual a perturbação do campo *exchange* devido ao substrato magnético é incorporado. O primeiro passo é obter os parâmetros necessários para o Hamiltoniano em aproximação  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  para a heteroestrutura, descrito pela equação 2.11. Os parâmetros adotados foram obtidos a partir de ajustes a dados de primeiros princípios em um trabalho anterior [169], onde os valores encontrados na Tabela 3.1.

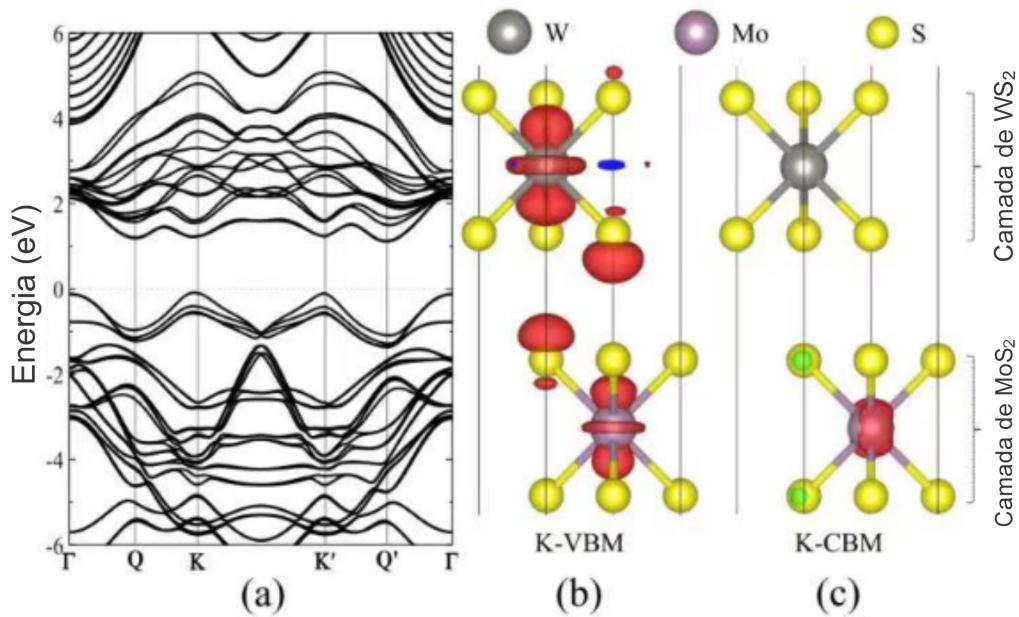


Figura 3.30 – (a) Estrutura de bandas calculadas para a bicamada de MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> com a inclusão da correção de acoplamento *spin*-órbita. A energia zero é ajustada para ser a energia de Fermi. (b) e (c) são as densidades de carga no máximo da banda de valência e no mínimo da banda de condução, respectivamente. Imagem retirada de [105]

Parameter	fitting value
$\Delta$ (eV)	2.5798
$a$ (Å)	3.182
$t_1$ (eV/Å <sup>2</sup> )	1.0502
$t_2$ (eV/Å <sup>2</sup> )	1.3849
$t_h$ (eV)	0.06
$\lambda_c^1$ (meV)	-8.7
$\lambda_v^1$ (meV)	74
$\lambda_c^2$ (meV)	6.9
$\lambda_v^2$ (meV)	189

Tabela 3.1 – Parâmetros obtidos pelo ajuste a resultados *ab initio* para a heteroestrutura de vdW MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> [169]

A heteroestrutura com um alinhamento de banda tipo II hospeda entre as camadas de TMD éxcitons intercâmara (IX), onde o buraco está na banda de valência (BV) da camada de WS<sub>2</sub> e o elétron na banda de condução (BC) da camada de MoS<sub>2</sub>. Eles podem ser subdivididos em éxcitons intercâmadas singletos, IX<sub>S</sub>, com buraco e elétron com *spins* antiparalelos, e tripletos, IX<sub>T</sub>, com elétron e buraco com *spins* paralelos (considerando apenas o *spin* de elétron em MBC e MBV, IX<sub>S</sub> tem os *spins* paralelos, enquanto IX<sub>T</sub> antiparalelos), como mostra a Figura 3.31(b). Na ausência do campo *exchange* IX<sub>T</sub> está no estado fundamental. Entretanto, aplicando um campo *exchange* suficientemente alto o deslocamento das bandas resultam em uma aproximação das BCs no vale  $\beta$ , resultando na mudança do estado fundamental do

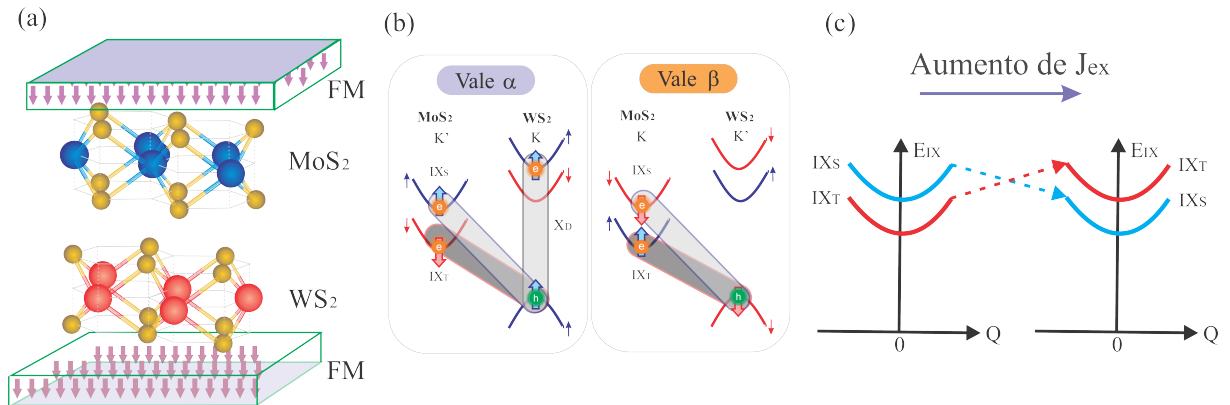


Figura 3.31 – Formação dos éxcitons intercamada singleto e tripleto na heteroestrutura de vdW  $WS_2/MoS_2$ , no meio de duas camadas ferromagnéticas. (a) Estrutura geométrica da heteroestrutura magnética de vdW, consistindo de  $WS_2$ ,  $MoS_2$  e substratos magnéticos bidimensionais. (b) Formação dos éxcitons intercamada singleto ( $IX_S$ , elipse cinza na diagonal) e tripleto ( $IX_T$ , elipse mais escura na diagonal) no vale  $\alpha$  (painel esquerdo) e vale  $\beta$  (painel direito). O éxciton intracamada ( $X_D$ , elipse cinza na vertical), é criado por luz ciclarmente polarizada  $\sigma^+$  ressonante com o éxciton na monocamada de  $WS_2$ . (c) O campo *exchange* conduz a um cruzamento das energias dos estados singletos e tripletos no vale  $\beta$ , ocorrendo em  $J_{ex} = J_c$ . Para  $J_{ex} < J_c$ ,  $IX_T$  está no estado fundamental, emitindo luz circularmente polarizada  $\sigma^-$ . Para  $J_{ex} > J_c$ , contudo,  $IX_S$  se torna o estado fundamental, emitindo luz  $\sigma^+$ .

singleto para tripleto, como descrito na Figura 3.31(c). Diferentemente das monocamadas de TMD, onde o momento magnético do vale não contribui para o deslocamento dos vales dos éxcitons intracamada. A adição da contribuição do momento magnético do vale nas BC e BV da heteroestrutura, junto com as diferentes massas efetivas do  $WS_2$  e  $MoS_2$ , fazendo com que o momento magnético do vale da BC e BV não se cancelem, resulta em um grande fator  $g$  dos IX. Portanto, o campo *exchange* crítico,  $J_c$ , no qual o estado fundamental muda do tripleto para o singleto no vale  $\beta$ , ocorre num valor moderado de 4,3 meV. Como é mostrado na Figura 3.31(c), para  $J_{ex} < J_c$ , o estado fundamental é  $IX_T$ , emitindo a luz circularmente polarizada  $\sigma^-$ . Para  $J_{ex} > J_c$ , por outro lado, o  $IX_S$  se torna o estado fundamental, emitindo luz  $\sigma^+$ . Como veremos a frente, esta contribuição também implica em maior visualização dos efeitos do cruzamento pela fotoluminescência dos estados excitônicos. Em sólidos, as simetrias do cristal dita a estrutura de bandas eletrônica, tanto quanto a natureza dos estados de Bloch. Para TMDs 2D com simetria de inversão (tal como a bicamada de  $MoS_2$ ), a curvatura de Berry e o momento magnético do vale são nulos. Contudo, na heteroestrutura de  $WS_2/MoS_2$  a simetria de inversão é quebrada, portanto, a curvatura de Berry e o momento magnético do vale é diferente de zero. Além disso, a simetria de reversão temporal requer que grandezas físicas relacionadas à fase de Berry, como as citadas anteriormente, sejam contrastantes entre os vales. Disso temos que na presença do campo *exchange* exercido pelo substrato magnético, o momento magnético do vale contribui de maneira oposta para o deslocamento de energia nos dois vales. Afim de ter mais profundidade na dinâmica do vale e dos éxcitons intercamada, primeiro exploramos a curvatura de Berry do vale,  $\Omega_n(\mathbf{k})$ , e

o momento magnético do vale,  $m_n(\mathbf{k})$ , da banda dos estados de borda  $n$ . Essas grandezas podem ser calculadas seguindo as expressões gerais dadas na equação 2.39.

Utilizando o modelo  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ , realizamos cálculos numéricos a fim de obter a estrutura de bandas de baixa energia. Uma vez que as energias de bandas e as funções de onda são obtidas,  $\Omega_n(\mathbf{k})$  e  $m_n(\mathbf{k})$  da heteroestrutura de vdW WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> são calculadas usando as equações 2.40 e 2.41. A Figura 3.32 descreve as bandas de baixa energia, a curvatura de Berry e o momento magnético do vale para as duas mais baixas BC ( $c_{1,\uparrow}$ ,  $c_{1,\downarrow}$ ) e para a mais alta BV ( $v_{1,\downarrow}$ ) no vale  $\alpha$ . Por causa da simetria de reversão temporal, cada um dos pseudovetores  $\Omega_n(\mathbf{k})$ , e  $m_n(\mathbf{k})$  tem mesma magnitude, mas sinais opostos no vale  $\beta$  (e na inversão  $k \rightarrow -k$ ). Perceba que as duas CB mais baixas tem uma pequena diferença de energia, mostrado na Figura 3.32(a) (linha vermelha tracejada e verde transejada com pontos). Contudo, a curvatura de Berry (Figura 3.32(b)) e o momento magnético do vale (Figura 3.32(c)) dessas duas BC mostram uma grande diferença em torno dos vales. Este comportamento é obtido porque todas as bandas e orientações de *spin* precisam ser consideradas quando calculamos a curvatura de Berry. Curiosamente, a ausência de simetria de inversão na heteroestrutura (ao qual resulta  $\Omega_n(\mathbf{k})$ , e  $m_n(\mathbf{k})$  não nulos) é responsável por estabelecer uma fotoluminescência polarizada pela absorção seletiva dos vales para diferentes luzes circularmente polarizadas [117, 152].

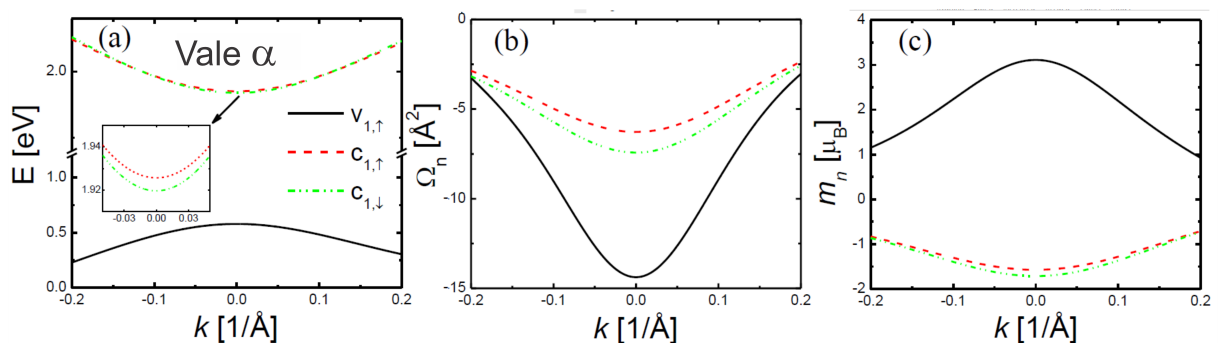


Figura 3.32 – (a) Bandas de energia, (b) Curvatura de Berry e (c) momento magnético do vale da heteroestrutura de MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> para as duas mais baixas bandas de condução ( $c_{1,\downarrow}$ ,  $c_{1,\uparrow}$ ) e da mais alta banda de valência ( $v_{1,\uparrow}$ ) em torno do vale  $\alpha$ . Em (a) temos um zoom que mostra o deslocamento de energia devido acoplamento *spin*-órbita.

Para a heteroestrutura de WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> sobre um substrato ferromagnético, o efeito de proximidade magnética induz um campo *exchange*  $B$ , que por conveniência assumimos  $J_{ex} = \mu_B B$  como o campo *exchange* em unidade de energia. Considerando as contribuições dos momentos magnéticos de *spin*, orbital atômico e do vale, a mais baixa energia da BC como função do campo *exchange* é mostrada na Figura 3.33(a). Estudando sua influência sobre os éxcitons, definimos  $|1\rangle$  como sendo o estado do éxciton intracamada brilhante,  $|3\rangle$  e  $|4\rangle$  como os estados de éxciton intercamada singleto,  $IX_S$ , e tripleto,  $IX_T$ , no vale  $\alpha$ , e  $|3'\rangle$  e  $|4'\rangle$  correspondem aos mesmos estados no vale  $\beta$ . As energias dos éxcitons são dadas por  $E_i = E_c^t - E_v^t - \epsilon_B$ , onde  $i = \{1, 3, 3', 4, 4'\}$  é o índice para o éxciton,  $E_n^t$  é a energia de partícula



única para a banda  $n$  e vale  $\tau$ , ao qual depende de  $J_{ex}$  e é dada pela Eq. 2.42. Suas energias são regidas por

$$\begin{aligned}
 E_3 &= E_{3,0} - (g_v^{v_1,\uparrow} + g_v^{c_1,\uparrow} + g_o)J_{ex} \\
 E_4 &= E_{4,0} - (g_v^{v_1,\uparrow} + g_v^{c_1,\downarrow} + g_o + g_s)J_{ex} \\
 E_{3'} &= E_{3',0} + (g_v^{v_1,\uparrow} + g_v^{c_1,\uparrow} + g_o)J_{ex} \\
 E_{4'} &= E_{4',0} + (g_v^{v_1,\uparrow} + g_v^{c_1,\downarrow} + g_o + g_s)J_{ex},
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

onde  $E_{i,0}$  é a energia IX para o campo zero no vale  $\alpha$  e  $\beta$ , ao qual pode ser obtido calculando a equação de Bethe-Salpeter ou pode ser calculado usando as energias das BC e BV obtidos por  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  junto com a energia de ligação de éxciton obtida na literatura. Da Eq. 3.1, pode-se derivar diretamente o deslocamento entre os vales, vale *splitting* (VS),  $\Delta E_{ii'}$  para os estados singlete e tripleto como  $\Delta E_{33'} = E_3 - E_{3'} = 2(g_v^{v_1,\uparrow} + g_v^{c_1,\uparrow} + g_o)J_{ex}$  e  $\Delta E_{44'} = E_4 - E_{4'} = 2(g_v^{v_1,\uparrow} + g_v^{c_1,\downarrow} + g_o + g_s)J_{ex}$ , e a diferença de energia entre o singlete e tripleto  $\Delta E_{ST}^{\alpha(\beta)}$  no vale  $\alpha$  ( $\beta$ ),  $\Delta E_{ST}^\alpha = \Delta E_{ST}^0 + g_s J_{ex}$  e  $\Delta E_{ST}^\beta = \Delta E_{ST}^0 - g_s J_{ex}$ , assumindo  $g_v^{c_1,\uparrow} = g_v^{c_1,\downarrow}$  e a diferença de energia entre o singlete e tripleto no campo zero  $\Delta E_{ST}^0 = E_{3,0} - E_{4,0} = 8.7$  meV, obtido pelo ajuste de resultados do cálculo de DFT [169]. É claro que no campo nulo ( $J_{ex} = 0$ ), a separação de energia entre singlete e tripleto no vale  $\alpha$  é igual a no vale  $\beta$  devido a simetria de reversão temporal. Com o aumento de  $J_{ex}$ , entretanto, no vale  $\alpha$  cresce, enquanto que no vale  $\beta$  diminui, tornando-se zero para certo valor crítico de campo *exchange*  $J_{ex} = J_c$ . Além do crescimento de  $J_{ex}$  resultar na troca dos estados singlete e tripleto, onde o singlete é agora o estado fundamental, como pode ser observado pelas linhas transtejadas como mostrado na Figura 3.33(b). Além do mais, é possível notar que o VS cresce com o aumento de  $J_{ex}$ , e o VS do tripleto é maior que o do singlete devido a contribuição extra do momento magnético do *spin*,  $\Delta E_{TT'} - \Delta E_{SS'} = 2g_s J_{ex}$ . Tanto o fator  $g$  efetivo para o IX<sub>S</sub> (13.4) e IX<sub>T</sub> (17.6) na heteroestrutura é algumas vezes maior que para o DX ( $\sim 4$ ) [166], por causa da contribuição do momento magnético do vale. Como um resultado, é esperado que a dinâmica excitônica do vale da heteroestrutura ser muito mais sensível a um campo externo ou campo *exchange*.

Assumimos que a excitação ótica seja realizada usando luz circularmente polarizada  $\sigma^+$  ressonante com o éxciton do tipo A (quando o buraco encontra-se localizado na banda de valência de maior energia) na camada de WS<sub>2</sub>. Assim, cria DXs no estado  $|1\rangle$  no vale  $\alpha$  com taxa  $g$ . O alinhamento de banda tipo-II da heteroestrutura faz com que os elétrons de CB se transfiram através da interface da heteroestrutura, causando separação ultra-rápida de carga e a formação sucessiva de IX. Além do canal de transferência de carga intravale tabelado pela taxa de espalhamento  $\gamma_{13}$ , existem também dois canais de transferência de carga intervale: um de  $|1\rangle$  para  $|3'\rangle$  tabelado por  $\gamma_{13'}$  e outro de  $|1\rangle$  para  $|4'\rangle$  marcado por  $\gamma_{14'}$ , respectivamente, como visto na Figura 3.33(c). O primeiro é o processo de relaxamento entre dois estados de *spin* antiparalelos, enquanto o último está associado aos estados de *spin* semelhantes. Tipicamente, o tempo de relaxamento do primeiro é maior do que o do último. A relação quantitativa entre esses parâmetros de espalhamento pode ser descrita da seguinte forma:

$\gamma_{13'} = \gamma_{13}(1 + P_{03})/(1 - P_{03})$  e  $\gamma_{14'} = 4\gamma_{13}(1 + P_{04})/(1 - P_{04})$ , com  $\gamma_{13} = \gamma_{1'3'} = 1/70ps^{-1}$  [170]. Os parâmetros  $P_{03}$  e  $P_{04}$  foram obtidos ajustando nosso modelo teórico aos dados experimentais [166], como mostrado na Figura 3.36. Levando em consideração a diferença entre nosso sistema e o mostrado na Figura 3.36, adotamos  $P_{03} = -0,29$  e  $P_{04} = -P_{03}$ . Com essa escolha, temos  $\gamma_{13} > \gamma_{13'}$  e  $\gamma_{13'} < \gamma_{14'}$ . A emissão de  $IX_S$  tem a mesma polarização do feixe absorvido por DX, enquanto a  $IX_T$  tem polarização oposta.

Na Figura 3.33(c) é mostrado os três estados excitônicos no vale  $\alpha$ , nomeadamente  $|1\rangle$ ,  $|3\rangle$  e  $|4\rangle$ , enquanto o vale  $\beta$  apresenta dois estados,  $|3'\rangle$  e  $|4'\rangle$ . Portanto, as emissões de IX e suas polarizações do vale podem ser descritas por um modelo de seis bandas. Para identificar a contribuição de cada canal de espalhamento para a dinâmica dos éxcitons intercamada, começamos com espalhamentos intravale no vale  $\alpha$ . As relaxações e espalhamentos intravale podem ser divididos em dois grupos: (I) geração e relaxação do éxciton intracamada, tabeladas por  $g$ ,  $\gamma_{10}$  e  $\gamma_{13}$  e (II) relaxações e espalhamentos do IX, tabeladas por  $\gamma_{30}$ ,  $\gamma_{40}$ ,  $\gamma_{34}$  e  $\gamma_{43}$ , respectivamente, onde  $\gamma_{ij}$  representa a taxa de transição de estado  $i$  para  $j$ . Na ausência do campo *exchange*,  $\gamma_{10}$  e  $\gamma_{30}$  são calculados usando as equações 2.34 e 2.36 para temperaturas zero e finita, respectivamente. A Tabela 3.2 mostra os parâmetros necessários e os tempos de vida para os éxcitons DX e  $IX_S$  para temperatura zero e temperatura  $T = 4,5K$ .

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

Tabela 3.2 – Tempo de vida radiativo para DX and  $IX_S$  na heteroestrutura de van der Walls de  $WS_2/MoS_2$ .  $\tau_{0,0K}$  and  $\tau_{0,4,5K}$  referem-se ao tempo de vida dos éxcitons correspondentes em  $T = 0$  e  $4,5K$ , respectivamente.

Seguindo a convenção, portanto, encontramos que  $\gamma_{10}^{-1} = 0,003$  ps e  $\gamma_{30}^{-1} = 0,65$  ps a  $T = 0$  K, enquanto são iguais a 4,27 ps e 1634 ps, respectivamente, a  $T = 4,5$  K. Como a recombinação elétron-buraco do  $IX_T$  requer um processo de inversão de *spin*, o tempo de vida radiativo dos estados tripletos nas heteroestruturas de TMD são mais de uma ordem de magnitude mais longos do que o dos singletos [168]. Aqui, tomamos  $\gamma_{40} = \gamma_{30}/110$ . Mais precisamente, no grupo I, éxcitons são gerados na camada de  $WS_2$  por bombeamento ressonante polarizado  $\sigma^+$  com uma taxa de geração  $g$ . Eles podem relaxar radiativamente com uma taxa de recombinação que depende da temperatura ( $T$ ) e do campo de troca por  $J_{ex}$  da seguinte forma:  $\gamma_{10} = (2.85e^{(-B/6.29T)} + 1.42)^{-1} ps^{-1}$  [131]. Além disso, eles também podem relaxar não radiativamente para o estado  $IX_S$  com uma taxa de espalhamento  $\gamma_{13}$ . No grupo II, não apenas ocorrem relaxamentos radiativos dos estados singletos e tripletos  $IX_S$ , incluindo os processos  $\gamma_{30}$  e  $\gamma_{40}$ , mas também espalhamentos não radiativos entre eles, ou seja, os processos  $\gamma_{34}$  e  $\gamma_{43}$ . Entre eles, a taxa de relaxamento radiativo do estado  $IX_S$  é descrita por  $\gamma_{30} = (1089e^{(-B/6.29T)} + 545)^{-1} ps^{-1}$  [131], enquanto o espalhamento não radiativo do estado  $IX_S$  para  $IX_T$  e o processo de retroespalhamento correspondente, com taxas de

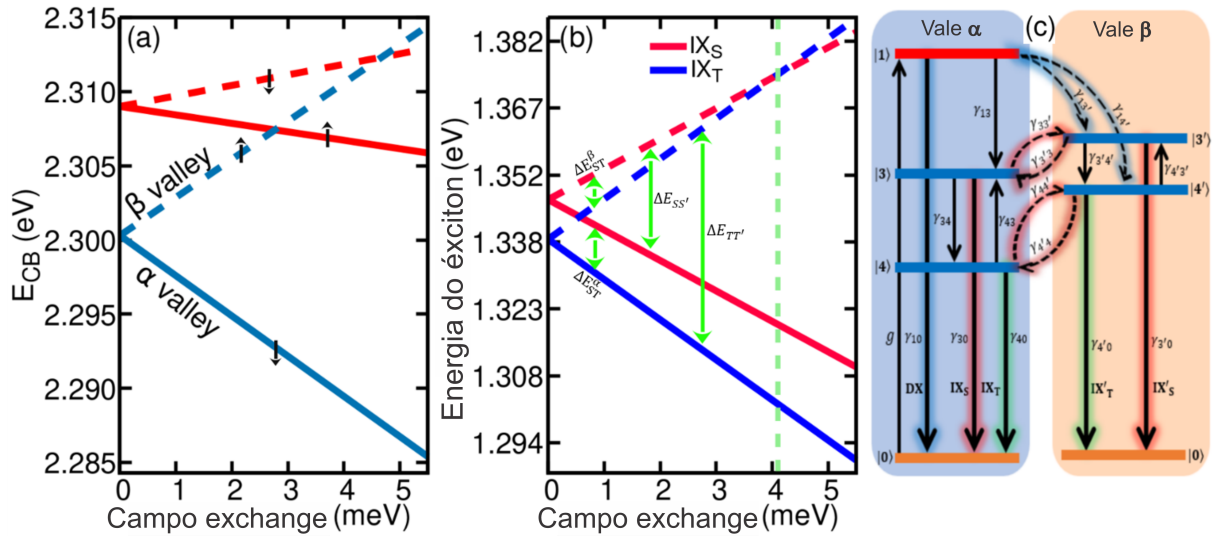


Figura 3.33 – Dependência do campo *exchange* das (a) duas energias mais baixas da bandas de condução e (b) das energias dos éxcitons  $IX_S$  (linhas vermelhas) e  $IX_T$  (linhas azuis) nos vales  $\alpha$  (linhas sólidas) e  $\beta$  (linhas tracejadas) da heteroestrutura de  $MoS_2/WS_2$  crescida em substrato ferromagnético. As setas em (a) indicam os estados de *spin*. A separação de energia entre o singlete e o tripleto,  $\Delta E_{ST}^{\alpha(\beta)}$ , no vale  $\alpha$  ( $\beta$ ), e o espalhamento Zeeman entre vales,  $\Delta E_{SS'}$  ( $\Delta E_{TT'}$ ), dos éxcitons  $IX_S$  ( $IX_T$ ) são indicados por setas. (c) Representação esquemática dos estados excitônicos mais baixos (linhas horizontais) e os canais de espalhamento correspondentes nos vales  $\alpha$  (área azul) e  $\beta$  (área laranja). As linhas laranjas, azuis e vermelhas correspondem aos estados de vácuo, excitônicos IX e excitônicos DX, respectivamente. Os estados  $|3\rangle$  ( $|3'\rangle$ ) e  $|4\rangle$  ( $|4'\rangle$ ) são  $IX_3$  ( $IX'_3$ ) e  $IX_4$  ( $IX'_4$ ) no vale  $\alpha$  ( $\beta$ ). As setas verticais sólidas correspondem a transições intravale: excitação (seta para cima), relaxação (setas para baixo) e recombinação radiativa (setas sombreadas para baixo), enquanto as setas tracejadas indicam espalhamentos entre vales.

espalhamento  $\gamma_{34}$  e  $\gamma_{43}$ , respectivamente, são dados por  $\gamma_{43} = \gamma_{34} \cdot u_{43}(T)$ , onde  $u_{43}(T) = e^{-\Delta E_{ST}^{\alpha}/(k_B T)}$  e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Ajustando os dados experimentais, ver Fig. 3.36(b), obtemos  $\gamma_{34} = 1/120, ps^{-1}$ . Por outro lado, no vale  $\beta$ , apenas os éxcitons IX estão envolvidos em processos de relaxamento radiativo e espalhamento, rotulados como  $\gamma_{3'0}$ ,  $\gamma_{4'0}$ ,  $\gamma_{3'4'}$  e  $\gamma_{4'3'}$ , respectivamente, ver Fig. 3.33(c). Como o tempo de vida radiativo depende apenas ligeiramente do efeito Zeeman, assumimos  $\gamma_{3'0} = \gamma_{30}$ ,  $\gamma_{4'0} = \gamma_{40}$ , e também assumimos que a taxa de espalhamento para frente entre  $IX_S$  e  $IX_T$  é a mesma em ambos os vales. Ou seja,  $\gamma_{3'4'} = \gamma_{34}$  e  $\gamma_{4'3'} = \gamma_{43} \cdot u_{4'3'}(T)$ , com  $u_{4'3'}(T) = e^{-\Delta E_{ST}^{\beta}/(k_B T)}$ . Vale ressaltar que quando  $J_{ex}$  é maior que o valor crítico  $J_c$ , o nível de energia de  $|3'\rangle$  e  $|4'\rangle$  é invertido. Portanto, essas expressões devem ser modificadas de acordo.

Tendo conhecimento sobre os detalhes das taxas de espalhamento intravale, podemos então começar discutir sobre os espalhamentos intervalle de éxcitons. Existem dois principais mecanismos de espalhamento intervalle: a interação de troca elétron-buraco e o espalhamento auxiliado por fônons. A interação de troca elétron-buraco age como um campo magnético efetivo no plano, levando à precessão do pseudospin do vale. Essa precessão do pseudospin, acompanhada de sua reorientação devido ao espalhamento de momento, constitui uma

mudança líquida dos estados de pseudospin. Como esse é um processo ressonante, ele só é efetivo quando os dois estados em vales diferentes estão próximos em energia. Em um campo de troca zero, a polarização do vale é principalmente ditado por esse mecanismo. No entanto, um campo *exchange* finito,  $J_{ex}$ , levanta a degenerescência, suprimindo os espalhamentos intervale induzidos pela interação de troca elétron-buraco. Com o aumento de  $J_{ex}$ , essa tendência se torna cada vez mais pronunciada. Em contraste, o espalhamento intervale auxiliado por fônons entre dois estados separados pelo efeito Zeeman se torna relevante, resultando em um desequilíbrio na população de éxcitons nos dois vales. Com um aumento adicional de  $J_{ex}$ , esse processo se tornará o processo dominante de relaxação. Esse mecanismo depende fortemente da força de acoplamento éxciton-fônon  $\alpha$ . Considerando ambos os mecanismos, a taxa de espalhamento intervale  $\gamma_{jj'}$  do estado  $j$  para o estado  $j'$  tanto para éxcitons singletos quanto para éxcitons tripletos pode ser descrita por:

$$\gamma_{jj'} = \frac{1}{\tau_{jj'}^0} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (\Delta E_{jj'})^2} + \frac{\alpha_j |\Delta E_{jj'}|^3}{\left| e^{\frac{\Delta E_{jj'}}{k_b T}} - 1 \right|}, \quad (3.2)$$

onde  $\tau_{jj'}^0$  e  $\alpha_j$  são parâmetros ajustáveis que representam a taxa de espalhamento intervale em campo zero e a força de acoplamento éxciton-fônon, respectivamente.  $\Gamma = 4.10^{-5}$ , eV é a largura relacionada com a relaxação do momento do éxciton.  $\Delta E_{jj'} = E_{j'} - E_j$  é o *splitting* do vale das energias do éxciton, com  $j = 3,4$  e  $j' = 3',4'$ . Escolhemos os tempos de relaxação  $\tau_{33'}^0 = 20\text{ns}$ ,  $\tau_{44'}^0 = 2000\text{ns}$ ,  $\alpha_S = 3.0 \times 10^4 \text{ eV}^{-3} \text{ps}^{-1}$  e  $\alpha_T = 1.0 \times 10^2 \text{ eV}^{-3} \text{ps}^{-1}$  para o  $\text{IX}_S$  e  $\text{IX}_T$ , respectivamente. O primeiro termo na Eq. (3.2) descreve a contribuição da interação de troca elétron-buraco para o espalhamento intervale. O segundo termo é a forma padrão do espalhamento direto *spin*-rede induzido por fônons, que requer a absorção ( $E_{j'} > E_j$ ) ou emissão ( $E_{j'} < E_j$ ) de um fônon. Para conveniência e clareza, listamos os valores de todos os seis parâmetros não determinados envolvidos nas equações de taxa e os métodos utilizados para obtê-los na Tabela 3.3.

Taxa de espalhamento	Valor	Referência
$\gamma_{40} (\text{ps}^{-1})$	$\frac{\gamma_{30}}{110}$	Ref[168], Ref[171]
$\gamma_{13} (\text{ps}^{-1})$	$\frac{1}{70}$	Ref[170]
$P_0$	-0.29	Ajuste para $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$ [166]
$\gamma_{14'} (\text{ps}^{-1})$	$\gamma_{13} \frac{4(1-P_0)}{1+P_0}$	Ref[131] e Ajuste para $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2/\text{MoS}_2$ [168] e $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$ [166]
$\gamma_{34} (\text{ps}^{-1})$	$\frac{1}{120}$	Ref[172], Ref[173] e ajuste para $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2/\text{MoS}_2$ [168]
$\gamma_{33'} (\text{ps}^{-1})$	$\frac{1}{20.10^3} \frac{(4.10^{-5})^2}{(4.10^{-5})^2 + (\Delta E_{33'})^2} + \frac{1.10^4  \Delta E_{33'} ^3}{ e^{\Delta E_{33'}/k_b T} - 1 }$	Ref[174] e ajuste para $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$ [166]
$\gamma_{44'} (\text{ps}^{-1})$	$\frac{1}{2000.10^3} \frac{(4.10^{-5})^2}{(4.10^{-5})^2 + (\Delta E_{44'})^2} + \frac{1.10^2  \Delta E_{44'} ^3}{ e^{\Delta E_{44'}/k_b T} - 1 }$	Ref[175] e ajuste para $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$ [166]

Tabela 3.3 – Taxas de espalhamento de éxcitons obtidos das referências ou ajustados com base nos resultados do nosso modelo de dinâmica de vale em comparação com dados experimentais de referência [166] para  $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$  e [168] para  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2/\text{MoS}_2$ .

Na Figura 3.34, as contribuições da interação de troca e de fônon para as taxas de espalhamento intervale de (a)  $\gamma_{33'}$  e (b)  $\gamma_{3'3}$  são apresentadas em função de  $J_{ex}$  para excitação

com  $\sigma^+$ . Em campo de troca zero, os estados de éxcitons nos vales são degenerados. O espalhamento é dominado pela interação Coulombiana de troca entre elétrons e buracos. A aplicação de um campo de troca levanta a degenerescência dos vales, diminuindo o estado no vale  $\alpha$  em relação ao seu análogo no vale  $\beta$ . Essa diferença de energia suprime o espalhamento intervale originado pela interação de troca, tanto para o espalhamento para frente (de  $|3\rangle$  para  $|3'\rangle$ ) quanto para trás (de  $|3'\rangle$  para  $|3\rangle$ ), conforme mostrado nas curvas amarelas. Por outro lado, o espalhamento intervale assistido por fônons começa a desempenhar um papel na polarização do vale. À medida que o campo de troca aumenta, a taxa de espalhamento inicialmente aumenta devido ao mecanismo usual de acoplamento entre éxcitons e fônons. Em  $J_{ex} = 3.2$  meV, a taxa de espalhamento do vale  $\alpha$  e  $\beta$  atinge o máximo, o qual está relacionado com a energia do acoplamento éxciton-fônon regida pelos parâmetros  $\alpha_j$ . Depois disso, as taxas de espalhamento intervale seguem um comportamento oposto em função do campo. Atribui-se isso ao deslocamento de energia entre os vales, como mostrado na Figura 3.36. Devido à energia de  $\beta$  ser maior do que a do vale  $\alpha$ , o processo auxiliado por fônons para trás (para frente) é energeticamente favorável (desfavorável). Assim, a taxa de espalhamento do primeiro aumenta, enquanto a do último diminui. Portanto, existem dois regimes de espalhamento. No regime de baixo  $J_{ex}$ , o espalhamento usual induzido pela interação de troca desempenha o papel principal. No entanto, para  $J_{ex}$  grande, o espalhamento assistido por fônons entre vales domina o processo. Portanto, em heteroestruturas magnéticas de vdWs, o efeito de proximidade magnética aumenta o espalhamento do vale com energia mais alta para o vale com energia mais baixa e suprime seu retroespalhamento. Além disso, a interação entre os dois mecanismos de espalhamento entre vales, ou seja, a interação de troca elétron-buraco e fônons, resulta em uma redução monótona na taxa total de espalhamento intervale no vale  $\alpha$  e em um aumento não monótono no vale  $\beta$ .

Como é sabido, as equações de taxa é uma ferramenta amplamente utilizada para estudar a dinâmica de espalhamento de éxcitons em semicondutores, e também pode ser aplicada com sucesso para estudar a dinâmica de éxcitons em heteroestruturas de TMD. Em particular, a Figura 3.33(c) mostra processos de relaxação e espalhamento de éxcitons em uma representação esquemática. Esses processos podem ser descritos matematicamente por meio de um conjunto de equações de taxa acopladas, que relacionam as concentrações de diferentes tipos de éxcitons, como o éxciton diretos  $X_D$  e os éxcitons singletos  $IX_S$  ( $IX_{S'}$ ) e tripletos  $IX_T$  ( $IX_{T'}$ ), no vale  $\alpha$  ( $\beta$ ). Essas equações de taxa acopladas são utilizadas para modelar a evolução temporal ou a condição estacionária para diferentes conjuntos de parâmetros, para as concentrações de éxcitons em resposta a diferentes processos, como relaxações e espalhamentos entre estados excitônicos. Essa abordagem permite estudar como as concentrações de éxcitons mudam ao longo do tempo e como alguns processos influenciam a dinâmica global dos éxcitons em heteroestruturas de TMD.

Por outro lado, uma mudança abrupta nas transições entre éxcitons intercamadas singlete e tripleto no vale  $\beta$  em torno do ponto crítico  $J_{ex} = J_C \sim 4.3$  meV é sugerida como

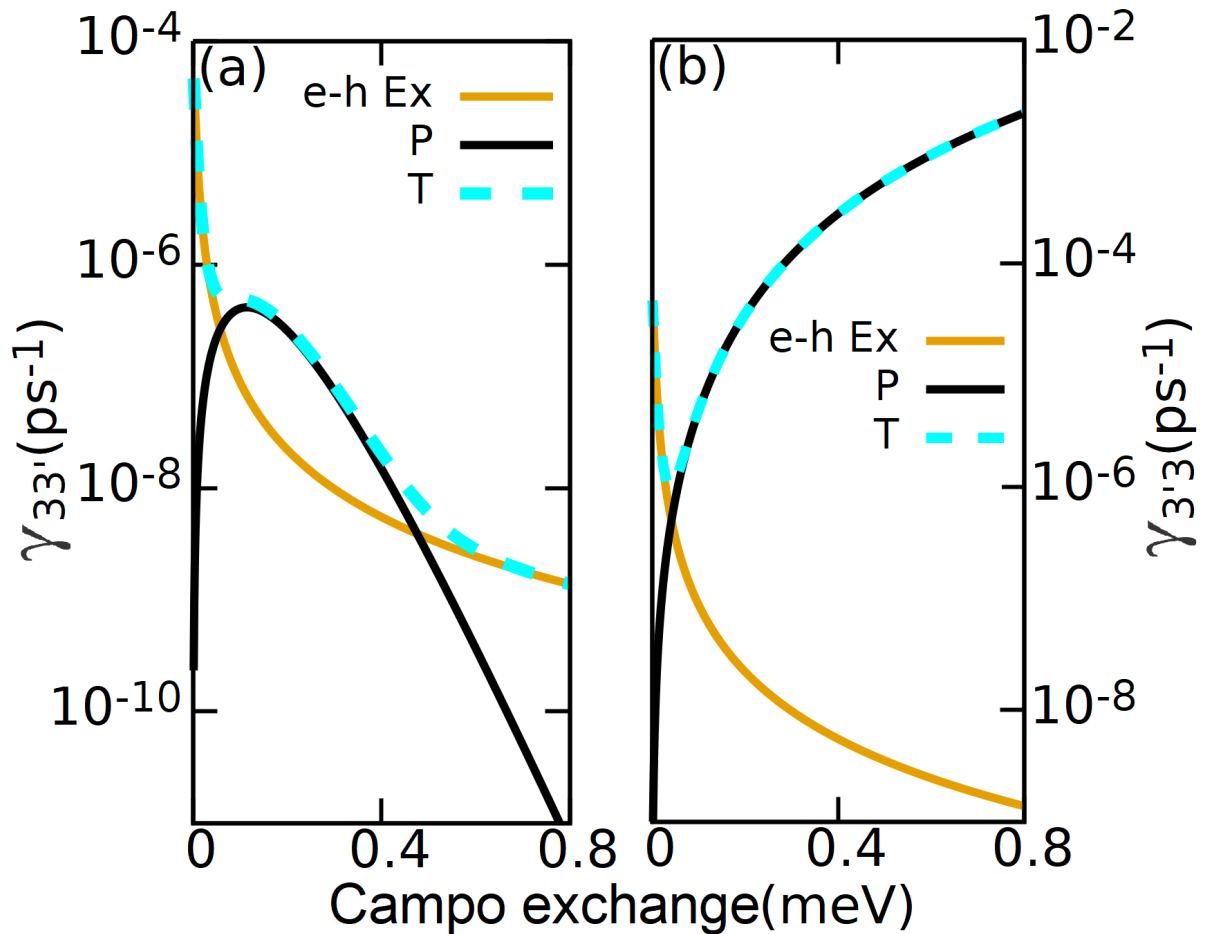


Figura 3.34 – Taxas de espalhamento entre vales (a)  $\gamma_{33'}$  e (b)  $\gamma_{3'3}$  como função do campo de troca para  $\alpha = 5 \times 10^3 \text{ps}^{-1} \text{eV}^{-3}$ .  $e-h$  e  $P$  representam, respectivamente, as taxas de espalhamento entre vales devido à interação de troca entre elétron-buraco e a processos assistidos por fônons.  $T$  representa a taxa de espalhamento para o caso que envolve esses dois canais de espalhamento.

resultado da influência de processos térmicos. Esses processos podem ser afetados podem ser descritos pela taxa de espalhamento intravale entre o singlete e tripleto  $\gamma_{3'4'}$ . Como vemos na Figura 3.35(b), devido a redução na diferença de energia entre o singlete e tripleto, a probabilidade do espalhamento do estado  $IX'_T$  para  $IX'_S$  ocorrer aumenta antes de  $J_c$ , devido à assistência da energia térmica. Resultando em um aumento substancial na população de éxcitons singletos

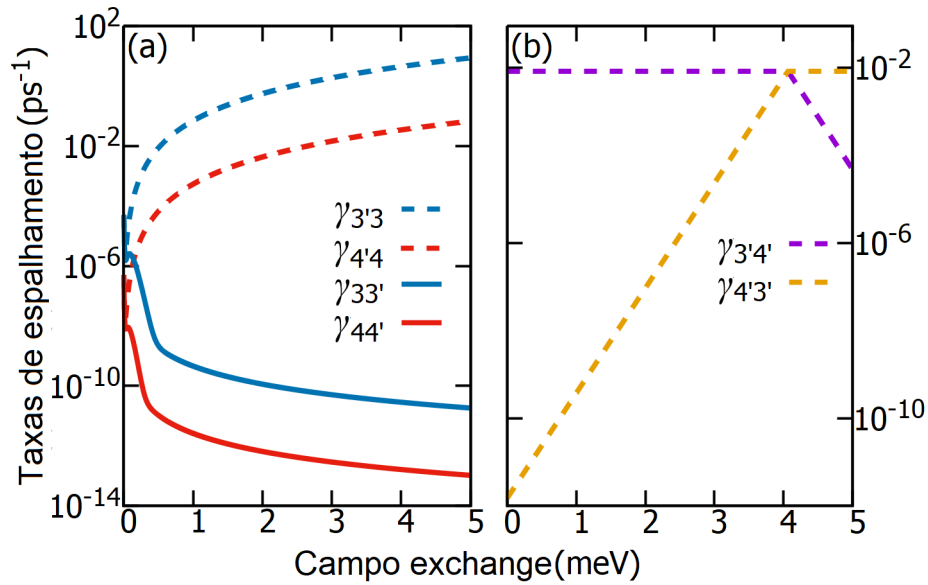


Figura 3.35 – Taxas de espalhamento de éxcitons intercamadas em função do campo de troca. (a) Taxas de espalhamento intervalares entre singlete (azul) e tripleto (vermelho) de éxcitons. As linhas sólidas (tracejadas) correspondem aos espalhamentos do vale  $\alpha$  ( $\beta$ ) para o vale  $\beta$  ( $\alpha$ ). (b) Taxas de transição entre estados de singlete e tripleto de éxcitons no vale  $\beta$ . As linhas tracejadas violeta (amarela) referem-se às taxas de espalhamento do singlete (tripleto) para tripleto (singlete) de éxcitons intercamadas.

As relaxações e processos de espalhamento mostrados na Figura 3.33(c) podem ser bem descritos pelo seguinte conjunto de equações de taxa acopladas relacionadas às concentrações de éxcitons  $X_D$ ,  $IX_S$ ,  $IX_T$ ,  $IX'_S$  e  $IX'_T$ :

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_1}{dt} &= g - A_1 n_1 \\
 \frac{dn_3}{dt} &= -A_3 n_3 + \gamma_{13} n_1 + u_{43}(T) \gamma_{43} n_4 + \gamma_{3'3} n_{3'} \\
 \frac{dn_{3'}}{dt} &= -A_{3'} n_{3'} + \gamma_{13'} n_1 + u_{4'3'}(T) \gamma_{4'3'} n_{4'} + \gamma_{33'} n_3 \\
 \frac{dn_4}{dt} &= -A_4 n_4 + \gamma_{34} n_3 + \gamma_{4'4} n_{4'} \\
 \frac{dn_{4'}}{dt} &= -A_{4'} n_{4'} + \gamma_{14'} n_1 + \gamma_{3'4'} n_{3'} + \gamma_{44'} n_4,
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

onde

$$\begin{aligned}
 A_1 &= \gamma_{10} + \gamma_{13} + \gamma_{13'} + \gamma_{14'} + \gamma_{nr} \\
 A_3 &= \gamma_{30} + \gamma_{34} + \gamma_{33'} + \gamma_{nr} \\
 A_{3'} &= \gamma_{3'0} + \gamma_{3'4'} + \gamma_{3'3} + \gamma_{nr} \\
 A_4 &= \gamma_{40} + u(T) \gamma_{43} + \gamma_{44'} + \gamma_{nr} \\
 A_{4'} &= \gamma_{4'0} + u(T) \gamma_{4'3'} + \gamma_{4'4} + \gamma_{nr}.
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

Para calcular a intensidade da fotoluminescência em estado estacionário, resolvemos numericamente as equações de taxa acopladas com  $\dot{n}_j = 0$  para todos os  $j$ . Em seguida, a intensidade da fotoluminescência do estado  $j$  pode ser obtida por meio da equação  $I_j = \gamma_{j0}n_j$ , e a polarização do vale  $VP = (I_j - I_{j'})/(I_j + I_{j'})$  com  $j=3$  (4) para o singleto (triplete).

Em um sistema complexo, como o estudado, o número de parâmetros envolvidos nas equações de taxa pode se tornar bastante grande, o que pode desafiar a confiabilidade dos resultados obtidos pelo modelo. Para lidar com essa complexidade, foram adotadas três estratégias principais. Em primeiro lugar, foi reduzido efetivamente o número de parâmetros ao utilizar cálculos atomísticos para obter valores de alguns parâmetros, como tempos de vida radiativos de éxcitons DX e IX<sub>S</sub>, etc. Isso ajuda a simplificar o modelo e torná-lo mais robusto. Além disso, foram utilizados dados experimentais e teóricos amplamente aceitos da literatura para ajustar os parâmetros e evitar grandes desvios dos valores dos parâmetros em relação aos valores reais [131, 168, 170, 171, 172, 173, 174, 176], ver Tabela 3.3. Essa abordagem aumenta a confiabilidade dos resultados do modelo, garantindo que os parâmetros utilizados estejam consistentes com a literatura científica. Por fim, embora não seja realizado um ajuste dos parâmetros aos dados experimentais para a mesma situação estudada, os autores fazem pequenos ajustes nos valores dos parâmetros para que o modelo seja capaz de reproduzir os dados experimentais relevantes, verificando a consistência dos resultados obtidos.

Para validar nosso modelo de seis bandas, conforme mostrado na Figura 3.33(c), foi realizada uma comparação entre os resultados obtidos por nossas equações de taxa [Eq. (3.3)] e os obtidos a partir de espectros de fotoluminescência magnética medidos em uma heteroestrutura de MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> excitada por luz polarizada circularmente  $\sigma^+$ . A Figura 3.36(a) mostra a razão de intensidade entre a emissão singleto e tripleto no vale  $\alpha$  em função da temperatura, em campo magnético zero, enquanto a Figura 3.36(b) exibe a dependência da polarização de vale (VP) desses éxcitons intercadas em função da temperatura, medida em  $J_{ex} = 0.98$  meV. Observamos que as previsões teóricas tanto para a razão de intensidade da fotoluminescência quanto para a polarização do vale estão de acordo com os dados experimentais [166].

A Figura 3.37(a) mostra a intensidade de fotoluminescência dos éxcitons singleto (vermelho) e tripleto (azul) nos vales  $\alpha$  (linhas sólidas) e  $\beta$  (linhas tracejadas) do heteroestrutura WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>, em função do campo *exchange* a  $T = 4,5$  K. Devido às contribuições opostas de *spin*, orbital e pseudospin do vale nos vales  $\alpha$  e  $\beta$ , um campo *exchange* fora do plano abaixa os níveis de energia no vale  $\alpha$ , mas eleva os níveis de energia no vale  $\beta$ . Simultaneamente, ele amplia a separação de energia entre singleto e tripleto no vale  $\alpha$ , enquanto a reduz no vale  $\beta$ , resultando na polarização de vale como mostrado na Figura 3.37 (c). A diferença de níveis de energia entre os vales  $\alpha$  e  $\beta$  favorece a transferência de IX<sub>S</sub> do vale  $\beta$  para o vale  $\alpha$ , ao mesmo tempo que dificulta o retroespalhamento, como visto na Figura 3.33. Esse comportamento pode ser averiguado observando as taxas de espalhamento intervale dependendo



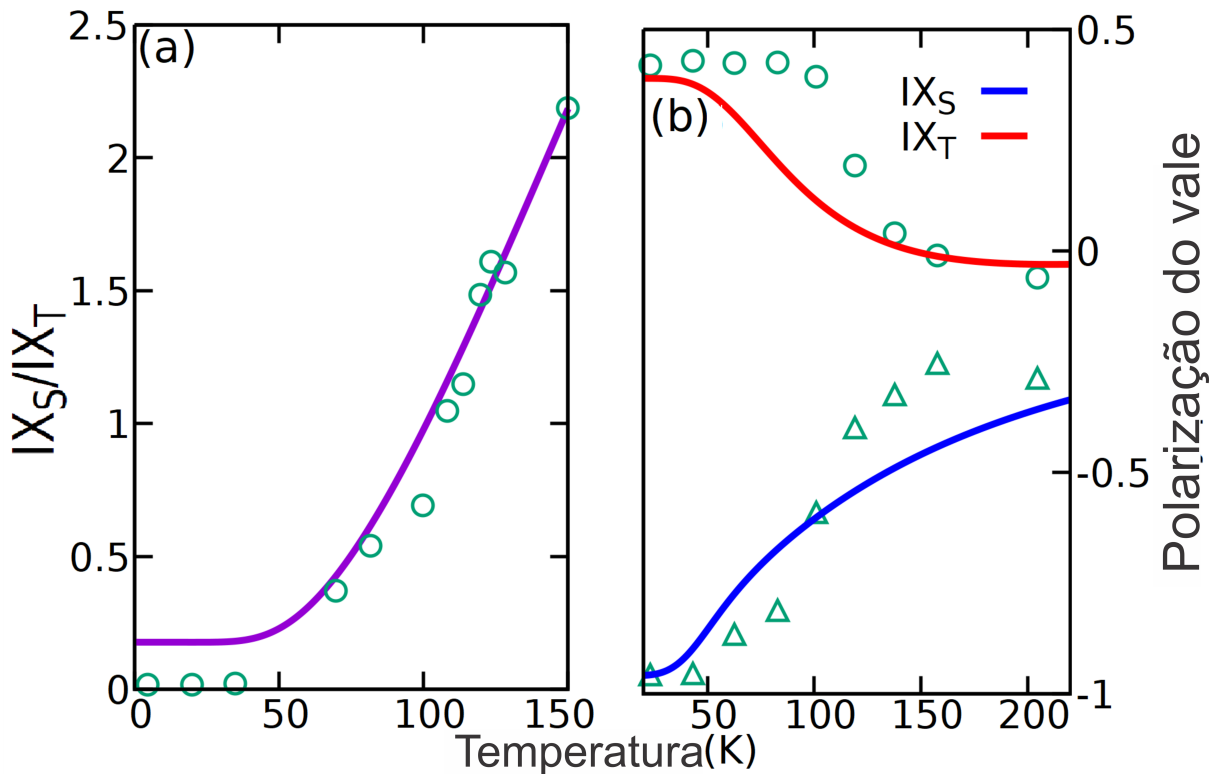


Figura 3.36 – (a) Razão entre a intensidade da fotoluminescência singleto e tripleto em função da temperatura no vale  $\alpha$  em  $J_{ex} = 0$ , e (b) polarização de vale dos éxcitons intercadas singleto e tripleto ( $IX_S$ ) para  $J_{ex} = 0.98$  meV. As curvas sólidas correspondem às nossas previsões teóricas, enquanto os círculos e triângulos verdes são dados experimentais de referência [166] para a heteroestrutura  $WSe_2/MoSe_2$  (a) e [168] para a heteroestrutura  $MoS_2/MoSe_2/MoS_2$  (b), excitada por campo de laser polarizado circularmente  $\sigma^+$ .

do campo *exchange*, como mostra a Figura 3.34. Portanto, isso favorece a ocupação do  $IX_S$  singleto no vale  $\alpha$ , enquanto suprime sua ocupação no vale  $\beta$ . Assim, a competição entre espalhamento entre vales e transição singleto-tripletto resulta na dependência do campo *exchange* na intensidade de PL do singleto.

## 3.2 Resultados e interpretação

Quando o campo *exchange* aumenta de zero para um valor moderado (1,45 meV), a transferência de éxcitons entre vales acontece rapidamente, enquanto a taxa de relaxamento de estados singletos para estados tripletos muda pouco. Além disso, em baixos valores de campo *exchange*, a diferença na ocupação de éxcitons nos diferentes vales é pequena. Por isso, a intensidade de luminescência do  $IX_S$  aumenta rapidamente. À medida que o campo *exchange*  $J_{ex}$  continua aumentando, a taxa de transferência intervale aumenta, mas a população de éxcitons no vale  $\beta$  diminui. Isso faz com que a dependência da intensidade de fotoluminescência do  $IX_S$  em relação a  $J_{ex}$  não continue aumentando entre 1,45 meV e 2,90 meV. Quando o campo *exchange* se aproxima de  $J_c$ , ocorre uma mudança nos níveis de

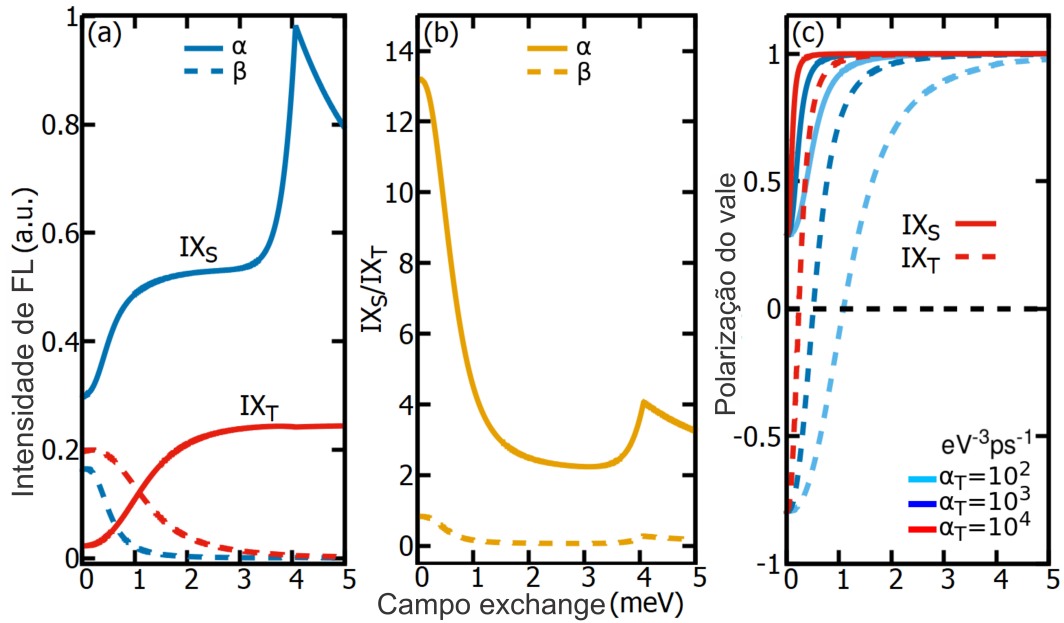


Figura 3.37 – A dependência do campo *exchange* das e suas polarizações do vale a  $T = 4.5$  K no heteroestrutura  $WS_2/MoS_2$  excitada com luz circularmente polarizada  $\sigma^+$  ressonante com o éxciton do tipo A em monocamadas de  $WS_2$  é mostrada na Figura 3.37. (a) Emissões dos éxcitons IX nos vales  $\alpha$  (linhas sólidas) e  $\beta$  (linhas tracejadas) para as intensidade de PL dos singletos (azul) e tripletos (vermelho) com  $\alpha_S = 3.0 \times 10^4 eV^{-3} ps^{-1}$  e  $\alpha_T = 1.0 \times 10^2 eV^{-3} ps^{-1}$ . (b) Razão das intensidades de PL de singlete  $IX_S$  e tripleto  $IX_T$  nos vales  $\alpha$  (linha sólida) e  $\beta$  (linha tracejada) em função do campo *exchange*. (c) Polarização do vale das emissões de singlete (linha sólida) e tripleto (linha tracejada) em função do campo *exchange* e da força do acoplamento éxciton-fônon  $\alpha_T$ , onde  $\alpha_S = 3.10^2 \alpha_T$ .

energia  $|3'\rangle$  e  $|4'\rangle$  no vale  $\beta$ , e isso faz com que o número de éxcitons excitados termicamente do estado  $|4'\rangle$  para o estado  $|3'\rangle$  aumente drasticamente. Esses éxcitons são então transferidos sucessivamente para o estado  $|3\rangle$  no vale  $\alpha$ , através da alta taxa intervala para esse valor de campo, fazendo com que a intensidade de luminescência do  $IX_S$  aumente abruptamente. Depois de passar desse ponto de cruzamento, a população de éxcitons no vale  $\beta$  se torna muito pequena. Considerando que o estado  $IX'_T$ , devido seu tempo de vida curto e por estar no estado fundamental antes do campo crítico, fornece éxcitons para que o espalhamento de  $|3'\rangle$  para  $|3\rangle$ , somado ao aumento do campo *exchange* também aumentar a diferença do singlete e tripleto no vale  $\alpha$  e a taxa de espalhamento  $\gamma_{4'4}$ . Temos que, por mais que a fotoluminescência de  $IX_S$  permanecer alta, devido a explicação dada inicialmente, por conta destes processos citados, irá diminuir.

Como o espalhamento entre vales assistido por fônons sempre favorece a transferência de carga do vale  $\beta$  para o vale  $\alpha$ , a intensidade de PL de ambos os éxcitons  $IX_S$  e  $IX_T$  no vale  $\beta$  diminui monotonicamente com o aumento de  $J_{ex}$ , como visto na Fig. 3.37 (a). Embora a intensidade de PL de éxcitons  $IX_S$  e  $IX_T$  exiba um comportamento semelhante na dependência global do campo *exchange*, a razão de intensidade de PL diminui com o aumento do campo de troca, exceto por uma interrupção em torno do ponto crítico, como

mostrado na Fig. 3.37 (b). Além disso, a interação competitiva entre recombinação radiativa, relaxação não radiativa e espalhamento entre vales assistido por fônons leva a um rápido aumento da polarização do vale e converge para a unidade em um campo moderado de 1.45 meV, como visto na Fig. 3.37 (c), o que contrasta fortemente com o conceito convencional de que os fônons são prejudiciais para a polarização do vale.

Para temperaturas finitas, os espalhamentos intervale e as transições singleto-triplete envolvem processos termicamente ativados que dependem fortemente de diferença de energia entre os vales ou da separação de energia singleto-triplete. Para obter uma compreensão mais precisa desses efeitos, a fotoluminescência e a polarização do vale dependentes da temperatura são plotadas na Fig. 3.38, para  $J_{ex} = 1,74$  meV ( $< J_c$ ) e  $J_{ex} = 5,21$  meV ( $> J_c$ ), respectivamente, ou seja, antes e depois do cruzamento das energias dos estados IX em  $\beta$ . Observa-se que a intensidade de PL dos éxcitons singleto apresenta um comportamento de dependência incomum da temperatura: a intensidade de PL segue proporcionalmente o aumento da temperatura em todos os casos da Fig. 3.38 ((a)-(d)). No entanto, a análise detalhada revela que os mecanismos são distintos. Na Fig. 3.38 (a), para  $J_{ex} < J_c$ , a ativação térmica do estado tripleto para o singleto em ambos os vales e a alta taxa de espalhamento intervale para o singleto favorecem a emissão de  $\sigma^+$  de singleto. Assim, sua intensidade de PL aumenta abruptamente com o aumento da temperatura e, em seguida, praticamente se estabiliza. Na Fig. 3.38 (b), o aumento da intensidade de PL ocorre principalmente a partir do processo de excitação térmica do estado tripleto para o singleto no vale  $\beta$ . Com  $J_{ex} > J_c$ , embora o estado fundamental do éxciton mude no vale  $\beta$ , a característica do estado fundamental no vale  $\alpha$  permanece a mesma que em (a). Assim, semelhante à Figura 3.38 (a), o aumento da intensidade de fotoluminescência do singleto e a redução da mesma para tripleto também são atribuídos à excitação térmica do tripleto para o singleto no vale  $\alpha$ . Na Figura 3.38 (d), a situação muda: diferentemente das Figuras (a) a (c), o éxciton singleto se torna o estado fundamental no vale  $\beta$ . Ingenuamente, poderíamos esperar que a intensidade de fotoluminescência diminuísse com o aumento da temperatura devido à excitação térmica para o estado tripleto. A intensidade de PL aparentemente contra-intuitiva que aumenta na Figura 3.38 (d) pode ser compreendida da seguinte maneira: os processos de ativação térmica promovem o espalhamento intervale de  $|3\rangle$  para  $|3'\rangle$ . Quanto maior a temperatura, maior o aumento do processo de ativação térmica. Então, a intensidade de fotoluminescência do singleto no vale  $\beta$  aumenta mais rapidamente em temperaturas mais altas. Por outro lado, a ativação térmica favorece o processo de espalhamento do singleto para o tripleto. Portanto, a fotoluminescência do  $IX_T$  também aumenta com o aumento da temperatura. As Figuras 3.38 (e) e (f) mostram que a polarização diminui em alta temperatura, como esperado. No entanto, com  $J_{ex} > J_c$ , a polarização pode chegar a 90% para a emissão do triplet e 85% para a emissão do singleto em temperatura ambiente. É realista obter tais resultados de campo *exchange* experimentalmente [161], considerando valores grandes dos fatores  $g$  da heteroestrutura em comparação com as monocamadas TMDs.

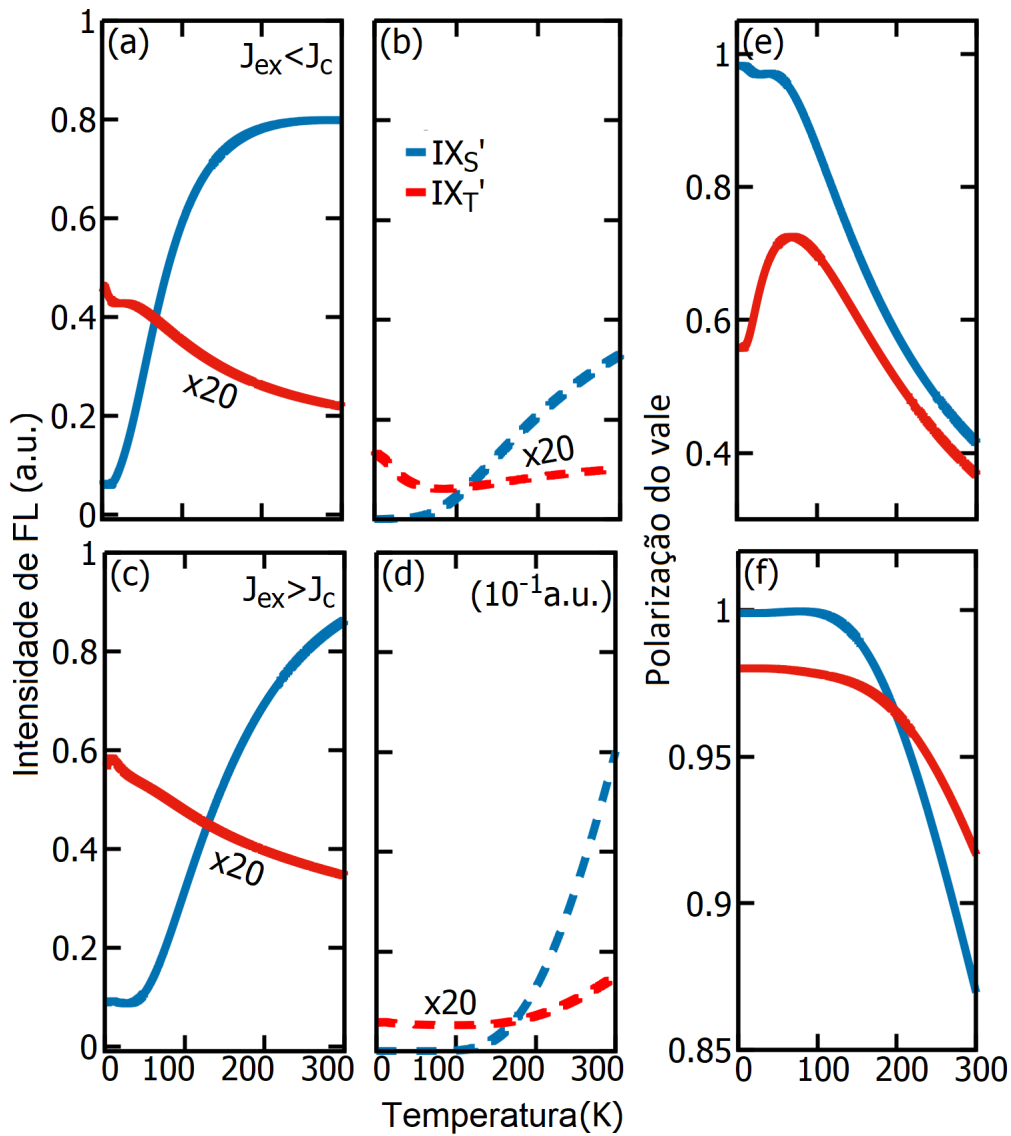


Figura 3.38 – Intensidade de fotoluminescência e polarização do vale das emissões de singlete (azul) e tripleto (vermelho) do IX em  $T = 4.5$  K e acoplamento éxciton-fônon de  $\alpha_S = 3.0 \times 10^4 \text{ eV}^{-3} \text{ ps}^{-1}$  e  $\alpha_T = 1.0 \times 10^2 \text{ eV}^{-3} \text{ ps}^{-1}$ . (a-d) Intensidade de fotoluminescência das emissões de éxciton de singlete e tripleto em função da temperatura nos vales  $\alpha$ -(sólido) e  $\beta$ -(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 IX.

---

Resumidamente, relatamos a dinâmica do vale de éxcitons intercamadas em heteroestruturas de van der Waals MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> crescidas em um substrato ferromagnético. Para lidar adequadamente com os efeitos de muitos corpos, a estrutura de bandas e os efeitos excitônicos são considerados de forma equivalente por meio de cálculos de primeiros princípios, abordagem  $k \cdot p$  juntamente com a solução da equação de Bethe-Salpeter. Devido aos fatores  $g$  ( $gIX_S = 13,4$  e  $gIX_T = 17,6$ ) que são mais de três vezes maiores do que o do éxciton brilhante de monocamada, tanto os éxcitons singletos quanto tripleto possuem uma grande separação de energia devido ao efeito Zeeman nos vales ( $0,78 - 1,02$  meV/T) e polarização circular muito alta. No regime de baixo campo de troca, eles exibem uma helicidade oposta. À medida que o campo de troca aumenta, o separação dos vales aumenta. A competição da relaxação radiativa, do processo de ativação térmica entre o estado de singleto e tripleto, e do espalhamento intervale auxiliado por fônon resulta em um aumento significativo da intensidade fotoluminescência de éxcitons intercamadas (325% para  $IX_S$  e 1075%  $IX_T$ ) em um vale, e uma redução dramática no outro vale. Consequentemente, a polarização do vale das emissões do singleto e tripleto converge abruptamente para o máximo. Vale ressaltar que nossos resultados podem estimular não apenas físicos, mas também químicos de materiais, químicos físicos e muitos outros pesquisadores a medir a dinâmica do éxciton.

## 4 Controle qubits de éxcitons por um campo magnético externo

### 4.1 Sistema de dois níveis de esfera de Bloch

O estudo do qubit de éxciton com os graus de liberdade do vale é um campo de pesquisa promissor na área da computação quântica. Para compreender esse conceito, é necessário ter uma noção inicial sobre sistemas de dois níveis quânticos e suas relações com a esfera de Bloch. Essa esfera é uma representação geométrica de todos os estados possíveis de um sistema de dois níveis e é amplamente utilizada na descrição de sistemas quânticos [177]

Em relação à interação Coulombiana exchange, vista na seção , é importante destacar que ela é uma das principais forças que governam a interação entre éxcitons no vale K e K' da monocamada de TMD.

Na mecânica quântica, o estado de um sistema quântico  $S$  é representado por um vetor normalizado  $|\psi\rangle$  no espaço de Hilbert  $\mathcal{H}$ . Um qubit é representado por um sistema quântico mecânico com dois estados ortogonais convencionalmente denotados por  $|0\rangle$  e  $|1\rangle$ . Esses estados formam a base computacional  $|0\rangle, |1\rangle$ , enquanto sua ortogonalidade implica  $\langle 0|1\rangle = 0$ . Um qubit pode estar em algum dos estados da base, retornando uma medição no estado  $|0\rangle$  ou  $|1\rangle$ , mas também em qualquer estado de superposição da forma

$$|\psi\rangle = \alpha |0\rangle + \beta |1\rangle \quad (4.1)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são coeficientes complexos que satisfazem a condição de normalização  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ . Essa propriedade é uma característica fundamental que distingue sistemas quânticos de clássicos.

Vamos dar uma olhada no sistema quântico mais simples - um sistema de dois níveis, que poderia ser uma partícula de spin-1/2 (aqui apenas nos importamos com os estados internos em vez da função de onda espacial) ou um átomo de dois níveis (onde todos os estados excitados mais altos são ignorados se eles nunca entram na dinâmica que nos importa). O espaço de Hilbert do sistema é então apenas bidimensional, com dois estados de base ortogonais que denotamos como  $|0\rangle$  e  $|1\rangle$  (que poderiam representar, por exemplo, spin para cima e spin para baixo para a partícula de spin-1/2, ou estado fundamental e o estado excitado para o átomo de dois níveis).

Qualquer estado quântico neste espaço de Hilbert bidimensional é chamado de "bit quântico", ou em resumo, "qubit". Já que  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ , podemos escrever  $|\psi\rangle$  como

$$|\psi\rangle = e^{i\gamma} \left( \cos\frac{\theta}{2} |0\rangle + e^{i\phi} \sin\frac{\theta}{2} |1\rangle \right) \quad (4.2)$$

onde  $\gamma$ ,  $\theta$  e  $\phi$  são reais. E ignorando a fase global  $e^{i\gamma}$ , podemos simplesmente escrever.

$$|\psi\rangle = \cos\frac{\theta}{2} |0\rangle + e^{i\phi} \sin\frac{\theta}{2} |1\rangle \quad (4.3)$$

Isso significa que  $|\psi\rangle$  corresponde a um ponto na esfera tridimensional unitária definida por  $\theta$  e  $\phi$ , chamada de esfera de Bloch, como mostrado na Figura 4.39.

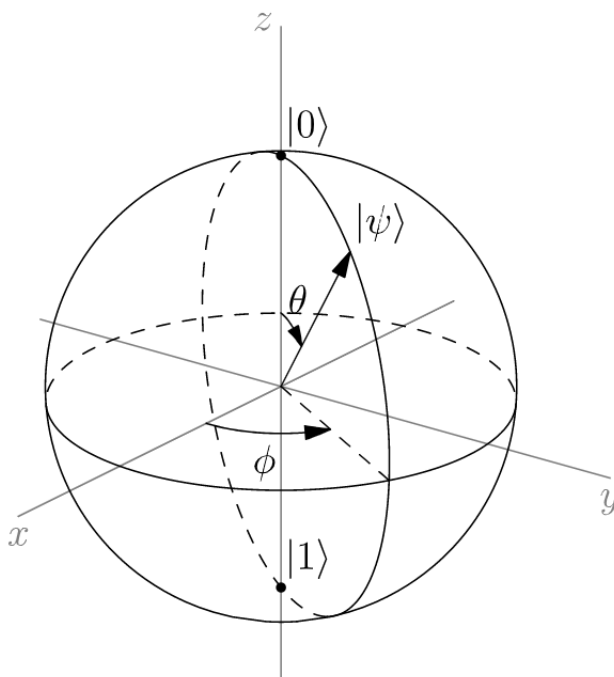


Figura 4.39 – O esfera de Bloch fornece um meio útil de visualizar o estado de um único qubit e operações sobre ele. Qualquer ponto nesta esfera representa uma combinação linear dos estados 0 e 1 com coeficientes complexos. Os ângulos  $\theta$  e  $\phi$  podem ser interpretados como os ângulos polares e azimutais de pontos na esfera, respectivamente e estão relacionados a sobreposição dos estados quânticos. Imagem tirada de [177]

## 4.2 Modelo e teoria

Em um computador digital clássico, a unidade básica de informação é o *bit*. O termo *bit* vem de *binary bit*, que representa a presença ou ausência de um sinal elétrico ou magnético. Em outras palavras, um *bit* pode ser interpretado como um dos estados em um sistema de dois estados clássicos que podem assumir os valores 0 ou 1. Os *bits* são agrupados em grupos maiores para representar informações mais complexas, como caracteres, números e imagens.

Nos últimos anos, a computação quântica tem sido objeto de intensa pesquisa devido ao seu potencial para resolver problemas complexos em um tempo muito mais rápido do

que os computadores clássicos. Para além disso, com a computação quântica vêm também uma nova lógica que pode resolver problemas inalcançáveis pela lógica binária clássica.

Na teoria da informação quântica, a unidade elementar de informação é um *bit* quântico, o *qubit*. Um *qubit* é um estado de superposição de estados de um sistema de dois estados quânticos. Ao contrário do *bit* clássico que só pode armazenar um valor de um conjunto de dois valores reais, o *qubit* cobre o contínuo de todas as possíveis superposições dos dois estados quânticos base. Tal lógica de sobreposição aumenta muito a capacidade de armazenamento e processamento de informação.

Após décadas de desenvolvimento, a ciência e tecnologia da informação quântica ainda estão longe de alcançar seu apogeu. Apesar de já existirem protótipos de computadores quânticos operacionais com algumas dezenas de *qubits*, enormes desafios técnicos ainda precisam ser superados, notadamente as dificuldades impostas ao aumento do número de *qubits* e pelas condições normais de operação de um computador comercial. Um dos principais desafios é produzir *qubits* que possam manter-se coerentes por tempo suficiente para serem usados em cálculos. O dito "tempo de coerência" do estado quântico que define um *qubit* é crucial para o desempenho da computação quântica. Infelizmente, *qubits* são altamente suscetíveis a perturbações causadas pelo ambiente, como flutuações de temperatura e campos magnéticos, que podem causar sua decoerência em um curto intervalo de tempo.

Aqui propomos uma estratégia que pode contribuir para superar a barreira fundamental imposta pela decoerência quântica à operacionalidade dos *qubits*: a produção de *qubits* de éxcitons utilizando o grau de liberdade dos vales em monocamadas de TMDs. A grande estabilidade térmica e longos tempos de coerência dos estados em torno dos vales, combinados com uma operação rápida e conveniente por lasers circularmente polarizados, tornam o éxciton de vale um ótimo candidato a portador de informação quântica, como vistos em estudos de ponto quântico duplo baseados em grafeno [178] ou TMDs de camada única [179].

No artigo [180] investigamos a superposição dos estados dos éxcitons nos vales  $K$  e  $K'$  relacionados pela interação Coulombiana de *exchange* controlada por um campo magnético externo, bem como o emaranhamento quântico entre estados excitônicos intervalares. Obtivemos também resultados sobre concorrência e as vantagens de se utilizar os TMDs integrados em uma cavidade óptica bimodal podem ser encontrados no artigo. Em TMDs de camada única, a interação Coulombiana de *exchange* acopla fortemente o pseudospin de vale do éxciton com seu movimento de centro de massa. Até agora, apenas o termo de interação de Coulomb direta é considerado no cálculo da energia do éxciton. Para obter um espectro adequado de éxcitons, a seguir, incorporamos a interação *exchange* às interações de Coulomb. Tomando os estados de éxcitons em ambos os vales ( $|K, \mathbf{Q}\rangle$  e  $|K', \mathbf{Q}\rangle$ ) como



base, podemos construir a matriz do Hamiltoniano do éxciton como uma matriz  $2 \times 2$ .

$$\hat{H}_X(\mathbf{Q}) = \begin{pmatrix} E_K^{(0)}(\mathbf{Q}) + J_{KK}(\mathbf{Q}) & J_{KK'}(\mathbf{Q}) \\ J_{KK'}^*(\mathbf{Q}) & E_{K'}^{(0)}(\mathbf{Q}) + J_{KK}(\mathbf{Q}) \end{pmatrix}, \quad (4.4)$$

com os elementos de matriz sendo dados por

$$\langle \tau, \mathbf{Q} | \hat{H}_X | \tau', \mathbf{Q} \rangle = E_\tau^{(0)}(\mathbf{Q}) \delta_{\tau, \tau'} + J_{\tau\tau'}(\mathbf{Q}), \quad (4.5)$$

onde  $E_\tau^{(0)}(\mathbf{Q})$  é a energia do éxciton no vale  $\tau$  com momento  $\mathbf{Q}$  na ausência da interação de *exchange*. As funções de onda dos estados de éxciton sem interação *exchange* no espaço de momento são descritas por,

$$|\tau, \mathbf{Q}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{A}}} \sum_{v\mathbf{c}\mathbf{k}} A_{\tau, \mathbf{Q}}^{(0)}(v\mathbf{c}\mathbf{k}) \hat{c}_{\mathbf{c}, \mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger \hat{h}_{v, -\mathbf{k}}^\dagger |GS\rangle \quad (4.6)$$

sendo  $|GS\rangle$  os orbitais atômicos completamente ocupados.  $J_{\tau\tau'}(\mathbf{Q})$  na Eq.4.5 são as interações de *exchange* intravale ( $\tau = \tau'$ ) e intervala ( $\tau \neq \tau'$ ), governadas por

$$J_{\tau\tau'}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{\mathcal{A}} \sum_{\substack{v\mathbf{c}\mathbf{k} \\ v'\mathbf{c}'\mathbf{k}'}} A_{\tau, \mathbf{Q}}^{(0)}(v\mathbf{c}\mathbf{k}) W_{(\mathbf{k}, v, c), (\mathbf{k}', v', c'), \mathbf{Q}}^x A_{\tau', \mathbf{Q}}^{(0)}(v'\mathbf{c}'\mathbf{k}'). \quad (4.7)$$

Para  $Q \rightarrow 0$ , temos que  $J_{K,K}(0)=J_{K',K'}(0)=J_Q$ . Então, a interação de *exchange* intravale e intervala podem ser descritas por  $J_Q \hat{\sigma}_0$  e  $J_Q [\cos(2\phi) \hat{\sigma}_x + \sin(2\phi) \hat{\sigma}_y]$ , respectivamente, onde  $\phi$  é o ângulo de orientação do momento do centro de massa  $\mathbf{Q}$  e a intensidade da interação *exchange* para certo  $\mathbf{Q}$  é dada por

$$J_Q = Ry \frac{\pi}{4} \alpha^2 |\psi(0)|^2 \sqrt{\frac{2T_Q}{Ry}}. \quad (4.8)$$

Na Eq. 4.8,  $\alpha$ ,  $T_Q$ ,  $Ry$  e  $|\psi(0)|^2$  são a estrutura fina efetiva, a energia cinética do movimento do centro de massa, a energia de Rydberg e a probabilidade de que um elétron e um buraco se sobreponham espacialmente, respectivamente. Eles são definidos por  $\alpha = \frac{e^2}{\epsilon \hbar \nu_F}$ ,  $T_Q = \frac{\hbar^2 Q^2}{2M}$ ,  $Ry = \frac{e^2}{2\epsilon a_B}$  e  $|\psi(0)|^2 \sim a_B^{-2}$  [181], com  $\epsilon$ ,  $a_B$ ,  $M$  e  $\nu_F$  sendo a constante dielétrica dependente do ambiente, o raio de Bohr, a massa total do éxciton e a velocidade de Fermi, respectivamente; lembrando que a energia de ligação do éxciton é  $E_b = e^2/\epsilon a_B$ , a Eq. 4.8 pode ser reescrita como,

$$J_Q = \frac{\pi}{8} \frac{1}{(\hbar \nu_F)^2} \sqrt{\frac{\hbar}{2M} \frac{E_b^3}{\sqrt{E_b}}} Q. \quad (4.9)$$

Após calcularmos os elementos de  $\hat{H}_X(\mathbf{Q})$ , estamos prontos para calcular as energias de um éxciton e as correspondentes funções de onda. Assumindo que  $D_{\tau, \mathbf{Q}} = E_\tau^{(0)}(\mathbf{Q}) + J_{\tau\tau}(\mathbf{Q})$ , então podemos reescrever a Eq. 4.4 de forma compacta como

$$\hat{H}_X(\mathbf{Q}) = \bar{E}_+ \sigma_0 + \begin{pmatrix} \bar{E}_- & J_{KK'}(\mathbf{Q}) \\ J_{KK'}^*(\mathbf{Q}) & -\bar{E}_- \end{pmatrix}, \quad (4.10)$$

onde  $\bar{E}_\pm = (D_{K,\mathbf{Q}} \pm D_{K',\mathbf{Q}})/2$ . Fazendo álgebra, finalmente obtemos a seguinte matriz de  $\hat{H}_X$ :

$$\hat{H}_X(\mathbf{Q}) = \begin{pmatrix} \bar{E}_+ + \Omega_x \cos(\theta) & \Omega_x \sin(\theta) e^{-i\phi} \\ \Omega_x \sin(\theta) e^{i\phi} & \bar{E}_+ - \Omega_x \cos(\theta) \end{pmatrix}, \quad (4.11)$$

onde  $\Omega_x = \sqrt{\bar{E}_-^2 + |J_{KK'}(\mathbf{Q})|^2}$ ,  $\theta$  e  $\phi$  são as fases na esfera de Bloch, que são definidas por  $\theta = \cos^{-1} \left[ \frac{\bar{E}_-}{2\Omega_x} \right]$  e  $\phi = -\arg[J_{KK'}(\mathbf{Q})]$ , respectivamente. Para o caso especial de estados de éxciton de valência dupla degenerada, temos  $\bar{E}_- = 0$ , o que corresponde a  $\theta = \pi/2$ . Portanto, somente o acoplamento de *exchange* intervale afeta a energia do éxciton.

### 4.3 Resultados

Diagonalizando a matriz do Hamiltoniano de  $\hat{H}_X(\mathbf{Q})$  na Eq. 4.11, podemos diretamente obter os autovalores e autovetores do éxciton, dados por  $E_\pm = \bar{E}_+ \pm |J_{KK'}(\mathbf{Q})|$ , e

$$|\psi_\pm\rangle = \pm e^{\pm i\phi} \sin \frac{\theta}{2} |K\rangle + \cos \frac{\theta}{2} |K'\rangle, \quad (4.12)$$

onde  $|\psi_-\rangle$  ( $|\psi_+\rangle$ ) representa a função de onda do estado fundamental (excitado) do éxciton. Assim, a dispersão de energia do éxciton divide-se em dois ramos bem separados pelo interação de *exchange* intervale. É interessante notar que, para esse referencial de energia, podemos reescrever o Hamiltoniano na Eq. 4.11 da seguinte forma,  $\hat{H}_Q^X = \Omega_Q^X \cdot \vec{\sigma}$ , onde  $\vec{\sigma} = \sigma_x \hat{x} + \sigma_y \hat{y} + \sigma_z \hat{z}$  são as matrizes de Pauli que representam o pseudospin do vale, e  $\Omega_Q^X = |J_{KK'}(\mathbf{Q})| [\sin(\theta) \cos(\phi) \hat{x} + \sin(\theta) \sin(\phi) \hat{y} + \cos(\theta) \hat{z}]$ , é o campo efetivo que atua sobre o pseudospin do vale, sendo  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  e  $\hat{z}$  vectores unitários ao longo dos eixos  $x$ -,  $y$ - e  $z$ -, respectivamente. Em campo magnético externo  $B$  nulo, os estados dos éxcitons são duplamente degenerados e com alta sobreposição entre os estados intervales. A presença de  $B$  ao longo da direção  $z$  elimina esta degenerescência, dando origem a um deslocamento de Zeeman de vale  $\Delta E_{KK'}^X = E_K^X(Q) - E_{K'}^X(Q) = g_{\text{eff}} \mu_B B$ , em que  $\mu_B$  é o magneton de Bohr e o fator  $g$  efetivo  $g_{\text{eff}} \simeq -2(g_o + 2g_s)$  com  $g_o$  e  $g_s$  representando os fatores  $g$  orbital e de spin, respectivamente. Para visualizar a orientação do pseudospin de vale, calculamos o valor esperado dos seus componentes  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  e  $\sigma_z$  no estado fundamental. Eles são regidos por  $\langle \bar{\sigma}_x \rangle = -\sin \theta \cos \phi$ ,  $\langle \bar{\sigma}_y \rangle = -\sin \theta \sin \phi$  e  $\langle \bar{\sigma}_z \rangle = -\cos \theta$ . Os parâmetros utilizados em nossos cálculos estão listados na Tabela 4.4 para a monocamada WSe<sub>2</sub>

$\hbar\nu_F$ (eV.Å)	3.80
$M$ ( $m_0$ )	0.46 + 0.42
$E_b$ (eV)	0.27
$E_\tau^{(0)}(\mathbf{Q} = \mathbf{0})$ (eV)	1.97
$g_o$	2
$g_s$	1

Tabela 4.4 – Parâmetros da monocamada de WSe<sub>2</sub> usados em nossos cálculos [180].  $E_\tau^{(0)}(\mathbf{Q} = \mathbf{0})$  denota a energia do éxciton no vale  $\tau$  a  $B = 0$  T e  $Q = 0$ .  $m_0$  é a massa do elétron no vácuo.

A Figura 4.40 exibe (a) as energias dos estados fundamental (verde) e excitado (violeta) do éxciton e (b) a diferença de energia ( $2J_Q$ ) entre os estados  $|\psi_+\rangle$  e  $|\psi_-\rangle$  em função do momento do éxciton  $\mathbf{Q}$  em uma monocamada de WSe<sub>2</sub> para  $B = 0$  T. Como esperado, em  $\mathbf{Q} = 0$ , a interação de *exchange* é zero. Conforme  $\mathbf{Q}$  aumenta a partir de zero, ela aumenta linearmente com  $\mathbf{Q}$ , seguindo  $\Delta_{KK'} = E_+ - E_- = 2J_Q$ . O valor esperado do pseudospin do vale  $\langle \bar{\sigma}_z \rangle$  no estado fundamental  $|\psi_-\rangle$  em torno de  $Q = 0$  para diferentes valores de campo magnético é mostrado na Fig. (4.41). Observa-se que em  $B = 0$ , o pseudo campo magnético no plano ( $x,y$ ) leva a um pseudospin do vale no plano, cuja orientação é governada por  $\langle \bar{\sigma}_z \rangle = -\cos \theta$ , de modo que os éxcitons estão em alta sobreposição dos estados do vale K e K'. Com o aumento do campo magnético externo, o pseudospin do vale ganha componentes fora do plano. Sua orientação é determinada pela soma do pseudo campo magnético e do campo magnético externo. Isso indica que interação de *exchange* pode ser efetivamente ajustada por um campo magnético externo.

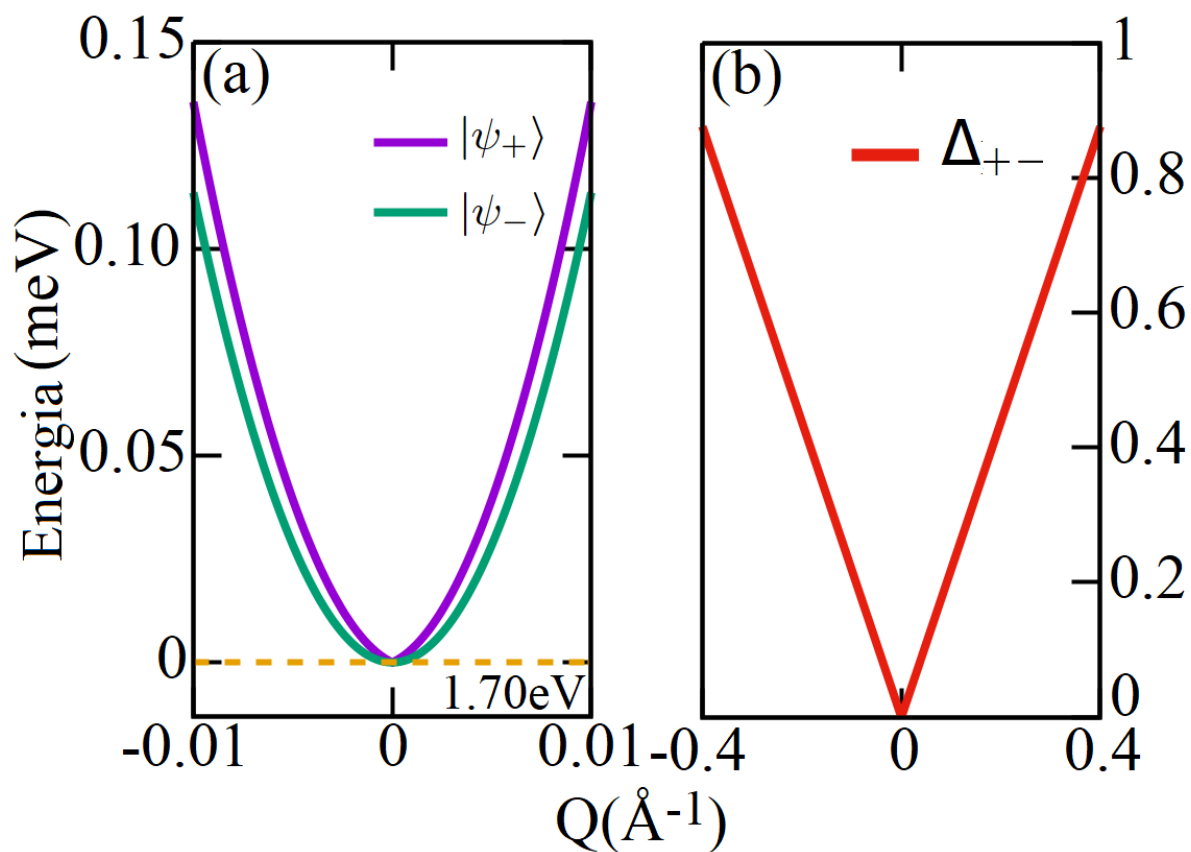


Figura 4.40 – (a) As energias do estado fundamental (verde) e do estado excitado (violeta) do éxciton em uma monocamada de WSe<sub>2</sub>, (b) a diferença de energia ( $2J_Q$ ) entre os estados  $|\psi_{+}\rangle$  e  $|\psi_{-}\rangle$  como uma função do momento do éxciton  $Q$ , para  $B = 0$  T.

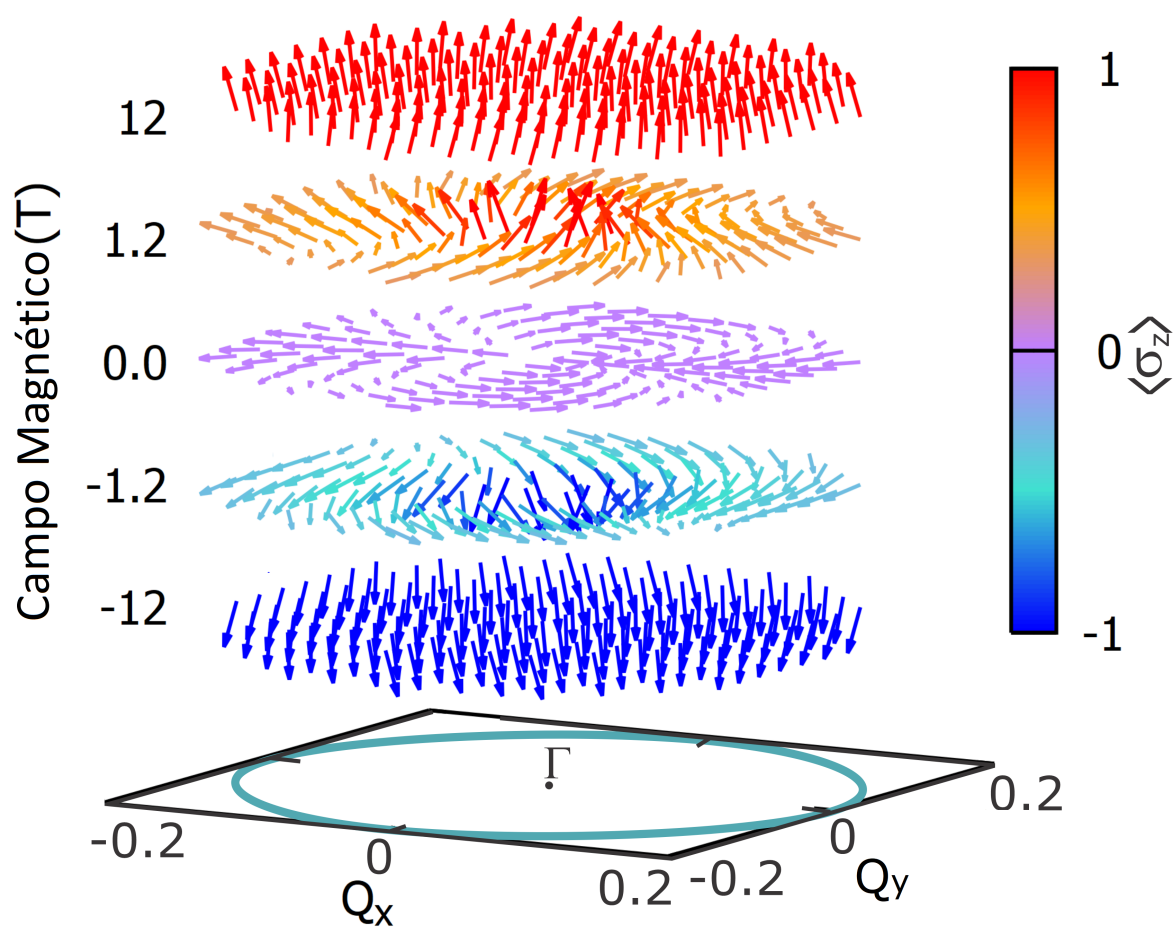


Figura 4.41 – Valor esperado do pseudospin do vale  $\langle \bar{\sigma}_z \rangle$  no estado fundamental  $|\psi_- \rangle$  em torno de  $Q = 0$  para cinco valores diferentes do campo magnético. A barra de cores indica o valor de  $\langle \bar{\sigma}_z \rangle$ .

# 1 CONCLUSÃO

Durante o doutorado, investigamos vários problemas relacionados a fenômenos que surgem em sistemas de baixa dimensão que se dividem em dois tópicos distintos, o primeiro com foco principal no estudo de fases topológicas em sistemas unidimensionais e o segundo no comportamento de éxcitons intercamadas em heteroestruturas de vdWs semicondutoras.

No primeiro trabalho, apresentado na Parte I deste trabalho e publicado no *Physical Review Research* em 2020 [182], investigamos o diagrama de fases de um isolante unidimensional com acoplamento spin-órbita de Dresselhaus, Rashba e Rashba modulado sob a ação de um potencial externo modulado. Especificamente, analisamos as fases triviais e topológicas em função das intensidades dos acoplamentos spin-órbita considerados e da fase da modulação do potencial externo. Obtivemos um diagrama de fase que suporta fases isolantes triviais e topológicas separadas por superfícies críticas que se intersectam. As fases topológicas com *gap* são caracterizadas pelo *winding number*, enquanto as superfícies críticas sem *gap* são caracterizadas por um *winding number* modificado. As interseções das superfícies críticas definem linhas multicríticas através das quais a energia do estado fundamental se torna não analítica, simultaneamente a um fechamento do *gap* de bandas, mas sem ocorrer uma transição de fase. Essa descoberta desafia a teoria padrão das transições de fase quânticas, segundo a qual uma não analiticidade na energia do estado fundamental implica uma transição de fase quântica.

No terceiro capítulo da Parte II é apresentado o trabalho publicado na revista *The Journal of Physical Chemistry C* em 2022 [105], que tem como foco a investigação da polarização do vale e fotoluminescência de éxcitons intercamada na heteroestrutura de van der Waals de  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ . Afim de estudar esse sistema, iniciamos o estudo sobre a estrutura cristalina e a estrutura eletrônica de monocamadas e heteroestruturas de TMD. Após isso foi desenvolvido o modelo efetivo pelo método  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  considerando a interação *spin*-órbita e o acoplamento entre as camadas que compõem a heteroestrutura. Os éxcitons são descritos pela equação de Bethe-Salpeter. Uma equação de Bethe-Salpeter efetiva foi obtida para calcular a energia e a função de onda dos éxcitons de menor energia, 1s. Para a polarização do vale e fotoluminescência dos estados excitônicos precisamos analisar a dinâmica do éxciton pelas taxas de espalhamentos de tais estados. Uma seção foi reservada para essa revisão. Algumas propriedades foram calculadas como o tempo de vida dos éxcitons intra e intercamada, além do momento magnético do vale. Algumas seções para tais temas e para o acoplamento de campos magnético e efeito de proximidade, foram elaboradas para esclarecer esses pontos. Como resultado obtivemos uma alta resposta dos estados excitônicos ao campo magnético, resultando em um cruzamento das energias dos éxcitons intercamada

e um grande deslocamento de energia entre os vales. O resultado disso, junto a processos de espalhamentos auxiliados pela interação coulombiana de *exchange* intervalle, fônon e energia térmica, é uma grande polarização do vale e um pico de fotoluminescência próximo ao campo magnético crítico.

Quanto ao terceiro trabalho apresentado, publicado Physical Review B em 2023 [180], realizamos uma revisão sobre a importância da interação de *exchange* para a mistura dos estados do éxciton nos vales  $K$  e  $K'$ , além de uma breve revisão sobre o tratamento dos *qubits* utilizando a esfera de Bloch. O objetivo foi descrever um possível método para o controle do pseudospin do vale para a atuação como um *qubit*. Como resultado obtivemos uma alta sobreposição dos estados excitônicos para campo magnético nulo, porém o aumento da probabilidade do éxciton estar em um dos vales aumenta com o aumento do campo.

Em resumo, durante o doutorado aprendi metodologias analíticas e computacionais para caracterização de fases topológicas e o estudo de fenômenos óticos em semicondutores, para sistemas com interação spin-órbita e com efeito de proximidade magnética. Abordamos os sistemas utilizando modelos em *tight-binding* e modelos efetivos utilizando a aproximação em  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ . Estes trabalhos contribuem para a compreensão de fenômenos relevantes do ponto de vista de física básica e também de possível aplicação via novos dispositivos.

Desde o momento em que iniciei o contato com o campo dos estados excitônicos, busquei uma forma de relacionar esses tópicos tão distintos: materiais topológicos e estados excitônicos. Recentemente, estudando sobre os condensados de éxcitons descobri uma forma. O surgimento de condensados de éxcitons em semicondutores podem ocorrer pela redução do *gap* das bandas, tornando-se menor que a energia de ligação do éxciton. Quando isso ocorre temos o surgimento de uma grande quantidade de éxcitons que, para certas temperaturas [143], podem se condensar nas fase Bose-Einstein e Bardeen-Cooper-Schrieffer, a depender da concentração de éxcitons. Tais estados, devido sua coerência, podem ser uma boa plataforma para informação quântica. Estudos teóricos e experimentais recentes com materiais TMDs de estrutura cristalina octahedra mostram que esses materiais podem abrigar propriedades topológicas [183, 184], podendo ser controladas por campo elétricos externos. Pela banda de condução e valência possuem contribuições de átomos diferentes, um éxciton poderia ter um tempo de vida longo nesses materiais. Por fim, um estudo possível para relacionar as grandes área dessa tese pode ser a investigação de condensados de éxcitons em monocamadas de TMD com estrutura octahedra. Esse é um dos caminhos que pretendo seguir na minha trajetória como pesquisador após o doutorado. A junção entre sistemas topológicos e física de éxcitons é um tema ainda pouco investigado. Creio que fenômenos físicos interessantes e tecnologicamente relevantes possam emergir dessa interface entre áreas.

## Referências

- [1] T. Zhou, M. Dartailh, K. Sardashti, and et al., “Fusion of majorana bound states with mini-gate control in two-dimensional systems,” *Nature Communications*, vol. 13, p. 1738, 2022.
- [2] L. Li, C. Yang, and S. Chen, “Winding numbers of phase transition points for one-dimensional topological systems,” *Europhysics Letters*, vol. 112, no. 1, p. 10004, 2015.
- [3] M. Continentino, *Quantum Scaling in Many-Body Systems: An Approach to Quantum Phase Transitions*. Cambridge: Cambridge University Press, 2 ed., 2017.
- [4] M. Heyl, “Quantum phase transitions: from mott insulators to topological superconductors,” *Contemporary Physics*, vol. 61, no. 3, pp. 199–214, 2020.
- [5] K. von Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper, “New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance,” *Physical Review Letters*, vol. 45, no. 6, pp. 494–497, 1980.
- [6] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, and M. den Nijs, “Quantized hall conductance in a two-dimensional periodic potential,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, pp. 405–408, Aug 1982.
- [7] C.-K. Chiu, J. C. Teo, A. P. Schnyder, and S. Ryu, “Classification of topological quantum matter with symmetries,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 88, p. 035005, 2016.
- [8] S. Sachdev, “Quantum phase transitions,” *Nature Physics*, vol. 4, pp. 173–185, 2008.
- [9] Y. Zhou, J. Guo, S. Cai, and et al, “Quantum phase transition from superconducting to insulating-like state in a pressurized cuprate superconductor,” *Nat. Phys.*, vol. 18, pp. 406–410, 2022.
- [10] X. Zhang, H. Yu, Q. Chen, R. Yang, G. He, Z. Lin, Q. Li, J. Yuan, B. Zhu, L. Li, Y.-f. Yang, T. Xiang, R.-G. Cai, A. Kusmartseva, F. V. Kusmartsev, J.-F. Wang, and K. Jin, “Quantum criticality tuned by magnetic field in optimally electron-doped cuprate thin films,” *Phys. Rev. B*, vol. 103, p. 014517, 2021.
- [11] J. Chen, J. Wang, D. Hu, and Y.-f. Yang, “Continuous ferromagnetic quantum phase transition on an anisotropic kondo lattice,” *Phys. Rev. B*, vol. 106, p. 075114, 2022.
- [12] Q. Si and F. Steglich, “Heavy fermions and quantum phase transitions,” *Science*, vol. 329, no. 5996, 2010.



- 
- [13] S.-Y. Xu, Y. Xia, L. A. Wray, S. Jia, and et al, “Topological phase transition and texture inversion in a tunable topological insulator,” *Science*, vol. 332, no. 6029, pp. 560–564, 2011.
- [14] Z. Qiao, W.-K. Tse, H. Jiang, Y. Yao, and Q. Niu, “Two-dimensional topological insulator state and topological phase transition in bilayer graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 256801, 2011.
- [15] S. Sachdev, “Quantum phase transitions and the glass problem,” *Nature*, vol. 586, no. 7829, pp. 364–369, 2020.
- [16] Q. Si, “Quantum phase transitions in strongly correlated electron systems,” *Science*, vol. 329, no. 5996, pp. 1161–1166, 2010.
- [17] S. Sachdev, *Quantum phase transitions*, vol. 34. Cambridge University Press, 2011.
- [18] N. Goldenfeld, *Lectures on phase transitions and the renormalization group*. Addison-Wesley Publishing Company, 1992.
- [19] R. Coldea, D. Tennant, E. Wheeler, E. Wawrzynska, D. Prabhakaran, M. Telling, K. Habicht, P. Smeibidl, K. Kiefer, P. Fischer, *et al.*, “Quantum criticality in a ising chain: experimental evidence for emergent e8 symmetry,” *Nature*, vol. 464, no. 7291, pp. 1170–1173, 2010.
- [20] M. Kardar, *Statistical Physics of Particles*. Cambridge University Press, 2007.
- [21] P. Chaikin and T. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 1995.
- [22] P. W. Anderson, *Basic Notions of Condensed Matter Physics*. Perseus Books Publishing, 1997.
- [23] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics, Part 1*. Pergamon Press, 3 ed., 1980.
- [24] S. Mostame, G. Schaller, and R. Schützhold, “Decoherence in a dynamical quantum phase transition,” *Phys. Rev. A*, vol. 81, p. 032305, Mar 2010.
- [25] X. L. Qi and S. C. Zhang, “Topological insulators and superconductors,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 83, no. 4, p. 1057, 2011.
- [26] B. A. Bernevig and T. L. Hughes, *Topological insulators and topological superconductors*. Princeton University Press, 2013.
- [27] A. Y. Kitaev, “Periodic table for topological insulators and superconductors,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 1134, no. 1, pp. 22–30, 2009.

- 
- [28] J. E. Moore and L. Balents, “Topological invariants of time-reversal-invariant band structures,” *Physical Review B*, vol. 75, no. 12, p. 121306, 2007.
- [29] L. Fu and C. L. Kane, “Topological insulators with inversion symmetry,” *Physical Review B*, vol. 78, no. 19, p. 195118, 2008.
- [30] M. Z. Hasan and C. L. Kane, “Colloquium: Topological insulators,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 82, no. 4, p. 3045, 2010.
- [31] J. Alicea, “New directions in the pursuit of majorana fermions in solid state systems,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 75, no. 7, p. 076501, 2012.
- [32] Z. Wang, S. C. Zhang, and X. Wan, “Topological quantum computation,” *Nature Reviews Physics*, vol. 1, no. 9, pp. 461–479, 2017.
- [33] C. K. Chiu, J. C. Y. Teo, A. P. Schnyder, and S. Ryu, “Classification of topological quantum matter with symmetries,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 88, no. 3, p. 035005, 2016.
- [34] X. G. Wen, “Colloquium: Zoo of quantum-topological phases of matter,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 88, no. 2, p. 025005, 2016.
- [35] M. Malard, “Fases topológicas da matéria na era do design de materiais e dispositivos quânticos.” *Coloquios do ICP/CIF, Universidade de Brasília*, 2023.
- [36] Y. Aharonov and D. Bohm, “Significance of electromagnetic potentials in the quantum theory,” *Physical Review*, vol. 115, no. 3, pp. 485–491, 1959.
- [37] T. Ando, Y. Matsumoto, and Y. Uemura, “Theory of hall effect in a two-dimensional electron system,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 39, no. 2, pp. 279–288, 1975.
- [38] W. Commons, “Antikon.” [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hall\\_effect\\_measurement\\_\(simplified\).svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hall_effect_measurement_(simplified).svg), 2013.
- [39] Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, “Observation of the spin hall effect in semiconductors,” *Science*, vol. 306, no. 5703, pp. 1910–1913, 2004.
- [40] B. A. Bernevig and S. C. Zhang, “Quantum spin hall effect,” *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 10, p. 106802, 2006.
- [41] V. Mourik, K. Zuo, S. M. Frolov, S. R. Plissard, E. P. Bakkers, and L. P. Kouwenhoven, “Signatures of majorana fermions in hybrid superconductor-semiconductor nanowire devices,” *Science*, vol. 336, no. 6084, pp. 1003–1007, 2012.
- [42] A. Burkov, “Topological semimetals,” *Nature Materials*, vol. 15, pp. 1145–1148, 2016.

- 
- [43] N. J. Smith, B. J. Mangan, W. Padden, D. M. Atkin, I. Bassett, T. Lefevre, and P. Russell, "Reflection symmetry and mode transversality in microstructured fibers," *Optics express*, vol. 12, no. 8, pp. 1497–1509, 2004.
- [44] E. Afanas'ev and E. Morozova, "Determination of a magnetic field with rotational symmetry about a given line of magnetic force," *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, vol. 7, no. 1, pp. 48–50, 1966.
- [45] A. Altland and M. R. Zirnbauer, "Nonstandard symmetry classes in mesoscopic normal-superconducting hybrid structures," *Physical Review B*, vol. 55, no. 2, p. 1142, 1997.
- [46] G. Dresselhaus, "Spin-orbit coupling effects in zinc blende structures," *Physical Review*, vol. 100, no. 2, pp. 580–586, 1955.
- [47] A. Kormányos, V. Zólyomi, N. D. Drummond, and G. Burkard, "k.p theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors," *2D Materials*, vol. 2, no. 2, p. 022001, 2015.
- [48] J. Zhang, Z. Li, J. Zhang, W. Duan, S. Lu, and W. Zhu, "Observation of rashba spin-splitting effect in epitaxial growth inas film on gaas substrate," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 12, p. 123113, 2007.
- [49] H. Lee, Y. Kim, J. Park, H. Cheong, and K. Kim, "Spin-polarized photoelectron spectroscopy study of rashba splitting on the bi/ag (111) surface," *Physical Review B*, vol. 77, no. 16, p. 165310, 2008.
- [50] E. I. Rashba, "Properties of semiconductors with an extremum loop. 1. cyclotron and combinational resonance in a magnetic field perpendicular to the plane of the loop," *Soviet Physics Solid State*, vol. 2, no. 6, pp. 1224–1238, 1960.
- [51] C. Monroe, "Scaling the ion trap quantum processor," *Nature*, vol. 563, no. 7729, pp. 198–199, 2018.
- [52] X. C. Yao, A. V. Gorshkov, and C. Monroe, "Quantum information processing with atomic qubits and rydberg interactions: progress and challenges," *Frontiers in Physics*, vol. 2, pp. 1–14, 2013.
- [53] S. J. Devitt and L. C. Hollenberg, "A roadmap for a quantum computer," *Australian Journal of Physics*, vol. 66, no. 7, pp. 759–774, 2013.
- [54] J. Preskill, "Quantum computing in the nisq era and beyond," *Quantum*, vol. 2, p. 79, 2018.
- [55] T. D. Ladd, F. Jelezko, R. Laflamme, Y. Nakamura, C. Monroe, and J. L. O'Brien, "Quantum computers," *Nature*, vol. 464, no. 7285, pp. 45–53, 2010.

- 
- [56] M. H. Devoret and R. J. Schoelkopf, “Superconducting circuits for quantum information: An outlook,” *Science*, vol. 339, no. 6124, pp. 1169–1174, 2013.
- [57] S. Nadj-Perge, I. K. Drozdov, J. Li, H. Chen, S. Jeon, J. Seo, and A. Yazdani, “Observation of majorana fermions in ferromagnetic atomic chains on a superconductor,” *Science*, vol. 346, no. 6209, pp. 602–607, 2020.
- [58] E. A. Laird, F. Kuemmeth, G. A. Steele, K. Grove-Rasmussen, J. Nygård, K. Flensberg, and C. M. Marcus, “Coherent spin manipulation in an exchange-only qubit,” *Physical Review Letters*, vol. 120, no. 14, p. 140501, 2018.
- [59] W. Zhang, A. Srivastava, X. Li, and L. Zhang, “Chiral phonons in the indirect optical transition of a MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> heterostructure,” *Physical Review B*, vol. 102, no. 17, p. 174301, 2020.
- [60] P. Krogstrup, N. L. Ziino, W. Chang, S. M. Albrecht, M. H. Madsen, E. Johnson, and J. Nygård, “Epitaxy of semiconductor-superconductor nanowires,” *Nature Materials*, vol. 14, no. 4, pp. 400–406, 2015.
- [61] H. J. Kimble, “The quantum internet,” *Nature*, vol. 453, no. 7198, pp. 1023–1030, 2008.
- [62] T. Monz, D. Nigg, E. A. Martinez, and R. Blatt, “Quantum simulations with trapped ions,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 93, no. 1, p. 015004, 2021.
- [63] C. Monroe, J. Kim, and K. Kim, “Scaling the ion trap quantum processor,” *Science*, vol. 339, no. 6124, pp. 1164–1169, 2014.
- [64] J. Alicea, “New directions in the pursuit of majorana fermions in solid state systems,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 75, no. 7, p. 076501, 2012.
- [65] A. Fornieri, A. M. Whiticar, F. Setiawan, E. Portol’ès, A. C. Drachmann, A. Keselman, S. Gronin, C. Thomas, T. Wang, R. Kallaher, G. C. Gardner, E. Berg, M. J. Manfra, A. Stern, C. M. Marcus, and F. Nichele, “Evidence of topological superconductivity in planar josephson junctions,” *Nature*, vol. 569, no. 7756, pp. 89–92, 2019.
- [66] H. Fan, P. Werner, and M. Zacharias, “Semiconductor nanowires: From self-organization to patterned growth,” *Small*, vol. 2, pp. 700–717, 2006.
- [67] S. Sarma, M. Freedman, and C. Nayak, “Majorana zero modes and topological quantum computation,” *npj Quantum Inf*, vol. 1, p. 15001, 2015.
- [68] S. Aubry and G. Andr’e, “Analyticity breaking and anderson localization in incommensurate lattices,” *Ann. Israel Phys. Soc*, vol. 3, no. 133, p. 18, 1990.
- [69] P. Harper, “Single band motion of conduction electrons in a uniform magnetic field,” *Physical Society. Section A*, vol. 68, no. 10, 1955.

- 
- [70] P. Gentile, M. Cuoco, and C. Ortix, “Edge states and topological insulating phases generated by curving a nanowire with rashba spin-orbit coupling,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, p. 256801, Dec 2015.
- [71] M. Malard, I. Grusha, G. I. Japaridze, and H. Johannesson, “Modulated rashba interaction in a quantum wire: Spin and charge dynamics,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 075466, Aug 2011.
- [72] L. Li and S. Chen, “Characterization of topological phase transitions via topological properties of transition points,” *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 085118, Aug 2015.
- [73] N. P. Armitage, E. J. Mele, and A. Vishwanath, “Weyl and dirac semimetals in three-dimensional solids,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 90, p. 015001, Jan 2018.
- [74] M. Malard, P. E. de Brito, S. Östlund, and H. Johannesson, “Movable but not removable band degeneracies in a symmorphic crystal,” *Phys. Rev. B*, vol. 98, p. 165127, Oct 2018.
- [75] M. E. Fisher, “Multicritical phenomena,” 1984.
- [76] M. Malard, H. Johannesson, and W. Chen, “Scaling behavior in a multicritical one-dimensional topological insulator,” *Physical Review B*, vol. 102, p. 205420, 2020.
- [77] F. D. M. Haldane, “Model for a quantum hall effect without landau levels: Condensed-matter realization of the “parity anomaly”,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, pp. 2015–2018, Oct 1988.
- [78] D. Sticlet, L. Seabra, F. Pollmann, and J. Cayssol, “From fractionally charged solitons to majorana bound states in a one-dimensional interacting model,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 115430, Mar 2014.
- [79] R. Wakatsuki, M. Ezawa, Y. Tanaka, and N. Nagaosa, “Fermion fractionalization to majorana fermions in a dimerized kitaev superconductor,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 014505, Jul 2014.
- [80] K. Momma and F. Izumi, “Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *Journal of applied crystallography*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, 2011.
- [81] C. R. Dean *et al.*, “Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics,” *Nature Nanotechnology*, vol. 5, no. 10, p. 722, 2010.
- [82] X. Zuo, A. C. Dias, F. Liu, L. Han, H. Li, Q. Gao, X. Jiang, D. Li, B. Cui, D. Liu, and F. Qu, “Fully spin-polarized open and closed nodal lines in  $\beta$ -borophene by magnetic proximity effect,” *Phys. Rev. B*, vol. 100, p. 115423, Sep 2019.

- 
- [83] A. Carvalho, M. Wang, X. Zhu, A. Rodin, H. Su, and A. Castro Neto, “Phosphorene: from theory to applications,” *Nat Rev Mater*, vol. 1, p. 16061, 2016.
- [84] E. Singh, K. S. Kim, G. Y. Yeom, and H. S. Nalwa, “Two-dimensional transition metal dichalcogenide-based counter electrodes for dye-sensitized solar cells,” *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 28234–28290, 2017.
- [85] R. F. Frindt and A. D. Yoffe, “Physical properties of layer structures: optical properties and photoconductivity of thin crystals of molybdenum disulphide,” *Proc. R.Soc. A*, vol. 273, pp. 69–83, 1963.
- [86] E. Fortin and W. M. Sears, “Photovoltaic effect and optical absorption in mos<sub>2</sub>,” *Phys. Chem. Solids*, vol. 43, pp. 881–884, 1982.
- [87] D. Xiao, W. Yao, and Q. Niu, “Valley-contrasting physics in graphene: magnetic moment and topological transport,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 236809, 2007.
- [88] J. Echeverry, B. Urbaszek, T. Amand, and X. Marie, “Splitting between bright and dark excitons in transition metal dichalcogenide monolayers,” *Phys. Rev. B*, vol. 93, p. 121107, 2016.
- [89] H. Dery and Y. Song, “Polarization analysis of excitons in monolayer and bilayer transition-metal dichalcogenides,” *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 125431, 2015.
- [90] S. MOURI, Y. MIYAUCHI, M. TOH, and et al, “Nonlinear photoluminescence in atomically thin layered wse<sub>2</sub> arising from diffusion-assisted exciton-exciton annihilation,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 155449, 2014.
- [91] C. Robert, D. Lagarde, F. Cadiz, G. Wang, B. Lassagne, A. T., A. Balocchi, P. Renucci, S. Tongay, B. M. Urbaszek, and X., “Exciton radiative lifetime in transition metal dichalcogenide monolayers,” *Phys. Rev. B, American Physical Society*, vol. 93, p. 205423, 2016.
- [92] T. Godde, D. Schidt, J. Schmutzler, M. Assmann, J. Debus, F. Withers, E. M. Alexeev, O. D. Pozo-Zamudio, O. V. Skrypke, K. S. Novoselov, M. Bayer, and A. I. Tartakovskii, “Exciton and trion dynamics in atomically thin mose<sub>2</sub> and wse<sub>2</sub> : Effect of localization,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, p. 165301, 2016.
- [93] E. Torun, H. Sahin, and F. M. Peeters, “Electric field control of bandgap in graphene,” *Physical Review B*, vol. 93, no. 7, p. 075111, 2016.
- [94] M. Yagmurcukardes, E. Torun, R. T. Senger, F. M. Peeters, and H. Sahin, “Phonon softening and direct to indirect band gap crossover in strained single layer mose<sub>2</sub>,” *Physical Review B*, vol. 94, no. 19, p. 195403, 2016.

- 
- [95] B. Miller, A. Steinhoff, B. Pano, J. Klein, F. Jahnke, A. Holleitner, and U. Wurstbauer, “Engineering of the electronic structure of layered metal chalcogenide nanosheets through external dielectric screening,” *Nano Letters*, vol. 17, no. 9, pp. 5229–5235, 2017.
- [96] T. Galvani, F. Paleari, H. P. C. Miranda, A. Molina-Sanchez, L. Wirtz, S. Latil, H. Amara, and F. Ducastelle, “First-principles study of two-dimensional bn, bcn, and bnc materials: Structural, electronic, and vibrational properties,” *Physical Review B*, vol. 94, no. 12, p. 125303, 2016.
- [97] X. Hong, J. Kim, S.-F. Shi, Y. Zhang, J. Huang, and X. Duan, “Ultrafast charge transfer in atomically thin mos<sub>2</sub>/ws<sub>2</sub> heterostructures,” *Nature Nanotechnology*, vol. 9, no. 8, pp. 682–686, 2014.
- [98] A. Surrente *et al.*, “Intervalley scattering of interlayer excitons in a mos<sub>2</sub>/mose<sub>2</sub>/mos<sub>2</sub> heterostructure in high magnetic field,” *Nano Letters*, vol. 18, no. 6, pp. 3994–4000, 2018.
- [99] Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng, and U. Schwingenschll, “Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 153402, 2011.
- [100] 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.
- [101] A. Ciarrocchi, D. Unuchek, A. Avsar, A. Tzalenchuk, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Kis, and A. Imamoglu, “Polarization switching and electrical control of interlayer excitons in two-dimensional van der waals heterostructures,” *Nature Photonics*, vol. 13, no. 3, pp. 131–136, 2019.
- [102] W.-T. Hsu *et al.*, “Negative circular polarization emissions from wse<sub>2</sub>/mose<sub>2</sub> commensurate heterobilayers,” *Nature Communications*, vol. 9, no. 1, p. 1356, 2018.
- [103] A. Y. Joe, Y. Yu, M. Richter, S. Zhao, J. S. Ross, and X. Liu, “Electrically controlled emission from singlet and triplet exciton species in atomically thin light emitting diodes,” *Physical Review B*, vol. 103, no. 16, p. 161411, 2021.
- [104] S. Gao, L. Yang, and C. D. Spataru, “Interlayer coupling and gate-tunable excitons in transition metal dichalcogenide heterostructures,” *Nano Letters*, vol. 17, no. 12, pp. 7809–7813, 2017.
- [105] 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, no. 42, pp. 18128–18138, 2022.
- [106] A. V. Kolobov and J. Tominaga, *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides*, vol. 239 of *Springer Series in Materials Science*. Springer, 2016.
- [107] K. F. Mak, K. L. McGill, J. Park, and P. L. McEuen, “The valley hall effect in mos<sub>2</sub> transistors,” *Science*, vol. 344, no. 6191, pp. 1489–1492, 2014.
- [108] G. Plechinger, T. Korn, , and J. M. Lupton, “Valley-polarized exciton dynamics in exfoliated monolayer wse<sub>2</sub>,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 11, pp. 6409–6413, 2017.
- [109] K. Ko’smider and J. Fern’andez-Rossier, “Electronic properties of the mos<sub>2</sub>-ws<sub>2</sub> heterojunction,” *Physical Review B*, vol. 87, no. 7, p. 075451, 2013.
- [110] H. Yu, X. Cui, X. Xu, W. Yao, D. Xiao, and F. Zhang, “Valley excitons in two-dimensional semiconductors,” *National Science Review*, vol. 2, no. 1, pp. 57–70, 2015.
- [111] A. Kormanyos, V. Zalyomi, N. D. Drummond, G. Burkard, and V. Falko, “Monolayer mos<sub>2</sub>: Trigonal warping, the valley, and spin-orbit coupling effects,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 045416, 2013.
- [112] Z. Hu, Y. Bao, Z. Li, Y. Gong, R. Feng, Y. Xiao, X. Wu, Z. Zhang, X. Zhu, P. M. Ajayan, and Z. Fang, “Temperature dependent raman and photoluminescence of vertical ws<sub>2</sub>/mos<sub>2</sub> monolayer heterostructures,” *Science Bulletin*, vol. 61, no. 17, pp. 1360–1366, 2016.
- [113] D. Xiao, G.-B. Liu, W. Feng, X. Xu, and W. Yao, “Coupled spin and valley physics in monolayers of mos<sub>2</sub> and other group-vi dichalcogenides,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 196802, May 2012.
- [114] Z. Gong, G.-B. Liu, H. Yu, D. Xiao, X. Cui, X. Xu, and W. Yao, “Magnetoelectric effects and valley-controlled spin quantum gates in transition metal dichalcogenide bilayers,” *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 2053, 2013.
- [115] S. Carr, S. Fang, Z. Zhu, and E. Kaxiras, “Exact continuum model for low-energy electronic states of twisted bilayer graphene,” *Phys. Rev. Research*, vol. 1, p. 013001, 2019.
- [116] P. O. Lowdin, “A note on the quantum-mechanical perturbation theory,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 19, p. 1396, 1951.
- [117] D. Xiao, G.-B. Liu, W. Feng, X. Xu, and W. Yao, “Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS<sub>2</sub> and other group-vi dichalcogenides,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 196802, May 2012.



- 
- [118] M. Yankowitz and et al., “Emergence of superlattice dirac points in graphene on hexagonal boron nitride,” *Nature Physics*, vol. 8, no. 5, p. 382, 2012.
- [119] R. Cheng and et al., “Electroluminescence and photocurrent generation from atomically sharp wse<sub>2</sub>/mos<sub>2</sub> heterojunction p-n diodes,” *Nano letters*, vol. 14, no. 10, pp. 5590–5597, 2014.
- [120] F. Withers and et al., “Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der waals heterostructures,” *Nature materials*, vol. 14, no. 3, p. 301, 2015.
- [121] T. Deilmann and K. S. Thygesen, “Interlayer excitons with large optical amplitudes in layered van der waals materials,” *Nano letters*, vol. 18, no. 5, pp. 2984–2989, 2018.
- [122] H. Yu and et al., “Brightened spin-triplet interlayer excitons and optical selection rules in van der waals heterobilayers,” *2D Materials*, vol. 5, p. 035021, 2018.
- [123] 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.
- [124] E. Ridolfi, C. Lewenkopf, and V. Pereira, “Excitonic structure of the optical conductivity in mos<sub>2</sub> monolayers,” *Physical Review B*, vol. 97, p. 205409, 2018.
- [125] 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.
- [126] S. Brem, M. Selig, G. Bergh"ausser, A. Raja, P. Nagler, C. Sch"uller, T. Korn, A. Chernikov, and E. Malic, “Exciton relaxation cascade in two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, p. 8238, 2018.
- [127] T. Schmidt, K. Lischka, and W. Zulehner, “Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors,” *Physical Review B*, vol. 45, no. 16, p. 8989, 1992.
- [128] T. Yu and M. W. Wu, “Valley depolarization due to intervalley and intravalley electron-hole exchange interactions in monolayer mos<sub>2</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 205303, May 2014.
- [129] M. Selig, F. Katsch, R. Schmidt, S. Michaelis de Vasconcellos, R. Bratschitsch, E. Malic, and A. Knorr, “Ultrafast dynamics in monolayer transition metal dichalcogenides: Interplay of dark excitons, phonons, and intervalley exchange,” *Phys. Rev. Research*, vol. 1, p. 022007, Sep 2019.

- 
- [130] A. Raja, M. Selig, G. Berghuser, J. Yu, H. M. Hill, A. F. Rigosi, L. E. Brus, A. Knorr, T. F. Heinz, E. Malic, and A. Chernikov, “Enhancement of exciton-phonon scattering from monolayer to bilayer  $\text{ws}_2$ ,” *Nano Letters*, vol. 18, no. 10, p. 6135, 2018.
- [131] 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, A. Kis, and P. Plochocka, “Intervalley scattering of interlayer excitons in a  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2/\text{MoS}_2$  heterostructure in high magnetic field,” *Nano Letters*, vol. 18, pp. 3994–4000, May 2018.
- [132] S. Wu and et al, “Electrical tuning of valley magnetic moment through symmetry control in bilayer  $\text{mos}_2$ ,” *Nat. Phys.*, vol. 9, no. 149, 2013.
- [133] M. Baranowski, A. Surrente, D. K. Maude, M. Ballottin, A. A. Mitioglu, P. C. M. Christianen, Y. C. Kung, D. Dumcenco, A. Kis, and P. Plochocka, “Dark excitons and the elusive valley polarization in transition metal dichalcogenides,” *2D Materials*, vol. 4, no. 2, p. 025016, 2017.
- [134] M. M. Glazov, T. Amand, X. Marie, D. Lagarde, L. Bouet, and B. Urbaszek, “Exciton fine structure and spin decoherence in monolayers of transition metal dichalcogenides,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 201302, May 2014.
- [135] M. Z. Maialle, E. A. de Andrada e Silva, and L. J. Sham, “Exciton spin dynamics in quantum wells,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 15776–15788, Jun 1993.
- [136] M. Selig, G. Berghäuser, A. Raja, P. Nagler, C. Schüller, and T. Korn, “Dark and bright exciton formation, thermalization, and photoluminescence in monolayer transition metal dichalcogenides,” *2D Materials*, vol. 5, no. 3, p. 035017, 2018.
- [137] A. Raja, M. Selig, G. Berghauser, J. Yu, H. M. Hill, A. F. Rigosi, L. E. Brus, A. Knorr, T. F. Heinz, E. Malic, and A. Chernikov, “Enhancement of exciton-phonon scattering from monolayer to bilayer  $\text{ws}_2$ ,” *Nano Letters*, vol. 18, no. 10, pp. 6135–6143, 2018.
- [138] M. Palummo, M. Bernardi, and J. C. Grossman, “Exciton radiative lifetimes in two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *Nano Lett.*, vol. 15, pp. 2794–2800, 2015.
- [139] E. Fermi, “Nuclear physics: a course given by enrico fermi at the university of chicago.,” *University of Chicago Press*, 1950.
- [140] P.-Y. Lo, G.-H. Peng, W.-H. Li, Y. Yang, and S.-J. Cheng, “Full-zone valley polarization landscape of finite-momentum exciton in transition metal dichalcogenide monolayers,” *Phys. Rev. Res.*, vol. 3, p. 043198, 2021.
- [141] X.-X. Zhang, Y. You, S. Y. F. Zhao, and T. F. Heinz, “Experimental evidence for dark excitons in monolayer  $\text{wse}_2$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, p. 257403, 2015.

- 
- [142] E. Poem, Y. Kodriano, C. Tradonsky, B. D. Gerardot, P. M. Petroff, and D. Gershoni, “Radiative cascades from charged semiconductor quantum dots,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 085306, 2010.
- [143] M. Combescot and et al, “Bose-einstein condensation and indirect excitons: a review,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. 80, no. 066501, 2017.
- [144] F.-C. Wu, F. Xue, and A. H. MacDonald, “Theory of two-dimensional spatially indirect equilibrium exciton condensates,” *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 165121, 2015.
- [145] H. Bragança, H. Zeng, A. C. Dias, J. H. Correa, and F. Qu, “Magnetic-gateable valley exciton emission,” *npj Computational Materials*, vol. 6, p. 90, July 2020.
- [146] J. S. Ross and et al, “Interlayer exciton optoelectronics in a 2d heterostructure p-n junction,” *Nano letters*, vol. 17, no. 2, 2017.
- [147] H. Y. et al, “Brightened spin-triplet interlayer excitons and optical selection rules in van der waals heterobilayers,” *2D Mater*, vol. 5, no. 035021, 2018.
- [148] A. Y. Joe, L. A. Jauregui, K. Pistunova, A. M. Mier Valdivia, Z. Lu, D. S. Wild, G. Scuri, K. De Greve, R. J. Gelly, Y. Zhou, J. Sung, A. Sushko, T. Taniguchi, K. Watanabe, D. Smirnov, M. D. Lukin, H. Park, and P. Kim, “Electrically controlled emission from singlet and triplet exciton species in atomically thin light-emitting diodes,” *Phys. Rev. B*, vol. 103, p. L161411, Apr 2021.
- [149] 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, 2018.
- [150] 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  $\text{MoSe}_2$  –  $\text{WSe}_2$  heterostructures,” *Nature communications*, vol. 6, no. 1, pp. 1–6, 2015.
- [151] B. Zhou, Z. Li, J. Wang, X. Niu, and C. Luan, “Tunable valley splitting and an anomalous valley hall effect in hole-doped  $\text{ws}_2$  by proximity coupling with a ferromagnetic  $\text{mno}_2$  monolayer,” *Nanoscale*, vol. 11, pp. 13567–13575, 2019.
- [152] S. Wu, J. S. Ross, G.-B. Liu, G. Aivazian, A. Jones, Z. Fei, W. Zhu, D. Xiao, W. Yao, D. Cobden, and X. Xu, “Electrical tuning of valley magnetic moment through symmetry control in bilayer  $\text{MoS}_2$ ,” *Nature Physics*, vol. 9, pp. 149–153, Mar 2013.
- [153] F. Zhang, J. Jung, G. A. Fiete, Q. Niu, and A. H. MacDonald, “Spontaneous quantum hall states in chirally stacked few-layer graphene systems,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 156801, Apr 2011.

- 
- [154] A. Kormányos, V. Zólyomi, V. I. Fal'ko, and G. Burkard, "Tunable berry curvature and valley and spin hall effect in bilayer mos<sub>2</sub>," *Phys. Rev. B*, vol. 98, p. 035408, Jul 2018.
- [155] D. Xiao, M.-C. Chang, and Q. Niu, "Berry phase effects on electronic properties," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, pp. 1959–2007, Jul 2010.
- [156] W. Yao, D. Xiao, and Q. Niu, "Valley-dependent optoelectronics from inversion symmetry breaking," *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 235406, 2008.
- [157] M.-C. Chang and Q. Niu, "Berry phase, hyperorbits, and the hofstadter spectrum: Semiclassical dynamics in magnetic bloch bands," *Phys. Rev. B*, vol. 53, pp. 7010–7023, Mar 1996.
- [158] T. Cai, S. A. Yang, X. Li, F. Zhang, 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," *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 115140, Sep 2013.
- [159] M.-C. Chang and Q. Niu, "Berry phase, hyperorbits, and the hofstadter spectrum: Semiclassical dynamics in magnetic bloch bands," *Phys. Rev. B*, vol. 53, pp. 7010–7023, 1996.
- [160] C. Robert, H. Dery, L. Ren, D. Van Tuan, E. Courtade, M. Yang, B. Urbaszek, D. Lagarde, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Amand, and X. Marie, "Measurement of conduction and valence bands g-factors in a transition metal dichalcogenide monolayer," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 126, p. 067403, 2021.
- [161] T. Norden, C. Zhao, P. Zhang, R. Sabirianov, A. Petrou, and H. Zeng, "Giant valley splitting in monolayer WS<sub>2</sub> by magnetic proximity effect," *Nature Communications*, vol. 10, p. 4163, Sept. 2019.
- [162] R. Holm and W. Meissner, "Messungen mit hilfe von flüssigem helium. xiii. kontaktwiderstand zwischen supraleitern und nichtsupraleitern (measurements using liquid helium. xiii. contact resistance between superconductors and non-superconductors)," *Zeitschrift für Physik*, vol. 74, pp. 715–735, 1932.
- [163] I. Zutic, A. Matos-Abiague, B. Scharf, H. Dery, and K. Belashchenko, "Proximitized materials," *Materials Today*, vol. 22, pp. 85–107, 2019.
- [164] P. Wei, S.-G. Lee, F. Lemaitre, and et al., "Strong interfacial exchange field in the graphene/eus heterostructure," *Nature Materials*, vol. 15, pp. 711–716, 2016.
- [165] J. Xu, S. Singh, J. Katoch, H. Wu, X. Liu, Y. Lu, L. He, and A. Javey, "Spin inversion in graphene spin valves by gate-tunable magnetic proximity effect at one-dimensional contacts," *Nature Communications*, vol. 9, no. 1, p. 2869, 2018.

- 
- [166] 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  $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$  heterostructure,” *Nano letters*, vol. 20, no. 1, pp. 694–700, 2019.
- [167] 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.
- [168] 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,” *Phys. Rev. B*, vol. 100, p. 041402, Jul 2019.
- [169] E. C. Castro, D. S. Brandão, H. Bragança, A. S. Martins, F. Riche, A. C. Dias, J. H. Zhao, A. L. A. Fonseca, and F. Qu, “Mechanisms of interlayer exciton emission and giant valley polarization in van der waals heterostructures,” *Physical Review B*, vol. 107, p. 035439, 2023.
- [170] M. Okada, A. Kutana, Y. Kureishi, Y. Kobayashi, Y. Saito, T. Saito, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Gupta, Y. Miyata, B. I. Yakobson, H. Shinohara, and R. Kitaura, “Direct and indirect interlayer excitons in a van der waals heterostructure of  $\text{hBN}/\text{WS}_2/\text{MoS}_2/\text{hBN}$ ,” *ACS Nano*, vol. 12, p. 2498, Feb. 2018.
- [171] A. O. Slobodeniuk and D. M. Basko, “Spin-flip processes and radiative decay of dark intravalley excitons in transition metal dichalcogenide monolayers,” *2D Materials*, vol. 3, p. 035009, 2016.
- [172] H. Braganca, H. Zeng, and A. C. D. et al, “Magnetic-gateable valley exciton emission,” *npj Comput Mater*, vol. 6, p. 90, Dec. 2020.
- [173] H. Braganca, F. Riche, F. Qu, and et al., “Dark-exciton valley dynamics in transition metal dichalcogenide alloy monolayers,” *Sci Rep*, vol. 9, p. 4575, Dec. 2019.
- [174] P. Rivera, K. L. Seyler, H. Yu, J. R. S. J. Yan, D. G. Mandrus, W. Yao, and X. Xu, “Valley-polarized exciton dynamics in a 2d semiconductor heterostructure,” *Science*, vol. 351, pp. 688–691, Dec. 2016.
- [175] C. S. Tang, X. Yin, M. Yang, D. Wu, M. D. Birowosuto, J. Wu, C. Li, C. Hettiarachchi, X. Y. Chin, Y.-H. Chang, F. Ouyang, C. Dang, S. J. Pennycook, Y. P. Feng, S. Wang, D. Chi, M. B. H. Breese, W. Zhang, A. Rusydi, and A. T. S. Wee, “Three-dimensional resonant exciton in monolayer tungsten diselenide actuated by spin-orbit coupling,” *ACS Nano*, vol. 13, pp. 14529–14539, Nov. 2019.
- [176] Y. Tang, K. F. Mak, and J. Shan., “Long valley lifetime of dark excitons in single-layer  $\text{WSe}_2$ ,” *Nature Communications*, vol. 10, p. 4047, Dec. 2019.

- 
- [177] B. Zeng, X. Chen, D.-L. Zhou, and X.-G. Wen, *Quantum Information Meets Quantum Matter: From Quantum Entanglement to Topological Phase in Many-Body Systems*. Springer, 2018.
- [178] B. Trauzettel, D. Bulaev, D. Loss, and et al., “Spin qubits in graphene quantum dots,” *Nature Physics*, vol. 3, pp. 192–196, 2007.
- [179] M. C. P. de Melo, Z. Zanolli, and M. J. Verstraete, “Optical signatures of defect centers in transition metal dichalcogenide monolayers,” *Advanced Quantum Technologies*, vol. 4, p. 2000118, 2021.
- [180] H. S. Borges, C. A. N. Júnior, D. S. Brandão, F. Liu, V. V. R. Pereira, S. J. Xie, F. Qu, and A. M. Alcalde, “Persistent entanglement of valley exciton qubits in transition metal dichalcogenides integrated into a bimodal optical cavity,” *Phys. Rev. B*, vol. 107, p. 035404, 2023.
- [181] H. Yu, G. Liu, P. Gong, and et al, “Dirac cones and dirac saddle points of bright excitons in monolayer transition metal dichalcogenides,” *Nat Commun*, vol. 5, no. 2041-1723, p. 3876, 2014.
- [182] M. Malard, D. Brandao, P. E. de Brito, and H. Johannesson, “Multicriticality in a one-dimensional topological band insulator,” *Phys. Rev. Res.*, vol. 2, p. 033246, Aug 2020.
- [183] X. Qian, J. Liu, L. Fu, and J. Li, “Quantum spin hall effect in two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *Science*, vol. 346, no. 6215, pp. 1344–1347, 2014.
- [184] B. Das, D. Sen, and S. Mahapatra, “Tuneable quantum spin hall states in confined 1t’ transition metal dichalcogenides,” *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, pp. 1–10, 2020.