



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Propriedades óticas e dinâmica de vale de estados  
excitônicos em monocamadas de dicalcogenetos de  
metais de transição**

**Flavio Elias Riche**

**Universidade de Brasília  
Instituto de Física**

Flavio Elias Riche

**Propriedades óticas e dinâmica de vale de estados  
excitônicos em monocamadas de dicalcogenetos de  
metais de transição**

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

Universidade de Brasília

Orientador: Prof. Dr. Fanyao Qu  
Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Helena Bragança

Brasília, DF

2020

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

EF589p Elias Riche, Flavio  
Propriedades óticas e dinâmica de vale de estados  
excitônicos em monocamadas de dicalcogenetos de metais de  
transição / Flavio Elias Riche; orientador Fanyao Qu; co  
orientador Helena Bragança. -- Brasília, 2020.  
146 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Física) --  
Universidade de Brasília, 2020.

1. TMD. 2. Propriedades óticas. 3. Estados excitônicos. 4.  
Dinâmica de vale. I. Qu, Fanyao, orient. II. Bragança,  
Helena, co-orient. III. Título.

**Para minha filha, Helena.**

*Com todo meu amor.*

# Agradecimentos

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Fanyao Qu, por ter estimulado em mim, ainda na graduação, o interesse pela Física do Estado Sólido; e por ter me aceito como orientando, mesmo sabendo que eu teria de dividir o tempo de pesquisa com meu trabalho como diplomata.

À minha Coorientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Helena Bragança, por sempre estar disponível para discutir comigo e tirar minhas dúvidas. Muito aprendi com vocês.

Aos Profs. Drs. Geraldo Magela, Fanyao Qu, Ricardo Gargano e Pedro Henrique, pelas oportunidades de aprendizado proporcionadas em suas disciplinas.

Aos Profs. Drs. Victor Lopez-Richard, Alexandre Cavalheiro Dias e David Azevedo, por terem aceito o convite para participar da banca examinadora.

Aos meus colegas do grupo de pesquisa, com quem tive a oportunidade de conviver nos últimos dois anos.

Aos funcionários da pós, sempre solícitos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior Brasil (CAPES), pelo acesso ao Portal de Periódicos (Código de Financiamento 001).

À Universidade de Brasília, pelo apoio à participação no evento "2D Materials: from Fundamentals to Spintronics".

Ao Ministério das Relações Exteriores (MRE), pelo apoio à participação no evento "Graphene Brazil International Summit".

Ao Chefe da Assessoria Especial de Gestão Estratégica (AEG) do MRE, Conselheiro Alberto Luiz Pinto Coelho Fonseca, por compreender a importância que a pesquisa científica tem em minha vida e pelo auxílio na concessão da licença para capacitação.

Aos meus colegas da AEG, por me aguentarem todas as vezes em que buscava falar sobre materiais 2D "melhores" que o grafeno.

À minha esposa Natália. Sua atenção, seu carinho e seu contínuo estímulo foram essenciais para a conclusão desse mestrado.

*"Adivinhar antes de demonstrar!  
Será preciso lembrar que foi assim que  
se fizeram todas as descobertas importantes?"*

Henri Poincaré

# Resumo

Na presente dissertação, investigamos a dinâmica de vale de estados excitônicos em monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição (TMD). Mais especificamente, realizamos duas pesquisas relacionadas à descrição teórica dessas quasipartículas, estudando a manipulação de suas propriedades para possíveis aplicações em dispositivos optoeletrônicos. Na primeira pesquisa, tratamos da dinâmica de éxcitons e biéxcitons em monocamadas de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ . Para analisar o impacto de diferentes canais de transição, realizamos um estudo sistemático do caso mais simples ao mais complexo. Em contraste com a monocamada binária de  $\text{WSe}_2$  – caracterizada por baixa intensidade de fotoluminescência (PL) e alta polarização de vale a baixas temperaturas – e com a monocamada de  $\text{MoSe}_2$  – caracterizada por alta intensidade de PL e baixa polarização –, nossos resultados mostram ser possível construir uma liga ternária, com concentração intermediária de tungstênio, que apresente simultaneamente uma emissão de luz consideravelmente alta e uma orientação ótica eficiente do pseudospin de vale. Na segunda pesquisa, analisamos a emissão de trions à temperatura ambiente. Nas monocamadas de  $\text{WSe}_2$ , a PL do trion é detectada usualmente a baixas temperaturas, desaparecendo à temperatura ambiente. Tal característica dificulta em muitas aplicações práticas envolvendo trions nesse material. Com base na análise dos processos de espalhamento e recombinação, identificamos os principais responsáveis pela falta de emissão de trions a  $T = 300\text{ K}$  – em especial, os efeitos das correlações de muitos corpos entre estados excitônicos claros e escuros. Com vistas a se atingir uma intensidade de PL significativa para trions à temperatura ambiente, com concentrações de portadores de carga facilmente reproduzidas experimentalmente, a redução dos espalhamentos envolvendo estados escuros é necessária. Nossas descobertas sobre ligas de dicalcogenetos de metais de transição e monocamadas de  $\text{WSe}_2$  negativamente dopadas abrem caminhos para o desenvolvimento de dispositivos valetrônicos e optoeletrônicos de alta performance.

**Palavras-chaves:** TMD, propriedades óticas, estados excitônicos, dinâmica de vale.

# Abstract

In this work, we investigate the valley dynamics of excitonic states in transition metal dichalcogenide (TMD) monolayers. Our work is composed of two parts. In the first part, we develop a comprehensive theory to describe exciton and biexciton valley dynamics, as well as optical properties, in monolayer  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$  alloys. To probe the impact of different excitonic channels, including bright and dark excitons, intravalley biexcitons, intervalley scatterings between bright excitons, as well as between bright biexcitons, we have performed a systematic study from the simplest system to the most complex one. In contrast to the  $\text{WSe}_2$  monolayer, which shows weak photoluminescence (PL) and high valley polarization, and the  $\text{MoSe}_2$ , with high PL intensity but low valley polarization at low temperatures, our results demonstrate that it is possible to set up a ternary alloy with intermediate W-concentration that holds, simultaneously, robust light emission and efficient valley polarization. In the second part, we search for a mechanism to achieve trion emission at room temperature in  $\text{WSe}_2$  monolayers. Owing to finite charge and total spin, trions offer unprecedented tunability and open new paths for applications in devices based on 2D semiconductors. However, in  $\text{WSe}_2$  monolayers, the trion PL is commonly detected only at low temperatures and vanishes at room temperature, which undermines practical applications. Considering the main scattering channels and recombination processes, our valley dynamics model predicts that the primary culprits responsible for the lack of room temperature trion emission in  $\text{WSe}_2$  are the effects of many-body correlations between bright and dark excitonic states. To achieve trion emission at room temperature for carrier concentrations that are experimentally easily accessible, the reduction of scatterings involving dark states is required. Our findings pave the way for developing high-performance valleytronic and photo-emitting devices.

**Keywords:** TMD, optical properties, excitonic states, valley dynamics.



# Lista de ilustrações

- Figura 1 – (a) Tabela periódica com indicação, em destaque, dos metais de transição e calcogênios que cristalizam em uma estrutura similar a monocamadas verticalmente empilhadas. Os destaques parciais para cobalto (Co), ródio (Rh), Irídio (Ir) e níquel (Ni) servem para ressaltar que apenas alguns dos calcogênios formarão uma estrutura laminar com esses metais (e.g., NiS<sub>2</sub>, sim; NiTe<sub>2</sub>, não). Há, aproximadamente, 40 TMD 3D com estrutura laminar. Fonte da imagem: Chhowalla et al. (2013). (b) Estrutura cristalina do MoS<sub>2</sub> *bulk*, formada por monocamadas (fracamente ligadas) de molibdênio sanduichado por enxofre. Para facilitar a visualização, apenas 3 camadas foram representadas. Fonte da imagem: Radisavljevic et al. (2011). . . . . 31
- Figura 2 – Ilustração dos polimorfos 1T, 2H e 3R para TMD *bulk*. (a) Visão lateral das diferenças entre os polimorfos conforme a sequência de empilhamento das camadas. (b) Visão superior da geometria de coordenação do metal de transição com os calcogênios vizinhos, indicada pela área sombreada em vermelho. Fonte da imagem: Ippolito, Ciesielski e Samorì (2019). . . . . 32
- Figura 3 – Polimorfos possíveis para as monocamadas de TMD. Visões lateral e superior das formas 2H, com coordenação trigonal prismática, e 1T, com coordenação octaédrica. Terminações em *armchair* e *zigue-zague* indicadas para a visão superior da estrutura 2H. Fonte da imagem: Kolobov e Tominaga (2016). . . 33
- Figura 4 – (a) Visão superior da estrutura cristalina de 2H-MX<sub>2</sub>. Círculos de cor laranja (azul) representam átomos de M (X). Os átomos de X estão sobrepostos na imagem, uma vez que a coordenação do metal é trigonal prismática. O hexágono tracejado com transparência azul representa a célula unitária. A distância entre os metais define a constante de rede,  $a$ .  $\mathbf{R}_1$  e  $\mathbf{R}_2$  são os vetores da rede de Bravais, enquanto  $\delta_{1\pm}$ ,  $\delta_{2\pm}$  e  $\delta_{3\pm}$  indicam os vetores ligando o metal de transição aos seis calcogênios mais próximos. Feito pelo autor. (b) Visão superior (à esquerda) e tridimensional (centro) dos primeiros vizinhos do átomo de metal de transição. As quantidades mencionadas no texto (vetores da rede, vetores de vizinhos etc.) são indicadas para facilitar a visualização. À direita, é mostrada a base associada à célula unitária, contendo um átomo M e dois átomos de X. Fonte da imagem: Ridolfi (2017). . . . . 35
- Figura 5 – Esquema das três primeiras zonas de Brillouin de uma rede hexagonal.  $\mathbf{K}_1$  e  $\mathbf{K}_2$  representam os vetores de base. Os pontos de alta simetria são  $\Gamma$ ,  $K$ ,  $K'$  e  $M$ . Feito pelo autor. . . . . 36

Figura 6 – Estruturas de banda, calculadas por DFT, para o $\text{WSe}_2$ <i>bulk</i> , multicamadas e monocamada. A banda de valência (condução) com maior (menor) energia é destacada em azul (vermelho). As setas indicam o gap com menor energia em cada caso (direto para a monocamada e indireto para todos os demais). A energia de Fermi corresponde a $0 \text{ eV}$ . Fonte da imagem: Kumar e Ahluwalia (2012). . . . .	37
Figura 7 – Método de exfoliação mecânica. (a) A fita adesiva é aplicada à amostra 3D. (b) Cristais finos são exfoliados. (c) A fita com os cristais é aplicada em um substrato. (d) A se retirar a fita, alguns flocos com baixa dimensionalidade permanecerão no substrato. Por meio da caracterização ótica, poderá ser verificada a quantidade de camadas que compõe a amostra, assim como o seu grau de pureza. Fonte da imagem: Novoselov (2011). . . . .	39
Figura 8 – Exfoliação líquida com laser. O material 3D à base de TMD é submerso no solvente (água desionizada), conforme indicado à esquerda da figura. A aplicação do laser, pelo período de uma hora, quebra as ligações de van der Waals entre as camadas (centro da figura). A potência do laser não é alta ( $1, 2 \text{ W}$ ), de modo a não danificar o material. À direita da figura, o sistema amostra/solvente após a aplicação do laser. Fonte da imagem: An et al. (2018). . . . .	41
Figura 9 – Método de transporte físico a vapor. (a) Aparato e condições para a fabricação de monocamadas por PVT. (b) Caracterização ótica (MEV) dos flocos de $\text{MoS}_2$ obtidos. O floco selecionado no <i>inset</i> apresenta superfície limpa e quinas de $60^\circ$ . Fonte da imagem: Wu et al. (2013). . . . .	42
Figura 10 – CVD por calcogenização de metais de transição. (a) Representação do aparato em que ocorrerá a selenização (substrato já contém a camada de molibdênio). (b) Formação vertical de monocamadas. (c) Imagem, obtida por microscopia eletrônica de transmissão, das monocamadas de $\text{MoSe}_2$ fabricadas. O <i>inset</i> detalha as extremidades do material e revela a orientação fora do plano da amostra produzida. Fonte da imagem: Kong et al. (2013). . . . .	43
Figura 11 – Flocos 2D $\text{WSe}_2$ obtidos por reação química entre trióxido de tungstênio e selênio. As imagens decorrem de caracterização por (a) microscopia ótica e (b) microscopia de força atômica. A legenda de cores no painel (b) é relativa à espessura da monocamada. Fonte da imagem: Liu et al. (2015). . . . .	44
Figura 12 – Microscopia eletrônica de transmissão. (a) Esquema simplificado dos sinais emitidos por uma amostra fina ( $<100 \text{ nm}$ ), após a incidência de um feixe de elétrons de alta energia. Feito pelo autor. (b) Imagem para monocamada e bicamada de grafeno, obtida por TEM. (c) Imagem da rede cristalina de uma monocamada de $\text{MoS}_2$ , obtida pela mesma técnica de microscopia. Fonte das imagens: (b) Jinschek et al. (2011); (c) ??). . . . .	46

Figura 13 – Microscopia de força atômica. (a) Esquema simplificado do funcionamento do microscópio de força atômica. (b) Indicação das forças que atuam entre a agulha e a amostra, conforme a distância que as separa. Fonte da imagem: Herrmann et al. (1997). . . . .	47
Figura 14 – Coeficiente de absorção versus energia do fóton, para uma amostra de GaAs, com espessura de $1 \mu m$ , a $T = 1, 2 K$ . O índice $n = 1, 2, 3$ mostra os picos de absorção de éxcitons livres (primeiro, segundo e terceiro estado excitado, respectivamente). $E_g$ corresponde à energia do gap de banda da estrutura eletrônica da amostra. Fonte da imagem: Weisbuch, Benisty e Houdré (2000), Böer e Pohl (2018). . . . .	52
Figura 15 – Etapas da fotoluminescência em um semiconductor com gap de banda direto. Para facilitar a visualização, representamos apenas a fotoexcitação de um elétron (a) Excitação: a incidência do laser faz com que elétrons passem da VB para a CB, sem necessariamente estarem situados perto do mínimo da largura da banda proibida. (b) Termalização: os elétrons afastados da janela radiativa – e, portanto, mais energéticos – fornecem energia térmica para a rede cristalina, mediante a emissão de fônons. Com isso, deslocam-se na dispersão de banda para um estado mais próximo do equilíbrio térmico. (c) Recombinação: os elétrons na CB recombinam com os buracos na VB, emitindo fótons. As setas em azul servem apenas para guiar os olhos. a linha tracejada preta representa a energia do gap de banda ( $E_g$ ). $E_v(k)$ ( $E_c(k)$ ) é a energia da VB (CB). Feito pelo autor. . . . .	53
Figura 16 – (a) Esquema simplificado do aparato experimental de <i>pump-probe</i> para a espectroscopia de PL resolvida no tempo. Feito pelo autor. (b) Intensidade de PL em função do tempo de éxcitons (quadrados pretos) e tríons (círculos vermelhos), em uma monocamada de MoSe <sub>2</sub> a $T=12 K$ . Ambas as curvas estão normalizadas de modo que o máximo corresponda a 1. Fonte da imagem: (GODDE et al., 2016). . . . .	54
Figura 17 – Esquema dos espalhamentos Rayleigh e Raman, com base nos níveis de energia da amostra. As duas linhas horizontais abaixo (sólidas) indicam os estados vibracionais reais, que podem ser: fundamental ou excitado. As duas linhas horizontais acima (tracejadas) indicam os estados virtuais. as setas para cima indicam excitação a partir da incidência de um fóton, enquanto que as setas para baixo indicam o espalhamento, com a emissão de um fóton, cuja energia pode ser: menor, a mesma ou maior que a da radiação que incide sobre o material. Feito pelo autor. . . . .	56

Figura 18 – Estrutura de banda de uma monocamada pristina de $\text{WSe}_2$ , com interação spin-órbita. Cor vermelha (azul) indica o estado de spin para cima (para baixo), utilizando-se a representação de elétron para a banda de valência (e.g. uma banda com spin para cima terá elétrons com spin para cima e buracos com spin para baixo). Feito pelo autor, com base nos parâmetros de Liu et al. (2013). . . . .	59
Figura 19 – Configurações de spin em torno dos pontos $K$ e $K'$ de monocamadas de (a) $\text{MoX}_2$ e (b) $\text{WX}_2$ ( $X=\text{S, Se, Te}$ ). No $\text{WX}_2$ , a configuração de spin dos ramos da CB é invertido em relação à do $\text{MoX}_2$ . Cor vermelha (azul) indica o estado de spin para cima (para baixo), utilizando-se a representação de elétron para a VB. Feito pelo autor. . . . .	61
Figura 20 – Configurações de spin dos éxcitons oticamente acessíveis e inacessíveis em monocamadas de $\text{WX}_2$ . (a) Éxciton fotocriado (claro), (b) Éxciton proibido (escuro) pela conservação de spin e (c) Éxciton proibido (escuro) pela conservação de momento. Cor vermelha (azul) indica o estado de spin para cima (para baixo), utilizando-se a representação de elétron para a VB. Devido à simetria de reversão temporal, representamos os estados excitônicos apenas para o vale $K$ (ainda que o éxciton indireto tenha o elétron no vale $K'$ , costuma-se classificá-lo conforme o vale em que o buraco esteja presente). Feito pelo autor. . . . .	64
Figura 21 – Representação das curvas de dispersão nos pontos $K$ e $K'$ da primeira zona de Brillouin de monocamadas à base de molibdênio. A cor vermelha (azul) indica o estado de spin para cima (para baixo), utilizando-se a representação de elétron para a VB. A frequência de ressonância para a fotocriação de éxcitons-A (éxcitons-B) é indicada em amarelo (verde). Feito pelo autor. . . . .	65
Figura 22 – Espectro de absorção de éxcitons e tríons em uma monocamada de $\text{MoS}_2$ . (a) A $T = 5\text{ K}$ , são identificados dois picos de absorção, atribuídos a éxcitons do tipo A e do tipo B. No <i>inset</i> é mostrado um pequeno pico, atribuído aos tríons. (b) Espectro de absorção medido para diferentes temperaturas. As linhas tracejadas servem de guia para a posição dos picos de absorção de éxcitons e tríons do tipo A conforme a temperatura. Fonte da imagem: Zhang et al. (2014). . . . .	66
Figura 23 – Configurações de spin dos tríons com carga negativa em monocamadas de $\text{WX}_2$ . (a) Tríon singlete (claro), (b) Tríon tripleto (claro) e (c) Tríon escuro. Cor vermelha (azul) indica o estado de spin para cima (para baixo), utilizando-se a representação de elétron para a VB. Devido à simetria de reversão temporal, representamos os tríons ocupando o vale $K$ somente. Feito pelo autor. . . . .	67

Figura 24 – Fotoluminescência de uma monocamada de WSe <sub>2</sub> . (a) Espectro de PL normalizado conforme a fluência do laser. (b) Decaimento da intensidade de PL em função do tempo, para diferentes valores de fluência. O eixo vertical está em escala logarítmica. Fonte da imagem: Mouri et al. (2014). . . . .	67
Figura 25 – Diagrama de formação de biéxcitons do tipo A em monocamadas de WX <sub>2</sub> . (a) biéxciton claro-claro intravale. (b) biéxciton claro-claro intervale. (c) biéxciton claro-escuro intravale. (d) biéxciton claro-escuro intervale. (e) biéxciton escuro-escuro intravale. (f) biéxciton escuro-escuro intervale. A cor vermelha (azul) indica o estado de spin para cima (para baixo), utilizando-se a representação de elétron para a VB. Feito pelo autor. . . . .	69
Figura 26 – Intensidade de PL em função da temperatura de monocamadas de MoSe <sub>2</sub> (símbolos azuis) e WS <sub>2</sub> (símbolos vermelhos). Enquanto a intensidade de PL no MoS <sub>2</sub> 2D apresenta uma dependência em relação à temperatura típica de semicondutores convencionais, a intensidade de PL no WSe <sub>2</sub> 2D se beneficia do aumento da excitação térmica. Feito pelo autor, com base nos dados de Jadczyk et al. (2017) (WSe <sub>2</sub> ) e Edelberg et al. (2019) (MoS <sub>2</sub> ). . . . .	70
Figura 27 – (a) Esquema simplificado para o acoplamento spin-vale em uma monocamada de MoX <sub>2</sub> . Cor vermelha (azul) indica o estado de spin para cima (para baixo), utilizando-se a representação de elétron para a VB. Feito pelo autor. (b) Representação, mediante esferas de Bloch, do sistema quântico de dois níveis associado ao grau de liberdade do pseudospin de vale. Fonte da imagem: Xu et al. (2014). . . . .	71
Figura 28 – Esquema de partícula única para os canais de espalhamento entre éxcitons claros e escuros nas monocamadas de (a) MoSe <sub>2</sub> e (b) WSe <sub>2</sub> . Cor vermelha (azul) indica o estado de spin para cima (para baixo), utilizando-se a representação de elétron para a VB. O índice +(-) associado à taxa $\Gamma$ indica que o processo de transição é favorável (desfavorável). Feito pelo autor. . . . .	73
Figura 29 – Intensidade de PL em função da temperatura para monocamadas de (a) MoSe <sub>2</sub> e (b) WSe <sub>2</sub> . Os resultados correspondem a um sistema simplificado que contém somente éxcitons claros e escuros (proibidos pelo spin). Para permitir a comparação, o mesmo fator de normalização foi utilizado. Feito pelo autor. . . . .	75

- Figura 30 – Esquema de partícula única para os canais de espalhamento entre éxcitons claros e escuros na monocamada de  $\text{WSe}_2$ . Para facilitar a visualização, elétrons e buracos foram posicionados nas bandas eletrônicas. Cor vermelha (azul) indica o estado de spin para cima (para baixo), utilizando-se a representação de elétron para a VB. O índice  $\pm$  associado à taxa  $\Gamma$  indica que o processo de transição é favorável (desfavorável). Devido à simetria de reversão temporal, a taxa de espalhamento intervale de éxcitons claros é a mesma nos dois sentidos. Feito pelo autor. . . . . 77
- Figura 31 – Polarização de vale em função da temperatura para monocamadas de (a)  $\text{MoSe}_2$  e (b)  $\text{WSe}_2$ . Feito pelo autor. . . . . 78
- Figura 32 – Intensidade da PL e polarização de vale do éxciton claro  $|X_b\rangle$  em uma liga de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ . (a) Intensidade da PL em função da temperatura para os dois casos extremos ( $x = 0$ ,  $\text{MoSe}_2$ , e  $x = 1$ ,  $\text{WSe}_2$ ). Os símbolos azuis e vermelhos correspondem a dados experimentais de Zhang et al. (2015). As curvas foram normalizadas de modo que a intensidade máxima de cada uma delas corresponda a 1. (b) Intensidade da PL e (c) grau de polarização de vale a  $T = 4\text{ K}$  em função da concentração de W. Símbolos verdes correspondem a dados experimentais de Wang et al. (2015). As curvas correspondem ao resultado de nossos cálculos nos quais consideramos éxcitons claros e escuros em ambos os vales, havendo espalhamento intervale apenas entre estados oticamente ativos. Feito pelo autor. . . . . 81
- Figura 33 – Estrutura da monocamada de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ . Visão superior da monocamada para (a)  $x = 0$  ( $\text{MoSe}_2$ ), (b)  $x = 0,5$  e (c)  $x = 1$  ( $\text{WSe}_2$ ). Primeira zona de Brillouin e dispersão de banda simplificada para (d)  $\text{MoSe}_2$  e (e)  $\text{WSe}_2$ . Os vales K e K' possuem configurações de spin opostas. (f) Energia de separação entre éxciton claro e escuro e energia de separação decorrente apenas do SOC para as bandas de condução.  $x_c$  corresponde à concentração crítica em que o estado fundamental excitônico muda de claro para escuro, enquanto que  $x_c^{sp}$  representa a concentração crítica para o caso de excitação linear (sem efeitos de muitos corpos). Insets representam esquematicamente o modelo de três bandas para materiais à base de Mo e de W. Setas azuis (vermelhas) indicam o estado de spin para cima (para baixo) do elétron. A representação de elétron é utilizada para rotular o spin da banda de valência. Feito pelo autor. 83

Figura 34 – Configuração dos éxcitons claros  $|X_b\rangle$  ( $|X'_b\rangle$ ), éxcitons escuros intravale  $|X_d\rangle$  ( $|X'_d\rangle$ ), e biéxcitons claros intravale  $|XX_b\rangle$  ( $|XX'_b\rangle$ ) no vale K (K') da monocamada de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$  com  $x > x_c$  (estado fundamental escuro). Curvas vermelhas (azuis) correspondem aos estados de spin para cima (spin para baixo). Círculos preenchidos (vazios) representam elétrons (buracos). Os retângulos pontilhados indicam as quasipartículas e os canais de espalhamento considerados nos quatro diferentes casos a serem abordados, refletidos nas Eqs. 4.4 a 4.7. O alinhamento dos spins é invertido no caso de  $x < x_c$  (estado fundamental claro). Feito pelo autor. . . . . 85

Figura 35 – Diagramas das transições e espalhamentos entre o estado não-excitado  $|0\rangle$ , éxcitons claros  $|X_b\rangle$  ( $|X'_b\rangle$ ) e escuros  $|X_d\rangle$  ( $|X'_d\rangle$ ) e biéxcitons  $|XX_b\rangle$  ( $|XX'_b\rangle$ ) no vale K (K') de uma monocamada de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ , com  $x > x_c$ . (a) Caso 1:  $|0\rangle$ ,  $|X_b\rangle$  e  $|X_d\rangle$  no vale K. A taxa de geração de éxcitons é representada por  $g$ .  $\tau_x$  e  $\tau_{xd}$  são os tempos de recombinação de éxcitons claros e escuros, enquanto  $\tau_{sf}$  representa o tempo de spin *flip* necessário para o espalhamento claro-escuro.  $u(T, x) = \exp\left(\frac{-|\Delta E(x)|}{k_b T}\right)$  descreve a distribuição de Boltzmann, que fornece a probabilidade de transição de um estado menos energético para um mais energético ( $k_b$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura). (b) Caso 2:  $|0\rangle$ ,  $|X_b\rangle$ ,  $|X_d\rangle$  e  $|XX_b\rangle$  no vale K.  $\tau_{xx}$  representa o tempo de recombinação do biéxciton,  $\beta$  corresponde à taxa de transição de éxciton para biéxciton e  $\Delta_{xx}$  a energia de ligação do biéxciton ( $E_{XX_b} = 2E_{X_b} - \Delta_{xx}$ ). (c) Caso 3: espalhamentos no vale K, mostrados em (a), e no vale K', além do espalhamento intervala entre  $|X_b\rangle$  e  $|X'_b\rangle$  (com taxa de espalhamento dada por  $\tau_{skx}^{-1}$ ). O índice ' rotula estados no vale K', onde consideramos haver comportamento similar para as transições e espalhamentos, dado que os estados dos dois vales estão relacionados pela simetria de reversão temporal.  $g$  aparece apenas no vale K pois o sistema está sendo excitado por um laser com polarização circular à direita ( $\sigma^+$ ). (d) Caso 4: partindo do caso anterior, incluímos biéxcitons claros em ambos os vales, com taxa de espalhamento intervala dada por  $\tau_{skxx}^{-1}$ . Feito pelo autor. . . . . 86

Figura 36 – Intensidade de PL do canal excitônico claro em monocamada de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$  excitada com um laser contínuo circularmente polarizado à direita. (a) e (c): intensidade da PL em função da temperatura para diferentes concentrações de tungstênio ( $x$ ), cujos valores variam de 0 a 1, ao passo de 0,2. (b) e (d): intensidade da PL em função de  $x$  para diferentes temperaturas, de  $T = 10\text{ K}$  a  $200\text{ K}$ . Nos painéis (a) e (b) assumimos haver apenas éxcitons claros e escuros intravale (caso 1), enquanto que nos painéis (c) e (d) incluímos biéxcitons (caso 2). Cada painel foi normalizado de modo que a intensidade máxima da PL correspondesse a 1. O inset no painel (c) representa a intensidade de PL do éxciton claro (linhas sólidas) e do biéxciton claro (linhas pontilhadas) em função da densidade de potência do laser  $P$ , para  $x = 0$  (curvas azuis) e  $x = 1$  (curvas vermelhas) a  $T = 10\text{ K}$ . O inset no painel (d) apresenta a derivada da intensidade de PL do éxciton claro em relação a  $x$ , para uma temperatura intermediária ( $T = 100\text{ K}$ ). A linha sólida rosa corresponde aos resultados para o caso 1 (Eq. 4.4), enquanto que a linha pontilhada roxa representa o caso 2, no qual os biéxcitons são incluídos (Eq. 4.5). Feito pelo autor. . . . . 94

Figura 37 – Intensidade de PL e polarização de vale do éxciton claro em uma monocamada de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ , excitada por um laser contínuo circularmente polarizado à direita. (a) Polarização de vale dos éxcitons claros em função do tempo de espalhamento intervale ( $\tau_{skx}$ ), para  $\text{WSe}_2$  (linhas tracejadas vermelhas) e  $\text{MoSe}_2$  (linha sólida azul). Três valores do tempo de espalhamento do éxciton claro para o escuro ( $\tau_{sf}$ ) foram considerados. Os tempos de espalhamento foram expressos relativamente a  $\tau_x$  ( $100\text{ ps}$  a  $10\text{ K}$ ). (b)-(e): intensidade da PL e polarização de vale versus temperatura, para diferentes concentrações de W. Os resultados nos painéis (b) e (d) foram obtidos considerando o caso 3, enquanto que os painéis (a) e (c) consideraram o caso 4. As setas indicam a direção em que  $x$  aumenta. Os painéis (b) e (c) foram normalizados independentemente, de modo que o máximo da intensidade de PL correspondesse a 1. Feito pelo autor. . . . . 95

Figura 38 – (a)-(d) intensidade de PL e (e)-(h) grau de polarização de vale do éxciton claro no vale ópticamente excitado, em função da temperatura, para diferentes concentrações de tungstênio,  $x = [0, 0, 2, 0, 4, 1]$ , de uma monocamada de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ . Comparamos os resultados para os quatro casos analisados em nossa pesquisa, representados nas Figs. 34 e 35, e descritos pelas equações 4.4 e 4.7. A legenda no painel (e) indica os estados excitônicos considerados e é aplicável aos demais painéis. Feito pelo autor. . . . . 98



- Figura 39 – Representação de partícula única para os processos de recombinação e dissociação de trions claros (singlete). Bandas em vermelho (azul) possuem spin para cima (baixo), lembrando que a representação de elétron foi adotada para a banda de valência. Na recombinação, o elétron na banda de condução volta a ocupar a banda de valência, havendo emissão de um fóton com a respectiva diferença de energia. Na dissociação, a absorção de fônons aumenta a excitação térmica do trion, gerando um éxciton e um elétron livre na banda de condução. Feito pelo autor. . . . . 102
- Figura 40 – Níveis de energia dos estados excitônicos em monocamadas de (a) WSe<sub>2</sub> e (b) WS<sub>2</sub>. Os vetores  $|0\rangle$ ,  $|X_b\rangle$ ,  $|X_d\rangle$ ,  $|X_t^-\rangle$ ,  $|X_s^-\rangle$ ,  $|X_d^-\rangle$  representam o estado não-excitado, éxciton claro, éxciton escuro, trion tripleto (claro), trion singlete (claro) e trion escuro. A seta sólida cinza apontando para cima corresponde à geração de éxcitons claros a partir da aplicação de um laser contínuo. Setas sólidas (tracejadas) cinzas apontando para baixo representam decaimentos radiativos (não radiativos). Setas tracejadas entre estados excitônicos indicam os canais de espalhamento adotados por nosso modelo. Setas pequenas de cor preta e laranja indicam a configuração de spin nas bandas de valência e de condução, respectivamente (representação de elétron para o spin da banda de valência). Sobre a numeração em verde, utilizada para rotular os canais de nosso modelo, remetemos o leitor à subseção 5.3.1. Feito pelo autor. . . . . 103
- Figura 41 – (a) Esquema da dinâmica intravale, com os canais de espalhamento e as correspondentes taxas de transição adotadas em nosso modelo. Para facilitar a visualização, elétrons e buracos foram posicionados nas bandas eletrônicas. A representação de elétron é utilizada para o spin da banda de valência. As caixas em cinza indicam os estados escuros. O índice +(-) associado à taxa  $\Gamma$  indica se o processo é energeticamente favorável ou desfavorável. A taxa de formação de trions ( $f$ ) depende linearmente da densidade de elétrons e inversamente da temperatura. As taxas de dissociação de trions, representadas por  $d_i$ ,  $i=1,2,3$ , dependem inversamente da densidade de elétrons e incorporam um fator de Boltzmann devido à barreira de energia entre estados não degenerados. Os painéis na parte inferior mostram as taxas dependentes da temperatura para duas densidades de elétrons: (b)  $n_e = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  e (c)  $n_e = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .  $\tau_x^{-1}, \tau_t^{-1}, f, d_1, d_2$  e  $d_3$  denotam, respectivamente, as taxas de decaimento radiativo do éxciton e trion, a taxa de formação dos trions e as taxas de dissociação dos trions escuro, singlete e tripleto. Feito pelo autor. . . . . 107
- Figura 42 – Espectro de PL de  $|X_b\rangle$ ,  $|X_s^-\rangle$  e  $|X_t^-\rangle$ , sob um regime de (a) baixa densidade de elétrons ( $n_e = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) e (b) alta densidade de elétrons ( $n_e = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ). Feito pelo autor. . . . . 112

- Figura 43 – Dependência da temperatura de emissões de (a)  $|X_b\rangle$ , (b)  $|X_s^-\rangle$  e (c)  $|X_t^-\rangle$ , para densidades de elétrons selecionadas, variando de  $n_e = 10^{11}$  a  $10^{12} \text{cm}^{-2}$ . Símbolos laranja no painel (a) referem-se a dados experimentais de Zhang et al. (2015), para uma monocamada de  $\text{WSe}_2$  pristina e com baixa densidade de elétrons. A linha tracejada vermelha no painel (a) corresponde à emissão de éxcitons em um modelo de dois níveis, composto apenas por éxcitons neutros ( $d_{1,2,3} = f = 0$  na Eq. 5.1). A linha tracejada verde no painel (b) foi calculada a partir de um modelo de três níveis, marcado pela ausência de estados escuros ( $\Gamma_i^\pm = 0$  na Eq. 5.1, com  $n_e = 10^{12} \text{cm}^{-2}$ ). O inset no painel (c) compara nossa previsão teórica (curva ciano), para a intensidade de PL total de trions  $n_e = 10^{11} \text{cm}^{-2}$ , com dados experimentais (símbolos laranja) de Jadczyk et al. (2017). Feito pelo autor. . . . . 113
- Figura 44 – (a) Mapa de cores para razão entre as intensidades de PL do trion  $I_T$  (singleto e tripleto) e do éxciton  $I_X$ , em função da densidade de elétrons (escala vertical) e temperatura (escala horizontal). A linha tracejada preta delimita a superfície  $I_T = I_X$ . (b) Dependência da temperatura da razão entre as emissões do trion e do éxciton para densidades de elétrons selecionadas,  $n_e = \{1, 2, 5, 5, 10\} \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$  (tais cortes também são indicados no lado esquerdo do painel (a)). Símbolos laranja correspondem a dados experimentais de Jadczyk et al. (2017). Para facilitar a visualização da emissão dominante, a linha tracejada vermelha indica as condições em que  $I_T = I_X$ . Feito pelo autor. . . . . 116
- Figura 45 – Grau de polarização de vale de (a) éxcitons e (b) trions em função da densidade de elétrons ( $n_e$ ), para temperaturas selecionadas ( $T = 50, 150$  e  $300 \text{K}$ ). Nossos resultados revelam ser possível modular a polarização de vale por meio do controle do reservatório de portadores livres. à temperatura ambiente, a dopagem do tipo n fortalece principalmente a polarização de éxcitons, chegando a atingir valores próximos a 10%. Feito pelo autor. . . . . 117
- Figura 46 – Razão entre a intensidade de PL de trions e éxcitons em função da temperatura, para  $n_e = 10^{12} \text{cm}^{-2}$  e valores selecionados do parâmetro  $\alpha$ . A linha tracejada horizontal indica as posições em que  $I_T = I_X$ . Feito pelo autor. . . 118
- Figura 47 – Intensidade total de PL dos trions em função de  $\Gamma$ , com o parâmetro variando de  $10^{-2}\Gamma$  a  $10\Gamma$ . As curvas de emissão de trions foram geradas para temperaturas selecionadas ( $T = 30, 150, 300 \text{K}$ ), com densidade eletrônica de  $n_e = 10^{12} \text{cm}^{-2}$ . Feito pelo autor. . . . . 119

- Figura 48 – Níveis de energia (a), (e), (i), (m) e intensidade de PL em função da temperatura para densidades de elétrons baixa (b), (f), (j), (n), média (c), (g), (k), (o) e alta (d), (h), (l), (p), em quatro simulações distintas. Começamos com todos os canais de espalhamento para estados escuros desativados e vamos ativando, gradativamente, cada um deles, até chegar ao modelo principal. Quadrante superior à esquerda:  $|X_b\rangle, |X_s^- \rangle$  e  $|X_t^- \rangle$ . Quadrante superior à direita:  $|X_b\rangle, |X_s^- \rangle, |X_t^- \rangle$  e  $|X_d\rangle$ . Quadrante inferior à esquerda:  $|X_b\rangle, |X_s^- \rangle, |X_t^- \rangle, |X_d\rangle$  e  $|X_d^- \rangle$ , com o canal de espalhamento entre éxciton e tríon escuro desligado. Quadrante inferior à direita:  $|X_b\rangle, |X_s^- \rangle, |X_t^- \rangle, |X_d\rangle$  e  $|X_d^- \rangle$ . Tal como na Fig. 40, as setas verticais sólidas (tracejadas) de cor cinza correspondem a transições óticas (decaimentos não-radiativos). As setas tracejadas entre estados excitônicos indicam os canais de espalhamento. As setas pequenas de cor preta e laranja indicam a configuração de spin das bandas de valência e de condução (representação de elétron para o spin na banda de valência). Os painéis relativos à intensidade de PL possuem o mesmo fator de normalização. Feito pelo autor. . . . . 120
- Figura 49 – (a) Representação, no espaço das posições, dos primeiros vizinhos no plano do metal de transição, com vetores da rede dados por  $a_1$  e  $a_2$ . (b) Primeira zona de Brillouin, com indicação do caminho utilizado para gerar a estrutura de banda de uma monocamada de  $WSe_2$ . Feito pelo autor, com base nos parâmetros de Liu et al. (2013). . . . . 143
- Figura 50 – Estrutura de banda de uma monocamada pristina de  $WSe_2$ , com quebra de degenerescência de spin. Cor vermelha (azul) indica o estado de spin para cima (para baixo), utilizando-se a representação de elétron para a BV. Feito pelo autor, com base nos parâmetros de Liu et al. (2013). . . . . 144

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Características eletrônicas de diferentes TMD 3D laminares. Adaptado de Chhowalla et al. (2013). . . . .	32
Tabela 2 – Parâmetros de rede para o MoS <sub>2</sub> Ridolfi (2017). . . . .	34
Tabela 3 – Radiações eletromagnéticas e seus principais efeitos. Adaptado de Borissevitch, Gonçalves e Scháberle (2016). . . . .	48
Tabela 4 – Gap de banda ( $E_g$ ) e quebra de degenerescência de spin das bandas de valência e de condução, obtidos por DFT – Roldán et al. (2014). . . . .	59
Tabela 5 – Parâmetros utilizados nas Eqs. 3.1 e 3.2 Paradisanos et al. (2017), Baranowski et al. (2017), Palummo, Bernardi e Grossman (2015) . . . . .	74
Tabela 6 – Parâmetros Relevantes [Eqs. 4.4 a 4.7] utilizados em nossas simulações Paradisanos et al. (2017), Palummo, Bernardi e Grossman (2015), Baranowski et al. (2017), Wang et al. (2015), You et al. (2015). . . . .	91

# Lista de abreviaturas e siglas

2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
AFM	Microscopia de força atômica
CB	Banda de condução
CVD	Deposição química em fase vapor
DFT	Teoria do funcional da densidade
$E_g$	Gap de banda
$g$	Taxa de criação de éxcitons no vale K
$g'$	Taxa de criação de éxcitons no vale K'
IR	Infravermelho
$k_b$	Constante de Boltzmann
LCAO	Combinação linear de orbitais atômicos
P	Densidade de potência do laser
PL	Fotoluminescência
PVT	Transporte físico em fase vapor
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
SOC	Acoplamento spin-órbita
T	Temperatura
TB	Método da ligação forte ( <i>tight binding</i> )
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TMD	Dicalcogenetos de metais de transição
UV-vis	Espectro de ultravioleta e visível
VB	Banda de valência

VP Polarização de vale

OBS: As abreviações se referem aos termos em inglês (e.g., DFT, *density functional theory*). Optamos por assim fazê-lo dado seu uso corrente em artigos científicos, tornando mais fluida a leitura da dissertação.)

# Lista de símbolos

$ X_b\rangle$	Éxciton claro
$ X_d\rangle$	Éxciton escuro (proibido pelo spin)
$ XX_b\rangle$	Biéxciton claro
$ X_s^- \rangle$	Tríon singleto (claro)
$ X_t^- \rangle$	Tríon tripleto (claro)
$ X_d^- \rangle$	Tríon escuro
'	Indexação para o vale $K'$ (e.g., $X_{b'}$ , éxciton claro no vale $K'$ )
sem o ket	Concentração do estado excitônico (normalmente usado nas equações, e.g., $X_b$ é a concentração de éxcitons)
$\sigma^+$	Polarização circular à direita
$\sigma^-$	Polarização circular à esquerda

# Sumário

	<b>Sumário</b> . . . . .	<b>23</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>26</b>
<b>2</b>	<b>ESTRUTURA, FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MONO-CAMADAS DE TMD</b> . . . . .	<b>29</b>
<b>2.1</b>	<b>Estrutura</b> . . . . .	<b>29</b>
2.1.1	Materiais <i>bulk</i> . . . . .	30
2.1.2	Monocamadas . . . . .	33
<b>2.2</b>	<b>Fabricação</b> . . . . .	<b>37</b>
2.2.1	Métodos <i>Top-down</i> . . . . .	38
2.2.1.1	Exfoliação mecânica . . . . .	38
2.2.1.2	Exfoliação em fase líquida . . . . .	39
2.2.2	Métodos <i>Bottom-up</i> . . . . .	40
2.2.2.1	Transporte físico em fase vapor . . . . .	40
2.2.2.2	Deposição química em fase vapor . . . . .	41
<b>2.3</b>	<b>Caracterização</b> . . . . .	<b>44</b>
2.3.1	Técnicas microscópicas . . . . .	44
2.3.1.1	Microscopia ótica . . . . .	44
2.3.1.2	Microscopia eletrônica de varredura . . . . .	45
2.3.1.3	Microscopia eletrônica de transmissão . . . . .	45
2.3.1.4	Microscopia de força atômica . . . . .	45
2.3.2	Técnicas espectroscópicas . . . . .	47
2.3.2.1	Espectroscopia de absorção . . . . .	48
2.3.2.2	Espectroscopia de fotoluminescência . . . . .	51
2.3.2.3	Espectroscopia Raman . . . . .	55
<b>3</b>	<b>ESTRUTURA ELETRÔNICA, ESTADOS EXCITÔNICOS E DINÂMICA DE VALE</b> . . . . .	<b>58</b>
<b>3.1</b>	<b>Estrutura da banda eletrônica</b> . . . . .	<b>58</b>
<b>3.2</b>	<b>Estados excitônicos</b> . . . . .	<b>61</b>
3.2.1	Éxcitons . . . . .	61
3.2.2	Tríons . . . . .	64
3.2.3	Biéxcitons . . . . .	66
<b>3.3</b>	<b>Dinâmica de vale</b> . . . . .	<b>69</b>
3.3.1	Interação spin-órbita em monocamadas de TMD . . . . .	69



3.3.2	Pseudospin de vale . . . . .	70
3.3.3	Canais de espalhamento e recombinação . . . . .	71
3.3.3.1	Dinâmica de éxcitons neutros no vale K . . . . .	72
3.3.3.2	Dinâmica de vale dos éxcitons neutros . . . . .	76
<b>4</b>	<b>DINÂMICA DE ÉXCITONS E BIÉXCITONS EM MONOCAMADAS DE <math>\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2</math></b> . . . . .	<b>79</b>
<b>4.1</b>	<b>Introdução</b> . . . . .	<b>79</b>
<b>4.2</b>	<b>Modelo de três bandas</b> . . . . .	<b>82</b>
4.2.1	Monocamadas binárias . . . . .	82
4.2.2	Monocamadas ternárias . . . . .	84
<b>4.3</b>	<b>Dinâmica de vale</b> . . . . .	<b>85</b>
4.3.1	Éxcitons claros e escuros no vale K . . . . .	87
4.3.2	Éxcitons claros, escuros e biéxcitons no vale K . . . . .	87
4.3.3	Éxcitons claros e escuros nos vales K e K' . . . . .	88
4.3.4	Éxcitons claros, escuros e biéxcitons nos vales K e K' . . . . .	89
<b>4.4</b>	<b>Parâmetros relevantes</b> . . . . .	<b>90</b>
<b>4.5</b>	<b>Resultados</b> . . . . .	<b>92</b>
4.5.1	Intensidade de fotoluminescência . . . . .	92
4.5.2	Polarização de vale . . . . .	95
4.5.3	Principais descobertas . . . . .	97
<b>5</b>	<b>CONTROLE DA RESPOSTA ÓTICA DE ÉXCITONS E TRÍONS EM MONOCAMADAS DE <math>\text{WSe}_2</math></b> . . . . .	<b>100</b>
<b>5.1</b>	<b>Introdução</b> . . . . .	<b>100</b>
<b>5.2</b>	<b>Emissão de trions em monocamadas escurecidas</b> . . . . .	<b>101</b>
<b>5.3</b>	<b>Metodologia</b> . . . . .	<b>104</b>
5.3.1	Dinâmica intravale . . . . .	104
5.3.2	Dinâmica intervala . . . . .	109
<b>5.4</b>	<b>Resultados</b> . . . . .	<b>111</b>
5.4.1	Intensidade de fotoluminescência . . . . .	111
5.4.2	Polarização de vale . . . . .	116
<b>5.5</b>	<b>Análises complementares</b> . . . . .	<b>117</b>
5.5.1	Efeitos de blindagem . . . . .	117
5.5.2	Espalhamentos entre estados claros e escuros . . . . .	118
5.5.3	Efeitos dos estados escuros nas emissões de éxcitons e trions . . . . .	119
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> . . . . .	<b>123</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>126</b>

	<b>ANEXO A – MÉTODO DA LIGAÇÃO FORTE . . . . .</b>	<b>140</b>
	<b>ANEXO B – PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO MESTRADO . . . . .</b>	<b>146</b>
<b>B.1</b>	<b>Artigo publicado . . . . .</b>	<b>146</b>
<b>B.2</b>	<b>Artigo submetido para publicação . . . . .</b>	<b>146</b>
<b>B.3</b>	<b>Participações em congressos . . . . .</b>	<b>146</b>

# 1 Introdução

Os desenvolvimentos tecnológicos na fabricação de estruturas laminares fizeram com que os materiais 2D se tornassem realidade. O grafeno, a monocamada mais conhecida fora do meio científico, foi concebido teoricamente em 1954 e obtido pela primeira vez, em 2004, por exfoliação mecânica (NOVOSELOV et al., 2004).

Enquanto o grafeno possui alta mobilidade de portadores, indispensável para as aplicações de transporte, a falta de um gap de banda restringe sua aplicação na fabricação de dispositivos optoeletrônicos. Em recente palestra no Rio de Janeiro, o próprio ganhador do Prêmio Nobel (2010) pela descoberta do grafeno<sup>1</sup>, Konstantin Novoselov, reconheceu ser necessário olhar para além deste material 2D (NOVOSELOV, 2019).

Por sua natureza semicondutora e suas regras de seleção ótica, os dicalcogenetos de metais de transição (TMD – do inglês *transition metal dichalcogenides*) do grupo VI-A da tabela periódica são excelentes candidatos para liderar o processo inovador associado ao desenvolvimento da spintrônica e da valetrônica. As monocamadas de TMD –  $\text{MX}_2$ , onde  $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ; e  $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  – têm atraído bastante atenção da comunidade científica, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental (BUTLER et al., 2013; DAS et al., 2015; BHIMANAPATI et al., 2015; WANG et al., 2012).

Esses materiais promissores, na forma de monocamada, possuem gap de banda direto na região visível do espectro eletromagnético, localizado nos vales inequivalentes  $\text{K}$  e  $\text{K}'$  nas quinas da zona de Brillouin hexagonal (MAK et al., 2010; SPLENDIANI et al., 2010). A quebra da simetria de inversão espacial combinada com o forte acoplamento spin-órbita (SOC – do inglês *spin-orbit coupling*) gera o acoplamento spin-vale e a correspondente polarização de vale (e de spin) das absorções e emissões óticas (CAO et al., 2012; WANG et al., 2016; JONES et al., 2013; HAO et al., 2017b; HAO et al., 2016; YE; SUN; HEINZ, 2017).

Além disso, as elevadas massas efetivas dos elétrons e buracos, juntamente com o confinamento quântico e a reduzida blindagem dielétrica, permitem a formação de éxcitons fortemente ligados. A depender das condições experimentais (densidade de potência do laser, dopagem de portadores livres da amostra etc.) biéxcitons e tríons também podem ser criados. Por possuírem energias de ligação elevadas, tais quasipartículas são capazes de sobreviver mesmo a  $300\text{ K}$ , permitindo a detecção de fótons à temperatura ambiente, decorrentes da recombinação entre elétrons e buracos<sup>2</sup>.

O potencial inovador dos materiais 2D vai muito além da pura e e simples emissão

<sup>1</sup>Juntamente com o físico Andre Geim.

<sup>2</sup>À exceção da emissão de tríons em monocamadas de  $\text{WSe}_2$  (YOU et al., 2015; PLECHINGER et al., 2016b; PLECHINGER et al., 2016a; HAO et al., 2017a; HAO et al., 2017b; SINGH et al., 2016; JADCZAK et al., 2017). Remetemos o leitor ao capítulo 5 para maiores detalhes.

de luz sob um regime de altas temperaturas. Ele está associado, entre outros fatores, a dois condicionantes da dinâmica de vale dos TMD 2D.

O primeiro deles é a existência de estados óticamente inacessíveis (escuros), devido à não conservação de spin ou de momento. Apenas para citar uma das consequências, quando o estado escuro for o estado excitônico fundamental – como é o caso das monocamadas à base de tungstênio – a intensidade de fotoluminescência (PL – do inglês *photoluminescence*) do material, em função da excitação térmica, terá um comportamento atípico: ao contrário do que ocorre nos semicondutores convencionais, a emissão de éxcitons aumentará com a temperatura ao invés de diminuir (JADCZAK et al., 2017; ZHANG et al., 2015; YAN et al., 2014).

O segundo condicionante é o acoplamento spin-vale, que vincula as configurações de spin aos respectivos vales ocupados pelas quasipartículas. Daí surge um novo grau de liberdade, denominado pseudospin de vale, o qual pode ser seletivamente acessado por meio de luz circularmente polarizada. Da manipulação do pseudospin de vale poderão advir futuras aplicações associadas ao armazenamento e processamento da informação, assim como à computação quântica (MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016; CHOI et al., 2017; XIAO et al., 2017; MUELLER; MALIC, 2018).

Na presente pesquisa, estudaremos a dinâmica de vale de éxcitons e biéxcitons em ligas 2D de TMD e de éxcitons e tríons em monocamadas eletricamente carregadas de  $\text{WSe}_2$ .

Os capítulos 2 e 3 possuem uma natureza introdutória e são mais voltados àqueles que iniciam o estudo de materiais 2D e suas propriedades óticas. Os capítulos 4 e 5 são dedicados às pesquisas realizadas e seus respectivos resultados, podendo ser lidos independentemente dos capítulos anteriores.

No capítulo 2, abordamos a estrutura dos TMD *bulk* e 2D, assim como introduzimos os principais métodos e técnicas de fabricação e caracterização ótica desses materiais. No capítulo 3, apresentamos as principais propriedades de éxcitons, biéxcitons e tríons, tecendo considerações sobre a dinâmica de vale e de sua modelagem por meio de equações de taxas acopladas.

No capítulo 4, tratamos da dinâmica de éxcitons e biéxcitons em monocamadas de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ , onde  $x$  representa a concentração de tungstênio. Por permitirem alterações na acessibilidade ótica do estado excitônico fundamental, mediante a manipulação de sua composição, as ligas à base de molibdênio e tungstênio são plataformas ideais para explorar os mecanismos de espalhamento e recombinação característicos da dinâmica de vale e, em especial, os efeitos da variação de  $x$  nas duas grandezas de maior interesse: intensidade de fotoluminescência e polarização de vale.

A fim de analisar o impacto dos diferentes canais de transição, realizamos um estudo sistemático, do caso mais simples ao mais complexo. Em contraste com a monocamada binária de  $\text{WSe}_2$  – caracterizada por baixa intensidade de fotoluminescência (PL) e alta polarização de vale a baixas temperaturas – e com a monocamada de  $\text{MoSe}_2$  – caracterizada por alta intensidade

de PL e baixa polarização –, nossos resultados mostram ser possível construir uma liga ternária, com concentração intermediária de tungstênio, que apresente simultaneamente uma emissão de luz consideravelmente alta e uma orientação ótica eficiente do pseudospin de vale.

No capítulo 5, analisamos a resposta ótica de éxcitons e tríons em monocamadas de  $\text{WSe}_2$ , a partir do controle da densidade de elétrons da amostra e da excitação térmica fornecida ao sistema.

Ao estudarmos as propriedades óticas de materiais 2D com o objetivo de vislumbrar futuras aplicações científicas e tecnológicas, precisamos ter em mente ao menos dois fatores: *o que traz de inovador ou vantajoso* (e.g. valetrônica em relação à eletrônica) e *condições de reprodução fora do laboratório*. O tríon, por exemplo, atenderia ao primeiro fator acima mencionado (inovação). Devido à carga não nula e maior massa efetiva, tríons respondem à aplicação de um campo elétrico e podem ser utilizados para controlar o movimento, a intensidade de PL e a polarização de vale dos éxcitons (LUI et al., 2014). Fornecem, assim, um novo grau de liberdade ao sistema (grau de liberdade de carga), abrindo caminho para uma manipulação mais eficiente das propriedades óticas da amostra.

Todavia, a emissão de tríons em monocamadas de  $\text{WSe}_2$  foi observada a temperaturas baixas e, em alguns casos, a temperaturas intermediárias, desaparecendo à temperatura ambiente. Tal característica dificulta em muito aplicações práticas envolvendo tríons nesse material. Em razão disso, buscamos investigar as principais causas da não detecção da emissão de tríons em monocamadas  $\text{WSe}_2$  a altas temperaturas, mediante um estudo sistemático dos processos de espalhamento e recombinação. Por meio da análise das correlações de muitos corpos entre os diversos estados excitônicos considerados em nosso modelo, foi possível estabelecer as condições necessárias para se obter uma emissão robusta de tríons a  $T = 300 \text{ K}$ .

Na conclusão, resumimos os principais resultados obtidos e as perspectivas para futuras pesquisas.

## 2 Estrutura, fabricação e caracterização das monocamadas de TMD

O presente capítulo tem por objetivo introduzir conceitos e informações que contribuem para um melhor entendimento da dinâmica dos estados excitônicos nas monocamadas de TMD. Processos como a absorção e a emissão de fótons, espalhamentos e recombinações não-radiativas, dependem fortemente da *estrutura* cristalina e eletrônica do material analisado – o qual, a depender do processo de *fabricação*, pode estar bastante próximo a sua forma pristina ou conter defeitos que afetem sensivelmente a referida dinâmica. Para investigar o grau de pureza da monocamada e confirmar as previsões decorrentes de cálculos para a estrutura, é preciso, por sua vez, recorrer às técnicas de *caracterização*.

A caracterização de materiais é uma área cuja relevância transcende a pesquisa de base. Além de permitir o estudo de propriedades óticas, mecânicas e de transporte, ela é indispensável para a produção industrial e a subsequente comercialização de materiais de baixa dimensionalidade. Descreveremos, ao longo do capítulo, apenas a caracterização ótica. Por completudeza, mencionaremos as técnicas microscópicas de caracterização. Maior ênfase será dada às técnicas espectroscópicas – notadamente, a espectroscopia de fotoluminescência, uma vez que buscaremos reproduzi-la com nossos modelos teóricos nos capítulos 4 e 5.

### 2.1 Estrutura

Estudos sobre a produção de uma ou poucas camadas de dicalcogenetos de metais de transição (TMD) já existiam na segunda metade do século XX, porém eram esparsos. Em 1966, foi relatada a fabricação de cristais de  $\text{MoS}_2$  com poucas camadas (FRINDT, 1966). Em 1986, ocorreu uma das primeiras publicações sobre a produção de suspensão de monocamadas do mesmo material, mediante exfoliação em fase líquida (intercalação com lítio) (JOENSEN; FRINDT; MORRISON, 1986). Não obstante tais resultados, apenas após a exfoliação do grafeno, em 2004 (NOVOSELOV et al., 2004), e da descoberta de inovadoras propriedades mecânicas e eletrônicas deste material 2D, a comunidade científica passou a olhar com maior interesse para a física subjacente aos TMD de baixa dimensionalidade.

Abordaremos, brevemente, algumas características dos TMD em sua forma *bulk*. Em seguida, trataremos da estrutura das monocamadas de TMD.

### 2.1.1 Materiais *bulk*

Os cristais 3D de TMD não são novidade: as amostras mais antigas de MoS<sub>2</sub> possuem 2,9 bilhões de anos. As propriedades mecânicas de tais materiais já eram exploradas há algum tempo, principalmente mediante sua utilização como lubrificantes sólidos (GOLDEN et al., 2013; KOLOBOV; TOMINAGA, 2016). Mais recentemente, os cristais *bulk* de TMD passaram a ser adotados em dispositivos voltados para a exploração das respectivas propriedades óticas e de transporte: células fotovoltaicas, baterias, nanocatalizadores etc. (CHHOWALLA et al., 2013; PAN, 2014).

A estrutura dos TMD tem como fórmula geral MX<sub>2</sub>, onde M representa um metal de transição e X representa um calcogênio. A Fig. 1(a) destaca, na tabela periódica, os metais de transição e os calcogênios que se cristalizam em camadas. A diferença de cores entre os metais de transição apenas indica as diferentes propriedades físicas associadas a cada grupo de metais (vide tabela 1).

Em sua forma *bulk*, os TMD possuem estrutura laminar à semelhança da grafite. Ligações covalentes (fortes) mantêm os átomos em cada camada unidos entre si, enquanto que interações de van der Waals (fracas) são responsáveis pelas ligações entre as camadas. À diferença da grafite, no entanto, as "monocamadas" que compõem os TMD 3D são, na verdade, tricamadas, isto é, uma camada de metal de transição sanduichada por camadas de calcogênios (X-M-X), com espessura de 6 ~ 7 Å (CHHOWALLA et al., 2013). A Fig. 1(b) representa a estrutura cristalina do MoS<sub>2</sub> *bulk*.

A estrutura cristalina<sup>1</sup> dos TMD laminares é classificada conforme as simetrias associadas ao sequenciamento das camadas e a geometria de coordenação do metal de transição.

Os principais polimorfos que representam os cristais físicos de TMD são: 1T, 2H e 3R. Os números 1, 2 e 3 indicam o número de camadas na célula unitária<sup>2</sup> e as letras indicam o sistema cristalino<sup>3</sup>: T→tetragonal, H→hexagonal, R→romboédrico. Enquanto a forma 1T apresenta comportamento metálico, associado à coordenação octaédrica entre o metal de transição e os calcogênios a ele ligados (com orbitais d parcialmente preenchidos e o nível de Fermi na banda);

<sup>1</sup>Os termos *estrutura cristalina* e *rede de Bravais* não são sinônimos. A rede de Bravais constitui um arranjo infinito de pontos discretizados, cuja disposição e orientação não se altera conforme o ponto a partir do qual seja visualizada. Podemos também definir a rede de Bravais da seguinte forma: uma rede cujos vetores de posição ( $\mathbf{R}$ ) dos pontos obedecem a  $\mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i$ , com  $n$  podendo assumir qualquer valor integral e a exigência de que os vetores  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  não estejam todos no mesmo plano. A estrutura cristalina, por sua vez, apenas surge quando associamos uma base, contendo um ou mais átomos, a uma rede de Bravais (ASHCROFT; MERMIN et al., 1976). A rede de Bravais, por si só, é incapaz de descrever um cristal real, sendo necessário, portanto, definir a estrutura cristalina para esse fim.

<sup>2</sup>A célula unitária é um volume de espaço capaz de reproduzir, por translação, toda a rede de Bravais (vide nota de rodapé seguinte), sem que haja sobreposições ou espaços vazios. Quando o volume da célula unitária é o mínimo possível, ela é denominada primitiva (ASHCROFT; MERMIN et al., 1976; KITTEL, 2000; SIMON, 2013).

<sup>3</sup>Os sistemas cristalinos nada mais são que as possíveis configurações decorrentes das simetrias não translacionais. Note-se que, para cada um desses sistemas, indicados a seguir, pode existir mais de uma rede de Bravais (quantidade entre parênteses): cúbico (3), romboédrico (1), tetragonal (2), hexagonal (1), ortorrômbico (4), monoclinico (2) e triclínico (1) (ASHCROFT; MERMIN et al., 1976).

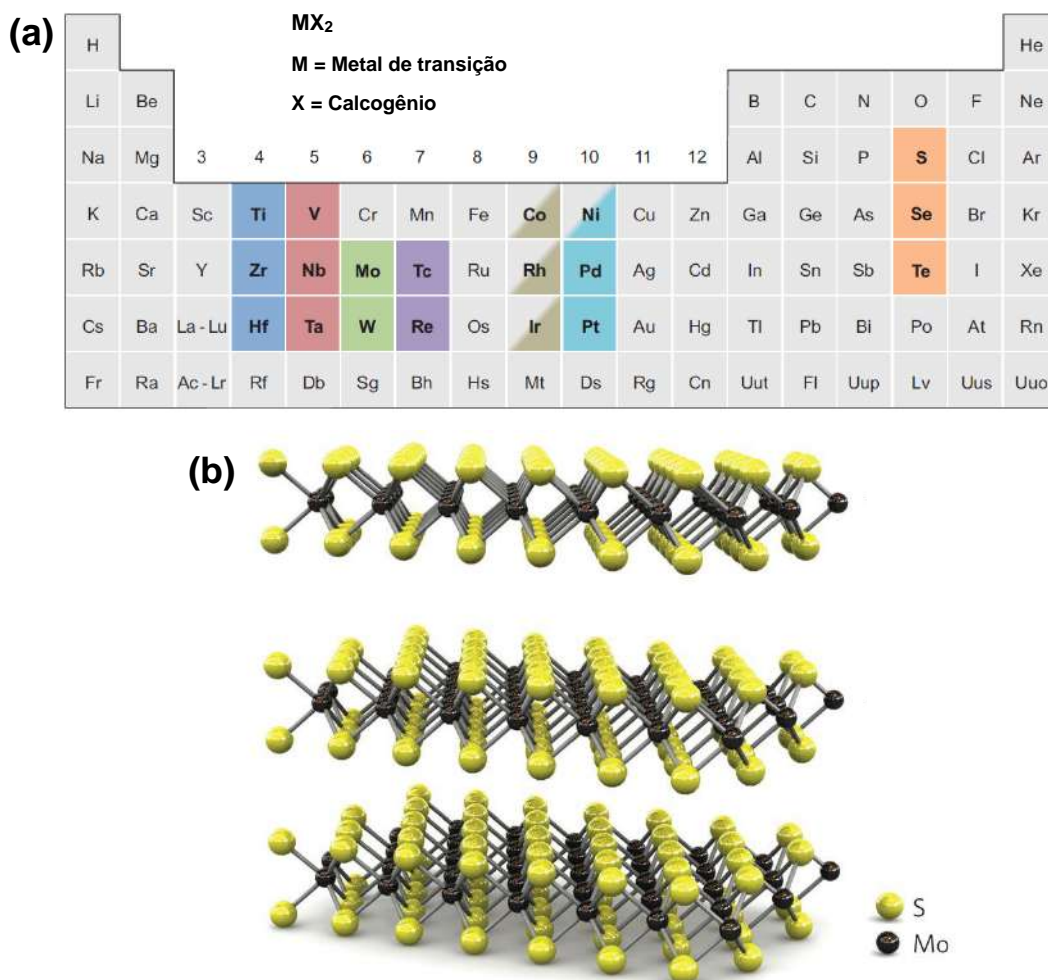


Figura 1 – (a) Tabela periódica com indicação, em destaque, dos metais de transição e calcogênios que cristalizam em uma estrutura similar a monocamadas verticalmente empilhadas. Os destaques parciais para cobalto (Co), ródio (Rh), Irídio (Ir) e níquel (Ni) servem para ressaltar que apenas alguns dos calcogênios formarão uma estrutura laminar com esses metais (e.g., NiS<sub>2</sub>, sim; NiTe<sub>2</sub>, não). Há, aproximadamente, 40 TMD 3D com estrutura laminar. Fonte da imagem: Chhowalla et al. (2013). (b) Estrutura cristalina do MoS<sub>2</sub> *bulk*, formada por monocamadas (fracamente ligadas) de molibdênio sanduichado por enxofre. Para facilitar a visualização, apenas 3 camadas foram representadas. Fonte da imagem: Radisavljevic et al. (2011).

as formas 2H e 3R comportam-se como semicondutores, devido à respectiva coordenação trigonal prismática (com orbitais *d* plenamente preenchidos e o nível de Fermi no gap de banda<sup>4</sup>) (ASHCROFT; MERMIN et al., 1976; KITTEL, 2000; KOLOBOV; TOMINAGA, 2016; CHHOWALLA et al., 2013). A figura 2 esquematiza (a) os polimorfos mais frequentes para TMD com estrutura laminar (1T, 2H e 3R) e (b) as respectivas geometrias de coordenação.

<sup>4</sup>A largura da banda proibida, ou simplesmente *gap de banda*, corresponde à diferença de energia entre a borda superior da banda de valência e a borda inferior da banda de condução.



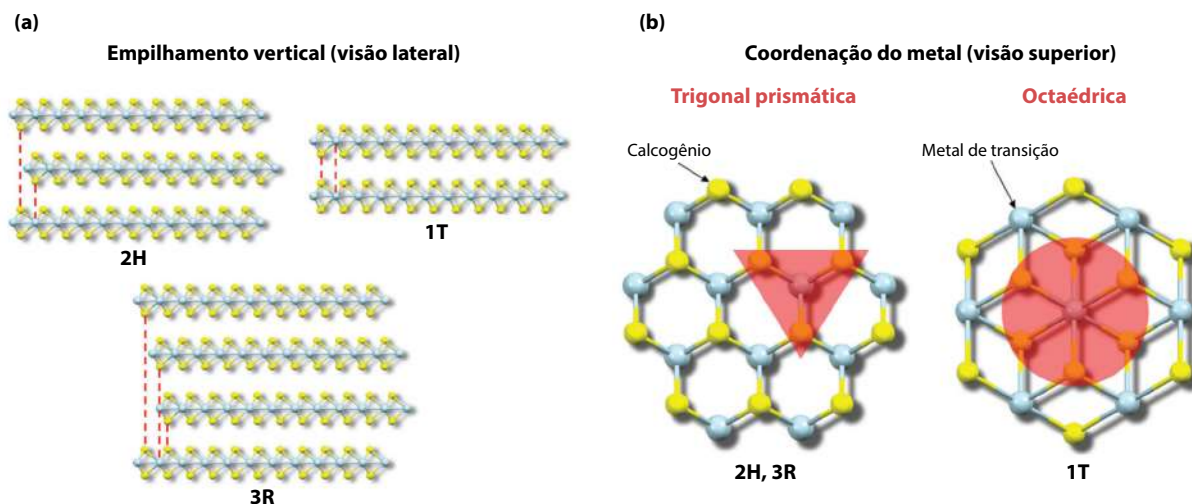


Figura 2 – Ilustração dos polimorfos 1T, 2H e 3R para TMD *bulk*. (a) Visão lateral das diferenças entre os polimorfos conforme a sequência de empilhamento das camadas. (b) Visão superior da geometria de coordenação do metal de transição com os calcogênios vizinhos, indicada pela área sombreada em vermelho. Fonte da imagem: Ippolito, Ciesielski e Samorì (2019).

Apesar da estrutura cristalina relativamente similar (monocamadas verticalmente empilhadas), a estrutura eletrônica dos TMD 3D é bastante variada conforme o metal de transição associado, dependendo fortemente da geometria de coordenação e da contagem de elétrons (em especial, dos orbitais d) (KOLOBOV; TOMINAGA, 2016; CHHOWALLA et al., 2013). Daí decorre a ampla versatilidade, em termos de propriedades dos TMD *bulk*, conforme indicado na tabela 1.

Tabela 1 – Características eletrônicas de diferentes TMD 3D laminares. Adaptado de Chhowalla et al. (2013).

Grupo	M	X	Propriedades
4	Ti, Hf, Zr	S, Se, Te	Semicondutores. Diamagnéticos.
5	V, Nb, Ta	S, Se, Te	Metais de banda estreita ou semimetais. Supercondutores. Paramagnéticos, antiferromagnéticos ou diamagnéticos.
6	Mo, W	S, Se, Te	Sulfetos e selenetos são semicondutores. Teluretos são semimetais. Diamagnéticos.
7	Tc, Re	S, Se, Te	Semicondutores com gap de banda pequeno. Diamagnéticos.
10	Pd, Pt	S, Se, Te	Sulfetos e selenetos são semicondutores diamagnéticos. Teluretos são metais paramagnéticos. PdTe <sub>2</sub> é supercondutor.

## 2.1.2 Monocamadas

Ao contrário dos TMD 3D – representados por mais de uma dezena de polímeros (KATZKE; TOLÉDANO; DEPMEIER, 2004), sendo 1T, 2H e 3R os mais comuns –, os TMD 2D possuem apenas duas formas: 2H<sup>5</sup>, com coordenação trigonal prismática e comportamento semicondutor; e 1T, com coordenação octaédrica e comportamento metálico (vide Fig. 3).

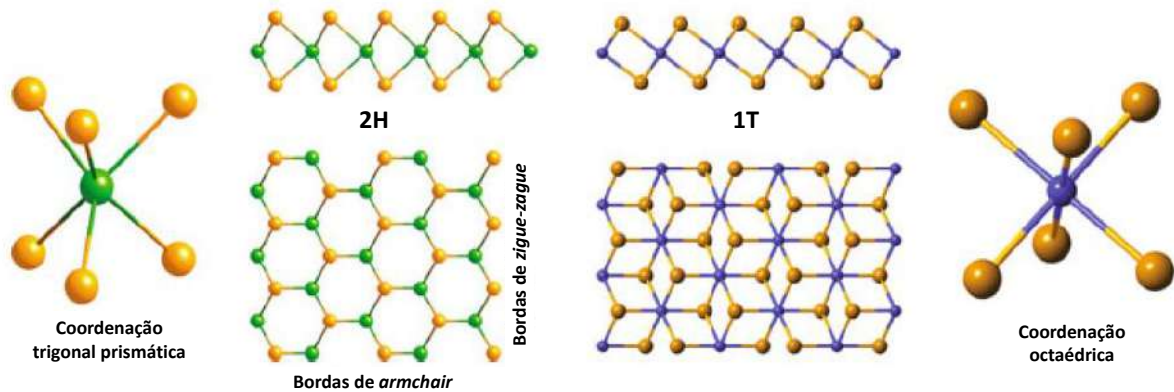


Figura 3 – Polímeros possíveis para as monocamadas de TMD. Visões lateral e superior das formas 2H, com coordenação trigonal prismática, e 1T, com coordenação octaédrica. Terminações em *armchair* e *zigue-zague* indicadas para a visão superior da estrutura 2H. Fonte da imagem: Kolobov e Tominaga (2016).

A fase 2H é mais estável que a 1T – e de maior interesse para nossa pesquisa, em razão de sua natureza semicondutora. A estrutura cristalina do 2H-MX<sub>2</sub> consiste de um plano de metais de transição sanduichados por dois planos de calcogênios. Cada átomo de M está coordenado de forma trigonal prismática com seis átomos de X, enquanto cada átomo de X encontra-se ligado a três átomos de M (vide Fig. 3). A rede de bravais pode ser construída a partir dos seguintes vetores:

$$\mathbf{R}_1 = (a, 0, 0) \quad (2.1)$$

$$\mathbf{R}_2 = \left( \frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2}, 0 \right) \quad (2.2)$$

onde  $a$  é a constante de rede. O eixo  $x$  está alinhado com as bordas de *zigue-zague*, o eixo  $y$  com as bordas de *armchair* (cadeira com braços) e o eixo  $z$  aponta para fora do plano (Fig. 4(a)). Os vetores de vizinho mais próximo,  $\delta_{n\pm}$ ,  $n = 1, 2, 3$ , fornecem as distâncias entre o átomo de metal

<sup>5</sup>À semelhança de Kolobov e Tominaga (2016), optamos por manter a designação 2H para manter a consistência, não obstante tratar-se de monocamada. Também é possível utilizar-se a notação 1H, ou simplesmente H.

de transição e os seis calcogênios a ele ligados. O índice  $\pm$  revela se o átomo de calcogênio está está acima (+) ou abaixo (-) do metal de transição (Fig. 4(b)):

$$\delta_{1\pm} = d(0, \cos\theta_B, \pm \sin\theta_B) \quad (2.3)$$

$$\delta_{2\pm} = d\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\cos\theta_B, -\frac{1}{2}\cos\theta_B, \pm \sin\theta_B\right) \quad (2.4)$$

$$\delta_{3\pm} = d\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\cos\theta_B, -\frac{1}{2}\cos\theta_B, \pm \sin\theta_B\right) \quad (2.5)$$

onde  $d$  é a distância entre M e X; e  $\theta_B$  é o ângulo entre o eixo no plano do metal e o vetor de vizinho mais próximo ( $\delta_{n\pm}$ ). Para reproduzir a estrutura cristalina do 2H-MX<sub>2</sub>, uma base com um átomo de M e dois átomos de X é associada à célula unitária, conforme indicado nos painéis (a) e (b) da Fig. 4.

Os valores para os parâmetros  $a$ ,  $d$  e  $\theta_B$  podem ser obtidos experimentalmente, pela teoria do funcional da densidade (DFT – do inglês *density functional theory*), entre outras formas. A tabela 2 apresenta os valores desses parâmetros para a monocamada de MoS<sub>2</sub>.

Tabela 2 – Parâmetros de rede para o MoS<sub>2</sub> Ridolfi (2017).

Parâmetro	DFT	<i>Tight binding</i>	Experimental
$a$ (Å)	3,19	3,16	3,16
$d$ (Å)	2,43	2,41	2,41
$\theta_B$	41,14(°)	40,6(°)	41,15(°)

A primeira zona de Brillouin do 2H-MX<sub>2</sub> é hexagonal. Os vetores da rede recíproca são dados por:

$$\mathbf{K}_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0 \right) \quad (2.6)$$

$$\mathbf{K}_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} (0, 1, 0) \quad (2.7)$$

E, naturalmente, a relação entre os vetores de base da rede recíproca e da rede real é dado por:  $\mathbf{K}_i \cdot \mathbf{R}_j = 2\pi\delta_{i,j}$ .

Para o cálculo e análise da estrutura de banda de monocamadas de TMD, os seguintes pontos de alta simetria são considerados:  $\Gamma = (0, 0, 0)$ ,  $K = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0\right)$ ,  $K' = \left(\frac{4\pi}{3a}, 0, 0\right)$  e  $M = \left(\frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{\sqrt{3}a}, 0\right)$  (Fig. 5). Para fins do nosso estudo, os pontos K e K' são de especial relevância, pois neles se situa o gap de banda direto das monocamadas à base de molibdênio (Mo) e de tungstênio (W). Tais pontos possuem simetria rotacional discreta (com eixo de rotação

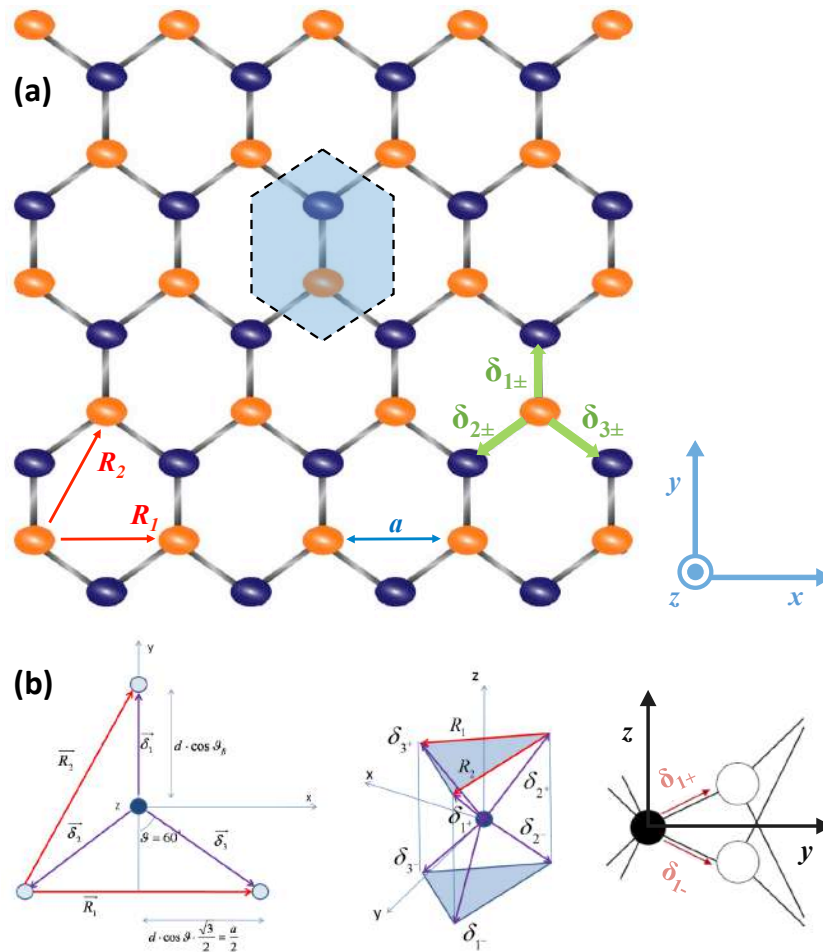


Figura 4 – (a) Visão superior da estrutura cristalina de 2H-MX<sub>2</sub>. Círculos de cor laranja (azul) representam átomos de M (X). Os átomos de X estão sobrepostos na imagem, uma vez que a coordenação do metal é trigonal prismática. O hexágono tracejado com transparência azul representa a célula unitária. A distância entre os metais define a constante de rede,  $a$ .  $\mathbf{R}_1$  e  $\mathbf{R}_2$  são os vetores da rede de Bravais, enquanto  $\delta_{1\pm}$ ,  $\delta_{2\pm}$  e  $\delta_{3\pm}$  indicam os vetores ligando o metal de transição aos seis calcogênios mais próximos. Feito pelo autor. (b) Visão superior (à esquerda) e tridimensional (centro) dos primeiros vizinhos do átomo de metal de transição. As quantidades mencionadas no texto (vetores da rede, vetores de vizinhos etc.) são indicadas para facilitar a visualização. À direita, é mostrada a base associada à célula unitária, contendo um átomo M e dois átomos de X. Fonte da imagem: Ridolfi (2017).

no ponto  $\Gamma$ ), sendo invariantes sob operações do grupo  $C_3 = \left\{ e, \frac{2\pi}{3}, \frac{4\pi}{3} \right\}$  (TUNG, 1985; LIU et al., 2015; YU; YAO, 2017).

Conforme passamos da estrutura *bulk* para a de uma camada, a estrutura de banda dos TMD muda consideravelmente, passando de um gap de banda indireto, em que a excitação de elétrons para a banda de condução depende da intermediação de fônons <sup>6</sup>, para um gap de

<sup>6</sup>Os fônons estão associados às oscilações dos núcleos dos átomos da estrutura cristalina, em torno das respectivas posições de equilíbrio. Quanticamente, os fônons são descritos como *quanta* de vibrações, em analogia



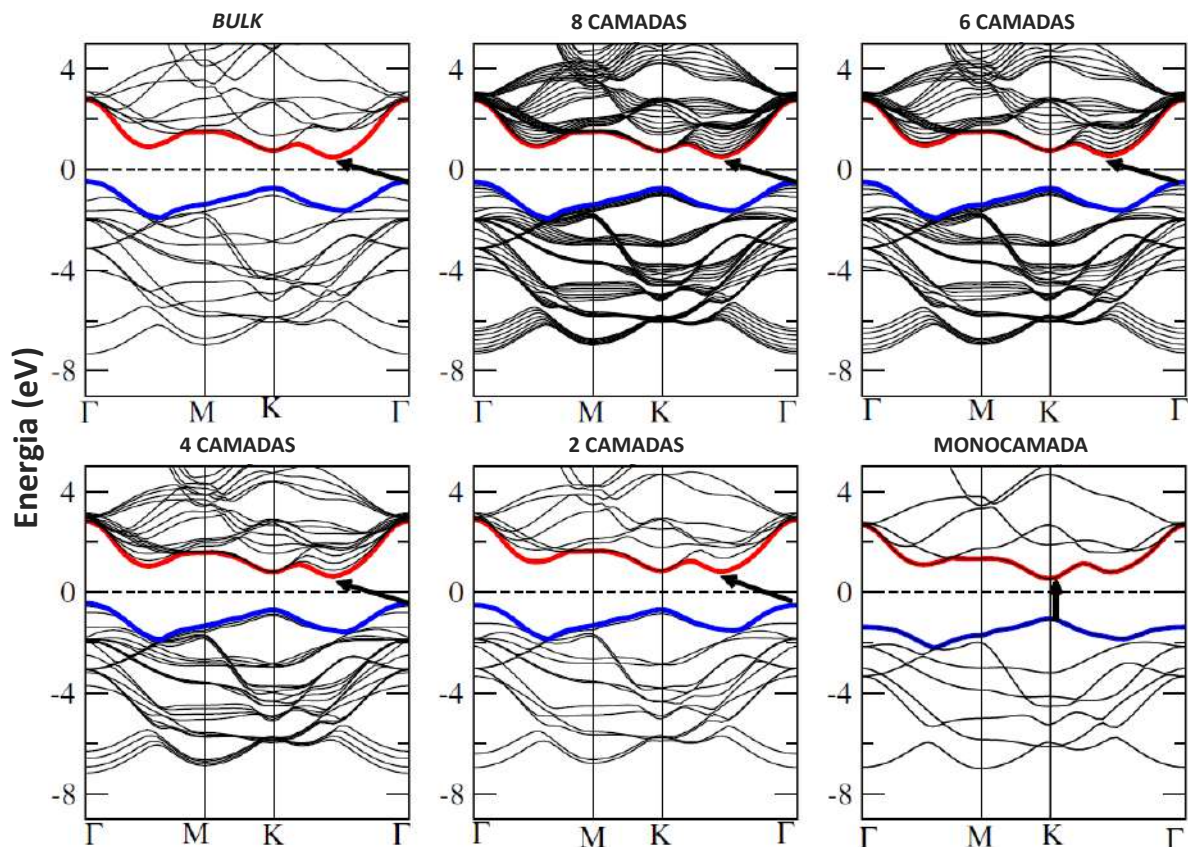


Figura 6 – Estruturas de banda, calculadas por DFT, para o  $\text{WSe}_2$  *bulk*, multicamadas e monocamada. A banda de valência (condução) com maior (menor) energia é destacada em azul (vermelho). As setas indicam o gap com menor energia em cada caso (direto para a monocamada e indireto para todos os demais). A energia de Fermi corresponde a  $0 \text{ eV}$ . Fonte da imagem: Kumar e Ahluwalia (2012).

e as correspondentes regras de seleção ótica das monocamadas de TMD serão tratadas com maiores detalhes no capítulo 3.

## 2.2 Fabricação

A produção de materiais de baixa dimensionalidade à base de TMD pode ser classificada em duas grandes categorias: *top-down* (de cima para baixo) e *bottom-up* (de baixo para cima). Na primeira, parte-se do material *bulk* (3D) e retira-se uma ou poucas camadas. Na segunda, a amostra 2D é fabricada a partir da deposição gradativa do metal de transição e do calcogênio em um substrato.

A diferença entre tais métodos guarda alguma semelhança com os diferentes processos de fabricação industrial: enquanto na manufatura subtrativa o objeto é fabricado pela eliminação de partes de um bloco de matéria-prima (e.g., produção de peças cilíndricas por torneamento);

na manufatura aditiva o objeto é construído pela adição sucessiva de camadas de determinado material (e.g., impressão 3D).

Descreveremos, de forma não exaustiva, alguns dos métodos mais empregados.

### 2.2.1 Métodos *Top-down*

Os métodos à base de exfoliação (separação de camadas a partir do material *bulk*) são capazes de prover estruturas 2D com alto grau de pureza e cristalinidade (KOLOBOV; TOMINAGA, 2016; LI et al., 2014; QI et al., 2018; CHOI et al., 2017). Após seu uso exitoso para a fabricação do grafeno, em 2004 (NOVOSELOV et al., 2004), a exfoliação mecânica passou a ser utilizada também em TMD. Além de mecânica, a exfoliação pode ser: em fase líquida, eletroquímica, térmica, entre outras formas. Trataremos da exfoliação mecânica, por seu caráter precursor e sua importância para a pesquisa de base, e da exfoliação em fase líquida, por seu baixo custo e por permitir a produção de monocamadas em maior escala.

#### 2.2.1.1 Exfoliação mecânica

Vimos, na seção anterior, que os TMD *bulk* possuem uma estrutura laminar. Podemos pensá-los como um conjunto de monocamadas empilhadas e fracamente ligadas por interações de van der Waals. Como as forças entre as camadas são consideravelmente inferiores às forças que unem os átomos de metais de transição e de calcogênios em uma mesma camada (ligações covalentes), a descamação da amostra 3D se torna possível.

Basicamente, a exfoliação mecânica é feita a partir da aplicação de uma fita adesiva na amostra *bulk*. Ao retirar-se a fita, alguns cristais finos estarão a ela atrelados. Aplica-se então a fita com os cristais em um substrato, pressionando-a levemente. Em seguida, retira-se a fita, produzindo-se nova exfoliação, de modo que restará no substrato uma ou poucas camadas do material. Como substrato, podem ser utilizados: silício (Si), óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), *wafers* de Si/ $\text{SiO}_2$ , óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) arseneto gálio (GaAs), entre outros (NOVOSELOV et al., 2005; GUARDIA et al., 2014; QIAN et al., 2012). A Fig. 7 esquematiza as principais etapas desse processo.

Trata-se de um método de grande utilidade para a pesquisa de base, voltada para a caracterização e o estudo das propriedades dos materiais de baixa dimensionalidade, servindo inclusive para a criação de protótipos de dispositivos optoeletrônicos. Até o momento, contudo, a exfoliação mecânica não possui escalabilidade – fundamental para a comercialização futura de tais dispositivos. O método tampouco permite o controle sistemático da espessura dos flocos produzidos ou de sua área de superfície (KOLOBOV; TOMINAGA, 2016).

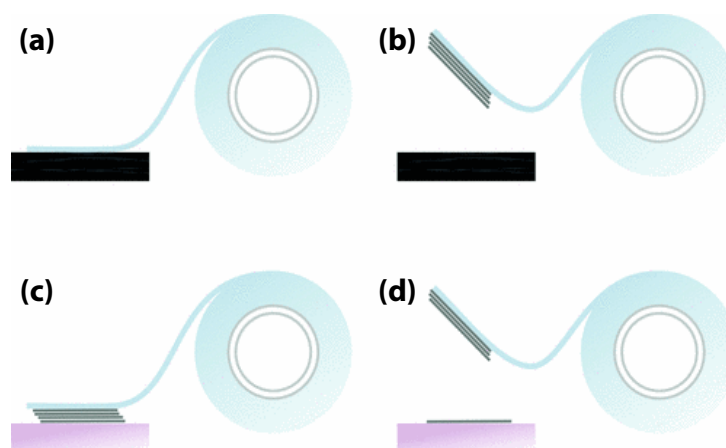


Figura 7 – Método de exfoliação mecânica. (a) A fita adesiva é aplicada à amostra 3D. (b) Cristais finos são exfoliados. (c) A fita com os cristais é aplicada em um substrato. (d) Ao retirar a fita, alguns flocos com baixa dimensionalidade permanecerão no substrato. Por meio da caracterização óptica, poderá ser verificada a quantidade de camadas que compõe a amostra, assim como o seu grau de pureza. Fonte da imagem: Novoselov (2011).

#### 2.2.1.2 Exfoliação em fase líquida

Inicialmente utilizada para a produção do grafeno, a exfoliação líquida tem sido empregada para a obtenção de mono e multicamadas de diversas composições de TMD (COLEMAN et al., 2011; NICOLSI et al., 2013). Nela, o material 3D é disperso em um solvente. Em seguida, ondas de ultrassom são aplicadas, rompendo muitas das ligações entre as camadas. Segue-se um processo de centrifugação, para separar os materiais de baixa dimensionalidade daqueles que não tenham sido exfoliados com a ultrassonicação. O material sobrenadante (2D) será separado e adicionado a um substrato, enquanto que o material sedimentado (3D) poderá ser novamente submetido aos procedimentos de aplicação de ultrassom e de centrifugação, a fim de aproveitar os elementos e reagentes utilizados no experimento (RICARDO; SENDECKI; LIU, 2014; GERCHMAN; ALVES, 2016).

Alguns cuidados são necessários para o êxito desse método. O solvente utilizado deve ser capaz de: dispersar satisfatoriamente o material; e minimizar a energia necessária para a exfoliação (COLEMAN et al., 2011; KOLOBOV; TOMINAGA, 2016). A potência do ultrassom deve ser escolhida de modo que seja suficiente para romper as ligações de Van der Waals e, ao mesmo tempo, não seja alta a ponto de reduzir o tamanho das monocamadas de maneira significativa (GUARDIA et al., 2014; GERCHMAN; ALVES, 2016). A velocidade da centrifugação deve ser selecionada conforme a área lateral desejada para as partículas exfoliadas: quanto maior a velocidade, menor a área lateral do material sobrenadante (O'NEILL; KHAN; COLEMAN, 2012).

O processo de centrifugação, portanto, permite não somente a separação do material 2D



do 3D; por meio do controle de sua velocidade, é possível também selecionar os flocos de baixa dimensionalidade por suas dimensões laterais.

Outra alternativa para se superar a atração de van der Waals, que caracteriza a estrutura laminar dos TMD *bulk*, consiste em afastar as camadas do material mediante a intercalação com íons de outro elemento. Após algumas reações químicas adicionais, a separação entre as camadas é potencializada, obtendo-se, assim, a amostra 2D.

O procedimento básico envolve a inserção de TMD *bulk* em uma solução contendo o elemento químico responsável pela intercalação, e.g., n-butil lítio. Após um certo período, o lítio terá intercalado com as camadas do material 3D. Retira-se, então, a amostra da solução, a qual é inserida na água. A água reage com o lítio, formando  $H_2$  em estado gasoso, que separa ainda mais as camadas e promove a exfoliação (ZHENG et al., 2014; CAI et al., 2012).

O principal inconveniente desse método é que a monocamada resultante possui estrutura 1T, com coordenação octaédrica e comportamento metálico, ao invés de 2H, com coordenação trigonal prismática e comportamento semicondutor. O recozimento da amostra a temperaturas entre  $100 \sim 300^\circ C$  (KOLOBOV; TOMINAGA, 2016) – ou a aplicação de radiação infravermelha (FAN et al., 2015) – é capaz de reverter a mudança de fase para a forma 2H, reestabelecendo a natureza semicondutora do material.

Mais recentemente, foram relatadas exfoliações em fase líquida de cristais de TMD ( $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $WS_2$ ,  $WSe_2$ ) mediante o emprego de um laser de femtossegundos, ao invés de um dispositivo de ultrassom seguido de centrifugação (AN et al., 2018). As vantagens da exfoliação líquida com laser, comparada aos métodos à base de ultrassonicação, estão associadas ao tamanho lateral e qualidade dos flocos 2D produzidos, além do tempo consideravelmente menor para os processos de exfoliação e de deposição no substrato (QIAN et al., 2012). A Fig. 8 mostra o modelo conceitual do método de exfoliação com laser.

## 2.2.2 Métodos *Bottom-up*

Os métodos *bottom-up* são capazes de produzir amostras com maior área lateral e grau de pureza satisfatório - fatores cruciais para as futuras aplicações de TMD com baixa dimensionalidade. Até o momento, porém, tais métodos ainda possuem custos elevados em comparação com os métodos *top-down*. Abordaremos, abaixo, os métodos de síntese mais utilizados para TMD: transporte físico em fase vapor (PVT – do inglês *physical vapor transport*) e deposição química em fase vapor (CVD – do inglês *chemical vapor deposition*).

### 2.2.2.1 Transporte físico em fase vapor

A partir de etapas relativamente simples, o PVT é capaz de produzir monocamadas de TMD com alta homogeneidade e qualidade ótica (XUE et al., 2015; SHI; LI, 2017). O material *bulk* de  $MX_2$ , geralmente em pó, é inserido na zona mais quente ( $900 \sim 950^\circ C$ ) de um forno de

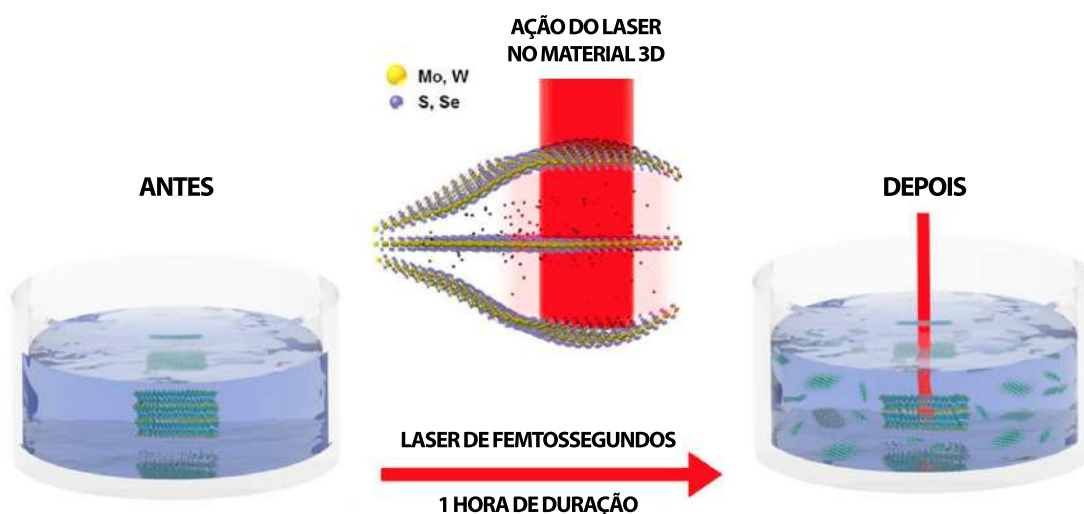


Figura 8 – Exfoliação líquida com laser. O material 3D à base de TMD é submerso no solvente (água desionizada), conforme indicado à esquerda da figura. A aplicação do laser, pelo período de uma hora, quebra as ligações de van der Waals entre as camadas (centro da figura). A potência do laser não é alta (1, 2 W), de modo a não danificar o material. À direita da figura, o sistema amostra/solvente após a aplicação do laser. Fonte da imagem: An et al. (2018).

tubo horizontal. A pressão é controlada e mantida próxima do vácuo ( $5 \sim 20 \text{ Torr}$ ), porém com a presença de um gás de arraste (e.g., argônio). O substrato é colocado a uma distância em que a temperatura seja consideravelmente inferior ( $650 \sim 750^\circ \text{ C}$ ). Parte da amostra muda para a fase vapor e se desloca na direção do substrato, devido ao gradiente de temperatura. A nucleação e crescimento da monocamada sobre o substrato ocorrerá conforme o material em fase vapor atinja essa região de menor temperatura.

A Fig. 9 esquematiza o processo de PVT para a fabricação de monocamadas de dissulfeto de molibdênio e mostra a caracterização, por microscopia eletrônica de varredura, do material obtido. Monocamadas de  $\text{WSe}_2$  ( $\text{MoS}_2$ ), com tamanho lateral de  $30 \mu\text{m}$  ( $25 \mu\text{m}$ ), foram fabricadas por essa técnica (CLARK et al., 2014; WU et al., 2013).

#### 2.2.2.2 Deposição química em fase vapor

O método CVD é amplamente utilizado pela indústria para revestimento de peças, motores ou mesmo próteses para o corpo humano. A CVD guarda semelhanças com o PVT, diferindo principalmente pelo uso de precursores que, ao sofrerem reações químicas, gerarão as monocamadas. Entre as diversas técnicas de CVD, três merecem destaque:

1. Calcogenização de metais de transição.

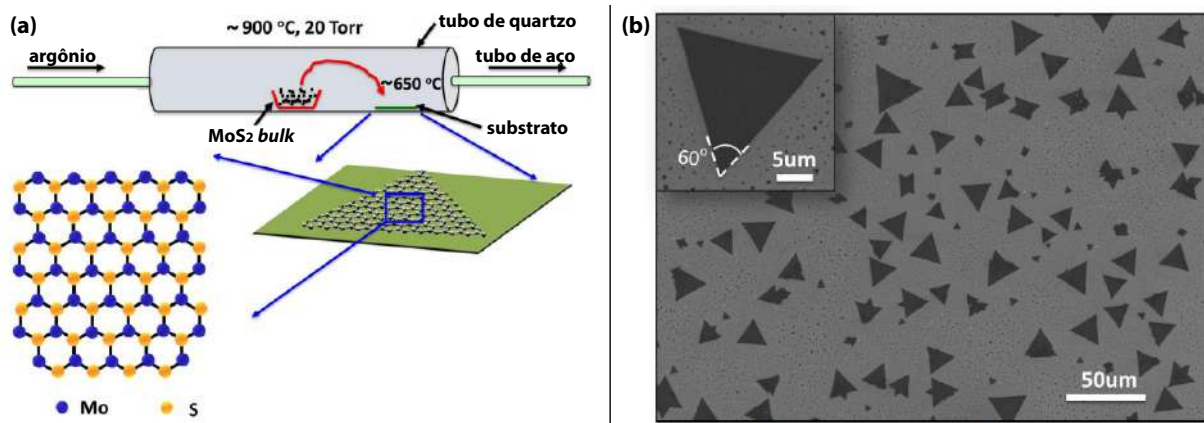
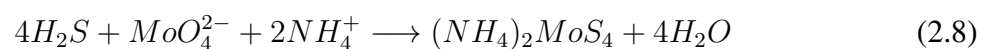


Figura 9 – Método de transporte físico a vapor. (a) Aparato e condições para a fabricação de monocamadas por PVT. (b) Caracterização ótica (MEV) dos flocos de  $\text{MoS}_2$  obtidos. O floco selecionado no *inset* apresenta superfície limpa e quinas de  $60^\circ$ . Fonte da imagem: Wu et al. (2013).

2. Termólise de tiossais.
3. Reação química entre óxido de metais de transição e calcogênios.

A CVD por calcogenização de metais de transição é um processo de duas etapas. Primeiro, uma camada nanométrica de molibdênio ou tungstênio é depositada sobre um substrato à base de silício, via transporte físico de vapor. Em seguida, o material é submetido a vapores de enxofre ou selênio, a  $550 \sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$ . A formação das amostras de baixa dimensionalidade ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ , ou  $\text{WSe}_2$ ) ocorre por reação química direta entre o metal de transição depositado no substrato e o vapor de calcogênio (SHI; LI; LI, 2015; KOLOBOV; TOMINAGA, 2016). A depender das condições do processo de calcogenização, as monocamadas produzidas poderão estar alinhadas no plano ou fora do plano do substrato (KONG et al., 2013). A Fig. 10 esquematiza o processo de síntese de monocamadas de  $\text{MoSe}_2$  verticalmente orientadas.

Outra possibilidade para a fabricação de monocamadas por CVD é a decomposição térmica de tiossais, isto é, de sais caracterizados pela substituição do oxigênio pelo enxofre. O  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  (tetratiomolibdato de amônia), por exemplo, é utilizado para a obtenção do  $\text{MoS}_2$  em sua forma 2D:



Conforme indicado na Eq. 2.8, o tetratiomolibdato de amônia é obtido a partir da reação química entre sulfeto de hidrogênio, molibdato e amônio. Em seguida, submete-se o  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  a uma temperatura de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , para remover elementos residuais do solvente utilizado em sua preparação. A temperatura, então, é elevada a  $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$ , para completar o processo

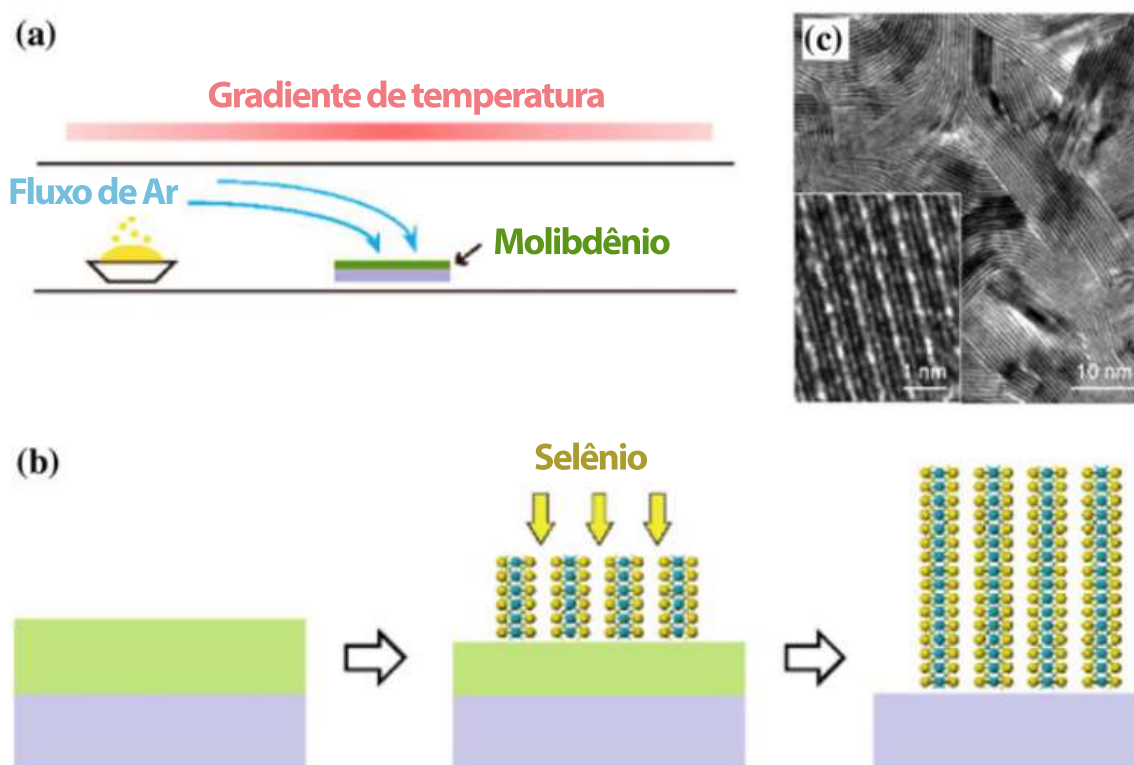


Figura 10 – CVD por calcogenização de metais de transição. (a) Representação do aparato em que ocorrerá a selenização (substrato já contém a camada de molibdênio). (b) Formação vertical de monocamadas. (c) Imagem, obtida por microscopia eletrônica de transmissão, das monocamadas de MoSe<sub>2</sub> fabricadas. O *inset* detalha as extremidades do material e revela a orientação fora do plano da amostra produzida. Fonte da imagem: Kong et al. (2013).

de termólise e dissociar o MoS<sub>2</sub> dos demais elementos. A inserção de enxofre gasoso nesta etapa contribui para a remoção de defeitos à base de oxigênio, além de aprimorar cristalinidade do MoS<sub>2</sub> que se deposita sobre o substrato (SHI; LI; LI, 2015; CHOI et al., 2017).

Por fim, a terceira técnica de CVD utiliza óxidos de metais de transição e calcogênios como precursores<sup>8</sup>. Em uma das possíveis montagens para a produção de WSe<sub>2</sub> 2D, os pós de trióxido de tungstênio (WO<sub>3</sub>) e de selênio são introduzidos no forno de tubo horizontal, em placas de cerâmica distintas. O substrato à base de silício é posto em cima da placa com WO<sub>3</sub> e virado de cabeça para baixo. O forno, uma vez aquecido, faz com que o pó de WO<sub>3</sub> reaja com o gás de selênio, formando WO<sub>3-x</sub> ( $x = 1, 2$ ), um subóxido extremamente volátil. O WO<sub>3-x</sub> se desloca por difusão até o substrato logo acima e novamente reage com o selênio, formando a camada de WSe<sub>2</sub> (LIU et al., 2015; LEE et al., 2012).

<sup>8</sup>Também é possível utilizar-se compostos organometálicos como precursores, o que permite um melhor controle do processo de formação da monocamada (KANG et al., 2015; SHI; LI, 2017).

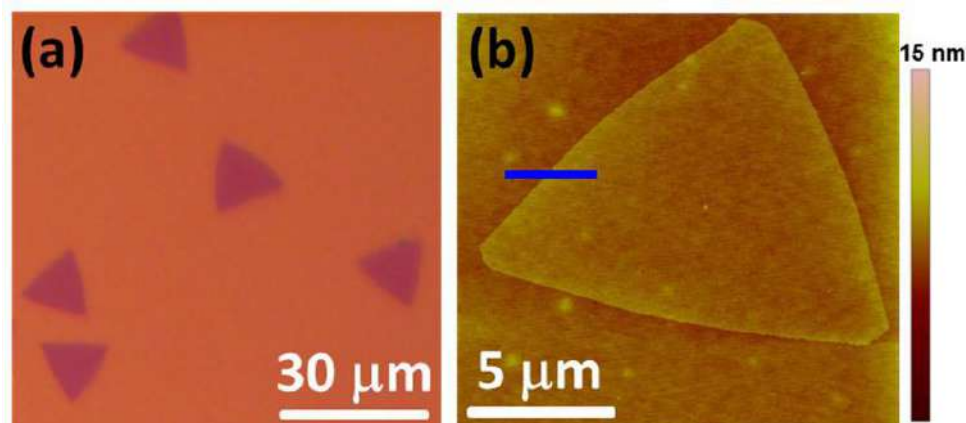


Figura 11 – Flocos 2D  $\text{WSe}_2$  obtidos por reação química entre trióxido de tungstênio e selênio. As imagens decorrem de caracterização por (a) microscopia ótica e (b) microscopia de força atômica. A legenda de cores no painel (b) é relativa à espessura da monocamada. Fonte da imagem: Liu et al. (2015).

## 2.3 Caracterização

As técnicas de caracterização ótica podem ser divididas em microscópicas, voltadas principalmente para a análise da estrutura cristalina (tamanho, morfologia etc.), e espectroscópicas, voltadas para o estudo de propriedades do material, a partir da absorção, da emissão e do desvio de luz. Não obstante a distinção, é preciso enfatizar a complementaridade entre as técnicas de caracterização ótica: apenas após termos clareza sobre as relações entre a estrutura de um material e suas propriedades é que podemos prever comportamentos de novos compostos. A título ilustrativo, ao propormos que a fabricação da monocamada  $\text{Mo}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{Se}_2$  proveria um material com emissão excitônica intensa e polarização de vale elevada (vide capítulo 4), tivemos por base resultados experimentais consistentes, obtidos por microscopia e espectroscopia, acerca da estrutura e das propriedades óticas das monocamadas de  $\text{WSe}_2$  e  $\text{MoSe}_2$ .

### 2.3.1 Técnicas microscópicas

Alguns exemplos de técnicas microscópicas são: microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia de força atômica.

#### 2.3.1.1 Microscopia ótica

Essa técnica, amplamente conhecida pelos amantes da ciência, faz uso de um microscópio de luz para analisar os detalhes estruturais de uma determinada substância. A microscopia ótica permite a localização de monocamadas, mas pode não ser adequada para o estudo de detalhes da amostra, devido a seu limite de ampliação ( $\approx 2.000\times$ ). Para a obtenção de imagens com maior resolução, é necessário utilizar-se um feixe de elétrons ao invés da luz visível (CALLISTER, 2007).

### 2.3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (SEM – do inglês *scanning electron microscopy*) permite a geração de imagens da superfície de uma amostra, com resolução de até  $50.000\times$ . Os elétrons, emitidos por uma fonte, passam por diversas lentes até formar um feixe bem localizado. O feixe de elétrons, então, incide sobre um ponto da superfície do material. Ao interagir com a amostra, os elétrons perdem energia e uma parcela do feixe é refletida. Esse processo é repetido para outros pontos, varrendo-se toda a superfície do material. As imagens são geradas a partir da detecção dos elétrons refletidos e da radiação eletromagnética emitida. (HAMMES, 2016; GOLDSTEIN et al., 2017; AKHTAR et al., 2018).

### 2.3.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM – do inglês *transmission electron microscopy*) é capaz de fornecer informações relevantes sobre a estrutura cristalina, o formato, a composição e o grau de defeitos de uma substância. A técnica consiste em incidir um feixe de elétrons (com energia da ordem de dezenas a centenas de keV) sobre uma amostra fina ( $<100\text{ nm}$ ).

Conforme as propriedades do material, serão gerados sinais diversos: raios-X, elétrons secundários, elétrons do tipo Auger, elétrons retroespalhados, entre outros. Parte do feixe atravessará o material, com ou sem espalhamento, conforme indicado no painel (a) da Fig.12. Os elétrons passarão por uma objetiva, cuja abertura pode ser posicionada para selecionar o feixe não difratado (transmitido) ou o feixe espalhado (para fins de contraste da imagem). Após passar pela abertura, os elétrons incidem em uma tela fluorescente; a imagem é então gerada em um processo análogo ao da fotografia (REIMER, 2013; TANG; YANG, 2017; ROSS, 2017; JAVED et al., 2018).

A possibilidade de se obter alta resolução em nanoescala torna essa técnica interessante para o estudo de materiais de baixa dimensionalidade. Os painéis (b) e (c) da Fig.12 mostram imagens obtidas por esta técnica, para monocamada e bicamada de grafeno; e para monocamada de MoS<sub>2</sub>.

### 2.3.1.4 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (MFA – do inglês *atomic force microscopy*) utiliza uma sonda nanoscópica para a geração de imagens (OH et al., 2016; GODIN; CUPO; YANG, 2017). A sonda, composta por uma ponteira atrelada a uma haste flexível (*cantilever*), é utilizada para varrer e mapear a superfície da amostra. As forças de interação entre a ponteira e a amostra são determinadas a partir da deflexão do *cantilever*, modelada a partir da Lei de Hooke, ou da variação da frequência de vibração do *cantilever* em relação a sua frequência de ressonância. A forma mais usual para se medir o deslocamento da sonda é mediante a comparação entre a incidência e reflexão de um feixe de laser sobre a ponteira. A partir dos dados obtidos, as

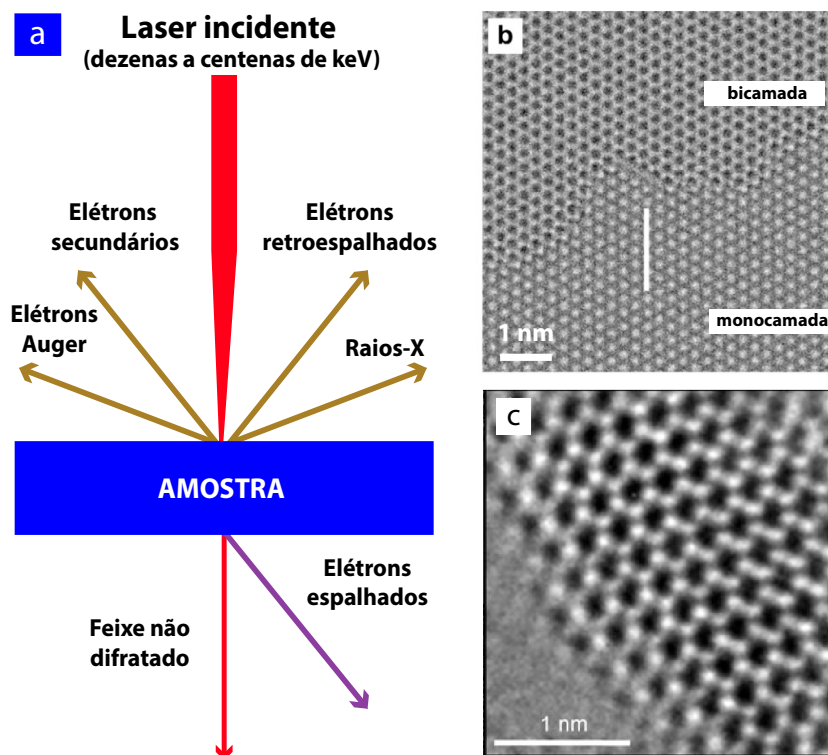


Figura 12 – Microscopia eletrônica de transmissão. (a) Esquema simplificado dos sinais emitidos por uma amostra fina ( $<100\text{ nm}$ ), após a incidência de um feixe de elétrons de alta energia. Feito pelo autor. (b) Imagem para monocamada e bicamada de grafeno, obtida por TEM. (c) Imagem da rede cristalina de uma monocamada de  $\text{MoS}_2$ , obtida pela mesma técnica de microscopia. Fonte das imagens: (b) Jinschek et al. (2011); (c) ??).

imagens são geradas por um programa de computador. O painel (a) da Fig. 13 reproduz um esquema simplificado do funcionamento do microscópio de força atômica.

Conforme podemos perceber no painel (b) da Fig. 13, quando a distância entre a ponteira e a amostra (ambos sendo eletricamente neutros e não magnéticos) é da ordem de nanômetros, predominam as forças atrativas (Van der Waals). Conforme a distância diminui, para a escala de angstroms, as forças repulsivas (coulombianas) passam a prevalecer. A distância ponteira-amostra determina como o microscópio irá operar. Os principais modos são: contato, não-contato e contato intermitente (HERRMANN et al., 1997).

No modo contato, a varredura é feita com a ponteira o mais próximo possível da amostra (com o cuidado para não danificá-la), o que permite medir forças de repulsão. No modo não-contato, a ponteira é situada entre 10 e 100  $\text{nm}$ , permitindo a análise das forças de longo alcance.

Enquanto no modo contato, a força entre a amostra e a ponteira é calculada a partir da deflexão do *cantilever*, modelado como uma "mola", cujos pequenos deslocamentos obedecem à Lei de Hooke, no modo não contato o *cantilever* é posto para vibrar próximo à sua frequência de

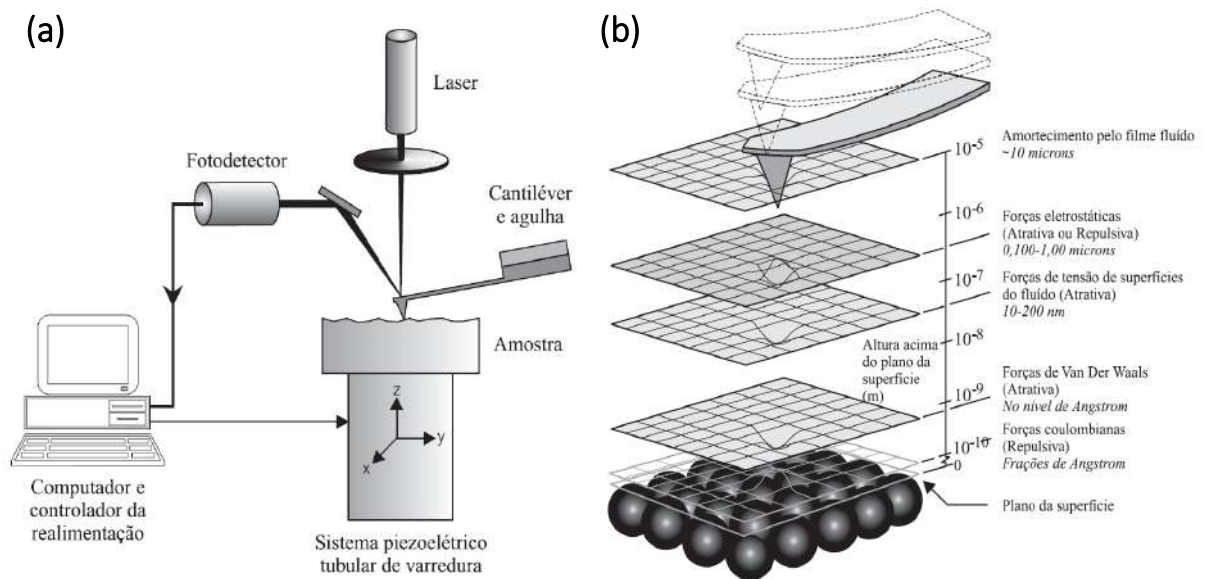


Figura 13 – Microscopia de força atômica. (a) Esquema simplificado do funcionamento do microscópio de força atômica. (b) Indicação das forças que atuam entre a agulha e a amostra, conforme a distância que as separa. Fonte da imagem: Herrmann et al. (1997).

ressonância, sendo as variações em sua frequência decorrentes das forças atuantes.

No modo contato intermitente, *cantilever* é posto para vibrar controladamente, de maneira que possa medir ora as forças repulsivas, ora as forças atrativas, permitindo a análise de superfícies maiores e a obtenção de informações adicionais (CASCUDO, 2018; LEAL, 2016; CASTRO, 2011).

### 2.3.2 Técnicas espectroscópicas

As técnicas espectroscópicas permitem estudar as propriedades de uma amostra a partir de sua reação a um estímulo incidente: radiação, feixe de partículas, entre outros. Mesmo nos dias de hoje, as técnicas de espectrometria mais utilizadas empregam fontes emissoras de radiação eletromagnética, nas mais variadas frequências: ondas de rádio, micro-ondas, infravermelho, espectro visível, ultravioleta, raios X e raios  $\gamma$  (ALMEIDA; MACIEL, 2018; DRAGOMAN; DRAGOMAN, 2013). A tabela 3 apresenta as regiões características das radiações eletromagnéticas, com suas respectivas faixas de frequência e principais efeitos sobre a matéria.

Diferentes processos podem ocorrer ao expormos um material semiconductor à excitação ótica. A luz incidente sobre a superfície poderá: sofrer reflexão; atravessar a amostra sem interagir com ela; sofrer espalhamentos elásticos ou inelásticos; ser absorvida. Por sua vez, a radiação absorvida será dissipada termicamente na rede cristalina ou reemitida a uma frequência diferente daquela da luz incidente (YU; CARDONA, 2010; GÜNZLER; WILLIAMS, 2001).



Tabela 3 – Radiações eletromagnéticas e seus principais efeitos. Adaptado de Borissevitch, Gonçalves e Scháberle (2016).

Região	Frequência (MHz)	Efeito
Ondas de rádio	$3 - 3 \times 10^3$	Deslocamento de cargas livres
Micro-ondas	$3 \times 10^3 - 3 \times 10^5$	Movimento de partículas polares, com aquecimento da amostra
Infravermelho	$3 \times 10^5 - 4 \times 10^8$	Rotação de moléculas do material e aumento da amplitude de oscilação dos átomos, com aquecimento da amostra
Visível	$4 \times 10^8 - 7.5 \times 10^8$	Excitação eletrônica do material
Ultravioleta	$7.5 \times 10^8 - 6 \times 10^{10}$	Excitação eletrônica do material
Raios X	$6 \times 10^{10} - 3 \times 10^{12}$	Alto poder de penetração, podendo ionizar átomos
Raios $\gamma$	$3 \times 10^{12} - ?$	Alto poder de penetração, podendo ionizar átomos

Com base na natureza da interação luz-matéria, podemos classificar as técnicas de espectroscopia em três grupos principais: espectroscopia de absorção, espectroscopia de fotoluminescência e espectroscopia Raman (espalhamento inelástico).

Podemos pensar as espectroscopias de absorção e de fotoluminescência como as duas faces de uma mesma moeda: enquanto a primeira estuda as transições do estado fundamental para o estado excitado, a segunda estuda as transições do estado excitado para o estado fundamental. Por meio de tais técnicas, podemos obter informações relevantes para a caracterização ótica de monocamadas de TMD, tais como: gap de banda nos pontos de alta simetria (K e K'), rendimento quântico da amostra, intensidade de fotoluminescência dos estados excitônicos, polarização de vale etc.

Além da investigação dos processos de absorção e emissão radiativa, a análise dos espalhamentos inelásticos sofridos pelos fótons é de fundamental importância para a caracterização das monocamadas de TMD, principalmente por meio da espectroscopia Raman. Detalharemos tais técnicas a seguir.

### 2.3.2.1 Espectroscopia de absorção

A espectroscopia de absorção permite quantificar a intensidade com que determinada amostra absorve radiação, em função da frequência. A partir dela, é possível obter-se o gap de banda de um semicondutor (BORISSEVITCH; GONÇALVES; SCHÁBERLE, 2016; YU; CARDONA, 2010). Como as monocamadas de TMD possuem gap de banda direto na faixa do espectro visível (ZHANG et al., 2014), a espectroscopia de absorção ótica UV-vis é de maior interesse.

A principal grandeza envolvida nessa técnica é a absorvância, que pode ser obtida

experimentalmente a partir da contagem de fótons transmitidos em comparação com os fótons incidentes. Os valores obtidos para a absorbância conforme diferentes frequências fornece o espectro de absorção de um material, cujo máximo indicará a frequência de ressonância para a excitação ótica de um semicondutor. Matematicamente, a absorbância assume a forma:  $A = \log_{10}(\frac{\Phi^i}{\Phi^t})$  onde  $\Phi^i$  é o fluxo luminoso incidente e  $\Phi^t$  é o fluxo luminoso transmitido.

Há, todavia, casos em que a espectroscopia de absorção não pode ser empregada de forma eficiente. Se o material analisado fizer uso de um substrato opaco, por exemplo, a contagem dos fótons transmitidos será inviabilizada. No caso de materiais de baixa dimensionalidade, a intensidade da radiação transmitida é capaz de gerar uma fotocorrente de fundo que reduz sensivelmente a razão sinal-ruído e, com isso, prejudica a qualidade dos resultados.

Em tais situações, a espectroscopia de excitação de fotoluminescência (PL) é utilizada para se obter informações sobre o espectro de absorção (PELANT; VALENTA, 2012; YU; CARDONA, 2010; SAINI, 2016). Na espectroscopia de excitação de PL, a amostra é excitada a partir de várias frequências luminosas e um detector coleta os fótons emitidos. A partir de tais dados, o espectro de emissão é gerado.

Mostraremos, abaixo, as condições em que a espectroscopia de excitação de PL é capaz de fornecer informações equivalentes à espectroscopia de absorção, lembrando que, enquanto esta trabalha com as medições dos fótons incidentes e transmitidos, aquela trabalha com as medições dos fótons incidentes e emitidos.

Para um regime de ótica linear (PELANT; VALENTA, 2012), podemos escrever a intensidade de fotoluminescência ( $I_{PL}$ ) em termos das intensidades da luz incidente ( $I_0$ ) e transmitida ( $I_T$ ), da refletância ( $R$ ) e do rendimento quântico ( $\eta$ ). Por simplicidade, assumiremos que a refletância – a razão entre as intensidades da luz refletida e incidente – não depende da frequência da luz incidente, ou seja, é constante para um dado material (PELANT; VALENTA, 2012):

$$I_{PL} \cong \eta(1 - R)(I_0 - I_T). \quad (2.9)$$

O rendimento quântico, a razão entre a quantidade de fótons emitidos e absorvidos, depende de diversos fatores. Em semicondutores clássicos, por exemplo,  $\eta$  diminui com o aumento da temperatura, devido à maior interação com fônons, os quais convertem parte da energia luminosa incidente em energia térmica.

Em uma situação ideal ( $T=0$  K e rede cristalina perfeitamente homogênea), poderíamos assumir que  $\eta=1$ , isto é, que todos os fótons incidentes não refletidos serão reemitidos após interagirem com o material. Em condições experimentais, no entanto, o rendimento quântico sempre será inferior a 1, seja pela presença de excitações térmicas (em maior ou menor grau, a depender da temperatura em que o experimento é conduzido), seja por inhomogeneidades no meio analisado.

A intensidade da luz transmitida pode ser reescrita, a partir da Lei de Lambert-Beer, que relaciona a transmitância ( $\frac{I_T}{I_0}$ ) com a absorvância ( $\alpha d$ ):

$$I_T = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.10)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção (dependente da frequência da radiação incidente) e  $d$  é a espessura da amostra (JAMESON, 2014; PELANT; VALENTA, 2012).

Substituindo a Eq. 2.10 na Eq. 2.9 temos:

$$I_{PL} \cong \eta I_0 (1 - R) (1 - e^{-\alpha d}). \quad (2.11)$$

Veremos agora duas situações extremas que nos auxiliarão a perceber a eventual equivalência entre as espectroscopias de absorção e de excitação.

Quando o material apresenta uma baixa absorvância ( $\alpha d \ll 1$ ), podemos expandir a exponencial da Eq. 2.11 em uma série de Taylor. Utilizando apenas os dois primeiros termos da série:  $e^{-\alpha d} \approx 1 - \alpha d$ . Com isso, a Eq. 2.11 fica:

$$I_{PL} \approx \eta I_0 (1 - R) \alpha d. \quad (2.12)$$

Reescrevendo mais uma vez e tomando  $\eta(1 - R)$  como um fator de normalização:

$$\frac{I_{PL}}{I_0} \sim \alpha. \quad (2.13)$$

Para as circunstâncias acima descritas, o espectro de emissão é capaz de reproduzir o espectro de absorção (PELANT; VALENTA, 2012). Em outras palavras, a espectroscopia de emissão poderia ser utilizada no lugar da espectroscopia de absorção para amostras finas e com baixo valor para  $\alpha$ .

Quando o material apresenta uma alta capacidade de absorção ( $\alpha d \gg 1$ ), então a exponencial pode ser negligenciada, pois  $e^{-\alpha d} \ll 1$ . Então, a Eq. 2.11 fica:

$$I_{PL} \cong \eta I_0. \quad (2.14)$$

Nesta situação-limite, portanto, o espectro de emissão não seria capaz de fornecer informações sobre as propriedades de absorção do material. Situações intermediárias teriam que ser analisadas caso a caso.

Portanto, enquanto a absorvância e a transmitância têm sua equivalência estabelecida pela lei de Lambert-Beer (vide Eq. 2.10), a intensidade da emissão luminosa se correlaciona com a absorvância apenas em determinadas condições. De todo modo, no caso de materiais de baixa dimensionalidade, a espectroscopia de excitação de PL é aceita como uma forma simples e

eficaz para simular o espectro de absorção (PELANT; VALENTA, 2012; GAUGLITZ, 2000; SAINI, 2016; YU; CARDONA, 2010).

A figura 14 apresenta resultados experimentais para o espectro de absorção de uma amostra de arseneto de Gálio (GaAs), com espessura de  $1 \mu m$ , a  $T = 1,2 K$  (WEISBUCH; BENISTY; HOUDRÉ, 2000). Nela, podemos observar a existência de diversos picos de absorção, associados à criação de pares elétron-buraco ligados pela interação coulombiana (éxcitons). O pico mais à esquerda (não indexado) é atribuído à formação de éxcitons localizados – e.g., devido à defeitos ou impurezas na amostra –, enquanto que os picos  $n = 1, 2, 3$  correspondem a éxcitons livres – primeiro, segundo e terceiro estado excitado, respectivamente. Com o aumento da energia do fóton incidente, os picos de absorção são substituídos por um *continuum*. A energia do gap de banda do material ( $E_g$ ) é obtida a partir da extrapolação  $n \rightarrow \infty$ , correspondendo ao início do referido *continuum* no espectro de absorção (BÖER; POHL, 2018; WEISBUCH; BENISTY; HOUDRÉ, 2000).

Trata-se de uma figura bastante elucidativa, pois permite-nos perceber que o *gap de banda ótico* – energia necessária para a formação do éxciton livre de menor energia ( $n = 1$ ) – não coincide com o *gap de banda do material* (também denominado *gap de banda eletrônico*). Devido à energia de ligação que mantém unido o par elétron-buraco, o gap de banda ótico sempre será inferior ao gap de banda eletrônico. Desse modo, fótons incidentes ressonantes com o gap de banda ótico são capazes de criar éxcitons, mas não necessariamente de gerar elétrons livres na banda de condução<sup>9</sup>.

### 2.3.2.2 Espectroscopia de fotoluminescência

O fenômeno da luminescência consiste na emissão de luz por uma amostra submetida a um estímulo externo. A produção de radiação pode decorrer de: aumento da temperatura (termoluminescência); injeção de elétrons e buracos (eletroluminescência); bombardeamento de elétrons (catodoluminescência); radiação ionizante (radioluminescência); reações químicas exotérmicas (quimioluminescência); alteração das propriedades mecânicas (mecanoluminescência); vibrações acústicas (sonoluminescência); excitação ótica (fotoluminescência).

A fotoluminescência, por sua vez, pode ser classificada em fosforescência e fluorescência, conforme o tempo de duração. Na primeira, o objeto oticamente excitado segue emitindo luz por um certo tempo após cessado o estímulo, tempo este longo o suficiente para que o decaimento radiativo seja observável a olho nu. Na segunda, a emissão de fótons é praticamente concomitante ao processo de excitação, isto é, ocorre em uma escala temporal da ordem de nanossegundos ou menos, demandando experimentos de espectroscopia para sua detecção (JAMESON, 2014; YU; CARDONA, 2010; MACHADO, 2010; PELANT; VALENTA, 2012).

Grosso modo, o processo de fotoluminescência em semicondutores envolve três etapas:

---

<sup>9</sup>Especialmente quando a energia de ligação dos éxcitons é elevada, comparada ao gap de banda eletrônico, como no caso das monocamadas de TMD.

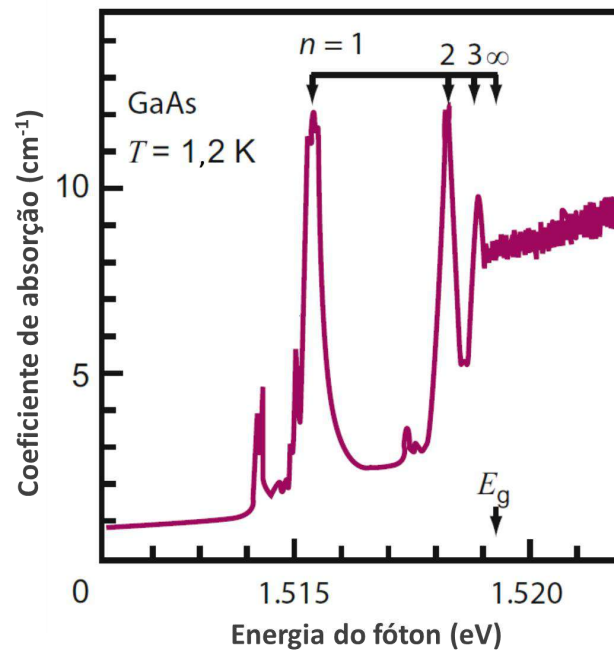


Figura 14 – Coeficiente de absorção versus energia do fóton, para uma amostra de GaAs, com espessura de  $1 \mu m$ , a  $T = 1,2 K$ . O índice  $n = 1, 2, 3$  mostra os picos de absorção de éxcitons livres (primeiro, segundo e terceiro estado excitado, respectivamente).  $E_g$  corresponde à energia do gap de banda da estrutura eletrônica da amostra. Fonte da imagem: Weisbuch, Benisty e Houdré (2000), Böer e Pohl (2018).

excitação, termalização e recombinação. Inicialmente, aplica-se sobre a amostra um feixe luminoso, cujos fótons possuem energia igual ou superior ao gap de banda. Alguns elétrons da banda de valência (VB – do inglês *valence band*) serão excitados para a banda de condução (CB – do inglês *conduction band*), deixando para trás orbitais não ocupados (buracos) com carga  $+e$ .

Os elétrons fotoexcitados apresentarão, a princípio, uma distribuição de não-equilíbrio, havendo estados fermiônicos com energia igual ao gap de banda e outros com energia razoavelmente superior à largura da banda proibida. Parte dessa energia excedente será dissipada na rede cristalina por meio de fônons, de modo que tais elétrons voltarão a estar próximos da janela radiativa, isto é, da região em torno das bordas da VB e da CB no espaço dos momentos. Uma vez atingido o quase-equilíbrio térmico, os elétrons na CB retornarão para a VB. O processo de recombinação elétron-buraco gerará um fóton com energia do gap de banda (YU; CARDONA, 2010; KITTEL, 2000). A Fig. 15 esquematiza os processos de excitação ótica, termalização e recombinação para um semiconductor com gap de banda direto<sup>10</sup>.

A depender do modo de utilização da fonte emissora de luz, os experimentos de espectroscopia de PL podem ser: estacionários ou resolvidos no tempo.

<sup>10</sup>Apresentamos a espectroscopia de PL em sua forma mais sua forma mais geral, de forma que o elétron fotoexcitado para a CB não está ligado ao correspondente buraco na VB. A partir de agora, focaremos na espectroscopia de PL voltada para a caracterização ótica de estados excitônicos (éxcitons, biéxcitons e tríons), devido ao escopo da presente pesquisa.

## Etapas do processo de fotoluminescência

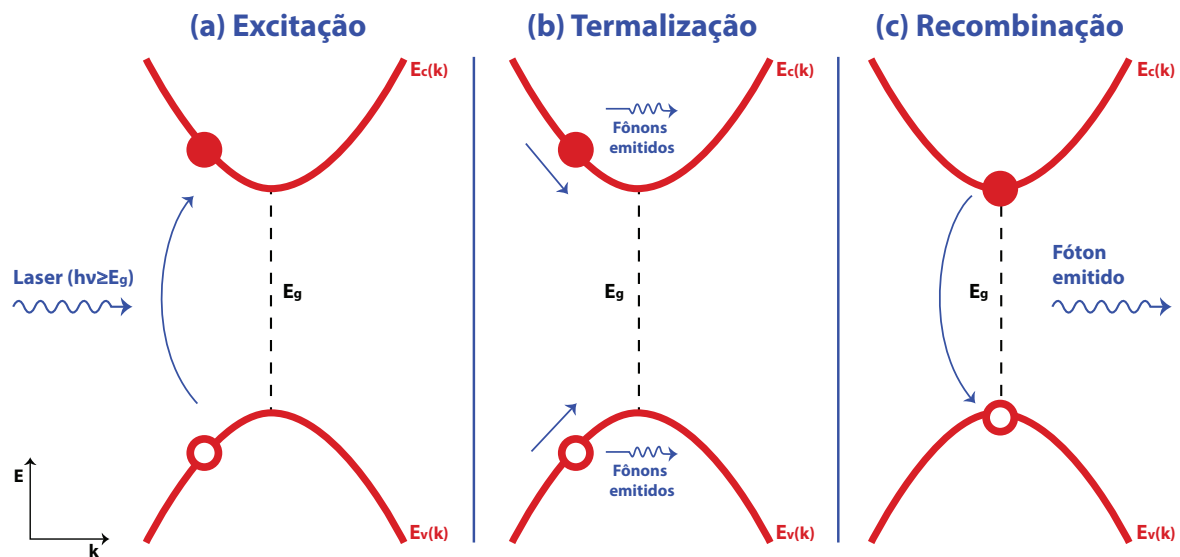


Figura 15 – Etapas da fotoluminescência em um semiconductor com gap de banda direto. Para facilitar a visualização, representamos apenas a fotoexcitação de um elétron (a) Excitação: a incidência do laser faz com que elétrons passem da VB para a CB, sem necessariamente estarem situados perto do mínimo da largura da banda proibida. (b) Termalização: os elétrons afastados da janela radiativa – e, portanto, mais energéticos – fornecem energia térmica para a rede cristalina, mediante a emissão de fônons. Com isso, deslocam-se na dispersão de banda para um estado mais próximo do equilíbrio térmico. (c) Recombinação: os elétrons na CB recombinam com os buracos na VB, emitindo fótons. As setas em azul servem apenas para guiar os olhos. a linha tracejada preta representa a energia do gap de banda ( $E_g$ ).  $E_v(k)$  ( $E_c(k)$ ) é a energia da VB (CB). Feito pelo autor.

Na espectroscopia de PL de estado estacionário, a amostra é excitada opticamente de maneira contínua e a emissão dos fótons é analisada. A frequência do laser deve ser igual ou superior à frequência do éxciton, a fim de possibilitar a existência de estados excitados. A depender da frequência de emissão dos fótons, éxcitons, biéxcitons ou tríons serão detectados.

Além da energia do fóton incidente, os parâmetros que podem ser alterados no experimento de estado estacionário são: densidade de potência do laser, polarização da luz incidente e temperatura (SAINI, 2016; JAMESON, 2014). Também é possível submeter a amostra a estímulos externos adicionais, tais como: injeção de elétrons (buracos) no material, com vistas à formação de tríons negativamente (positivamente) carregados (SINGH et al., 2016; HAO et al., 2017b; LUNDT et al., 2018); aplicação de campo magnético no plano, para permitir a emissão de fótons por estados opticamente inacessíveis; aplicação de campo magnético fora do plano, para quebrar a simetria de reversão temporal dos pontos K e K', aumentando a polarização de vale nos TMD 2D (ZHANG et al., 2017a; VASCONCELOS et al., 2018).

Os resultados apresentados nos capítulos 4 e 5 têm como base essa modalidade de espectroscopia. Os efeitos dos parâmetros supracitados na intensidade de PL dos estados excitônicos, assim como a descrição dos respectivos processos de espalhamento e recombinação, mediante equações de taxas, serão detalhados ao longo dos próximos capítulos.

Na espectroscopia de PL resolvida no tempo, busca-se investigar o tempo de vida de estados excitados, mediante a aplicação de um laser pulsante. No caso de monocamadas de TMD, em que os tempos de decaimento radiativo, a baixas temperaturas, são da ordem de dezenas de picossegundos, ou mesmo de centenas de femtossegundos (YAN et al., 2014; PALUMMO; BERNARDI; GROSSMAN, 2015; ROBERT et al., 2016; MOODY; SCHABLEY; XU, 2016; WANG et al., 2016), técnicas ultrarrápidas de *pump-probe* são utilizadas. Nela, o laser passa por aparatos óticos e é separado em dois feixes: de bombeio (*pump*, em inglês), responsável por interagir com a amostra e gerar as quasipartículas, e de sonda (*probe*, em inglês), responsável por avaliar as alterações nas propriedades do material fotoexcitado.

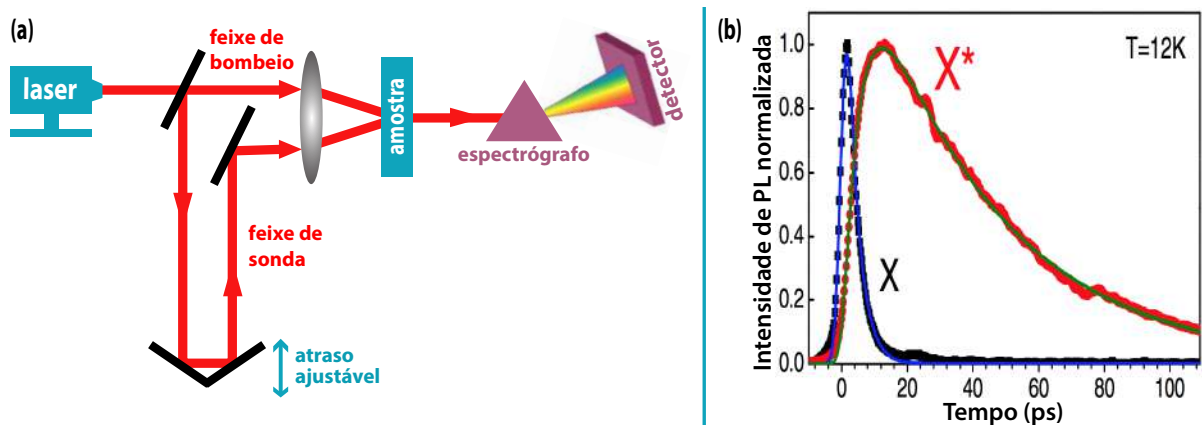


Figura 16 – (a) Esquema simplificado do aparato experimental de *pump-probe* para a espectroscopia de PL resolvida no tempo. Feito pelo autor. (b) Intensidade de PL em função do tempo de éxcitons (quadrados pretos) e tríons (círculos vermelhos), em uma monocamada de MoSe<sub>2</sub> a  $T=12\text{ K}$ . Ambas as curvas estão normalizadas de modo que o máximo corresponda a 1. Fonte da imagem: (GODDE et al., 2016).

Algumas observações são necessárias quanto a esta técnica. Primeiro, o tempo de duração do pulso do laser precisa ser inferior ao tempo de decaimento radiativo do estado excitado de interesse. Segundo, o feixe de sonda deve ser bem mais fraco que o feixe de bombeio, de modo a gerar o mínimo de excitação ótica na amostra. Terceiro, o atraso do feixe de sonda pode ser ajustável, para que possa detectar os efeitos do bombeio em diversos instantes após sua ocorrência. O painel (a) da Fig. 16 esquematiza, de maneira simplificada, o aparato experimental da técnica *pump-probe*.

A partir da contagem dos fótons emitidos em função do tempo, o estado excitado pode ter seu o tempo de vida calculado com base na largura da respectiva curva a meia altura (HILTON,

2011; JAMESON, 2014; PELANT; VALENTA, 2012; DRAGOMAN; DRAGOMAN, 2013). O painel (b) da Fig. 16 mostra a evolução temporal da intensidade de FL de éxcitons e trions em uma amostra 2D de MoSe<sub>2</sub> a  $T = 12 K$  (GODDE et al., 2016).

### 2.3.2.3 Espectroscopia Raman

Conforme mencionado anteriormente, os fótons incidentes interagem com matéria de diversas formas, podendo ser refletidos, absorvidos ou, em parcela consideravelmente menor, espalhados. O espalhamento com maior probabilidade de ocorrência é o espalhamento Rayleigh (elástico), no qual os fótons incidentes e espalhados têm a mesma energia, sem fornecer qualquer informação sobre a estrutura do material.

No espalhamento Raman (inelástico), o fóton incidente pode ter sua energia reduzida (deslocamento para o vermelho) ou aumentada (deslocamento para o azul). Essa diferença de energia entre a luz incidente e espalhada é medida nos experimentos que fazem uso dessa técnica. (SOLER; QU, 2012; CARVALHO, 2017).

A perda ou o ganho de energia pela radiação incidente, isto é, o desvio Raman, decorre principalmente da interação com fônons. Há, certamente, flutuações similares que podem causar espalhamentos inelásticos, tais como fônons e poláritons, estudados pelos espalhamentos Brillouin e Brillouin ressonante (YU; CARDONA, 2010). Como quase nenhuma preparação de amostra é necessária, a espectroscopia Raman é comumente usada para investigar nanomateriais, sendo um bom complemento para técnicas microscópicas e outras técnicas espectroscópicas (SOLER; QU, 2012).

O processo de espalhamento (elástico e inelástico) é descrito fisicamente a partir do binômio estado real-estado virtual. Ao incidir sobre a matéria, parte da radiação criará um estado virtual – altamente instável e, portanto, com tempo de vida bastante curto. Com o retorno do estado virtual para o estado real, fótons serão emitidos, com maior, menor ou a mesma energia que os fótons incidentes.

À temperatura ambiente, é possível que alguns átomos da amostra não estejam em seu estado fundamental. A depender do estado vibracional dos átomos estimulados óticamente, dois fenômenos poderão ocorrer para o espalhamento inelástico. Se o estado inicial for o estado fundamental, a incidência do fóton gera um estado virtual e o fóton é rapidamente reemitido. Com isso, o estado virtual decai para um estado vibracional real de maior energia. O fóton espalhado terá, pois, menor energia, com desvio para o vermelho, conhecido como desvio Stokes. Se o estado inicial for o estado excitado, devido à termalização, após a geração do estado virtual teremos um sistema composto pela amostra no estado fundamental e pelo fóton espalhado, com energia superior à do fóton incidente. Neste caso, o fóton terá sofrido um desvio para o azul, denominado desvio anti-Stokes (SMITH; DENT, 2019; YU; CARDONA, 2010).

A figura 17 esquematiza os processos de espalhamento Rayleigh e Raman (Stokes e



anti-Stokes), a partir da análises dos níveis de energia dos estados inicial e final. Ressalte-se que, mesmo a  $T = 300\text{ K}$ , a população de estados excitados é baixa, de acordo com a distribuição de Boltzmann. Desse modo, embora os espectros de Stokes e anti-Stokes conttenham a mesma informação de frequência, o espectro de Stokes é sempre mais intenso que o anti-Stokes, razão pela qual é mais utilizado na espectroscopia Raman (SOLER; QU, 2012; PERKOWITZ, 2012).

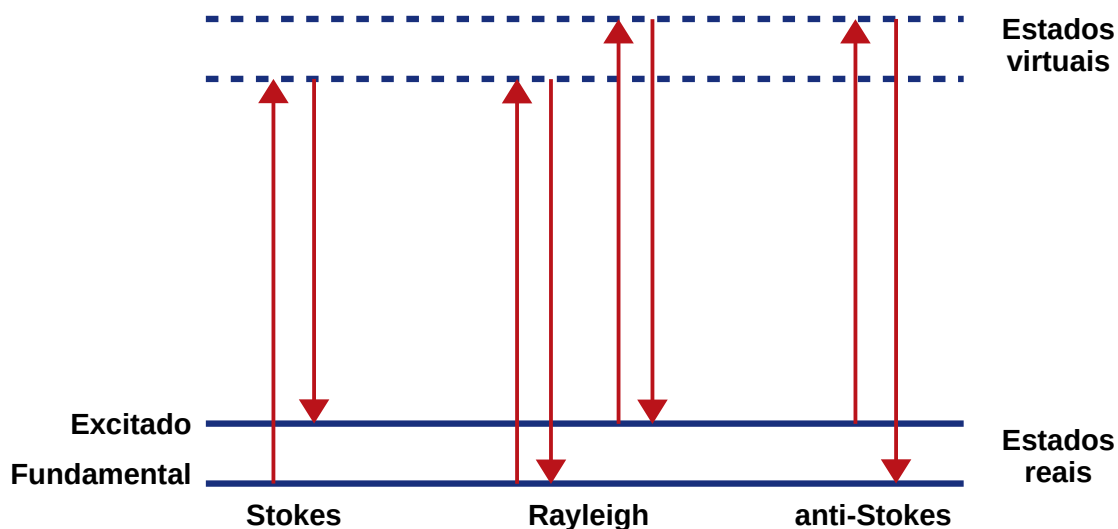


Figura 17 – Esquema dos espalhamentos Rayleigh e Raman, com base nos níveis de energia da amostra. As duas linhas horizontais abaixo (sólidas) indicam os estados vibracionais reais, que podem ser: fundamental ou excitado. As duas linhas horizontais acima (tracejadas) indicam os estados virtuais. As setas para cima indicam excitação a partir da incidência de um fóton, enquanto que as setas para baixo indicam o espalhamento, com a emissão de um fóton, cuja energia pode ser: menor, a mesma ou maior que a da radiação que incide sobre o material. Feito pelo autor.

Os equipamentos essenciais para a realização da espectroscopia Raman são (RODRIGUES; GALZERANI, 2012; COOPER et al., 2011; YU; CARDONA, 2010):

1. Fonte de luz.
2. Sistema de aparatos óticos.
3. Espectrógrafo.
4. Detector.

Resumidamente, o feixe de luz colimado e monocromático, proveniente da fonte emissora, é direcionado para a amostra. Após interagir com a matéria, a radiação seguirá para o espectrógrafo, por meio de aparatos como lentes e espelhos. O espectrógrafo dispersará espacialmente os fótons espalhados, conforme o comprimento de onda característico. Por fim, o detector

fará a contagem dos fótons para variadas frequências. Uma vez que a fração de fótons espalhados é significativamente inferior à de fótons transmitidos, os detectores utilizados na espectroscopia Raman devem ser altamente sensíveis.

Escapa ao escopo de nossa pesquisa o estudo das diversas variações dentro da presente técnica: Raman ressonante, Raman amplificada por superfície, Raman coerente anti-Stokes, Raman ressonante amplificada por superfície, entre outras. Importa somente notar, para fins de caracterização de monocamadas de TMD, o poder e a versatilidade da espectroscopia Raman, a qual é capaz de prover informações relevantes sobre a orientação cristalográfica e os espectros vibracionais de um cristal; além de permitir estimar o tamanho de uma amostra e, juntamente com as espectroscopias de absorção e de fotoluminescência, identificar a presença de defeitos - algo de extrema importância para a produção de materiais de baixa dimensionalidade em escala industrial.

## 3 Estrutura eletrônica, estados excitônicos e dinâmica de vale

A interação entre radiação e matéria pode levar à formação de pares elétron-buraco ligados pela interação coulombiana, denominados éxcitons. Em determinadas condições experimentais – por exemplo, densidade de potência do laser e dopagem de elétrons (buracos) da amostra –, outras quasipartículas podem ser criadas a partir dos pares elétron-buraco, tais como biéxcitons (*moléculas excitônicas*) e tríons (*íons excitônicos*), cujos sinais também são detectáveis por experimentos de PL.

Devido às regras de seleção ótica das monocamadas de TMD, a dinâmica de muitos corpos de tais quasipartículas se torna ainda mais complexa, pois envolve transições para estados óticamente inativos, espalhamentos (intra e intervale) entre estados excitônicos diversos etc. Adicionalmente, a depender da frequência do laser incidente, podemos ter éxcitons, biéxcitons e tríons com menor (tipo A) ou maior (tipo B) energia, conforme estejam associados ao ramo superior ou inferior da banda de valência (VB).

Antes de descrevermos as principais propriedades de éxcitons, biéxcitons e tríons em monocamadas de TMD<sup>1</sup>, detalharemos algumas propriedades da estrutura eletrônica de tais materiais, diretamente associadas a seu potencial inovador. Ao final do capítulo, trataremos de aspectos centrais da dinâmica de vale correspondente.

### 3.1 Estrutura da banda eletrônica

No capítulo 2, vimos que a estrutura eletrônica dos TMD 2D é caracterizada por gap de banda direto, no espectro visível, localizado nos pontos de alta simetria (e não-equivalentes) K e K' da primeira zona de Brillouin. Ademais, mencionamos que o forte acoplamento spin-órbita (SOC) em monocamadas de TMD quebra a degenerescência de spin nas bandas de valência e de condução. Por fim, abordamos, *en passant*, o acoplamento entre spin e vale existente nessas monocamadas. Precisamos, agora, fornecer algumas informações adicionais sobre essas propriedades, indispensáveis para a compreensão das regras de seleção ótica e demais características da dinâmica de vale.

A figura 18 mostra a estrutura de banda de uma monocamada de WSe<sub>2</sub>, obtida a partir do método da ligação forte (TB – do inglês *tight binding*). Para o cálculo, consideramos apenas as ligações de primeiros vizinhos entre os metais de transição e as contribuições dos orbitais

<sup>1</sup>Certamente, tais quasipartículas não esgotam todas as possibilidades de estados excitônicos. A título ilustrativo, da combinação entre um éxciton e um tríon pode resultar um biéxciton carregado (HAO et al., 2017a).

atômicos  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$  e  $d_{x^2-y^2}$  do metal de transição<sup>2</sup>.

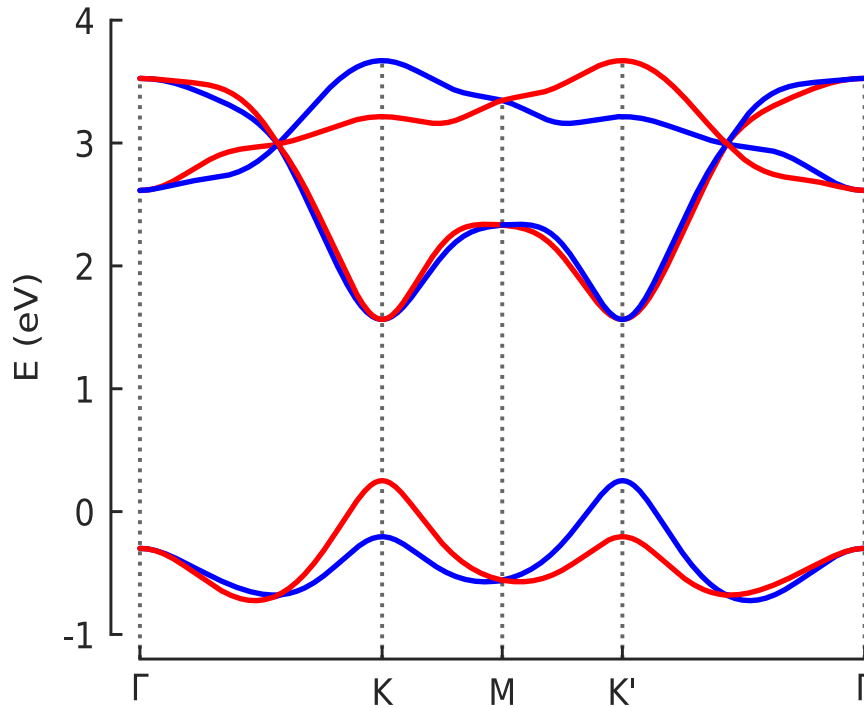


Figura 18 – Estrutura de banda de uma monocamada pristina de  $WSe_2$ , com interação spin-órbita. Cor vermelha (azul) indica o estado de spin para cima (para baixo), utilizando-se a representação de elétron para a banda de valência (e.g. uma banda com spin para cima terá elétrons com spin para cima e buracos com spin para baixo). Feito pelo autor, com base nos parâmetros de Liu et al. (2013).

A tabela 4 apresenta valores, obtidos por DFT, para o gap de banda do material e as separações de energia na banda de valência (VB) e na banda de condução (CB), decorrentes da quebra de degenerescência de spin – para os seguintes materiais:  $MoS_2$ ,  $WS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $WSe_2$  (ROLDÁN et al., 2014).

Tabela 4 – Gap de banda ( $E_g$ ) e quebra de degenerescência de spin das bandas de valência e de condução, obtidos por DFT – Roldán et al. (2014).

Monocamada	$E_g$ (eV)	VB (eV)	CB (eV)
$MoS_2$	1,715	0,153	0,0041
$WS_2$	1,659	0,439	0,0333
$MoSe_2$	1,413	0,193	0,0258
$WSe_2$	1,444	0,439	0,0396

<sup>2</sup>Trata-se, certamente, de uma aproximação simplificada, porém suficiente para representar a quebra de degenerescência de spin em torno dos pontos K (em nosso cálculo, apenas os orbitais atômicos  $d_{xy}$  e  $d_{x^2-y^2}$  contribuem para o *splitting* de spin). Remetemos ao leitor ao anexo A para uma descrição detalhada do TB utilizado.

O *splitting* na VB decorre principalmente de contribuições dos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{xy}$  do metal de transição (BRAGANÇA et al., 2019; ZHU; CHENG; SCHWINGENSCHLÖGL, 2011), sendo da ordem de centenas de meV. Devido à elevada separação de energia, as transições interbanda óticamente permitidas dos ramos superior e inferior da VB encontram-se bem definidas e separadas.

Por sua vez, a forma da CB em torno dos pontos com gap de banda direto decorre principalmente do orbital  $d_{z^2}$  do metal de transição, com pequenas contribuições dos orbitais  $p_x$  e  $p_y$  do calcogênio. Como o momento angular do orbital  $d_{z^2}$  é zero, este componente não contribui para a separação de energia na CB em uma aproximação de primeira ordem. Os efeitos de segunda ordem do orbital  $d_{z^2}$ , juntamente com a hibridização de orbitais  $d$  dos átomos-M e orbitais  $p$  dos átomos-X são responsáveis por gerar a estrutura fina de spin na CB – cuja separação de energia é da ordem de meV ( $\text{MoS}_2$ ) a dezenas de meV ( $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ), como indicado na tabela 4 (BRAGANÇA et al., 2019; YU et al., 2015; KOŚMIDER; GONZÁLEZ; FERNÁNDEZ-ROSSIER, 2013).

Conforme mostraremos mais adiante, a conservação de spin é um dos requisitos para que haja fotocriação de éxcitons. Dependendo do metal que compoñha a monocamada de TMD (Mo ou W), teremos configurações de spin opostas na CB, devido à diferença de sinal da interação spin-órbita<sup>3</sup>. Nos materiais à base de molibdênio, o ramo inferior da CB possui o mesmo spin que o ramo superior da VB, de modo que o estado excitônico de menor energia é óticamente acessível.

Diversamente, nos materiais à base de tungstênio, os ramos inferior da CB e superior da VB terão spins opostos, resultando, com isso, na inacessibilidade ótica do estado excitônico fundamental. Por tais motivos, denominamos *claras (escurcidas)* as monocamadas à base de Mo (W). Os painéis (a) e (b) da Fig. 19 esquematizam as configurações de spin de monocamadas à base de molibdênio e tungstênio, respectivamente.

Nas monocamadas de TMD há também uma regra de seleção de vale. Mediante o uso de luz circularmente polarizada, podemos estimular a fotocriação de éxcitons em apenas um dos vales. Enquanto o vale K responde à polarização circular à direita ( $\sigma_+$ ), o vale K' responde à luz circular à esquerda ( $\sigma_-$ ). A luz com polarização linear, por sua vez, é capaz de acionar ambos os pontos de alta simetria com gap de banda direto – algo de se esperar, haja visto ser possível escrever-se esta polarização enquanto combinação linear daquelas, isto é,  $\sigma_+ + \sigma_-$ .

Para finalizar essas considerações preliminares sobre a estrutura eletrônica, recordemos que, no TMD 2D, a assimetria de inversão espacial e a forte interação spin-órbita, juntamente com a preservação da simetria de reversão temporal, vinculam as configurações de spin aos respectivos vales ocupados pelas quasipartículas. O acoplamento spin-vale, teoricamente previsto (XIAO et al., 2012; XU et al., 2014) e experimentalmente comprovado (CAO et al., 2012; ZENG et al.,

<sup>3</sup>No caso dos ramos da VB, ainda que o *splitting* de energia mude conforme o metal de transição (vide tabela 4), as configurações de spin não são alteradas.

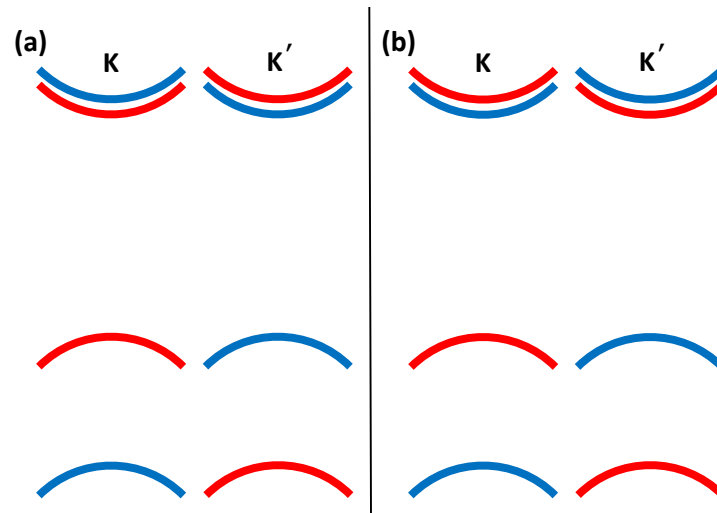


Figura 19 – Configurações de spin em torno dos pontos K e K' de monocamadas de (a) MoX<sub>2</sub> e (b) WX<sub>2</sub> (X=S, Se, Te). No WX<sub>2</sub>, a configuração de spin dos ramos da CB é invertido em relação à do MoX<sub>2</sub>. Cor vermelha (azul) indica o estado de spin para cima (para baixo), utilizando-se a representação de elétron para a VB. Feito pelo autor.

2013; ZENG et al., 2012; MAK et al., 2012), fornece um grau de liberdade adicional para esses materiais. Remetemos o leitor às subseções 3.3.1 e 3.3.2 para maiores detalhes.

## 3.2 Estados excitônicos

### 3.2.1 Éxcitons

Devido ao confinamento quântico e à blindagem reduzida, os TMD 2D apresentam fortes interações coulombianas (MOURI et al., 2014; DIAS et al., 2016), favorecendo a formação de pares elétron-buraco fortemente ligados e com grande massa efetiva. As monocamadas de TMD comportam éxcitons com energia de ligação bem superior à verificada em semicondutores convencionais, da ordem de centenas de meV (ROBERT et al., 2016; GODDE et al., 2016; MAK et al., 2013; GAO et al., 2016; PLECHINGER et al., 2016b), de modo que, naqueles materiais, os éxcitons são observados mais facilmente a temperaturas elevadas (PARADISANOS et al., 2017; AHN et al., 2016).

Em materiais com constante dielétrica pequena, elétron e buraco estarão fortemente ligados, com deslocalização da ordem de uma célula unitária. Esses éxcitons, denominados *éxcitons de Frenkel*, possuem energia de ligação da ordem de  $0,1 \sim 1 \text{ eV}$ , sendo geralmente encontrados em cristais iônicos.

Em materiais com constante dielétrica alta, os efeitos de blindagem enfraquecem a interação coulombiana entre elétron e buraco, aumentando significativamente o raio dos éxcitons

no espaço das posições. Esses éxcitons, denominados *éxcitons de Wannier-Mott*, possuem massa efetiva baixa e energia de ligação por volta de  $0,01 eV$  (KITTEL, 2000; KOLOBOV; TOMINAGA, 2016; STEINER, 2016). Nos semicondutores convencionais, devido à fraca interação coulombiana entre elétron e buraco, ocorre a formação de éxcitons de Wannier-Mott.

É interessante notar que, conforme passamos dos cristais *bulk* para as monocamadas de TMD, as definições acima – comuns em manuais de estado sólido e de física dos semicondutores (KITTEL, 2000; PELANT; VALENTA, 2012; YU; CARDONA, 2010) – apenas fazem sentido se pensadas enquanto extremos de um espectro de configurações possíveis. No caso das monocamadas de TMD, os pares elétron-buraco possuem deslocalização elevada (típica de éxcitons de Wannier-Mott), porém forte interação coulombiana (típica de éxcitons de Frenkel). Isto porque, apesar da constante dielétrica elevada dos TMD, responsável pela deslocalização, o confinamento quântico da monocamada anula sensivelmente os efeitos da blindagem, aumentando, com isso, a energia de ligação do éxciton.

Há outra diferença importante entre a formação de éxcitons em monocamadas de TMD e em semicondutores convencionais com gap de banda direto – e.g., arseneto de gálio (GaAs). Nestes materiais, os éxcitons são criados no centro da primeira zona de Brillouin (ponto  $\Gamma$ ); naqueles, a geração das quasipartículas se dá nas quinas da primeira zona de Brillouin (pontos  $K$  e  $K'$ ), abrindo caminho para a manipulação do grau de liberdade de vale correspondente e o desenvolvimento da valetrônica (MOODY et al., 2015). Ademais, éxcitons em monocamadas de TMD interagem fortemente com fônons acústicos, em comparação com estruturas convencionais de poços quânticos à base de GaAs (SHREE et al., 2018).

Para que haja fotocriação de éxcitons, três regras de seleção ótica são necessárias (YU; YAO, 2017; RIVERA et al., 2016; ROLDÁN et al., 2017):

1. Frequência dos fótons incidentes igual ou superior ao gap de banda ótico.
2. Conservação de momento.
3. O spin total zero para o sistema elétron-buraco.

Ao incidirem sobre a monocamada de TMD, alguns dos fótons serão absorvidos pelos elétrons na VB<sup>4</sup>. Os elétrons fotoexcitados transitarão para a CB, deixando naquela banda um buraco, com carga de sinal oposto. Havendo conservação de momento e de spin, serão formados pares elétron-buraco unidos pela interação coulombiana. Por serem criados a partir da estimulação ótica e passíveis de decaimento radiativo, tais estados são denominados éxcitons claros.

---

<sup>4</sup>A força de oscilador – probabilidade de transição entre estados em função da interação luz-matéria – é alta em monocamadas de TMD, podendo resultar em até 20% de absorção ótica (MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016; MUELLER; MALIC, 2018).

O éxciton claro é necessariamente um tipo de éxciton direto, isto é, o par elétron-buraco localiza-se ou em torno do ponto K ou em torno do ponto K' da primeira zona de Brillouin, com momento do centro de massa igual a zero. Não é possível, por exemplo, criar-se óticamente um éxciton com um buraco na banda de valência em torno do ponto K (K') e um elétron na banda de condução em torno do ponto K' (K). Este tipo de éxciton, denominado indireto (ou proibido pelo momento), pode surgir a partir de mecanismos de espalhamento – decorrentes, por exemplo, da absorção ou emissão de fônons –, mas não da interação luz-matéria. Por tal motivo, é também denominado de éxciton escuro (LINDLAU et al., 2017; ZHANG et al., 2017a; JADCZAK et al., 2017).

Além de proibidos pelo momento, os éxcitons escuros podem ser proibidos pelo spin (BRANGANÇA et al., 2019; BARANOWSKI et al., 2017; ZHANG et al., 2018). Neste caso, a inacessibilidade ótica surge do efeito do acoplamento spin-órbita nas bandas de condução e valência das monocamadas de TMD.

A Fig. 20 mostra, em representação de uma partícula no espaço dos momentos, os éxcitons claro e escuros (proibido pelo spin e proibido pelo momento) em uma monocamada de WX<sub>2</sub><sup>5</sup>. Esta forma de esquematização das bandas é de extrema utilidade para a análise da dinâmica de vale no TMD 2D. Como trabalhamos usualmente com um laser ressonante com o gap de banda ótico, é de se esperar que os éxcitons fotocriados tenham baixa energia, povoando as regiões próximas aos pontos de alta simetria com gap de banda direto. De fato, podemos pensar a Fig. 20 como uma ampliação da Fig. 18 na região dos vales K e K'.

Como a conservação de spin constitui uma das exigências para que haja fotocriação de éxcitons, os pares de elétron-buraco óticamente acessíveis terão necessariamente configuração de spin paralela (representação de elétron para a VB)<sup>6</sup>. A configuração de spin do éxciton pode, no entanto, tornar-se antiparalela, mediante a relaxação do spin do elétron que compõe a quasipartícula. Devido à pequena separação de energia entre os ramos da CB, esse tipo de espalhamento é recorrente em monocamadas de TMD.

Uma vez ocorrido o spin *flip* do elétron, o éxciton passará a ter configuração antiparalela e não poderá decair radiativamente, emitindo um fóton com o retorno do elétron à VB, mas apenas não-radiativamente, emitindo fônons no processo de retorno. Este éxciton é denominado éxciton escuro (proibido pelo spin). A existência de éxcitons escuros foi identificada experimentalmente por espectroscopia de PL resolvida no tempo (ZHANG et al., 2015), magneto-fotoluminescência (MOLAS et al., 2017; ZHANG et al., 2017a) e espectroscopia de infravermelho (FEIERABEND et al., 2017; MALIC et al., 2018).

<sup>5</sup>Na Fig. 20, indicam-se apenas os éxcitons do tipo A, nos quais o buraco ocupa o ramo superior da VB. Caso o buraco se situe no ramo inferior da VB, teremos um éxciton do tipo B, conforme explicaremos ainda nesta subseção.

<sup>6</sup>Na literatura, podemos encontrar referências à configuração de spin dos éxcitons claros como sendo paralela ou antiparalela, o que pode gerar ambiguidades quando não explicitada a representação adotada para a banda de valência. Se utilizamos a representação de elétron (buraco) para a VB, então o éxciton claro terá configuração de spin paralela (antiparalela). De todo modo, importa que o par elétron-buraco óticamente acessível terá spin total 0, isto é, buraco com spin 1/2 (-1/2) e elétron com spin -1/2 (1/2).



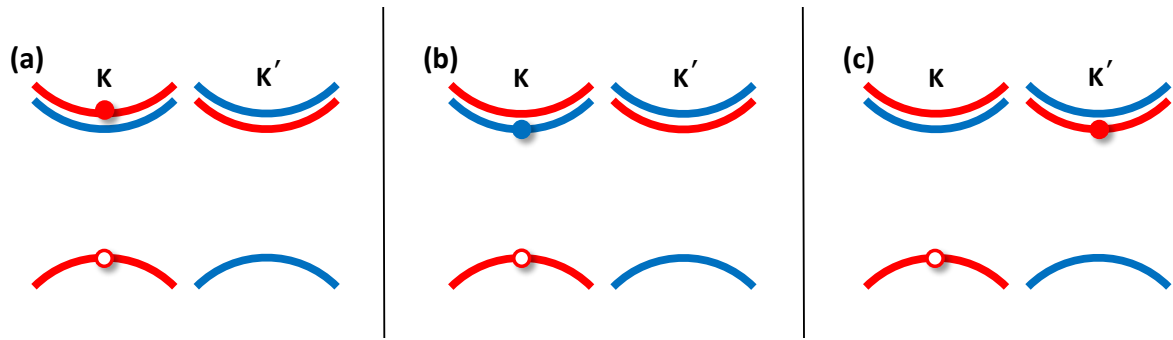


Figura 20 – Configurações de spin dos éxcitons opticamente acessíveis e inacessíveis em monocamadas de  $WX_2$ . (a) Éxciton fotocriado (claro), (b) Éxciton proibido (escuro) pela conservação de spin e (c) Éxciton proibido (escuro) pela conservação de momento. Cor vermelha (azul) indica o estado de spin para cima (para baixo), utilizando-se a representação de elétron para a VB. Devido à simetria de reversão temporal, representamos os estados excitônicos apenas para o vale K (ainda que o éxciton indireto tenha o elétron no vale  $K'$ , costuma-se classificá-lo conforme o vale em que o buraco esteja presente). Feito pelo autor.

Ao tratarmos das quasipartículas descritas até o momento, consideramos apenas o ramo da banda de valência com maior energia e os ramos da banda de condução associados à estrutura fina de spin. Ocorre que a quebra de degenerescência de spin na VB também gera uma regra de seleção ótica com consequências para a formação dos estados excitônicos. Mediante a frequência de excitação escolhida, podemos criar éxcitons do tipo A (menos energéticos) ou éxcitons do tipo B (mais energéticos) (YU; YAO, 2017; CHEN et al., 2017). Dito de outro modo, os éxcitons são classificados em razão do ramo da VB ocupado pelo buraco.

Na figura 21, representamos a excitação ótica de uma monocamada do tipo  $MoX_2$ . O laser linearmente polarizado gerará, nos vales K e  $K'$ , éxcitons claros do tipo A ou do tipo B, a depender da frequência do laser incidente. No presente estudo, assumimos que o laser é ressonante com éxcitons do tipo A, permitindo-nos considerar apenas os estados excitônicos cujo buraco ocupa o ramo superior da banda de valência (modelo de três bandas)<sup>7</sup>. A subseção 3.3.2 detalha as regras de seleção ótica associadas ao acoplamento spin-vale.

### 3.2.2 Tríons

Ao contrário dos éxcitons claros, os tríons não podem ser criados diretamente a partir da incidência do laser. Dependem, portanto, da formação de éxcitons e necessitam, ademais, da existência de portadores de carga (elétrons ou buracos) excedentes. Tais portadores podem ser introduzidos por dopagem química, eletroquímica, de tensão de porta (*gate voltage*), residual ou fotodopagem. A existência de éxcitons carregados (tríons) em monocamadas de TMD foi

<sup>7</sup>Remetemos o leitor aos capítulos 4 e 5 para maiores detalhes.

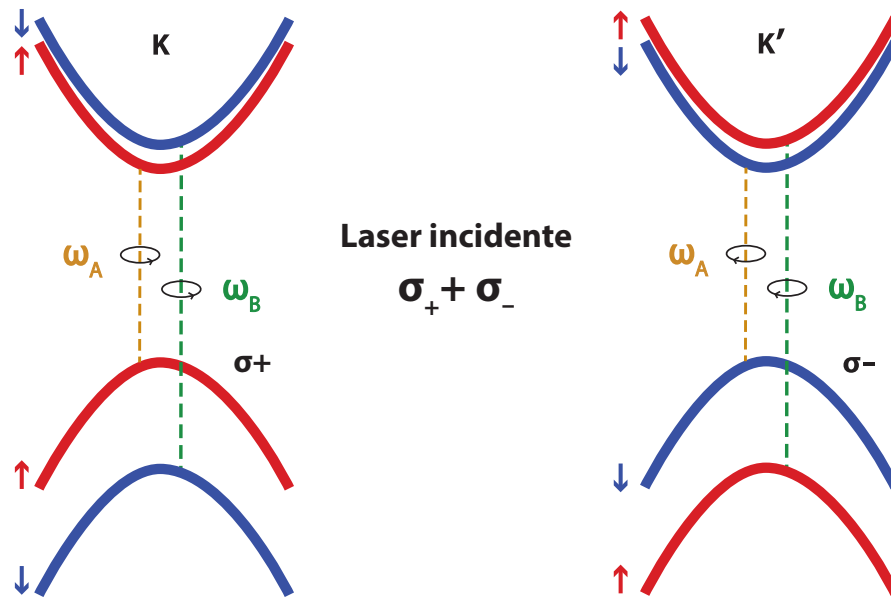


Figura 21 – Representação das curvas de dispersão nos pontos K e K' da primeira zona de Brillouin de monocamadas à base de molibdênio. A cor vermelha (azul) indica o estado de spin para cima (para baixo), utilizando-se a representação de elétron para a VB. A frequência de ressonância para a fotocriação de éxcitons-A (éxcitons-B) é indicada em amarelo (verde). Feito pelo autor.

experimentalmente comprovada, inclusive à temperatura ambiente<sup>8</sup> (ROSS et al., 2014; ??; CADIZ et al., 2016; LUNDT et al., 2018; WU et al., 2018; SHANG et al., 2015; WEN et al., 2019; BORGHARDT et al., 2017; SERCOMBE et al., 2013).

A figura 22 mostra resultados experimentais para o espectro de absorção de éxcitons e trions em uma monocamada eletricamente carregada de MoS<sub>2</sub>. No painel (a), a  $T = 5 K$ , é possível observar os picos de absorção correspondentes aos éxcitons do tipo A e do tipo B. O pico relativo ao trion é indicado no *inset*. No painel (b), a variação do espectro de absorção de éxcitons e trions com a temperatura é apresentada. Ambos os picos mostram um desvio para o vermelho com o aumento da temperatura.

Em materiais negativamente dopados<sup>9</sup>, há trions claros do tipo singlete ( $|X_s^- \rangle$ ) e tripleto ( $|X_t^- \rangle$ ), os quais formam a estrutura fina dos trions. No primeiro, o éxciton claro une-se a um elétron adicional do mesmo vale, enquanto que no segundo o elétron extra provém do vale oposto na camada da banda de condução com menor energia.

A energia de ligação do  $|X_s^- \rangle$  e  $|X_t^- \rangle$  na monocamada de WSe<sub>2</sub> é igual a 34 meV e 23 meV, respectivamente (ZHANG et al., 2017a). Essa diferença de energia decorre das diferentes configurações de spin dos estados tripleto e singlete: no tripleto há uma interação de troca extra, reduzindo a energia de ligação em 11 meV. Além de emitir um fóton, a recombinação radiativa

<sup>8</sup>À exceção das monocamadas de WSe<sub>2</sub> sob um regime de altas temperaturas.

<sup>9</sup>Em nossa pesquisa, trataremos apenas da formação de trions em monocamadas de WX<sub>2</sub> dopadas com elétrons, razão pela qual optamos por não detalhar os *cátions excitônicos*, formados por um éxciton ligado a um buraco.

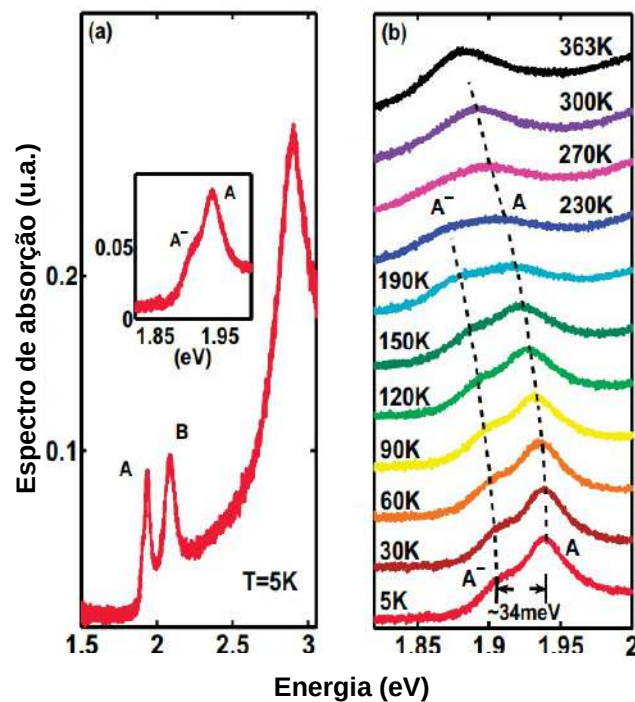


Figura 22 – Espectro de absorção de éxcitons e tríons em uma monocamada de MoS<sub>2</sub>. (a) A  $T = 5 K$ , são identificados dois picos de absorção, atribuídos a éxcitons do tipo A e do tipo B. No *inset* é mostrado um pequeno pico, atribuído aos tríons. (b) Espectro de absorção medido para diferentes temperaturas. As linhas tracejadas servem de guia para a posição dos picos de absorção de éxcitons e tríons do tipo A conforme a temperatura. Fonte da imagem: Zhang et al. (2014).

do tríon libera um elétron na CB.

Similarmente aos éxcitons, tríons também possuem um estado óticamente inacessível ( $|X_d^- \rangle$ ), composto de um éxciton escuro e um elétron extra no outro vale, conforme mostrado na Fig. 23.

Enquanto os éxcitons realizam somente transporte de energia, os tríons também são capazes de transportar carga, uma vez que não são eletricamente neutros. O movimento dos tríons na rede cristalina pode ser, inclusive, controlado mediante a aplicação de um campo elétrico, o que serve de motivação para o desenvolvimento de pesquisas voltadas para a prototipação de dispositivos optoeletrônicos.

### 3.2.3 Biéxcitons

Conforme aumentamos a densidade de potência do laser incidente, mais fótons incidirão sobre a amostra. Com isso mais pares elétron-buraco serão criados, intensificando a emissão associada aos éxcitons claros.

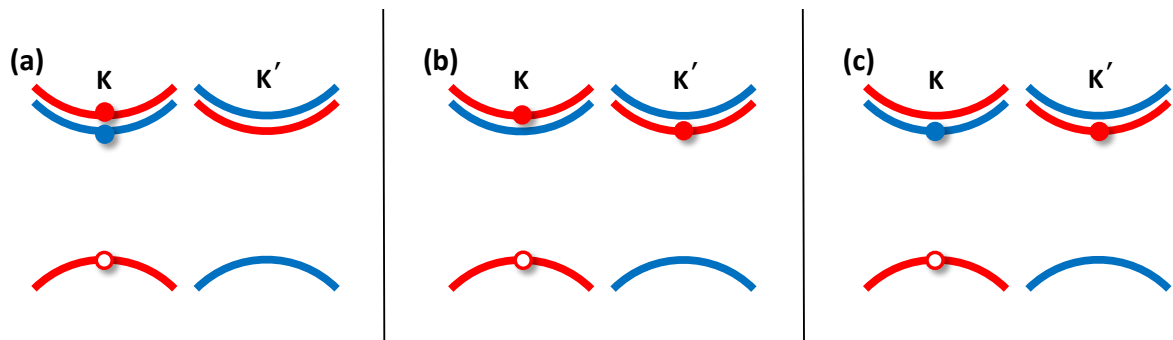


Figura 23 – Configurações de spin dos trions com carga negativa em monocamadas de  $WX_2$ . (a) Trion singleto (claro), (b) Trion tripleto (claro) e (c) Trion escuro. Cor vermelha (azul) indica o estado de spin para cima (para baixo), utilizando-se a representação de elétron para a VB. Devido à simetria de reversão temporal, representamos os trions ocupando o vale K somente. Feito pelo autor.

Há, contudo, sutilezas subjacentes a esse processo. Quando olhamos para o espectro de PL normalizado pela fluência do laser, percebemos que a intensidade relativa de PL diminui com o aumento da concentração de fótons incidentes. Isto sugere uma resposta não-linear da emissão excitônica, atribuível ao processo de aniquilação éxciton-éxciton (KOLOBOV; TOMINAGA, 2016; MOURI et al., 2014), conforme indicado nos painéis (a) e (b) da Fig. 24.

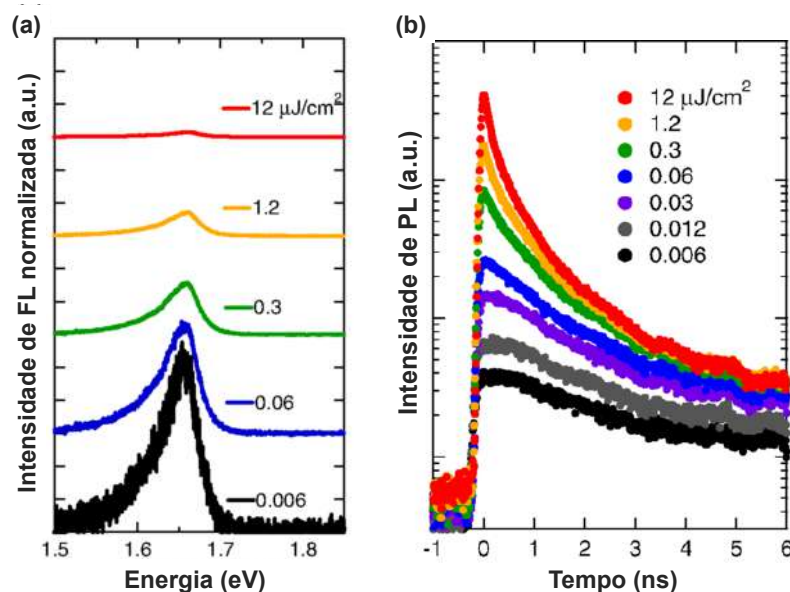


Figura 24 – Fotoluminescência de uma monocamada de  $WSe_2$ . (a) Espectro de PL normalizado conforme a fluência do laser. (b) Decaimento da intensidade de PL em função do tempo, para diferentes valores de fluência. O eixo vertical está em escala logarítmica. Fonte da imagem: Mouri et al. (2014).

Em um regime de alta densidade de potência de laser, portanto, colisões entre éxcitons são esperadas. Dada a existência de forte interação coulombiana nas monocamadas de TMD,

a aniquilação de pares de éxcitons permitirá a formação de quasipartículas de quatro corpos, denominadas biéxcitons (YOU et al., 2015; MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016).

Recorrendo a uma analogia, podemos comparar o éxciton com o átomo de hidrogênio, em que o buraco faria o papel do núcleo atômico <sup>10</sup>. Na mesma linha, o biéxciton seria uma *molécula* composta por dois éxcitons – à semelhança do  $H_2$  – e o tríon seria um *íon excitônico* – análogo ao  $H^-$ .

Como os biéxcitons em TMD 2D possuem energia de ligação em torno de  $50 \sim 70 \text{ meV}$  (MAI et al., 2013) – superior, portanto, à energia térmica a  $T = 300 \text{ K}$  ( $k_b T = 25,85 \text{ meV}$ , onde  $k_b$  é a constante de Boltzmann) – espera-se que tais quasipartículas sobrevivam à temperatura ambiente, o que já foi comprovado em experimentos de PL (PARADISANOS et al., 2017).

Os biéxcitons do tipo A são classificados conforme a acessibilidade ótica dos pares elétron-buraco que o compõem, podendo ser (MOLAS et al., 2017; SIE et al., 2015; YOU et al., 2015; QU et al., 2019):

1. claro-claro intravale.
2. claro-claro intervale.
3. claro-escuro intravale.
4. claro-escuro intervale.
5. escuro-escuro intravale.
6. escuro-escuro intervale.

A figura 25 esquematiza as quasipartículas supramencionadas, em representação de uma partícula, para uma monocamada de  $WX_2$ . Por simplicidade, e considerando a simetria de reversão temporal, representamos os casos intravale apenas no vale K. Ressalte-se que a configuração de spin da banda de condução de monocamadas à base de tungstênio é invertida em relação àquela observada em monocamadas de molibdênio (vide subseção 3.3.1).

Quanto à emissão de luz, os biéxcitons claro-claro decaem por meio da recombinação radiativa de um dos pares elétron-buraco, o que leva também à formação de um éxciton. No caso do biéxciton claro-escuro (intra e intervale), a emissão de um fóton é acompanhada pela formação de um éxciton escuro proibido pelo spin, no mesmo vale em que ocorre a emissão ou no vale oposto (QU et al., 2019). Ressalte-se que, sob determinadas condições experimentais, a intensidade de PL dos biéxcitons pode superar a dos éxcitons (YOU et al., 2015).

<sup>10</sup>Há limitações para a referida analogia. As energias de transição para os estados excitônicos em monocamadas de TMD, por exemplo, não seguem rigorosamente a série de Rydberg. (CHERNIKOV et al., 2014; KOLOBOV; TOMINAGA, 2016).

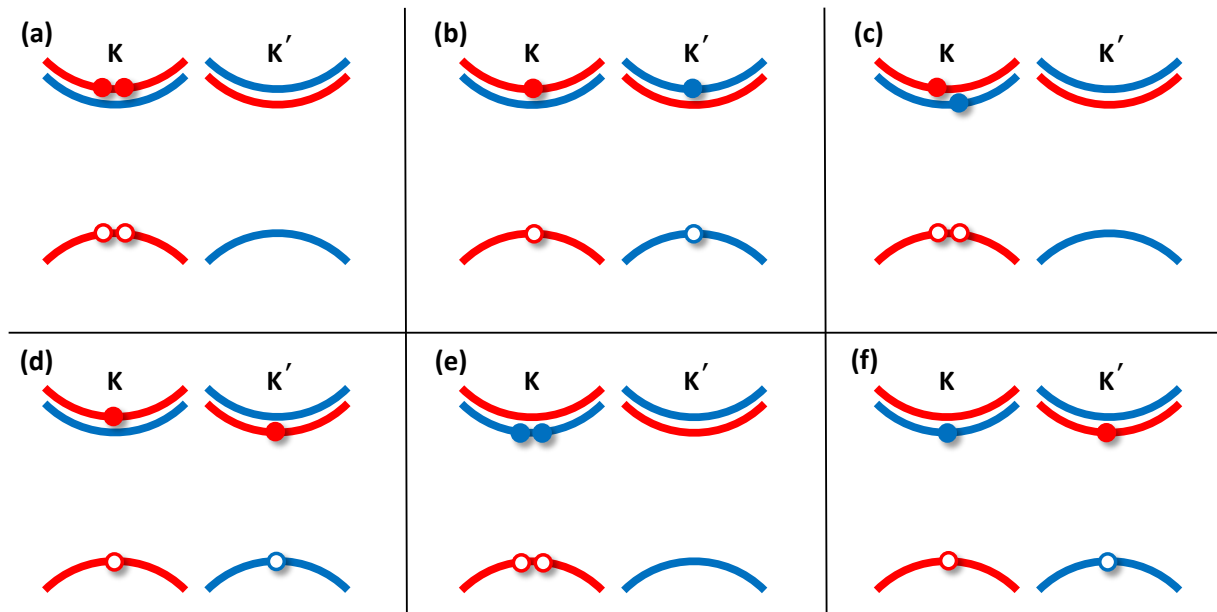


Figura 25 – Diagrama de formação de biéxcitons do tipo A em monocamadas de  $WX_2$ . (a) biéxciton claro-claro intravale. (b) biéxciton claro-claro intervalale. (c) biéxciton claro-escuro intravale. (d) biéxciton claro-escuro intervalale. (e) biéxciton escuro-escuro intravale. (f) biéxciton escuro-escuro intervalale. A cor vermelha (azul) indica o estado de spin para cima (para baixo), utilizando-se a representação de elétron para a VB. Feito pelo autor.

### 3.3 Dinâmica de vale

#### 3.3.1 Interação spin-órbita em monocamadas de TMD

Vejam, agora, as consequências da acessibilidade ótica do estado excitônico fundamental para a dinâmica de vale. Em monocamadas à base de molibdênio (monocamadas claras), o ramo da CB que permite a formação do éxciton claro é o de menor energia, favorecendo a formação de éxcitons claros e reduzindo a probabilidade de espalhamento para estados escuros. Com isso, em um regime de baixas temperaturas, as monocamadas do tipo  $MoX_2$  possuem intensidade de PL elevada. Conforme a amostra é termicamente excitada, as transições para éxcitons escuros se tornam mais prováveis, levando a uma maior dissipação de energia na rede cristalina, associada a decaimentos não radiativos. Consequentemente, a emissão de éxcitons claros, no  $MoX_2$  2D, reduz-se a altas temperaturas.

No caso das monocamadas à base de tungstênio (monocamadas escurecidas) ocorre o contrário, pois as configurações de spin da CB são invertidas em comparação com aquelas do  $MoX_2$ . Consequentemente, a baixas temperaturas, a probabilidade de espalhamento dos éxcitons fotocriados para o estado excitônico proibido pelo spin é elevada. Isto porque, nas monocamadas de  $WX_2$ , os éxcitons escuros possuem menor energia que os éxcitons claros.

Por sua vez, a excitação térmica contribui para que os éxcitons escuros rompam mais

facilmente a barreira de energia associada à configuração de spin, aumentando, com isso, a concentração de éxcitons claros. Daí decorre o comportamento atípico dos materiais 2D à base de tungstênio, em comparação com semicondutores clássicos, qual seja: a intensidade de PL aumenta com a temperatura, ao invés de diminuir (JADCZAK et al., 2017; ZHANG et al., 2015; YAN et al., 2014). A Fig. 26 apresenta dados experimentais para a intensidade de PL em função da temperatura, nas monocamadas de MoSe<sub>2</sub> (EDELBERG et al., 2019) e WS<sub>2</sub> (JADCZAK et al., 2017) – símbolos azuis e vermelhos, respectivamente. As emissões excitônicas foram normalizadas separadamente, de modo que o máximo de cada uma delas correspondesse a 1.

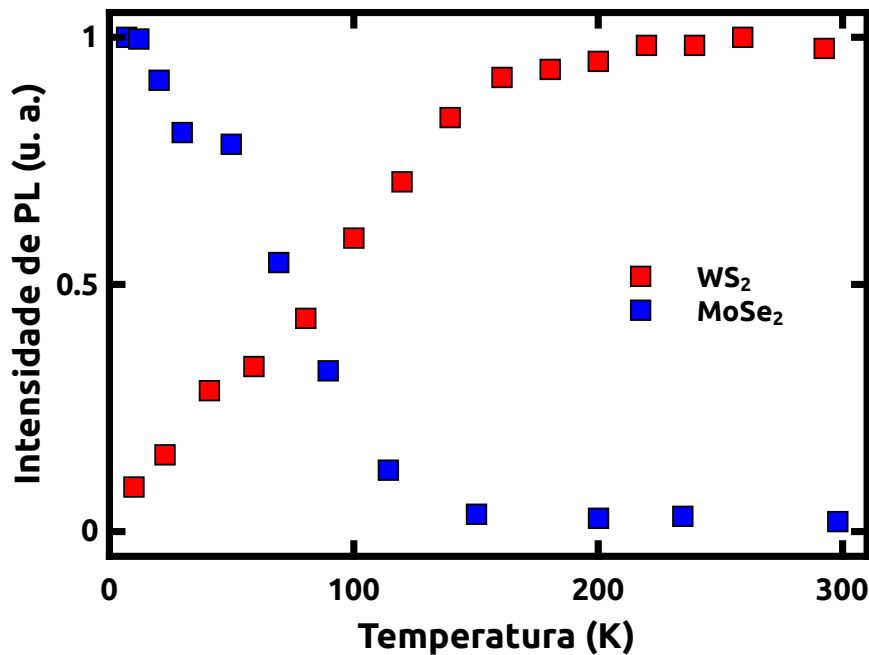


Figura 26 – Intensidade de PL em função da temperatura de monocamadas de MoSe<sub>2</sub> (símbolos azuis) e WS<sub>2</sub> (símbolos vermelhos). Enquanto a intensidade de PL no MoS<sub>2</sub> 2D apresenta uma dependência em relação à temperatura típica de semicondutores convencionais, a intensidade de PL no WSe<sub>2</sub> 2D se beneficia do aumento da excitação térmica. Feito pelo autor, com base nos dados de Jadczyk et al. (2017) (WSe<sub>2</sub>) e Edelberg et al. (2019) (MoS<sub>2</sub>).

### 3.3.2 Pseudospin de vale

Conforme visto na seção 3.1, ao incidirmos um laser com polarização  $\sigma_+$  ( $\sigma_-$ ), apenas o vale K (K') será inicialmente populado com éxcitons, conforme indicado na Fig. 27(a). Da mesma forma, os fótons emitidos a partir da recombinação de éxcitons no vale K (K') terão polarização  $\sigma_+$  ( $\sigma_-$ ). Se associarmos um índice para representar o acesso aos vales K e K' ( $\tau = \pm 1$ , autovalores de  $|\pm K\rangle$ ), perceberemos que o acoplamento spin-vale também configura um sistema quântico de dois níveis, denominado *pseudospin de vale*.

Por se tratar de um sistema quântico de dois níveis, o pseudospin de vale pode ter sua orientação ótica representada por meio de uma esfera de Bloch, Fig. 27(b), cujos polos representam a polarização de vale (éxcitons no vale K ou K'), enquanto o equador corresponde à superposição de estados. Em outras palavras, ao incidirmos uma luz circularmente polarizada à direita (esquerda), acessamos o polo norte (sul) da esfera, enquanto que os estados no equador são acessados por luz linearmente polarizada, resultante da combinação linear de  $\sigma_+$  e  $\sigma_-$ .

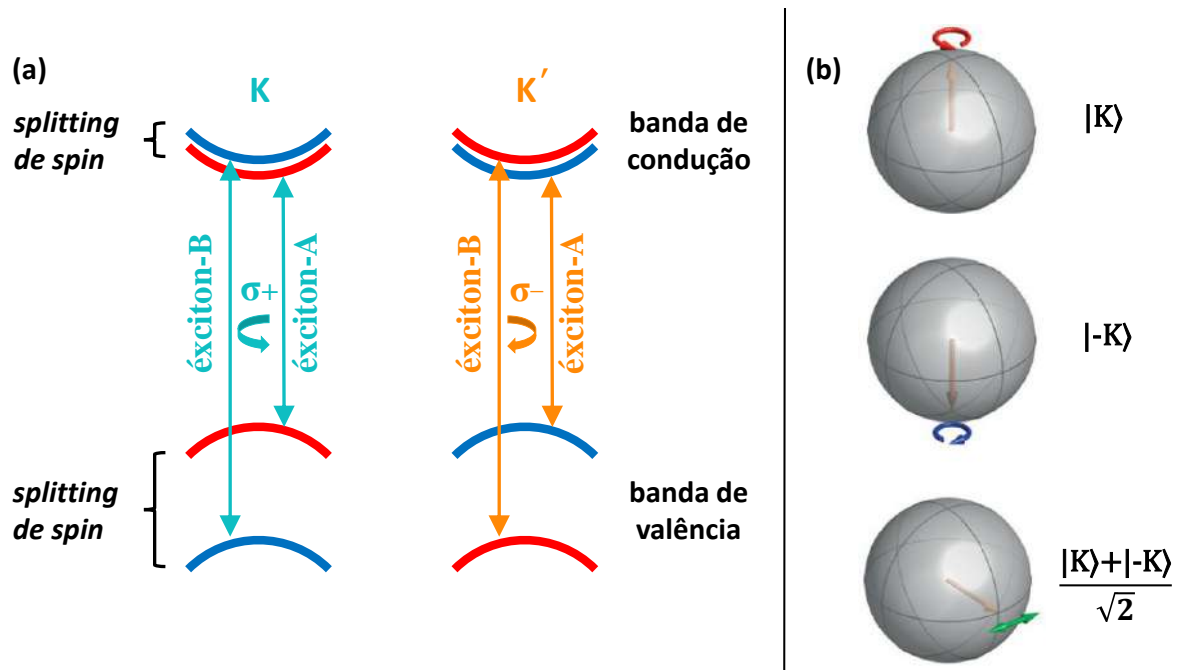


Figura 27 – (a) Esquema simplificado para o acoplamento spin-vale em uma monocamada de  $\text{MoX}_2$ . Cor vermelha (azul) indica o estado de spin para cima (para baixo), utilizando-se a representação de elétron para a VB. Feito pelo autor. (b) Representação, mediante esferas de Bloch, do sistema quântico de dois níveis associado ao grau de liberdade do pseudospin de vale. Fonte da imagem: Xu et al. (2014).

À semelhança da spintrônica, que se desenvolveu como complemento (ou mesmo alternativa) à eletrônica, a valetrônica também tem sido explorada no desenvolvimento de novos dispositivos e aplicações: de diodos emissores de luz polarizada ao armazenamento e processamento de informação, com base no pseudospin de vale (MAK et al., 2013; ROSS et al., 2014; WU et al., 2014; MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016; XU et al., 2014).

### 3.3.3 Canais de espalhamento e recombinação

Uma forma eficiente de se calcular as populações excitônicas em monocamadas de TMD é por meio de equações de taxas. Resumidamente, utiliza-se equações diferenciais acopladas que modelam a dinâmica de vale. As equações são compostas pelas concentrações dos estados excitônicos atreladas às taxas correspondentes às probabilidades de transições de cada processo



de espalhamento. Havendo barreiras de energia, fatores de Boltzmann são adicionados nos espalhamentos dos estados menos energéticos para os mais energéticos.

O tratamento de processos quânticos via equações de taxas foi introduzido por Albert Einstein, em 1917 (GRYNBERG; ASPECT; FABRE, 2010). Além de facilitar a interpretação da física envolvida, por meio da representação dos níveis de energia e respectivos canais de transição (vide a Fig. 35 no capítulo 4 e a Fig. 40 no capítulo 5), esse método de descrição possui a vantagem de ser facilmente generalizável para problemas de muitos corpos<sup>11</sup>, nos quais o recurso à teoria microscópica pode se mostrar pouco prática, devido ao alto custo computacional à medida que novos estados são adicionados ao sistema<sup>12</sup>.

Modelaremos, abaixo, um sistema que pode ser considerado o ponto de partida para a abordagem fenomenológica de nossa pesquisa, contendo apenas éxcitons claros e escuros (proibidos pelo spin) no vale K. Em seguida, incluiremos o espalhamento intervalle, o que nos permitirá, além de calcular a intensidade de PL, obter a polarização de vale para o material analisado.

Como o objetivo dessa subseção é apenas em introduzir o método utilizado em nossa pesquisa, não incluímos as transições entre éxcitons e biéxcitons, tampouco entre éxcitons e trions. Tais processos de espalhamento serão devidamente abordados nos capítulos 4 e 5.

### 3.3.3.1 Dinâmica de éxcitons neutros no vale K

Com o risco de sermos repetitivos, descreveremos qualitativamente a dinâmica de vale de um sistema formado apenas por éxcitons claro e escuro (proibido pelo spin)<sup>13</sup>. Em seguida, apresentaremos as equações de taxas correspondentes.

Estamos interessados em modelar a incidência de um laser com baixa densidade de potência ( $P = 0,1 \text{ kW cm}^{-2}$ ) em amostras de MoSe<sub>2</sub> e WSe<sub>2</sub> cuja densidade de elétrons residual seja desprezível. Assumindo, ademais, alto grau de pureza para as monocamadas, poderemos então desconsiderar a existência de biéxcitons, trions e estados localizados associados a defeitos.

Em tal sistema, o éxciton claro criado pelo laser poderá sofrer relaxação do spin do elétron, gerando um éxciton escuro em seu lugar, ou recombinar radiativamente, emitindo um fóton. Da mesma forma, por meio de um *flip* de spin, o éxciton escuro poderá tornar-se claro. Quanto ao decaimento do estado escuro, poderá ser apenas não-radiativo (emissão de fônons

<sup>11</sup>Conforme mostraremos mais adiante, a partir de sistemas bastante simples, podemos chegar a sistemas mais complexos, bastando tão somente estabelecer os canais de transição e as respectivas taxas para os estados a serem incluídos.

<sup>12</sup>A abordagem semiclássica, em que a matéria é quantizada e a luz é tratada classicamente, consegue descrever de maneira eficiente os fenômenos de absorção e emissão estimulada. No caso da emissão espontânea, estudada em nossa pesquisa, seria preciso adotar-se uma abordagem quântica também para a radiação. Alternativamente, é possível introduzir-se, fenomenologicamente, os tempos de vida das quasipartículas, de maneira a permitir o uso do formalismo semiclássico para o estudo da emissão espontânea. Nosso modelo de equações de taxas segue a segunda opção.

<sup>13</sup>A inclusão do éxciton escuro proibido pelo momento não alteraria qualitativamente os resultados e dificultaria a introdução à forma de análise da dinâmica de quasipartículas aqui proposta.

na rede cristalina), devido à ausência de conservação de spin que o caracteriza. A figura 28 esquematiza o sistema proposto, com seus respectivos canais de espalhamento e recombinação.

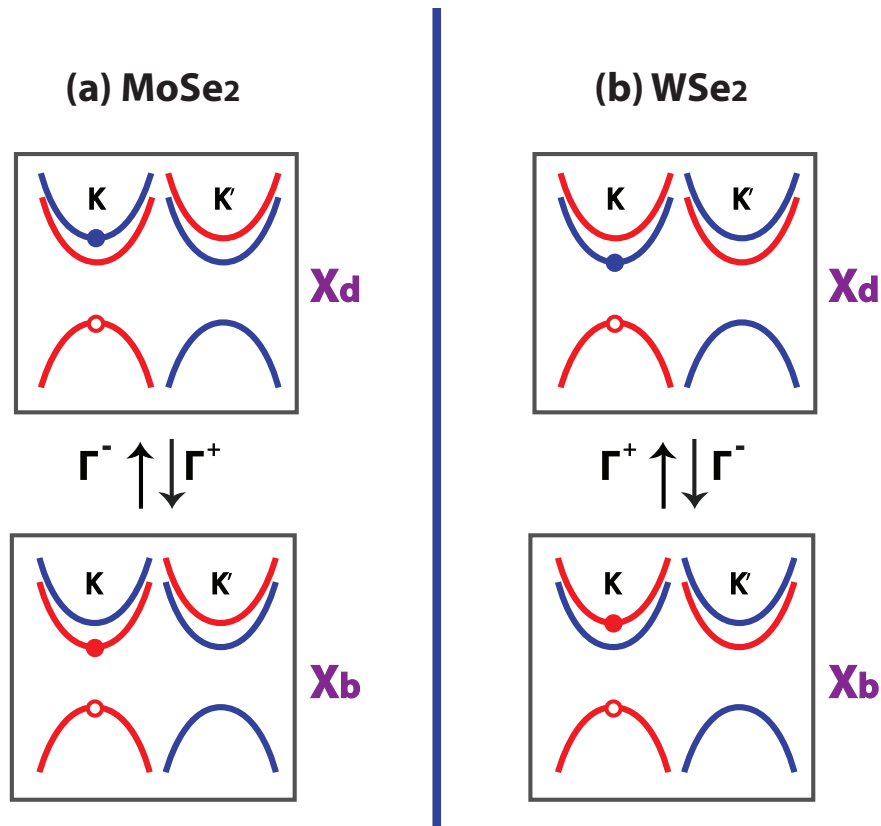


Figura 28 – Esquema de partícula única para os canais de espalhamento entre excitons claros e escuros nas monocamadas de (a) MoSe<sub>2</sub> e (b) WSe<sub>2</sub>. Cor vermelha (azul) indica o estado de spin para cima (para baixo), utilizando-se a representação de elétron para a VB. O índice +(-) associado à taxa  $\Gamma$  indica que o processo de transição é favorável (desfavorável). Feito pelo autor.

As transições entre excitons claros e escuros estão relacionadas com a probabilidade de superar-se a barreira de energia entre os ramos da banda de condução<sup>14</sup>. Em um regime de baixas temperaturas, essa probabilidade é consideravelmente baixa. Com isso, as quasipartículas concentram-se no estado claro, no caso de monocamadas claras (MoX<sub>2</sub>), e no estado escuro, no caso de monocamadas escuras (WX<sub>2</sub>). Conforme a temperatura aumenta, a excitação térmica decorrente contribui para que aumentem os espalhamentos em direção aos estados mais energéticos.

O balanceamento entre as populações claras e escuras, dependente da barreira de energia e da temperatura, pode ser matematicamente descrito por uma distribuição de Boltzmann:  $\exp\left(\frac{-|\Delta E|}{k_b T}\right)$ , onde  $\Delta E$  é a barreira de energia,  $k_b$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura (BARANOWSKI et al., 2017; ZHANG et al., 2015).

<sup>14</sup>Em uma primeira aproximação, podemos considerar a barreira de energia como sendo o *splitting* da CB. Veremos, nos capítulos seguintes, que a barreira de energia entre excitons claros e escuros é melhor descrita quando também consideramos contribuição da interação de troca para a diferença de energia entre estados claros e escuros.

Com base nessa descrição, desenvolvemos as seguintes equações diferenciais acopladas para o MoSe<sub>2</sub>:

$$\begin{aligned}\frac{dX_b}{dt} &= g - \frac{X_b}{\tau_x} - \Gamma^- X_b + \Gamma^+ X_d \\ \frac{dX_d}{dt} &= -\frac{X_d}{\tau_{xd}} + \Gamma^- X_b - \Gamma^+ X_d\end{aligned}\quad (3.1)$$

onde  $g$  é a taxa de geração de éxcitons no vale K;  $X_b, X_d$  são as concentrações de éxcitons claros e escuros, cujos decaimentos radiativo e não-radiativo são dados por  $\tau_x$  e  $\tau_{xd}$ , respectivamente;  $\Gamma_{\pm}$  corresponde à taxa de transição entre  $|X_b\rangle$   $|X_d\rangle$ , cujo índice  $+(-)$  aponta ser o processo energeticamente favorável (desfavorável).

No caso do WSe<sub>2</sub>, devido à configuração de spin oposta dos ramos da CB, o espalhamento do estado escuro para o claro será desfavorável:

$$\begin{aligned}\frac{dX_b}{dt} &= g - \frac{X_b}{\tau_x} - \Gamma^+ X_b + \Gamma^- X_d \\ \frac{dX_d}{dt} &= -\frac{X_d}{\tau_{xd}} + \Gamma^+ X_b - \Gamma^- X_d.\end{aligned}\quad (3.2)$$

A tabela 5 apresenta os parâmetros supramencionados. Note-se que, no caso do MoSe<sub>2</sub>, a diferença de energia entre os ramos da CB ( $\Delta E$ ) é de 21 meV, enquanto que no caso do WSe<sub>2</sub> é de -37 meV (DERY; SONG, 2015). Ademais, o tempo de decaimento dos éxcitons claros depende linearmente da temperatura (YAN et al., 2014; PALUMMO; BERNARDI; GROSSMAN, 2015; ROBERT et al., 2016; MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016; WANG et al., 2016).

Tabela 5 – Parâmetros utilizados nas Eqs. 3.1 e 3.2 Paradisanos et al. (2017), Baranowski et al. (2017), Palummo, Bernardi e Grossman (2015)

$g = 5,35 \cdot 10^{-7} \text{ nm}^{-2} \text{ ps}^{-1}$	$\tau_x = 10T \text{ ps}$	$\tau_{xd} = 1 \text{ ns}$
$\Gamma^+ = 1 \text{ ps}$	$\Gamma^- = \Gamma^+ \exp\left(\frac{- \Delta E }{k_b T}\right)$	

Como estamos interessados em modelar um regime de estado estacionário (e.g., laser contínuo), igualamos os lados esquerdos das Eqs. 3.1 e 3.2 a zero (GRYNBERG; ASPECT; FABRE, 2010). Em seguida, resolvemos as equações acopladas, obtendo as concentrações de éxcitons claros e escuros. A intensidade de fotoluminescência ( $I_b$ ) é calculada pela razão  $\frac{X_b}{\tau_x}$  (FU; BEZERRA; QU, 2018; SCHMIDT; LISCHKA; ZULEHNER, 1992). Os resultados para as monocamadas de MoSe<sub>2</sub> e WSe<sub>2</sub> são apresentados na Fig. 29.

Como se percebe, o comportamento da emissão de éxcitons claros em relação à temperatura é fortemente influenciado pela acessibilidade ótica do estado excitônico fundamental. Nas monocamadas de MoSe<sub>2</sub>, os éxcitons claros possuem menor energia que seus contrapartes

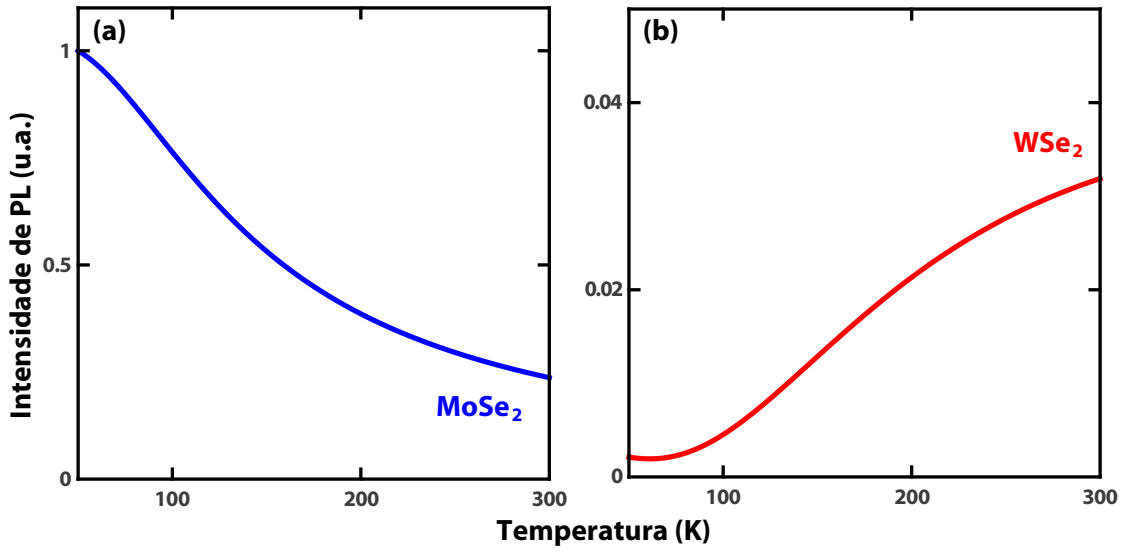


Figura 29 – Intensidade de PL em função da temperatura para monocamadas de (a) MoSe<sub>2</sub> e (b) WSe<sub>2</sub>. Os resultados correspondem a um sistema simplificado que contém somente éxcitons claros e escuros (proibidos pelo spin). Para permitir a comparação, o mesmo fator de normalização foi utilizado. Feito pelo autor.

escuros. Estes apenas são capazes de competir com os estados claros quando energia térmica é fornecida ao sistema. No caso das monocamadas de WSe<sub>2</sub>, conforme já mencionado, o estado excitônico fundamental óticamente inacessível gera o comportamento atípico da intensidade de PL em função da temperatura, ao mesmo tempo que restringe significativamente a emissão de éxcitons (painéis (a) e (b) da Fig. 29).

Para reforçar a flexibilidade da modelagem por equações de taxas, suponhamos que desejássemos incluir um canal de biéxcitons claros em nosso modelo para o WSe<sub>2</sub> (vale K somente). Precisaríamos estabelecer os novos canais de espalhamento e recombinação, assim como definir o grau da dependência em relação às concentrações excitônicas<sup>15</sup>. Isto feito, modelaríamos as respectivas taxas de transição e adicionaríamos mais uma equação ao nosso sistema:

$$\begin{aligned}
 \frac{dX_b}{dt} &= g - \frac{X_b}{\tau_x} - \Gamma^+ X_b + \Gamma^- X_d - 2\beta X_b^2 + \frac{XX_b}{\tau_{xx}} \\
 \frac{dX_d}{dt} &= -\frac{X_d}{\tau_{xd}} + \Gamma^+ X_b - \Gamma^- X_d \\
 \frac{dXX_b}{dt} &= -\frac{XX_b}{\tau_{xx}} + \beta X_b^2
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

<sup>15</sup>Utilizamos o biéxciton como exemplo justamente por se tratar de uma quasipartícula cuja formação possui uma dependência quadrática em relação à concentração de éxcitons. No caso de sistemas envolvendo apenas éxcitons ou éxcitons e trions, as equações acopladas seriam todas lineares.

onde  $XX_b$  é a concentração de biéxcitons claros,  $\beta$  corresponde à taxa de transição de éxciton para biéxciton e  $\tau_{xx}^{-1}$  é a taxa de decaimento radiativo de biéxcitons (com emissão de fóton e geração de um éxciton claro).

### 3.3.3.2 Dinâmica de vale dos éxcitons neutros

O modelo de dois níveis que apresentamos nas Eqs. 3.1 e 3.2 possui limitações evidentes, não tanto por desconsiderar outras quasipartículas, mas principalmente por ignorar o papel dos espalhamentos intervalle na dinâmica das monocamadas de TMD. Dos efeitos do acoplamento spin-vale sobre a polarização é que advirão as mais promissoras aplicações de tais materiais de baixa dimensionalidade.

Trabalhem, novamente, com éxcitons claros e escuros. Dessa vez, contudo, admitimos que os éxcitons claros podem sofrer espalhamento intervalle. Devido à simetria de reversão temporal, podemos esperar que éxcitons claros no vale K ( $|X_b\rangle$ ) e no vale K' ( $|X'_b\rangle$ ) tenham a mesma energia, o que nos permite negligenciar o espalhamento mediante fônons e considerar apenas o decorrente de efeitos de interação de troca (SMOLEŃSKI et al., 2016; MAIALLE; SILVA; SHAM, 1993). O esquema dos canais para uma monocamada de WSe<sub>2</sub> são mostrados na Fig. 30.

Na situação acima descrita, podemos esperar que apenas éxcitons claros espalhem entre os vales K e K' (vide capítulos 4 e 5 para maiores detalhes). Para esse sistema de quatro quasipartículas ( $|X'_b\rangle$ ,  $|X_d\rangle$ ,  $|X'_b\rangle$  e  $|X'_d\rangle$ ), precisaremos resolver as seguintes equações acopladas: para monocamadas de MoSe<sub>2</sub>

$$\begin{aligned}
\frac{dX_b}{dt} &= g - \frac{X_b}{\tau_x} - \Gamma^- X_b + \Gamma^+ X_d - \frac{X_b}{\tau_{skx}} + \frac{X'_b}{\tau_{skx}} \\
\frac{dX_d}{dt} &= -\frac{X_d}{\tau_{xd}} + \Gamma^- X_b - \Gamma^+ X_d \\
\frac{dX'_b}{dt} &= g' - \frac{X'_b}{\tau_x} - \Gamma^- X'_b + \Gamma^+ X'_d - \frac{X'_b}{\tau_{skx}} + \frac{X_b}{\tau_{skx}} \\
\frac{dX'_d}{dt} &= -\frac{X'_d}{\tau_{xd}} + \Gamma^- X'_b - \Gamma^+ X'_d
\end{aligned} \tag{3.4}$$

para monocamadas de WSe<sub>2</sub>

$$\begin{aligned}
\frac{dX_b}{dt} &= g - \frac{X_b}{\tau_x} - \Gamma^+ X_b + \Gamma^- X_d - \frac{X_b}{\tau_{skx}} + \frac{X'_b}{\tau_{skx}} \\
\frac{dX_d}{dt} &= -\frac{X_d}{\tau_{xd}} + \Gamma^+ X_b - \Gamma^- X_d \\
\frac{dX'_b}{dt} &= g' - \frac{X'_b}{\tau_x} - \Gamma^+ X'_b + \Gamma^- X'_d - \frac{X'_b}{\tau_{skx}} + \frac{X_b}{\tau_{skx}} \\
\frac{dX'_d}{dt} &= -\frac{X'_d}{\tau_{xd}} + \Gamma^+ X'_b - \Gamma^- X'_d
\end{aligned} \tag{3.5}$$

onde  $g'$  é a taxa de geração de éxcitons no vale  $K'$  (em nossa simulação, o laser incidente é circularmente polarizado à direita, de modo que  $g' = 0$ ) e  $\tau_{skx}$  é o tempo de espalhamento intervale ( $\tau_{skx} = 0,01$  ps).

Para o cálculo do estado estacionário, igualamos as derivadas das equações a zero (GRYNNBERG; ASPECT; FABRE, 2010) e resolvemos o sistema, obtendo as concentrações de estados claros e escuros. Lembrando que as emissões de fótons pelos vales  $K$  e  $K'$  também é circularmente polarizada, podemos calcular a polarização de vale (VP, do inglês *valley polarization*), com base na diferença entre as intensidades de PL das emissões  $\sigma_+$  e  $\sigma_-$ :  $VP = \frac{I\sigma_+ - I\sigma_-}{I\sigma_+ + I\sigma_-}$ . Como o tempo de decaimento radiativo é o mesmo para ambos os vales, podemos escrever a polarização da seguinte forma:  $VP = \frac{X_b - X_b'}{X_b + X_b'}$ .

A figura 31 apresenta os resultados da polarização de vale para monocamadas de  $\text{MoSe}_2$  e  $\text{WSe}_2$ . Enquanto a VP é extremamente baixa em materiais à base de molibdênio, ela é razoavelmente elevada em materiais à base de tungstênio, nos quais o estado escuro funciona como reservatório populacional no vale excitado opticamente, garantindo alta emissão de luz com polarização circular à direita.

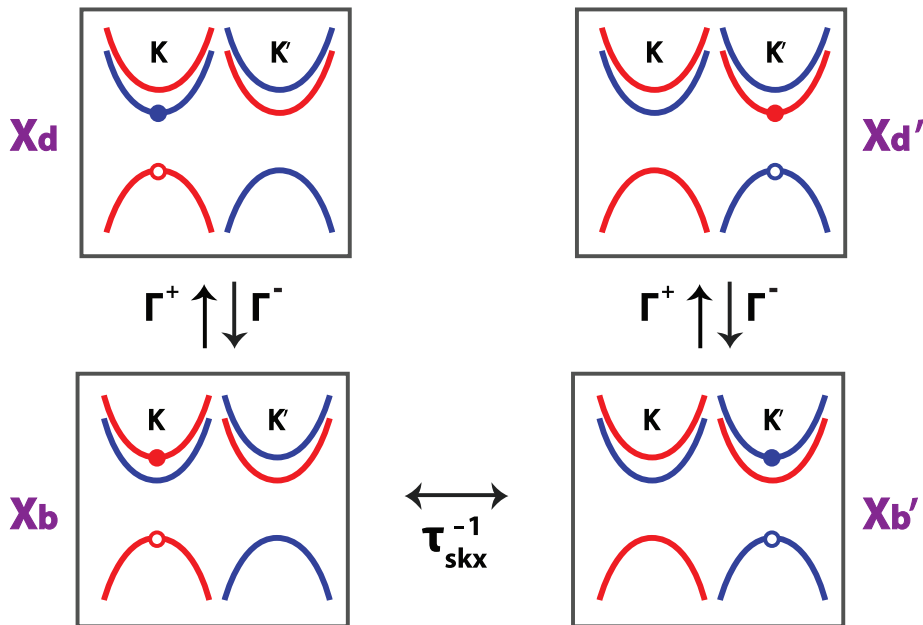


Figura 30 – Esquema de partícula única para os canais de espalhamento entre éxcitons claros e escuros na monocamada de  $\text{WSe}_2$ . Para facilitar a visualização, elétrons e buracos foram posicionados nas bandas eletrônicas. Cor vermelha (azul) indica o estado de spin para cima (para baixo), utilizando-se a representação de elétron para a VB. O índice +(-) associado à taxa  $\Gamma$  indica que o processo de transição é favorável (desfavorável). Devido à simetria de reversão temporal, a taxa de espalhamento intervale de éxcitons claros é a mesma nos dois sentidos. Feito pelo autor.

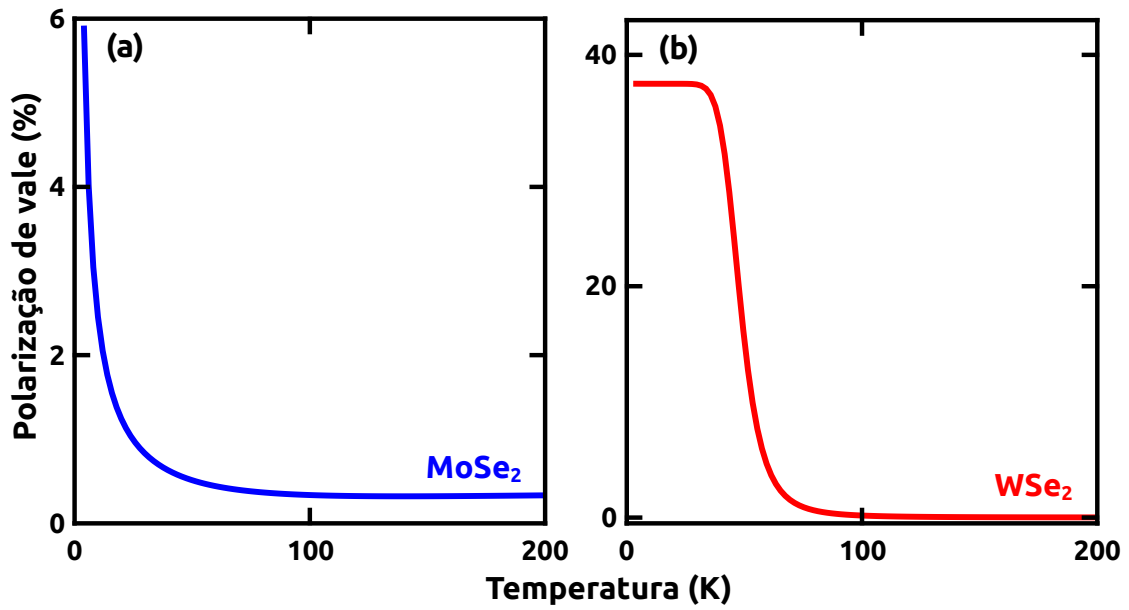


Figura 31 – Polarização de vale em função da temperatura para monocamadas de (a) MoSe<sub>2</sub> e (b) WSe<sub>2</sub>. Feito pelo autor.

Ainda que os casos acima descritos sejam simplificados, eles nos permitem perceber as vantagens e desvantagens associadas a monocamadas claras e escurecidas. Enquanto estas possuem baixa intensidade de PL e polarização de vale elevada; aquelas apresentam alta intensidade de PL e polarização de vale reduzida. No próximo capítulo, mostraremos como é possível combinar o melhor dos dois mundos.

## 4 Dinâmica de éxcitons e biéxcitons em monocamadas de $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$

### 4.1 Introdução

Conforme visto no capítulo 3, de acordo com a ordenação dos estados de spin, os dicalcogenetos de metais de transição (TMD) podem ser divididos em dois grupos (representação de elétron para a camada de valência): monocamadas ópticamente ativas, com spins alinhados na camada de valência mais alta e na de condução mais baixa, e monocamadas ópticamente inativas, com spins antiparalelos.

Cálculos de estrutura de banda demonstram que o estado excitônico fundamental<sup>1</sup> é claro em materiais à base de Mo e escuro em materiais à base de W (ZHANG et al., 2018). Tal configuração de spin é que permite às monocamadas compostas por molibdênio a emissão de luz de maneira eficiente a baixas temperaturas, quando há baixa probabilidade de os portadores fotocriados ocuparem um estado escuro. Nas monocamadas de tungstênio observa-se um comportamento diverso: o estado fundamental corresponde aos éxcitons escuros (proibidos pelo spin), os quais não podem recombinar diretamente, o que reduz consideravelmente a intensidade da fotoluminescência (PL) quando resfriamos a amostra. Experimentos recentes também mostraram que, nas monocamadas à base de molibdênio (tungstênio), a intensidade da PL reduz (aumenta) em uma ordem de grandeza com o aumento da temperatura na faixa de  $T = 4 \sim 300 \text{ K}$  (ZHANG et al., 2015; EDELBERG et al., 2019).

O grau de polarização de vale, inclusive, difere para sistemas à base de molibdênio e de tungstênio, conforme indicado por medições experimentais recentes (BARANOWSKI et al., 2017), o que indica ser o processo de espalhamento intervalle fortemente dependente do alinhamento dos estados claros e escuros (MALIC et al., 2018), o qual é determinado pela separação entre as bandas de condução, induzida pelo acoplamento spin-órbita (SOC). Desse modo, tanto a natureza do estado fundamental do éxciton quanto a separação decorrente do SOC afetam a dinâmica de vale.

Ligas ternárias de TMD ( $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{X}_2$ , X=S, Se) foram recentemente sintetizadas, misturando diferentes metais de transição mediante deposição química em fase vapor (XIE, 2015) ou por técnicas convencionais de transporte físico em fase vapor<sup>2</sup> (CHEN et al., 2013; WANG et al., 2015).

<sup>1</sup>A fim de evitar ambiguidades, o estado excitônico de menor energia será denominado *estado excitônico fundamental*, ou simplesmente *estado fundamental*, enquanto que o estado anterior à incidência do laser na amostra, representado por  $|0\rangle$ , será chamado de *estado não-excitado*.

<sup>2</sup>Tais técnicas foram descritas no capítulo 2, ao qual remetemos o leitor.



Já foi demonstrado que a magnitude do SOC (WANG et al., 2015), seu sinal e o gap de banda (CHEN et al., 2013; TONGAY et al., 2014) podem ser modulados mediante a alteração da concentração de tungstênio ( $x$ ), que pode variar de zero a um. Tais possibilidades contrastam com o que ocorre com pontos quânticos construídos com materiais semicondutores convencionais, nos quais é possível, pelo efeito de tamanho, alterar a separação entre energias de éxcitons claros e escuros, mas não o estado excitônico fundamental (LABEAU; TAMARAT; LOUNIS, 2003).

Por tais razões, as ligas de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{X}_2$  são plataformas ideais para explorar os mecanismos e processos da dinâmica de vale de estados excitônicos, mediante o estudo do efeito da variação de composição na intensidade da fotoluminescência e na polarização de vale.

Outra motivação para a presente pesquisa decorre da constatação de que os estados escuros são ótimos candidatos para aplicações envolvendo informação quântica, por possuírem tempos de vida não-radiativo e de polarização de vale bastante longos. Todavia, a inacessibilidade devido à não conservação do spin gera desafios para a leitura ótica e o controle de éxcitons escuros.

Para contornar esse entrave, estudos recentes têm-se dedicado ao "clareamento" de éxcitons escuros em TMD. Aplicando-se um campo magnético externo no plano (MOLAS et al., 2017; ZHANG et al., 2017a; VASCONCELOS et al., 2018), ou utilizando-se um substrato magnético (SCHARF et al., 2017), é possível converter éxcitons escuros (oticamente inativos) em éxcitons claros (oticamente ativos). Contudo, devido à separação de energia entre os estados escuro e claro nos TMD, é preciso um campo magnético consideravelmente alto para "clarear" os éxcitons escuros de forma eficiente.

As ligas podem ser uma solução interessante para esse problema, uma vez que propiciam a manipulação da diferença de energia entre estados oticamente acessíveis e inacessíveis através da composição da liga, como mostrado na Fig. 33(f). Assim, fabricando-se uma liga com  $x$  próximo a um valor crítico ( $x_c$ ), um campo magnético externo facilmente acessível em laboratório seria suficiente para "clarear" os éxcitons escuros.

No estudo das propriedades óticas das ligas de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ , trabalharemos com equações de taxas acopladas. Modelamos o regime de estado estacionário (e.g., excitação contínua por laser), considerando os seguintes canais radiativos e não radiativos entre as quasipartículas excitônicas: relaxação de éxciton claro para escuro, termalização de éxciton escuro para claro, aniquilação éxciton-éxciton, formação de biéxciton intravale e espalhamento intervalle de éxcitons claros e biéxcitons.

Para comprovar a validade teórica do modelo proposto, comparamos nossos resultados teóricos com dados experimentais da literatura. A título exemplificativo, Zhang *et al.* realizaram, recentemente, medidas de intensidade da PL em monocamadas de  $\text{WSe}_2$  e  $\text{MoS}_2$  mecanicamente exfoliadas. Eles observaram o aumento da emissão com a temperatura no caso do  $\text{WSe}_2$  (quadrados vermelhos na Fig. 32(a)) e a diminuição da emissão com a temperatura, no caso do

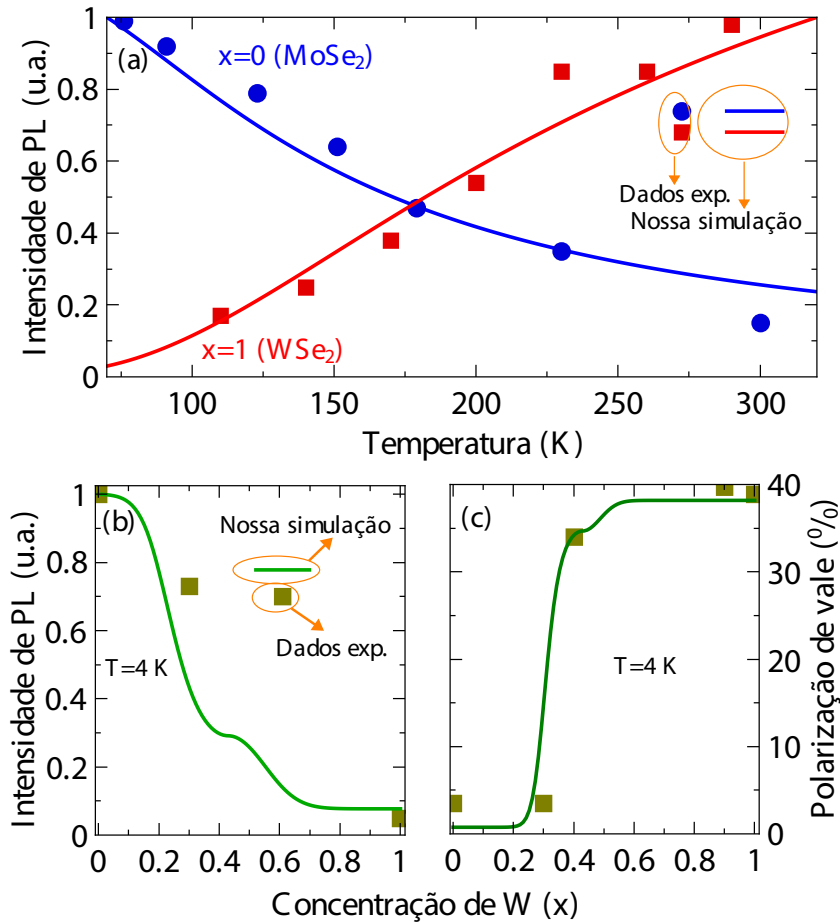


Figura 32 – Intensidade da PL e polarização de vale do éxciton claro  $|X_b\rangle$  em uma liga de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ . (a) Intensidade da PL em função da temperatura para os dois casos extremos ( $x = 0$ ,  $\text{MoSe}_2$ , e  $x = 1$ ,  $\text{WSe}_2$ ). Os símbolos azuis e vermelhos correspondem a dados experimentais de Zhang et al. (2015). As curvas foram normalizadas de modo que a intensidade máxima de cada uma delas corresponda a 1. (b) Intensidade da PL e (c) grau de polarização de vale a  $T = 4 \text{ K}$  em função da concentração de W. Símbolos verdes correspondem a dados experimentais de Wang et al. (2015). As curvas correspondem ao resultado de nossos cálculos nos quais consideramos éxcitons claros e escuros em ambos os vales, havendo espalhamento intervalar apenas entre estados ópticamente ativos. Feito pelo autor.

$\text{MoSe}_2$  (círculos azuis na Fig. 32(a)). Como se pode perceber, nossa previsão teórica coincide significativamente com os experimentos realizados.

Com relação à polarização de vale, também há correspondência entre as curvas teóricas e os dados experimentais. Wang *et al.* investigaram o impacto da modulação do sinal e da amplitude do SOC na polarização de vale e intensidade de PL de monocamadas de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ . Suas medições indicaram que, conforme a concentração de tungstênio aumenta, a intensidade de PL do éxciton-A diminui, enquanto que a polarização de vale aumenta não linearmente (WANG et al., 2015). Como se pode perceber nos painéis (b) e (c) da Fig. 32, reproduzimos exitosamente os resultados experimentais.

Vale mencionar que os parâmetros utilizados não foram obtidos por ajuste das curvas aos dados experimentais, o que torna as comparações supramencionadas ainda mais relevantes. Escolhemos os parâmetros a partir de considerações acerca dos processos físicos envolvidos e de fenômenos já relatados de maneira consistente na literatura (e.g., dependência linear com a temperatura do tempo de decaimento radiativo do éxciton em TMD). Nosso objetivo não se resume, portanto, a elaborar um modelo que auxilie na interpretação de resultados experimentais, envolvendo também a possibilidade gerar previsões para a dinâmica de vale em monocamadas de TMD que ainda não tenham sido objeto de análise experimental.

Os resultados do nosso modelo mostram que as propriedades óticas dependem fortemente da separação decorrente do SOC na banda de condução, a qual pode ser modulada mediante a alteração da concentração de tungstênio. É possível, assim, construir-se uma liga que otimize a emissão de luz com alta intensidade e alta polarização de vale.

## 4.2 Modelo de três bandas

### 4.2.1 Monocamadas binárias

Tanto as monocamadas binárias ( $MoX_2$  e  $WX_2$ ) quanto as ternárias ( $Mo_{1-x}W_xX_2$ ) possuem uma estrutura laminar, sendo constituídas por uma camada interna de átomos de metais de transição sanduichada por camadas de átomos de calcogênios, localizados em uma rede triangular com sítios vazios que se alternam de forma trigonal prismática (a Fig. 33 (a)-(c) mostra a visão superior das estruturas do  $MoSe_2$ ,  $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$ , e  $WSe_2$ ).

Uma vez que as ligas ternárias possuem estrutura cristalina similar às monocamadas binárias, é de se esperar que também haja similaridade da estrutura eletrônica, com gap de banda direto nos pontos  $K$  e  $K'$ . Como a separação decorrente do SOC é da ordem de centenas de meV na banda de valência (ZHU; CHENG; SCHWINGENSCHLÖGL, 2011) e de dezenas de meV na banda de condução (KOŚMIDER; GONZÁLEZ; FERNÁNDEZ-ROSSIER, 2013), teremos sinais óticos claramente distinguíveis para os estados excitônicos claros, conforme estejam associados ao ramo superior banda de valência de maior energia (éxciton-A) ou ao ramo imediatamente inferior (éxciton-B). Caso o laser esteja ressonante com a frequência do éxciton-A, éxcitons-B não serão criados, permitindo então que trabalhem com um modelo de três bandas, constituído pelo ramo superior da banda de valência mais energética e pelos dois ramos da primeira banda de condução, com spins opostos (FU; BEZERRA; QU, 2018), conforme representado nos painéis (d) e (e) da Fig. 33, para o  $MoSe_2$  e  $WSe_2$ , respectivamente.

A dinâmica de vale de monocamadas binárias e ternárias depende fortemente do alinhamento de spins e da separação de energia entre éxcitons claros e escuros, conforme discutido na seção 4.1. Em um modelo de três bandas, as energias dos éxcitons claros e escuros podem ser

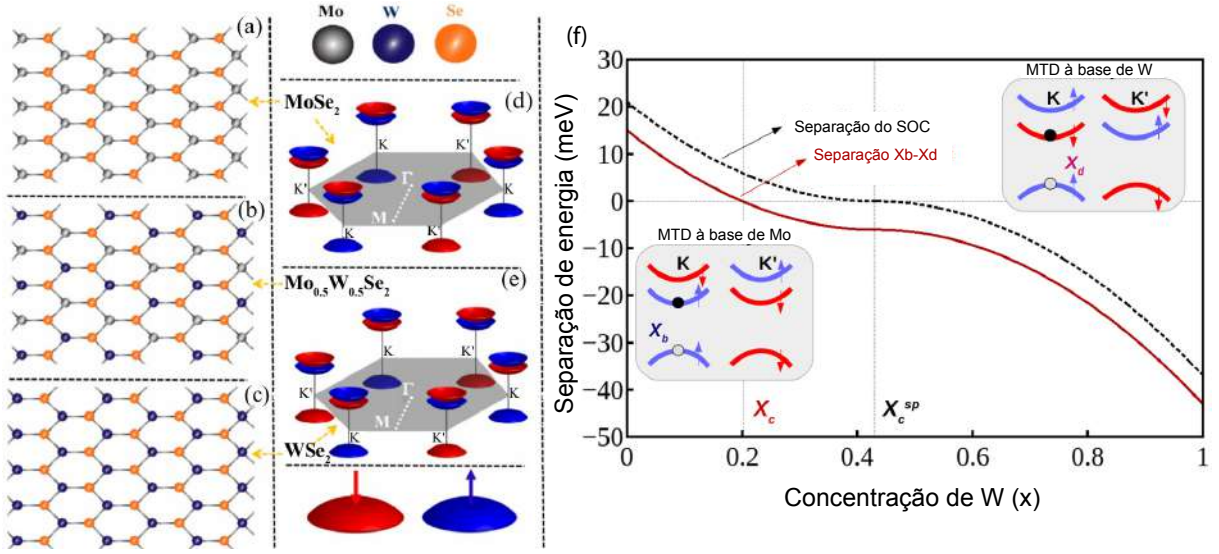


Figura 33 – Estrutura da monocamada de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ . Visão superior da monocamada para (a)  $x = 0$  ( $\text{MoSe}_2$ ), (b)  $x = 0,5$  e (c)  $x = 1$  ( $\text{WSe}_2$ ). Primeira zona de Brillouin e dispersão de banda simplificada para (d)  $\text{MoSe}_2$  e (e)  $\text{WSe}_2$ . Os vales K e K' possuem configurações de spin opostas. (f) Energia de separação entre éxciton claro e escuro e energia de separação decorrente apenas do SOC para as bandas de condução.  $x_c$  corresponde à concentração crítica em que o estado fundamental excitônico muda de claro para escuro, enquanto que  $x_c^{sp}$  representa a concentração crítica para o caso de excitação linear (sem efeitos de muitos corpos). Insets representam esquematicamente o modelo de três bandas para materiais à base de Mo e de W. Setas azuis (vermelhas) indicam o estado de spin para cima (para baixo) do elétron. A representação de elétron é utilizada para rotular o spin da banda de valência. Feito pelo autor.

descritas como:

$$E_B = E_g + V^d + V^x \quad (4.1)$$

e

$$E_D = E_g + \Delta_{SO}^c + V^d \quad (4.2)$$

onde  $E_g$  corresponde ao gap de banda, enquanto que  $\Delta_{SO}^c$  representa a separação nas bandas de condução decorrente do SOC, a qual é positiva em monocamadas claras (à base de molibdênio) e negativa em monocamadas escurecidas (à base de tungstênio).  $V^d$  e  $V^x$  são os termos de Coulomb direto e de troca. Juntos, constituem a energia de ligação do éxciton, isto é, o mínimo de energia necessário para separar o par elétron-buraco.

A energia de ligação revela, assim, a força da interação coulombiana; graças a seu elevado valor em monocamadas de TMD (centenas de meV) – ao contrário de semicondutores convencionais como o GaAs ( $\sim 10$  meV) –, torna-se possível a detecção de emissões de éxcitons à temperatura ambiente (GODDE et al., 2016; MAK et al., 2013; GAO et al., 2016; KOLOBOV; TOMINAGA, 2016). Devido à energia de ligação, o gap de banda ótico (energia necessária para

formar um éxciton) será inferior ao gap de banda eletrônico (energia necessária para gerar um elétron livre na CB).

## 4.2.2 Monocamadas ternárias

A partir das Eqs. 4.1 e 4.2 podemos perceber que a diferença de energia entre éxcitons claros e escuros ( $\Delta_E = E_D - E_B$ ) é determinada pelo SOC das bandas de condução, juntamente com a interação repulsiva entre elétron e buraco decorrente da interação de troca.  $V^x$  é diferente de zero apenas para as transições envolvendo spins com a mesma orientação (na representação de elétron), isto é, éxcitons com spin total zero no eixo  $z$  (QIU; CAO; LOUIE, 2015; YU et al., 2015). Logo, o termo de troca muda apenas a energia do éxciton claro, aumentando-a.

Com base na literatura, utilizaremos  $V^x = 6 \text{ meV}$ , valor este que independe da composição da monocamada de TMD (ZHANG et al., 2017a). Diversamente, o  $\Delta_{SO}^c$  pode ser modulado pela alteração de  $x$  (concentração de W). Para investigar a dinâmica de vale em função de  $x$  nas ligas de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ , adotamos  $\Delta_{SO}^c(\text{MoSe}_2) = 21 \text{ meV}$  e  $\Delta_{SO}^c(\text{WSe}_2) = -37 \text{ meV}$ , obtidos por cálculos de DFT (DERY; SONG, 2015). Como se sabe, o gap de banda da monocamada de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$  difere da combinação linear dos gaps do  $\text{MoSe}_2$  e do  $\text{WSe}_2$ , devido ao *bowing effect*, ou efeito de curvatura (CHEN et al., 2013; TONGAY et al., 2014). Portanto, para a análise do *splitting* de spin nos ramos da CB da liga, o efeito de curvatura também deve ser considerado.

A fim de descrever adequadamente a dependência da separação de energia do SOC  $\Delta_{SO}^c(x)$  em relação à composição da liga, propomos a seguinte expressão:

$$\Delta_{SO}^c(x) = (1-x)|\Delta_{SO}^c(0)| + x|\Delta_{SO}^c(1)| - bx(1-x) \quad (4.3)$$

onde os dois primeiros termos no lado direito da equação correspondem à combinação linear da separação de energia decorrente do SOC para o  $\text{MoSe}_2$  e o  $\text{WSe}_2$ ; o terceiro termo descreve o efeito de curvatura.

A partir da Eq. 4.3, é possível estimar a concentração crítica para o caso de partícula única  $x_c^{sp}$ , para a qual o  $\Delta_{SO}^c$  muda de sinal (WANG et al., 2015), e o parâmetro de curvatura  $b$ , mediante uma análise da unicidade da solução da equação polinomial para  $\Delta_{SO}^c(x = x_c^{sp}) = 0$ ,  $x_c^{sp} \in [0, 1]$ . Ressalte-se que a mudança de sinal de  $\Delta_{SO}^c$  corresponde ao cruzamento das bandas de condução: quando  $\Delta_{SO}^c > 0$ , a liga será clara; quando  $\Delta_{SO}^c < 0$ , a liga será escurecida.

Após um cálculo simples, chegamos a  $b = 113,75 \text{ meV}$  e  $x_c^{sp} = 0,43$ . Este valor crítico para o caso de partícula única está bem próximo ao dado experimental  $x_c^{sp} \simeq 0,4$  (WANG et al., 2015). O parâmetro de curvatura obtido também é próximo ao valor experimental reportado para ligas de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ ,  $b_{exp} = 140 \text{ meV}$  (TONGAY et al., 2014).

A Fig. 33(f) mostra a diferença de energia entre éxciton escuro e claro,  $\Delta_E = \Delta_{SO}^c(x) - V^x$ , em função de  $x$  (linha sólida vermelha). Para fins de comparação, a diferença de energia

decorrente apenas do SOC na banda de condução também é mostrada (linha pontilhada preta). Note-se que quando consideramos a interação de troca, o valor da concentração crítica diminui.

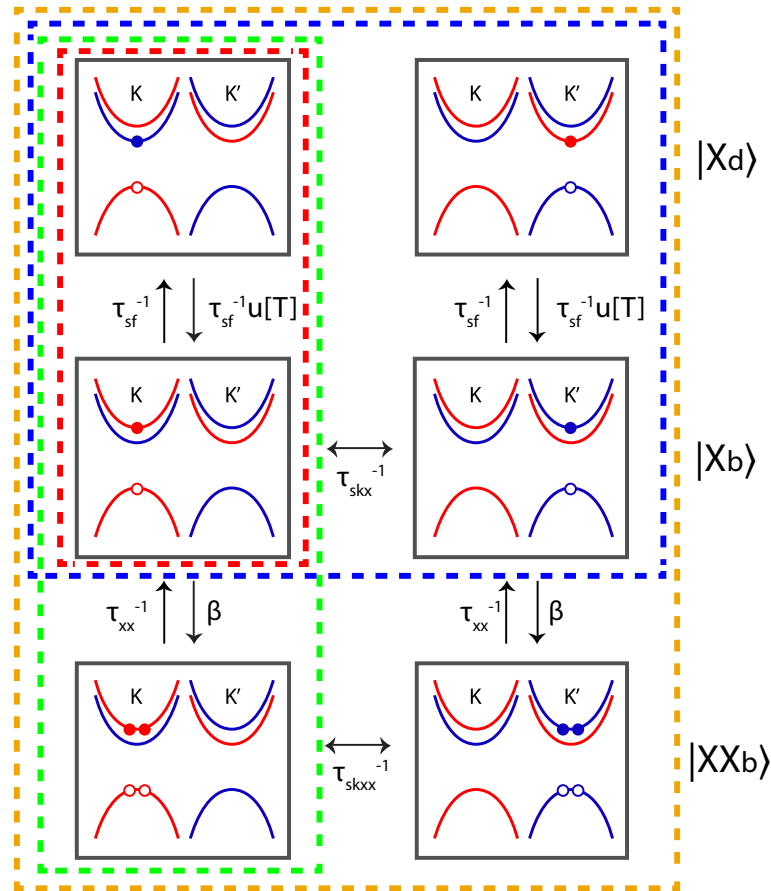


Figura 34 – Configuração dos éxcitons claros  $|X_b\rangle$  ( $|X'_b\rangle$ ), éxcitons escuros intravale  $|X_d\rangle$  ( $|X'_d\rangle$ ), e biéxcitons claros intravale  $|XX_b\rangle$  ( $|XX'_b\rangle$ ) no vale K (K') da monocamada de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$  com  $x > x_c$  (estado fundamental escuro). Curvas vermelhas (azuis) correspondem aos estados de spin para cima (spin para baixo). Círculos preenchidos (vazios) representam elétrons (buracos). Os retângulos pontilhados indicam as quasipartículas e os canais de espalhamento considerados nos quatro diferentes casos a serem abordados, refletidos nas Eqs. 4.4 a 4.7. O alinhamento dos spins é invertido no caso de  $x < x_c$  (estado fundamental claro). Feito pelo autor.

### 4.3 Dinâmica de vale

Conforme mencionado no capítulo 2, diversos estados excitônicos podem surgir nas monocamadas de TMD, como éxcitons claros, éxcitons escuros e biéxcitons, tanto no vale K quanto no vale K'. Para compreender a dinâmica de vale em função tanto da temperatura quanto da concentração de tungstênio, criamos um modelo que considera os processos de recombinação das quasipartículas e de espalhamento entre elas, intra e interval. Para mostrar o efeito de cada canal de espalhamento, dividimos nosso estudo em quatro casos, apresentados esquematicamente

nas Figs. 34 (representação de partícula única) e 35 (diagrama de níveis de energia excitônicos). Nas figuras,  $|X_b\rangle$ ,  $|X_d\rangle$  e  $|XX_b\rangle$  correspondem a: éxcitons claros, éxcitons escuros e biéxcitons claros (todos no vale K).  $|X'_b\rangle$ ,  $|X'_d\rangle$ , e  $|XX'_b\rangle$  indicam as mesmas quasipartículas, porém no vale  $K'$ . Também é preciso notar que ambas as figuras mencionadas representam ligas com  $x > x_c$  (éxciton escuro como estado excitônico fundamental). Para o caso em que  $x < x_c$ , basta inverter os as posições de  $|X_b\rangle$  e  $|X_d\rangle$ , em ambos os vales. Analisaremos agora cada um dos casos, do mais simples ao mais complexo.

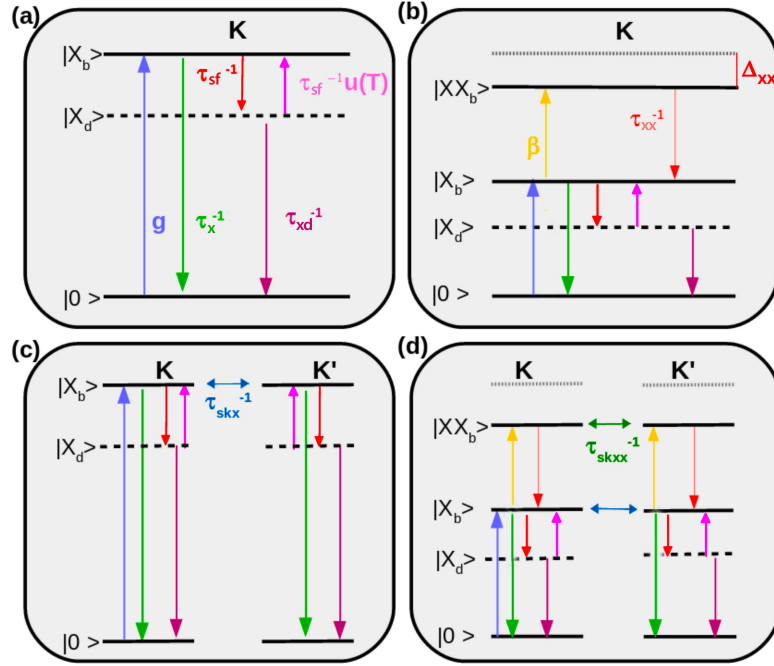


Figura 35 – Diagramas das transições e espalhamentos entre o estado não-excitado  $|0\rangle$ , éxcitons claros  $|X_b\rangle$  ( $|X'_b\rangle$ ) e escuros  $|X_d\rangle$  ( $|X'_d\rangle$ ) e biéxcitons  $|XX_b\rangle$  ( $|XX'_b\rangle$ ) no vale K ( $K'$ ) de uma monocamada de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ , com  $x > x_c$ . (a) Caso 1:  $|0\rangle$ ,  $|X_b\rangle$  e  $|X_d\rangle$  no vale K. A taxa de geração de éxcitons é representada por  $g$ .  $\tau_x$  e  $\tau_{xd}$  são os tempos de recombinação de éxcitons claros e escuros, enquanto  $\tau_{sf}$  representa o tempo de spin flip necessário para o espalhamento claro-escuro.  $u(T, x) = \exp(\frac{-|\Delta E(x)|}{k_b T})$  descreve a distribuição de Boltzmann, que fornece a probabilidade de transição de um estado menos energético para um mais energético ( $k_b$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura). (b) Caso 2:  $|0\rangle$ ,  $|X_b\rangle$ ,  $|X_d\rangle$  e  $|XX_b\rangle$  no vale K.  $\tau_{xx}$  representa o tempo de recombinação do biéxciton,  $\beta$  corresponde à taxa de transição de éxciton para biéxciton e  $\Delta_{xx}$  a energia de ligação do biéxciton ( $E_{XX_b} = 2E_{X_b} - \Delta_{xx}$ ). (c) Caso 3: espalhamentos no vale K, mostrados em (a), e no vale  $K'$ , além do espalhamento intervale entre  $|X_b\rangle$  e  $|X'_b\rangle$  (com taxa de espalhamento dada por  $\tau_{skx}^{-1}$ ). O índice ' rotula estados no vale  $K'$ , onde consideramos haver comportamento similar para as transições e espalhamentos, dado que os estados dos dois vales estão relacionados pela simetria de reversão temporal.  $g$  aparece apenas no vale K pois o sistema está sendo excitado por um laser com polarização circular à direita ( $\sigma^+$ ). (d) Caso 4: partindo do caso anterior, incluímos biéxcitons claros em ambos os vales, com taxa de espalhamento intervale dada por  $\tau_{skxx}^{-1}$ . Feito pelo autor.

### 4.3.1 Éxcitons claros e escuros no vale K

No caso mais simples (Fig. 35(a)), investigamos o processo de recombinação do éxciton envolvendo espalhamentos entre estados claros e escuros. Para  $x < x_c$ , o estado fundamental é oticamente ativo (éxciton claro), de modo que a taxa de espalhamento do estado claro para o escuro é descrita por  $\tau_{sf}^{-1}u(T, x)$ , enquanto que o espalhamento do estado escuro para o claro é dado por  $\tau_{sf}^{-1}$ . Por sua vez, para  $x > x_c$ , o estado fundamental é oticamente inativo, fazendo com que as taxas de espalhamento sejam invertidas em relação às camadas claras:  $\tau_{sf}^{-1}$  para o éxciton espalhado do estado claro para o escuro e  $\tau_{sf}^{-1}u(T, x)$  para o éxciton espalhado na direção oposta. A expressão  $u(T, x) = \exp\left(\frac{-|\Delta E(x)|}{k_b T}\right)$  corresponde à função de distribuição de Boltzmann – decorrente da presença de uma barreira de energia  $\Delta E$ , correspondente à separação de energia entre estados claro e escuro (ver Fig. 33(f) e Eq. 4.3) – e  $k_b$  é a constante de Boltzmann. Em um modelo de três níveis, a dinâmica dos éxcitons, tal como ilustrada na Fig. 34 (tracejado vermelho) e Fig. 35(a), pode ser descrita a partir de duas equações de taxas acopladas:

$$\begin{aligned}\frac{dX_b}{dt} &= g - \frac{X_b}{\tau_x} - \frac{X_b}{\tau_{sf}}\Theta_{(x_c-x)} + \frac{X_d}{\tau_{sf}}\Theta_{(x-x_c)} \\ \frac{dX_d}{dt} &= -\frac{X_d}{\tau_{xd}} + \frac{X_b}{\tau_{sf}}\Theta_{(x_c-x)} - \frac{X_d}{\tau_{sf}}\Theta_{(x-x_c)}\end{aligned}\quad (4.4)$$

onde a função de passo  $\Theta_{(x-x_c)}$  é definida por

$$\Theta_{(x-x_0)} = \begin{cases} u(T, x) & \text{se } x > x_0; \\ 1 & \text{se } x < x_0. \end{cases}$$

Ademais,  $X_b$  e  $X_d$  correspondem às concentrações de éxcitons claros  $X_b$  e escuros  $X_d$  no vale K;  $g$  é a taxa de geração de éxcitons claros;  $\tau_x$  e  $\tau_{xd}$  são os tempos de recombinação de éxcitons claros e escuros; e  $\tau_{sf}$ , o tempo de espalhamento entre estados claros e escuros, envolvendo um *flip* de spin.

### 4.3.2 Éxcitons claros, escuros e biéxcitons no vale K

Caso a intensidade do laser seja aumentada, mais éxcitons serão criados, de modo que fortes interações coulombianas favorecerão o processo Auger de aniquilação éxciton-éxciton, com a correspondente formação de moléculas excitônicas (biéxcitons), cuja população depende quadraticamente da concentração de éxcitons (YOU et al., 2015; PARADISANOS et al., 2017; CROWNE; BIRDWELL, 2015).

Como se sabe, a detecção experimental de propriedades espectroscópicas de biéxcitons em semicondutores convencionais é bastante difícil, devido à baixa energia de ligação. Todavia, nas monocamadas de TMD, evidências experimentais de biéxcitons foram relatadas mesmo sob um regime de excitação à baixa potência (OKADA et al., 2017) e à temperatura ambiente (PARADISANOS et al., 2017).



O decaimento de biéxcitons leva à geração de éxcitons, com emissão de fótons. Como utilizamos luz circularmente polarizada para criar éxcitons, é de se esperar que o número de biéxcitons intravale seja consideravelmente maior que o intervalo, tornando estes negligenciáveis. Por isso, consideraremos em nossa pesquisa dois éxcitons claros em um mesmo vale podem ligar-se e formar um biéxciton intravale, conforme mostrado na Fig. 35(b).

A dinâmica dos éxcitons claro e escuro intervalo e os biéxcitons claros é descrita pelas seguintes equações de taxas:

$$\begin{aligned}\frac{dX_b}{dt} &= g - \frac{X_b}{\tau_x} - \frac{X_b}{\tau_{sf}} \Theta_{(x_c-x)} + \frac{X_d}{\tau_{sf}} \Theta_{(x-x_c)} - 2\beta X_b^2 + \frac{X X_b}{\tau_{xx}} \\ \frac{dX_d}{dt} &= -\frac{X_d}{\tau_{xd}} + \frac{X_b}{\tau_{sf}} \Theta_{(x_c-x)} - \frac{X_d}{\tau_{sf}} \Theta_{(x-x_c)} \\ \frac{dX X_b}{dt} &= -\frac{X X_b}{\tau_{xx}} + \beta X_b^2\end{aligned}\quad (4.5)$$

onde  $XX_b$  é a concentração de biéxcitons claros no vale K e  $\beta$  corresponde à taxa de transição de éxciton para biéxciton, a qual depende da potência do laser. Em um processo reverso, consideramos que o decaimento de biéxcitons a uma taxa de  $\tau_{xx}^{-1}$  leva à geração de éxcitons.

### 4.3.3 Éxcitons claros e escuros nos vales K e K'

Conforme visto nos capítulos 2 e 3, devido à quebra da simetria de inversão e à forte interação spin-órbita nas monocamadas de TMD, as transições entre bandas são governadas por regras de seleção dependentes da quiralidade, permitindo criar-se eficientemente éxcitons claros em apenas um dos vales no espaço dos momentos. Mais precisamente, as monocamadas de TMD possuem regras de seleção óptica dependentes do vale: o vale K (K') pode ser seletivamente excitado por fótons com polarização circular  $\sigma^+$  ( $\sigma^-$ ).

Nos casos mencionados nas subseções anteriores, a luz emitida possuiria a mesma helicidade da excitação do laser, de modo que a polarização de vale seria de 100%. Não é isto o que ocorre na prática. Experimentos de PL para medir a polarização mostram que o grau de polarização de vale para os TMD 2D é consideravelmente baixo, principalmente para monocamadas à base de Mo (BARANOWSKI et al., 2017), indicando que os canais de espalhamento intervalo nesses materiais possuem especial importância. Em nosso modelo, o espalhamento intervalo é mediado pela interação de troca (MAIALLE; SILVA; SHAM, 1993), a qual age como um campo magnético efetivo (no plano) sobre o grau de liberdade do vale. A precessão do pseudospin do vale em torno desse campo efetivo leva ao referido espalhamento.

O espalhamento intervalo poderia também decorrer de fônons acústicos longitudinais (CARVALHO et al., 2017). Todavia, como o espalhamento mediado pela interação de troca é um processo de energia zero (SURRENTE et al., 2018), ele domina o processo de espalhamento intervalo, devido à degenerescência de vale assegurada pela simetria de reversão temporal.

À dinâmica de éxcitons em um vale particular ( $K, K'$ ), precisamos incorporar às equações de taxas os termos associados ao espalhamento intervalle. Para ilustrar com clareza a importância do referido canal, tomaremos nosso sistema como sendo composto apenas por éxcitons claros e escuros em ambos os vales, sendo que apenas os estados claros sofrem espalhamento intervalle (Fig. 35(c)). Teremos, assim, quatro equações acopladas:

$$\begin{aligned}
\frac{dX_b}{dt} &= g - \frac{X_b}{\tau_x} - \frac{X_b}{\tau_{skx}} + \frac{X_{b'}}{\tau_{skx}} - \frac{X_b}{\tau_{sf}} \Theta_{(x_c-x)} + \frac{X_d}{\tau_{sf}} \Theta_{(x-x_c)} \\
\frac{dX_d}{dt} &= -\frac{X_d}{\tau_{xd}} - \frac{X_d}{\tau_{sf}} \Theta_{(x-x_c)} + \frac{X_b}{\tau_{sf}} \Theta_{(x_c-x)} \\
\frac{dX_{b'}}{dt} &= g' - \frac{X_{b'}}{\tau_x} - \frac{X_{b'}}{\tau_{skx}} + \frac{X_b}{\tau_{skx}} - \frac{X_{b'}}{\tau_{sf}} \Theta_{(x_c-x)} + \frac{X_{d'}}{\tau_{sf}} \Theta_{(x-x_c)} \\
\frac{dX_{d'}}{dt} &= -\frac{X_{d'}}{\tau_{xd}} - \frac{X_{d'}}{\tau_{sf}} \Theta_{(x-x_c)} + \frac{X_{b'}}{\tau_{sf}} \Theta_{(x_c-x)}. \tag{4.6}
\end{aligned}$$

O tempo de espalhamento intervalle para éxcitons claros é representado por  $\tau_{skx}$ . O índice  $'$  indica que as quasipartículas ocupam o vale  $K'$ . Como os dois vales estão relacionados pela simetria de reversão temporal, tomamos as taxas de espalhamento e recombinação como sendo as mesmas para ambos os vales.

É importante notar que éxcitons óticamente inacessíveis em razão do spin não espalham entre os vales via interação de troca (BARANOWSKI et al., 2017; YU; WU, 2016). Ainda que se reconheça haver outros mecanismos que possam causar o espalhamento intervalle de estados escuros, seu tempo de espalhamento seria uma ordem de magnitude maior que o de estados claros (SMOLEŃSKI et al., 2016). Logo, não consideraremos em nosso modelo espalhamentos intervalle entre estados escuros.

#### 4.3.4 Éxcitons claros, escuros e biéxcitons nos vales $K$ e $K'$

Após o estudo dos casos anteriores, em grau crescente de complexidade, podemos avaliar agora o caso de maior interesse, envolvendo espalhamentos intravale ( $K$  e  $K'$ ) entre éxcitons claros, éxcitons escuros e biéxcitons, assim como espalhamentos intervalle de éxcitons claros e biéxcitons claros, a uma taxa de  $\tau_{skxx}^{-1}$ . Tais processos estão representados na Fig. 35(d) e são descritos pelas equações acopladas abaixo indicadas:

$$\begin{aligned}
\frac{dX_b}{dt} &= g - \frac{X_b}{\tau_x} - \frac{X_b}{\tau_{skx}} + \frac{X_{b'}}{\tau_{skx}} - \frac{X_b}{\tau_{sf}} \Theta_{(x_c-x)} \\
&\quad + \frac{X_d}{\tau_{sf}} \Theta_{(x-x_c)} + \frac{X X_b}{\tau_{xx}} - 2\beta X_b^2 \\
\frac{dX_d}{dt} &= -\frac{X_d}{\tau_{xd}} - \frac{X_d}{\tau_{sf}} \Theta_{(x-x_c)} + \frac{X_b}{\tau_{sf}} \Theta_{(x_c-x)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dX X_b}{dt} &= -\frac{X X_b}{\tau_{skxx}} - \frac{X X_b}{\tau_{xx}} + \frac{X X_{b'}}{\tau_{skxx}} + \beta X_b^2 \\
\frac{dX_{b'}}{dt} &= g' - \frac{X_{b'}}{\tau_x} - \frac{X_{b'}}{\tau_{skx}} + \frac{X_b}{\tau_{skx}} - \frac{X_{b'}}{\tau_{sf}} \Theta_{(x_c-x)} \\
&\quad + \frac{X_{d'}}{\tau_{sf}} \Theta_{(x-x_c)} + \frac{X X_{b'}}{\tau_{xx}} - 2\beta X_{b'}^2 \\
\frac{dX_{d'}}{dt} &= -\frac{X_{d'}}{\tau_{xd}} - \frac{X_{d'}}{\tau_{sf}} \Theta_{(x-x_c)} + \frac{X_{b'}}{\tau_{sf}} \Theta_{(x_c-x)} \\
\frac{dX X_{b'}}{dt} &= -\frac{X X_{b'}}{\tau_{skxx}} - \frac{X X_{b'}}{\tau_{xx}} + \frac{X X_b}{\tau_{skxx}} + \beta X_{b'}^2.
\end{aligned} \tag{4.7}$$

A partir de tais equações, calculamos, para o estado estacionário, duas grandezas observáveis: a intensidade de PL e a polarização de vale. Como a emissão de luz depende tanto da taxa de transição como da população do estado correspondente, obtivemos a intensidade da PL para cada quasipartícula clara por meio de  $I = n/\tau_x$  (FU; BEZERRA; QU, 2018; SCHMIDT; LISCHKA; ZULEHNER, 1992), onde  $n$  representa o canal excitônico claro (éxcitons ou biéxcitons nos vales K/K') e  $\tau_x$  é o tempo de recombinação (assumimos o mesmo tempo de decaimento radiativo para éxcitons e biéxcitons). Para calcular a intensidade de PL sob um regime de laser contínuo, resolvemos as equações acopladas 4.4-4.7, tomando os termos ao lado esquerdo como zero (GRYNBERG; ASPECT; FABRE, 2010).

Em nossas simulações, um laser com polarização circular  $\sigma^+$  é aplicado nas monocamadas, de modo que a absorção ótica ocorre apenas no vale K:  $g = 5,35 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-2} \text{ ps}^{-1}$  e  $g' = 0$ . Devido aos espalhamentos intervalle, as emissões óticas podem ocorrer tanto no vale K (emissão com polarização  $\sigma^+$ ) quanto no vale K' (emissão com polarização  $\sigma^-$ ). O grau de polarização de vale é calculado a partir da diferença entre as intensidades de PL das emissões  $\sigma^+$  e  $\sigma^-$ :  $VP_j = \frac{I_j(K) - I_j(K')}{I_j(K) + I_j(K')}$ . Devido à simetria de reversão temporal, a intensidade de emissão de um éxciton no vale K, quando excitado por uma luz com polarização  $\sigma^+$ , é igual à da emissão de um éxciton no vale K', quando excitado por uma luz com polarização  $\sigma^-$ . Por simplicidade, e sem perda de generalidade, mostraremos nas próximas figuras apenas as intensidades de PL das emissões excitônicas no vale K.

## 4.4 Parâmetros relevantes

Algumas observações são necessárias quanto aos parâmetros utilizados. Os tempos de espalhamento e recombinação das quasipartículas não depende da composição química  $x$  das ligas (BARANOWSKI et al., 2017; KIOSEOGLOU et al., 2012). A dependência da composição manifesta-se, na dinâmica de vale excitônica, por meio da magnitude e do sinal da separação de energia decorrente do SOC ( $\Delta E(x)$ ), responsável pela separação entre éxcitons claros e escuros, tal como definido na Eq. 4.3 e representado na Fig. 33(f).

Adicionalmente, consideramos que o tempo de recombinação radiativo do éxciton claro

depende linearmente da temperatura ( $T$ ), mais precisamente,  $\tau_x = \alpha T$ , with  $\alpha = 10 \text{ ps } K^{-1}$ , tal como observado em poços quânticos semicondutores bidimensionais (ANDREANI; TASSONE; BASSANI, 1991) e em monocamadas de TMD (PALUMMO; BERNARDI; GROSSMAN, 2015). O aumento experimentalmente observado da largura de linha espectral do éxciton (e o correspondente aumento de seu tempo de recombinação) é tipicamente atribuído ao espalhamento intravale decorrente de fônons acústicos e óticos a baixas (ARORA et al., 2015) e, principalmente, a altas temperaturas (DEY et al., 2016; SELIG et al., 2016).

Os éxcitons escuros possuem um tempo de vida maior do que o dos estados claros,  $\tau_{xd} = 1 \text{ ns}$ , uma vez que decaem não-radiativamente (PALUMMO; BERNARDI; GROSSMAN, 2015). O tempo de espalhamento entre estados claros e escuros,  $\tau_{sf} = 1 \text{ ps}$ , foi escolhido de modo que seja relativamente próximo do tempo de decaimento radiativo do éxciton a baixas temperaturas, mas consideravelmente menor que o mesmo a altas temperaturas, tal como relatado na literatura (BARANOWSKI et al., 2017).

Consideramos o espalhamento intervale como um processo bastante rápido comparado aos demais,  $\tau_{skx} = 0,01 \text{ ps}$  e  $\tau_{skxx} = 0,02 \text{ ps}$ , para éxcitons claros e biéxcitons, respectivamente. A diferença de ordens de magnitude entre o tempo de vida do éxciton e o tempo de espalhamento intervale pode ser atribuída ao fato de que tal espalhamento é conduzido eficientemente pela interação de troca (BARANOWSKI et al., 2017; YU; WU, 2014; YU; WU, 2016). Nossa escolha mostrou-se acertada, com concordância bastante satisfatória com dados experimentais para a polarização de vale, tal como indicado na Fig. 32(c).

Por fim, a taxa de transição de éxciton para biéxciton é dependente da potência do laser  $\beta = \beta_0/(1 + P/P_0)$ , (YOU et al., 2015), onde  $P = 1 \text{ kW } cm^{-2}$  (densidade de potência do laser),  $P_0 = 10,2 \text{ kW } cm^{-2}$  e  $\beta_0 = 36 \text{ nm}^2 \text{ ps}^{-1}$ . A tabela 6 indica os parâmetros utilizados para as Eqs. 4.4 a 4.7.

Tabela 6 – Parâmetros Relevantes [Eqs. 4.4 a 4.7] utilizados em nossas simulações Paradisanos et al. (2017), Palummo, Bernardi e Grossman (2015), Baranowski et al. (2017), Wang et al. (2015), You et al. (2015).

$\tau_x = 10T \text{ ps}$	$\tau_{xx} = \tau_x$	$\tau_{xd} = 1 \text{ ns}$
$\tau_{skx} = 0,01 \text{ ps}$	$\tau_{skxx} = 0,02 \text{ ps}$	$\tau_{sf} = 1 \text{ ps}$
$P = 1 \text{ kW } cm^{-2}$	$P_0 = 10,2 \text{ kW } cm^{-2}$	$\beta_0 = 36 \text{ nm}^2 \text{ ps}^{-1}$
$g' = 0$	$g = 5,35 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-2} \text{ ps}^{-1}$	

Para assegurar a validade de nosso modelo, inclusive dos parâmetros adotados, comparamos a intensidade da PL com dados experimentais (ZHANG et al., 2015) para monocamadas binárias (equivalente, no modelo por nós proposto, a  $x = 0$  e  $x = 1$ ). Conforme mostrado na Fig. 32(a), a intensidade da PL no  $WSe_2$  2D reduz com a diminuição da temperatura, pois o estado fundamental escuro limita consideravelmente a emissão de éxcitons claros. Para o  $MoSe_2$  2D, observa-se uma dependência de temperatura oposta: a queda da emissão de éxcitons claros

com a temperatura, tal como em semicondutores convencionais, é decorrente do aumento das recombinações não-radiativas a altas temperaturas (STONEHAM, 1981).

Também estendemos nossa comparação para um caso mais geral, no qual a concentração de tungstênio ( $x$ ) da monocamada de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$  varia de 0 a 1. Analisamos não somente a intensidade de PL como a polarização de vale de éxcitons claros – linhas sólidas nas Figs. 32(b)-(c) representam nossa simulação, enquanto os símbolos correspondem a dados experimentais (WANG et al., 2015). Conforme  $x$  aumenta, as propriedades físicas da liga podem ser moduladas: a polarização de vale aumenta significativamente, acompanhada, porém, pela redução da intensidade de PL. Como se pode perceber, o modelo reproduziu com êxito o comportamento geral experimentalmente observado.

## 4.5 Resultados

### 4.5.1 Intensidade de fotoluminescência

Começaremos nossa análise pelo caso mais simples, no qual se consideram apenas éxcitons claros e escuros no vale K (Fig. 35(a) e Eq. 4.4). A figura 36[a]([b]) mostra a intensidade de PL dos éxcitons claros na monocamada de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$  em função da temperatura (concentração de W) para diferentes concentrações de W (temperaturas). Identificamos três comportamentos da intensidade da PL em relação à temperatura. Para  $x < x_c = 0,2$ , a intensidade de PL diminui com o aumento da temperatura (vide as duas curvas superiores na Fig. 36[a]), enquanto que um comportamento oposto é observado para  $x \geq 0,8$ , conforme mostrado nas duas curvas mais abaixo.

Para concentrações intermediárias de tungstênio, porém, verifica-se uma dependência da temperatura não-monotônica (vide curvas laranja e rosa), em concordância com medidas de PL recentes para monocamadas de  $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_{1,9}$  (LIU et al., 2017). Portanto, para baixas (altas) concentrações de W, a monocamada de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$  comporta-se de maneira similar a monocamadas binárias de  $\text{MoSe}_2$  ( $\text{WSe}_2$ ); para valores interemediários de  $x$ , temos um comportamento transitório entre monocamadas claras ( $\text{MoSe}_2$ ) e escuras ( $\text{WSe}_2$ ).

Adicionalmente, a Fig. 36(b) mostra que, apesar do comportamento geral de diminuição da intensidade de PL com o aumento de  $x$ , é possível identificar três regimes em função da concentração de W: dependência regular da temperatura (I), no qual a intensidade da PL é maior a baixas temperaturas; região de transição (II); e dependência anômala da temperatura (III), onde a intensidade da PL é maior a altas temperaturas. Na região II é que ocorrem os cruzamentos entre as curvas de PL a diferentes temperaturas, indicando a mudança do estado excitônico fundamental de claro para escuro. Também podemos perceber que a dependência da intensidade da PL em  $x$  fica mais tênue conforme a temperatura aumenta.

Tentaremos, agora, explicar a física subjacente aos fenômenos apresentados. Na região I

( $0 \leq x < x_c$ ), o estado claro é o estado excitônico fundamental, conforme ilustrado na Fig.33(f). A baixas temperaturas, os éxcitons criados pelo laser populam o estado fundamental e, com isso, recombinam eficientemente para emitir luz. Tal como observado em semicondutores convencionais, a intensidade de PL diminui com o aumento da temperatura devido a espalhamentos termicamente ativados.

Em contraste, na região III ( $x > x_c$ ), o estado fundamental torna-se escuro, no qual os éxcitons não podem recombinar diretamente, sendo necessários fônons ou algum tipo de desordem para quebrar a regra de seleção do spin. A baixas temperaturas, a intensidade da PL é consideravelmente restringida devido à acumulação de éxcitons no estado óticamente inativo. Quando a amostra é aquecida, a probabilidade de ocupação do estado claro aumenta sensivelmente, isto é, a uma proporção maior do que o aumento do tempo de recombinação do éxciton claro com a temperatura. Com isso, o sinal da PL é intensificado.

Finalmente, na região II ( $x \approx x_c$ ), a separação de energia entre éxcitons claros e escuros é consideravelmente pequena, de modo que a ativação térmica se torna bastante eficiente. Mesmo no caso de um estado fundamental escuro, pouca energia térmica basta para ativar óticamente os éxcitons. Daí decorre a não-monotonicidade da intensidade da PL em função da temperatura, como mostrado pela curva laranja na Fig. 36(a).

Conforme descrito anteriormente, em um regime de alta intensidade de excitação, o processo Auger de aniquilação éxciton-éxciton permite o surgimento de biéxcitons claros. Na Fig. 36(c)-(d), mostramos como este canal excitônico extra afeta a dinâmica de recombinação dos éxcitons claros, descrita na Fig. 36(a)-(b). O *inset* da Fig. 36(c) mostra a intensidade da PL de éxcitons e biéxcitons em função da potência do laser, para o  $\text{MoSe}_2$  (linhas azuis) e o  $\text{WSe}_2$  (linhas vermelhas) a  $T = 10 \text{ K}$ .

Note-se que a intensidade de PL de éxcitons e biéxcitons no  $\text{MoSe}_2$  é maior que a de suas contrapartes no  $\text{WSe}_2$ . Na monocamada clara, o éxciton domina o processo ótico para baixas potências de laser, enquanto que a intensidade de PL do  $|XX_b\rangle$  ultrapassa a do  $|X_b\rangle$  em regimes de alta potência. Já no  $\text{WSe}_2$ , a intensidade de PL do éxciton sempre é maior que a do biéxciton, para o intervalo de potência do laser de  $0,01$  a  $100 \text{ kW cm}^{-2}$ . Para os demais resultados, utilizamos  $P = 1 \text{ kW cm}^{-2}$ . A Fig. 36(c)-(d) difere da Fig. 36(a)-(b), apenas por considerar o canal de biéxcitons.

Comparando tais figuras, percebemos que, para ligas claras ( $x < x_c$ ), a inclusão do canal de biéxcitons leva a uma queda mais significativa da intensidade de PL do éxciton claro com o aumento de temperatura, o que reduz a dependência da intensidade de PL em relação à concentração de W, especialmente a altas temperaturas.

Este comportamento leva à conclusão de que a presença de biéxcitons estabiliza a emissão de éxcitons contra a variação de  $x$ . Mais precisamente, havendo formação de biéxcitons, cria-se um novo canal de espalhamento para o éxciton claro, além do canal de espalhamento

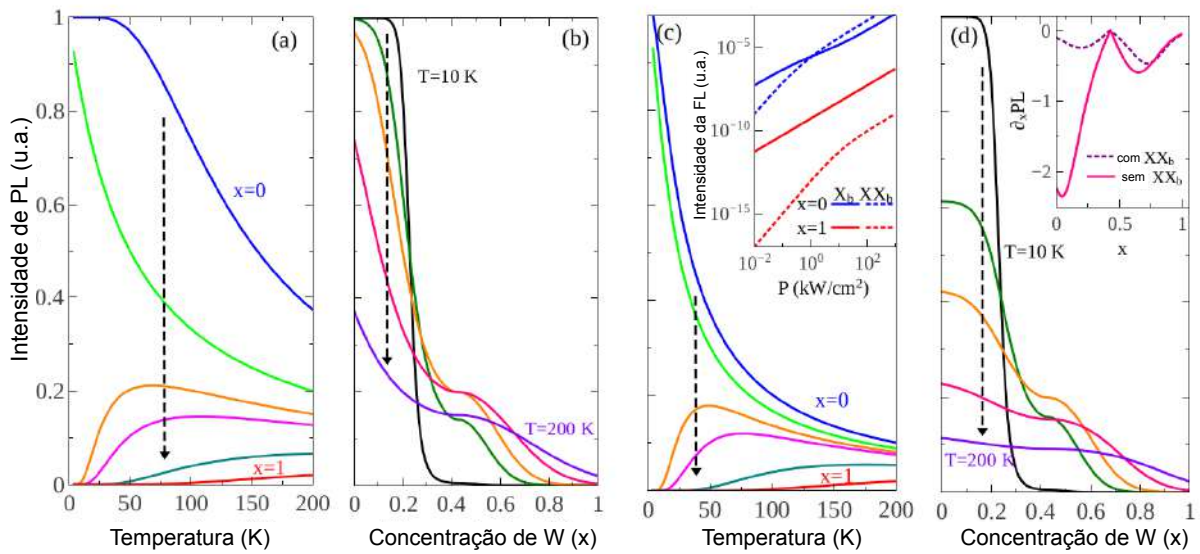


Figura 36 – Intensidade de PL do canal excitônico claro em monocamada de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$  excitada com um laser contínuo circularmente polarizado à direita. (a) e (c): intensidade da PL em função da temperatura para diferentes concentrações de tungstênio ( $x$ ), cujos valores variam de 0 a 1, ao passo de 0,2. (b) e (d): intensidade da PL em função de  $x$  para diferentes temperaturas, de  $T = 10\text{ K}$  a  $200\text{ K}$ . Nos painéis (a) e (b) assumimos haver apenas éxcitons claros e escuros intravale (caso 1), enquanto que nos painéis (c) e (d) incluímos biéxcitons (caso 2). Cada painel foi normalizado de modo que a intensidade máxima da PL correspondesse a 1. O inset no painel (c) representa a intensidade de PL do éxciton claro (linhas sólidas) e do biéxciton claro (linhas pontilhadas) em função da densidade de potência do laser  $P$ , para  $x = 0$  (curvas azuis) e  $x = 1$  (curvas vermelhas) a  $T = 10\text{ K}$ . O inset no painel (d) apresenta a derivada da intensidade de PL do éxciton claro em relação a  $x$ , para uma temperatura intermediária ( $T = 100\text{ K}$ ). A linha sólida rosa corresponde aos resultados para o caso 1 (Eq. 4.4), enquanto que a linha pontilhada roxa representa o caso 2, no qual os biéxcitons são incluídos (Eq. 4.5). Feito pelo autor.

claro-escuro. Ambos os canais enfraquecem a emissão de  $|X_b\rangle$ . O último canal, contudo, depende sensivelmente de  $x$  e é fortalecido com o aumento de  $T$ . Logo, no regime de baixas temperaturas, a redução da intensidade de PL do éxciton decorre dos espalhamentos proporcionados, principalmente, pelo canal de biéxcitons. Com o aumento da temperatura, ambos os canais de espalhamento desempenham papéis importantes. Tal como esperado, devido à densidade de biéxcitons mais baixa e ao estado excitônico fundamental escuro, o efeito supramencionado é mais tênue em ligas escurecidas ( $x > x_c$ ).

Para confirmar que a inclusão do canal de biéxcitons estabiliza a dependência da emissão excitônica em função de  $x$ , analisamos como a derivada da intensidade de PL do éxciton claro em relação a  $x$  varia com a composição da liga, para  $T = 100\text{ K}$  (inset da Fig. 36(d)). A linha sólida rosa, calculada a partir da Eq. 4.4, corresponde ao sistema em um regime de baixa fluência,

isto é, sem o canal de biéxcitons (caso 1), enquanto que a linha pontilhada roxa, calculada a partir da Eq. 4.5, representa o sistema com o canal de biéxcitons ativado (caso 2). Note que, para ligas claras, a linha pontilhada roxa depende apenas levemente de  $x$  ( $\partial_x PL \approx 0$ ), indicando que o canal de biéxcitons diminui a dependência da intensidade de PL do éxciton claro em relação à concentração de tungstênio. Já para as ligas escuras ( $x > x_c$ ), o valor da derivada muda consideravelmente, devido ao reduzido efeito estabilizador da molécula excitônica.

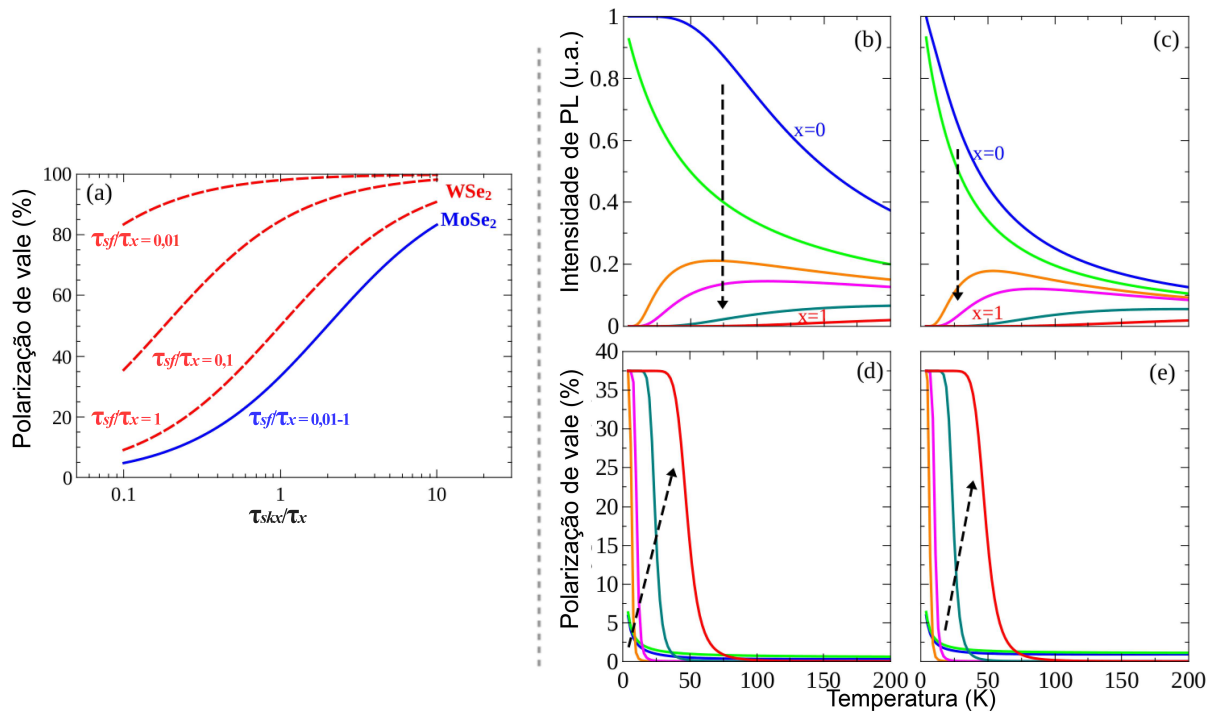


Figura 37 – Intensidade de PL e polarização de vale do éxciton claro em uma monocamada de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ , excitada por um laser contínuo circularmente polarizado à direita. (a) Polarização de vale dos éxcitons claros em função do tempo de espalhamento intervala ( $\tau_{skx}$ ), para  $\text{WSe}_2$  (linhas tracejadas vermelhas) e  $\text{MoSe}_2$  (linha sólida azul). Três valores do tempo de espalhamento do éxciton claro para o escuro ( $\tau_{sf}$ ) foram considerados. Os tempos de espalhamento foram expressos relativamente a  $\tau_x$  (100 ps a 10 K). (b)-(e): intensidade da PL e polarização de vale versus temperatura, para diferentes concentrações de W. Os resultados nos painéis (b) e (d) foram obtidos considerando o caso 3, enquanto que os painéis (a) e (c) consideraram o caso 4. As setas indicam a direção em que  $x$  aumenta. Os painéis (b) e (c) foram normalizados independentemente, de modo que o máximo da intensidade de PL correspondesse a 1. Feito pelo autor.

#### 4.5.2 Polarização de vale

Vejamos agora como a polarização de vale das emissões excitônicas é afetada pela ativação gradativa dos canais de espalhamento.



No cenário mais simples, em que apenas éxcitons claros existem, o grau de polarização de vale (VP – do inglês *valley polarization*) depende da razão entre o tempo de vida do éxciton  $\tau_x$  e o tempo de espalhamento intervale  $\tau_{skx}$ , da seguinte forma:  $VP=1/(1+2\frac{\tau_x}{\tau_{skx}})$  (KIOSEOGLOU et al., 2012). Em tais condições, o grau de polarização será elevado quando o tempo de espalhamento intervale for maior que o tempo de recombinação do éxciton.

Quando consideramos éxcitons claros e escuros, em ambos os vales (caso 3), um sistema mais complexo surge. A figura 37(a) mostra o grau de polarização, obtido por nosso modelo, em função do tempo de espalhamento intervale,  $\tau_{skx}$ , para monocamadas de  $WSe_2$  (linhas tracejadas vermelhas) e  $MoSe_2$  (linha sólida azul), obtidos para três valores de tempo de espalhamento claro-escuro,  $\tau_{sf}$ , a baixa temperatura ( $T = 10$  K). Com o aumento da taxa de espalhamento intervale ( $\tau_{skx}^{-1}$ ), o grau de polarização cai rapidamente para ambos os materiais, conforme esperado. Contudo, o grau de polarização de vale da monocamada de  $WSe_2$  é sempre maior que o da monocamada de  $MoSe_2$ , devido às diferentes configurações de spin do estado excitônico fundamental.

Ademais, a polarização no  $MoSe_2$  não é sensível a alterações em  $\tau_{sf}$ , o que significa que, a baixas temperaturas, a dinâmica em monocamadas claras é dominada pelo espalhamento intervale. Para monocamadas escurecidas de TMD, o valor de  $\tau_{sf}$  altera eficientemente a orientação ótica da emissão excitônica. Um espalhamento claro-escuro rápido (valores pequenos para  $\tau_{sf}$ ) contribui para uma alta polarização de vale no  $WSe_2$ , especialmente quando o espalhamento intervale de éxcitons claros for um processo eficiente, isto é,  $\frac{\tau_{skx}}{\tau_x} < 1$ .

Para melhor entendermos o comportamento acima descrito, precisamos recordar que, em nosso modelo, os éxcitons são criados óticamente apenas nos estado claro e, então, podem espalhar tanto para o outro vale quanto para um estado escuro no mesmo vale. Além disso, o comportamento da polarização de vale é atribuído a uma combinação de dois processos principais: espalhamento claro-escuro e relaxação intervale.

Nas camadas escurecidas, o estado fundamental escuro atua como importante reservatório que tende a manter a razão  $\frac{X_b}{X_d}$  próxima do que seria esperado pela distribuição de Boltzmann, de modo que a dinâmica excitônica concentra-se principalmente nos processos intravale. Assim, a polarização total de vale é alta.

Em contraste, nas monocamadas de  $MoSe_2$ , o espalhamento claro-escuro é consideravelmente limitado, visto que os éxcitons claros ocupam o estado fundamental. Com isto, o espalhamento intervale domina, minando a população do vale óticamente excitado e reduzindo o grau de polarização de vale.

O painel (b) da Fig. 37 mostra a intensidade de PL de vale do éxciton claro na monocamada de  $Mo_{1-x}W_xSe_2$  em função de  $T$ , para o caso 3 (com espalhamento intervale e sem biéxcitons). Comparando-se tal resultado com o do caso 1 (sem espalhamento intervale e sem biéxcitons), apresentado na Fig. 36(a), percebemos que o espalhamento intervale afeta levemente

a intensidade de PL. Em ambos os casos, a intensidade de PL nas ligas claras é maior do que nas ligas escurecidas e se reduz com o aumento da temperatura.

A figura 37(d) apresenta a polarização de vale para o éxciton claro no caso 3. A polarização diminui com a redução de  $x$ , indicando que o éxciton escuro, quando correspondente ao estado excitônico fundamental, serve como importante reservatório para a polarização de vale. Cumpre lembrar que a eficiência deste reservatório também decorre da ausência do espalhamento intervale de éxcitons escuros por meio da interação de troca (YU; WU, 2014; WANG et al., 2015).

A figura 37(d) também mostra que a polarização de vale é suprimida sensivelmente com o aumento da temperatura, na medida em que o estado escuro, com menor energia nas ligas escurecidas e responsável por estabilizar a população no vale ópticamente excitado, torna-se menos relevante devido às excitações térmicas intravale.

Sem dúvida, para um caso complexo em que diversos canais estão envolvidos na dinâmica de vale, a razão entre o tempo de vida do éxciton e o espalhamento intervale não é o único fator que influencia a polarização. Não obstante, em uma aproximação de primeira ordem, a forte queda da polarização de vale com o aumento de  $T$  pode ser compreendido como resultante da redução do tempo de espalhamento ( $\tau_{skx}$ ) em comparação com o tempo de vida do éxciton ( $\tau_x$ ), inclusive porque consideramos que apenas o último depende da temperatura. A inclusão de um tempo de espalhamento intervale dependente da temperatura, mediado por fônons, produziria uma cauda suave na polarização de vale a altas temperaturas.

Para realizarmos uma análise completa, também investigamos sistemas mais complexos, isto é, ligas sob excitação de alta intensidade. Nesse caso, consideramos processos de espalhamento de éxcitons claros, éxcitons escuros e biéxcitons claros (Fig. 35(d) e Eqs. 4.7). Os painéis (c) e (e) da Fig. 37 mostram a intensidade de PL e a polarização de vale do éxciton claro na monocamada de  $Mo_{1-x}W_xSe_2$ , excitada por um laser contínuo circularmente polarizado à direita, com densidade de potência de  $P = 1.0 \text{ kW cm}^{-2}$ , em função da temperatura, para seis diferentes concentrações de W. Vale recordar que os painéis (c) e (e) da Fig. 37 diferem dos (b) e (d) apenas pela inclusão de biéxcitons.

O efeito da inclusão do biéxciton na intensidade de PL do éxciton claro é o mesmo que o observado nos painéis (c) e (d) da Fig. 36: em ligas claras, o biéxciton contribui significativamente para a estabilidade da emissão de éxcitons contra variações de  $x$ . A comparação entre os painéis (d) e (e) da Fig. 37 revela que a inclusão de biéxcitons praticamente não altera a polarização de vale para a densidade de potência supramencionada.

### 4.5.3 Principais descobertas

A figura 38 reproduz a intensidade de PL (a)-(d) e a polarização de vale (e)-(h) do éxciton claro no vale K em função da temperatura, para monocamadas com as seguintes composições:

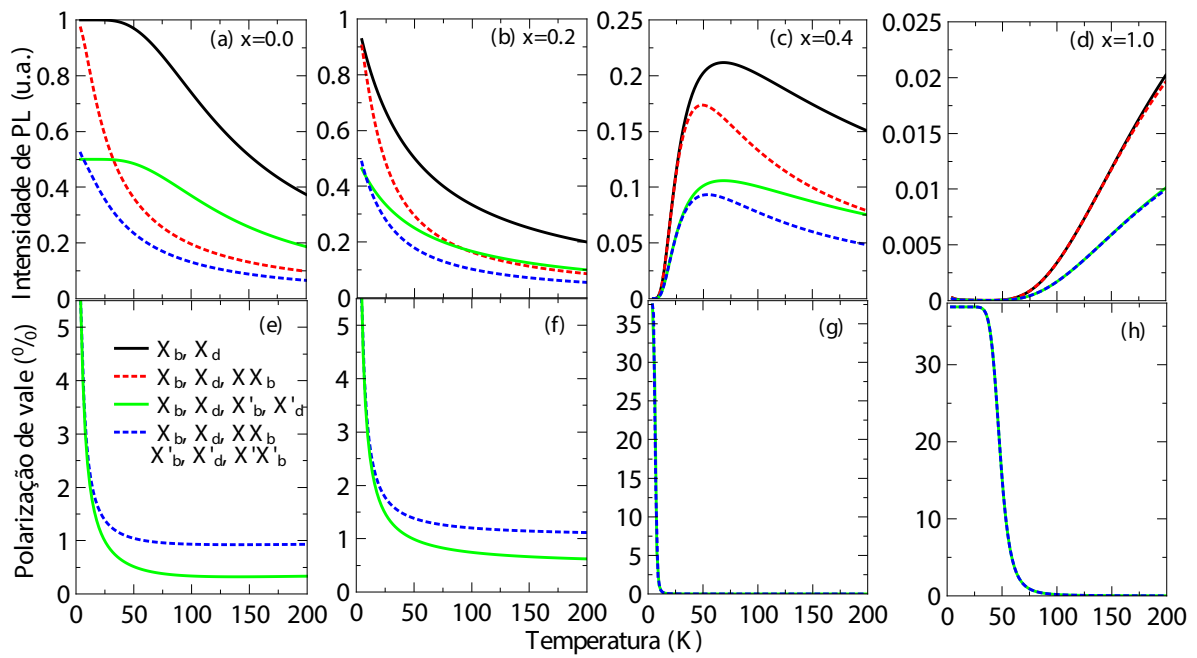


Figura 38 – (a)-(d) intensidade de PL e (e)-(h) grau de polarização de vale do éxciton claro no vale opticamente excitado, em função da temperatura, para diferentes concentrações de tungstênio,  $x = [0, 0, 2, 0, 4, 1]$ , de uma monocamada de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ . Comparamos os resultados para os quatro casos analisados em nossa pesquisa, representados nas Figs. 34 e 35, e descritos pelas equações 4.4 e 4.7. A legenda no painel (e) indica os estados excitônicos considerados e é aplicável aos demais painéis. Feito pelo autor.

$\text{MoSe}_2$ ,  $\text{Mo}_{0,8}\text{W}_{0,2}\text{Se}_2$ ,  $\text{Mo}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{Se}_2$ , e  $\text{WSe}_2$ . Para fazermos uma comparação exaustiva entre os quatro casos do nosso estudo (vide Fig. 35), adicionamos progressivamente mais e mais canais de espalhamento. O mesmo fator de normalização foi utilizado para todos os gráficos, de modo a tornar possível a comparação da intensidade relativa dos diferentes casos.

Comparando os resultados para diferentes  $x$ , observamos três regimes para a intensidade de PL em função de  $T$ , podendo: diminuir com o aumento de  $T$ , no caso de ligas claras (painéis (a) e (b)); diminuir com o aumento de  $T$ , no caso de ligas escurecidas (painel (d)); e variar de forma não-monotônica com  $T$ , no caso de concentrações intermediárias de W (painel (c)). A mesma tendência da intensidade de PL com o aumento da temperatura é observada para um dado  $x$ , independentemente dos canais considerados na dinâmica de vale. Ademais, a análise dos diferentes painéis mostra que a intensidade de PL total diminui com o aumento de  $x$  (vide as diferentes escalas nos painéis (a) a (d)).

A figura 38(a)-(d) também revela que, para uma composição específica, a intensidade de PL dos éxcitons claros no vale opticamente excitado diminui quando consideramos os canais de espalhamento intervalle, conforme esperado. E a inclusão, em nosso modelo, do processo

Auger de aniquilação éxciton-éxciton, responsável pela criação de biéxcitons, torna mais rápido (lento) o declínio (aumento) da intensidade da PL com o aumento da temperatura, nas ligas claras (escuras). Por sua vez, a polarização de vale mostra-se menos sensível à inclusão de biéxcitons, para todas as concentrações de W, conforme indicado nos painéis (e) a (h).

Concluimos, portanto, que a separação de energia nas bandas de condução, em torno dos pontos K e K' de monocamadas de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ , pode ser amplamente modulada; seu sinal pode ser inclusive revertido de valores positivos para negativos, conforme  $x$  aumenta de zero a um. Uma vez que o sinal da separação de spin determina a natureza do estado excitônico fundamental como óticamente ativo (claro) ou inativo, (escuro), é possível manipular, por meio da concentração de tungstênio, a própria natureza do estado fundamental e, com isso, as propriedades óticas da liga de monocamada por nós analisada.

# 5 Controle da resposta ótica de éxcitons e tríons em monocamadas de $\text{WSe}_2$

## 5.1 Introdução

No capítulo 4, mostramos como a manipulação da concentração de tungstênio em monocamadas de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$  permite a criação de um composto bidimensional que combina propriedades óticas de monocamadas binárias claras e escurecidas, quais sejam: elevada intensidade de PL e alta polarização de vale.

Obtivemos resultados bastante promissores, que apontaram para a possibilidade de se utilizar tais ligas no armazenamento e codificação de informação, mediante a manipulação do grau de liberdade do pseudospin de vale. Como em qualquer caso de desenvolvimento de uma nova tecnologia, haveria entraves a serem superados. A título ilustrativo, basta ressaltar que boa parte das aplicações optoeletrônicas não operam sob um regime de baixas ou médias temperaturas.

Desse modo, ao estudarmos as propriedades óticas de materiais 2D com o objetivo de vislumbrar futuras aplicações científicas e tecnológicas, precisamos ter em mente ao menos dois fatores: *o que traz de inovador ou vantajoso* (e.g. valetrônica em relação à eletrônica) e *condições de reprodução fora do laboratório*<sup>1</sup>.

O tríon, por exemplo, atenderia ao primeiro fator acima mencionado (inovação). Devido à carga não nula e maior massa efetiva, tríons respondem à aplicação de um campo elétrico e podem ser utilizados para controlar o movimento, a intensidade de PL e a polarização de vale dos éxcitons (LUI et al., 2014). Fornecem, assim, um novo grau de liberdade ao sistema (grau de liberdade de carga), abrindo caminho para uma manipulação mais eficiente das propriedades óticas da amostra. Outra vantagem decorreria do maior tempo de espalhamento intervale para os tríons em comparação com os éxcitons, o que permitiria melhor explorar o desenvolvimento de tecnologias associadas à exploração do grau de liberdade do vale, fazendo destas quasipartículas excelentes candidatos como portadores de informação quântica.

Todavia, a emissão de tríons em monocamadas de  $\text{WSe}_2$  foi observada a temperaturas

---

<sup>1</sup>Certamente, para o uso comercial de novas tecnologias, haveria diversos outros pontos a serem considerados, que escapam aos objetivos do nosso trabalho: uniformidade, estabilidade, economicidade, compatibilidade e assim por diante. O uso do grafeno em dispositivos "touch-screen" é um caso exemplar: até o momento, não seria comercialmente vantajoso adotá-lo em substituição ao óxido de índio dopado com estanho (PARK, 2016).

baixas e, em alguns casos, a temperaturas intermediárias, desaparecendo à temperatura ambiente. Esta constatação nos motivou a investigar as principais causas da não detecção da emissão de tríons em monocamadas WSe<sub>2</sub> a altas temperaturas. Para tanto, estudaremos, neste capítulo, a dinâmica de vale de éxcitons e tríons em monocamadas de WSe<sub>2</sub> negativamente carregadas. Focaremos nas correlações de muitos corpos entre as diversas quasipartículas estudadas: éxcitons claros ( $|X_b\rangle$ ), éxcitons escuros ( $|X_d\rangle$ ), tríons claros – singleto ( $|X_s^-\rangle$ ) e tripleto ( $|X_t^-\rangle$ ) – e tríons escuros ( $|X_d^-\rangle$ ). Assim como no capítulo 4, trabalharemos com um modelo de três bandas e uma descrição dos canais de espalhamento e recombinação baseada em equações de taxas.

## 5.2 Emissão de tríons em monocamadas escurecidas

Conforme mencionado no capítulo 3, a quebra da simetria de inversão espacial, juntamente com o SOC, fazem com que as monocamadas de TMD possuam uma estrutura de banda caracterizada pelo acoplamento spin-vale (XIAO et al., 2012; DIAS et al., 2018), abrigando não apenas éxcitons claros – elétron e buraco com spins paralelos (YU et al., 2015; YU; WU, 2014) – mas também éxcitons escuros – elétron e buraco com spins antiparalelos<sup>2</sup> (ROBERT et al., 2016; ECHEVERRY et al., 2016; BARANOWSKI et al., 2017).

Havendo excesso de portadores livres de carga, tríons poderão ser formados. Em amostras positivamente dopadas, as quasipartículas de três corpos serão compostas por um éxciton ligado a um buraco. Em nossa pesquisa, consideramos apenas as amostras negativamente dopadas, nas quais o éxciton se associa a um elétron. Os tríons poderão ser óticamente acessíveis (com configurações de spin do tipo singleto e tripleto) ou inacessíveis (tríons escuros).

Em monocamadas de TMD, conforme a temperatura aumenta, a intensidade de PL do tríon reduz-se consideravelmente. Ao contrário do éxciton formado pelo par elétron-buraco fortemente ligado, com energia de ligação da ordem de centenas de meV, a ligação da carga extra no tríon não é tão intensa, girando em torno de 30 meV (ZHANG et al., 2014; ZHANG et al., 2017b). A dissociação desta carga ocorre mesmo a temperaturas médias ( $\sim 100$  K), quando a energia térmica ( $k_b T$ , onde  $k_b$  é a constante de Boltzmann) é de  $\sim 8,6$  meV – inferior, portanto, à energia de ligação do tríon. Assim, com o aumento da temperatura, mais e mais tríons são excitados termicamente, resultando em novos éxcitons. Com isso, a intensidade de PL dos tríons se enfraquece e a proporção entre a emissão de tríons e éxcitons diminui.

Nas monocamadas escurecidas, os efeitos de supressão de fotoluminescência (PL *quenching*) são intensificados. Nelas, os estados escuros ocupam os níveis de menor energia, favorecendo os canais de decaimento não-radiativo na amostra. Uma fraca intensidade de PL à temperatura ambiente para os tríons é, portanto, esperada.

<sup>2</sup>Representação de elétron para a banda de valência, em ambos os casos.

Para se ter maior clareza, vale a pena diferenciar os processos radiativos (recombinação) e não-radiativos (dissociação) pelos quais o trión deixa de existir. No primeiro, o elétron na banda de condução com spin paralelo à banda de valência (representação de elétron) volta a ocupar esta, havendo a liberação da carga extra na CB e a emissão de um fóton com a correspondente diferença de energia entre as bandas. Já no processo de dissociação, o trión é termicamente excitado via fônons, liberando o elétron extra. Logo, a geração de éxcitons é esperada a partir da dissociação de trions. A figura 39 esquematiza os processos de recombinação radiativa e dissociação para o trión singlete.

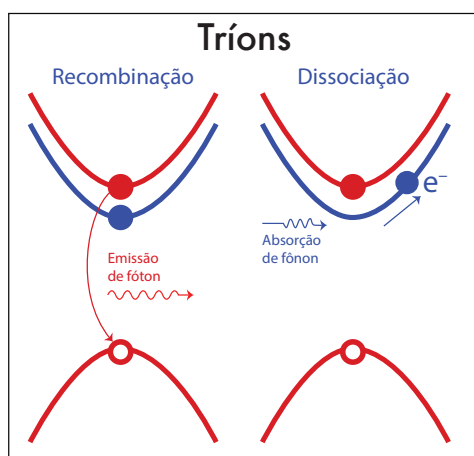


Figura 39 – Representação de partícula única para os processos de recombinação e dissociação de trions claros (singlete). Bandas em vermelho (azul) possuem spin para cima (baixo), lembrando que a representação de elétron foi adotada para a banda de valência. Na recombinação, o elétron na banda de condução volta a ocupar a banda de valência, havendo emissão de um fóton com a respectiva diferença de energia. Na dissociação, a absorção de fônons aumenta a excitação térmica do trión, gerando um éxciton e um elétron livre na banda de condução. Feito pelo autor.

Curiosamente, ao contrário do WSe<sub>2</sub>, emissões de trions a  $T = 300\text{ K}$  foram observadas para o WS<sub>2</sub>, não obstante tratar-se também de uma monocamada escurecida (KOPERSKI et al., 2017). Poder-se-ia pensar que a maior dopagem residual do WS<sub>2</sub> seria o principal fator responsável por este fenômeno, de modo que bastaria aumentar a densidade de portadores de carga no WSe<sub>2</sub> para atingir-se uma emissão de trions intensa à temperatura ambiente.

Apesar de a população de trions aumentar com a densidade de elétrons, esse crescimento não-linear é em muito compensado pela supressão da intensidade de PL devido aos estados escuros. Mais ainda, devido aos níveis de energia de éxcitons e trions escuros no WSe<sub>2</sub> 2D, significativamente abaixo de suas contrapartes claras, a redução de emissão de trions a  $T = 300\text{ K}$  é mais intensa neste material, quando comparado com o WS<sub>2</sub>. A figura 40 mostra os níveis de energia dos estados excitônicos envolvidos na dinâmica intravale de éxcitons e trions, para monocamadas de (a) WSe<sub>2</sub> e (b) WS<sub>2</sub>, com os correspondentes canais de espalhamento e relaxação.

Nas monocamadas de  $WSe_2$ , conforme a temperatura aumenta, boa parte da população do estado excitônico fundamental (trion escuro) é direcionada para o estado escurecido do éxciton neutro – menos energético que os trions singleto e tripleto. Com isso, a capacidade do trion escuro de repopular suas contrapartes claras reduz significativamente.

Conforme podemos perceber ao comparar os painéis (a) e (b) da Fig. 40, o mesmo não ocorre nas monocamadas escurecidas à base de enxofre. Nestes materiais, os trions claros são praticamente ressonantes com os éxcitons escuros (DANOVICH; ZÓLYOMI; FAL'KO, 2017), tornando os trions escuros um eficiente reservatório – ativável pelo aumento da temperatura – para os estados claros com carga não nula.

De todo modo, para altos níveis de portadores livres, efeitos de muitos corpos, como a blindagem da interação coulombiana e o bloqueio de Pauli, contribuem para enfraquecer a intensidade de PL do trion. Experimentalmente, mesmo uma alta dopagem pode não ser capaz de assegurar a detecção da emissão de éxcitons carregados em monocamadas de  $WSe_2$ .

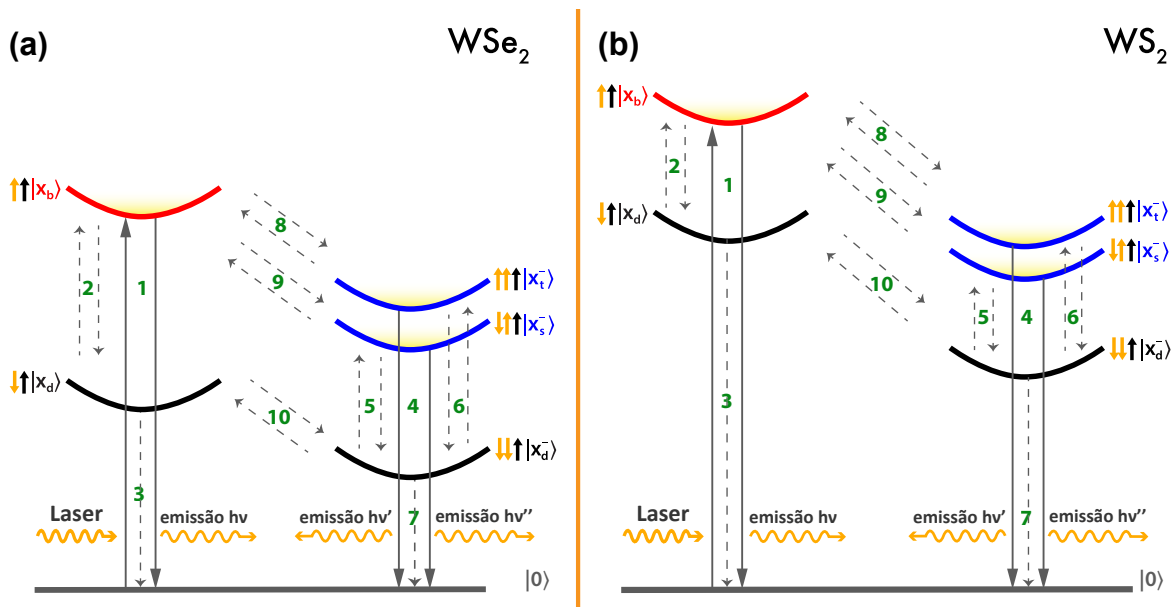


Figura 40 – Níveis de energia dos estados excitônicos em monocamadas de (a)  $WSe_2$  e (b)  $WS_2$ . Os vetores  $|0\rangle$ ,  $|X_b\rangle$ ,  $|X_d\rangle$ ,  $|X_t\rangle$ ,  $|X_s\rangle$ ,  $|X_d\rangle$  representam o estado não-excitado, éxciton claro, éxciton escuro, trion tripleto (claro), trion singleto (claro) e trion escuro. A seta sólida cinza apontando para cima corresponde à geração de éxcitons claros a partir da aplicação de um laser contínuo. Setas sólidas (tracejadas) cinzas apontando para baixo representam decaimentos radiativos (não radiativos). Setas tracejadas entre estados excitônicos indicam os canais de espalhamento adotados por nosso modelo. Setas pequenas de cor preta e laranja indicam a configuração de spin nas bandas de valência e de condução, respectivamente (representação de elétron para o spin da banda de valência). Sobre a numeração em verde, utilizada para rotular os canais de nosso modelo, remetemos o leitor à subseção 5.3.1. Feito pelo autor.



## 5.3 Metodologia

### 5.3.1 Dinâmica intravale

Começaremos pelo caso em que apenas os espalhamentos intravale são considerados. A dependência das emissões de éxcitons e trions em relação à temperatura e a densidade de elétrons é estudada por um modelo de cinco níveis, incluindo éxcitons claros e escuros, assim como trions claros (singleto e tripleto) e escuros. Como decorrência da simetria de reversão temporal, é de se esperar que os vales K e K' possuam dinâmica excitônica similar, permitindo-nos focar apenas no vale K, sem perda de generalidade.

Por estarmos interessados na dinâmica entre éxcitons e trions, trabalharemos sob o regime de um laser com baixa densidade de potência ( $P = 0,35 \text{ kW cm}^{-2}$ ), de modo que não haja formação de biéxcitons (JADCZAK et al., 2017).

Há diversos canais de espalhamento e relaxação em nosso modelo, os quais podem ser classificados em três grupos: (I) canais entre éxcitons neutros, rotulados por 1, 2 e 3 na Fig. 40(a); (II) canais entre éxcitons carregados, indicados por 4, 5, 6 e 7; e (III) canais entre éxcitons neutros e carregados, numerados por 8, 9 e 10.

Mais precisamente, no grupo I, éxcitons do tipo A são gerados no vale K por um laser ressonante circularmente polarizado à direita ( $\sigma^+$ ). Os éxcitons claros podem decair radiativamente, emitindo fótons com o retorno dos elétrons para a banda de valência (processo 1). Outra possibilidade é a relaxação do éxciton fotocriado para um estado excitônico escuro (processo 2), mediante um *flip* de spin – do ramo superior para o ramo inferior da banda de condução. Os éxcitons escuros, daí decorrentes, podem espalhar para o estado de maior energia que caracteriza o éxciton claro no  $WSe_2$  2D, a depender da excitação térmica existente. Em nosso modelo, os éxcitons escuros decaem não radiativamente (processo 3), com correspondente emissão de fônons.

No grupo II, consideramos os decaimentos radiativos de trions singleto e tripleto (processo 4); os espalhamentos entre trions claros e escuros (processos 5 e 6); e, à semelhança dos éxcitons escuros, a recombinação não radiativa dos trions escuros (processo 7). Com relação aos processos 5 e 6 (vide Fig. 40(a)), cumpre notar que o espalhamento entre trión singleto e trión escuro é mais provável do que entre trión tripleto e trión escuro. Enquanto o primeiro envolve um espalhamento intervalle (rápido) do elétron, o segundo envolve um *flip* de spin (VOLMER et al., 2017). Note-se, também, que a inacessibilidade ótica do trión escuro decorre tanto da proibição pelo spin quanto da proibição pelo momento: para que houvesse recombinação elétron-buraco, seria necessário ou um *flip* de spin do elétron no vale K ou um espalhamento intervalle do elétron no vale K'.

No grupo III, os éxcitons claros e escuros podem capturar um elétron extra (no ramo inferior da CB), formando trions claros –  $|X_t^- \rangle$ ,  $|X_s^- \rangle$  (a depender da configuração de spin do

elétron capturado<sup>3</sup>) – e escuros –  $|X_d^- \rangle$ . A dissociação de trions claros (escuros), por sua vez, leva à formação de éxcitons claros (escuros), conforme indicado pelos processos 8, 9 e 10 na Fig. 40(a).

Não consideramos a formação de trions claros a partir de éxcitons escuros por se tratar de um processo de probabilidade muito baixa, quando comparado aos demais canais de espalhamento. Para um éxciton escuro formar um trion tripleto, seriam necessários (simultaneamente) um flip de spin e a captura de um elétron livre.

A formação de um trion singleto a partir de um éxciton escuro também seria pouco provável, uma vez que os portadores de carga residiriam, em sua maioria, na banda inferior de condução (também seriam necessárias duas transições simultâneas, aumentando significativamente o tempo necessário para que ocorra a transferência de portadores). A figura 41(a) esquematiza, na representação de partícula única, os canais e os estados excitônicos adotados em nosso modelo, servindo de guia para a visualização de tais processos.

Com vistas a obter uma melhor compreensão da física subjacente, utilizaremos novamente um sistema de equações acopladas, cujas taxas correspondem a probabilidades de transições. Pretendemos, assim, analisar o papel de cada tipo de quasipartícula na resposta ótica, incluindo suas dependências em relação à temperatura e à densidade de portadores livres do material. As equações para a dinâmica intravale são as seguintes:

$$\begin{aligned}
\frac{dX_b}{dt} &= g - \frac{X_b}{\tau_x} - \Gamma_1^+ X_b + \Gamma_1^- X_d - 2f X_b + d_2 X_s^- \\
&\quad + d_3 X_t^- \\
\frac{dX_d}{dt} &= -\frac{X_d}{\tau_{xd}} + \Gamma_1^+ X_b - \Gamma_1^- X_d - f X_d + d_1 X_d^- \\
\frac{dX_s^-}{dt} &= -\frac{X_s^-}{\tau_t} - \Gamma_2^+ X_s^- + \Gamma_2^- X_d^- + f X_b - d_2 X_s^- \\
\frac{dX_t^-}{dt} &= -\frac{X_t^-}{\tau_t} - \Gamma_3^+ X_t^- + \Gamma_3^- X_d^- + f X_b - d_3 X_t^- \\
\frac{dX_d^-}{dt} &= -\frac{X_d^-}{\tau_{td}} + \Gamma_2^+ X_s^- - \Gamma_2^- X_d^- + \Gamma_3^+ X_t^- - \Gamma_3^- X_d^- \\
&\quad + f X_d - d_1 x_d^-
\end{aligned} \tag{5.1}$$

onde  $g$  é a taxa de geração de éxcitons no vale K ( $g = 1,87 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-2} \text{ ps}^{-1}$ ) e  $X_b$ ,  $X_d$ ,  $X_s^-$ ,  $X_t^-$ ,  $X_d^-$  são as concentrações de éxcitons claros e escuros, trions singleto, tripleto e escuro, respectivamente. Os tempos de recombinação ( $\tau$ ), taxas de espalhamento ( $\Gamma$ ), e taxas de formação ( $f$ ) e dissociação ( $d$ ) dos trions são detalhados a seguir.

Para descrever propriamente a dependência da temperatura da dinâmica de vale de éxcitons e trions, assumiremos que o tempo de recombinação radiativa do éxciton muda linearmente

<sup>3</sup>Devido ao acoplamento spin-vale, quando o elétron capturado ocupa o mesmo vale que o éxciton neutro, teremos a formação de um trion singleto; caso ocupe o vale inequivalente, teremos um trion tripleto.

com  $T$ :  $\tau_x = \alpha T + \tau_0$ , com  $\alpha = 0,15 \text{ ps } K^{-1}$  e  $\tau_0 = 0,7 \text{ ps}$  (YAN et al., 2014; PALUMMO; BERNARDI; GROSSMAN, 2015; ROBERT et al., 2016; MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016).

A baixas temperaturas, a maioria dos éxcitons estão localizados dentro da janela ótica, podendo, assim, decair radiativamente. Conforme a temperatura aumenta, os éxcitons adquirem energia térmica e, conseqüentemente, momento. Como resultado, uma quantidade considerável dos éxcitons estarão longe do ponto K na curva de dispersão de energia (espaço dos momentos), o que leva ao aumento do tempo de decaimento (ROBERT et al., 2016).

A dependência da temperatura do tempo de decaimento radiativo dos trions ( $\tau_t$ ) ainda não é tão bem conhecido. Com base em resultados experimentais (WANG et al., 2016), nós o modelamos de forma não-monotônica, de modo que ele inicialmente diminui e, em seguida, cresce conforme  $T$  aumenta:  $\tau_t = \frac{\beta}{T} + \gamma T^2$ , onde  $\beta = 10^2 \text{ ps } K$  e  $\gamma = 10^{-3} \text{ ps } K^{-2}$ .

O decréscimo inicial e o mínimo do tempo de recombinação radiativa do trion, em função da temperatura, decorre do bloqueio de espaço de fase<sup>4</sup>. Mais precisamente, para temperaturas muito baixas em amostras com densidade eletrônica elevada, o elétron liberado pelos trions não encontra facilmente um espaço não ocupado na banda, devido ao princípio de exclusão de Pauli (ZHANG et al., 2014). Com o aumento de  $T$  (ainda a baixas temperaturas) os trions adquirem energia cinética, reduzindo os efeitos do bloqueio do espaço de fase, o que contribui para reduzir o tempo de recombinação dos trions. Uma vez atingido o mínimo (aproximadamente  $T = 37 \text{ K}$ , em nosso modelo), o aumento da energia cinética dos trions com a temperatura é tamanho a ponto de afastá-los de seu cone de luz em torno do ponto K. Conseqüentemente, o tempo de decaimento radiativo aumenta.

A taxa de formação do trion ( $f$ ), por sua vez, depende linearmente da densidade de elétrons e é inversamente proporcional à temperatura (PORTELLA-OBERLI et al., 2009):  $f = \frac{2.45 \cdot 10^3 \cdot n_e}{T} \text{ ps}^{-15}$ . Em outras palavras, o aumento da concentração de portadores torna mais provável a formação de trions; enquanto que o aumento de temperatura, devido à instabilidade térmica gerada, reduz a probabilidade de criação de éxcitons carregados.

Em materiais à base de tungstênio, a formação de trions a partir de éxcitons é um processo energeticamente favorável, enquanto que sua taxa de dissociação envolve um fator de Boltzmann, uma vez que a excitação térmica facilita a criação de éxcitons a partir de trions. Ademais, a taxa de dissociação do trion  $d_i$ , reduz com o aumento da densidade de elétrons (LUNDT et al., 2018; MAK et al., 2013), permitindo-nos, então, modelá-la da seguinte forma:  $d_i = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{n_e} u_i$ , onde  $u_i = \exp\left(\frac{-|\Delta E_i|}{k_b T}\right)$  é o fator de Boltzmann e  $i = 1, 2, 3$  corresponde aos estados  $|X_d^- \rangle$ ,  $|X_s^- \rangle$ ,  $|X_t^- \rangle$ . Note-se que, enquanto todos os éxcitons carregados possuem a mesma taxa de formação, a taxa

<sup>4</sup>É preciso enfatizar que a dependência não-monotônica da intensidade de PL dos trions em relação à temperatura não é um resultado da não-monotonicidade do tempo de recombinação dos trions. Foram feitas simulações sem o primeiro termo de  $\tau_t$ , responsável por sua diminuição inicial com a temperatura ( $\frac{\beta}{T}$ ). Ainda assim, com  $\tau_t = \gamma T^2$ , obtivemos resultados não-monotônicos para a emissão dos trions, os quais serão explicados na seção 5.4.

<sup>5</sup>Para os cálculos realizados, a densidade de elétrons é medida em  $nm^{-2}$ . Ao longo do texto, utilizamos a unidade de  $cm^{-2}$  para  $n_e$ , apenas por ser mais comum em artigos científicos.

de dissociação muda conforme o tipo de trion.  $\Delta E_1 = 21$  meV,  $\Delta E_2 = 34$  meV, e  $\Delta E_3 = 23$  meV correspondem às energias de ligação dos trions.

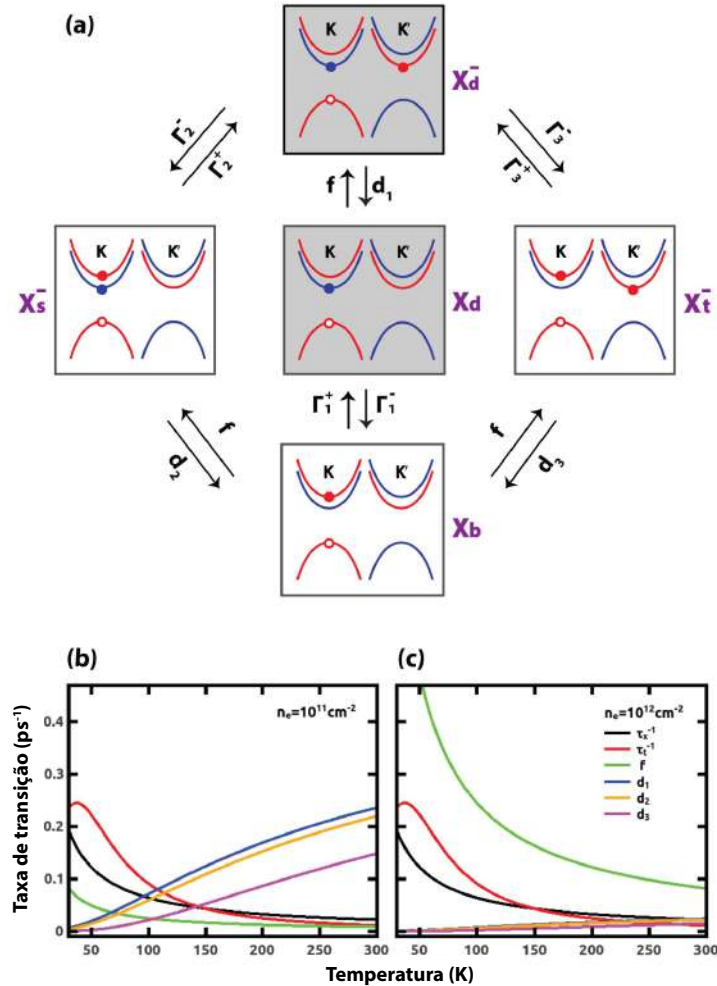


Figura 41 – (a) Esquema da dinâmica intravale, com os canais de espalhamento e as correspondentes taxas de transição adotadas em nosso modelo. Para facilitar a visualização, elétrons e buracos foram posicionados nas bandas eletrônicas. A representação de elétron é utilizada para o spin da banda de valência. As caixas em cinza indicam os estados escuros. O índice +(-) associado à taxa  $\Gamma$  indica se o processo é energeticamente favorável ou desfavorável. A taxa de formação de trions ( $f$ ) depende linearmente da densidade de elétrons e inversamente da temperatura. As taxas de dissociação de trions, representadas por  $d_i$ ,  $i=1,2,3$ , dependem inversamente da densidade de elétrons e incorporam um fator de Boltzmann devido à barreira de energia entre estados não degenerados. Os painéis na parte inferior mostram as taxas dependentes da temperatura para duas densidades de elétrons: (b)  $n_e = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  e (c)  $n_e = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .  $\tau_x^{-1}, \tau_t^{-1}, f, d_1, d_2$  e  $d_3$  denotam, respectivamente, as taxas de decaimento radiativo do éxciton e trion, a taxa de formação dos trions e as taxas de dissociação dos trions escuro, singleto e tripleto. Feito pelo autor.

Os painéis (b) e (c) da Fig. 41 apresentam o comportamento, em função da temperatura, das taxas de recombinação radiativa de éxcitons e trions, assim como das taxas de formação e

dissociação de trions, para duas concentrações de portadores de carga ( $n_e$ ) que diferem em uma ordem de grandeza.

Para  $n_e = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , a dissociação do trion, com a geração de um éxciton e um elétron livre, é o processo dominante para altas temperaturas, enquanto que a formação do trion se torna pouco provável. Mais precisamente, a taxa de formação de trions é ultrapassada por todas as taxas de dissociação dessa quasipartícula em torno de  $T = 100 \text{ K}$ . Ademais, para uma dopagem do tipo n baixa, o tempo de formação do trion é maior que o tempo de vida do éxciton, restringindo a concentração daquele estado.

Para  $n_e = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , a taxa de formação do trion é muito maior que as taxas de dissociação a baixas temperaturas. A altas temperaturas, a redução da taxa de formação do trion é parcialmente compensada pela alta densidade de elétrons, de maneira que continua a ser superior às taxas de dissociação de  $|X_s^- \rangle$ ,  $|X_t^- \rangle$ , e  $|X_d^- \rangle$ .

Quanto aos estados óticamente inativos, o tempo de vida dos éxcitons e trions escuros é de uma a duas ordens de grandeza maior que o de suas contrapartes claras (PALUMMO; BERNARDI; GROSSMAN, 2015; MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016; ZHANG et al., 2017a), permitindo-nos considerá-los independentes da temperatura. Adotamos  $\tau_{xd} = 150 \text{ ps}$  (PALUMMO; BERNARDI; GROSSMAN, 2015) e  $\tau_{td} = 230 \text{ ps}$  (ZHANG et al., 2017a), para éxcitons e trions escuros, respectivamente.

O espalhamento do éxciton claro para éxciton escuro consiste em um processo de *flip* de spin energeticamente favorável:  $\tau_{sf} = 0,5 \text{ ps}$  (PALUMMO; BERNARDI; GROSSMAN, 2015). Já o espalhamento escuro-claro do éxciton é energeticamente desfavorável, de modo que utilizamos um fator de Boltzmann para modelar este canal:  $u_1^{bd} = \exp(\frac{-|\Delta E_1^{bd}|}{k_b T})$ , onde a energia de separação entre éxcitons claros e escuros ( $\Delta E_1^{bd}$ ) é de 46 meV. Conforme a excitação térmica do cristal aumenta, mais fônons são criados, permitindo a superação da barreira de energia existente entre  $|X_d \rangle$  e  $|X_b \rangle$ . Para simplificar a notação, fizemos as seguintes substituições:  $\Gamma_1^+ \equiv \tau_{sf}^{-1}$  e  $\Gamma_1^- \equiv \tau_{sf}^{-1} u_1^{bd}$ . O índice +(-) mostra que o espalhamento é energeticamente favorável (desfavorável), isto é, uma transição de um estado de maior (menor) para um de menor (maior) energia.

A transição entre o trion escuro e o trion singleto (claro), depende do espalhamento intervale de um elétron na banda de condução mais baixa ( $\tau_{ske} = 0,35 \text{ ps}$  (BARANOWSKI et al., 2017)). Como mostrado na Fig. 40(a), o espalhamento do trion singleto para o trion escuro é energeticamente favorável, permitindo-nos definir as taxas de espalhamento da seguinte forma:  $\Gamma_2^+ \equiv \tau_{ske}^{-1}$  e  $\Gamma_2^- \equiv \tau_{ske}^{-1} u_2^{bd}$ , onde  $u_2^{bd} = \exp(\frac{-|\Delta E_2^{bd}|}{k_b T})$  e  $\Delta E_2^{bd} = 33 \text{ meV}$  (diferença de energia entre o trion singleto e o trion escuro).

Conforme dito anteriormente, a transição entre o trion escuro e o trion tripleto (claro) envolve um *flip* de spin ( $\tau_{sf} = 0,5 \text{ ps}$ ). As taxas de espalhamento, neste caso, são as seguintes:  $\Gamma_3^+ \equiv \tau_{sf}^{-1}$  e  $\Gamma_3^- \equiv \tau_{sf}^{-1} u_3^{bd}$ , onde  $u_3^{bd} = \exp(\frac{-|\Delta E_3^{bd}|}{k_b T})$  e  $\Delta E_3^{bd} = 44 \text{ meV}$  (diferença de energia

entre o trion tripleto e o trion escuro). Recorde-se que nosso estado excitônico fundamental é o trion escuro, de modo que  $\Gamma_3^+$  ( $\Gamma_3^-$ ) corresponde à taxa de formação de  $|X_d^- \rangle$  ( $|X_t^- \rangle$ ) a partir de  $|X_t^- \rangle$  ( $|X_d^- \rangle$ ).

Realizamos alguns testes adicionais – relativos aos efeitos da blindagem coulombiana na dissociação de trions e à dependência da intensidade de PL dos trions em relação a  $\Gamma_i^\pm$  – que contribuem para corroborar a validade de nosso modelo. Remetemos o leitor às subseções 5.5.1 e 5.5.2 para maiores detalhes.

### 5.3.2 Dinâmica intervale

O modelo de 5 níveis por nós proposto é bastante útil para o estudo dos efeitos das correlações de muitos corpos nas emissões de éxcitons e trions. Contudo, esse modelo não fornece informações sobre a dinâmica entre os vales K e K', sem a qual inexistiria a valetrônica. Para superar essa limitação, estenderemos o modelo proposto para uma situação mais geral, envolvendo espalhamentos intravale e intervale de éxcitons e trions (modelo de 10 níveis).

O espalhamento intervale consiste em uma recombinação virtual de um estado excitônico no vale K (K') e a criação de um estado excitônico no vale K' (K) (BARANOWSKI et al., 2017; YU; WU, 2014). Conforme apontado no capítulo 4, esse processo é mediado principalmente pela interação de troca, a qual é bastante forte para éxcitons claros em TMD. No caso dos éxcitons escuros, a interação de troca é bem mais fraca devido a configuração antiparalela de spin. Outros mecanismos poderiam levar ao espalhamento intervale de éxcitons escuros, porém de maneira menos efetiva, com tempos de espalhamento superiores em mais de uma ordem de grandeza do que os previstos para os éxcitons claros (SMOLEŃSKI et al., 2016; VASCONCELOS et al., 2018).

Em nosso modelo, o tempo do espalhamento intervale de éxcitons claros ( $\tau_{skx}$ ) é da ordem de 1 ps. Devido à simetria de reversão temporal existente nas monocamadas de TMD, espera-se uma mesma configuração de energia em ambos os vales. A existência de degenerescência entre os vales não-equivalentes com gap de banda direto nos permite desconsiderar o espalhamento intervale decorrente de fônons.

Para os trions claros, o espalhamento intervale entre os mesmos estados (singleto-singleto e tripleto-tripletto) são consideravelmente mais lentos quando comparados com o dos éxcitons claros, o que nos permite negligenciá-los. Todavia, um trion singleto (tripletto) no vale K pode espalhar para um trion tripleto (singleto) no vale K' e vice-versa. Esse também é um processo rápido ( $\tau_{skt} = 4ps$ ), ainda que mais lento que a transição intervale do éxciton neutro (SINGH et al., 2016).

As equações de taxas acopladas para a dinâmica intervale de éxcitons e trions são as seguintes:

$$\begin{aligned}
\frac{dX_b}{dt} &= g - \frac{X_b}{\tau_x} - \Gamma_1^+ X_b + \Gamma_1^- X_d - 2f X_b + d_2 X_s^- \\
&\quad + d_3 x_t^- - \alpha_{skx} X_b + \alpha_{skx} X_{b'} \\
\frac{dX_d}{dt} &= -\frac{X_d}{\tau_{xd}} + \Gamma_1^+ x_b - \Gamma_1^- X_d - f X_d + d_1 X_d^- \\
\frac{dX_s^-}{dt} &= -\frac{X_s^-}{\tau_t} - \Gamma_2^+ X_s^- + \Gamma_2^- X_d^- + f X_b - d_2 X_s^- \\
&\quad + \alpha_{skt}^+ X_{t'}^- - \alpha_{skt}^- X_s^- \\
\frac{dX_t^-}{dt} &= -\frac{X_t^-}{\tau_t} - \Gamma_3^+ X_t^- + \Gamma_3^- X_d^- + f X_b - d_3 X_t^- \\
&\quad - \alpha_{skt}^+ X_t^- + \alpha_{skt}^- X_{s'}^- \\
\frac{dX_d^-}{dt} &= -\frac{X_d^-}{\tau_{td}} + \Gamma_2^+ X_s^- - \Gamma_2^- X_d^- + \Gamma_3^+ X_t^- - \Gamma_3^- X_d^- \\
&\quad + f X_d - d_1 x_d^- \\
\frac{dX_{b'}}{dt} &= g' - \frac{X_{b'}}{\tau_x} - \Gamma_1^+ X_{b'} + \Gamma_1^- X_{d'} - 2f X_{b'} + d_2 X_{s'}^- \\
&\quad + d_3 X_{t'}^- - \alpha_{skx} X_{b'} + \alpha_{skx} X_b \\
\frac{dX_{d'}}{dt} &= -\frac{X_{d'}}{\tau_{xd}} + \Gamma_1^+ X_{b'} - \Gamma_1^- X_{d'} - f X_{d'} + d_1 X_{d'}^- \\
\frac{dX_{s'}^-}{dt} &= -\frac{X_{s'}^-}{\tau_t} - \Gamma_2^+ X_{s'}^- + \Gamma_2^- X_{d'}^- + f X_{b'} - d_2 X_{s'}^- \\
&\quad + \alpha_{skt}^+ X_t^- - \alpha_{skt}^- X_{s'}^- \\
\frac{dX_{t'}^-}{dt} &= -\frac{X_{t'}^-}{\tau_t} - \Gamma_3^+ X_{t'}^- + \Gamma_3^- X_{d'}^- + f X_{b'} - d_3 X_{t'}^- \\
&\quad - \alpha_{skt}^+ X_{t'}^- + \alpha_{skt}^- X_s^- \\
\frac{dX_{d'}^-}{dt} &= -\frac{X_{d'}^-}{\tau_{td}} + \Gamma_2^+ X_{s'}^- - \Gamma_2^- X_{d'}^- + \Gamma_3^+ X_{t'}^- - \Gamma_3^- X_{d'}^- \\
&\quad + f X_{d'} - d_1 X_{d'}^-.
\end{aligned} \tag{5.2}$$

No conjunto de equações acima, estendemos o modelo apresentado na Eq. 5.1 para incluir o espalhamento intervale. A mesma notação é adotada, sendo que os estados no vale K' são indexados com '. Note-se que  $\alpha_{skx} \equiv \tau_{skx}^{-1}$ , com  $\tau_{skx} = 1$  ps. Para a taxa de espalhamento de trions,  $\alpha_{skt}^+ \equiv \tau_{skt}^{-1}$  e  $\alpha_{skt}^- \equiv \tau_{skt}^{-1} u_{skt}$ , com  $\tau_{skt} = 4$  ps e  $u_{skt} = \exp(\frac{-|\Delta E_{skt}|}{k_b T})$ . O índice +(-) mostra que o processo é favorável (desfavorável) devido a transição de um estado de maior (menor) energia para um estado de menor (maior) energia, em decorrência da estrutura fina que caracteriza os trions singlete e tripleto ( $\Delta E_{skt} = 11$  meV). Uma vez que trabalhamos com uma excitação ótica circularmente polarizada à direita,  $g' = 0$ . Em outras palavras, não há fotocriação de éxcitons no vale K'; a população excitônica neste vale é uma decorrência exclusiva dos espalhamentos intervale.

## 5.4 Resultados

### 5.4.1 Intensidade de fotoluminescência

Para modelar o estado estacionário decorrente da aplicação de um laser contínuo em uma monocamada negativamente dopada de WSe<sub>2</sub>, igualamos a zero as derivadas das concentrações  $X_b, X_d, X_s^-, X_t^-, X_d^-$  (GRYNBERG; ASPECT; FABRE, 2010). Resolvemos o sistema de equações lineares acopladas para uma ampla variação de temperaturas ( $T = 30 - 300$  K) e de reservatórios de portadores de carga ( $n_e = 10^{11} - 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>). Obtivemos, assim, as densidades populacionais das quasipartículas, permitindo-nos calcular a intensidade de PL para cada estado claro, determinada pela razão entre a concentração excitônica e seu tempo de decaimento (SCHMIDT; LISCHKA; ZULEHNER, 1992; FU; BEZERRA; QU, 2018).

Iniciaremos com a análise do espectro de emissão em função da energia, calculado para os extremos de densidade de elétrons em nosso modelo ( $n_e = 10^{11}, 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>), a temperaturas selecionadas ( $T = 50, 100, 150, 200, 250, 300$  K). O espectro de emissão foi modelado a partir de uma lorentziana (GRYNBERG; ASPECT; FABRE, 2010):

$$I(\omega) = \frac{\mathcal{N}I(\omega_0)}{1 + \frac{|E(\omega) - E(\omega_0)|^2}{(\hbar\Gamma)^2}} \quad (5.3)$$

onde  $\hbar\Gamma$  é a largura a meia altura,  $I(\omega_0)$  é a intensidade de PL máxima para cada pico (obtida a partir da resolução das equações de taxas),  $\mathcal{N}$  é a constante de normalização,  $E(\omega_0)$  é a energia da quasipartícula no centro de cada lorentziana. A dependência da energia do estado excitônico em relação à temperatura é dada por (O'DONNELL; CHEN, 1991):

$$E = E_0 - S\langle\hbar\omega'\rangle(\coth(\frac{\langle\hbar\omega'\rangle}{2k_bT}) - 1) \quad (5.4)$$

onde  $E_0$  é a energia do estado excitônico a  $T = 0$  K,  $S$  é uma constante de acoplamento adimensional e  $\langle\hbar\omega'\rangle$  é o valor esperado para a energia do fônon<sup>6</sup>.

Pudemos observar três picos distintos (Fig.42), relacionados aos seguintes estados: éxciton claro (vermelho), trion singleto (azul) e trion tripleto (verde). Conforme a temperatura aumenta, todos os picos, independentemente da densidade eletrônica considerada, exibem um desvio para o vermelho. A redução verificada do gap de energia das quasipartículas é atribuída, principalmente, à interação com os fônons criados por excitação térmica (PERNA et al., 1998; HUANG; HOANG; MIKKELSEN, 2016; GODDE et al., 2016; WANG et al., 2014; JADCZAK et al., 2017; SCARPELLI et al., 2017).

Para a densidade de elétrons mais baixa (painel (a) da Fig.42), o sinal dos trions é extremamente baixo a altas temperaturas, possivelmente não detectável em condições experimentais.

<sup>6</sup>Em nossos cálculos,  $S = 2$  e  $\langle\hbar\omega'\rangle = 30$  meV



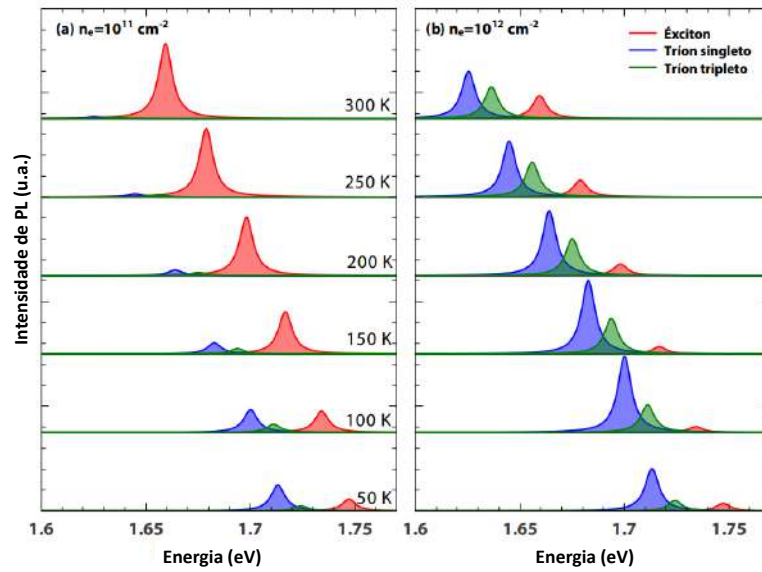


Figura 42 – Espectro de PL de  $|X_b\rangle$ ,  $|X_s^- \rangle$  e  $|X_t^- \rangle$ , sob um regime de (a) baixa densidade de elétrons ( $n_e = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) e (b) alta densidade de elétrons ( $n_e = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ). Feito pelo autor.

Para a densidade de elétrons mais alta (painel (b) da Fig.42), há emissão robusta de tríons à temperatura ambiente. Apesar do aumento da emissão dos éxcitons com a temperatura, ela não ultrapassa a emissão dos tríons para  $T \geq 50 \text{ K}$ . A intensidade de PL dos tríons singletos é maior que a dos tripletos, para todas as temperaturas o que pode ser atribuído à maior energia de ligação daquele estado excitônico.

A figura 43 mostra a intensidade de PL de (a) éxcitons, (b) tríons singletos e (c) tríons tripleto, em função da temperatura, para quatro valores de densidade eletrônica considerados ( $n_e = 1, 2, 5, 5 \text{ e } 10 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ). Verificou-se que todas as emissões variam não-monotonicamente com a temperatura. Ademais, a intensidade de PL dos estados excitônicos pode ser amplamente modulada pela densidade eletrônica, mas sempre com forte dependência de  $T$ . A intensidade de PL do tríon apresenta uma dependência da temperatura e da dopagem de elétrons que é oposta àquela do éxciton. Tríons singletos e tripleto mostram um comportamento similar quanto ao processo de excitação térmica, não obstante a emissão do estado tripleto ser menos intensa do que a do singletos.

A validade do nosso modelo é confirmada pela concordância expressiva com experimentos, tanto para éxcitons quanto para tríons. Os dados experimentais (ZHANG et al., 2015) apresentados no painel (a), relativos à emissão de éxcitons claros em uma amostra de WSe<sub>2</sub> 2D (losangos laranjas), aproximam-se dos nossos resultados para  $n_e \leq 2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . O inset no painel (c) compara a emissão de tríons (losangos laranjas) em uma monocamada de WSe<sub>2</sub> (JADCZAK et al., 2017) com a intensidade de PL total dos tríons<sup>7</sup> por nós calculada para

<sup>7</sup>Optamos por considerar a intensidade total (emissão de singletos mais tripletos) por não haver, nesta referência bibliográfica, qualquer menção à estrutura fina dos tríons, sendo razoável supor que, devido às configurações do

$$n_e = 10^{11} \text{ cm}^{-2}.$$

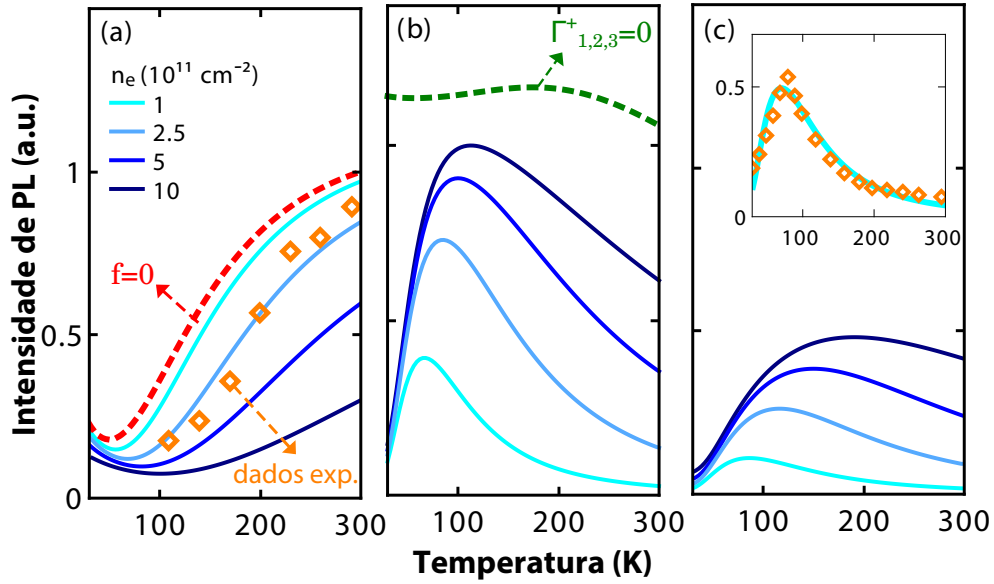


Figura 43 – Dependência da temperatura de emissões de (a)  $|X_b\rangle$ , (b)  $|X_s^- \rangle$  e (c)  $|X_t^- \rangle$ , para densidades de elétrons selecionadas, variando de  $n_e = 10^{11}$  a  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Símbolos laranja no painel (a) referem-se a dados experimentais de Zhang et al. (2015), para uma monocamada de WSe<sub>2</sub> pristina e com baixa densidade de elétrons. A linha tracejada vermelha no painel (a) corresponde à emissão de éxcitons em um modelo de dois níveis, composto apenas por éxcitons neutros ( $d_{1,2,3} = f = 0$  na Eq. 5.1). A linha tracejada verde no painel (b) foi calculada a partir de um modelo de três níveis, marcado pela ausência de estados escuros ( $\Gamma_i^\pm = 0$  na Eq. 5.1, com  $n_e = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ). O inset no painel (c) compara nossa previsão teórica (curva ciano), para a intensidade de PL total de trions  $n_e = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , com dados experimentais (símbolos laranja) de Jadcak et al. (2017). Feito pelo autor.

Feita essa apresentação geral dos resultados, olhemos mais detidamente para o processo de emissão dos éxcitons neutros. Mantendo fixa a densidade de elétrons, podemos perceber que, no intervalo  $T = 30 \sim 300 \text{ K}$ , a intensidade da emissão do éxciton primeiro diminui e depois cresce (vide Fig. 43(a)).

Esse comportamento não-monotônico pode ser explicado da seguinte forma. A  $T = 30 \text{ K}$ , a emissão de éxcitons é baixa pois apenas uma pequena parte dos éxcitons fotogerados podem decair radiativamente. A maior parcela dessas quasipartículas relaxa para estados de menor energia, nomeadamente, éxcitons escuros e trions singlete e tripleto (Fig. 40(a)). Com um primeiro aumento da temperatura, a intensidade de PL do éxciton diminui, pois a excitação térmica fornecida ao sistema ainda não é suficiente para superar as barreiras de energia que permitiriam a criação de éxcitons claros por espalhamento. Ao mesmo tempo, o incremento da excitação térmica aumenta a energia cinética das quasipartículas e faz com que parte delas escape do cone de luz, aumentando o tempo de vida do éxciton. O baixo crescimento da população de

---

experimento, não foi possível detectá-la.

éxcitons claros, juntamente com o aumento de seu tempo de recombinação radiativa levam a uma emissão mais fraca.

Conforme a temperatura segue aumentando, o processo de transferência de portadores passa a ser dominado pela excitação térmica de estados menos energéticos para o estado de maior energia em nosso sistema ( $|X_b\rangle$ ). Com isso, o aumento da população de éxcitons claros sobrecompensa o correspondente aumento do tempo de decaimento radiativo, levando ao aumento da intensidade da emissão do éxciton.

A linha tracejada vermelha na Fig. 43(a) mostra a emissão de éxcitons para um modelo de dois níveis, em que a dinâmica de trions é negligenciável ( $d_{1,2,3} = f = 0$  na Eq. 5.1). Esse resultado concorda qualitativamente com os dados experimentais apresentados na mesma figura (símbolos laranja), os quais foram obtidos para uma monocamada de WSe<sub>2</sub>, com  $n_e < 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , isto é, sem a detecção de trions (ZHANG et al., 2015). Com o aumento da densidade de elétrons, nosso resultado decorrente de um modelo de dois níveis, assim como os dados experimentais obtidos para uma baixa concentração de portadores livres, desviam daqueles em que a dinâmica de trions é considerada (vide curvas em tom azul com escurecimento gradativo). Percebemos, assim, que a emissão de éxcitons está fortemente correlacionada com a emissão de trions; quanto maior a densidade eletrônica, menor a intensidade de PL dos éxcitons neutros.

Além de reduzir a intensidade de PL do éxciton, a densidade de portadores de carga contribui para modular o comportamento não-monotônico em função da temperatura desta emissão: quanto maior a densidade de elétrons, menor é a variação da intensidade de PL de  $|X_b\rangle$  com a temperatura. Em outras palavras, para densidades eletrônicas elevadas, a intensidade de emissão dos éxcitons é menos sensível a flutuações de temperatura.

A emissão dos trions contrasta com a do éxciton. Na menor temperatura considerada ( $T = 30 \text{ K}$ ), os trions formados a partir do éxciton claro e de um elétron livre irão se recombinar e, com isso, gerarão a emissão dos trions. Devido à baixa densidade de éxcitons claros, a intensidade de PL será bastante baixa, tanto do trion singleto quanto do tripleto, conforme indicado nos painéis (b) e (c) da Fig. 43. Ademais, a fraca emissão também decorre do fato de o estado excitônico fundamental ser óticamente inacessível ( $|X_d^- \rangle$ ), reduzindo a já baixa concentração de trions claros a  $T = 30 \text{ K}$ .

Com o aumento da temperatura, a excitação térmica de  $|X_d^- \rangle$  para  $|X_s^- \rangle$  e  $|X_t^- \rangle$  contribui para o fortalecimento da emissão de trions. Contudo, conforme a temperatura aumenta ainda mais, passa a predominar o processo de transferência de portadores de trions claros para éxciton claro (dissociação de trions), devido à excitação térmica. Com isto, a intensidade de PL de trions tripleto e singleto passa a diminuir com a temperatura. Como a taxa de formação dos trions depende linearmente da densidade de elétrons, para uma dada temperatura, o aumento do reservatório de portadores livres gera um correspondente crescimento da intensidade de PL dos trions. Inclusive, para valores altos de  $n_e$ , a variação da emissão de trions se torna mais lenta a altas temperaturas.

Também notamos que a presença de estados escuros reduz significativamente a intensidade de PL dos trions, especialmente à temperatura ambiente, na qual a redução chega a quase 50%, conforme mostra a linha tracejada verde na Fig.43(c), a qual mostra, para fins de comparação, a intensidade de PL do trions singleto para  $n_e = 10^{12} \text{cm}^{-2}$ , com todos os canais de transição entre estados claros e escuros desligados ( $\Gamma_i^\pm = 0, i = 1, 2, 3$ )<sup>8</sup>.

Além das intensidades de PL de éxcitons e trions, a razão entre tais emissões também pode ser amplamente modulada pela dopagem do tipo n e pela temperatura. O painel (a) da Fig. 44 mostra a razão entre a intensidade de PL do trion  $I_T$  (intensidade total das emissões dos trions singleto e tripleto) e a intensidade de PL do éxciton  $I_X$ , em função de  $n_e$  e  $T$ . Tal razão cresce com o aumento de  $n_e$  e varia não-monotonicamente com  $T$ .

A partir da linha tracejada preta que delimita a superfície em que  $I_T = I_X$ , pode-se perceber a existência de dois diferentes regimes. No regime de baixas temperaturas, a intensidade de PL do trion é maior que a do éxciton para a maioria das densidades eletrônicas. No regime de altas temperaturas, a intensidade de PL do trion é menor que a do éxciton, salvo para dopagens do tipo N consideravelmente altas.

O painel (b), da mesma figura, mostra a razão entre as intensidades das emissões para quatro cortes de  $n_e$ . Novamente, obtivemos concordância satisfatória com os dados experimentais de Jadcak et al. (2017) (losangos laranja).

Para uma dada densidade de elétrons, conforme a temperatura cresce, a razão  $\frac{I_T}{I_X}$  inicialmente aumenta até atingir um máximo, e depois diminui. Ademais, o aumento de  $n_e$  desloca o pico da relação entre as emissões para temperaturas mais altas, assim como para cima. Essas características indicam que, a baixas temperaturas, os trions possuem alta probabilidade de formação e baixa probabilidade de dissociação.

No regime de altas temperaturas, contudo, as transições induzidas pela excitação térmica – de éxcitons escuros e trions claros para éxcitons claros – tornam-se eficazes e a probabilidade de formação de trions passa a ser baixa.

Ambos os fatores levam à supressão da intensidade de PL dos trions em monocamadas de WSe<sub>2</sub>, acompanhada do fortalecimento da emissão do éxciton com a temperatura. Consequentemente, a intensidade de PL do trion a  $T = 300 \text{ K}$  é menor que a do éxciton mesmo para uma densidade de elétrons alta ( $n_e \approx 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ). Portanto, além da baixa densidade de elétrons, a alta separação de energia entre estados claros e escuros é responsável pela ausência de emissão de trions à temperatura ambiente, nas monocamadas de WSe<sub>2</sub>. Para se garantir a emissão robusta de trions a  $T = 300 \text{ K}$  é necessário, portanto, reduzir os efeitos dos canais envolvendo os estados escuros<sup>9</sup>.

<sup>8</sup>Para obtermos uma descrição mais completa dos efeitos dos estados escuros nas emissões excitônicas, realizamos um estudo passo-a-passo, partindo de um modelo de três níveis ( $|X_b\rangle, |X_s^-\rangle, |X_t^-\rangle$ ), ao qual introduzimos gradativamente novos canais. Remetemos o leitor à subseção 5.5.3 para maiores detalhes.

<sup>9</sup>Remetemos o leitor à seção 5.5 para maiores detalhes.

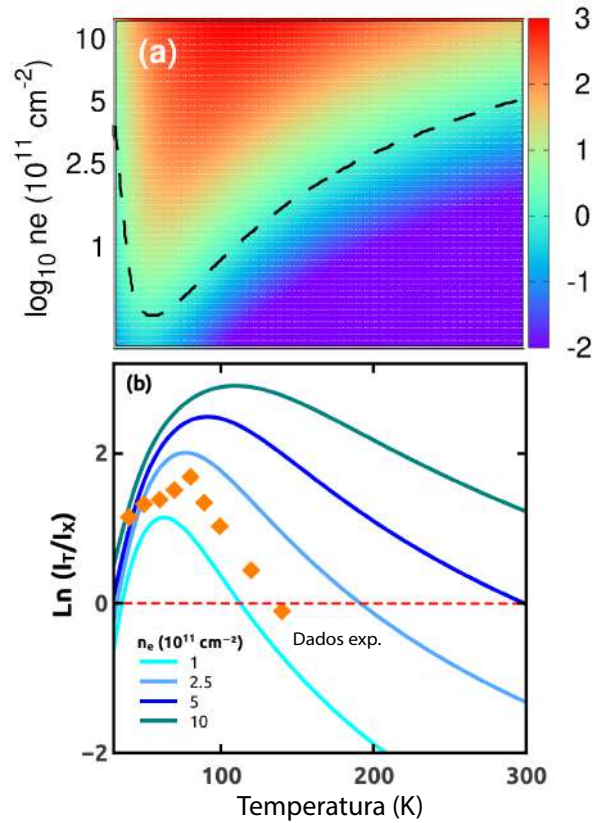


Figura 44 – (a) Mapa de cores para razão entre as intensidades de PL do trion  $I_T$  (singleto e tripleto) e do éxciton  $I_X$ , em função da densidade de elétrons (escala vertical) e temperatura (escala horizontal). A linha tracejada preta delimita a superfície  $I_T = I_X$ . (b) Dependência da temperatura da razão entre as emissões do trion e do éxciton para densidades de elétrons selecionadas,  $n_e = \{1, 2, 5, 5, 10\} \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (tais cortes também são indicados no lado esquerdo do painel (a)). Símbolos laranja correspondem a dados experimentais de Jadczak et al. (2017). Para facilitar a visualização da emissão dominante, a linha tracejada vermelha indica as condições em que  $I_T = I_X$ . Feito pelo autor.

## 5.4.2 Polarização de vale

A figura 45 mostra o grau de polarização de vale de (a) éxcitons e (b) trions (singleto e tripleto), em função da densidade de elétrons, para temperaturas selecionadas ( $T = 50, 150$  e  $300 \text{ K}$ ). Definimos a polarização de vale tal como no capítulo 4:  $VP_j = \frac{I_j(K) - I_j(K')}{I_j(K) + I_j(K')}$ , onde  $I_j(\lambda)$  é a intensidade de PL  $j$ -ésimo estado no vale  $\lambda$ , com  $j=1,2,3$  correspondendo a  $|X_b\rangle, |X_s^-\rangle, |X_t^-\rangle$  e  $\lambda = K, K'$  (BRAGANÇA et al., 2019).

Conforme a dopagem do tipo n aumenta, o espalhamento intervale se torna menos provável, o que leva a um aumento do grau de polarização dos éxcitons, em concordância com trabalhos experimentais (FENG et al., 2019) e teóricos (KONABE, 2016). Podemos perceber que a polarização dos éxcitons é maior que a dos trions para todas as temperaturas escolhidas.

Atribuímos a baixa polarização dos éxcitons carregados, comparados aos éxcitons neutros, aos ajustes de ressonância do laser. Experimentos revelaram que a polarização dos trions se torna

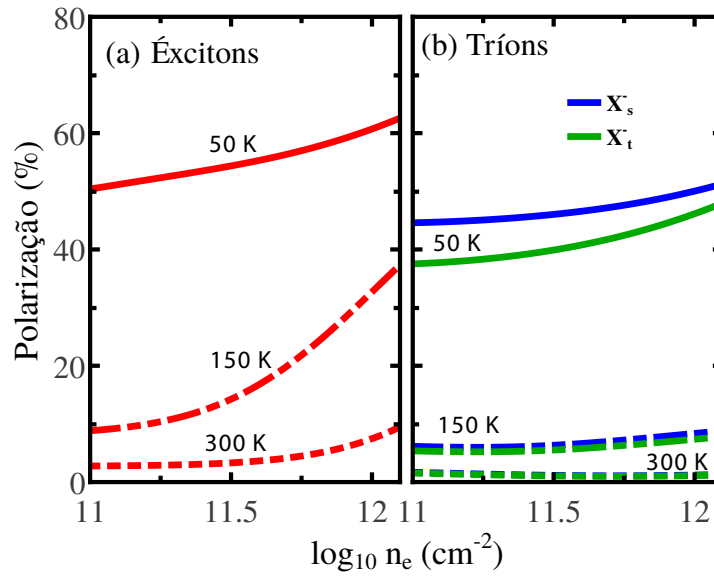


Figura 45 – Grau de polarização de vale de (a) éxcitons e (b) tríons em função da densidade de elétrons ( $n_e$ ), para temperaturas selecionadas ( $T = 50, 150$  e  $300$  K). Nossos resultados revelam ser possível modular a polarização de vale por meio do controle do reservatório de portadores livres. à temperatura ambiente, a dopagem do tipo n fortalece principalmente a polarização de éxcitons, chegando a atingir valores próximos a 10%. Feito pelo autor.

mais alta apenas quando a excitação ótica é ressonante com a frequência dos tríons (SINGH et al., 2016). Ressalte-se que a polarização à temperatura ambiente é de grande importância para futuras aplicações do grau de liberdade do vale. Formas de incrementá-la merecem ser investigadas em um futuro trabalho.

## 5.5 Análises complementares

### 5.5.1 Efeitos de blindagem

Na seção 5.4, mostramos que os resultados de nosso modelo, com os parâmetros adequados, concordaram satisfatoriamente com os dados experimentais para monocamadas de WSe<sub>2</sub>. Como se sabe, tais parâmetros podem sofrer variações, conforme a pureza da amostra e as condições em que se realizaram as medidas de intensidade de PL. Analisaremos, agora, como a alteração de alguns desses parâmetros influencia a resposta ótica.

Iniciaremos com os efeitos da blindagem coulombiana na taxa de dissociação dos tríons. Conforme visto, tal taxa foi por nós modelada da seguinte forma:  $d_i = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{n_e} u_i \text{ ps}^{-1}$ , onde  $u_i = \exp\left(\frac{-\Delta E_i}{k_B T}\right)$  e  $i = 1, 2, 3$  corresponde aos estados  $|X_d^- \rangle$ ,  $|X_s^- \rangle$  e  $|X_t^- \rangle$ . Escreveremos a taxa de dissociação em uma forma mais geral:  $d_i = (2 \cdot 10^3 n_e)^\alpha u_i \text{ ps}^{-1}$ , com  $\alpha = -1$  representando o valor para o parâmetro utilizado em nossa pesquisa.

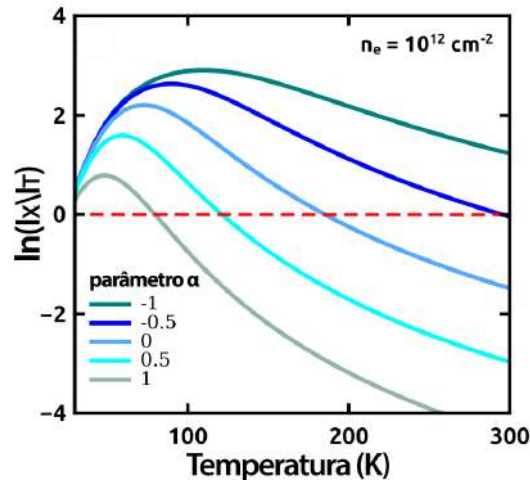


Figura 46 – Razão entre a intensidade de PL de trions e éxcitons em função da temperatura, para  $n_e = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  e valores selecionados do parâmetro  $\alpha$ . A linha tracejada horizontal indica as posições em que  $I_T = I_X$ . Feito pelo autor.

A figura 46 apresenta a dependência em relação à temperatura da razão entre as emissões de trion e éxcitons, para uma densidade eletrônica fixa ( $n_e = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) e valores selecionados de  $\alpha$  ( $-1, -0.5, 0, 0.5$  e  $1$ ). Como se percebe, para  $\alpha \geq -0.5$ , a emissão total de trions seria menos intensa do que a de éxcitons a  $T=300 \text{ K}$ .

O significado físico do parâmetro  $\alpha$  pode ser entendido da seguinte forma. Além de ser afetada pela temperatura, a dissociação dos trions também depende: (i) da probabilidade de a carga extra do trion encontrar um estado não ocupado e (ii) dos efeitos da blindagem coulombiana na energia de ligação dos trions. Enquanto o processo (i) diminui com o aumento da densidade de elétrons, o processo (ii) aumenta conforme intensificamos a dopagem eletrônica do material.

Desse modo, a variação de  $\alpha$ , desde valores negativos a valores positivos, reflete a competição entre os processos (i) e (ii). Por exemplo, ao adotarmos  $\alpha = -1$ , na presente pesquisa, supusemos que os efeitos decorrentes do processo (i) eram dominantes. Trata-se de uma suposição razoável, devido à variedade de condições experimentais e de preparo da amostra.

A descrição da taxa de dissociação dos trions dessa forma é extremamente útil para se descrever eventuais efeitos que aumentem (diminuem) a energia de ligação dos trions, levando a um processo de dissociação menos (mais) intenso.

### 5.5.2 Espalhamentos entre estados claros e escuros

Também avaliamos os efeitos das taxas de transição entre estados claros e escuros ( $\Gamma_i^\pm, i = 1, 2, 3$ ), na intensidade de PL total dos trions, novamente a uma densidade eletrônica fixa ( $n_e = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ). Alteramos a ordem de grandeza de tais taxas de  $10^{-2}\Gamma$  até  $10\Gamma$ ; e

geramos curvas para a intensidade de PL sob um regime de temperatura baixa, média e alta ( $T = 30, 150, 300\text{ K}$ ), conforme mostrado na Fig. 47.

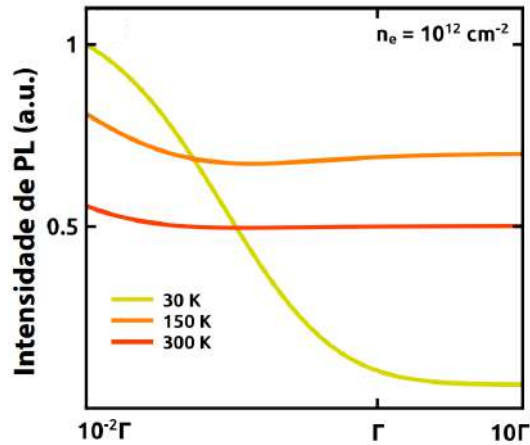


Figura 47 – Intensidade total de PL dos trions em função de  $\Gamma$ , com o parâmetro variando de  $10^{-2}\Gamma$  a  $10\Gamma$ . As curvas de emissão de trions foram geradas para temperaturas selecionadas ( $T = 30, 150, 300\text{ K}$ ), com densidade eletrônica de  $n_e = 10^{12}\text{ cm}^{-2}$ . Feito pelo autor.

No regime de baixa temperatura, a emissão de trions é altamente sensível à variação de  $\Gamma$ , sendo que  $10^{-2}\Gamma$ ,  $\Gamma$  e  $10\Gamma$  correspondem, respectivamente, a processos muito lento, rápido e muito rápido. Conforme a temperatura aumenta, o espalhamento de estados escuros para estados claros ( $\Gamma^-$ ) se torna mais provável, devido à energia térmica provida ao sistema, o que termina por reduzir os efeitos da variação da velocidade de transição claro-escuro na intensidade de PL. Para sermos mais precisos, a eficiência quântica da emissão dos trions ainda sofre forte redução (associada aos decaimentos não-radiativos dos estados escuros), mas essa redução é consideravelmente estável frente a variações da ordem de grandeza de  $\Gamma$ .

### 5.5.3 Efeitos dos estados escuros nas emissões de éxcitons e trions

Com o fim de corroborar os resultados obtidos e validar o modelo proposto na presente pesquisa, apresentaremos uma descrição detalhada dos efeitos dos diferentes canais envolvidos na dinâmica intravale de éxcitons e trions (Eq. 5.1).

Tomamos como ponto de partida um sistema em que haveria éxcitons e trions claros, porém nenhum estado escuro. Os níveis de energia e canais correspondentes estão descritos no painel (a) da Fig.48. Os painéis (b), (c) e (d) mostram os resultados da intensidade da PL em função da temperatura para regimes de baixa, média e alta densidade de elétrons.



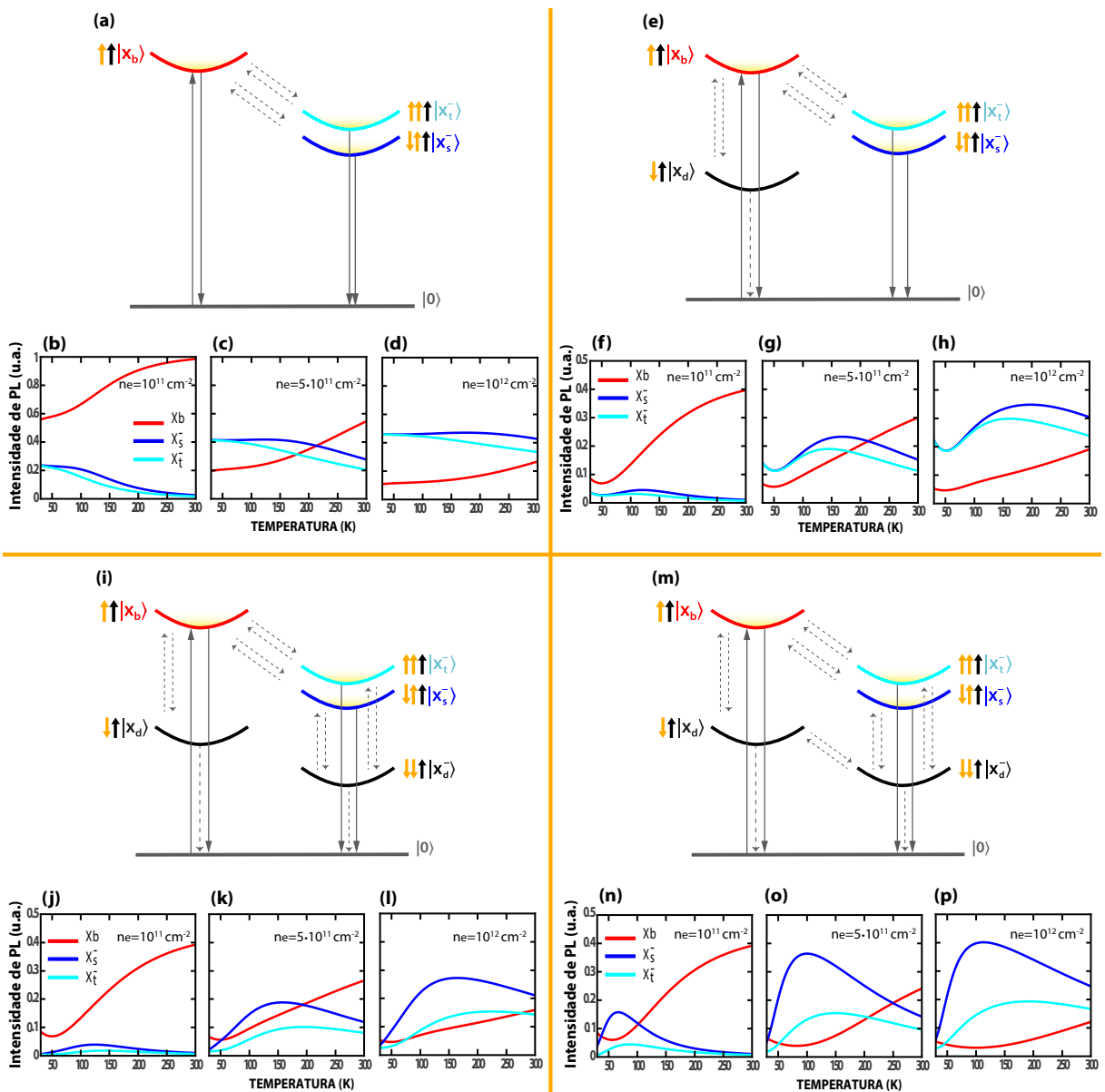


Figura 48 – Níveis de energia (a), (e), (i), (m) e intensidade de PL em função da temperatura para densidades de elétrons baixa (b), (f), (j), (n), média (c), (f), (k), (o) e alta (d), (h), (l), (p), em quatro simulações distintas. Começamos com todos os canais de espalhamento para estados escuros desativados e vamos ativando, gradativamente, cada um deles, até chegar ao modelo principal. Quadrante superior à esquerda:  $|X_b\rangle$ ,  $|X_s^- \rangle$  e  $|X_t^- \rangle$ . Quadrante superior à direita:  $|X_b\rangle$ ,  $|X_s^- \rangle$ ,  $|X_t^- \rangle$  e  $|X_d^- \rangle$ . Quadrante inferior à esquerda:  $|X_b\rangle$ ,  $|X_s^- \rangle$ ,  $|X_t^- \rangle$ ,  $|X_d^- \rangle$  e  $|X_d^- \rangle$ , com o canal de espalhamento entre éxciton e trion escuro desligado. Quadrante inferior à direita:  $|X_b\rangle$ ,  $|X_s^- \rangle$ ,  $|X_t^- \rangle$ ,  $|X_d^- \rangle$  e  $|X_d^- \rangle$ . Tal como na Fig. 40, as setas verticais sólidas (tracejadas) de cor cinza correspondem a transições óticas (decaimentos não-radiativos). As setas tracejadas entre estados excitônicos indicam os canais de espalhamento. As setas pequenas de cor preta e laranja indicam a configuração de spin das bandas de valência e de condução (representação de elétron para o spin na banda de valência). Os painéis relativos à intensidade de PL possuem o mesmo fator de normalização. Feito pelo autor.

Com base nesse sistema ideal, incluímos gradativamente estados escuros com respectivos canais de transição, para observar seu efeito sobre as emissões. Primeiramente, ativamos o éxciton escuro – painéis (e), (f), (g) e (h). Em seguida, ativamos o trion escuro, porém sem espalhamento entre  $|X_d\rangle$  e  $|X_d^-\rangle$  – painéis (i), (j), (k) e (l). Por fim, chegamos ao modelo principal, ativando o canal entre o éxciton escuro e o trion escuro – painéis (m), (n), (o) e (p).

Quando desconsideramos totalmente os estados escuros – painéis (a) a (d) –, notamos duas diferenças fundamentais em relação aos resultados expressos na Fig. 43. Primeiro, o rendimento quântico aumenta significativamente, uma vez que a dissipação de parte da energia de excitação ótica (por meio de fônons) não é considerada<sup>10</sup>. Segundo, as intensidades de PL, tanto de éxcitons quanto de trions, passa a depender monotonicamente da temperatura: a intensidade de emissão dos éxcitons (trions) sempre aumenta (diminui) com o correspondente aumento de  $T$ .

Uma vez que, nesse caso simplificado, os únicos canais de espalhamento são os de formação e de dissociação dos trions – cujas taxas possuem dependências em relação à temperatura opostas entre si – as intensidades de PL, seja de éxcitons, seja de trions, não registram variações nulas em relação a  $T$  (máximos ou mínimos locais) para nenhum intervalo. A intensidade de PL do trion singleto é ligeiramente superior que a do tripleto, devido à diferença de energia que caracteriza a estrutura fina (11 meV), tornando a dissociação do trion tripleto mais provável que a do trion singleto.

A adição de éxcitons escuros ao sistema, conforme mostrado no quadrante superior à direita da Fig.48, além de tornar curvas de PL não-monotônicas em relação à temperatura, reduz a eficiência quântica. A intensidade da emissão de éxcitons a  $T = 30\text{ K}$  ( $T = 300\text{ K}$ ), para um regime de baixa densidade de elétrons, cai em 83% (60%) na presença de éxcitons escuros. No caso dos trions claros, também com  $n_e = 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ , a adição de  $|X_d\rangle$  prejudica sensivelmente a formação de éxcitons carregados, especialmente a baixas temperaturas, em que a emissão de trions passa a ser praticamente nula (painéis (b) e (f)).

Sem a existência de trions escuros, os éxcitons escuros passam a ser o estado excitônico fundamental. Consequentemente, a geração de éxcitons escuros a partir do *flip* de spin se torna muito mais provável que a formação de trions. A altas temperaturas, o aumento da população de éxcitons claros compensa parcialmente esse efeito. Da mesma forma, comparando os painéis (c)(g) e (d)(h), verificamos que o aumento da densidade eletrônica também contribui para que as populações de trions compitam com maior eficiência com a de éxcitons escuros, dadas as dependências, em relação a  $n_e$ , das taxas de formação e dissociação de éxcitons carregados.

Por sua vez, quando inserimos  $|x_d^-\rangle$ , mas sem espalhamento entre estados escuros (quadrante inferior à esquerda da Fig. 48), obtemos um resultado qualitativamente similar ao da situação anterior (presença de um estado escuro apenas), para um regime de baixa densidade de

<sup>10</sup>Em nossa abordagem fenomenológica, a criação de *quanta* de vibração na rede cristalina corresponde aos tempos de decaimento não radiativos dos estados escuros.

elétrons (painéis (j) e (f)). Isto ocorre pois as densidades de quasipartículas fotocriadas estão concentradas principalmente no ramo dos éxcitons (parte esquerda do painel (i)), com baixa taxa de formação de tríons a partir de éxcitons claros.

Especialmente a baixas temperaturas, o estado  $|X_d\rangle$  é altamente ocupado, ainda que não seja o estado excitônico fundamental. Inclusive, como o canal entre estados escuros não está ativo, haverá pouca formação de tríons escuros, a qual dependerá exclusivamente da formação de tríons claros. Como os éxcitons escuros não espalham para tríons escuros, a emissão de tríons permanecerá baixa para todas as temperaturas. Conforme aumentamos o reservatório de portadores livres, a formação (dissociação) de tríons se torna mais (menos) provável, suprimindo parcialmente a ausência do canal de transição entre  $|X_d\rangle$  e  $|X_d^-\rangle$ .

Finalmente, ao ativar o canal entre populações escuras, chegamos ao nosso modelo completo, indicado no quadrante inferior à direita da Fig. 48. Para além das explicações já fornecidas na seção 5.4, cabe ressaltar que o espalhamento entre estados escuros exerce um papel crucial em um regime de baixa densidade de elétrons, especialmente entre  $50 - 100 K$  garantindo emissão de tríons singlete significativa. Isto é possível graças ao aumento na concentração de tríons óticamente inacessíveis, formados principalmente a partir dos éxcitons escuros. Conforme a densidade eletrônica aumenta, a emissão de tríons intensifica e seu máximo desloca-se para a direita (vide painéis (n) a (o)).

A partir dessa análise passo-a-passo, pudemos também perceber que a adição gradativa de estados escuros contribui para uma maior separação das intensidades de PL dos tríons singlete e tripleto, uma vez que aumenta a sensibilidade de nosso modelo à temperatura. Devido à estrutura fina, tríons escuros espalham mais facilmente para tríons singlete do que para tríons tripleto. A probabilidade de dissociação de tríons tripleto, com geração de éxcitons claros e elétrons livres, é mais provável que a dos tríons singlete, cuja barreira de energia a ser superada é mais elevada (vide painel (m)).

## 6 Conclusão

Na presente dissertação, investigamos a dinâmica de estados excitônicos em monocamadas de TMD. Partimos de uma abordagem fenomenológica, utilizando equações de taxas acopladas para descrever os principais mecanismos de espalhamento e recombinação associados a éxcitons, biéxcitons e trions. Devido à flexibilidade do modelo por nós desenvolvido, foi possível incluir sistematicamente diferentes canais na dinâmica excitônica, o que permitiu avaliar o efeito de cada um deles nas duas grandezas experimentalmente observáveis de maior interesse: intensidade de PL e polarização de vale.

Essa análise passo-a-passo é de extrema importância para futuras aplicações de optoeletrônica. Ao conhecermos em detalhes o efeito de cada canal, podemos melhor conceber formas para se potencializar as propriedades desejadas (e.g., redução dos efeitos dos estados escuros para intensificar a emissão de trions à temperatura ambiente em monocamadas de  $\text{WSe}_2$ ). Trata-se, portanto, de condição necessária (porém não suficiente) para a exploração dos graus de liberdade de spin e de vale em nanodispositivos.

Na primeira pesquisa, estudamos a dinâmica de vale de éxcitons e biéxcitons em monocamadas de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ , com a composição da liga variando continuamente entre os casos extremos:  $x = 0$  ( $\text{MoSe}_2$ ) e  $x = 1$  ( $\text{WSe}_2$ ). Nossa motivação teve como origem as diferenças entre as propriedades óticas de monocamadas à base de molibdênio (claras) e de tungstênio (escuras): enquanto as primeiras apresentam alta intensidade de PL e baixa polarização de vale, as segundas possuem polarização de vale elevada, porém intensidade de PL reduzida.

Nossos resultados coincidiram satisfatoriamente com resultados experimentais, seja para monocamadas binárias ( $\text{MoSe}_2$  e  $\text{WSe}_2$ ), seja para monocamadas ternárias ( $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ ). Mostramos, ainda, que as ligas podem ser classificadas em três grupos, conforme a dependência da intensidade de PL excitônica com relação à temperatura: ligas similares ao  $\text{MoSe}_2$  (claras), nas quais a intensidade da PL diminui com o aumento da temperatura; ligas similares ao  $\text{WSe}_2$  (escuras), onde a intensidade da PL aumenta com a temperatura; e ligas "mistas", nas quais ocorre a transição entre os grupos anteriores e caracterizada por uma dependência não-monotônica da temperatura.

Com relação à polarização de vale, observamos que, em ligas escuras, o estado excitônico fundamental é óticamente inativo. Tal característica não apenas restringe a intensidade de PL a temperaturas baixas como também estabiliza a população intravale, aumentando, pois, a polarização de vale. Nas ligas claras, ao contrário, a polarização de vale é reduzida, uma vez que os estados escuros não atuam eficientemente como um reservatório estabilizador.

Ademais, verificamos ser possível obter uma concentração ótima de tungstênio na liga, que garanta uma intensidade de PL forte e uma polarização de vale elevada. Para uma liga com

$x = 0,4$  ( $\text{Mo}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{Se}_2$ ), a intensidade de PL do éxciton claro é aproximadamente três vezes maior que a intensidade de PL correspondente para as monocamadas de  $\text{WSe}_2$  ( $x = 1$ ) a baixas temperaturas. Ao mesmo tempo, a polarização de vale desta liga supera a polarização do  $\text{MoSe}_2$  ( $x = 0$ ) em mais de uma ordem de grandeza ( $T = 4\text{ K}$ ). Também observamos que os biéxcitons claros aumentam a estabilidade da emissão de éxcitons em relação à flutuação da concentração de W nas ligas claras, especialmente a altas temperaturas.

Tais constatações podem abrir caminho para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos, valetrônicos e optoeletrônicos de alta performance, os quais demandam, simultaneamente, uma emissão ótica eficiente e uma alta polarização de vale.

Na segunda pesquisa, estudamos a resposta ótica de éxcitons e trions em monocamadas de  $\text{WSe}_2$  com dopagem do tipo n, com o objetivo de compreender o motivo pelo qual a emissão de trions a altas temperaturas não foi, até o momento, observada experimentalmente nesse material. Consideramos a dependência da temperatura e da densidade de elétrons em diversas taxas de espalhamento e recombinação, de maneira a tornar o nosso modelo mais realista. Os resultados obtidos concordaram de forma significativa com dados experimentais, sem que houvesse qualquer ajuste de parâmetro para tanto.

Apesar de nossas simulações mostrarem ser possível obter uma emissão robusta de trions à temperatura ambiente – para uma densidade de elétrons de  $n_e \sim 10^{12}\text{ cm}^{-2}$  –, precisamos ressaltar que essa concentração de portadores livres é bastante elevada para as monocamadas de  $\text{WSe}_2$ , sendo difícil obtê-la em condições de laboratório. Além disso, havendo altos níveis de portadores livres, efeitos de muitos corpos podem contribuir para enfraquecer a intensidade de PL do trion. Por tais motivos, mesmo uma alta dopagem não é capaz de assegurar a detecção da emissão de trions a  $T = 300\text{ K}$ , em monocamadas de  $\text{WSe}_2$ .

Nossos resultados indicam que a alta separação de energia entre estados claros e escuros é um dos principais fatores responsáveis por anular a intensidade de PL de trions nas monocamadas escurecidas à base de selênio. Para garantir uma emissão robusta de éxcitons carregados, seria preciso conjugar a dopagem do tipo n com a redução dos efeitos dos espalhamentos envolvendo estados escuros.

No caso da dinâmica intervalle, pudemos perceber o aumento do grau de polarização de vale (VP) de éxcitons e trions com a elevação da concentração de portadores livres no material. A altas temperaturas, os trions singleto e tripleto apresentaram VP extremamente baixa para todas as densidades de elétrons consideradas. Apesar de a VP dos éxcitons ter sido superior à dos trions para todas as situações, seu valor a  $T = 300\text{ K}$  também foi baixo, aproximando-se de 10% para o maior valor de  $n_e$ .

A polarização à temperatura ambiente é de grande importância para futuras aplicações do grau de liberdade do vale relacionadas à computação quântica e a processos de codificação da informação (MOODY; SCHAIBLEY; XU, 2016), assim como para a fabricação de diodos

emissores de luz polarizada em função do vale (ROSS et al., 2014). Caberia investigar, em futuros trabalhos, mecanismos para incrementar a polarização de éxcitons e tríons a altas temperaturas, e.g., por meio da exploração dos efeitos de proximidade magnética<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>É possível, mediante a deposição da monocamada em um substrato magnetizado (com campo magnético fora do plano), quebrar a degenerescência de vale. Com isso, o espalhamento decorrente da interação de troca é enfraquecido e o grau de polarização dos estados excitônicos é ampliado.

# Referências

AHN, S. et al. Prevention of transition metal dichalcogenide photodegradation by encapsulation with h-bn layers. *ACS nano*, ACS Publications, v. 10, n. 9, p. 8973–8979, 2016. Citado na página 61.

AKHTAR, K. et al. Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization. In: *Handbook of Materials Characterization*. [S.l.]: Springer, 2018. p. 113–145. Citado na página 45.

ALMEIDA, M. A. P.; MACIEL, A. P. Optical spectroscopy and its applications in inorganic materials. In: *Handbook of Materials Characterization*. [S.l.]: Springer, 2018. p. 293–315. Citado na página 47.

AN, S.-J. et al. Exfoliation of transition metal dichalcogenides by a high-power femtosecond laser. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 1, p. 12957, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 9, 40 e 41.

ANDREANI, L. C.; TASSONE, F.; BASSANI, F. Radiative lifetime of free excitons in quantum wells. *Solid state communications*, Elsevier, v. 77, n. 9, p. 641–645, 1991. Citado na página 91.

ARORA, A. et al. Excitonic resonances in thin films of WSe<sub>2</sub>: from monolayer to bulk material. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 23, p. 10421–10429, 2015. Citado na página 91.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. et al. *Solid state physics [by] Neil W. Ashcroft [and] N. David Mermin*. [S.l.]: New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976. Citado 4 vezes nas páginas 30, 31, 140 e 143.

BARANOWSKI, M. et al. Dark excitons and the elusive valley polarization in transition metal dichalcogenides. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 4, n. 2, p. 025016, 2017. Citado 12 vezes nas páginas 19, 63, 73, 74, 79, 88, 89, 90, 91, 101, 108 e 109.

BHIMANAPATI, G. R. et al. Recent advances in two-dimensional materials beyond graphene. *Acs Nano*, ACS Publications, v. 9, n. 12, p. 11509–11539, 2015. Citado na página 26.

BÖER, K. W.; POHL, U. W. *Semiconductor physics*. [S.l.]: Springer, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 10, 51 e 52.

BORGHARDT, S. et al. Engineering of optical and electronic band gaps in transition metal dichalcogenide monolayers through external dielectric screening. *Physical Review Materials*, APS, v. 1, n. 5, p. 054001, 2017. Citado na página 65.

BORISSEVITCH, I.; GONÇALVES, P. J.; SCHÄBERLE, F. A. Fundamentos da espectroscopia de absorção óptica. 2016. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 48.

BRAGANÇA, H. et al. Dark-exciton valley dynamics in transition metal dichalcogenide alloy monolayers. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 1, p. 4575, 2019. Citado 4 vezes nas páginas 36, 60, 63 e 116.

- BUTLER, S. Z. et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS nano*, ACS Publications, v. 7, n. 4, p. 2898–2926, 2013. Citado na página 26.
- CADIZ, F. et al. Ultra-low power threshold for laser induced changes in optical properties of 2d molybdenum dichalcogenides. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 3, n. 4, p. 045008, 2016. Citado na página 65.
- CAI, M. et al. Methods of graphite exfoliation. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 48, p. 24992–25002, 2012. Citado na página 40.
- CALLISTER, W. D. G. R. *Materials science and engineering: an introduction*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007. Citado na página 44.
- CAO, T. et al. Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 3, p. 887, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 26, 60 e 61.
- CARVALHO, B. R. et al. Intervalley scattering by acoustic phonons in two-dimensional MoS<sub>2</sub> revealed by double-resonance raman spectroscopy. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 8, p. 14670, 2017. Citado na página 88.
- CARVALHO, B. R. de. Raman spectroscopy in MoS<sub>2</sub>-type transition-metal dichalcogenides. UFMG, 2017. Citado na página 55.
- CASCUDO, O. Contribuição à caracterização nanoestrutural de pastas de cimento por meio da técnica de microscopia de força atômica. *Revista Matéria*, Rede Latino-Americana de Materiais, v. 23, n. 1, 2018. Citado na página 47.
- CASTRO, M. d. O. *Síntese do grafeno pelo método CVD*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Ceará, 2011. Citado na página 47.
- CHEN, X. et al. Optical control of spin polarization in monolayer transition metal dichalcogenides. *ACS nano*, ACS Publications, v. 11, n. 2, p. 1581–1587, 2017. Citado na página 64.
- CHEN, Y. et al. Tunable band gap photoluminescence from atomically thin transition-metal dichalcogenide alloys. *Acs Nano*, ACS Publications, v. 7, n. 5, p. 4610–4616, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 79, 80 e 84.
- CHERNIKOV, A. et al. Exciton binding energy and nonhydrogenic rydberg series in monolayer WS<sub>2</sub>. *Physical review letters*, APS, v. 113, n. 7, p. 076802, 2014. Citado na página 68.
- CHHOWALLA, M. et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature chemistry*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 4, p. 263, 2013. Citado 5 vezes nas páginas 8, 19, 30, 31 e 32.
- CHOI, W. et al. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*, Elsevier, v. 20, n. 3, p. 116–130, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 27, 38 e 43.
- CLARK, G. et al. Vapor-transport growth of high optical quality WSe<sub>2</sub> monolayers. *Apl Materials*, AIP Publishing, v. 2, n. 10, p. 101101, 2014. Citado na página 41.



- COLEMAN, J. N. et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 331, n. 6017, p. 568–571, 2011. Citado na página 39.
- COOPER, S. L. et al. Raman scattering as a tool for studying complex materials. *Optical Techniques for Solid-state Materials Characterization*, CRC Press, 2011. Citado na página 56.
- CROWNE, F.; BIRDWELL, A. G. *Bimolecular Recombination Kinetics of an Exciton-Trion Gas*. [S.l.], 2015. Citado na página 87.
- DANOVICH, M.; ZÓLYOMI, V.; FAL'KO, V. I. Dark trions and biexcitons in WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> made bright by ee scattering. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 7, p. 45998, 2017. Citado na página 103.
- DAS, S. et al. Beyond graphene: progress in novel two-dimensional materials and van der waals solids. *Annual Review of Materials Research*, Annual Reviews, v. 45, p. 1–27, 2015. Citado na página 26.
- DERY, H.; SONG, Y. Polarization analysis of excitons in monolayer and bilayer transition-metal dichalcogenides. *Physical Review B*, APS, v. 92, n. 12, p. 125431, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 36, 74 e 84.
- DEY, P. et al. Optical coherence in atomic-monolayer transition-metal dichalcogenides limited by electron-phonon interactions. *Physical review letters*, APS, v. 116, n. 12, p. 127402, 2016. Citado na página 91.
- DIAS, A. et al. Robust effective zeeman energy in monolayer MoS<sub>2</sub> quantum dots. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 28, n. 37, p. 375803, 2016. Citado na página 61.
- DIAS, A. et al. Band structure of monolayer transition-metal dichalcogenides and topological properties of their nanoribbons: Next-nearest-neighbor hopping. *Physical Review B*, APS, v. 98, n. 7, p. 075202, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 101 e 144.
- DIAS, A. C. Estrutura eletrônica e propriedades magneto ópticas dos pontos quânticos de dissulfeto de molibdênio. 2016. Citado na página 143.
- DRAGOMAN, D.; DRAGOMAN, M. *Optical characterization of solids*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 55.
- DRESSELHAUS, G.; RIICHIRO, S. et al. *Physical properties of carbon nanotubes*. [S.l.]: World scientific, 1998. Citado na página 143.
- ECHEVERRY, J. et al. Splitting between bright and dark excitons in transition metal dichalcogenide monolayers. *Physical Review B*, APS, v. 93, n. 12, p. 121107, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 101.
- EDELBERG, D. et al. Approaching the intrinsic limit in transition metal diselenides via point defect control. *Nano letters*, ACS Publications, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 12, 70 e 79.
- FAN, X. et al. Fast and efficient preparation of exfoliated 2H MoS<sub>2</sub> nanosheets by sonication-assisted lithium intercalation and infrared laser-induced 1t to 2H phase reversion. *Nano letters*, ACS Publications, v. 15, n. 9, p. 5956–5960, 2015. Citado na página 40.

- FEIERABEND, M. et al. Proposal for dark exciton based chemical sensors. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 8, p. 14776, 2017. Citado na página 63.
- FENG, S. et al. Engineering valley polarization of monolayer WS<sub>2</sub>: A physical doping approach. *Small*, Wiley Online Library, p. 1805503, 2019. Citado na página 116.
- FRINDT, R. Single crystals of MoS<sub>2</sub> several molecular layers thick. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 37, n. 4, p. 1928–1929, 1966. Citado na página 29.
- FU, J.; BEZERRA, A.; QU, F. Valley dynamics of intravalley and intervalley multiexcitonic states in monolayer WS<sub>2</sub>. *Physical Review B*, APS, v. 97, n. 11, p. 115425, 2018. Citado 4 vezes nas páginas 74, 82, 90 e 111.
- GAO, J. et al. Aging of transition metal dichalcogenide monolayers. *ACS nano*, ACS Publications, v. 10, n. 2, p. 2628–2635, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 61 e 83.
- GAUGLITZ, G. Ultraviolet and visible spectroscopy. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley Online Library, 2000. Citado na página 51.
- GERCHMAN, D.; ALVES, A. K. Solution-processable exfoliation and suspension of atomically thin WSe<sub>2</sub>. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 468, p. 247–252, 2016. Citado na página 39.
- GODDE, T. et al. Exciton and trion dynamics in atomically thin MoSe<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>: Effect of localization. *Physical Review B*, APS, v. 94, n. 16, p. 165301, 2016. Citado 6 vezes nas páginas 10, 54, 55, 61, 83 e 111.
- GODIN, K.; CUPO, C.; YANG, E.-H. Reduction in step height variation and correcting contrast inversion in dynamic afm of WS<sub>2</sub> monolayers. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 17798, 2017. Citado na página 45.
- GOLDEN, J. et al. Rhenium variations in molybdenite (MoS<sub>2</sub>): Evidence for progressive subsurface oxidation. *Earth and Planetary Science Letters*, Elsevier, v. 366, p. 1–5, 2013. Citado na página 30.
- GOLDSTEIN, J. I. et al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. [S.l.]: Springer, 2017. Citado na página 45.
- GRYNBERG, G.; ASPECT, A.; FABRE, C. *Introduction to quantum optics: from the semi-classical approach to quantized light*. [S.l.]: Cambridge university press, 2010. Citado 5 vezes nas páginas 72, 74, 77, 90 e 111.
- GUARDIA, L. et al. Production of aqueous dispersions of inorganic graphene analogues by exfoliation and stabilization with non-ionic surfactants. *Rsc Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 27, p. 14115–14127, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 39.
- GÜNZLER, H.; WILLIAMS, A. Handbook of analytical techniques. *Evolution*, v. 1, p. 1–2, 2001. Citado na página 47.
- HAMMES, I. *Produção de grafeno com poucas camadas a partir de filmes de carbono amorfo sobre substratos isolantes a temperatura ambiente*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal Fluminense, 2016. Citado na página 45.

- HAO, K. et al. Direct measurement of exciton valley coherence in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Nature Physics*, Nature Publishing Group, v. 12, n. 7, p. 677, 2016. Citado na página 26.
- HAO, K. et al. Neutral and charged inter-valley biexcitons in monolayer MoSe<sub>2</sub>. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 8, p. 15552, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 58.
- HAO, K. et al. Trion valley coherence in monolayer semiconductors. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 4, n. 2, p. 025105, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 53.
- HERRMANN, P. S. et al. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. *Polímeros*, SciELO Brasil, v. 7, n. 4, p. 51–61, 1997. Citado 3 vezes nas páginas 10, 46 e 47.
- HILTON, D. J. Ultrafast pump-probe spectroscopy. *Optical Techniques for Solid-State Materials Characterization*, edited by RP Prasankumar and AJ Taylor (CRC Press, 2011), 2011. Citado na página 55.
- HUANG, J.; HOANG, T. B.; MIKKELSEN, M. H. Probing the origin of excitonic states in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 6, p. 22414, 2016. Citado na página 111.
- IPPOLITO, S.; CIESIELSKI, A.; SAMORÌ, P. Tailoring the physicochemical properties of solution-processed transition metal dichalcogenides via molecular approaches. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 32.
- JADCZAK, J. et al. Probing of free and localized excitons and trions in atomically thin WSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> in photoluminescence and reflectivity experiments. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 28, n. 39, p. 395702, 2017. Citado 12 vezes nas páginas 12, 17, 26, 27, 63, 70, 104, 111, 112, 113, 115 e 116.
- JAMESON, D. M. *Introduction to fluorescence*. [S.l.]: CRC press, 2014. Citado 4 vezes nas páginas 50, 51, 53 e 55.
- JAVED, Y. et al. Tem for atomic-scale study: Fundamental, instrumentation, and applications in nanotechnology. In: *Handbook of Materials Characterization*. [S.l.]: Springer, 2018. p. 147–216. Citado na página 45.
- JINSCHEK, J. R. et al. Quantitative atomic 3-d imaging of single/double sheet graphene structure. *Carbon*, Elsevier, v. 49, n. 2, p. 556–562, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 46.
- JOENSEN, P.; FRINDT, R.; MORRISON, S. R. Single-layer MoS<sub>2</sub>. *Materials research bulletin*, Elsevier, v. 21, n. 4, p. 457–461, 1986. Citado na página 29.
- JONES, A. M. et al. Optical generation of excitonic valley coherence in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 9, p. 634, 2013. Citado na página 26.
- KANG, K. et al. High-mobility three-atom-thick semiconducting films with wafer-scale homogeneity. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 520, n. 7549, p. 656, 2015. Citado na página 43.
- KATZKE, H.; TOLÉDANO, P.; DEPMEIER, W. Phase transitions between polytypes and intralayer superstructures in transition metal dichalcogenides. *Physical Review B*, APS, v. 69, n. 13, p. 134111, 2004. Citado na página 33.

- KIOSEOGLOU, G. et al. Valley polarization and intervalley scattering in monolayer MoS<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 101, n. 22, p. 221907, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 90 e 96.
- KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2000. Citado 4 vezes nas páginas 30, 31, 52 e 62.
- KOLOBOV, A. V.; TOMINAGA, J. *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides*. [S.l.]: Springer, 2016. v. 239. Citado 14 vezes nas páginas 8, 30, 31, 32, 33, 36, 38, 39, 40, 42, 62, 67, 68 e 83.
- KONABE, S. Screening effects due to carrier doping on valley relaxation in transition metal dichalcogenide monolayers. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 109, n. 7, p. 073104, 2016. Citado na página 116.
- KONG, D. et al. Synthesis of MoS<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub> films with vertically aligned layers. *Nano letters*, ACS Publications, v. 13, n. 3, p. 1341–1347, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 9, 42 e 43.
- KOPERSKI, M. et al. Optical properties of atomically thin transition metal dichalcogenides: observations and puzzles. *Nanophotonics*, De Gruyter, v. 6, n. 6, p. 1289–1308, 2017. Citado na página 102.
- KOŚMIDER, K.; GONZÁLEZ, J. W.; FERNÁNDEZ-ROSSIER, J. Large spin splitting in the conduction band of transition metal dichalcogenide monolayers. *Physical Review B*, APS, v. 88, n. 24, p. 245436, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 82.
- KUMAR, A.; AHLUWALIA, P. Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX<sub>2</sub> (M=Mo, W; X=S, Se, Te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors. *The European Physical Journal B*, Springer, v. 85, n. 6, p. 186, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 37.
- KUMAR, A.; AHLUWALIA, P. Tunable electronic and dielectric properties of molybdenum disulfide. In: *MoS<sub>2</sub>*. [S.l.]: Springer, 2014. p. 53–76. Citado na página 36.
- LABEAU, O.; TAMARAT, P.; LOUNIS, B. Temperature dependence of the luminescence lifetime of single CdSe/ZnS quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 90, p. 257404, Jun 2003. Citado na página 80.
- LEAL, N. N. *Mapeamento da condutividade de camadas de grafeno de diferentes espessuras usando a microscopia de força atômica condutora e espectroscopia Raman*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Alagoas, 2016. Citado na página 47.
- LEE, Y.-H. et al. Synthesis of large-area MoS<sub>2</sub> atomic layers with chemical vapor deposition. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 24, n. 17, p. 2320–2325, 2012. Citado na página 43.
- LI, H. et al. Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> nanosheets. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 47, n. 4, p. 1067–1075, 2014. Citado na página 38.
- LINDLAU, J. et al. Identifying optical signatures of momentum-dark excitons in transition metal dichalcogenide monolayers. *arXiv preprint arXiv:1710.00988*, 2017. Citado na página 63.

- LIU, B. et al. Chemical vapor deposition growth of monolayer WSe<sub>2</sub> with tunable device characteristics and growth mechanism study. *ACS nano*, ACS Publications, v. 9, n. 6, p. 6119–6127, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 9, 43 e 44.
- LIU, G.-B. et al. Three-band tight-binding model for monolayers of group vtb transition metal dichalcogenides. *Physical Review B*, APS, v. 88, n. 8, p. 085433, 2013. Citado 5 vezes nas páginas 11, 18, 59, 143 e 144.
- LIU, G.-B. et al. Electronic structures and theoretical modelling of two-dimensional group-vtb transition metal dichalcogenides. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 9, p. 2643–2663, 2015. Citado na página 35.
- LIU, Y. et al. Alloying effect on bright–dark exciton states in ternary monolayer Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub>. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 19, n. 7, p. 073018, 2017. Citado na página 92.
- LUI, C. et al. Trion-induced negative photoconductivity in monolayer MoS<sub>2</sub>. *Physical review letters*, APS, v. 113, n. 16, p. 166801, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 100.
- LUNDT, N. et al. The interplay between excitons and trions in a monolayer of MoSe<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 112, n. 3, p. 031107, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 53, 65 e 106.
- MACHADO, F. S. Análise de espectroscopia de fotoluminescência de nanotubos de carbono em filmes de sílica e em solução de naddbs. *Universidade Federal de Minas Gerais-Instituto de Ciências Exatas-Departamento de Física*, 2010. Citado na página 51.
- MAI, C. et al. Many-body effects in valleytronics: Direct measurement of valley lifetimes in single-layer MoS<sub>2</sub>. *Nano letters*, ACS Publications, v. 14, n. 1, p. 202–206, 2013. Citado na página 68.
- MAIALLE, M.; SILVA, E. d. A. e; SHAM, L. Exciton spin dynamics in quantum wells. *Physical Review B*, APS, v. 47, n. 23, p. 15776, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 76 e 88.
- MAK, K. F. et al. Tightly bound trions in monolayer MoS<sub>2</sub>. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 12, n. 3, p. 207, 2013. Citado 4 vezes nas páginas 61, 71, 83 e 106.
- MAK, K. F. et al. Control of valley polarization in monolayer MoS<sub>2</sub> by optical helicity. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 8, p. 494, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 61.
- MAK, K. F. et al. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: a new direct-gap semiconductor. *Physical review letters*, APS, v. 105, n. 13, p. 136805, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 36.
- MALIC, E. et al. Dark excitons in transition metal dichalcogenides. *Physical Review Materials*, APS, v. 2, n. 1, p. 014002, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 79.
- MOLAS, M. et al. Brightening of dark excitons in monolayers of semiconducting transition metal dichalcogenides. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 4, n. 2, p. 021003, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 63, 68 e 80.
- MOODY, G. et al. Intrinsic homogeneous linewidth and broadening mechanisms of excitons in monolayer transition metal dichalcogenides. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 6, p. 8315, 2015. Citado na página 62.

MOODY, G.; SCHAIBLEY, J.; XU, X. Exciton dynamics in monolayer transition metal dichalcogenides. *JOSA B*, Optical Society of America, v. 33, n. 7, p. C39–C49, 2016. Citado 9 vezes nas páginas 27, 54, 62, 68, 71, 74, 106, 108 e 124.

MOREAU, N. *Development of a tight-binding model to study Hofstadter's butterfly in graphene on h-BN exhibiting a moiré pattern*. Dissertação (Mestrado) — Ecole polytechnique de Louvain, 2017. Citado na página 140.

MOURI, S. et al. Nonlinear photoluminescence in atomically thin layered WSe<sub>2</sub> arising from diffusion-assisted exciton-exciton annihilation. *Physical Review B*, APS, v. 90, n. 15, p. 155449, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 12, 61 e 67.

MUELLER, T.; MALIC, E. Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. *npj 2D Materials and Applications*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 1, p. 29, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 62.

NICOLOSI, V. et al. Liquid exfoliation of layered materials. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 340, n. 6139, p. 1226419, 2013. Citado na página 39.

NOVOSELOV, K. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 83, n. 3, p. 837, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 39.

NOVOSELOV, K. Materials in the flatland. In: *Graphene Brazil International Summit Abstracts Book*. [S.l.: s.n.], 2019. Citado na página 26.

NOVOSELOV, K. et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, 2005. Citado na página 38.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 26, 29 e 38.

OH, H. M. et al. Photochemical reaction in monolayer MoS<sub>2</sub> via correlated photoluminescence, raman spectroscopy, and atomic force microscopy. *ACS nano*, ACS Publications, v. 10, n. 5, p. 5230–5236, 2016. Citado na página 45.

OKADA, M. et al. Observation of biexcitonic emission at extremely low power density in tungsten disulfide atomic layers grown on hexagonal boron nitride. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 322, 2017. Citado na página 87.

O'DONNELL, K.; CHEN, X. Temperature dependence of semiconductor band gaps. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 58, n. 25, p. 2924–2926, 1991. Citado na página 111.

O'NEILL, A.; KHAN, U.; COLEMAN, J. N. Preparation of high concentration dispersions of exfoliated MoS<sub>2</sub> with increased flake size. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 24, n. 12, p. 2414–2421, 2012. Citado na página 39.

PALUMMO, M.; BERNARDI, M.; GROSSMAN, J. C. Exciton radiative lifetimes in two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nano letters*, ACS Publications, v. 15, n. 5, p. 2794–2800, 2015. Citado 6 vezes nas páginas 19, 54, 74, 91, 106 e 108.

PAN, H. Progress on the theoretical study of two-dimensional MoS<sub>2</sub> monolayer and nanoribbon. In: *MoS<sub>2</sub>*. [S.l.]: Springer, 2014. p. 1–35. Citado na página 30.

- PARADISANOS, I. et al. Room temperature observation of biexcitons in exfoliated WS<sub>2</sub> monolayers. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 110, n. 19, p. 193102, 2017. Citado 6 vezes nas páginas 19, 61, 68, 74, 87 e 91.
- PARK, S. The puzzle of graphene commercialization. *Nature Reviews Materials*, 2016. Citado na página 100.
- PELANT, I.; VALENTA, J. *Luminescence spectroscopy of semiconductors*. [S.l.]: Oxford University Press, 2012. Citado 5 vezes nas páginas 49, 50, 51, 55 e 62.
- PERKOWITZ, S. *Optical characterization of semiconductors: infrared, Raman, and photoluminescence spectroscopy*. [S.l.]: Elsevier, 2012. v. 14. Citado na página 56.
- PERNA, G. et al. Temperature dependence of the red shift and broadening of the exciton line in cdse/gaas laser ablated heterostructures. *Journal of luminescence*, Elsevier, v. 76, p. 534–539, 1998. Citado na página 111.
- PLECHINGER, G. et al. Excitonic valley effects in monolayer WS<sub>2</sub> under high magnetic fields. *Nano letters*, ACS Publications, v. 16, n. 12, p. 7899–7904, 2016. Citado na página 26.
- PLECHINGER, G. et al. Trion fine structure and coupled spin–valley dynamics in monolayer tungsten disulfide. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 7, p. 12715, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 61.
- PORTELLA-OBBERLI, M. et al. Dynamics of trion formation in in x ga 1- x as quantum wells. *Physical review letters*, APS, v. 102, n. 9, p. 096402, 2009. Citado na página 106.
- QI, H. et al. Production methods of van der waals heterostructures based on transition metal dichalcogenides. *Crystals*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 8, n. 1, p. 35, 2018. Citado na página 38.
- QIAN, M. et al. Production of few-layer graphene through liquid-phase pulsed laser exfoliation of highly ordered pyrolytic graphite. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 258, n. 22, p. 9092–9095, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 40.
- QIU, D. Y.; CAO, T.; LOUIE, S. G. Nonanalyticity, valley quantum phases, and lightlike exciton dispersion in monolayer transition metal dichalcogenides: Theory and first-principles calculations. *Physical review letters*, APS, v. 115, n. 17, p. 176801, 2015. Citado na página 84.
- QU, F. et al. Controlling valley splitting and polarization of dark-and bi-excitons in monolayer WS<sub>2</sub> by a tilted magnetic field. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 6, n. 4, p. 045014, 2019. Citado na página 68.
- RADISAVLJEVIC, B. et al. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 147, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 31.
- REIMER, L. *Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. [S.l.]: Springer, 2013. v. 36. Citado na página 45.
- RICARDO, K. B.; SENDECKI, A.; LIU, H. Surfactant-free exfoliation of graphite in aqueous solutions. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, v. 50, n. 21, p. 2751–2754, 2014. Citado na página 39.

RIDOLFI, E. *Electronic structure, transport and optical properties of MoS<sub>2</sub> monolayers and nanoribbons*. Tese (Doutorado), 2017. Citado 6 vezes nas páginas 8, 19, 34, 35, 140 e 143.

RIVERA, P. et al. Valley-polarized exciton dynamics in a 2d semiconductor heterostructure. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 351, n. 6274, p. 688–691, 2016. Citado na página 62.

ROBERT, C. et al. Exciton radiative lifetime in transition metal dichalcogenide monolayers. *Physical Review B*, APS, v. 93, n. 20, p. 205423, 2016. Citado 5 vezes nas páginas 54, 61, 74, 101 e 106.

RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 34, n. 4, p. 4309, 2012. Citado na página 56.

ROLDÁN, R. et al. Theory of 2d crystals: graphene and beyond. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 46, n. 15, p. 4387–4399, 2017. Citado na página 62.

ROLDÁN, R. et al. Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides MX<sub>2</sub> (M=Mo, W and X= S, Se). *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 526, n. 9-10, p. 347–357, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 59.

ROSS, J. S. *Synthesis and Raman Characterisation of Transition Metal Dichalcogenides*. Tese (Doutorado) — University of Dublin, 2017. Citado na página 45.

ROSS, J. S. et al. Electrically tunable excitonic light-emitting diodes based on monolayer WSe<sub>2</sub> p–n junctions. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 4, p. 268, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 65, 71 e 125.

SAINI, S. Methods for obtaining the optical response after cw excitation. In: *Optical Techniques for Solid-State Materials Characterization*. [S.l.]: CRC Press, 2016. p. 174–215. Citado 3 vezes nas páginas 49, 51 e 53.

SCARPELLI, L. et al. Resonantly excited exciton dynamics in two-dimensional MoSe<sub>2</sub> monolayers. *Physical Review B*, APS, v. 96, n. 4, p. 045407, 2017. Citado na página 111.

SCHARF, B. et al. Magnetic proximity effects in transition-metal dichalcogenides: Converting excitons. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 119, p. 127403, Sep 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.119.127403>>. Citado na página 80.

SCHMIDT, T.; LISCHKA, K.; ZULEHNER, W. Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors. *Physical Review B*, APS, v. 45, n. 16, p. 8989, 1992. Citado 3 vezes nas páginas 74, 90 e 111.

SELIG, M. et al. Excitonic linewidth and coherence lifetime in monolayer transition metal dichalcogenides. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 7, p. 13279, 2016. Citado na página 91.

SERCOMBE, D. et al. Optical investigation of the natural electron doping in thin MoS<sub>2</sub> films deposited on dielectric substrates. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 3, p. 3489, 2013. Citado na página 65.

SHANG, J. et al. Observation of excitonic fine structure in a 2d transition-metal dichalcogenide semiconductor. *ACS nano*, ACS Publications, v. 9, n. 1, p. 647–655, 2015. Citado na página 65.



- SHI, Y.; LI, H.; LI, L.-J. Recent advances in controlled synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides via vapour deposition techniques. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 9, p. 2744–2756, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 43.
- SHI, Y.; LI, L.-J. Synthesis of transition metal dichalcogenides. In: *2D materials: properties and devices*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2017. p. 344–358. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 43.
- SHREE, S. et al. Exciton-phonon coupling in MoSe<sub>2</sub> monolayers. *arXiv preprint arXiv:1804.06340*, 2018. Citado na página 62.
- SIE, E. J. et al. Intervalley biexcitons and many-body effects in monolayer MoS<sub>2</sub>. *Physical Review B*, APS, v. 92, n. 12, p. 125417, 2015. Citado na página 68.
- SIMON, S. H. *The Oxford solid state basics*. [S.l.]: Oxford University Press, 2013. Citado na página 30.
- SINGH, A. et al. Trion formation dynamics in monolayer transition metal dichalcogenides. *Physical Review B*, APS, v. 93, n. 4, p. 041401, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 26, 53, 109 e 117.
- SLATER, J. C.; KOSTER, G. F. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Physical Review*, APS, v. 94, n. 6, p. 1498, 1954. Citado na página 140.
- SMITH, E.; DENT, G. *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. [S.l.]: Wiley, 2019. Citado na página 55.
- SMOLEŃSKI, T. et al. Tuning valley polarization in a WSe<sub>2</sub> monolayer with a tiny magnetic field. *Physical Review X*, APS, v. 6, n. 2, p. 021024, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 76, 89 e 109.
- SOLER, M. A.; QU, F. Raman spectroscopy of iron oxide nanoparticles. In: *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*. [S.l.]: Springer, 2012. p. 379–416. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 56.
- SPLENDIANI, A. et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub>. *Nano letters*, ACS Publications, v. 10, n. 4, p. 1271–1275, 2010. Citado na página 26.
- STEINER, C. P. *Single and multi-exciton dynamics in nanoscale semiconductors*. Tese (Doutorado) — Massachusetts Institute of Technology, 2016. Citado na página 62.
- STONEHAM, A. Non-radiative transitions in semiconductors. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 44, n. 12, p. 1251, 1981. Citado na página 92.
- SURRENTE, A. 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*, ACS Publications, 2018. Citado na página 88.
- TANG, C.; YANG, Z. Transmission electron microscopy (tem). In: *Membrane Characterization*. [S.l.]: Elsevier, 2017. p. 144–159. Citado na página 45.
- TONGAY, S. et al. Two-dimensional semiconductor alloys: Monolayer Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 104, n. 1, p. 012101, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 80 e 84.

- TUNG, W.-K. *Group theory in physics: an introduction to symmetry principles, group representations, and special functions in classical and quantum physics*. [S.l.]: World Scientific Publishing Company, 1985. Citado na página 35.
- VASCONCELOS, R. et al. Dark exciton brightening and its engaged valley dynamics in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Physical Review B*, APS, v. 98, n. 19, p. 195302, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 53, 80 e 109.
- VOLMER, F. et al. Intervalley dark trion states with spin lifetimes of 150 ns in WSe<sub>2</sub>. *Physical Review B*, APS, v. 95, n. 23, p. 235408, 2017. Citado na página 104.
- WANG, G. et al. Valley dynamics probed through charged and neutral exciton emission in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Physical Review B*, APS, v. 90, n. 7, p. 075413, 2014. Citado na página 111.
- WANG, G. et al. Control of exciton valley coherence in transition metal dichalcogenide monolayers. *Physical review letters*, APS, v. 117, n. 18, p. 187401, 2016. Citado na página 26.
- WANG, G. et al. Spin-orbit engineering in transition metal dichalcogenide alloy monolayers. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 6, p. 10110, 2015. Citado 9 vezes nas páginas 13, 19, 79, 80, 81, 84, 91, 92 e 97.
- WANG, H. et al. Radiative lifetimes of excitons and trions in monolayers of the metal dichalcogenide MoS<sub>2</sub>. *Physical Review B*, APS, v. 93, n. 4, p. 045407, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 54, 74 e 106.
- WANG, Q. H. et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 11, p. 699, 2012. Citado na página 26.
- WEISBUCH, C.; BENISTY, H.; HOUDRÉ, R. Overview of fundamentals and applications of electrons, excitons and photons in confined structures. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 85, n. 4, p. 271–293, 2000. Citado 3 vezes nas páginas 10, 51 e 52.
- WEN, B. et al. Ferroelectric driven exciton and trion modulation in monolayer molybdenum and tungsten diselenides. *ACS nano*, ACS Publications, 2019. Citado na página 65.
- WU, C. L. et al. A gate-free monolayer WSe<sub>2</sub> pn diode. In: *APS Meeting Abstracts*. [S.l.: s.n.], 2018. Citado na página 65.
- WU, S. et al. Vapor-solid growth of high optical quality MoS<sub>2</sub> monolayers with near-unity valley polarization. *Acs Nano*, ACS Publications, v. 7, n. 3, p. 2768–2772, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 9, 41 e 42.
- WU, W. et al. Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS<sub>2</sub> for energy conversion and piezotronics. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 514, n. 7523, p. 470, 2014. Citado na página 71.
- XIAO, D. et al. Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS<sub>2</sub> and other group-vi dichalcogenides. *Physical review letters*, APS, v. 108, n. 19, p. 196802, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 101.
- XIAO, J. et al. Excitons in atomically thin 2d semiconductors and their applications. *Nanophotonics*, De Gruyter, v. 6, n. 6, p. 1309–1328, 2017. Citado na página 27.

XIE, L. Two-dimensional transition metal dichalcogenide alloys: preparation, characterization and applications. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 44, p. 18392–18401, 2015. Citado na página 79.

XU, X. et al. Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides. *Nature Physics*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 5, p. 343, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 12, 60 e 71.

XUE, X. et al. Review on nanomaterials synthesized by vapor transport method: growth and their related applications. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 97, p. 79249–79263, 2015. Citado na página 40.

YAN, T. et al. Photoluminescence properties and exciton dynamics in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 105, n. 10, p. 101901, 2014. Citado 5 vezes nas páginas 27, 54, 70, 74 e 106.

YE, Z.; SUN, D.; HEINZ, T. F. Optical manipulation of valley pseudospin. *Nature physics*, Nature Publishing Group, v. 13, n. 1, p. 26, 2017. Citado na página 26.

YOU, Y. et al. Observation of biexcitons in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Nature Physics*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 6, p. 477, 2015. Citado 5 vezes nas páginas 19, 26, 68, 87 e 91.

YU, H. et al. Valley excitons in two-dimensional semiconductors. *National Science Review*, Oxford University Press, v. 2, n. 1, p. 57–70, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 60, 84 e 101.

YU, H.; YAO, W. Valley-spin physics in 2d semiconducting transition metal dichalcogenides. *2D Materials: Properties and Devices*, Cambridge University Press., 2017. Citado 3 vezes nas páginas 35, 62 e 64.

YU, P. Y.; CARDONA, M. *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. [S.l.]: Springer, 2010. Citado 8 vezes nas páginas 47, 48, 49, 51, 52, 55, 56 e 62.

YU, T.; WU, M. Valley depolarization due to intervalley and intravalley electron-hole exchange interactions in monolayer MoS<sub>2</sub>. *Physical Review B*, APS, v. 89, n. 20, p. 205303, 2014. Citado 4 vezes nas páginas 91, 97, 101 e 109.

YU, T.; WU, M. Valley depolarization dynamics and valley hall effect of excitons in monolayer and bilayer MoS<sub>2</sub>. *Physical Review B*, APS, v. 93, n. 4, p. 045414, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 89 e 91.

ZENG, H. et al. Valley polarization in MoS<sub>2</sub> monolayers by optical pumping. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 8, p. 490, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 61.

ZENG, H. et al. Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 3, p. 1608, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 61.

ZHANG, C. et al. Absorption of light by excitons and trions in monolayers of metal dichalcogenide MoS<sub>2</sub>: Experiments and theory. *Physical Review B*, APS, v. 89, n. 20, p. 205436, 2014. Citado 5 vezes nas páginas 11, 48, 66, 101 e 106.

ZHANG, M. et al. Optically dark excitonic states mediated exciton and biexciton valley dynamics in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 30, n. 26, p. 265502, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 79.

ZHANG, X.-X. et al. Magnetic brightening and control of dark excitons in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 12, n. 9, p. 883, 2017. Citado 6 vezes nas páginas 53, 63, 65, 80, 84 e 108.

ZHANG, X.-X. et al. Magnetic brightening and control of dark excitons in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 12, n. 9, p. 883, 2017. Citado na página 101.

ZHANG, X.-X. et al. Experimental evidence for dark excitons in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Physical review letters*, APS, v. 115, n. 25, p. 257403, 2015. Citado 12 vezes nas páginas 13, 17, 27, 63, 70, 73, 79, 81, 91, 112, 113 e 114.

ZHENG, J. et al. High yield exfoliation of two-dimensional chalcogenides using sodium naphthalenide. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 5, p. 2995, 2014. Citado na página 40.

ZHU, Z.; CHENG, Y.; SCHWINGENSCHLÖGL, U. Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors. *Physical Review B*, APS, v. 84, n. 15, p. 153402, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 36, 60 e 82.

## ANEXO A – Método da ligação forte

Devido ao seu baixo custo computacional e concordância com resultados de métodos *ab initio*, o método da ligação forte (TB) tem-se mostrado extremamente eficaz no estudo da estrutura de banda e propriedades eletrônicas de TMD de baixa dimensionalidade. Originalmente proposto por Felix Bloch, em 1929 (SLATER; KOSTER, 1954), trata-se de um método semi-empírico que, por meio da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), permite calcular a estrutura de banda inclusive para sistemas extensos, com milhares de átomos na célula unitária (MOREAU, 2017).

Embora a descrição de uma rede cristalina a partir de átomos isolados seja simplificada, no caso dos semicondutores compostos por metais de transição, ela é capaz de reproduzir adequadamente a estrutura de banda eletrônica. Em tais materiais, a sobreposição das funções de onda é pequena, o que permite introduzi-la como uma perturbação na descrição atômica (ASHCROFT; MERMIN et al., 1976; RIDOLFI, 2017).

Podemos, assim, formular o Hamiltoniano de um cristal como sendo composto de átomos que interagem apenas com vizinhos próximos. A depender do nível de precisão requerido, podemos trabalhar somente com primeiros vizinhos ou incluir segundos, terceiros vizinhos etc. Também é de fundamental importância a escolha dos orbitais atômicos que comporão as funções de base. Tal escolha depende, via de regra, de quais bandas de condução e quais bandas de valência desejamos reproduzir – sempre tendo em mente que, quanto maior for a ordem de vizinhos próximos e de orbitais incluídos, maior será o tempo necessário para se obter numericamente os autovalores de energia via TB.

Faremos uma breve introdução ao método *tight binding*. Em seguida, abordaremos a utilização do TB para gerar a estrutura de banda apresentada no capítulo 3 (vide Fig. 18).

Para obtermos a dispersão de energia no espaço dos momentos, precisamos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H\Psi = E_n\Psi \quad (\text{A.1})$$

com o Hamiltoniano dado por:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \sum_{\mathbf{R}} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (\text{A.2})$$

onde o primeiro termo constitui a energia cinética do elétron, enquanto o segundo representa o potencial periódico entre o elétron e o núcleo a uma distância  $\mathbf{r} - \mathbf{R}$ .  $\Psi$  é a autofunção, cuja forma será detalhada mais adiante.

As seguintes simplificações foram adotadas no Hamiltoniano acima descrito:

1. Os núcleos dos átomos são considerados estáticos quando comparados aos elétrons (aproximação de Born-Oppenheimer).
2. Os elétrons não interagem entre si<sup>1</sup>.

Em razão da simetria translacional discreta, qualquer autofunção do problema deverá satisfazer o teorema de Bloch:

$$T_{\mathbf{a}_i}\Psi = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i}\Psi \quad (\text{A.3})$$

onde  $\mathbf{a}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) são os vetores da rede, que caracterizam a periodicidade do potencial  $V(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ ;  $T_{\mathbf{a}_i}$  é o operador de translação discreta (na direção de um dos vetores da rede); e  $\mathbf{k}$  é o vetor de onda.

Definamos, agora, a função de onda para um único orbital atômico:

$$\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (\text{A.4})$$

onde  $\mathbf{R}$  corresponde à posição do átomo.

A função de onda acima definida não possui periodicidade da rede. Para construir uma função de base que atenda ao teorema de Bloch (A.3), basta repetirmos a função a cada sítio:

$$\Phi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (\text{A.5})$$

onde  $n = 1, 2, \dots, j$  e o índice  $j$  aponta o número de orbitais na célula unitária. O fator de fase  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$  tem periodicidade da rede e  $\frac{1}{\sqrt{N}}$  corresponde ao fator de normalização.

A equação A.5, por sua vez, satisfaz o requisito imposto pela simetria translacional discreta:

$$\begin{aligned} \Phi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{a}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_n(\mathbf{r} + \mathbf{a} - \mathbf{R}) \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{a})} \phi_n(\mathbf{r} - (\mathbf{R} - \mathbf{a})) \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}} \Phi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Podemos, assim, escrever a autofunção do nosso problema a partir de uma base construída a partir da combinação linear de orbitais atômicos de Bloch dos  $n$  níveis selecionados e centrada em um átomo de origem:

$$\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{n'=1}^n c_{nn'}(\mathbf{k}) \Phi_{n'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{A.7})$$

onde  $c_{nn'}(\mathbf{k})$  são os coeficientes a serem determinados.

Como a autofunção  $\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  também satisfaz o teorema de Bloch (A.3), podemos tomar o somatório da Eq. A.7 apenas para os orbitais de Bloch  $\Phi_{n'}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  que tenham o mesmo valor de

<sup>1</sup>Eventuais interações, cuja energia seja bastante pequena se comparada àquela do Hamiltoniano principal, poderão ser inseridas por teoria da perturbação, conforme mencionado no início do anexo.

k. Substituindo (A.7) em (A.1), vemos que  $k$  torna-se um parâmetro na equação de autovalores, isto é, a energia passa a ser uma função de  $k$ .

Logo, o  $n$ -ésimo autoestado  $E_n(\mathbf{k})$  será dado por:

$$E_n(\mathbf{k}) = \frac{\langle \Psi_n | H | \Psi_n \rangle}{\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle} = \frac{\int d\mathbf{r} \Psi_n^* H \Psi_n}{\int d\mathbf{r} \Psi_n^* \Psi_n}. \quad (\text{A.8})$$

Substituindo (A.7) em (A.8):

$$E_i(\mathbf{k}) = \frac{\sum_{n,n'=1}^j c_{in}^* c_{in'} \langle \phi_n | H | \phi_{n'} \rangle}{\sum_{n,n'=1}^j c_{in}^* c_{in'} \langle \phi_n | \phi_{n'} \rangle} = \frac{\sum_{n,n'=1}^j c_{in}^* c_{in'} H_{nn'}(\mathbf{k})}{\sum_{n,n'=1}^j c_{in}^* c_{in'} S_{nn'}(\mathbf{k})}. \quad (\text{A.9})$$

$H_{nn'}(\mathbf{k})$  são denominados elementos da integral de transferência, pois descrevem a troca dos elétrons entre os diferentes átomos da rede.  $S_{nn'}(\mathbf{k})$  são os elementos da integral da matriz de sobreposição dos orbitais:

$$\begin{aligned} H_{nn'}(\mathbf{k}) &= \langle \phi_n | H | \phi_{n'} \rangle \text{ e} \\ S_{nn'}(\mathbf{k}) &= \langle \phi_n | \phi_{n'} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Tais elementos podem ser obtidos com base em valores experimentais ou por meio de ajustes a partir de cálculos de primeiros princípios.

Cumpramos notar que estamos utilizando um método variacional, cujos resultados serão acima daqueles obtido por cálculos *ab initio*. Precisamos, portanto, minimizar a diferença de energia daí decorrente ( $E_i(\mathbf{k})$ ) e, com isso, otimizar nossos coeficientes  $c_{in}^*$ . Fixando os valores das matrizes  $H_{nn'}(\mathbf{k})$  e  $S_{nn'}(\mathbf{k})$  para determinado  $\mathbf{k}$ , tomamos a derivada parcial de  $c_{in}^*$ , mantendo  $c_{in}^*$ ,  $c_{in'}$  e  $c_{in}$  constantes:

$$\frac{\partial E_i(\mathbf{k})}{\partial c_{in}^*} = \frac{\sum_{n'=1}^N c_{in'} H_{nn'}(\mathbf{k})}{\sum_{n'=1}^N c_{in}^* c_{in'} S_{nn'}(\mathbf{k})} - \frac{\sum_{n'=1}^N c_{in}^* c_{in'} H_{nn'}(\mathbf{k})}{\left(\sum_{n'=1}^N c_{in}^* c_{in'} S_{nn'}(\mathbf{k})\right)^2} \sum_{n'=1}^N c_{in'} S_{nn'}(\mathbf{k}) = 0. \quad (\text{A.11})$$

Com algumas manipulações adicionais<sup>2</sup>, chegamos a:

$$\sum_{n'}^N c_{nn'} H_{nn'}(\mathbf{k}) = E_i(\mathbf{k}) \sum_{n'}^N c_{in'} S_{nn'}(\mathbf{k}). \quad (\text{A.12})$$

Definindo  $c_{in'}$  como um vetor coluna:

$$c_i = \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ \cdot \\ \cdot \\ c_{iN} \end{pmatrix} \quad (\text{A.13})$$

<sup>2</sup>Multiplicamos os dois lados da Eq. A.11 por  $\sum_{n'=1}^N c_{in}^* c_{in'} S_{nn'}(\mathbf{k})$  e utilizamos a Eq. A.8 no segundo termo

podemos escrever:

$$[H - E_i(\mathbf{k})S]c_i = 0 \quad (\text{A.14})$$

As soluções não-triviais (coeficientes não-nulos) dependem da seguinte condição:

$$\det[H - ES] = 0. \quad (\text{A.15})$$

A resolução da equação secular fornecerá os autovalores de  $E_i(\mathbf{k})$  ( $i = 1, \dots, j$ ) para um dado  $\mathbf{k}$  (DRESSELHAUS; RIICHIRO et al., 1998; RIDOLFI, 2017; DIAS, 2016; ASHCROFT; MERMIN et al., 1976).

Feita a descrição do TB, passemos à estrutura de banda do  $\text{WSe}_2$  2D apresentada no capítulo 3. Os resultados da Fig. 18 foram obtidos considerando apenas as ligações de primeiros vizinhos entre os metais de transição, conforme indicado na Fig. 49(a). Os vetores de base são construídos a partir dos orbitais  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$  e  $d_{x^2-y^2}$  do átomo de tungstênio. A Fig. 49(b) indica a primeira zona de Brillouin e o caminho utilizado para gerar a estrutura de banda do  $\text{WSe}_2$ .

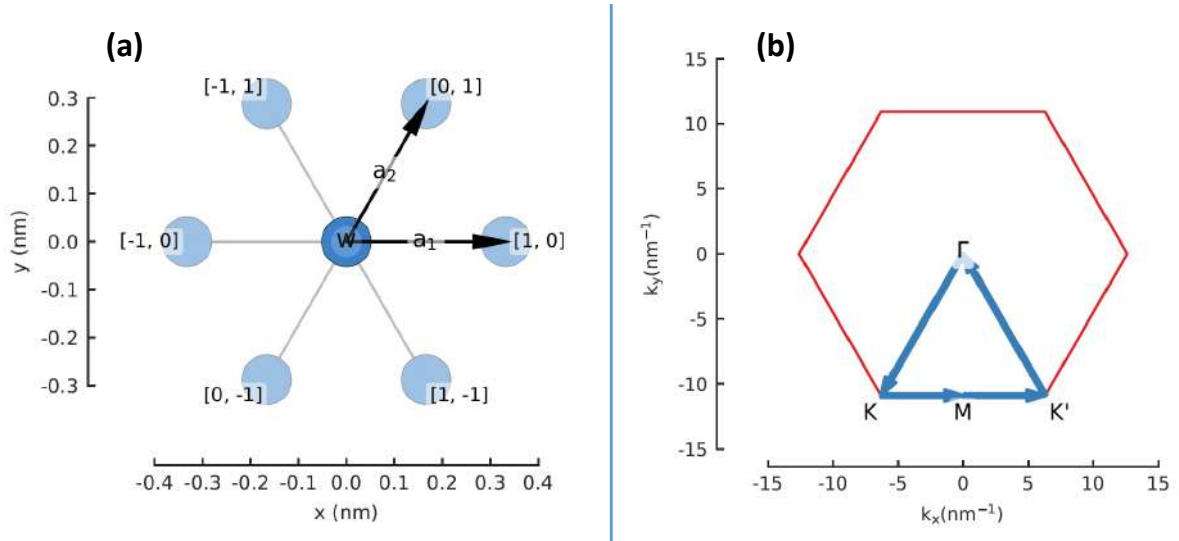


Figura 49 – (a) Representação, no espaço das posições, dos primeiros vizinhos no plano do metal de transição, com vetores da rede dados por  $a_1$  e  $a_2$ . (b) Primeira zona de Brillouin, com indicação do caminho utilizado para gerar a estrutura de banda de uma monocamada de  $\text{WSe}_2$ . Feito pelo autor, com base nos parâmetros de Liu et al. (2013).

O acoplamento spin-órbita (SOC) é calculado a partir das contribuições no sítio do termo  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  dos átomos de tungstênio, tendo como vetores de base:  $|d_{z^2} \uparrow\rangle$ ,  $|d_{xy} \uparrow\rangle$ ,  $|d_{x^2-y^2} \uparrow\rangle$ ,  $|d_{z^2} \downarrow\rangle$ ,  $|d_{xy} \downarrow\rangle$  e  $|d_{x^2-y^2} \downarrow\rangle$  (setas  $\uparrow, \downarrow$  indicam spin para cima e para baixo). Ademais, consideramos que as contribuições do SOC para o Hamiltonano total decorrerão exclusivamente da hibridização dos orbitais  $d_{xy}$  e  $d_{x^2-y^2}$ .



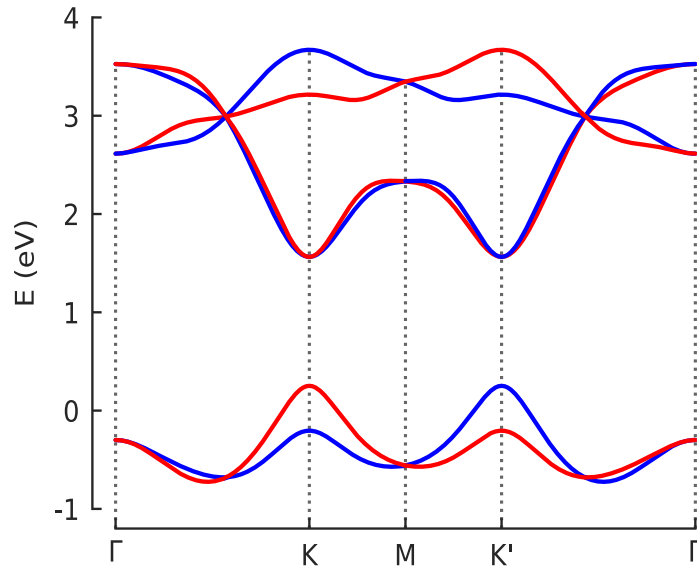


Figura 50 – Estrutura de banda de uma monocamada pristina de  $WSe_2$ , com quebra de degenerescência de spin. Cor vermelha (azul) indica o estado de spin para cima (para baixo), utilizando-se a representação de elétron para a BV. Feito pelo autor, com base nos parâmetros de Liu et al. (2013).

Para uma monocamada no plano  $xy$ , e a partir da base adotada para nosso problema, o Hamiltoniano do acoplamento spin-órbita ( $H_{SOC}$ ) possui a seguinte forma:

$$H_{SOC} = \lambda S_z \otimes L_z \doteq \frac{\lambda}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2i \\ 0 & -2i & 0 \end{bmatrix} =$$

$$\frac{\lambda}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2i & 0 \end{bmatrix} \quad (A.16)$$

onde  $\lambda$  representa a força do SOC (LIU et al., 2013; DIAS et al., 2018).

Adotando uma representação bloco-diagonal para (A.16):

$$H_{SOC} \doteq \frac{\lambda}{2} \begin{bmatrix} L_z & 0 \\ 0 & -L_z \end{bmatrix} \quad (A.17)$$

com

$$L_z \doteq \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2i \\ 0 & -2i & 0 \end{bmatrix}.$$

O Hamiltoniano total é, portanto, dado por:

$$H_{TOTAL} = I_2 \otimes H(\mathbf{k}) + H_{SOC} \quad (\text{A.18})$$

onde  $I_2$  é a matriz identidade no espaço dos spins ( $2 \times 2$ ) e  $H(\mathbf{k})$  é a representação matricial ( $3 \times 3$ ) do Hamiltoniano não perturbado. Os resultados obtidos são reproduzidos na Fig. 50.

# ANEXO B – Produção científica no mestrado

## B.1 Artigo publicado

**Autores:** BRAGANÇA, H.; RICHE, F.; QU, F.; LOPEZ-RICHARD, V.; MARQUES, G.

**Título:** Dark-exciton valley dynamics in transition metal dichalcogenide alloy monolayers.

**Revista:** Scientific Reports, Nature, 9:4575.

**Data:** Março de 2019.

**Disponível em:** <<https://doi.org/10.1038/s41598-019-40932-9>>

## B.2 Artigo submetido para publicação

**Autores:** RICHE, F.; BRAGANÇA, H.; QU, F.; LOPEZ-RICHARD, V.; XIE, S.; DIAS, A.; MARQUES, G.

**Título:** Robust room temperature emissions of trion in darkish WSe<sub>2</sub> monolayers: effects of dark neutral and charged excitonic states.

**Revista:** Journal of Physics: Condensed Matter.

**Data da submissão:** Janeiro de 2020.

## B.3 Participações em congressos

**Evento:** Graphene Brazil International Summit.

**Local:** Palácio Itamaraty. Rio de Janeiro, RJ.

**Data:** 9 e 10 de setembro de 2019.

**Tipo de apresentação:** Pôster.

**Título:** Dark-exciton valley dynamics in transition metal dichalcogenide alloy monolayers.

**Evento:** 2D Materials: from Fundamentals to Spintronics.

**Local:** International Institute of Physics, UFRN. Natal, RN

**Data:** 30 de setembro a 4 de outubro de 2019.

**Tipo de apresentação:** Pôster.

**Título:** Robust room temperature trion emission in darkish WSe<sub>2</sub> monolayers.