



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Magneto-Fotoluminescência e Dinâmica de Vale
dos Multiéxcitons em Monocamadas de
Dicalcogenetos de Metais de Transição**

Railson da Conceição Vasconcelos

**Universidade de Brasília
Instituto de Física**

Railson da Conceição Vasconcelos

**Magneto-Fotoluminescência e Dinâmica de Vale dos
Multiéxcitons 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. Qu Fanyao

Brasília, DF

2019

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

dR152m da Conceição Vasconcelos, Railson
Magneto-Fotoluminescência e Dinâmica de Vale dos
Multiéxcitons em Monocamadas de Dicalcogenetos de Metais de
Transição / Railson da Conceição Vasconcelos; orientador Qu
Fanyao. -- Brasília, 2019.
132 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Física) --
Universidade de Brasília, 2019.

1. monocamada. 2. dicalcogenetos de metais de transição.
3. éxciton. 4. biéxciton. 5. dinâmica de éxciton. I. Fanyao,
Qu , orient. II. Título.

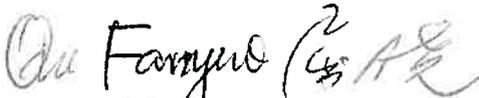
**“Magneto – fotoluminescência e dinâmica de vale dos
multiéxcitons em monocamadas de dicalcogenetos de
metais de transição.”**

Por

Railson da Conceição Vasconcelos.

Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Aprovada por:


Prof. Qu Fanyao
IF/UnB


Prof. Alexandre Dodonov
IF/UnB


Prof. Luis Gregório Dias da Silva
USP

Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

Agradecimentos

Ao meu orientador, o professor Qu Fanyao, pela confiança e pelo suporte incondicional à minha pesquisa e ao meu bem estar durante os últimos dois anos.

À Helena e ao Rennan, pelas contribuições sem as quais esse trabalho não teria se realizado. Por todas as vezes que os procurei por ajuda e eles estavam lá pacientemente dispostos a me ajudar.

Ao Vitor e ao Rui, minha família em Brasília, por todo o suporte que me deram desde o início do meu mestrado.

Aos meus pais, Francisco das Chagas e Antonilza, por sempre acreditarem em mim e por todo o investimento na minha educação.

Ao Vinícius pelo companheirismo e apoio que foram tão importantes na fase final desse trabalho.

Aos meus companheiros de laboratório com que tive o prazer de conviver durante os últimos dois anos, o Eronildo, o Diógenes, o Alexandre, e o Liu.

Ao professor David, por acreditar em mim e por toda a atenção oferecida.

*"what we observe is not nature in itself
but nature exposed to our method of questioning."*

Werner Heisenberg

Resumo

As monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição (DMT), assim como o grafeno, podem ser esfoliadas da sua forma cristalina tridimensional (*bulk*). No entanto, diferentemente do grafeno, elas possuem um *gap* de banda direto que as fazem atrativas para possíveis aplicações em eletrônica e optoeletrônica. Além disso, os graus de liberdade do spin e do pseudo-spin do vale estão diretamente acoplados e estabilizados pela forte interação spin-órbita nas bandas de valência e condução, e pela forte interação coulombiana. Além do mais, os momentos magnéticos opostos dos spins e dos vales em K e K' se acoplam de forma diferente com um campo magnético externo e alteram os tempos de espalhamento intra e intervale. Neste trabalho, estudamos o controle da polarização de vale com a aplicação de um campo magnético em diferentes direções em monocamadas de DMT baseadas no tungstênio. Observamos que com o campo perpendicular (B_{\perp}) à monocamada, apenas a emissão dos éxcitons claros e biéxcitons emergem e a intensidade de fotoluminescência e a polarização dos vales para excitação com σ^+ e σ^- exibem um padrão na forma de “X” que indica um acoplamento diferente com o campo. Entretanto, quando um campo magnético paralelo (B_{\parallel}) é aplicado à monocamada, além da emissão dos éxcitons claros e biéxcitons, também observamos a emissão dos éxcitons escuros intravale A e B que foram “clareados”. A intensidade de fotoluminescência dos éxcitons clareados cresce parabolicamente com B_{\parallel} independente da helicidade da excitação e o efeito de clareamento é muito mais eficiente para os do tipo A. Com o campo inclinado 45° , a emissão dos éxcitons clareados cresce com o campo e a polarização depende da helicidade de excitação. Além disso, com o aumento do campo, os picos de emissões dos éxcitons claros e escuros dos vales K e K' se deslocam em direções opostas no espectro de fotoluminescência. Em especial, a separação entre a emissão copolarizada do éxciton escuro A nos dois vales é bem maior que a do éxciton claro e do biéxciton que facilita sua manipulação individual em cada um dos vales. Ademais, com o aumento da temperatura, a intensidade de emissão dos éxcitons clareados A diminui e a dos éxcitons claros e biéxcitons aumentam. Por outro lado, para os éxcitons claros e biéxcitons B, o aumento da temperatura não altera muito suas emissões, mas para os éxcitons clareados B, a intensidade de emissão cresce consideravelmente.

Palavras-chaves: monocamada, dicalcogenetos de metais de transição, éxciton, biéxciton, dinâmica de éxciton.

Abstract

Monolayer transition metal dichalcogenides (TMD), just like graphene, can be exfoliated from their bulk form. However, different from graphene, they have a direct band gap that makes them more attractive for potential applications in electronics and optoelectronics. Moreover, since the degrees of freedom of spin and pseudo-spin of the valleys are directly coupled and stabilized by the strong spin-orbit interaction in the valence and conduction bands, these monolayers may also allow for novel device functionalities. Besides, the opposite spin, orbital angular momentum and valley magnetic moments in K and K' leads to valley splitting of exciton complexes (exciton e biexciton) and, consequently, it changes the intra and inter-valley scattering times. In this work, we studied the valley dynamics of exciton complexes in TMD monolayers subjected to a tilted magnetic field. We predicted that, for out of plane magnetic field, only the emissions of bright excitons and biexcitons emerge, and the photoluminescence intensity and the polarization of the valleys for excitation with σ^+ and σ^- exhibit a "X" pattern. In contrast, when an in-plane magnetic field (B_{\parallel}) is applied to the monolayer, aside from bright excitons and biexcitons, we also observe the emission of the brightened intra-valley A and B dark excitons. The photoluminescence intensity of the brightened dark excitons grows parabolically with B_{\parallel} , independent on the helicity of the excitation, and the brightening effect is more efficient for type A exciton. With the field tilted 45° , the emission of the brightened dark excitons increases with the field and polarization depends on the helicity of excitation. Besides, with the increase of the field, the light emission peaks of bright and dark excitons in K and K' valleys move in opposite directions. Interestingly, the valley splitting of dark A-excitons is much larger than that of the bright exciton and biexciton, which facilitates their individual manipulation in each of the valleys. In addition, as temperature increases, the emission intensity of the brightened A dark exciton decreases, while the bright exciton and biexciton emission increase. On the other hand, the emission of the bright B exciton and biexcitons only weakly depends on temperature, but for brightened B dark exciton, the emission intensity increases considerably.

Key-words: monolayer, transition metal dichalcogenide, exciton, biexciton, exciton dynamics.

Lista de ilustrações

Figura 1	– Estrutura cristalina das monocamadas de DMT. (a) simetria de ligação entre metal de transição M e calcogenetos X (esquerda), e monocamada vista de cima (direita). (b) monocamada vista de lado. (c) representação tridimensional (ROSS, 2016).	21
Figura 2	– Estrutura de banda do MoS ₂ (a) na sua forma tridimensional (<i>bulk</i>), (b) com quatro camadas, (c) duas camadas, e (d) uma camada. As setas sólidas indicam as transições de menor energia (SPLENDIANI et al., 2010).	22
Figura 3	– Éxcitons claros A e B em monocamadas de WX ₂ (a) e MoX ₂ (b) nos vales K e K'	25
Figura 4	– Diagrama esquemático dos éxcitons diretos e indiretos A (a) e B (b) em uma monocamada de WX ₂ formados a partir de um buraco no vale K	26
Figura 5	– Observação experimental do biéxciton (XX) em uma monocamada de WSe ₂ . (a) representa espectro de fotoluminescência para regime de excitação fraca, (b) espectro em regime de intensa excitação (YOU et al., 2015).	27
Figura 6	– Formações dos éxcitons diretos em monocamadas de MoX ₂ , e WX ₂ . (a) representa a dispersão da energia em torno do ponto K e a separação entre os spins devido ao acoplamento spin-órbita (Separação na banda de condução extrapolada para melhor visualização). (b) diferentes combinações de spins na banda de valência (v) e condução (c) que participam na formação dos éxcitons diretos A e B, claros e escuros, nos dois tipos de monocamadas. . .	30
Figura 7	– Energia de ligação dos éxcitons em monocamadas de WS ₂ para os primeiros cinco estados s (a) éxcitons A e (b) éxcitons B. Linhas sólidas azuis representam os resultados obtidos com o modelo para o hidrogênio 2D, e pontos vermelhos indicam os resultados com o potencial de Keldysh. Os “insets” mostram a diferença entre as energias de ligação obtidas pelo dois métodos.	32
Figura 8	– Espalhamento intravale entre os éxciton claros e escuros em monocamadas de DMT. (a) e (b) representam os estados claros e escuros nas monocamadas baseadas no molibdênio (MoX ₂), respectivamente, e (c) e (d) nas baseadas no tungstênio (WX ₂). Nas monocamadas de MoX ₂ a ocupação do estado escuro (X_D) depende da transposição de uma barreira de energia com uma taxa de espalhamento ponderada pelo fator de Boltzmann ($\frac{1}{\tau_{bd}}u(T)$). Para as de WX ₂ , a ocupação do estado escuro (X_D) é energeticamente favorável com uma taxa $\frac{1}{\tau_{bd}}$	36

Figura 9 – Dependência da intensidade de fotoluminescência com a temperatura em monocamadas WX_2 (pontos vermelhos) e MoX_2 (pontos vermelhos). As intensidades das duas monocamadas estão normalizadas independentemente (ZHANG et al., 2015).	37
Figura 10 – Diagrama de Feynman do processo de espalhamento intervale dos éxcitons claros (YU; WU, 2014). Devido à pequena interação spin-órbita na banda de condução, em relação à banda de valência, usou-se apenas uma curva para representar os dois estados de spin.	38
Figura 11 – Sistema de dois níveis representando a transferência de carga entre os estados 1 e 2. Γ_{12} indica a taxa de perda de população em 1 para 2, e Γ_{21} a taxa em 2 para 1.	39
Figura 12 – Níveis de Landau em torno dos pontos K e K' com a aplicação de um campo magnético perpendicular. (a) e (b) representam a discretização na banda de condução nos pontos K e K' , (c) e (d) na banda de valência. Linhas azuis representam os estados com spin para cima, e vermelhas spin para baixo. (QU et al., 2017).	44
Figura 13 – (a) visão superior de uma monocamada de DMT. As esferas azuis representam os metais de transição (M) e as laranja, os calcogenetos. O losango em amarelo determina a célula unitária. (b) representação esquemática da geometria trigonal prismática (LIU et al., 2015).	50
Figura 14 – Primeira zona de Brillouin para monocamadas de DMT.	51
Figura 15 – (a) estrutura de banda da monocamada de MoS_2 . (b) densidade dos estados. (DIAS, 2016)	54
Figura 16 – Dispersão de energia próximo aos pontos (a) K e (b) K' nas bandas de condução e valência de uma monocamada de MoS_2 , para spin real up (azul) e down (vermelho) (OLIVEIRA, 2017).	58
Figura 17 – (a) Esquema da monocamada de WSe_2 depositada em um substrato submetida a um campo magnético inclinado \mathbf{B} , com a componente fora do plano (B_{\perp}) e no plano (B_{\parallel}) determinadas pelo ângulo de inclinação θ . (b) Deslocamento dos níveis de energia nas duas bandas de condução separadas por spin e banda de valência superior causado pelo alinhamento do campo com o momento magnético do spin (seta preta), do vale (seta verde) e do orbital atômico (seta laranja).(c) Estados inclinados do spin do elétron na banda de condução (setas sólidas) devido ao campo magnético no plano B_{\parallel} indicando a misturas entre os spin para cima e para baixo, ou seja, a mistura entre os estados claros e escuros do éxciton quando comparado com $B_{\parallel} = 0$ (setas pontilhadas). A mistura entre os spin na banda de valência é pequena, e por isso ignorada, uma vez que a separação entre os spins é uma ordem de magnitude maior que na banda de condução.	61

- Figura 18 – Grau de polarização do vale em uma monocamada de WSe_2 em função do campo magnético paralelo (ou seja, $B_{\parallel} = 0$) sob excitação σ^+ (azul) e σ^- (vermelho). Círculos representam os dados experimentais da referência (AI-VAZIAN et al., 2015) e as linhas se referem aos nossos resultados teóricos baseado no modelo descrito em 5.66. 66
- Figura 19 – Éxcitons diretos e indiretos em monocamadas de WSe_2 . (a) Diagrama esquemático da formação dos éxcitons diretos X_B , X_D , e indiretos $X_{K\Lambda}$ e $X_{KK'}$. X_B é o éxciton claro, X_D o éxciton escuro proibido devido ao spin, e $X_{K\Lambda}$ ($X_{KK'}$) é o éxciton formado por interação coulombiana entre um buraco no vale K e um elétron no vale Λ (K'). (b) Energias dos éxcitons diretos e indiretos no espaço do momento do centro de massa. (c) Espalhamentos e transições entre os estados excitônicos. τ_{Λ} representa o tempo de espalhamento tanto entre X_B e $X_{K\Lambda}$ ou entre X'_B e $X'_{K\Lambda}$. O restante da notação é descrita no texto. 71
- Figura 20 – Intensidade de fotoluminescência (a) e polarização de vale (b) sob co-polarização com $T = 30K$ na monocamada de WSe_2 em função do campo magnético perpendicular (i.e., $B_{\parallel} = 0$). Linhas sólidas e tracejadas representam a intensidade quando excitado e detectado com a mesma helicidade, ou seja, σ^+ and σ^- , que correspondem à resposta óptica nos vales $K K'$, respectivamente. 74
- Figura 21 – Intensidade PL (a) polarização dos vales (b) dos éxcitons claros (verde) e escuros "clareados"(rosa) em monocamada de WSe_2 em função campo magnético paralelo ao plano (i.e., $B_{\perp} = 0$, $\theta = 90^\circ$) com $T = 30$ K. Para o campo no plano a resposta óptica é independente da helicidade da luz, por isso apenas o resultado para a polarização com σ^+ é mostrada. Os pontos quadrados em (a) se referem aos dados experimentais da Ref. (ZHANG et al., 2017), e o círculo preto em (b) indica que não existe éxcitons escuros clareados para $B = 0$ onde a polarização dos vales não é bem definida (Eq. 5.67). 76
- Figura 22 – Intensidade PL (a) e polarização de vale (b) dos éxcitons claros (linhas verdes) e éxcitons escuros clareados (linhas rosas) em monocamada de WSe_2 em função do campo magnético inclinado com ângulo $\theta = 45^\circ$ para $T = 30$ K. Linhas sólidas (tracejadas) correspondem à excitação e detecção com σ^+ (σ^-). O círculo preto em (b) indica a ausência de éxcitons escuros clareados para $B = 0$ 77

- Figura 23 – Intensidade PL dos éxcitons claros (a) e escuros (b) no vale K da monocamada WSe_2 sob excitação σ^+ em função do ângulo de inclinação do campo magnético para $B = -10$ (vermelho) e $+10$ T (preto). (c) Polarização de vale dos éxcitons claros (verde) e escuros (rosa) em função do ângulo de inclinação para $B = 10$ T. Em (c), linhas sólidas e tracejadas correspondem à excitação σ^+ e σ^- , respectivamente. O cálculo foi realizado para $T = 30$ K. 79
- Figura 24 – (a) Espectro excitônico da monocamada de WSe_2 sob um campo magnético de 10 T, para os ângulos de inclinações $\theta = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ$ e 90° . A intensidade PL é computada baseada nas equações de taxa acopladas para o estado estacionário, enquanto as posições dos picos são determinadas pelas energias dos éxcitons (Eqs. 5.42, 5.43, 5.53, 5.54) obtidas com $E_g = 2.5$ eV (KORMÁNYOS et al., 2015), $V_{eb} = 0.79$ eV (HANBICKI et al., 2015), $\Delta_v = 460$ meV (KORMÁNYOS et al., 2015) and $\Delta_c = 36$ meV (ECHEVERRY et al., 2016). Linhas azuis sólidas e vermelhas tracejadas correspondem à excitação copolarizada σ^+ and σ^- . Um alargamento de $\gamma = 4$ meV foi adotado nos cálculos. (b) Separação dos picos no espectro para σ^+ e σ^- dos éxcitons claros (verde) e escuros (rosa) em função do ângulo de inclinação. 81
- Figura 25 – Intensidade PL (a) e polarização de vale (b) a 30 K em função do campo magnético paralelo para caso com apenas éxcitons diretos (linhas sólidas), e ambos diretos e indiretos (linhas tracejadas). Curvas verdes e rosas correspondem ao éxciton claro e escuro, respectivamente. Os quadrados representam em (a) representam os dados experimentais obtido da Ref. (ZHANG et al., 2017). O círculo perto em (b) indica a ausência de emissão de éxcitons escuros para $B = 0$ T. 82
- Figura 26 – Representação esquemática da influência do campo magnético na estrutura fina dos éxcitons A e B. (a) Separações nas estruturas finas devido ao campo magnético perpendicular. (b) Estrutura fina dos éxcitons escuros A e B na ausência de campo magnético. Setas sólidas laranja indicam a regra de seleção das transições ópticas permitidas. $|0\rangle$ denota o estado de vácuo. (c) Mistura dos estados claros e escuros impulsionada por um campo magnético paralelo. As setas azuis e vermelhas indicam os estados de spin do elétron na banda de condução, enquanto as setas brancas indicam os estados de spin do buraco na banda de valência. 84
- Figura 27 – Evolução da média do spin $\langle S_z \rangle$ no estado mais baixo da banda condução em torno do ponto K para diferentes monocamadas de DMTs submetidas a um campo de 65 T com ângulo de inclinação θ rotacionando de 0° a 360° . Setas vermelhas indicam a direção do spin do elétron. Os números usados para rotular os círculos internos são os valores dos coeficientes de mudança de spin (a)-(b) para $c_{\uparrow,\downarrow}$ e (c)-(d) para $c_{\downarrow,\uparrow}$ 90

- Figura 28 – Espectro de Fotoluminescência da monocamada a temperatura ambiente para uma potência de excitação $P=1.0 \text{ kW/cm}^2$ em função do campo magnético na geometria de (a) Faraday e (b) Voigt. $XA (XB)$ and $XA' (XB')$ representam éxcitons claros A (B) criados por fótons com um laser de helicidade σ^+ e σ^- no vale K e K' , respectivamente. XA_D e XB_D denotam os éxcitons escuros A e B. 92
- Figura 29 – Mudança diferencial do espectro de fotoluminescência da monocamada de WS_2 (curvas sólidas à direita) obtida a partir do nosso modelo e resultados experimentais (linhas tracejadas com pontos à esquerda) para o WSe_2 (ZHANG et al., 2017) para $T=4 \text{ K}$ e diferentes valores de B_{\parallel} . O *inset* mostra os dados experimentais do WSe_2 junto com nossos resultados teóricos para o WS_2 , obtido pelo deslocamento dos picos com objetivo de facilitar a comparação entre os resultados 93
- Figura 30 – Espectro de fotoluminescência da monocamada de WS_2 a temperatura ambiente para uma excitação a laser de potência $P=1.0 \text{ kW/cm}^2$ em função do campo magnético com $\theta = 45^\circ$. $XA (XB)$ e $XA' (XB')$ representam o éxciton claro A (B) criado pela excitação com helicidade σ^+ e σ^- nos vales K e K' , respectivamente. XA_D e XB_D denotam os éxcitons escuros A e B. 94
- Figura 31 – Espectro de fotoluminescência a temperatura ambiente para um laser de excitação com potência $P=100.0 \text{ kW/cm}^2$ em função do campo magnético na geometria de (a) Faraday e (b) Voigt. $XA (XB)$ e $XA' (XB')$ representam os éxcitons claros A (B) criados pela excitação com helicidade σ^+ e σ^- nos vales K e K' , respectivamente. XA_D e XB_D simbolizam os éxcitons escuros A e B. $XXA (XXB)$ e $XXA' (XXB')$ representam os biéxcitons A (B) no vales K e K' 95
- Figura 32 – Efeito do campo magnético $B = 65 \text{ T}$ aplicado na monocamada de WS_2 em função do ângulo de inclinação. (a) Energia de separação intravale dos éxcitons claros e escuros, $\Delta E = E(X\Gamma) - E(X\Gamma_D) = \lambda_c + \Delta_{Zem}$, para éxcitons A e B no vale K (linhas sólidas) e K' (linhas tracejadas). (b) Separação dos vales $|E(X\Gamma_\alpha) - E(X\Gamma'_\alpha)|$, para os éxcitons $\alpha = \text{bright or dark}$ $\Gamma = A \text{ or } B$ 96
- Figura 33 – Efeito de um campo externo aplicado na monocamada de WS_2 com uma inclinação $\theta = 45^\circ$. (a) energia de separação intravale dos éxcitons A e B claros e escuros no vales K (linhas sólidas) e K' . (b) Separação de vale dos éxcitons A e B claros e escuros. 97

Figura 34 – Espectro PL da monocamada de WS ₂ sob um campo magnético paralelo de 65 T, temperatura T=30 K e baixa excitação (P=1.0 kW/cm ²). A comparação entre o caso (a) sem o éxciton indireto X _{KΛ} e (b) com X _{KΛ} mostra a influência do éxciton escuro indireto no espectro dos éxcitons intravale A e B. O inset apresenta a representação esquemática da dispersão de partícula única para a monocamada de WS ₂ que mostra as quasipartículas formadas por elétrons e buracos em torno dos vales K e Λ. Bandas azuis e vermelhas representam estados com spin para cima e para baixo, respectivamente.	99
Figura 35 – Espectro de fotoluminescência da monocamada de WS ₂ para um laser de potência P=100.0 kW/cm ² em função do campo magnético com inclinação $\theta = 45^\circ$, para éxcitons e biéxcitons (a) A e (b) B. X _A (X _B) e X _{A'} (X _{B'}) representam os éxcitons A (B) com luz de helicidade σ^+ e σ^- no vale K e K', respectivamente.	101
Figura 36 – Espectro de fotoluminescência da monocamada de WS ₂ sob um campo magnético de B = 65 T e excitação a laser com potência P=100.0 kW/cm ² em função da temperatura na geometria de Faraday (a) e Voigt (b). X _A (X _B) e X _{A'} (X _{B'}) representam biéxcitons A (B) localizados nos vales K e K', respectivamente.	102
Figura 37 – Intensidade de fotoluminescência do X _{A_D} e X _{B_D} em uma monocamada de WS ₂ submetida a um campo magnético paralelo com B = 65 T em função da temperatura. As intensidades estão independentemente normalizadas com o objetivo de mostrar claramente a tendência de cada estado excitônico com a temperatura.	104
Figura 38 – Espectro de fotoluminescência da monocamada de WS ₂ sob um campo magnético inclinado com B = 65 T e $\theta = 45^\circ$ para um laser de excitação com potência P=100.0 kW/cm ² em função da temperatura para éxcitons e biéxcitons (a) A e (b) B. X _A (X _B) e X _{A'} (X _{B'}) representam os éxcitons claros A (B) criados por uma excitação óptica de helicidade σ^+ e σ^- no vale K e K', respectivamente. X _{A_D} e X _{B_D} os éxcitons escuros A e B. X _{X_A} (X _{X_B}) e X _{X_{A'}} (X _{X_{B'}}) representam os biéxcitons claros A e B localizados nos vales K e K', respectivamente.	105
Figura 39 – Simulação da dependência temporal do espectro de fotoluminescência da monocamada de WS ₂ sob um campo magnético B = 65 T excitada com um laser de pulso Gaussiano com Largura à meia altura (FWHM) de 30 ps e alta potência P=100 kW/cm ² , na geometria de (a) Faraday (b) Voigt e (c)-(d) inclinação $\theta = 45^\circ$. X _A , X _{A_D} e X _{X_A} representam éxcitons A claros e escuros e biéxcitons A, respectivamente. Os Painéis (a) ao (a) mostram a emissão no vale K e (d) no K'.	107

Lista de tabelas

Tabela 1 – Massas efetivas nas monocamadas de DMT em torno do ponto K . As massas efetivas do elétron banda de condução superior (c_1) e inferior (c_2) e do buraco na banda de valência superior (v_2) e inferior (v_1) foram obtidas de (KORMÁNYOS et al., 2015).	31
Tabela 2 – Energias de Ligação dos éxcitons A e B, claros e escuros, em monocamadas de DMT.	31

Lista de abreviaturas e siglas

DMT	Dicalcogenetos de Metais de Transição
PL	<i>photoluminescence</i> (Fotoluminescência)
CP	Potencial de Coulomb
KP	Potencial de Keldysh
EY	Elliot-Yafet
DP	Dyakonov-Perel
BAP	Bir-Aronov-Pikus
TFD	Teoria do Funcional de Densidade
LDA	<i>Local Density Approximation</i> (Aproximação de Densidade Local)
LSDA	<i>Local Spin Density Approximation</i> (Aproximação de Densidade de Spin Local)
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i> (Aproximação de Gradiente Generalizado)
TB	<i>Tight-Binding</i> (Ligação Forte)

Lista de símbolos

X_A	Éxciton do tipo A
X_B	Éxciton do tipo B
XXA	Biexciton do tipo A
XXB	Biexciton do tipo B
X_B	<i>Bright exciton</i> (Éxciton claro)
X_D	<i>Dark exciton</i> (Éxciton escuro)
X_{IND}	Éxciton indireto
$X_{K\Lambda}$	Éxciton indireto com buraco no vale K e elétron no vale Λ
$X_{KK'}$	Éxciton indireto com buraco no vale K e elétron no vale K'
B_{\perp}	Campo magnético perpendicular à monocamada
B_{\parallel}	Campo magnético paralelo à monocamada

Sumário

	Sumário	17
1	INTRODUÇÃO	20
2	ESTADOS EXCITÔNICOS	24
2.1	Éxcitons Neutros Diretos	24
2.2	Éxcitons Indiretos	25
2.3	Biéxcitons e Trions	27
2.4	Energias de Ligação	28
2.4.1	Éxcitons	28
2.4.1.1	Potencial Coulombiano	28
2.4.1.2	Potencial de Keldysh	29
2.4.2	Biéxcitons	32
3	DINÂMICA DOS ÉXCITONS	34
3.1	Mecanismos de Relaxação do Spin	34
3.2	Espalhamento dos Éxcitons	35
3.2.1	Espalhamento Intravale	35
3.2.2	Espalhamento Intervale	37
3.3	Equações de Taxas Linearmente Acopladas	38
4	EFEITOS DO CAMPO MAGNÉTICO	41
4.1	Campo Magnético Perpendicular	41
4.1.1	Quantização de Landau	41
4.1.1.1	Partícula Livre	41
4.1.1.2	Éxcitons em Monocamadas de TMD	41
4.1.2	Energia de Ligação	44
4.1.3	Efeito Zeeman	46
4.2	Campo Magnético Paralelo	47
5	DINÂMICA DE VALE DOS ÉXCITONS ESCUROS EM MONOCAMADAS DE WSE₂	50
5.1	Estrutura Cristalina das Monocamadas de DMT	50
5.1.1	Teoria do Funcional da Densidade	51
5.1.2	Método <i>Tight-Binding</i>	54
5.1.3	O Modelo Efetivo $k \cdot p$	56
5.2	Modelo Teórico	58

5.2.1	Hamiltoniano Híbrido dos Excitons Claros e Escuros	58
5.2.1.1	Sem Campo Magnético	58
5.2.1.2	Campo Magnético Perpendicular ao Plano	60
5.2.1.3	Campo Magnético Paralelo ao Plano	63
5.2.1.4	Campo Magnético Inclinado	64
5.2.2	Dinâmica de Vale dos Excitons Submetidos a Campo Magnético	64
5.2.2.1	Dinâmica na Geometria de Faraday	64
5.2.2.2	Dinâmica na Geometria Voigt	68
5.2.2.3	Campo Magnético Inclinado	69
5.2.2.4	Excitons Diretos e Indiretos Submetidos a um Campo Magnético Inclinado	70
5.3	Resultados	73
5.3.1	Sistema e Parâmetros Relevantes	73
5.3.2	Campo Magnético Perpendicular	74
5.3.3	Campo Magnético Paralelo	75
5.3.4	Campo magnético Inclinado	77
5.3.5	Impacto dos Excitons Escuros Intervale	81
6	CLAREAMENTO MAGNÉTICO DOS ÉXCITONS A E B E BIÉXCITONS ESCUROS EM MONOCAMADAS DE WS₂	84
6.1	Modelo Teórico	84
6.1.1	Deslocamento Zeeman e “Clareamento Magnético”	84
6.1.1.1	Campo Magnético Perpendicular B_{\perp}	85
6.1.1.2	Campo Magnético Paralelo B_{\parallel}	87
6.1.2	Dinâmica dos Excitons Claros, Escuros Clareados e Biexcitons	87
6.2	Resultados	89
6.2.1	Mistura dos Spins na Banda de Condução e Clareamento dos Excitons Escuros Intravale Diretos	89
6.2.2	Dinâmica dos Excitons A e B Claros e Clareados	91
6.2.3	Efeito do Exciton Indireto na Dinâmica dos Vales	99
6.2.4	Dinâmica dos Excitons e Biexcitons A e B	100
6.2.5	A Dependência da Intensidade de Emissão dos Excitons com a Temperatura	102
6.2.6	A Dependência Temporal do Espectro de Fotoluminescência dos Excitons e Biexcitons	105
7	CONCLUSÃO	108
	REFERÊNCIAS	110

ANEXOS	116
ANEXO A – ARTIGO PUBLICADO	117

1 Introdução

Desde a descoberta dos primeiros materiais semicondutores, o mundo passou por uma revolução graças aos avanços nas formas de processar, transmitir e armazenar informação. Eles são os componentes básicos dos dispositivos eletrônicos modernos: computadores, celulares, sensores, lasers, células fotovoltaicas, e comunicação por satélite são algumas das aplicações diárias dos semicondutores.

Apesar do efeito semicondutor ter sido observado já em 1833 por Faraday (FARADAY, 1832), podemos atribuir o começo dessa revolução à construção do primeiro transistor em 1947 por John Bardeen, Walter Brattain e William Shockley que baseados nos estudos anteriores de Edwin Herbert Hall, Walter Schottky e Neville F. Mott construíram esse que seria considerado uma das maiores invenções do século XX (RIORDAN; HODDESON; HERRING, 1999).

Graças a miniaturização e compactação desses transistores em circuitos integrados, tem sido possível a construção de sistemas computacionais e de conversão de energia cada vez mais eficientes e menores. Para além dos transistores, estudos da ciência dos materiais e da física do estado sólido nos deram uma grande compreensão e capacidade de manipulação dos fenômenos físicos da matéria em escala atômica.

A observação do contínuo avanço na miniaturização de circuitos integrados levou Gordon Moore a criar uma lei empírica que diz que o desempenho e o número de transistores em um circuito integrado dobra à cada dois anos (WALDROP, 2016; SCHALLER, 1997). Por muito tempo essa lei descreveu com certa precisão a evolução dos chips de processamento disponíveis no mercado. No entanto, a miniaturização de semicondutores como o silício parece ter alcançado um limite onde os efeitos quânticos em vez dos da física clássica dominam os processos eletrônicos nesse material. Nesse contexto, a nanoeletrônica surge para viabilizar a construção de dispositivos na escala atômica que utilizem os efeitos quânticos da matéria no desenvolvimento de sistemas computacionais e energéticos cada vez mais eficientes.

Um dos marcos da nanoeletrônica ocorreu em 2004 quando os cientistas Geim e Novoselov conseguiram isolar uma camada (monocamada) de átomos de carbono com um átomo de espessura de um pedaço de grafite (NOVOSELOV et al., 2004). Essa monocamada é chamada de grafeno e possui propriedades mecânicas e eletrônicas ímpares.

Materiais como o grafeno, com um átomo de espessura, representam o limite máximo de confinamento eletrônico em sólidos cristalinos bidimensionais e servem de plataforma para a observação de novos fenômenos físicos. Em especial, a alta mobilidade eletrônica devido a sobreposição das bandas de condução e valência, e o longo tempo de vida do spin deram novas esperanças de aplicações dentro da spintrônica onde dispositivos se comunicam por correntes polarizadas com spins em direções diferentes (DANKERT, 2015).

Além de todas essas propriedades intrigantes, o grafeno foi importante para provar que, diferentemente do previsto teoricamente, era possível a síntese de monocamadas cristalinas bidimensionais estáveis e resistentes a flutuações térmicas. Um ano após a síntese do grafeno uma outra monocamada muito importante foi isolada: a monocamada MoS₂ (NOVOSELOV et al., 2005). Esse material pertence a classe dos dicalcogenetos de metais de transição (DMT) com fórmula química MX₂, onde M representa os metais de transição (Mo, W, Ti, Zr, Ta e Nb) que são ligados a dois calcogenetos (S, Se e Te). Na sua forma tridimensional, dois terços desses materiais são feitos de várias camadas paralelas entre si ligadas fracamente por ligações de Van der Waals semelhante com as camadas de grafeno na grafite (KOLOBOV, 2016). As camadas são compostas de três planos (X-M-X) fortemente unidos por ligações covalentes que se organizam principalmente em três fases polimorfas: 1T, 2H, e 3R. A fase 2H, em que o metal forma uma geometria trigonal prismática ligado a seis átomos de calcogenetos com simetria hexagonal (figura 1 (a)), é a mais estável (ZHANG, 2016) e a que será o foco das discussões nesse trabalho.

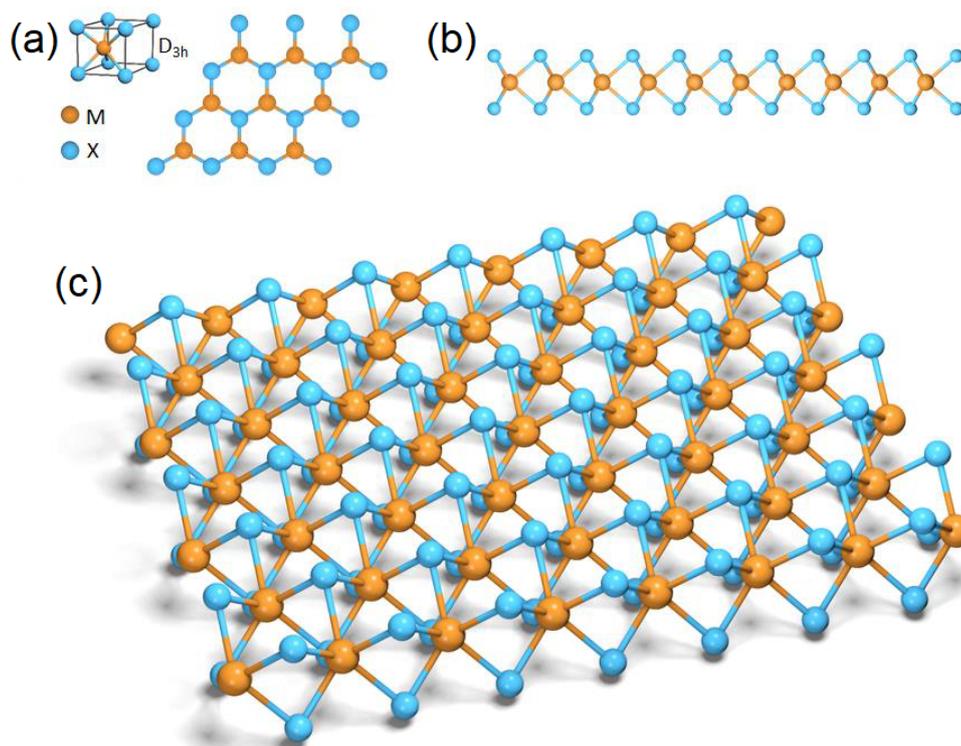


Figura 1 – Estrutura cristalina das monocamadas de DMT. (a) simetria de ligação entre metal de transição M e calcogenetos X (esquerda), e monocamada vista de cima (direita). (b) monocamada vista de lado. (c) representação tridimensional (ROSS, 2016).

Os DMTs do grupo VI (MoS₂, MoSe₂, WS₂, e WSe₂) quando passam da sua forma cristalina volumétrica (*bulk*) para a de uma monocamada se tornam semicondutores com *gap* de banda direto entre 1 e 2 eV (figura 2) (CHHOWALLA et al., 2013). Isso representa uma grande vantagem em relação ao grafeno que na sua forma pura não possui *gap* de banda e por isso não são bons em converter radiação absorvida em sinal elétrico, ou seja, pares elétron-buraco

(éxcitons) criados por foto-excitação tendem a se recombinar rapidamente transferindo a energia absorvida para a rede cristalina (AIVAZIAN, 2015).

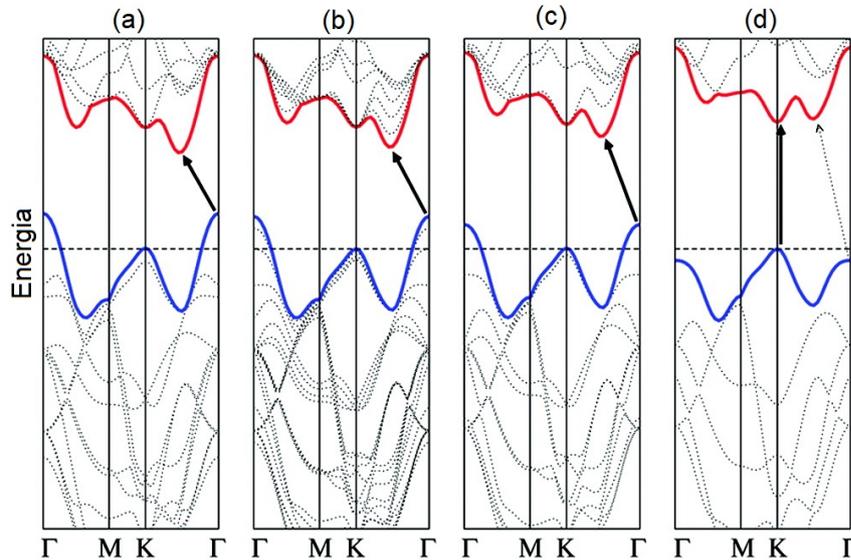


Figura 2 – Estrutura de banda do MoS₂ (a) na sua forma tridimensional (*bulk*), (b) com quatro camadas, (c) duas camadas, e (d) uma camada. As setas sólidas indicam as transições de menor energia (SPLENDIANI et al., 2010).

Outros dois aspectos importantes que diferenciam as monocamadas de DMT do grafeno são a quebra da simetria de inversão e o forte acoplamento spin-órbita. Juntos, eles fazem esse material uma plataforma ideal para aplicações na valetrônica.

A quebra a simetria de inversão surge do arranjo dos átomos de calcogenetos nos planos superiores e inferiores da monocamada (ZHANG, 2016). Ela é responsável por “abrir” o *gap* de banda nos pontos K e K' nos cantos da zona de Brillouin onde a estrutura de banda pode ser aproximada ao formato parabólico. Além disso, a quebra da simetria de inversão faz com que os vales K e K' tenham curvaturas de Berry não nulas e opostas de tal modo que os portadores de carga em ambos os vales possuem um momento magnético perpendicular ao plano com sinal oposto nos dois vales. Como consequência, os vales possuem regras de seleção óptica distintas que estabelecem que luz polarizada circularmente para a direita (σ^+) só irá excitar portadores no vale K , e polarizada para a esquerda (σ^-), apenas portadores no vale K' (AIVAZIAN, 2015).

Devido aos elementos mais pesados dos DMTs, eles possuem um acoplamento spin-órbita muito mais forte que o grafeno. Na banda de valência (BV) os orbitais d dos metais de transição causam uma separação entre os dois estados de spin de centenas de meV. Já na banda de condução (BC), os orbitais d_{z^2} do metal de transição são levemente misturados com p_x e p_y do calcogeneto e causam uma separação menor que na banda de valência, mas ainda considerável, especialmente nas monocamadas baseadas no tungstênio, onde a separação é em torno de 30 meV. Além do mais, a simetria de reversão temporal estabelece que as bandas degeneradas de condução e de valência dos vales K e K' tenham spins opostos.

Dessa forma, os vales K e K' com *gap* direto na faixa da luz visível podem ser seletivamente populados com luz circularmente polarizada e o forte acoplamento spin-órbita ajuda a manter a polarização do vale. Como para ocorrer o espalhamento do elétron ou do buraco do par elétron-buraco (éxcitons) para outro vale é necessária a troca do spin ou uma transição energeticamente desfavorável, nessas monocamadas o tempo de vida da polarização é maior ou da mesma ordem que o tempo de recombinação do éxciton que faz com que a luz emitida tenha a mesma polarização que a de excitação (WANG et al., 2018). Assim, se a polarização puder ser mantida por tempo suficiente é possível usar esse grau de liberdade do vale para armazenar informação binária que pode ser lida e escrita seletivamente em ambos os vales (SCHAIBLEY et al., 2016).

Por essa razão, o controle da polarização dos vales nas monocamadas de DMT é essencial para viabilizar suas aplicações. Uma das maneiras de fazer isso é com a aplicação de um campo magnético perpendicular à monocamada. Já foi mostrado experimentalmente que o acoplamento entre um campo externo e o pseudospin dos vales quebra a degenerescência entre K e K' e modifica o espalhamento entre ambos (AIVAZIAN et al., 2015). O campo também acopla com o momento magnético do spin e dos orbitais dos portadores e causa um deslocamento Zeeman dos ramos das bandas de condução e valência que altera as transições intravale que dão origem à outras populações excitônicas além das criadas diretamente por excitação óptica. Em particular, o espalhamento do elétron do éxciton criado opticamente (éxciton claro) para o estado na banda de condução com spin oposto, forma um éxciton com configuração anti-paralela de spin que não se recombina radiativamente e por isso é chamado de éxciton escuro. Além desse éxciton ter um tempo de vida muito mais longo que o éxciton claro, ele está menos sujeito a espalhar para o outro vale e por isso facilita a manutenção da polarização do vale (ZHANG et al., 2015).

Dessa forma, é essencial compreender e controlar a dinâmica desses éxcitons escuros. No entanto, como esses éxcitons não decaem radiativamente, eles não podem ser vistos diretamente no espectro de fotoluminescência que dificulta bastante seu estudo. Isso pode ser solucionado com a aplicação de um campo magnético paralelo à monocamada que mistura os estados de spin na banda de condução e dá atividade óptica aos éxcitons escuros (MOLAS et al., 2017; ZHANG et al., 2017).

Nesse trabalho, estudamos o controle da dinâmica de vale dos muitos tipos de éxcitons em monocamadas de DMT com um campo magnético externo em diferentes direções. No capítulo 2, apresentamos os principais tipos de éxcitons formados em monocamadas de DMT e o cálculo de suas energias de ligação. No capítulo 3, discutimos os mecanismos de espalhamento dos portadores de carga e dos éxcitons que determinam a dinâmica das populações nos vales. No capítulo 4, abordamos os efeitos do campo magnético perpendicular e paralelo nas monocamadas de DMT. No capítulo 5, estudamos o controle da dinâmica de vale dos éxcitons A neutros em uma monocamada de WSe_2 com um campo magnético em várias direções. No capítulo 6, estendemos a discussão para éxcitons B e biéxcitons em uma monocamada de WS_2 .

2 Estados Excitônicos

2.1 Éxcitons Neutros Diretos

Éxcitons são quasipartículas formadas por um buraco positivamente carregado na banda de valência e um elétron negativamente carregado na banda de condução por meio de uma interação Coulombiana. Em cristais semicondutores volumétricos (*bulk*) usuais como o silício, devido ao forte efeito de blindagem e pequenas massas efetivas, os estados excitônicos possuem uma energia de ligação muito fraca (1 - 10 meV) e são muito instáveis e difíceis de se observar mesmo a baixas temperaturas. Já em monocamadas de DMT, devido ao confinamento bidimensional e a blindagem reduzida, éxcitons possuem energia de ligação em torno das centenas de meV e existem mesmo a temperatura ambiente. Essas características criam as condições para a existência e observação de vários estados excitônicos oriundos das ligações entre elétrons e buracos em diferentes vales e ramos da banda de condução e valência (XIAO et al., 2017).

Em monocamadas de DMT, a banda de condução mínima e a de valência máxima estão localizadas nos pontos K e K' da zona de Brillouin. Dessa forma, quando excitado opticamente, um elétron pode absorver a energia de um fóton e ser promovido para a banda de condução mantendo o mesmo spin e deixando um buraco com carga oposta ao qual permanece ligado. Esse éxciton é conhecido como éxciton “claro” (X_B , do inglês *bright exciton*) já que pode se recombinar emitindo o fóton absorvido na frequência do espectro da luz visível (figura 3).

A interação spin-órbita intrínseca nas monocamadas de DMT dá origem a outros tipos de éxcitons além dos gerados opticamente: éxcitons escuros proibidos por spin (X_D , do inglês *dark exciton*) e éxcitons A (X_A) e B (X_B). Essa interação nessas monocamadas é muito mais forte que no grafeno, por exemplo, devido aos seus elementos mais pesados e orbitais (WANG et al., 2018).

O efeito do acoplamento spin-órbita na banda de condução, com contribuição dos orbitais d_{xz} e d_{yz} do metal de transição e p_x e p_y do calcogeneto, causa uma separação considerável na banda de condução (em torno de dezenas de meV para WX_2) ainda que bem menor que na banda de valência (YU et al., 2015). Devido à regra de seleção óptica, apenas éxcitons com a configuração paralela de spin (em relação ao spin do elétron) podem ser diretamente criados por excitação óptica, no entanto, devido a pequena separação entre os estados na banda de condução, um elétron pode espalhar para o outro ramo da banda de condução formando um éxciton com configuração anti-paralela de spin de modo que esse não pode se recombinar emitindo um fóton e é classificado como éxciton escuro. Em monocamadas de DMT baseadas no tungstênio o ramo da banda de condução com menor energia possui spin oposto ao do buraco no ramo superior da banda de valência de modo que o espalhamento de elétrons para formar éxcitons escuros do tipo

A é energeticamente favorável e por isso possuem uma alta concentração e dominam os efeitos excitônicos a baixas temperaturas em regime estacionário.

Na banda de valência, por outro lado, a forte interação spin-órbita dos orbitais d dos metais de transição causam uma separação entre os spins de aproximadamente 400 meV em monocamadas baseadas no tungstênio (≈ 200 meV nas baseadas no molibdênio). Sendo assim, os éxcitons podem ser classificados em relação ao ramo da banda de valência que o buraco ocupa. O éxciton formado com o buraco no ramo superior da banda de valência é do tipo A enquanto com o buraco no ramo inferior é do tipo B.

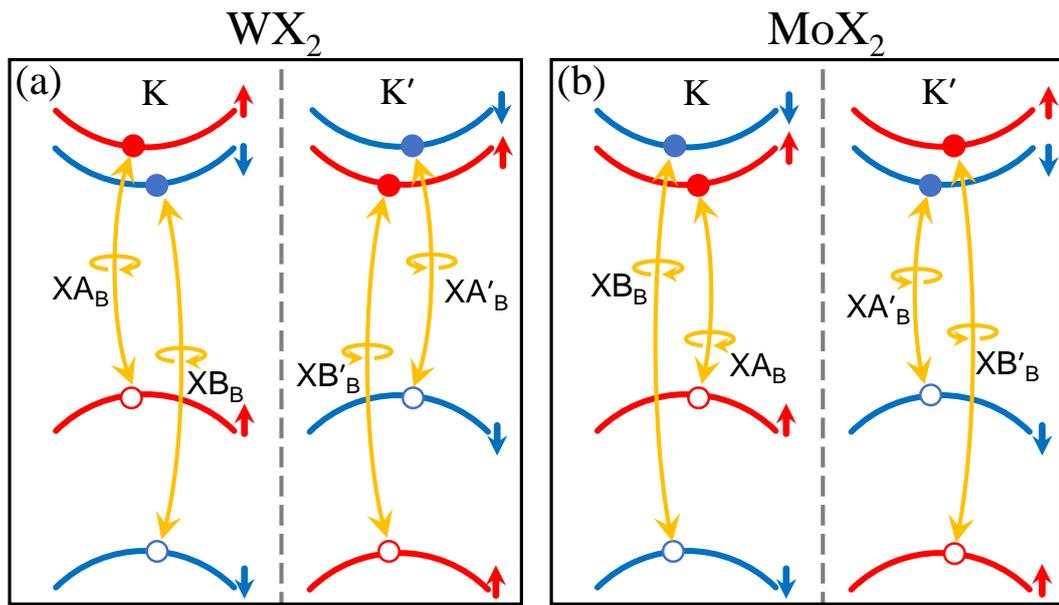


Figura 3 – Éxcitons claros A e B em monocamadas de WX₂ (a) e MoX₂ (b) nos vales K e K' .

É importante ressaltar que enquanto éxcitons escuros não podem ser criados diretamente por excitação óptica, tanto os éxcitons A quanto B (claros) podem ser gerados separadamente com excitação ressonante com suas respectivas frequências (figura 3).

2.2 Éxcitons Indiretos

Até aqui discutimos apenas os éxcitons intravales (também conhecidos como diretos), ou seja, aqueles em que o buraco e o elétron possuem o mesmo momento (em valor absoluto), no entanto, devido a processos de espalhamentos na rede cristalina, éxcitons podem ser formadas por portadores em vales diferentes, ou seja com centro de massa diferente de zero.

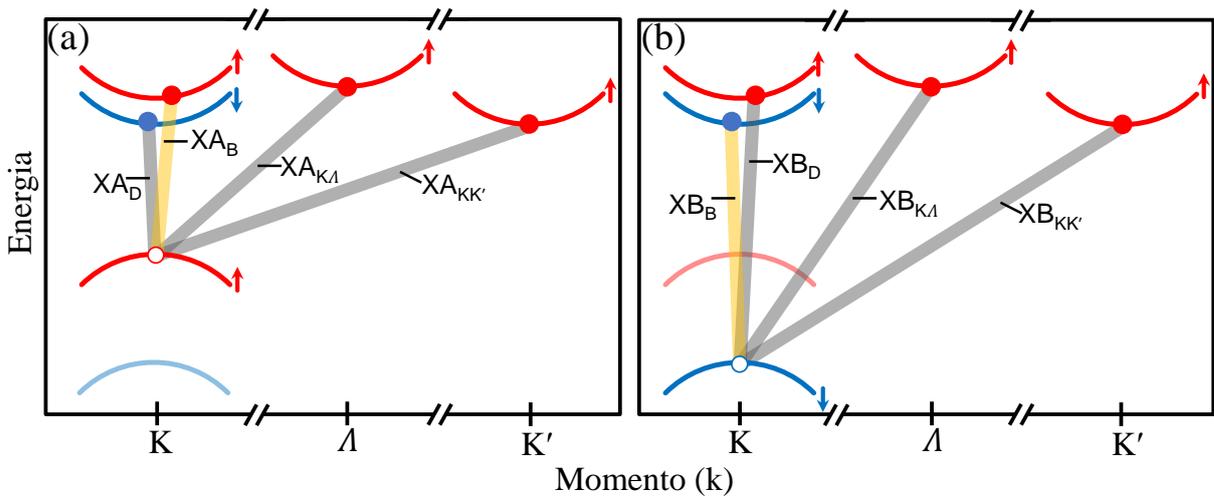


Figura 4 – Diagrama esquemático dos excitons diretos e indiretos A (a) e B (b) em uma monocamada de WX_2 formados a partir de um buraco no vale K .

Devido ao efeito Hall de vale, excitons claros podem ser criados independentemente no vale K ou K' de acordo com a helicidade da luz circularmente polarizada. Uma vez que a excitação com fótons só é capaz de criar excitons com momento igual a zero, apenas excitons diretos podem ser opticamente gerados. Contudo, esses excitons diretos são suscetíveis a vários processos de espalhamento que podem deslocar os portadores para outros vales mantendo a ligação devido a forte interação Coulombiana. Um dos processos mais eficientes de espalhamento de portadores é aquele mediado por fônons. Nesse caso o portador pode receber ou emitir o momento suficiente para se deslocar na rede por meio da emissão ou absorção de um fônon.

Dentre os muitos excitons indiretos observados em monocamadas de DMT alguns possuem uma relevância maior na resposta óptica desses materiais por se originarem de processos mais rápidos e eficientes. Dentre esses estão os excitons indiretos $X_{K\Lambda}$ e $X_{KK'}$. $X_{K\Lambda}$ é o exciton indireto formado por um buraco no vale K e um elétron no vale Λ na zona de Brillouin, e $X_{KK'}$, por um buraco no vale K e um elétron no vale K' (figura 4). Os processos de espalhamento que dão origem a esses excitons não necessitam trocar o spin do elétron, apenas receber ou fornecer o momento suficiente para deslocá-lo para o outro vale.

Os excitons $X_{K\Lambda}$ são especialmente importantes para estudar as monocamadas de WX_2 já que ocupam o estado de menor energia. Isso ocorre devido a elevada massa efetiva no vale Λ que é aproximadamente três vezes maior que no vale K e faz com que o relaxamento por fônons do exciton claro para o $X_{K\Lambda}$ seja possível mesmo a $0 K$ (SELIG et al., 2016). No entanto, o mesmo espalhamento em monocamadas de MoX_2 não é tão eficiente pois $X_{K\Lambda}$ está acima do exciton claro (CHRISTIANSEN et al., 2017).

De forma semelhante, a formação de excitons $X_{KK'}$ é muito mais provável em monocamadas WX_2 que em MoX_2 . Nelas, o relaxamento para $X_{KK'}$ é energeticamente favorável

enquanto para MoX_2 o espalhamento necessita transpor uma barreira de energia.

2.3 Biéxcitons e Trions

A interação Coulombiana em monocamadas de DMT também torna possível a existência de um estado excitônico composto da ligação entre dois éxcitons, conhecido como biéxciton. A formação de biéxcitons é especialmente possível quando a excitação é feita com um laser de alta intensidade que aumenta a densidade de éxcitons e favorece o processo do tipo Auger de colisão éxciton-éxciton e forma tanto biéxcitons intra quanto intervalas (YOU et al., 2015).

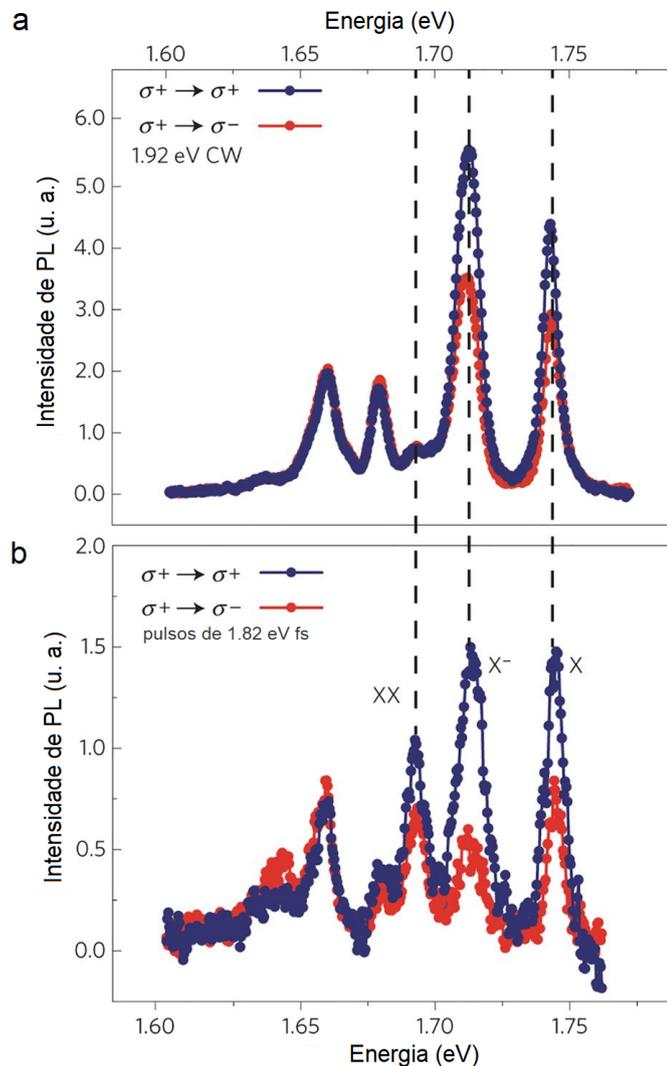


Figura 5 – Observação experimental do biéxciton (XX) em uma monocamada de WSe₂. (a) representa espectro de fotoluminescência para regime de excitação fraca, (b) espectro em regime de intensa excitação (YOU et al., 2015).

O decaimento do biéxciton acontece por meio da recombinação radiativa de um dos pares elétron-buraco do complexo, e em determinadas condições eles podem se tornar o canal

mais forte de emissão de luz (YOU et al., 2015).

Biéxcitons já foram observados em vários outros semicondutores (KLEINMAN, 1983; SINGH et al., 1996) mas nas monocamadas de DMT apresentam uma extraordinária estabilidade e já foram observados até a temperatura ambiente (PARADISANOS et al., 2017). Devido às grandes massas efetivas dos portadores de carga, e reduzida blindagem dielétrica nas monocamadas de DMT, esses complexos excitônicos possuem uma energia de ligação muito alta (entre 50 e 70 meV) (MAI et al., 2013).

Dependendo da disponibilidade de portadores livres na monocamada, éxcitons carregados (trions) também podem ser criados. Trions surgem quando um éxciton se liga a um elétron ou um buraco adicional, formando um estado excitônico carregado negativamente (X^-) ou positivamente (X^+), respectivamente. Esse portador adicional pode pertencer ao mesmo vale, formando um trion intravale, ou a um vale diferente, formando um trion intervale. Esses estados excitônicos já foram observados experimentalmente mesmo a temperatura ambiente e possuem grande importância na resposta óptica das monocamadas de DMT (COURTADE et al., 2017).

Contudo, a existência e concentração desses éxcitons pode ser controlada por meio da dopagem do material. Esse trabalho não teve o objetivo de estudar a fundo a influência desse estado excitônico e por isso consideramos que a amostra utilizada possui uma baixa concentração de cargas livres de modo que a negligência desses estados não influencia nossos resultados (ZHANG et al., 2018).

2.4 Energias de Ligação

2.4.1 Éxcitons

2.4.1.1 Potencial Coulombiano

O cálculo da energia de ligação dos éxcitons neutros pode ser feito em analogia com o caso para o átomo de Hidrogênio bidimensional por meio da aproximação da massa efetiva (HICHRI et al., 2017). Nessa aproximação a banda de condução e valência são consideradas isotrópicas e parabólicas nos pontos de simetria K e K' de modo que o hamiltoniano do éxciton é escrito como:

$$H^{exc} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{r_e}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b}\nabla_{r_b}^2 + V(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_b|), \quad (2.1)$$

onde m_e (m_b) é a massa efetiva do elétron (buraco) e \mathbf{r}_e (\mathbf{r}_b) é a posição no plano do elétron (buraco).

Esse hamiltoniano pode ser separado em relação ao centro de massa e ao movimento relativo com as respectivas coordenadas $\mathbf{R}_{CM} = \frac{m_e\mathbf{r}_e + m_b\mathbf{r}_b}{m_e + m_b}$ e $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_b$. O Hamiltoniano

então se torna:

$$H^{exc} = -\frac{\hbar^2}{2(m_e + m_b)} \nabla_{R_{CM}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_\rho^2 + V(\rho), \quad (2.2)$$

onde $\mu = \frac{m_e m_b}{m_e + m_b}$ é a massa reduzida $V(\rho) = -e^2/(\epsilon_{\parallel} \rho)$ é o potencial Coulombiano clássico que depende da constante dielétrica da monocamada.

Considerando o sistema em repouso ($\mathbf{K}_{CM} \approx 0$), o movimento do centro de massa pode ser separado do movimento relativo, de modo que o Hamiltoniano pode ser escrito apenas em termo da coordenada relativa ρ .

$$H_{rel} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_\rho^2 + V(\rho), \quad (2.3)$$

Eq. 2.2 é análoga ao Hamiltoniano para o caso do hidrogênio 2D e pode ser resolvida analiticamente resultando nos auto-valores:

$$E_n^{exc} = -\frac{1}{2(n-1/2)^2} \frac{\mu e^4}{\epsilon_{\perp}^2} \quad (2.4)$$

e auto-funções:

$$\chi_{n,m}^{exc}(\rho, \theta) = \frac{\beta_n}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{(n-|m|-1)!}{(n+|m|-1)!} \frac{1}{2n-1} \right) (\rho\beta_n)^{|m|} L_{n-|m|-1}^{2m}(\rho\beta_n) e^{-\rho\beta_n/2} e^{i\theta m} \quad (2.5)$$

onde $\beta_n = \frac{2\mu e^2}{(n-1/2)\epsilon_{\parallel}}$, $n = 1, 2, 3, \dots$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ e $L_n^m(x)$ são os polinômios de Legendre (YANG et al., 1991).

2.4.1.2 Potencial de Keldysh

Devido a reduzida dimensionalidade e efeitos de blindagem em monocamadas de DMT, o potencial puramente Coulombiano não é suficiente para descrever com precisão a energia de ligação entre elétrons e buracos nessas monocamadas (CHERNIKOV et al., 2014; DONCK; ZARENIA; PEETERS, 2018a). Em vez disso, um potencial de interação que leva em consideração os efeitos de blindagem deve ser utilizado. O Hamiltoniano para o movimento relativo do éxciton na Eq. 2.3 se torna:

$$H_{rel} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_\rho^2 + V_{2D}(\rho), \quad (2.6)$$

onde o potencial Keldysh de blindagem (V_{2D}) é dado por

$$V_{2D}(\rho) = -\frac{\pi e^2}{2r_0} \left[H_0 \left(\frac{1+\epsilon_s}{2r_0} \rho \right) - Y_0 \left(\frac{1+\epsilon_s}{2r_0} \rho \right) \right]. \quad (2.7)$$

H_0 e Y_0 representam as funções de Bessel e Struvel, ϵ_s corresponde à constante dielétrica do substrato e $r_0 = 2\pi\chi_{2D}$ é a distância de blindagem com χ_{2D} como a polarizabilidade do plano 2D da monocamada (BERKELBACH; HYBERTSEN; REICHMAN, 2013).

Diferente do caso com o potencial Coulombiano, o Hamiltoniano em Eq. 2.6 não pode ser resolvido analiticamente. Para obter a energia de ligação dos éxcitons com o potencial V_{2D} utilizamos um método variacional baseado na combinação linear de orbitais atômicos (CLOA) que usa as auto-funções do átomo de hidrogênio bidimensional como funções de teste. Com $\chi_{n,m}(\rho, \theta)$ em mãos podemos construir a matriz do Hamiltoniano dos éxcitons em monocamadas de DMTs.

$$H_{rel}^{n,m,n',m'} = \langle \chi_{n,m}(\rho, \theta) | -\frac{\hbar^2 \nabla_{\rho}^2}{2\mu} + V_{2D}(\rho) | \chi_{n',m'}(\rho, \theta) \rangle \quad (2.8)$$

A diagonalização do Hamiltoniano (2.8) na base $B_X = \{\chi_{n,m}(\rho, \theta), n \in \mathbb{N}^*, m \in \mathbb{Z}, -(n-1) \leq m \leq n-1\}$ fornece as novas auto-funções na forma

$$\psi(\rho, \theta) = \sum_{n', |m'| < n'} c_{n',m'} \chi_{n',m'}(\rho, \theta). \quad (2.9)$$

Utilizando esse método, calculamos as energias de ligação dos éxcitons diretos A e B, claros e escuros, nas monocamadas de MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , e WSe_2 . A figura 6 mostra as combinações entre elétrons e buracos nas bandas de condução e valência que formam os estados excitônicos nas monocamadas do tipo MoX_2 , e WX_2 .

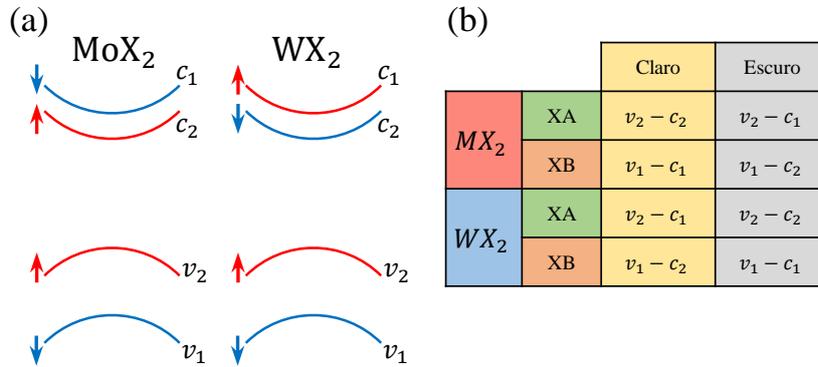


Figura 6 – Formações dos éxcitons diretos em monocamadas de MoX_2 , e WX_2 . (a) representa a dispersão da energia em torno do ponto K e a separação entre os spins devido ao acoplamento spin-órbita (Separação na banda de condução extrapolada para melhor visualização). (b) diferentes combinações de spins na banda de valência (v) e condução (c) que participam na formação dos éxcitons diretos A e B, claros e escuros, nos dois tipos de monocamadas.

O cálculo foi realizado para as monocamadas depositadas em um substrato de SiO_2 ($\epsilon_s = 3.9$). As polarizabilidades dos planos foram obtidas da Ref. (BERKELBACH; HYBERTSEN; REICHMAN, 2013), e as massas efetivas, mostradas na tabela 1, da Ref. (KORMÁNYOS et al., 2015). As energias de ligação dos éxcitons diretos nas quatro monocamadas são mostradas na tabela 2.

Tabela 1 – Massas efetivas nas monocamadas de DMT em torno do ponto K . As massas efetivas do elétron banda de condução superior (c_1) e inferior (c_2) e do buraco na banda de valência superior (v_2) e inferior (v_1) foram obtidas de (KORMÁNYOS et al., 2015).

	MoS ₂	MoSe ₂	WS ₂	WSe ₂
$c_1 (m_0)$	0.46	0.56	0.26	0.28
$c_2 (m_0)$	0.43	0.49	0.35	0.39
$v_1 (m_0)$	0.54	0.59	0.35	0.36
$v_2 (m_0)$	0.61	0.7	0.49	0.54

Tabela 2 – Energias de Ligação dos éxcitons A e B, claros e escuros, em monocamadas de DMT.

Monocamada	Éxciton A/B	Claro (meV)	Escuro (meV)
MoS ₂	XA	396.5	402.3
	XB	394.1	388.5
MoSe ₂	XA	369.5	379.3
	XB	369.1	359.7
WS ₂	XA	350	380
	XB	355	328.3
WSe ₂	XA	338.7	368
	XB	341	314.6

A figura 7 mostra a variação da energia de ligação dos éxcitons A e B claros em uma monocamada de WS₂ para os primeiros estados s calculada com o potencial de Coulomb (linha azul) e com o de Keldysh (pontos vermelhos). Diferenças significativas são vistas entre os resultados dos dois modelos, especialmente para os primeiros estados.

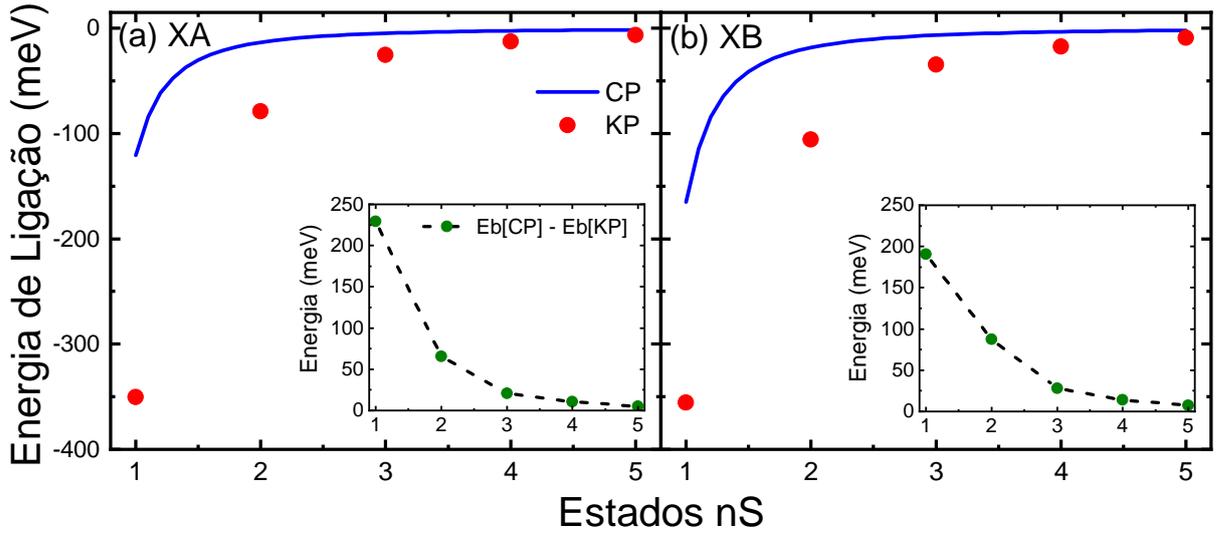


Figura 7 – Energia de ligação dos éxcitons em monocamadas de WS₂ para os primeiros cinco estados s (a) éxcitons A e (b) éxcitons B. Linhas sólidas azuis representam os resultados obtidos com o modelo para o hidrogênio 2D, e pontos vermelhos indicam os resultados com o potencial de Keldysh. Os “insets” mostram a diferença entre as energias de ligação obtidas pelo dois métodos.

2.4.2 Biéxcitons

O cálculo da energia de ligação dos biéxcitons em monocamadas de DMT levando em consideração os efeitos de blindagem é bem mais desafiador que para éxcitons neutros. Contudo, You et al. obtiveram ótimos resultados com o uso de um método variacional semelhante ao descrito na Seção anterior (YOU et al., 2015) e baseados em estudos passados para biéxcitons em pontos de quânticos de Arsenieto de gálio (GaAs) (KLEINMAN, 1983).

O Hamiltoniano para o sistema de quatro partículas baseado na aproximação da massa efetiva é dado por:

$$H^{XX} = -\frac{\hbar^2 \nabla_{r_{e2}}^2}{2m_e} - \frac{\hbar^2 \nabla_{r_{e1}}^2}{2m_e} - \frac{\hbar^2 \nabla_{r_{b1}}^2}{2m_b} - \frac{\hbar^2 \nabla_{r_{b2}}^2}{2m_b} - V(\mathbf{r}_{e1b1}) - V(\mathbf{r}_{e1b2}) - V(\mathbf{r}_{e2b1}) - V(\mathbf{r}_{e2b2}) + V(\mathbf{r}_{e1e2}) + V(\mathbf{r}_{b1b2}). \quad (2.10)$$

Aqui os índices 1 e 2 diferenciam os elétrons (e) e os buracos (b) e $\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. $V(\mathbf{r}_{ij})$ representa os potenciais de interação de Keldysh.

Para a solução desse sistema foi utilizada uma função de onda teste com seis parâmetros variacionais ($\alpha, \beta, v, \rho, \lambda, \tau$).

$$\Psi(\{r_i\}; \alpha, \beta, v, \rho, \lambda, \tau) = \varphi(\{r_i\}; \alpha, \beta) \chi(\{r_i\}; \alpha, v, \rho, \lambda, \tau) \quad (2.11)$$

onde

$$\varphi(\{r_i\}; \alpha, \beta) = \exp \left[\frac{-(r_{e1b1} + r_{e1b2} + r_{e2b1} + r_{e2b2})}{2\alpha} \right] \cosh \left[\frac{-\beta(r_{e1b1} + r_{e1b2} + r_{e2b1} + r_{e2b2})}{2\alpha} \right] \quad (2.12)$$

e

$$\chi(\{r_i\}; \alpha, v, \rho, \lambda, \tau) = \left(\frac{r_{b1b2}}{\alpha} \right)^v \exp \left[\frac{-\rho r_{b1b2}}{\alpha} \right] + \lambda \exp \left[\frac{-\tau r_{e2b2}}{\alpha} \right]. \quad (2.13)$$

Para obtenção dos auto-valores do Hamiltoniano na Eq. 2.10 uma versão simplificada do potencial de Keldysh é utilizada que permite a simplificação do problema por meio da solução analítica das funções de Bessel. A versão simplificada do potencial 2D tem a forma:

$$V(r) = \frac{1 - e^{-\gamma r}}{\epsilon r} \quad (2.14)$$

3 Dinâmica dos Éxcitons

3.1 Mecanismos de Relaxação do Spin

Os mecanismos de relaxação do spin dos portadores de carga do par elétron-buraco podem ser bem diferentes daqueles do éxciton. No entanto, a compreensão dos possíveis canais de relaxação para os elétrons e os buracos é necessária, não apenas para descrever a dinâmica dos éxcitons, como para entender a formação dos diferentes pares elétron-buraco como visto no capítulo 2.

Existem três mecanismos principais de relaxação do spin em semicondutores (MAK *et al.*, 2012), são eles: o mecanismo de Elliot-Yafet (EY) (ELLIOTT, 1954), de Dyakonov-Perel (DP) (DYAKONOV; PEREL, 1972), Bir-Aronov-Pikus (BAP) (BIR; ARONOV; PIKUS, 1976).

O mecanismo de Elliot-Yafet surge do fato que em cristais com interação spin-órbita a função de onda do elétron é uma mistura de um estado spin para cima e outro spin para baixo. Ou seja, devido a mistura espontânea dos estados de spin opostos, mesmo um espalhamento independente do spin, como por fônons, pode levar a troca do spin do elétron (ULLAH, 2017).

Também conhecido como mecanismo de precessão, o mecanismo de Dyakonov-Perel é um eficiente meio de relaxação do spin em materiais sem simetria de inversão, como as monocamadas de TMD. Nesse caso, devido a acoplamento spin-órbita, os portadores precessam em torno de um campo magnético efetivo (\mathbf{B}_{ef}) cujo a magnitude é proporcional à velocidade do portador. Dessa forma, portadores com diferentes velocidades experienciam um \mathbf{B}_{ef} diferente. Com isso, os muitos processos de colisão fazem com que os spins precessem com taxas diferentes que leva perda da coerência e da polarização (SATTLER, 2016).

O mecanismo de Bir-Aronov-Pikus (BAP) é um eficiente meio de relaxação do spin em semicondutores com dopagem do tipo P a baixas temperaturas ou em semicondutores com buracos gerados por excitação óptica. Nesse mecanismo, a interação de troca entre o spin do buraco e do elétron leva à mudança dos spins e a perda da coerência do spin do elétron (ULLAH, 2017).

Com base nessa breve introdução sobre os processos de relaxação do spin, podemos descrever os processos de espalhamentos do elétron e do buraco dos éxcitons em monocamadas de DMT. Para um buraco na banda de valência, o processo de relaxação mais eficiente é o entre vales diferentes (intervalo). Relaxação dentro do mesmo vale requer a transposição da barreira de energia na banda de valência, que para as monocamadas de DMT está em torno das centenas de meV. A relaxação do spin do buraco para a banda de valência no outro vale ainda que necessite da troca do spin e mudança do momento, é provável dentro de um tempo de vida relativamente

longo (10 - 100 ns). Mak et al. justificam a ocorrência desse processo pelos processos de DP, e principalmente, o de BAP em monocamadas de MoS₂ (MAK et al., 2012).

Para elétrons na banda de condução, devido a pequena separação spin-órbita, os espalhamentos intra e intervale são possíveis. Estudos indicam o mecanismo de EY e o de DP, como prováveis responsáveis pela relaxação do spin em monocamadas de DMT (LOCKWOOD; PINCZUK, 2012; WANG; WU, 2014).

3.2 Espalhamento dos Éxcitons

3.2.1 Espalhamento Intravale

Espalhamentos de elétrons para outros níveis no mesmo vale é o principal mecanismo de criação de éxcitons escuros em monocamadas de DMT. Apesar de ainda haver algumas dúvidas quanto ao exato mecanismo responsável por esse espalhamento, experimentos já constataram a eficiência desse processo (PLECHINGER; KORN; LUPTON, 2017; WANG et al., 2018). Sie et al. justificam esse espalhamento pela ocorrência do mecanismo de EY mediado por fônons flexurais (fora do plano) (SIE et al., 2015; SCARPELLI et al., 2017).

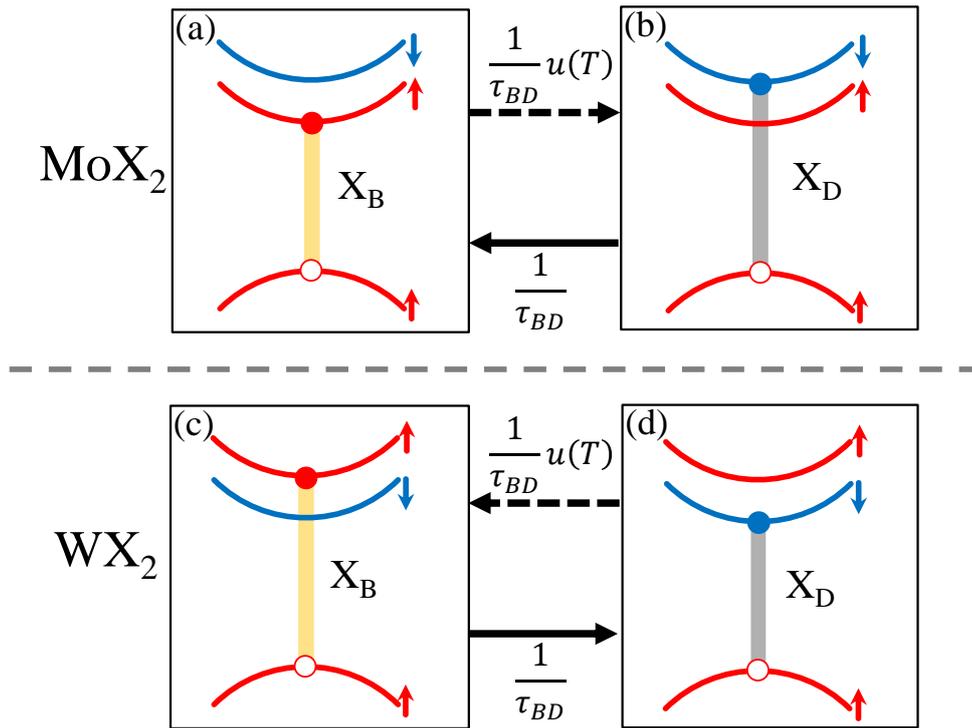


Figura 8 – Espalhamento intravale entre os éxciton claros e escuros em monocamadas de DMT. (a) e (b) representam os estados claros e escuros nas monocamadas baseadas no molibdênio (MoX_2), respectivamente, e (c) e (d) nas baseadas no tungstênio (WX_2). Nas monocamadas de MoX_2 a ocupação do estado escuro (X_D) depende da transposição de uma barreira de energia com uma taxa de espalhamento ponderada pelo fator de Boltzmann ($\frac{1}{\tau_{bd}} u(T)$). Para as de WX_2 , a ocupação do estado escuro (X_D) é energeticamente favorável com uma taxa $\frac{1}{\tau_{bd}}$

Experimentos também deixaram clara a influência da temperatura no balanceamento das populações entre esses dois estados (ZHANG et al., 2015). No processo de relaxação, o spin tende a retornar ao estado de equilíbrio em que as populações dos níveis de energia são aquelas previstas pela distribuição de Boltzmann. A ocupação do estado escuro depende fortemente do sinal da interação spin-órbita, e como consequência, do tipo da monocamada. Nas monocamadas de WX_2 os éxcitons escuros ocupam o estado fundamental que faz com a transição do estado claro para o escuro seja energeticamente favorável (figura 8 (c) e (d)). Em monocamadas de MoX_2 os éxcitons escuros pertencem a um estado excitado e sua ocupação está condicionada a transposição da energia de separação na banda de condução (figura 8 (a) e (b)). O fator de Boltzmann descreve a probabilidade de ocupação desse estado separado por uma barreira de energia ΔE (módulo da separação na banda de condução) a uma determinada temperatura T . Explicitamente, a taxa de espalhamento do estado claro para o escuro em monocamadas de MoX_2 é:

$$\frac{1}{\tau_{bd}} u(T), \quad (3.1)$$

com

$$u(T) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (3.2)$$

onde k representa o fator de Boltzmann e τ_{bd} é o tempo de espalhamento entre os estados claros e escuros na banda de condução e no mesmo vale.

Dessa forma, as monocamadas baseadas no tungstênio e no molibdênio possuem dependência oposta com a temperatura, como visto na figura 9.

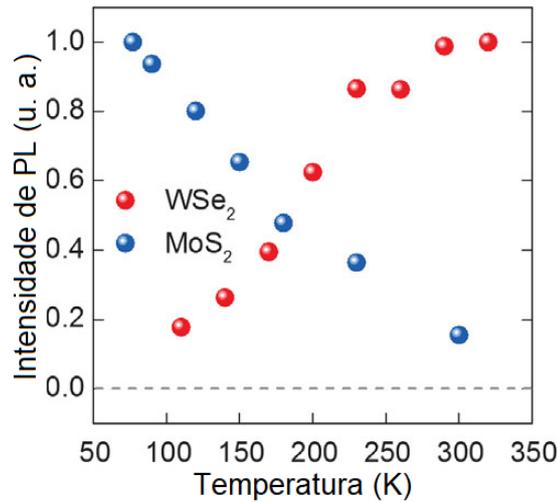


Figura 9 – Dependência da intensidade de fotoluminescência com a temperatura em monocamadas WX_2 (pontos vermelhos) e MoX_2 (pontos azuis). As intensidades das duas monocamadas estão normalizadas independentemente (ZHANG et al., 2015).

3.2.2 Espalhamento Intervale

Estudos teóricos iniciais sobre éxcitons em monocamadas de DMT prediziam que esses deveriam ter um grau de polarização de vale próximo de 100% (YU; WU, 2014). Esses estudos eram baseados em uma análise para partículas únicas (do inglês *single particle*), em que essas para se deslocarem do vale onde foram criadas necessitariam de uma mudança grande no seu momento acompanhada da mudança do spin do elétron e do buraco. Contudo, é conhecido que os efeitos excitônicos em vez dos de partículas livres dominam os processos ópticos nessas monocamadas.

Mais tarde, experimentos mostraram que esses materiais exibem uma resposta muito rápida no vale K' quando o vale K era excitado (para monocamadas de MoS_2 a 4 K uma polarização de 50% foi observada) (LAGARDE et al.,). Atualmente a explicação mais aceita para justificar esse mecanismo tão eficiente de despolarização é a interação Coulombiana de troca pelo mecanismo de Maialle-Silva-Sham (YU; WU, 2014; ZHU et al., 2014).

Yu e Wu fornecem explicação bem simples para entender esse mecanismo com o uso de um diagrama de Feynman (figura 10) (YU; WU, 2014). Segundo eles, esse processo pode ser tratado como a recombinação de um éxciton no vale K para criar outro no vale K' . Já para os éxcitons escuros, o decaimento não radiativo dificulta o espalhamento intervala. É importante ressaltar que ainda que esse processo não necessite de muito momento para ocorrer é necessário que o momento de centro de massa do éxciton seja diferente de zero. Isso está relacionado com o fato de que a interação de troca agir como um campo magnético efetivo dependente do momento $\Omega(\mathbf{Q})$ (YAN et al., 2015).

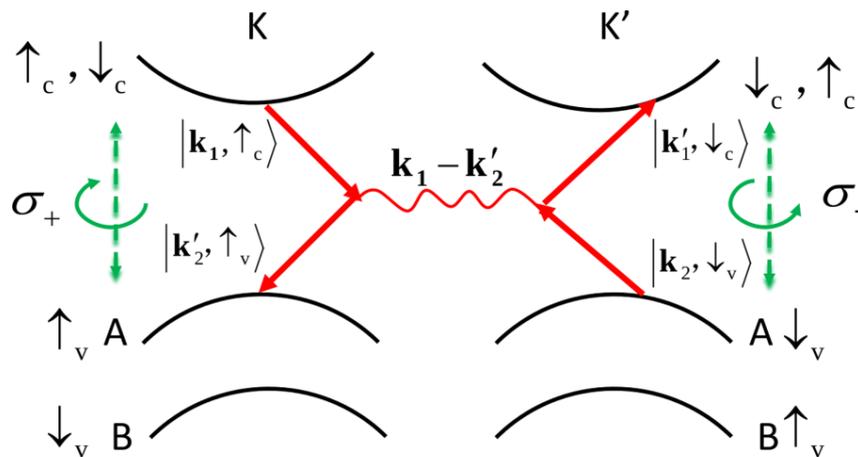


Figura 10 – Diagrama de Feynman do processo de espalhamento intervala dos éxcitons claros (YU; WU, 2014). Devido à pequena interação spin-órbita na banda de condução, em relação à banda de valência, usou-se apenas uma curva para representar os dois estados de spin.

3.3 Equações de Taxas Linearmente Acopladas

A dinâmica das populações excitônicas nos vales das monocamadas de DMT pode ser simulada com um conjunto de equações diferenciais acopladas. Essas equações calculam as variações das populações nos níveis de energia quando o tempo de vida das populações em cada nível é conhecido, assim como os processos de espalhamentos que determinam as trocas entre os estados.

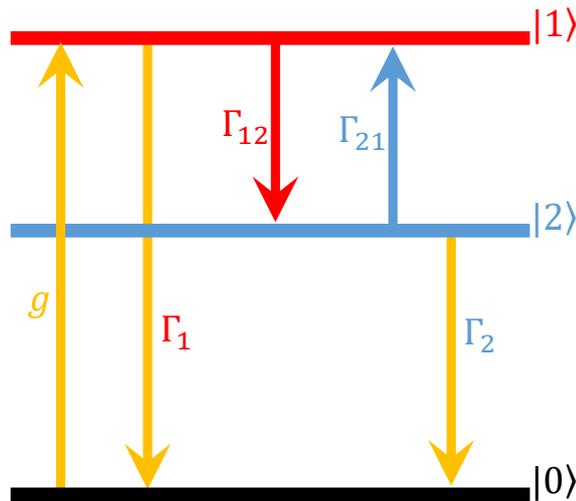


Figura 11 – Sistema de dois níveis representando a transferência de carga entre os estados 1 e 2. Γ_{12} indica a taxa de perda de população em 1 para 2, e Γ_{21} a taxa em 2 para 1.

Isso pode ser melhor compreendido com o seguinte exemplo. Considere o sistema simples de dois níveis, 1 e 2, que em determinado tempo t possuem populações n_1 e n_2 , respectivamente. Assumindo que um laser formou uma densidade populacional g no estado 1, e uma vez que esses dois níveis se comunicam e estão fora do equilíbrio, eles tendem a trocar as populações até atingir o equilíbrio, ou seja, ocorre a transição da população de um estado para o outro. Podemos caracterizar esse processo como de primeira ordem com uma taxa constante Γ que é inversamente proporcional ao tempo de vida da população τ naquele nível ($\Gamma = \frac{1}{\tau}$). Dessa forma, a taxa de perda da população do estado 1 para o 2 é proporcional à $\Gamma_{12}n_1$, e a do 2 para o 1, à $\Gamma_{21}n_2$. Além disso, as populações formadas nesses dois estados podem se recombinar radiativamente para o estado fundamental com uma taxa Γ_1 e Γ_2 . Com isso, as equações de taxa acopladas que simulam a dinâmica dos nos estados 1 e 2 são dadas por:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= g - \Gamma_1 n_1 - \Gamma_{12} n_1 + \Gamma_{21} n_2 \\ \frac{dn_2}{dt} &= -\Gamma_2 n_2 - \Gamma_{21} n_2 + \Gamma_{12} n_1 \end{aligned} \quad (3.3)$$

Com base nessa ideia, é possível simular a dinâmica de vale dos muitos estados excitônicos. A solução dessas equações para $\frac{dn_i}{dt} = 0$ ($i = 1, 2$) fornece as populações excitônicas em cada estado quando o sistema atingiu o estado estacionário. Já a variação das populações excitônicas com o tempo pode ser simulada com métodos numéricos iterativos, como o de Runge-Kutta.

Uma vez que a população em cada estado é conhecida, a intensidade de PL pode ser estimada com o tempo de decaimento radiativo (τ_1 e τ_2) (SCHMIDT; LISCHKA; ZULEHNER, 1992) por:

$$I_1 = \frac{n_1}{\tau_1} \quad (3.4)$$

para a intensidade de 1, e

$$I_2 = \frac{n_2}{\tau_2} \quad (3.5)$$

para a intensidade de 2.

4 Efeitos do Campo Magnético

4.1 Campo Magnético Perpendicular

4.1.1 Quantização de Landau

4.1.1.1 Partícula Livre

Classicamente, o efeito de um campo magnético externo, aplicado perpendicularmente ao plano xy de movimentação de um elétron livre, é induzir esse a orbitar circularmente em torno do campo. Essa mudança da trajetória do elétron é descrita pela força de Lorentz que deve balancear a força centrífuga da partícula de modo que, em unidades gaussianas, temos:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{|e|}{c}v|B|, \quad (4.1)$$

e assim obtemos o raio de Larmor,

$$r = \frac{mcv}{|eB|}, \quad (4.2)$$

e a frequência angular do movimento de cíclotron,

$$\omega_c = 2\pi \frac{v}{2\pi r} = \frac{eB}{mc}. \quad (4.3)$$

Para além disso, a mecânica quântica prevê que um campo externo intenso aplicado perpendicularmente a um elétron livre causará a quantização dos orbitais de modo que a partícula só pode ocupar os níveis discretos de energia dados por:

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega_c, \quad (4.4)$$

onde $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ indica os níveis de Landau ([MARDER, 2010](#)).

4.1.1.2 Éxcitons em Monocamadas de TMD

Para descrever a quantização de Landau nos níveis de energia dos éxcitons em monocamadas de DMT, partimos do modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ proposto por ([XIAO et al., 2012](#)) com o efeito da interação spin-órbita intrínseca capaz de descrever os principais fenômenos em torno dos pontos K e K' .

$$H_{ef} = at(\tau\hat{\sigma}_x k_x + \hat{\sigma}_y k_y) + \frac{\Delta}{2}\hat{\sigma}_z + \lambda_{so}\hat{s}_z\tau \frac{(1 - \hat{\sigma}_z)}{2}. \quad (4.5)$$

Onde a é a contante de rede da monocamada, t o parâmetro de salto (do inglês “hopping”), Δ o *gap* de banda, $2\lambda_{so}$ é a separação entre os dois ramos superiores da banda de valência devido ao acoplamento spin-órbita, $\hat{\sigma}$ representa as matrizes Pauli para as duas funções de base e \hat{s}_z para o spin, e τ é índice de vale.

Esse modelo é construído através redução do modelo *tight-binding* de muitas bandas para um $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ de duas bandas usando o método de partição Lowdin. Na forma matricial temos:

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\Delta}{2} & ta(\tau k_x - ik_y) \\ ta(\tau k_x + ik_y) & -\frac{\Delta}{2} + \tau\lambda_{so}s_z \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Com a descrição da estrutura eletrônica em torno dos pontos de alta simetria K e K' , estudamos os efeitos do campo magnético perpendicular à monocamada pela substituição de Peierls $K_i \rightarrow \Pi_i = K_i + e A_i$ e utilizamos o calibre de Landau $\mathbf{A} = (0, B_z x)$ que descreve um campo na direção \hat{z} e intensidade B . Com isso definimos os operadores $\Pi_{\pm} = \tau \Pi_x \pm i \Pi_y$ com a seguinte relação de comutação:

$$[\Pi_-, \Pi_+] = \frac{2\tau}{l_B^2} \quad (4.7)$$

onde l_B representa o comprimento magnético. Baseado na descrição feita por (QU et al., 2017) e (KORMÁNYOS; RAKYTA; BURKARD, 2015), utilizamos o formalismo da segunda quantização por meio dos operadores de criação \hat{b} e aniquilação \hat{b}^\dagger , que para $B > 0$ no vale K são:

$$\begin{aligned} \hat{b} &= \frac{l_B}{\sqrt{2}} \Pi_- \\ \hat{b}^\dagger &= \frac{l_B}{\sqrt{2}} \Pi_+, \end{aligned} \quad (4.8)$$

e no vale K'

$$\begin{aligned} \hat{b} &= \frac{l_B}{\sqrt{2}} \Pi_+ \\ \hat{b}^\dagger &= \frac{l_B}{\sqrt{2}} \Pi_- \end{aligned} \quad (4.9)$$

Baseado nessas definições, o Hamiltoniano 4.6 no formalismo da segunda quantização se torna:

$$H^{\tau=1} = \begin{pmatrix} \frac{E_{gap}}{2} & ta(\sqrt{2}/l_B) \hat{b} \\ ta(\sqrt{2}/l_B) \hat{b}^\dagger & -\frac{E_{gap}}{2} + s\lambda \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

no vale K , e

$$H^{\tau=-1} = \begin{pmatrix} \frac{E_{gap}}{2} & ta(\sqrt{2}/l_B) \hat{b}^\dagger \\ ta(\sqrt{2}/l_B) \hat{b} & -\frac{E_{gap}}{2} - s\lambda \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

no vale K' .

Esses dois Hamiltonianos possuem a seguinte equação de autovalores:

$$E_{\pm}(\omega_c, n) = \frac{\lambda\tau s}{2} \pm \sqrt{\frac{(E_{gap} - \lambda\tau s)^2}{4} + t^2 a^2 \omega_c^2 n}, \quad (4.12)$$

e autovetores:

$$\Psi_{n,\pm}^{\tau=1} = \frac{1}{N_{\tau=1}^n} \begin{pmatrix} -\alpha_{\lambda,s,\pm}^n \phi_{n-1} \\ \phi_n \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

$$\Psi_{n,\pm}^{\tau=-1} = \frac{1}{N_{\tau=-1}^n} \begin{pmatrix} \phi_n \\ -\beta_{\lambda,s,\pm}^n \phi_{n-1} \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

onde

$$\beta_{\lambda,s,\pm}^n = \frac{t\omega_c \sqrt{n}}{-\frac{E_{gap}}{2} - \lambda_s - E_{\pm}} \quad (4.15)$$

$$\alpha_{\lambda,s,\pm}^n = \frac{t\omega_c \sqrt{n}}{\frac{E_{gap}}{2} - E_{\pm}} \quad (4.16)$$

$$N_{\tau=-1}^n = \sqrt{(\beta_{\lambda,s,\pm}^n)^2 + 1} \quad (4.17)$$

$$N_{\tau=1}^n = \sqrt{(\alpha_{\lambda,s,\pm}^n)^2 + 1} \quad (4.18)$$

$$\phi_n = \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi}\right)^{1/4} e^{-m\omega r^2/2} H_n(\sqrt{m\omega} r) \quad (4.19)$$

Na expressão (4.19), $H_n(x)$ representa os polinômios de Hermite.

Quando $n = 0$, os auto-energias serão:

$$\begin{aligned} E_{n=0}^{\tau=1} &= -\frac{E_{gap}}{2} + \lambda_s \\ E_{n=0}^{\tau=-1} &= \frac{E_{gap}}{2} \end{aligned} \quad (4.20)$$

e as autovetores:

$$\begin{aligned} \Psi_{n=0}^{\tau=1} &= \begin{pmatrix} 0 \\ \phi_0 \end{pmatrix} \\ \Psi_{n=0}^{\tau=-1} &= \begin{pmatrix} \phi_0 \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.21)$$

A discretização dos níveis de energia na monocamada de MoS₂ em função do campo magnético pode ser vista na figura 12.

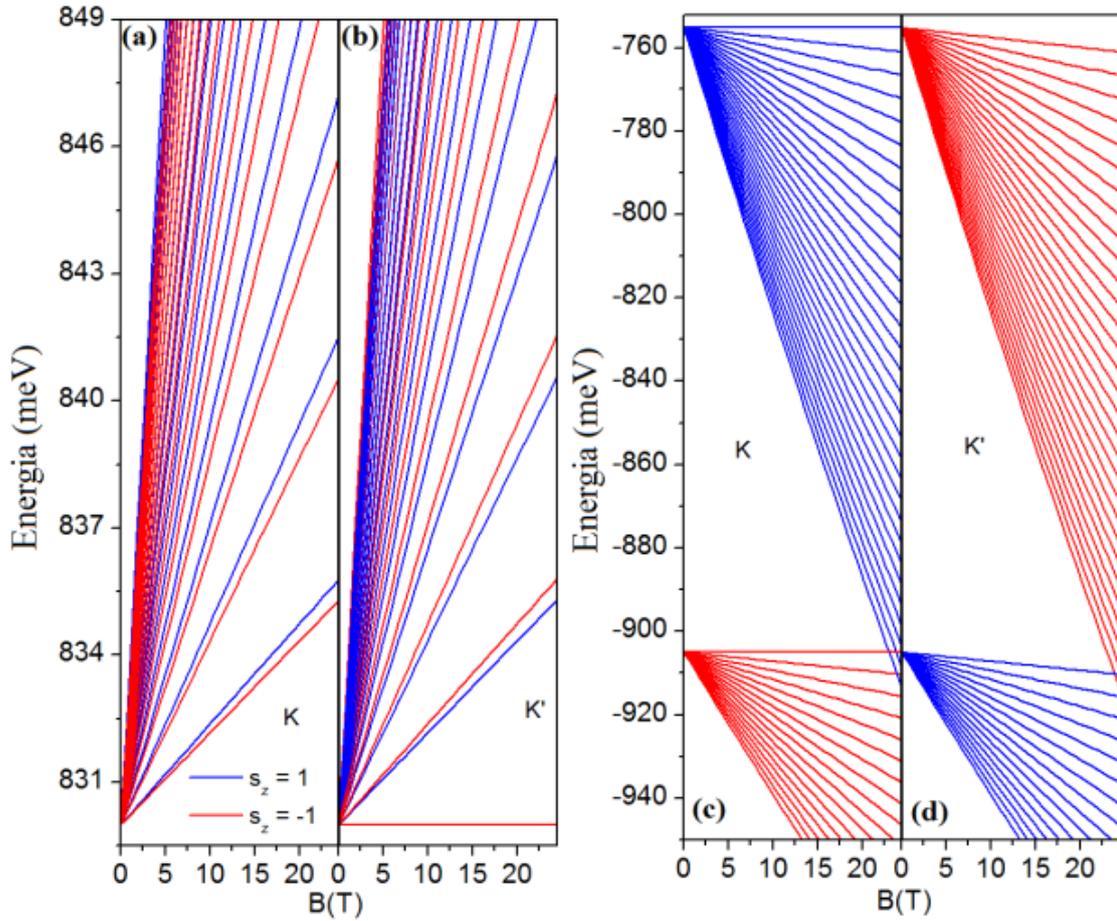


Figura 12 – Níveis de Landau em torno dos pontos K e K' com a aplicação de um campo magnético perpendicular. (a) e (b) representam a discretização na banda de condução nos pontos K e K' , (c) e (d) na banda de valência. Linhas azuis representam os estados com spin para cima, e vermelhas spin para baixo. (QU et al., 2017).

4.1.2 Energia de Ligação

O Hamiltoniano para o éxciton bidimensional sob um campo magnético perpendicular uniforme é construído em relação direta com o Hamiltoniano para o hidrogênio em duas dimensões (ESCOBAR-RUIZ; TURBINER, 2015; KOVAL; KOVAL, 2017), onde em vez de um elétron ligado ao núcleo por meio de uma interação Coulombiana, temos um elétron ligado a um buraco por um potencial de interação que descreve os efeitos anômalos de blindagem em duas dimensões, o potencial de Keldysh (V_{2D}).

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\mathbf{p}}_e - e\mathbf{A}_e)^2}{2m_e} + \frac{(\hat{\mathbf{p}}_h + e\mathbf{A}_h)^2}{2m_h} - V_{2D}(\boldsymbol{\rho}), \quad (4.22)$$

onde $\hbar = 1$, $\hat{\mathbf{p}}_{e,h} = -i\nabla_{e,h}$ e o calibre simétrico $\mathbf{A}_{e,h} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \boldsymbol{\rho}_{e,h}$.

Com as coordenadas em relação ao centro de massa dadas por:

$$\mathbf{R} = \frac{m_e \boldsymbol{\rho}_e + m_h \boldsymbol{\rho}_h}{m_e + m_h}, \quad \boldsymbol{\rho} = \boldsymbol{\rho}_e - \boldsymbol{\rho}_h, \quad (4.23)$$

$$\hat{\mathbf{P}} = \hat{\mathbf{p}}_e + \hat{\mathbf{p}}_h, \quad \hat{\mathbf{p}} = \frac{m_h \hat{\mathbf{p}}_e - m_e \hat{\mathbf{p}}_h}{m_e + m_h} \quad (4.24)$$

Definindo um pseudomomento e um momento angular total, em que ambos pertencem ao plano onde a dinâmica é desenvolvida de modo que $[\hat{H}, \hat{\mathbf{K}}] = 0$

$$\hat{\mathbf{K}} = \hat{\mathbf{p}}_e + e\hat{\mathbf{A}}_e + \hat{\mathbf{p}}_h - e\hat{\mathbf{A}}_h$$

$$\hat{\mathbf{L}} = \boldsymbol{\rho}_e \times \hat{\mathbf{p}}_e + \boldsymbol{\rho}_h \times \hat{\mathbf{p}}_h \quad (4.25)$$

e obtemos:

$$\hat{\mathbf{K}} = \hat{\mathbf{P}} + e\mathbf{A}_\rho$$

$$\hat{\mathbf{L}} = (\mathbf{R} \times \hat{\mathbf{P}}) + (\boldsymbol{\rho} \times \hat{\mathbf{p}}) \quad (4.26)$$

onde $\mathbf{A}_\rho = \frac{1}{2} [\mathbf{B} \times \boldsymbol{\rho}]$

Fazendo uma transformação unitária com $U = e^{-ie\mathbf{A}_\rho \mathbf{R}}$ de modo que o pseudomomento coincide com o momento do centro de massa, ou seja:

$$\mathbf{K}' = U^{-1} \hat{\mathbf{K}} U = \hat{\mathbf{P}},$$

e a transformação unitária do momento canônico determina que

$$U^{-1} \hat{\mathbf{P}} U = \hat{\mathbf{P}} - e\mathbf{A}_\rho$$

$$U^{-1} \hat{\mathbf{p}} U = \hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A}_R$$

Assim o Hamiltoniano após a transformação unitária se torna:

$$\hat{H}' = U^{-1} \hat{H} U = \frac{(\hat{\mathbf{P}} - e\mathbf{B} \times \boldsymbol{\rho})^2}{2M} + \frac{(\hat{\mathbf{p}} - e(\mu_h - \mu_e)\mathbf{A}_\rho)^2}{2m_r} - V_{2D}(\boldsymbol{\rho}), \quad (4.27)$$

onde $M = m_e + m_h$ é a massa total, $m_r = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ é a massa reduzida do sistema, e $\mu_e = \frac{m_e}{M}$ e $\mu_h = \frac{m_h}{M}$ são as massas reduzidas do elétron e do buraco, respectivamente.

Como $[\hat{H}', \hat{\mathbf{K}}] = 0$, as autofunções de \hat{H}' e \hat{H} são relacionadas por:

$$\Psi' = \Psi e^{ie\mathbf{A}_\rho \mathbf{R}}.$$

Considerando o sistema em repouso ($\mathbf{P} = 0$), separamos o movimento do centro de massa do relativo com autofunção:

$$\Psi(\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho}) = e^{i\mathbf{P} \cdot \mathbf{R}} \Psi(\boldsymbol{\rho}) \quad (4.28)$$

e obtemos o Hamiltoniano para o movimento relativo em unidade atômicas: $\hbar = m_e = e = 1$

$$H = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2 + 2(\mu_h - \mu_e)(\mathbf{A}_\rho \cdot \mathbf{p}) + \mathbf{A}_\rho^2}{2m_r} - V_{2D}(\rho). \quad (4.29)$$

Considerando um campo externo uniforme na direção $\mathbf{B} = B \sin(\alpha)\mathbf{i} + B \cos(\alpha)\mathbf{k}$, teremos:

$$\mathbf{A}_\rho \cdot \mathbf{p} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \cdot \mathbf{L} \rightarrow \frac{1}{2}B \cos(\alpha)L_z$$

$$\mathbf{A}_\rho^2 = \frac{1}{4}B^2\rho^2(1 - \sin^2(\alpha)\cos^2(\phi)),$$

onde α é ângulo entre o vetor normal ao plano e o plano, e ϕ o ângulo no plano da monocamada.

O Hamiltoniano total para o movimento relativo se torna:

$$H = \frac{\hat{\mathbf{P}}}{2m_r} + V_{eff} - V_{2D} \quad (4.30)$$

que pode ser separado em relação a parte não afetada pelo campo

$$\frac{\hat{\mathbf{P}}}{2m_r} = \frac{1}{2m_r} \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (4.31)$$

e outra referente a contribuição do campo

$$V_{eff} = \frac{(\mu_h - \mu_e)B \cos(\alpha)L_z}{2m_r} + \frac{1}{8m_r}B^2\rho^2(1 - \sin^2(\alpha)\cos^2(\phi)) \quad (4.32)$$

A solução para o Hamiltoniano 4.30 foi obtida utilizando o método variacional da combinação linear dos orbitais atômicos (CLOA) que toma a função de onda do átomo de hidrogênio bidimensional como função teste, como descrito na seção 2.4.1.2

4.1.3 Efeito Zeeman

Quando a monocamada de DMT é submetida a um campo magnético perpendicular, o acoplamento com o momento magnético dos spins e dos orbitais causa a separação das linhas espectrais e a quebra da degenerescência entre os vales K e K' , esse fenômeno é conhecido como deslocamento Zeeman. Essa quebra de degenerescência é uma consequência da simetria de reversão temporal entre esses vales que determina que seus momentos magnéticos tenham a mesma magnitude e sinais opostos.

Considerando um elétron com um momento angular orbital \mathbf{L} e spin \mathbf{S} . O seu momento angular total é dado por

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (4.33)$$

de modo que o seu momento magnético total é

$$\mu_j = g_l \mu_B \frac{\mathbf{L}}{\hbar} + g_s \mu_B \frac{\mathbf{S}}{\hbar} \quad (4.34)$$

com os fatores g do orbital e do spin aproximadamente $g_l = 1$ e $g_s = 2$, respectivamente. μ_B representa o magneton de Bohr dado no Sistema Internacional de Unidades por $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$.

Considerando um campo externo forte o suficiente para que o deslocamento da estrutura fina possa ser ignorado, o deslocamento Zeeman devido ao acoplamento com o momento angular do spin é dado por

$$\Delta_s = g_s s_z \mu_B B_{\perp}, \quad (4.35)$$

e com momento angular do orbital é dado por

$$\Delta_a = \tau m \mu_B B_{\perp}, \quad (4.36)$$

onde τ representa o índice de vale e m o número quântico magnético do orbital.

Como consequência da quebra da simetria de inversão espacial, o momento magnético do orbital possui uma contribuição devido ao surgimento de campos magnéticos efetivos no espaço do momento com direções opostas em ambos os vales. Essa contribuição está relacionada com a curvatura de Berry que causa o efeito Hall de vale e faz com que os vales K e K' possuam momentos magnéticos intrínsecos com sinais opostos (XIAO; YAO; NIU, 2007; ZHOU et al., 2017). A contribuição do momento magnético do vale no deslocamento Zeeman é dada por

$$\Delta_b = \alpha \tau \mu_B B_{\perp} \quad (4.37)$$

onde o fator g do vale é dado por $\alpha = m_0/m^*$ (com a massa efetiva m^*), que até a maior ordem da aproximação $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ é o mesmo para banda de condução e valência (LI et al., 2014).

4.2 Campo Magnético Paralelo

Diferente do caso com o campo perpendicular, o campo magnético paralelo à monocamada não se acopla ao movimento dos portadores de carga no plano, como consequência não perturba a estrutura eletrônica (LOH, 2017). Em vez disso, o campo paralelo altera o alinhamento dos spins dos portadores e faz com que os alinhamentos não opticamente ativos, devido a regra de seleção do spin, ganhem alguma atividade óptica.

Essa alteração dos alinhamentos dos spins também pode ser entendida como uma mistura dos spin na banda de condução mais baixa em monocamadas de DMT. Esse efeito já foi observado experimentalmente por meio do clareamento de estados inicialmente escuros (proibidos por spin) (ZHANG et al., 2017).

Com o objetivo de modelar esse efeito, iniciamos com a descrição para uma partícula única, baseado no modelo de duas bandas para baixas energias corrigido pela interação spin-órbita e adicionamos o acoplamento entre os estados spin para cima e para baixo induzido por B_{\parallel} . Especificamente, iniciamos a partir do modelo k.p proposto por Xiao et al (XIAO et al., 2012), que é uma descrição amplamente utilizada para descrever partículas únicas em torno dos vales K e K' em monocamadas de DMT.

$$\begin{aligned}\hat{H}^{\tau} &= \hat{H}_0^{\tau} + \hat{H}_{soc}^{\tau} + \hat{H}_B, \\ \hat{H}_0^{\tau} &= \left[v_F(\tau \hat{\sigma}_x k_x + \hat{\sigma}_y k_y) + \frac{Eg}{2} \hat{\sigma}_z \right] \otimes \hat{\mathbb{1}}_s, \\ \hat{H}_{soc}^{\tau} &= (\lambda_c \hat{\sigma}_+ + \lambda_v \hat{\sigma}_-) \otimes \tau \hat{s}_z, \\ \hat{H}_B &= \hat{\mathbb{1}}_o \otimes (-\mu_B g_s)(\hat{s}_x B_x + \hat{s}_y B_y).\end{aligned}\quad (4.38)$$

O Hamiltoniano de partícula única é expresso na base $\{|\psi_{c,\uparrow}\rangle, |\psi_{c,\downarrow}\rangle, |\psi_{v,\uparrow}\rangle, |\psi_{v,\downarrow}\rangle\}$. $\hat{\sigma}_i$ e \hat{s}_i , $i = x, y, z$, são as matrizes de Pauli no sub-espaço do orbital $\{|\psi_c\rangle, |\psi_v\rangle\}$ e do spin $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$. $\sigma_{\pm} = \frac{1}{2}(\sigma_0 \pm \sigma_z)$, v_F é o elemento da matriz de velocidade entre os extremos das funções de Bloch, μ_B é o *magneton* de Bohr, $g_s = 2$ é o fator de Landé g do spin, e $\tau = +1/-1$ representa o número quântico para o vale K/K' .

Para $k_x = k_y = 0$, não existe acoplamento entre a banda de condução e valência, e podemos separar o Hamiltoniano que descreve cada banda:

$$\begin{aligned}\hat{H}_c^{\tau} &= \begin{pmatrix} \frac{Eg}{2} + \tau \frac{\lambda_c}{2} & -\mu_B g_s (B_x - iB_y) \\ -\mu_B g_s (B_x + iB_y) & \frac{Eg}{2} - \tau \frac{\lambda_c}{2} \end{pmatrix}, \\ \hat{H}_v^{\tau} &= \begin{pmatrix} -\frac{Eg}{2} + \tau \frac{\lambda_v}{2} & -\mu_B g_s (B_x - iB_y) \\ -\mu_B g_s (B_x + iB_y) & -\frac{Eg}{2} - \tau \frac{\lambda_v}{2} \end{pmatrix}.\end{aligned}\quad (4.39)$$

Perceba que o acoplamento spin-órbita quebra degenerescência dos spins em cada banda, enquanto os termos fora da diagonal, relacionados a B_{\parallel} , misturam as componentes de spin.

Para a banda de condução, podemos descrever o efeito do campo externo por meio da teoria da perturbação como

$$\begin{aligned}\hat{H}_c^{\tau} &= \hat{H}_{0,c}^{\tau} + \hat{V} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{Eg}{2} + \tau \frac{\lambda_c}{2} & 0 \\ 0 & \frac{Eg}{2} - \tau \frac{\lambda_c}{2} \end{pmatrix} \\ &+ \begin{pmatrix} 0 & -\mu_B g_s (B_x - iB_y) \\ -\mu_B g_s (B_x + iB_y) & 0 \end{pmatrix}.\end{aligned}\quad (4.40)$$

As energias corrigidas até a segunda ordem são dadas por

$$\begin{aligned} E_{\psi_{c,\uparrow}}^{\tau,mix} &= \frac{Eg}{2} + \tau \frac{\lambda_c}{2} + \tau \frac{g^2 \mu_B^2 |B_{\parallel}|^2}{4\lambda_c}, \\ E_{\psi_{c,\downarrow}}^{\tau,mix} &= \frac{Eg}{2} - \tau \frac{\lambda_c}{2} - \tau \frac{g^2 \mu_B^2 |B_{\parallel}|^2}{4\lambda_c}. \end{aligned} \quad (4.41)$$

É importante mencionar que as correções perturbativas nas bandas de energia são muito menores que as energias não perturbadas, mesmo para um campo muito forte. De fato, o principal efeito de B_{\parallel} não é deslocar as bandas, mas misturar as componentes de spin, como visto pela correção em primeira ordem dos autovetores:

$$\begin{aligned} |\psi_{c,\uparrow}^{\tau,mix}\rangle &= c_{\uparrow\uparrow} |\psi_{c,\uparrow}^{\tau}\rangle + c_{\uparrow\downarrow} e^{i\phi} |\psi_{c,\downarrow}^{\tau}\rangle, \\ |\psi_{c,\downarrow}^{\tau,mix}\rangle &= -c_{\downarrow\uparrow} e^{-i\phi} |\psi_{c,\uparrow}^{\tau}\rangle + c_{\downarrow\downarrow} |\psi_{c,\downarrow}^{\tau}\rangle, \end{aligned} \quad (4.42)$$

onde ϕ é o ângulo do campo magnético orientado no plano xy ($\tan \phi = B_y/B_x$) e $|c_{\uparrow\uparrow}|$ e $|c_{\downarrow\downarrow}|$ são os coeficientes de conservação do spin, dados por

$$|c_{\uparrow\uparrow}| = |c_{\downarrow\downarrow}| = 1/\sqrt{1 + W_c^2} \quad (4.43)$$

e $|c_{\uparrow\downarrow}|$ e $|c_{\downarrow\uparrow}|$ os coeficientes de mudança do spin

$$|c_{\uparrow\downarrow}| = |c_{\downarrow\uparrow}| = W_c/\sqrt{1 + W_c^2}. \quad (4.44)$$

Ambos os coeficientes dependem de B_{\parallel} , com

$$W_c = \frac{g_s \mu_B B_{\parallel}}{2\lambda_c} \quad (4.45)$$

Uma descrição análoga pode ser feita para a banda de valência, mas a mistura de spins é negligenciável em comparação para aquela observada na banda de condução ($\lambda_v \gg \lambda_c \rightarrow W_v \ll W_c$). Por essa razão, negligenciaremos a mistura de spins na banda de valência.

Nas monocamadas de DMT baseadas no tungstênio, éxcitons A (B) são quasipartículas formadas da ligação entre um buraco na banda de valência de menor (maior) energia e um elétron na banda de condução. Como a excitação óptica não altera o spin do portador excitado, apenas éxcitons claros são criados diretamente por foto-excitação na ausência de B_{\parallel} . A mistura dos spins na banda de condução induzida pelo campo magnético, faz com que ambos os éxcitons previamente escuros tenham um acoplamento não negligenciável com a luz.

Se a descrição for feita para um sistema na representação excitônica (Hamiltoniano nas bases dos éxcitons), o efeito do campo é misturar os estados claros e escuros por meio dos termos fora da diagonal do Hamiltoniano. Esse efeito de “clareamento” e suas consequências na dinâmica dos éxcitons serão exploradas no próximo capítulo.

5 Dinâmica de Vale dos Éxcitons Escuros em Monocamadas de WSe_2

5.1 Estrutura Cristalina das Monocamadas de DMT

Monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição (DMT) são cristais semicondutores de gap direto na faixa de frequência da luz visível ideais para aplicações em optoeletrônica. A simetria desses cristais e as propriedades dos orbitais nas suas bandas são responsáveis pelas intrigantes propriedades de spin, vale e possibilidade de seleção óptica com luz circularmente polarizada. Dos vários DMTs conhecidos, os do grupo VI têm sido especialmente estudados, dentre outras razões, pela estabilidade das monocamadas a temperatura ambiente.

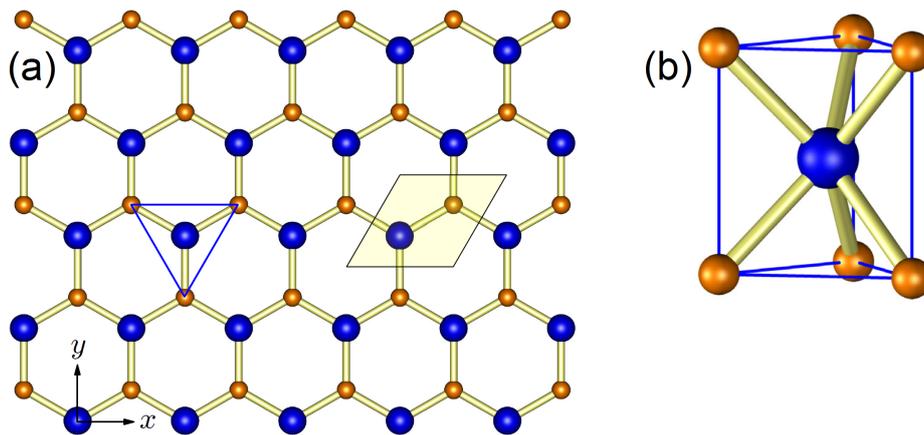


Figura 13 – (a) visão superior de uma monocamada de DMT. As esferas azuis representam os metais de transição (M) e as laranja, os calcogenetos. O losango em amarelo determina a célula unitária. (b) representação esquemática da geometria trigonal prismática (LIU et al., 2015).

Os átomos dos metais de transição (M) possuem simetria trigonal prismática (figura 13 (b)) conectados por ligações covalentes a seis calcogenetos (X) com estrutura 2H (simetria hexagonal). A célula unitária é definida pela constante da rede, “ a ”, que representa a distância entre átomos dos metais de transição e pelo parâmetro $d_{X-X} = c$ que define a distância na vertical entre os calcogenetos vizinhos nas camadas superiores e inferiores e $d_{M-X} = d$ para a distância os átomos vizinho M e X. Assim, os vetores da rede de Bravais são dados por:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_1 &= (a, 0, 0) \\ \mathbf{R}_2 &= \left(\frac{a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{2}, 0\right) \end{aligned} \quad (5.1)$$

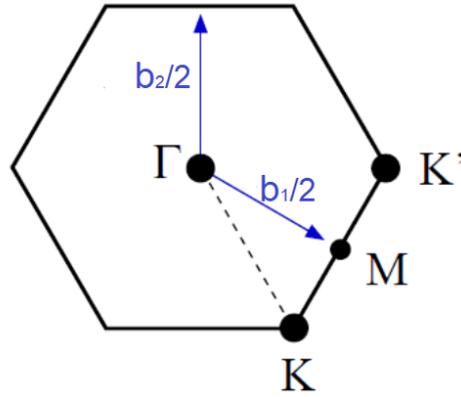


Figura 14 – Primeira zona de Brillouin para monocamadas de DMT.

A zona de Brillouin nas monocamadas de DMT, assim como a do grafeno, é do tipo hexagonal (figura 14). Ela é descrita pelos pontos de alta simetria:

$$\Gamma = (0, 0, 0), K = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, 0\right) \text{ e } M = \left(\frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{a\sqrt{3}}, 0\right) \quad (5.2)$$

Os vetores da rede recíproca são dados por:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0\right) \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} (0, 1, 0) \end{aligned} \quad (5.3)$$

onde $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{R}_j = 2\pi\delta_{i,j}$.

5.1.1 Teoria do Funcional da Densidade

Dentre os métodos conhecidos para o cálculo da estrutura eletrônica de sólidos, o método da teoria do funcional da densidade (TFD) é um dos mais utilizados por seu custo computacional relativamente baixo e a capacidade de reproduzir resultados experimentais com alta precisão.

Nesse método, como em muitos outros casos na física do estado sólido, partimos da aproximação que considera o núcleo muito mais pesado que os elétrons e que esses muitos núcleos e elétrons estão interagindo de modo que esse se torne um problema quântico de muitos corpos. Sendo N_n e N_e o número de núcleos e elétrons, respectivamente, o Hamiltoniano para esse sistema será:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_i^{N_N} \left(-\frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{2M_i}\right) + \sum_i^{N_e} \left(-\frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{2m_i}\right) - \\ &\sum_{i,j} \left(\frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|}\right) + \sum_{i \neq j} \left(\frac{e^2}{2|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\right) + \sum_{i \neq j} \left(\frac{Z_i Z_j e^2}{2|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}\right) \end{aligned} \quad (5.4)$$

onde \mathbf{r}_i e \mathbf{r}_j são as posições dos elétrons, m_i é a massa dos elétrons, \mathbf{R}_i e \mathbf{R}_j são as posições dos núcleos, M_i é a massa dos núcleos e $Z_{i,j}$ é o número atômico.

A equação de Schrödinger para o Hamiltoniano acima não pode ser resolvida de forma exata, por isso aproximações devem ser feitas.

A aproximação feita por Born e Oppenheimer em 1927 oferece uma solução para esse problema baseado na consideração de que os núcleos possuem posições fixas e que os elétrons se movem no campo gerado por esse núcleos (BORN; OPPENHEIMER, 1927). Dessa forma, as energias cinéticas dos núcleos são consideradas nulas e as interações entre núcleos como uma constante. O Hamiltoniano na Eq. 5.4 é então reduzido à soma dos termos da energia cinética (\hat{T}), da interação elétron-elétron (\hat{U}) e o potencial cristal (\hat{V}).

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \quad (5.5)$$

Apesar da importância da aproximação de Born-Oppenheimer, sozinha ela não é suficiente para resolver a equação de Schrödinger: a função de onda possui dimensão muito grande que não pode ser solucionada computacionalmente para a maioria dos problemas. Para contornar esse problema, Hohenberg e Kohn assumiram que a energia total do sistema e o potencial $V(\mathbf{r})$ representam um único funcional da densidade eletrônica, $n(\mathbf{r})$ (PITZER, 1960). O funcional da energia, $E[n(\mathbf{r})]$, se torna:

$$E[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \quad (5.6)$$

onde $F[n(\mathbf{r})]$ é o potencial universal, já que não diz respeito a um sistema ou potencial específico.

$$\hat{F} = \hat{T} + \hat{U} \quad (5.7)$$

Hohenberg e Kohn também foram responsáveis por outro teorema para a solução do cálculo TFD. Ele se baseia no princípio variacional e diz que a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ que minimiza a energia total, E , é a mesma densidade do estado fundamental. Isso permite obter densidade do estado fundamental $n(\mathbf{r})$ sob um potencial $V(\mathbf{r})$ por meio da minimização da energia quando o funcional $F[n(\mathbf{r})]$ é conhecido. Esse funcional é obtido por meio da aproximação de Kohn-Shan. Nela, equações auto-consistentes, semelhantes as de Hartree, são usadas para a solução do sistema com elétrons não interagentes se movendo em um potencial efetivo externo. O funcional então se torna:

$$F[n] = T_S[n] + U_H[n] + E_{XC}[n], \quad (5.8)$$

onde o funcional $T_S[n]$ é a energia cinética do sistema não interagente, $U_H[n]$ é a energia de Hatree, correspondendo a interação coulombiana entre os elétrons, e a função de onda é construída como um produto do estado das partículas isoladas.

Na equação (5.8), $E_{XC}[n]$ representa o funcional da energia de troca-correlação. Ele engloba a parte referente a repulsão quântica (energia de troca) entre elétron-elétron oriunda do

princípio de exclusão de Pauli, e a energia de correlação. Sendo que a última é desconhecida e precisa ser aproximada adequadamente para a aplicação do método TFD. Reescrevendo a equação (5.8) em função da energia de correlação, temos:

$$E_C = F[n] - T_S[n] - U_H[n] - E_X \quad (5.9)$$

Existem alguns métodos de aproximação do funcional de correlação e troca, o método de aproximação da densidade local (LDA) é um deles, e é dado por:

$$E_{XC}^{\text{LDA}}[n] = \int \varepsilon_{XC}(n)n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (5.10)$$

onde ε_{XC} representa a energia de troca-correlação por partícula, e n , a densidade do estado fundamental.

O método da aproximação da densidade local do spin (LSDA), que funciona como uma expansão do método LDA, permite a solução do funcional de troca e correlação com a inclusão spin.

$$E_{XC}^{\text{LSDA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (5.11)$$

Outro método de aproximação útil é o do gradiente generalizado (GGA) que toma E_{XC} como dependente dos gradientes da densidade $n(\mathbf{r})$ e é dado por.

$$E_{XC}^{\text{GGA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla_{n_{\uparrow}}, \nabla_{n_{\downarrow}})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (5.12)$$

A figura 15 mostra a estrutura de banda da monocamada de MoS₂, em torno dos pontos M , Γ e K , e a densidade dos estados, calculadas com o método TFD.

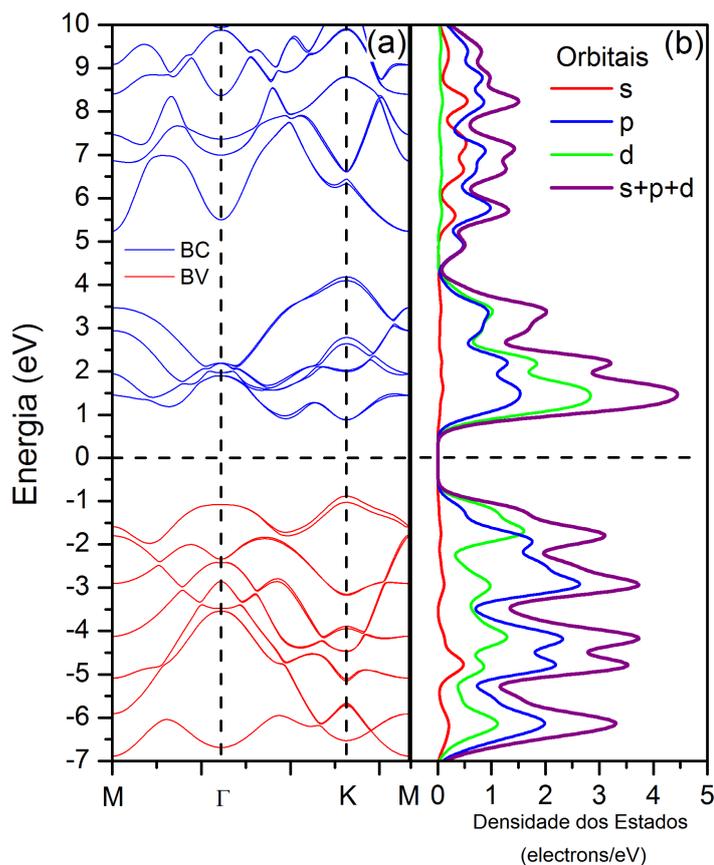


Figura 15 – (a) estrutura de banda da monocamada de MoS_2 . (b) densidade dos estados. (DIAS, 2016)

5.1.2 Método *Tight-Binding*

O método *Tight-Binding* é outra ferramenta muito útil para o estudo das propriedades eletrônicas de cristais semicondutores e tem sido utilizado amplamente e com sucesso para o cálculo da estrutura de banda das monocamadas de DMT.

Esse método é ideal para aplicações em semicondutores. Neles, a sobreposição das funções de onda dos elétrons na banda de valência com átomos vizinhos não é tão baixa, como nos materiais isolantes, e nem tão alta como nos condutores. Em vez disso, possuem uma distribuição eletrônica não bem localizada e baixa sobreposição das funções, porém, grande o suficiente para exigir correções nas funções de onda dos átomos isolados. Com isso, podemos aproximar o Hamiltoniano da rede cristalina pelo Hamiltoniano de um átomo na rede interagindo com seus vizinhos, e as funções de onda são construídas como uma combinação linear dos orbitais atômicos. As bandas de energia no sólido são dadas pela solução da equação de Schrödinger:

$$H|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle \quad (5.13)$$

com o Hamiltoniano dado por:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \sum_{\mathbf{R}} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (5.14)$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética do elétron, e o segundo, o potencial periódico entre o elétron e o núcleo a uma distância $\mathbf{r} - \mathbf{R}$. $\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ é a auto-função construída como combinação linear das funções orbitais atômicos de Bloch $\phi_{n'}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ dos n níveis e centrada em um átomo de origem. Dessa forma,

$$\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{n'=1}^j c_{nn'}(\mathbf{k}) \phi_{n'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (5.15)$$

onde $c_{nn'}(\mathbf{k})$ representa os coeficientes a serem determinados. $\phi_{n'}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ é dado por:

$$\phi_{n'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_{n'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (5.16)$$

para $n = 1, 2, \dots, j$ e ϕ_n como os orbitais atômicos. O fator de fase $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ tem a periodicidade da rede e o número de funções de onda na célula unitária é dado por j . Portanto, temos j funções de Bloch no sólido para um dado \mathbf{k} . Como as funções de Bloch são invariáveis por translações dos vetores da rede, elas se tornam:

$$\begin{aligned} \phi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{a}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_n(\mathbf{r} + \mathbf{a} - \mathbf{R}) \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_n(\mathbf{r} - (\mathbf{R} - \mathbf{a})) \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}} \phi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5.17)$$

Uma vez que a auto-função $\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ também precisa satisfazer o teorema de Bloch (5.17), o somatório da equação (5.15) é tomado somente para orbitais de Bloch $\phi_{n'}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ com o mesmo valor de \mathbf{k} . O n -ésimo auto estado $E_n(\mathbf{k})$, como função de \mathbf{k} é dado por:

$$E_n(\mathbf{k}) = \frac{\langle \Psi_n | H | \Psi_n \rangle}{\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle} = \frac{\int d\mathbf{r} \Psi_n^* H \Psi_n}{\int d\mathbf{r} \Psi_n^* \Psi_n} \quad (5.18)$$

Substituindo (5.15) em (5.18) obtemos:

$$E_i(\mathbf{k}) = \frac{\sum_{n,n'=1}^j c_{in}^* c_{in'} \langle \phi_n | H | \phi_{n'} \rangle}{\sum_{n,n'=1}^j c_{in}^* c_{in'} \langle \phi_n | \phi_{n'} \rangle} = \frac{\sum_{n,n'=1}^j c_{in}^* c_{in'} H_{nn'}(\mathbf{k})}{\sum_{n,n'=1}^j c_{in}^* c_{in'} S_{nn'}(\mathbf{k})} \quad (5.19)$$

$H_{nn'}(\mathbf{k})$ são conhecidos como 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 (overlap) os quais representam a sobreposição dos orbitais, temos por definição:

$$\begin{aligned} H_{nn'}(\mathbf{k}) &= \langle \phi_n | H | \phi_{n'} \rangle \\ S_{nn'}(\mathbf{k}) &= \langle \phi_n | \phi_{n'} \rangle \end{aligned} \quad (5.20)$$

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

$$\frac{\partial E_i(\mathbf{k})}{\partial c_{in}^*} = \frac{\sum_{n'=1}^N c_{in'} H_{nn'}(\mathbf{k})}{\sum_{n'=1}^N c_{in}^* c_{in'} S_{nn'}(\mathbf{k})} - \frac{\sum_{n'=1}^N c_{in}^* c_{in'} H_{nn'}(\mathbf{k})}{\left(\sum_{n'=1}^N c_{in}^* c_{in'} S_{nn'}(\mathbf{k})\right)^2} \sum_{n'=1}^N c_{in'} S_{nn'}(\mathbf{k}) = 0 \quad (5.21)$$

Multiplicando os dois lados da equação (5.21) por $\sum_{n'=1}^N c_{in}^* c_{in'} S_{nn'}(\mathbf{k})$ e usando a expressão (5.18) no segundo termo, obtemos

$$\sum_{n'}^N c_{nn'} H_{nn'}(\mathbf{k}) = E_i(\mathbf{k}) \sum_{n'}^N c_{in'} S_{nn'}(\mathbf{k}). \quad (5.22)$$

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

$$c_i = \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ c_{iN} \end{pmatrix} \quad (5.23)$$

com isso escrevemos:

$$[H - E_i(\mathbf{k})S]c_i = 0 \quad (5.24)$$

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

$$\det[H - ES] = 0 \quad (5.25)$$

conhecida como equação característica de grau j , a qual nos fornece a solução de todos os j autovalores de $E_i(\mathbf{k})$ ($i = 1, \dots, j$) para um dado \mathbf{k} (DIAS, 2016; OLIVEIRA, 2017).

5.1.3 O Modelo Efetivo $k \cdot p$

Dentre os métodos apresentados até agora para o cálculo da estrutura eletrônica em monocamadas de DMT, o método $k \cdot p$ é sem dúvida um dos mais simples e amplamente utilizados. Apesar desse método está limitado à descrição da estrutura de banda próxima dos pontos de alta simetria, K e K' , ele é ideal para a aplicação nessas monocamadas já que os principais efeito de spin e vale acontecem exatamente nesses pontos.

Como primeira aproximação podemos considerar a estrutura de banda dos DMTs composta de orbitais d (como os do Molibidênio ou Tungstênio por exemplo) parcialmente preenchidos. Devido a simetria de reflexão em \hat{z} das monocamadas, apenas 3 orbitais contribuem significativamente para o gap nos pontos K e K': o orbital d_{z^2} na banda de condução e os orbitais d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$ na banda de valência. Dessa forma as funções de base para a banda de condução e valência são

$$|\phi_c^\tau\rangle = |d_{z^2}\rangle, \quad |\phi_v^\tau\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|d_{x^2-y^2}\rangle + i\tau |d_{xy}\rangle). \quad (5.26)$$

Com isso em consideração e com respeito a simetria C_{3h} , o Hamiltoniano \mathbf{k}, \mathbf{p} de duas bandas para baixas energias desenvolvido por (XIAO et al., 2012) é:

$$H_{ef} = at(\tau\hat{\sigma}_x k_x + \hat{\sigma}_y k_y) + \frac{\Delta}{2}\hat{\sigma}_z + \lambda_{so}\hat{s}_z\tau\frac{(1 - \hat{\sigma}_z)}{2}. \quad (5.27)$$

Na forma matricial temos:

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\Delta}{2} & ta(\tau k_x - ik_y) \\ ta(\tau k_x + ik_y) & -\frac{\Delta}{2} + \tau\lambda_{so}s_z \end{pmatrix}, \quad (5.28)$$

onde $\hat{\sigma}$ representa as matrizes Pauli para as duas funções de base e \hat{s}_z para o spin, a é a contante de rede da monocamada, t o parâmetro de salto (do inglês “hopping”), Δ o *gap* de banda, $2\lambda_{so}$ é o parâmetro da interação spin-orbita na banda de valência, e $\tau = \pm 1$ representa o índice de vale. Os autovalores e autovetores podem ser calculados diretamente como se segue:

$$E_{\pm}(k_x, k_y) = \frac{\tau\lambda_s}{2} \pm \sqrt{\frac{(E_{gap} - \tau\lambda_s)^2}{4} + t^2 a^2 (k_x^2 + k_y^2)} \quad (5.29)$$

e

$$\begin{aligned} |c, \mathbf{k}, \tau, s_z\rangle &= |s_z\rangle \otimes \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{v_n}{2}\right) \\ \tau \sin\left(\frac{v_n}{2}\right) e^{i\tau\phi_{\mathbf{k}}} \end{pmatrix} \\ |v, \mathbf{k}, \tau, s_z\rangle &= |s_z\rangle \otimes \begin{pmatrix} -\tau \sin\left(\frac{v_n}{2}\right) e^{-i\tau\phi_{\mathbf{k}}} \\ \cos\left(\frac{v_n}{2}\right) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.30)$$

onde

$$\cos v_n = \frac{E_{gap} + (-1)^n \lambda}{2\sqrt{(E_{gap} + (-1)^n \lambda)^2 + 4t^2 a^2 k^2}} \quad (5.31)$$

$$\tan(\phi_{\mathbf{k}}) = \frac{k_x}{k_y} \quad (5.32)$$

Podemos então ver a dispersão de energia em torno dos pontos de alta simetria K e K', descritos pela equação (5.29) como mostrado na figura 16.

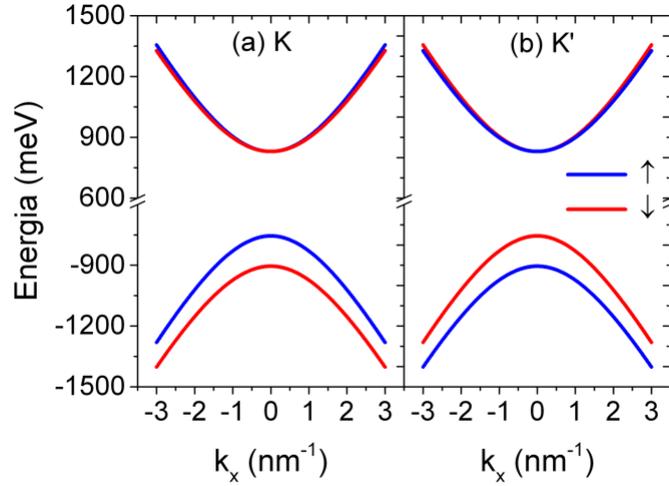


Figura 16 – Dispersão de energia próximo aos pontos (a) K e (b) K' nas bandas de condução e valência de uma monocamada de MoS₂, para spin real up (azul) e down (vermelho) (OLIVEIRA, 2017).

5.2 Modelo Teórico

5.2.1 Hamiltoniano Híbrido dos Excitons Claros e Escuros

5.2.1.1 Sem Campo Magnético

Para estudar as propriedades dos éxcitons em monocamadas de DMT partimos do modelo simplificado de duas bandas desenvolvido por (XIAO et al., 2012) sem interação spin-órbita.

$$\hat{H}_0 = at(\tau k_x \hat{\sigma}_x + k_y \hat{\sigma}_y) + \frac{E_g}{2} \hat{\sigma}_z. \quad (5.33)$$

Com esse modelo é possível escrever o Hamiltoniano do éxciton nos pontos K e K' simplesmente adicionando o potencial Colombiano entre o par elétron-buraco no Hamiltoniano para o elétron e o buraco independentes, isso é:

$$\hat{H}_x^\tau = \hat{H}_e^\tau \otimes \hat{\mathbb{1}}_2 + \hat{\mathbb{1}}_2 \otimes \hat{H}_b^\tau - V_{eb}^\tau \hat{\mathbb{1}}_4 \quad (5.34)$$

onde $\tau = \pm 1$ para os vales K e K' e \hat{H}_e , \hat{H}_b e V_{eb}^τ são os Hamiltonianos do elétron e buraco e a interação Coulombiana, respectivamente. Eles são construídos com os operadores de Fermi do

elétron (\hat{a}) e do buraco (\hat{b}) e têm a forma:

$$\hat{H}_e = \sum_{s_e=\uparrow,\downarrow} E_{s_e}^{c,\tau} \hat{a}_{s_e}^\dagger \hat{a}_{s_e} = E_{\uparrow}^c \hat{a}_{\uparrow}^\dagger \hat{a}_{\uparrow} + E_{\downarrow}^c \hat{a}_{\downarrow}^\dagger \hat{a}_{\downarrow}, \quad (5.35)$$

$$\hat{H}_b = \sum_{s_b=\uparrow,\downarrow} E_{s_b}^{v,\tau} \hat{b}_{s_b}^\dagger \hat{b}_{s_b} = E_{\uparrow}^v \hat{b}_{\uparrow}^\dagger \hat{b}_{\uparrow} + E_{\downarrow}^v \hat{b}_{\downarrow}^\dagger \hat{b}_{\downarrow}, \quad (5.36)$$

$$V(\mathbf{r}_{eb}) = \frac{1}{2} \sum_{s_e, s_b, s'_b, s'_e}^2 V_{s_e, s_b, s'_b, s'_e}^\tau \hat{a}_{s_e}^\dagger \hat{b}_{s_b}^\dagger \hat{b}_{s'_b} \hat{a}_{s'_e}, \quad (5.37)$$

onde $V_{s_e, s_b, s'_b, s'_e}^\tau$ em unidade atômica é dado por

$$\begin{aligned} V_{s_e, s_b, s'_b, s'_e}^\tau &= - \int \hat{\psi}_{\tau, s_e}^*(\mathbf{r}_e) \hat{\psi}_{\tau, s_b}^*(\mathbf{r}_b) \frac{1}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_b|} \hat{\psi}_{\tau', s'_b}(\mathbf{r}_b) \hat{\psi}_{\tau', s'_e}(\mathbf{r}_e) d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_b \\ &= - \int |\psi_{\tau, c}(\mathbf{r}_e)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_b|} |\psi_{\tau, v}(\mathbf{r}_b)|^2 d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_b \chi_{s_e}^\dagger \chi_{s'_e} \cdot \chi_{s_b}^\dagger \chi_{s'_b} \\ &= - \int |\psi_{\tau, c}(\mathbf{r}_e)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_b|} |\psi_{\tau, v}(\mathbf{r}_b)|^2 d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_b \delta_{s_e, s'_e} \delta_{s_b, s'_b}. \end{aligned} \quad (5.38)$$

com $s_{e(b)} = +\frac{1}{2}$ e $s_{e(b)} = -\frac{1}{2}$ representando os estados spin pra cima (\uparrow) e spin para baixo (\downarrow) para elétrons na banda de condução (buracos na banda de valência), e $V_{s_e, s_b, s'_b, s'_e}^\tau$ representa a interação Coulombiana. Por ultimo, $E_{s_e}^{c,\tau}$ e $E_{s_b}^{v,\tau}$ simbolizam a energia de um elétron e de um buraco na banda de condução e valência, dados por

$$E_{s_e}^{c,\tau} = E_g + \tau s_e \Delta_c \quad (5.39)$$

e

$$E_{s_b}^{v,\tau} = -\tau s_b \Delta_v, \quad (5.40)$$

respectivamente, onde E_g representa o gap de banda e $\Delta_{c(v)}$ corresponde à separação na banda de condução (valência) devido à interação spin-orbita. O acoplamento spin-orbita causa a separação entre os níveis de energia com spin opostos na banda de condução e valência enquanto a estrutura de banda correspondente nos vales K e K' está conectada pela simetria de reversão temporal que garante a degenerescência dos vales.

Com esse modelo efetivo o Hamiltoniano para o éxciton pode ser escrito como

$$\hat{H}_x^\tau = \begin{pmatrix} E_B^{A\tau} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_D^{A\tau} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_D^{B\tau} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_B^{B\tau} \end{pmatrix}, \quad (5.41)$$

com

$$\begin{aligned} E_B^{A,\tau=1(\tau=-1)} &= E_{\uparrow(\downarrow)}^{c,\tau} + E_{\uparrow(\downarrow)}^{v,\tau} - V_{eb}^\tau \\ &= E_g + \frac{\Delta_c}{2} - \frac{\Delta_v}{2} - V_{eb}, \end{aligned} \quad (5.42)$$

$$\begin{aligned}
E_D^{A,\tau=1(\tau=-1)} &= E_{\downarrow(\uparrow)}^{c,\tau} + E_{\uparrow(\downarrow)}^{v,\tau} - V_{eb}^\tau \\
&= Eg - \frac{\Delta_c}{2} - \frac{\Delta_v}{2} - V_{eb},
\end{aligned} \tag{5.43}$$

$$\begin{aligned}
E_D^{B,\tau=1(\tau=-1)} &= E_{\uparrow(\downarrow)}^{c,\tau} + E_{\downarrow(\uparrow)}^{v,\tau} - V_{eb}^\tau \\
&= Eg + \frac{\Delta_c}{2} + \frac{\Delta_v}{2} - V_{eb},
\end{aligned} \tag{5.44}$$

e

$$\begin{aligned}
E_B^{B,\tau=1(\tau=-1)} &= E_{\downarrow(\uparrow)}^{c,\tau} + E_{\downarrow(\uparrow)}^{v,\tau} - V_{eb}^\tau \\
&= Eg - \frac{\Delta_c}{2} + \frac{\Delta_v}{2} - V_{eb}.
\end{aligned} \tag{5.45}$$

A forma matricial do hamiltoniano excitônico (Eq. 5.41) é construída com as seguintes funções de base:

$$\begin{aligned}
|XA_B^\tau\rangle &= \hat{a}_{c,\uparrow}^\dagger \hat{b}_{v,\uparrow}^\dagger |0\rangle \\
|XA_D^\tau\rangle &= \hat{a}_{c,\downarrow}^\dagger \hat{b}_{v,\uparrow}^\dagger |0\rangle \\
|XB_D^\tau\rangle &= \hat{a}_{c,\uparrow}^\dagger \hat{b}_{v,\downarrow}^\dagger |0\rangle \\
|XB_B^\tau\rangle &= \hat{a}_{c,\downarrow}^\dagger \hat{b}_{v,\downarrow}^\dagger |0\rangle,
\end{aligned} \tag{5.46}$$

que correspondem aos estados claros e escuros (spin proibido) dos éxcitons A e escuros e claros para éxcitons B, respectivamente

5.2.1.2 Campo Magnético Perpendicular ao Plano

Como o raio de Bohr dos éxcitons em monocamadas de DMTs é de aproximadamente 1 nm (BERKELBACH; HYBERTSEN; REICHMAN, 2013), que é muito menor que comprimento magnético característico ($B_l = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}} \sim 8 \text{ nm}$ a 10 T), os principais efeitos relacionados ao campo magnético não se originam dos níveis de Landau como em bulk semicondutores e pontos quânticos. Na verdade, os efeitos de interações entre o campo magnético e elétron são bem descritos por meio do efeito Zeeman.

O campo aplicado perpendicularmente à monocamada quebra a degenerescência dos vales K e K' como representado na figura 17 (b).

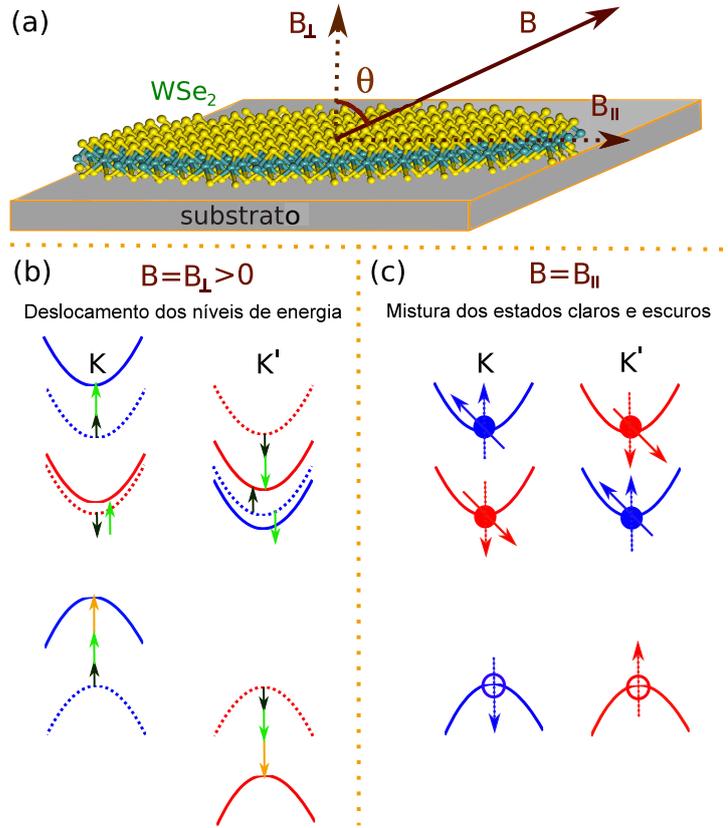


Figura 17 – (a) Esquema da monocamada de WSe₂ depositada em um substrato submetida a um campo magnético inclinado B , com a componente fora do plano (B_{\perp}) e no plano (B_{\parallel}) determinadas pelo ângulo de inclinação θ . (b) Deslocamento dos níveis de energia nas duas bandas de condução separadas por spin e banda de valência superior causado pelo alinhamento do campo com o momento magnético do spin (seta preta), do vale (seta verde) e do orbital atômico (seta laranja). (c) Estados inclinados do spin do elétron na banda de condução (setas sólidas) devido ao campo magnético no plano B_{\parallel} indicando a misturas entre os spin para cima e para baixo, ou seja, a mistura entre os estados claros e escuros do éxciton quando comparado com $B_{\parallel} = 0$ (setas pontilhadas). A mistura entre os spin na banda de valência é pequena, e por isso ignorada, uma vez que a separação entre os spins é uma ordem de magnitude maior que na banda de condução.

Na presença de campo magnético perpendicular B_{\perp} o Hamiltoniano para o elétron e o buraco se tornam dependentes do campo.

$$\hat{H}_e^{\tau, B_{\perp}} = \sum_{s_e=\uparrow, \downarrow} E_{s_e}^{c, \tau}(B_{\perp}) \hat{a}_{s_e}^{\dagger} \hat{a}_{s_e} \quad (5.47)$$

e

$$\hat{H}_b^{\tau, B_{\perp}} = \sum_{s_b=\uparrow, \downarrow} E_{s_b}^{v, \tau}(B_{\perp}) \hat{b}_{s_b}^{\dagger} \hat{b}_{s_b}, \quad (5.48)$$

onde

$$E_{s_e}^{c,\tau}(B_\perp) = E_{s_e}^{c,\tau}(B_\perp = 0) + \Delta_z^{s_e,c,\tau}(B_\perp) \quad (5.49)$$

e

$$E_{s_b}^{v,\tau}(B_\perp) = E_{s_b}^{v,\tau}(B_\perp = 0) - \Delta_z^{s_b,v,\tau}(B_\perp). \quad (5.50)$$

O deslocamento dos níveis de energia devido ao efeito Zeeman Δ_z contém contribuições do momento magnético do spin (setas pretas), momento magnético do pseudo-spin do vale (setas verdes), e momento magnético do orbital do metal de transição (seta laranja) (AIVAZIAN et al., 2015).

O deslocamento devido ao momento magnético do spin e do vale tem a forma, $\Delta_s = g_s s_z \mu_B B_\perp$ e $\Delta_b = \alpha \tau \mu_B B_\perp$, respectivamente, onde μ_B é o magneton de Bohr, $g_s = 2$ o fator giromagnético (g) do spin do elétron e $\alpha = m_0/m^*$ o fator g do vale, com m^* como massa efetiva. Nesse trabalho assumimos que o fator g do vale α é o mesmo para a banda de condução e valência, que é verdade para a aproximação $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$. Por fim, a contribuição atômica do metal de transição é dada por $\Delta_a = m_a \tau \mu_B B_\perp$ com m_a como o número quântico magnético do orbital atômico. Em primeira aproximação, essa contribuição não afeta a banda de condução, que é composta principalmente de orbitais do tipo d com $m_a = 0$. A banda de valência, no entanto, é afetada, uma vez que consiste primariamente de orbitais d com $m_a = 2$ no vale K e $m_a = -2$ no vale K' . A partir dessas considerações obtemos que:

$$\Delta_z^{s_e,c,\tau}(B_\perp) = \Delta_{s_e} + \Delta_b \quad (5.51)$$

e

$$\Delta_z^{s_b,v,\tau}(B_\perp) = \Delta_{s_b} + \Delta_b + \Delta_a. \quad (5.52)$$

Como o campo magnético perpendicular não acopla os spins dos estados, o Hamiltoniano do éxciton permanece semelhante a Eq. 5.41. Contudo, a energia dos éxcitons depende do campo devido ao deslocamento das bandas de condução e valência com:

$$E_b^{A\tau}(B_\perp) = E_b^{A\tau}(B_\perp = 0) - \tau|\Delta_a|, \quad (5.53)$$

$$E_d^{A\tau}(B_\perp) = E_d^{A\tau}(B_\perp = 0) - \tau|\Delta_a| - \tau 2|\Delta_s|, \quad (5.54)$$

$$E_d^{B\tau}(B_\perp) = E_d^{B\tau}(B_\perp = 0) - \tau|\Delta_a| + \tau 2|\Delta_s|, \quad (5.55)$$

e

$$E_b^{B\tau}(B_\perp) = E_b^{B\tau}(B_\perp = 0) - \tau|\Delta_a|. \quad (5.56)$$

Das equações acima podemos ver que o momento magnético do vale não afeta a ressonância das transições entre bandas dos éxcitons já que o deslocamento da banda de condução e

valência possuem mesmo sentido e direção. Por outro lado, a contribuição do spin afeta energia dos estados escuros, mas não a dos claros, já que estes são formados pelos ramos da banda de valência e condução com os mesmos spins, enquanto os escuros, de spins opostos. Por ultimo, a contribuição atômica tem uma forte contribuição na transições excitônicas tanto para os estados escuros quanto claros.

5.2.1.3 Campo Magnético Paralelo ao Plano

Um campo magnético paralelo à monocamada mistura os estados com spin para cima e para baixo do elétron na banda de condução. Consequentemente, os estados escuros são misturados com os claros opticamente ativos que causa o “clareamento” dos estados escuros. Esse efeito pode ser descrito através do efeito Zeeman utilizando o seguinte Hamiltoniano

$$\hat{H}_z = g_e \mu_B \vec{S}_e \cdot \vec{B} - g_b \mu_B \vec{S}_b \cdot \vec{B}, \quad (5.57)$$

onde g_e e g_b são os fatores g do elétron e do buraco, respectivamente, que assumimos $g_e = g_b = g_s$. \vec{S}_e^i e \vec{S}_b^i representam os operadores do spin do elétron e do buraco, dados por:

$$\vec{S}_e^i = \frac{1}{2} \sum_{ss'} \hat{a}_s^\dagger \sigma_{s,s'}^i \hat{a}_{s'} \quad \text{and} \quad \vec{S}_b^i = \frac{1}{2} \sum_{ss'} \hat{b}_s^\dagger \sigma_{s,s'}^i \hat{b}_{s'}, \quad (5.58)$$

onde $i = x, y, z$, $\hat{a}_s (\hat{b}_s)$ é o operador Fermiônico do elétron (buraco) e $\hat{\sigma}^i$ são as matrizes de Pauli para o spin spin-1/2 (i.e., $\hat{S}^x = \frac{1}{2} [\hat{c}_\uparrow^\dagger \hat{c}_\downarrow + \hat{c}_\downarrow^\dagger \hat{c}_\uparrow]$, $\hat{S}^y = \frac{-i}{2} [\hat{c}_\uparrow^\dagger \hat{c}_\downarrow - \hat{c}_\downarrow^\dagger \hat{c}_\uparrow]$, $\hat{S}^z = \frac{1}{2} [\hat{c}_\uparrow^\dagger \hat{c}_\uparrow - \hat{c}_\downarrow^\dagger \hat{c}_\downarrow]$).

Em particular, o efeito Zeeman para elétrons submetidos a um campo paralelo é dado por

$$\begin{aligned} \hat{H}_z^e &= \frac{g_e \mu_B}{2} \sum_{s_e, s'_e} \hat{a}_{c, s_e}^\dagger (\sigma_{s_e, s'_e}^x B_x + \sigma_{s_e, s'_e}^y B_y) \hat{a}_{c, s'_e} \\ &= \frac{g_e \mu_B}{2} \sum_{s_e, s'_e} \hat{a}_{c, s_e}^\dagger \begin{pmatrix} 0 & B_- \\ B_+ & 0 \end{pmatrix} \hat{a}_{c, s'_e}, \end{aligned} \quad (5.59)$$

onde $B_- = B_x - iB_y$ and $B_+ = B_x + iB_y$. De forma similar, para o buraco temos,

$$\hat{H}_z^b = -\frac{g_b \mu_B}{2} \sum_{s_b, s'_b} \hat{b}_{v, s_b}^\dagger \begin{pmatrix} 0 & B_- \\ B_+ & 0 \end{pmatrix} \hat{b}_{v, s'_b}. \quad (5.60)$$

A matriz geral para o éxciton sob um campo paralelo escrita nas bases excitônicas (Eq. 5.46) é

$$\hat{H}_x^\tau = \begin{pmatrix} E_b^{A\tau}(B=0) & \frac{g_e \mu_B}{2} B_- & -\frac{g_b \mu_B}{2} B_- & 0 \\ \frac{g_e \mu_B}{2} B_+ & E_d^{A\tau}(B=0) & 0 & -\frac{g_b \mu_B}{2} B_- \\ -\frac{g_b \mu_B}{2} B_+ & 0 & E_d^{B\tau}(B=0) & \frac{g_e \mu_B}{2} B_- \\ 0 & -\frac{g_b \mu_B}{2} B_+ & \frac{g_e \mu_B}{2} B_+ & E_b^{B\tau}(B=0) \end{pmatrix}. \quad (5.61)$$

Ignorando o acoplamento entre éxcitons A e B devido a grande separação na BV, obtemos o Hamiltoniano 2×2 referente aos éxcitons A e B, respectivamente. Nesse capítulo estamos interessados apenas nas transições de baixa energia, ou seja, éxcitons A, então:

$$\hat{H}_x^A = \begin{pmatrix} E_b^{A\tau}(B=0) & \frac{g_e \mu_B}{2} B_- \\ \frac{g_e \mu_B}{2} B_+ & E_d^{A\tau}(B=0) \end{pmatrix}. \quad (5.62)$$

Observe que nenhum dos elementos do Hamiltoniano depende de τ , o que significa que o campo paralelo não quebra a degenerescência dos vales.

5.2.1.4 Campo Magnético Inclinado

Para um campo magnético aplicado em uma direção arbitrária, $\vec{B} = (B_x, B_y, B_z)$, temos

$$\hat{H}_z^{\tau e} = \frac{g_e \mu_B}{2} \sum_{s_e, s'_e} \hat{a}_{c, s_e}^\dagger \begin{pmatrix} B_z & B_- \\ B_+ & -B_z \end{pmatrix} \hat{a}_{c, s'_e} + \Delta_b \hat{\mathbb{1}}_2, \quad (5.63)$$

e

$$\hat{H}_z^{\tau b} = -\frac{g_b \mu_B}{2} \sum_{s_b, s'_b} \hat{b}_{v, s_b}^\dagger \begin{pmatrix} B_z & B_- \\ B_+ & -B_z \end{pmatrix} \hat{b}_{v, s'_b} - (\Delta_b + \Delta_a) \hat{\mathbb{1}}_2, \quad (5.64)$$

que leva ao Hamiltoniano final para éxcitons A com um campo aplicado em uma direção arbitrária:

$$\hat{H}_x^{\tau A} = \begin{pmatrix} E_b^{A\tau}(B_\perp) & \frac{g_e \mu_B}{2} B_- \\ \frac{g_e \mu_B}{2} B_+ & E_d^{A\tau}(B_\perp) \end{pmatrix}. \quad (5.65)$$

5.2.2 Dinâmica de Vale dos Éxcitons Submetidos a Campo Magnético

5.2.2.1 Dinâmica na Geometria de Faraday

Dado o Hamiltoniano para os éxcitons na presença de campo magnético externo, descrito na seção anterior, somos capazes de estudar a dinâmica de vale dos estados claros. Nessa seção, consideramos o caso com o campo magnético externo na geometria de Faraday (perpendicular), ou seja, $B = B_\perp$. Nesse contexto, primeiro construímos o conjunto de equações de taxa descrevendo a dinâmica do vale e então discutimos a dependência da polarização do vale com o campo.

Para estudar o efeito do deslocamento Zeeman na intensidade de fotoluminescência e polarização de vale dos éxcitons claros, utilizamos equações de taxa acopladas que descrevem a dinâmica dos vales. Mais especificamente, assumimos que os éxcitons claros são criados pela absorção de um fóton no vale K (K') com uma taxa de criação g (g'), e que os éxcitons claros

(escuros) se recombinam radiativamente (não radiativamente) com o tempo τ_r (τ_{nr}). Também consideramos que os éxcitons claros podem espalhar para o outro vale com um tempo τ_{skx} , ou para o estado escuro no mesmo vale com um tempo τ_{bd} . Já o espalhamento oposto, do estado escuro para o claro, é balanceado pela distribuição de Boltzmann.

Como conhecido, a interação de troca é um dos mecanismos de espalhamento entre éxcitons claros em vales diferentes. Diferente dos estados claros, éxcitons escuros não espalham devido ao efeito de troca (BARANOWSKI et al., 2017; YU; WU, 2016). Mesmo que outros mecanismos possam causar o espalhamento intervala de éxcitons escuros, esses possuem tempos de espalhamento muito maiores que dos éxcitons claros (SMOLEŃSKI et al., 2016). Desse modo podemos seguramente ignorar o espalhamento intervala dos éxcitons escuros. Assim, estamos prontos para escrever as equações de taxa descrevendo a dinâmica de vale dos éxcitons escuros sob campo magnético perpendicular:

$$\begin{aligned}
\frac{dn_b}{dt} &= g - \frac{n_b}{\tau_r} - \frac{n_b}{\tau_{skx}} + \frac{n'_b}{\tau_{skx}} - \frac{n_b}{\tau_{bd}} + \frac{n_d}{\tau_{bd}} u(B, T) \\
\frac{dn'_b}{dt} &= g' - \frac{n'_b}{\tau_r} - \frac{n'_b}{\tau_{skx}} + \frac{n_b}{\tau_{skx}} - \frac{n'_b}{\tau_{bd}} + \frac{n'_d}{\tau_{bd}} u'(B, T) \\
\frac{dn_d}{dt} &= -\frac{n_d}{\tau_{nr}} - \frac{n_d}{\tau_{bd}} u(B, T) + \frac{n_b}{\tau_{bd}} \\
\frac{dn'_d}{dt} &= -\frac{n'_d}{\tau_{nr}} - \frac{n'_d}{\tau_{bd}} u'(B, T) + \frac{n'_b}{\tau_{bd}}.
\end{aligned} \tag{5.66}$$

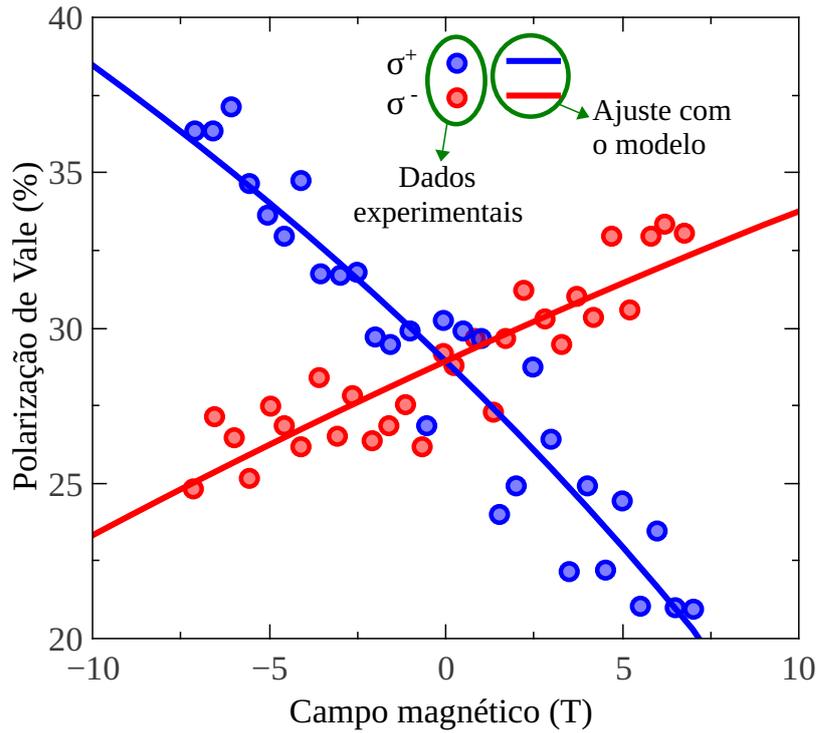


Figura 18 – Grau de polarização do vale em uma monocamada de WSe₂ em função do campo magnético paralelo (ou seja, $B_{\parallel} = 0$) sob excitação σ^+ (azul) e σ^- (vermelho). Círculos representam os dados experimentais da referência (AIVAZIAN et al., 2015) e as linhas se referem aos nossos resultados teóricos baseado no modelo descrito em 5.66.

Aqui n_b e n_d representam as concentrações de éxcitons claros e escuros no vale K , e $u(B, T) = \exp(-\Delta E/k_b T)$, a distribuição de Boltzmann nesse mesmo vale, com a constante de Boltzmann k_b e a diferença de energia entre os estados claros e escuros como ΔE . As contribuições correspondentes ao vale K' estão nomeadas com o sobrescrito 'r' para distinguir das suas correspondentes no vale K .

Perceba que o fator de Boltzmann $u^r(B, T)$ depende do índice do vale devido ao campo perpendicular que quebra a degenerescência dos vales e faz com que a separação entre os estados claros e escuros também dependa do vale, $\Delta_E^r = E_b^{Ar} - E_d^{Ar} = \Delta_c + 2\tau|\Delta_s| = \Delta_c + \tau g_s \mu_B B_{\perp}$. De fato, o fator de Boltzmann depende do campo magnético (B) e da temperatura (T), onde o primeiro modifica a separação de energia entre os estados claros e escuros que se combina com o último para determinar o processo de equilíbrio térmico entre éxcitons claros (estado excitado) e escuros (estado fundamental).

Além de causar o deslocamento Zeeman que quebra a degenerescência dos vales, um campo magnético perpendicular pode também influenciar a dinâmica dos éxcitons por meio da alteração do tempo de espalhamento intervala que leva à polarização de vale dependente do campo. Estudos recentes sobre o efeito do campo na polarização do vale (AIVAZIAN et al.,

2015; WANG et al., 2015) mostraram que sob excitação σ^+ e σ^- a polarização em função do campo apresenta a forma de um “X”. Isso pode ser entendido como uma consequência do fato que a formação de éxcitons σ^- para $B > 0$ e éxcitons σ^+ para $B < 0$ é muito mais fácil que a formação de éxcitons σ^- para $B < 0$ e éxcitons σ^+ para $B > 0$ por causa do ajuste da dispersão excitônica causado pelo campo magnético que quebra a simetria entre a formação de éxcitons criados no mesmo vale e no outro vale (não excitado diretamente) (AIVAZIAN et al., 2015).

Com o objetivo de melhor entender a dinâmica dos vales, derivamos uma expressão analítica para a polarização dos vales. Mais especificamente, o grau de polarização circular da luz emitida é definido como $\mathcal{P} = (I_{co} - I_{cross}) / (I_{co} + I_{cross})$, onde I_{co} (I_{cross}) é a intensidade de fotoluminescência (PL) detectada com a mesma (oposta) helicidade de excitação, com $I(\sigma^+) = n_b / \tau_r$ e $I(\sigma^-) = n'_b / \tau_r$. Por meio da solução para o estado estacionário da Eq. 5.66, considerando que o sistema é excitado com luz circularmente polarizada σ^+ (ou seja, $g' = 0$, $I_{co} = I(\sigma^+)$, $I_{cross} = I(\sigma^-)$), obtemos

$$\mathcal{P} = \frac{1}{1 + 2 \frac{\tilde{\Gamma}_{skx}}{\tilde{\Gamma}_r}}, \quad (5.67)$$

onde definimos

$$\begin{aligned} \tilde{\Gamma}_{skx} &\equiv \tau_{skx}^{-1} \left(u(B, T) \tau_{bd}^{-1} \tau_r + \tau_{nr}^{-1} \tau_r \right) \\ \tilde{\Gamma}_r &\equiv \tau_r^{-1} \left(u(B, T) \tau_{bd}^{-1} \tau_r + \tau_{nr}^{-1} \tau_r \right) + \tau_{bd}^{-1} \tau_{nr}^{-1} \tau_r. \end{aligned}$$

No caso especial, sem éxcitons escuros e campo magnético, a expressão geral se reduz para a solução analítica conhecida $\mathcal{P} = 1 / (1 + 2 \frac{\tau_r}{\tau_{skx}})$ (KIOSEOGLU et al., 2012).

Por meio do ajuste do modelo com os dados experimentais em (AIVAZIAN et al., 2015), encontramos uma dependência linear para tempo de espalhamento intervale com B , que exhibe curvas opostas para luz polarizada no sentido horário e anti-horário devido ao deslocamento de Zeeman dos vales. O ajuste obtido está em excelente acordo com os resultados experimentais na figura 18, e por meio dele obtemos os seguintes tempos de espalhamento intervale dependente do campo,

$$\tau_{skx} = \begin{cases} -0.04 \text{ ps T}^{-1} B_{\perp} + 1 \text{ ps} & \text{for } \sigma^+ \text{ excitation} \\ 0.02 \text{ ps T}^{-1} B_{\perp} + 1 \text{ ps} & \text{for } \sigma^- \text{ excitation} \end{cases} \quad (5.68)$$

Os tempos de espalhamento intervale (~ 1 ps), obtidos do ajuste com o experimento, também descrevem outros resultados apresentados recentemente (SINGH et al., 2016).

Nesse modelo as diferentes inclinações (0.04 versus 0.02) sob excitação com luz de diferentes helicidades dão origem a forma “X” dos dados experimentais (figura 18) cuja a origem pode ser dada à especificidades da amostra.

Como será enfatizado mais a frente, ignoramos essa pequena diferença na inclinação de ambos os vales, uma vez que a resposta óptica deveria ser a mesma quando trocada a helicidade da foto-excitação e a orientação do campo magnético. É importante ressaltar que o tempo de espalhamento intervale (τ_{skx}) foi o único parâmetro obtido por ajuste com dados experimentais, os outros tempos de espalhamento foram obtidos da literatura como descrito na seção 5.3.1.

5.2.2.2 Dinâmica na Geometria Voigt

Diferente do caso com o campo magnético perpendicular, o campo na geometria Voigt (paralelo) causa apenas uma mudança negligenciável à separação entre os estados claros e escuros. Contudo, ele tem uma importante influência na dinâmica dos éxcitons já que “mistura” os spins da banda de condução e dá origem ao “clareamento” dos éxcitons escuros (MOLAS et al., 2017; SCHARF et al., 2017; SLOBODENIUK; BASKO, 2016; DONCK; ZARENIA; PEETERS, 2018b). Mais especificamente, os estados dos spins na banda de condução se inclinam como mostrado na Figura 17 (c). Como consequência, as transições ópticas do éxciton escuro se tornam parcialmente permitidas.

Para descrever a inclinação dos estados dos spins e o clareamento dos éxcitons na presença de um campo magnético no plano, negligenciamos a mistura dos spins para cima e para baixo na banda de valência, que é pequena devido a alta separação de energia entre os estados, por volta de uma ordem de magnitude maior que na banda de condução. Nesse caso, o efeito do campo no plano, para os éxcitons A, é descrito pelo Hamiltoniano 5.62. Estritamente falando, é importante notar que o campo no plano também acopla os spins dos elétrons dos éxcitons B de maneira semelhante ao acoplamento dos estados claros e escuros dos éxcitons A. Nesse capítulo ignoramos a dinâmica dos éxcitons B que será estudada a fundo no capítulo 6.

Tratando o efeito de $B_{||}$ com teoria da perturbação (MOLAS et al., 2017), obtemos, até a segunda ordem, uma pequena correção na energia de separação entre os estados claros e escuros em ambos os vales, $\Delta_{B_{||}} = g_s^2 \mu_B^2 B_{||}^2 / 2\Delta_c$. Então, a separação total entre os estados é dada por $\Delta E(B_{||}) = \Delta_c + g_s^2 \mu_B^2 B_{||}^2 / 2\Delta_c$, que é independente do vale, em contradição ao caso para o campo perpendicular. Enfatizamos que $\Delta_{B_{||}}$ é negligenciavelmente pequeno (~ 0.02 meV para $B_{||} = 10$ T), e por isso pode ser ignorado. No entanto, mesmo que o campo $B_{||}$ não altere significativamente a separação de energia ele permite o clareamento dos estados escuros afetando assim a dinâmica dos vales. Os estados misturados são dados por

$$\begin{aligned} |XA_B^\tau\rangle^{\text{mix}} &= c_{bb}|XA_B^\tau\rangle - c_{bd}e^{i\tau\phi}|XA_D^\tau\rangle \\ |XA_D^\tau\rangle^{\text{mix}} &= c_{db}e^{-i\tau\phi}|XA_B^\tau\rangle + c_{dd}|XA_D^\tau\rangle, \end{aligned} \quad (5.69)$$

onde ϕ é o ângulo do campo magnético orientado no plano xy ($\tan \phi = B_y/B_x$) e ambos os coeficientes de conservação $|c_{bb}| = |c_{dd}| = 1/\sqrt{1+W^2}$ e mudança de spin $|c_{bd}| = |c_{db}| = W/\sqrt{1+W^2}$ dependem de $B_{||}$, com $W = g_s \mu_B B_{||} / 2\Delta_c$. Assim obtemos o grupo de equações de taxa acopladas que descrevem a dinâmica de vale dos estados claros e escuros misturados,

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_b^{\text{mix}}}{dt} &= g - \frac{n_b^{\text{mix}}}{\tau_b} - \frac{n_b^{\text{mix}}}{\bar{\tau}_{skx}} - \frac{n_b^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} + \frac{n_b^{\text{mix}'}}{\bar{\tau}_{skx}} + \frac{n_d^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} u \\
 \frac{dn_d^{\text{mix}}}{dt} &= -\frac{n_d^{\text{mix}}}{\tau_d} - \frac{n_d^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} u - \frac{n_d^{\text{mix}}}{\tau_{skd}} + \frac{n_b^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} + \frac{n_d^{\text{mix}'}}{\tau_{skd}} \\
 \frac{dn_b^{\text{mix}'}}{dt} &= g' - \frac{n_b^{\text{mix}'}}{\tau_b} - \frac{n_b^{\text{mix}'}}{\bar{\tau}_{skx}} - \frac{n_b^{\text{mix}'}}{\tau_{bd}} + \frac{n_b^{\text{mix}}}{\bar{\tau}_{skx}} + \frac{n_d^{\text{mix}'}}{\tau_{bd}} u \\
 \frac{dn_d^{\text{mix}'}}{dt} &= -\frac{n_d^{\text{mix}'}}{\tau_d} - \frac{n_d^{\text{mix}'}}{\tau_{bd}} u - \frac{n_d^{\text{mix}'}}{\tau_{skd}} + \frac{n_b^{\text{mix}'}}{\tau_{bd}} + \frac{n_d^{\text{mix}}}{\tau_{skd}},
 \end{aligned} \tag{5.70}$$

onde definimos

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\tau_b} &\equiv \frac{|c_{bb}|^2}{\tau_r} + \frac{|c_{bd}|^2}{\tau_{nr}} \\
 \frac{1}{\tau_d} &\equiv \frac{|c_{db}|^2}{\tau_r} + \frac{|c_{dd}|^2}{\tau_{nr}} \\
 \frac{1}{\bar{\tau}_{skx}} &\equiv \frac{|c_{bb}|^2}{\tau_{skx}} \\
 \frac{1}{\tau_{skd}} &\equiv \frac{|c_{db}|^2}{\tau_{skx}},
 \end{aligned} \tag{5.71}$$

Perceba que aqui $u(B, T)$ é independente do vale, em contraste com o caso para com campo perpendicular (Sec. 5.2.2.1), que quebra a degenerescência dos vales. Eqs. 5.70 e 5.71 indicam a fração $|c_{db}|^2$ da população n_d^{mix} do estado $|XA_D\rangle^{\text{mix}}$ que se torna opticamente ativa e decai radiativamente com uma taxa τ_r^{-1} , ou seja, o clareamento dos éxcitons escuros. Analogamente, uma fração $|c_{db}|^2$ da população n_b^{mix} do estado $|XA_B\rangle^{\text{mix}}$ se torna opticamente inativa, suprimindo relativamente a emissão dos estados claros.

Mais especificamente, na presença de um campo paralelo ao plano, o campo induz o clareamento dos estados escuros que se manifestam no espectro de fotoluminescência como um pico de intensidade $I_{X_d} = |c_{db}|^2(n_d^{\text{mix}}/\tau_r)$, enquanto a intensidade da emissão do estado claro é suprimida pelo fator $|c_{bd}|^2 < 1$.

5.2.2.3 Campo Magnético Inclinado

Na seção 5.2.2.1 e 5.2.2.2, demonstramos que o campo perpendicular ao plano quebra a degenerescência dos vales e faz com que a intensidade de fotoluminescência e o grau de polarização dependam da helicidade da foto-excitação, enquanto o campo paralelo ao plano mistura os estados dos spins do ramo superior e inferior da banda de condução e causa o clareamento dos estados escuros. Abaixo, consideramos o caso geral com o campo formando um ângulo arbitrário θ em relação ao vetor normal à monocamada, que possui tanto a componente perpendicular quanto a paralela. Isso nos permite explorar a interação das duas contribuições de campo na intensidade PL e polarização dos vales.

Dentro da nossa aproximação que ignora a mistura entre éxcitons A e B, o Hamiltoniano para os éxcitons A na presença de um campo magnético inclinado é dado por Eq. 5.65. Usando teoria da perturbação como fizemos na última seção, podemos obter a mudança da separação e mistura dos estados claros e escuros, e assim determinar a dinâmica de vale dos éxcitons escuros.

Nesse caso a dinâmica de vale é dada pelo conjunto de equações descritas em 5.70, mas com importante contribuição do campo perpendicular para a separação de energia entre $|XA_B^\tau\rangle^{\text{mix}}$ and $|XA_D^\tau\rangle^{\text{mix}}$, que influencia o equilíbrio térmico de n_b^{mix} e n_d^{mix} .

5.2.2.4 Éxcitons Diretos e Indiretos Submetidos a um Campo Magnético Inclinado

Como conhecido, monocamadas de DMT são semicondutores de múltiplos vales em que éxcitons intra ou intervalas (elétron e buraco localizados no mesmo ou diferentes vales), ou ambos, podem ser gerados por excitação óptica. X_B , X_D , $X_{K\Lambda}$ e $X_{KK'}$, como mostrado na figura. 19 (a), são exemplos desses éxcitons. Entre eles, X_B e X_D são éxcitons intravales, enquanto $X_{K\Lambda}$ e $X_{KK'}$ são compostos de um buraco no vale K e um elétron em Λ e um elétron no vale K' , respectivamente, conhecidos como éxcitons escuros proibidos em momento devido ao seu centro de massa finito. Vale a pena lembrar que os éxcitons intravales possuem uma resposta direta à aplicação de campo magnético através da mistura dos estados spin para cima e spin para baixo e da mudança da taxa de espalhamento intervala. Enquanto para éxcitons intervala, o campo magnético não altera os spins e não causa o clareamento dos estados escuros. No entanto, esses éxcitons podem ser interessantes para entender a física dos vales uma vez que eles possuem diferentes tempos de vida, e vales com diferentes graus de liberdade.

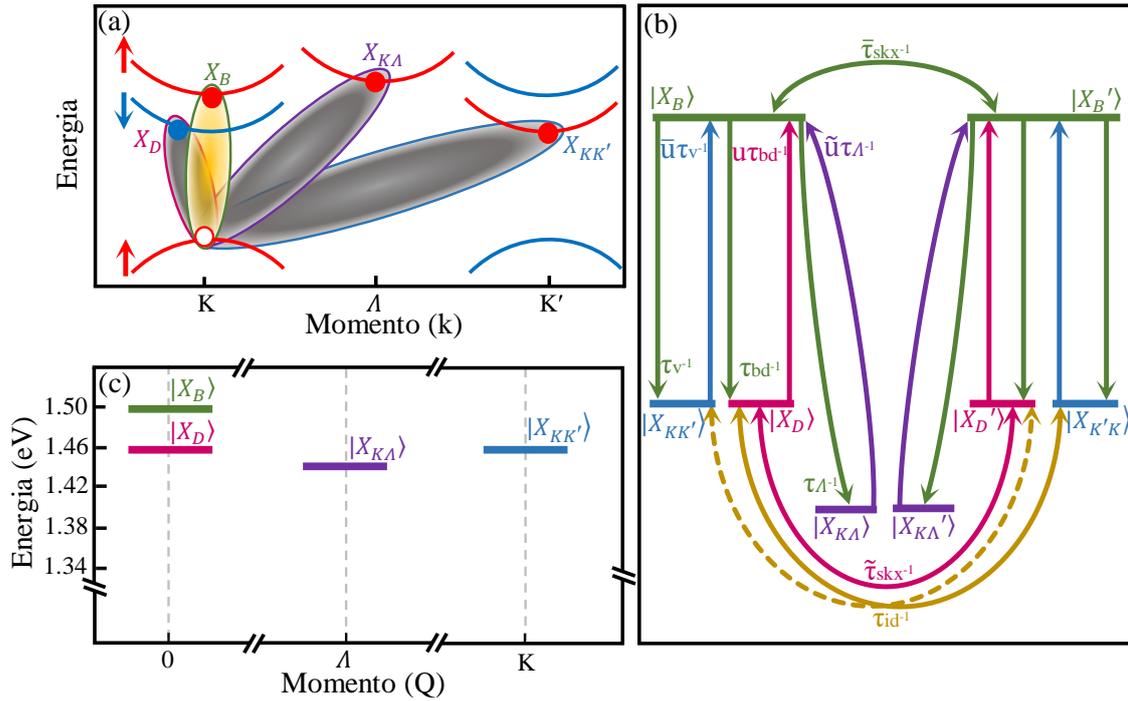


Figura 19 – Éxcitons diretos e indiretos em monocamadas de WSe₂. (a) Diagrama esquemático da formação dos éxcitons diretos X_B , X_D , e indiretos $X_{K\Lambda}$ e $X_{KK'}$. X_B é o éxciton claro, X_D o éxciton escuro proibido devido ao spin, e $X_{K\Lambda}$ ($X_{KK'}$) é o éxciton formado por interação coulombiana entre um buraco no vale K e um elétron no vale Λ (K'). (b) Energias dos éxcitons diretos e indiretos no espaço do momento do centro de massa. (c) Espalhamentos e transições entre os estados excitônicos. τ_Λ representa o tempo de espalhamento tanto entre X_B e $X_{K\Lambda}$ ou entre X'_B e $X'_{K\Lambda}$. O restante da notação é descrita no texto.

Uma vez que a massa efetiva nos pontos K e K' é menor que em Λ , a energia de ligação do éxciton indireto $X_{K\Lambda}$ é maior que a dos outros éxcitons que faz com que esse tenha a menor energia dos estados excitônicos das quasipartículas, como representado na Fig 19(b). Além do mais, na ausência de um campo magnético externo, e em primeira aproximação, assumimos que $X_{KK'}$ ($X_{K'K}$) e X_D (X'_D) têm a mesma energia. Dessa forma, o espalhamento dos éxcitons claro para éxcitons indiretos, caracterizados pelas taxa de transição τ_v^{-1} e τ_Λ^{-1} , são energeticamente favoráveis. O espalhamento na direção oposta, no entanto, precisa transpor uma barreira de energia. Consequentemente, as taxas de transição são reduzidas pelo fator de Boltzmann $\bar{u} = \exp\{-\Delta E_{X_B, X_{KK'}}/k_b T\}$ e $\tilde{u} = \exp\{-\Delta E_{X_B, X_{K\Lambda}}/k_b T\}$, onde a diferença de energia entre o éxciton direto X_B e indireto $X_{KK'}$ é $\Delta E_{X_B, X_{KK'}} = \Delta_c + g_s^2 \mu_B^2 B_{\parallel}^2 / 2\Delta_c$, e entre X_B e $X_{K\Lambda}$, $\Delta E_{X_B, X_{K\Lambda}} = 50$ meV (MALIC et al., 2018). Essas diferenças surgem do acoplamento spin orbita junto com o deslocamento Zeeman e as diferentes massas efetivas dos portadores.

Com o conhecimento dos níveis de energia dos estados excitônicos de quasipartícula em mãos, podemos desenhar um diagrama esquemático dos espalhamentos e transições entre esses

canais, como representado na figura 19 (b). Observe que o modelo inclui não apenas éxcitons direto no vale K e indiretos com o buraco no vale K, como seus semelhantes no vale K'. Para obter o panorama completo da dinâmica de vale dos éxcitons claros e escuros sob campo magnético, envolvendo éxcitons escuros proibidos pelo spin e pelo momento, os seguintes espalhamentos e transições são levadas em consideração na nossa teoria. (i) geração por fótons g e g' de éxcitons claros intravale no vale K e K' vale, (ii) a mistura dos estados spin para cima e spin para baixo na banda de condução induzida pelos coeficiente de conservação do spin (c_{bb} e c_{dd} e de mudança do spin c_{bd} and c_{db}), (iii) recombinação dos éxcitons diretos claros (τ_b) e escuros “clareados” (τ_d) por meio de processos radiativos e não radiativos, (iv) espalhamento intravale (τ_{bd}), (v) espalhamentos entre éxcitons claros em vales diferentes (intervale), e entre éxcitons escuros clareados ($\bar{\tau}_{skx}$ e τ_{skd}), e (vi) espalhamentos entre éxcitons claros X_B e indiretos $X_{K\Lambda}$ e $X_{KK'}$ com populações $n_{K,\Lambda}$ e $n_{K,K'}$. Os tempos de espalhamento correspondentes são denotados por τ_Λ e τ_v , respectivamente, que envolvem o espalhamento do elétron mediado por fônon na banda de condução em vez da mudança de spin. Desse modo esses espalhamentos são mais rápidos do que o processo intravale do éxciton claro para o escuro. Enquanto o último ocorre na escala de picossegundos, o primeiro na escala de subpicossegundos, ou seja, $\tau_v = 0.1$ ps (SELIG et al., 2018) e $\tau_\Lambda = 0.05$ ps. Por completude, também consideramos (vii) a transição entre $X_{KK'}$ e éxciton escuro X'_D no vale K' por meio do espalhamento do buraco na banda de valência ($\tau_{id} = \tau_{bd} = 1$ ps). Baseado nessas considerações, é possível derivar um conjunto de equações de taxa para descrever a dinâmica das populações de quasipartículas como segue,

$$\begin{aligned}
\frac{dn_b}{dt} &= g - \frac{n_b}{\tau_b} - \frac{n_b}{\bar{\tau}_{skx}} - \frac{n_b}{\tau_{bd}} + \frac{n'_b}{\bar{\tau}_{skx}} + \frac{n_d}{\tau_{bd}} u - \frac{n_b}{\tau_v} + \frac{n_{K,K'}}{\tau_v} \bar{u} - \frac{n_b}{\tau_\Lambda} + \frac{n_{K,\Lambda}}{\tau_\Lambda} \tilde{u} \\
\frac{dn_d}{dt} &= -\frac{n_d}{\tau_d} - \frac{n_d}{\tau_{bd}} u - \frac{n_d}{\tau_{skd}} + \frac{n_b}{\tau_{bd}} + \frac{n'_d}{\tau_{skd}} - \frac{n_d}{\tau_{id}} + \frac{n_{K',K}}{\tau_{id}} \\
\frac{dn_{K,\Lambda}}{dt} &= -\frac{n_{K,\Lambda}}{\tau_{nr}} - \frac{n_{K,\Lambda}}{\tau_\Lambda} \tilde{u} + \frac{n_b}{\tau_\Lambda} \\
\frac{dn_{K,K'}}{dt} &= -\frac{n_{K,K'}}{\tau_{nr}} - \frac{n_{K,K'}}{\tau_v} \bar{u} - \frac{n_{K,K'}}{\tau_{id}} + \frac{n_b}{\tau_v} + \frac{n'_d}{\tau_{id}} \\
\frac{dn'_b}{dt} &= g' - \frac{n'_b}{\tau_b} - \frac{n'_b}{\bar{\tau}_{skx}} - \frac{n'_b}{\tau_{bd}} + \frac{n_b}{\bar{\tau}_{skx}} + \frac{n'_d}{\tau_{bd}} u - \frac{n'_b}{\tau_v} + \frac{n_{K',K}}{\tau_v} \bar{u} - \frac{n'_b}{\tau_\Lambda} + \frac{n_{K',\Lambda}}{\tau_\Lambda} \tilde{u} \\
\frac{dn'_d}{dt} &= -\frac{n'_d}{\tau_d} - \frac{n'_d}{\tau_{bd}} u - \frac{n'_d}{\tau_{skd}} + \frac{n'_b}{\tau_{bd}} + \frac{n_d}{\tau_{skd}} - \frac{n'_d}{\tau_{id}} + \frac{n_{K,K'}}{\tau_{id}} \\
\frac{dn_{K',\Lambda}}{dt} &= -\frac{n_{K',\Lambda}}{\tau_{nr}} - \frac{n_{K',\Lambda}}{\tau_\Lambda} \tilde{u} + \frac{n'_b}{\tau_\Lambda} \\
\frac{dn_{K',K}}{dt} &= -\frac{n_{K',K}}{\tau_{nr}} - \frac{n_{K',K}}{\tau_v} \bar{u} - \frac{n_{K',K}}{\tau_{id}} + \frac{n'_b}{\tau_v} + \frac{n_d}{\tau_{id}},
\end{aligned} \tag{5.72}$$

onde os sobrescritos *mix* nas populações de éxcitons diretos claros e escuros foram omitidos por simplicidade.

5.3 Resultados

5.3.1 Sistema e Parâmetros Relevantes

Consideramos a monocamada de WSe₂ na presença de campo magnético com um ângulo de inclinação arbitrária θ em relação ao vetor normal do plano 2D, determinando a componente perpendicular ($B_{\perp} = B \cos \theta$) e paralela ($B_{\parallel} = B \sin \theta$), como mostrado na figura 17 (a). Variando o ângulo de inclinação somos capazes de estudar o impacto do campo magnético na dinâmica dos vales para o caso com campo perpendicular ($\theta = 0$) e paralelo ($\theta = 90^\circ$) assim como o caso geral com o campo magnético com ambos os casos.

Computamos a intensidade PL para o estado estacionário resolvendo as equações de taxa acopladas com os lados esquerdos iguais a zero ($dn/dt = 0$), e em seguida determinamos a polarização de vale. Adotamos os seguintes parâmetros em nossos cálculos: acoplamento spin-orbita na banda de condução com separação $\Delta_c = 36$ meV (ECHEVERRY et al., 2016), o tempo de vida dos éxcitons claros $\tau_r = 14$ ps (YOU et al., 2015), o tempo de espalhamento entre éxcitons claros e escuros $\tau_{bd} = 1$ ps, e o tempo de vida do éxciton escuro $\tau_{nr} = 28$ ns. Observe que o tempo de vida dos éxcitons escuros é muito maior que dos éxcitons claros (PALUMMO; BERNARDI; GROSSMAN, 2015) já que eles não decaem radiativamente. O tempo de espalhamento intervale (PALUMMO; BERNARDI; GROSSMAN, 2015) foi obtido por meio do ajuste do nosso modelo com dados experimentais recentes (AIVAZIAN et al., 2015), como descrito na seção 5.2.2.1. Por meio desse procedimento observamos que τ_{skx} depende linearmente com o campo magnético perpendicular, ver Eq. 5.68. Enfatizamos que ignoramos a diferença de inclinação entre σ^+ e σ^- que desvia o padrão do gráfico de um “X”, pois atribuímos isso à especificidades da amostra e do experimento em si e consideramos $\tau_{skx} = (\pm 0.03 \text{ psT}^{-1} B_{\perp} + 1) \text{ ps}$ para excitação σ^+/σ^- que garante que a resposta óptica permanece a mesma por meio da troca simultânea da direção do campo magnético e da helicidade do fóton de excitação.

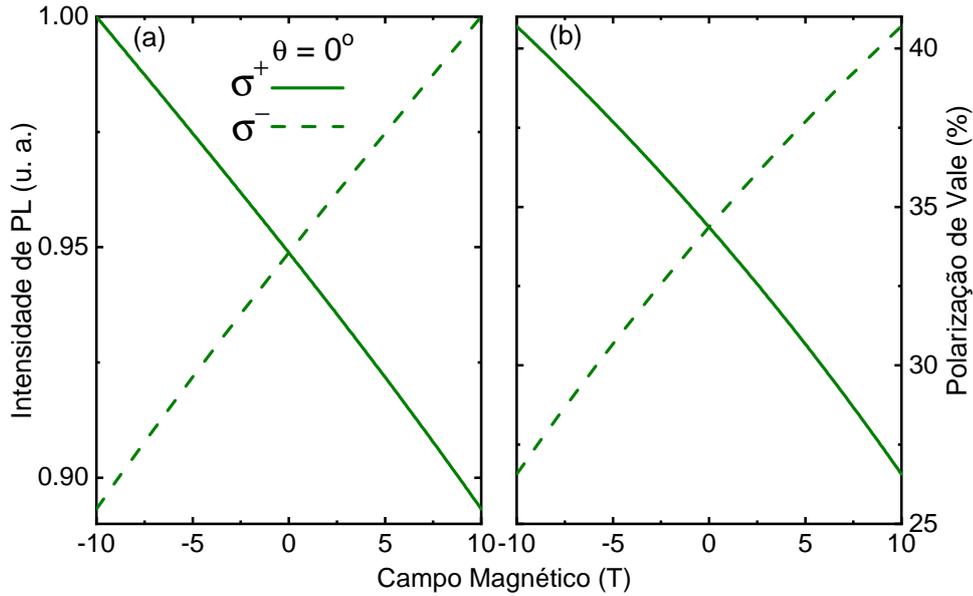


Figura 20 – Intensidade de fotoluminescência (a) e polarização de vale (b) sob co-polarização com $T = 30K$ na monocamada de WSe₂ em função do campo magnético perpendicular (i.e., $B_{\parallel} = 0$). Linhas sólidas e tracejadas representam a intensidade quando excitado e detectado com a mesma helicidade, ou seja, σ^+ and σ^- , que correspondem à resposta óptica nos vales K K' , respectivamente.

5.3.2 Campo Magnético Perpendicular

Nessa seção, focamos no efeito do campo fora do plano na dinâmica dos éxcitons escuros. Mesmo que o éxciton escuro não seja opticamente ativo, ele tem um papel importante na resposta óptica das monocamadas de WSe₂ já que fornece um canal extra não radiativo para os éxcitons claros decaírem. O principal efeito do campo magnético perpendicular nesse contexto é modificar a separação de energia entre os éxcitons intravale claros e escuros e assim alterar o equilíbrio térmico das populações excitônicas

Na figura. 20 (a), mostramos a intensidade de PL do éxciton claro como função do campo perpendicular na monocamada de WSe₂ com excitação/detecção σ^+ e σ^- referentes aos vales K (σ^+) e K' (σ^-), respectivamente. Com o campo B igual a zero, a intensidade de PL sob excitação σ^+ e σ^- são iguais devido a degenerescência entre K e K' . Quando B é diferente de zero, a quebra de degenerescência dos vales altera a separação de energia dos estados claros e escuros. Mais especificamente, quando o campo magnético se alinha ao longo da direção z ($B > 0$), a separação entre estado claro e escuro aumenta com B no vale K e diminui no vale K' ($\Delta_E^{\tau} = \Delta_c + \tau g_s \mu_B B_{\perp}$, ver figura. 17 (b)).

Em contraste, quando a orientação do campo magnético é revertida, ou seja, alinhada com a direção $-z$ ($B < 0$), o comportamento da separação entre estados claros e escuros em função de B nos vales K e K' é também revertida, seguindo a natureza magnética do pseudo-spin do

vale. Como a separação entre esses estados é o fator chave na determinação do equilíbrio térmico das populações entre estado claro (excitado) e escuro (fundamental), a intensidade nos dois vales com excitações por fótons de diferentes helicidades exibem comportamentos opostos em função do campo magnético e exibe a forma “X”.

Figura 20 (b) mostra o controle da polarização do vale com um campo magnético. Como discutido na seção 5.2.2.1, o tempo de espalhamento intervale diminui linearmente com B_{\perp} quando a monocamada é excitada com luz polarizada σ^+ (excitação no vale K). Isso causa a redução da polarização de vale à medida que campo magnético varia de -10 a 10 T. Como o deslocamento Zeeman de energia no vale K' exibe comportamento oposto ao do vale K em função de B , o comportamento reverso do tempo de espalhamento intervale é esperado da excitação com σ^- , causando assim a forma “X” do gráfico com PL em função de B na Figura 20 (a).

5.3.3 Campo Magnético Paralelo

Abaixo mostramos o impacto de um campo magnético externo aplicado no plano da monocamada na resposta óptica excitônica do WSe₂. Como o efeito principal do campo paralelo é misturar os spins dos estados na banda de condução (i.e., mistura dos estados claros e escuros), que causa a emissão óptica do estado inicialmente escuro, investigamos a intensidade de PL e a polarização dos vales para ambos os éxcitons claros e escuros “clareados”, que chamaremos abaixo de éxcitons claros e escuros, respectivamente, por simplicidade.

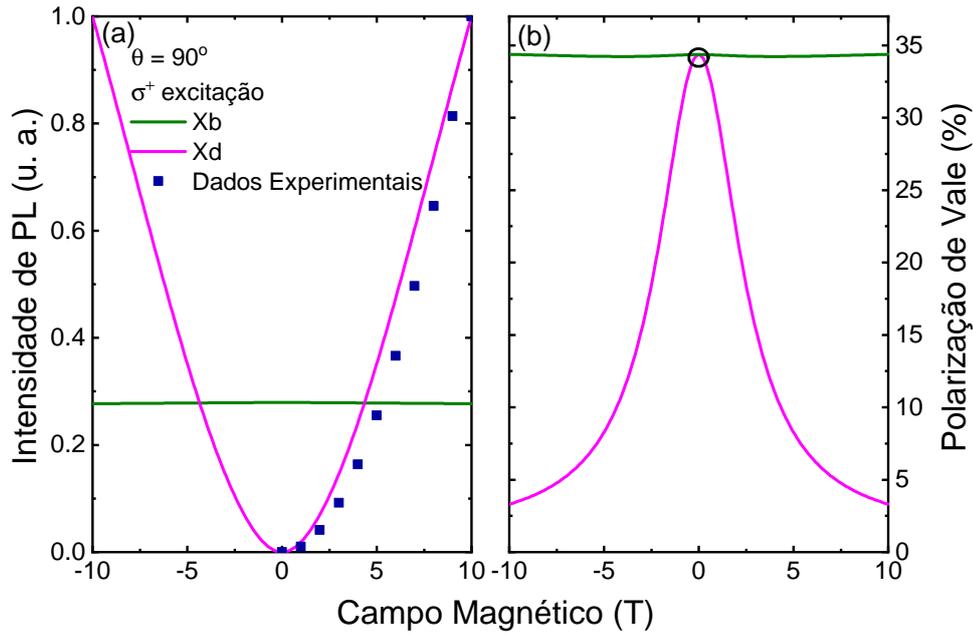


Figura 21 – Intensidade PL (a) polarização dos vales (b) dos éxcitons claros (verde) e escuros "clareados" (rosa) em monocamada de WSe₂ em função campo magnético paralelo ao plano (i.e., $B_{\perp} = 0$, $\theta = 90^{\circ}$) com $T = 30$ K. Para o campo no plano a resposta óptica é independente da helicidade da luz, por isso apenas o resultado para a polarização com σ^{+} é mostrada. Os pontos quadrados em (a) se referem aos dados experimentais da Ref. (ZHANG et al., 2017), e o círculo preto em (b) indica que não existe éxcitons escuros clareados para $B = 0$ onde a polarização dos vales não é bem definida (Eq. 5.67).

A figura 21 (a), mostra a intensidade de PL em função do campo magnético no plano para éxcitons claros e escuros. Como o campo paralelo induz a mistura dos estados claros e escuros, os estados escuros se tornam claros. Isso é caracterizado pelo fator $|c_{bd}|^2$ (Eq. 5.69), que depende quadraticamente de B_{\parallel} . Dessa forma, a intensidade PL dos éxcitons escuros cresce como uma parábola B_{\parallel} , que é consistente com dados experimentais recentes da Ref. (ZHANG et al., 2017). Ainda que a força do oscilador dos estados escuros em relação aos estados claros, estimada por $|c_{db}|^2/|c_{bb}|^2 = (\mu_B B_{\parallel}/\Delta_c)^2$, seja fraca, a alta ocupação do estado fundamental escuro a baixas temperaturas ($T = 30$ K) faz com sua intensidade PL seja expressiva. Ela é comparável e pode ser até mesmo mais forte que a dos estados claros. Em contraste, a intensidade PL dos éxcitons claros se mantêm essencialmente constante com B_{\parallel} , devido a baixa "taxa de escurecimento" $c_{bd}(B_{\parallel})$ dos estados originalmente claros que possuem uma população muito menor que a dos escuros (a baixas temperaturas) que é estado fundamental. Observe também que a intensidade PL para um campo paralelo não exibe nenhuma dependência com o ângulo azimutal ϕ do campo devido a simetria do sistema no plano 2D, isso pode ser visto diretamente do nosso modelo em que as quantidade relevantes (e.g., $|c_{bd}|^2$) dependem quadraticamente de B_{\parallel} , ver Seção 5.2.2.2.

Figura 21 (b) mostra a polarização de vale dos éxcitons claros e escuros em função

do campo magnético no plano. O círculo preto na figura. 21 (b) indica a ausência de éxcitons clareados para $B_{\parallel} = 0$. Encontramos que a polarização de vale dos éxcitons claros se mantém essencialmente constante com B_{\parallel} , assim como sua intensidade de PL. Contudo, para os éxcitons escuros, a polarização de vale decresce com o aumento do campo magnético no plano, o oposto do comportamento para sua intensidade de PL. Isso se origina da redução dos estados escuros (clareados) à medida que o campo no plano aumenta, que diminui a capacidade dos estados escuros de proteger a polarização do vale (BARANOWSKI et al., 2017). Também vale a pena ressaltar que a intensidade de PL e a polarização de vale dos estados excitônicos em monocamadas de WSe₂ sob um campo paralelo não dependem da helicidade da luz de excitação, em contradição ao caso com o campo perpendicular.

5.3.4 Campo magnético Inclinado

Com o conhecimento dos efeitos do campo perpendicular e paralelo ao plano na dinâmica dos estados escuros, estamos preparados para analisar o espectro PL e a dinâmica de vale dos éxcitons claros e escuros controlados pelas duas componentes do campo magnético.

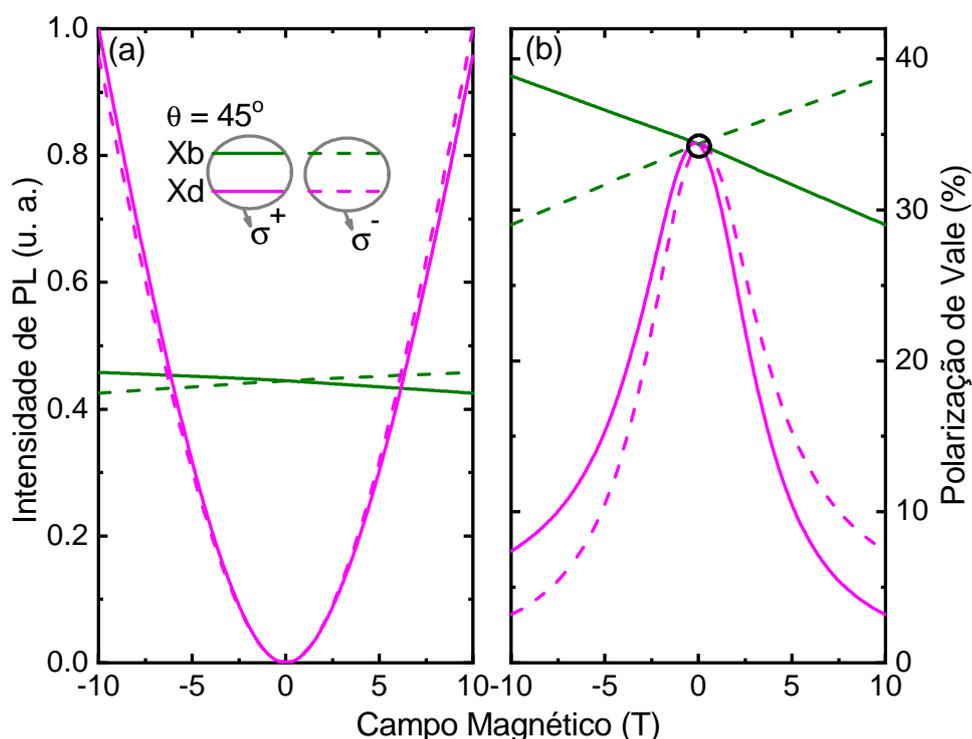


Figura 22 – Intensidade PL (a) e polarização de vale (b) dos éxcitons claros (linhas verdes) e éxcitons escuros clareados (linhas rosas) em monocamada de WSe₂ em função do campo magnético inclinado com ângulo $\theta = 45^\circ$ para $T = 30$ K. Linhas sólidas (tracejadas) correspondem à excitação e detecção com σ^+ (σ^-). O círculo preto em (b) indica a ausência de éxcitons escuros clareados para $B = 0$.

Figura 22 (a) mostra as intensidades de PL do éxciton claro (linhas verdes) e éxciton

escuro (linhas rosas) em monocamada de WSe₂ em função da amplitude do campo magnético inclinado com o ângulo de inclinação $\theta = 45^\circ$ para co-polarização e detecção σ^+ (σ^-). Encontramos que a intensidade de PL dos éxcitons claros ainda exhibe a forma “X” semelhante ao comportamento na figura 20 (a). Nesse caso, mesmo que a intensidade de PL dos éxcitons claros não seja simétrica em relação a B , o resultado é simétrico com a troca simultânea da orientação do campo (sinal) e da helicidade da excitação (σ^\pm). A física por trás desse efeito pode ser entendida como segue. Para $B > 0$, ambas as componentes fora do plano e no plano contribuem para diminuição da intensidade dos éxcitons claros, onde a primeira aumenta a separação entre os estados claros e escuros e a última causa a mistura desses estados. Portanto, as contribuições combinadas dessas duas componentes fazem a intensidade dos éxcitons claros reduzir quando B aumenta. Porém, quando $B < 0$, a componente perpendicular e paralela têm papéis opostos na intensidade PL. Se por um lado a componente perpendicular tende a aumentar a intensidade por meio da redução da separação entre éxcitons claros e escuros, a componente paralela tendem a enfraquecer a intensidade dos éxcitons claros. A competição entre essas duas contribuições resulta no aumento da intensidade porque a primeira é dominante.

Agora vamos analisar a emissão dos estados escuros clareados. Foi encontrado que a intensidade de PL dos éxcitons escuros exhibe uma dependência similar com B ao caso para o campo paralelo (i.e., $B_\perp = 0$), já que apenas a componente no plano tem um papel significativo na resposta óptica dos estados escuros. Também por isso, a intensidade PL dos éxcitons escuros em função de B representada na figura 22 (a) lembra aquela na figura 21 (a) para $\theta = 90^\circ$. Contudo, é importante perceber que a intensidade dos éxcitons escuros depende da helicidade de excitação do laser, em contraste com o caso para campo paralelo ($B_\perp = 0$). Além disso, a intensidade dos éxcitons escuros tem uma dependência mais sensível com a helicidade para campos mais fortes, cf. curvas sólidas e tracejadas na figura 22 (a).

Na figura 22 (b), mostramos o efeito do campo externo inclinado na polarização de vale dos éxcitons claros e escuros. Para os éxcitons claros, a polarização de vale em função de B se assemelha a forma “X”, vista na figura 22 (a), principalmente por causa da contribuição da componente perpendicular do campo. Nossos resultados mostram que a polarização depende mais fortemente do campo do que a intensidade de PL (ver figuras 22 (a) e (b)), onde a polarização mudou mais de 30% quando o campo variou de -10 a 10 T. Para a polarização de vale do éxciton escuro, o comportamento parabólico simétrico em relação a $B = 0$ também é modificado, i.e., não é mais simétrico em relação a $B = 0$, quando comparado ao caso com o campo paralelo ($B_\perp = 0$) (figuras 22 (b) e 21 (b)).

Para melhor entender o efeito combinado das duas componentes do campo magnético na polarização de vale, consideramos o campo magnético aplicado em diferentes direções em relação à monocamada e analisamos a intensidade de PL e a polarização de vale em função do ângulo de inclinação.

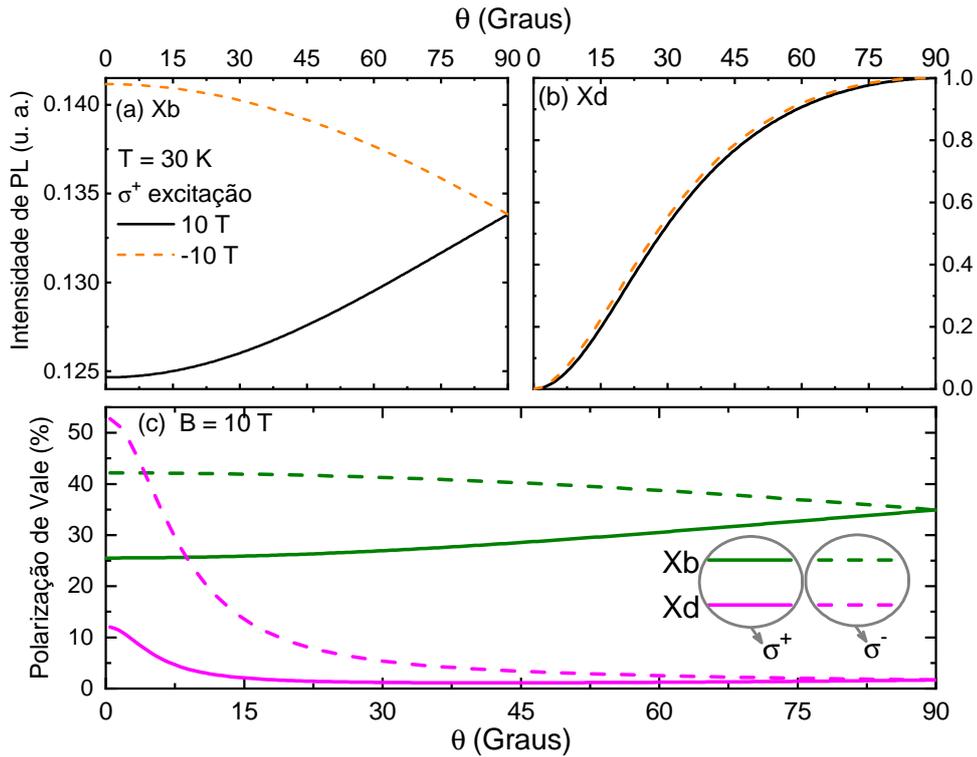


Figura 23 – Intensidade PL dos éxcitons claros (a) e escuros (b) no vale K da monocamada WSe₂ sob excitação σ^+ em função do ângulo de inclinação do campo magnético para $B = -10$ (vermelho) e $+10$ T (preto). (c) Polarização de vale dos éxcitons claros (verde) e escuros (rosa) em função do ângulo de inclinação para $B = 10$ T. Em (c), linhas sólidas e tracejadas correspondem à excitação σ^+ e σ^- , respectivamente. O cálculo foi realizado para $T = 30$ K.

Na figura 23 (a), mostramos a intensidade de PL dos estados claros no vale K em função de θ para $B = +10$ T e $B = -10$ T. Um aumento no ângulo de inclinação, com a intensidade de B fixa, leva à redução da projeção do campo na direção z ($B_{\perp} = B \cos \theta$), acompanhado pelo aumento simultâneo da componente no plano ($B_{\parallel} = B \sin \theta$). De acordo com isso, quando $B > 0$, a separação em energia dos estados claros e escuros no vale K diminui com o aumento do ângulo de inclinação. Como consequência, a intensidade de PL do éxciton claro sob excitação σ^+ cresce à medida que θ aumenta. Por sua vez, quando $B < 0$, essa separação no vale K aumenta com o aumento do ângulo de inclinação e consequentemente a intensidade de PL dos estados claros diminui. Isso também leva a redução da diferença de intensidade dos éxcitons claros e escuros para $B = 10$ e -10 T enquanto θ aumenta. Em particular, a intensidade para $B = 10$ and -10 T se igualam para $\theta = 90^\circ$, onde a componente fora plano, que quebra a degenerescência de vale, desaparece.

Figura 23 (b) mostra a intensidade PL do éxciton escuro em função do ângulo de inclinação do campo magnético. Como a emissão dos estados escuros depende da mistura dos estados claros e escuros através do campo no plano, a intensidade dos éxcitons escuros é nula

para $\theta = 0$, e cresce monotonicamente à medida que a componente paralela do campo aumenta. Além do mais, como a mistura desses estados é primeiramente determinada pela magnitude do campo no plano, e é imune a sua orientação no plano 2D, a emissão do éxciton escuro para $B = 10$ e -10 T é quase a mesma.

Figura 23 (c) mostra a polarização de vale para ambos os éxcitons claros e escuros em função de θ . Para a geração de éxcitons no vale K (excitação σ^+), a polarização dos éxcitons claros aumenta levemente com o aumento do ângulo, seguindo a diminuição da componente fora do plano e aumento do tempo de espalhamento intervala (equação. 5.68). O Comportamento oposto é observado para excitação com σ^- .

Por outro lado, a polarização de vale dos éxcitons escuros diminui mesmo sob excitação σ^+ à medida que θ aumenta. Isso acontece por que a emissão surge da mistura entre os estados claros e escuros, que aumenta com o aumento do ângulo e diminui a capacidade dos estados escuros de proteger a polarização de vale dos éxcitons. Além do mais, vale a pena lembrar que a polarização sob excitações σ^+ e σ^- tendem a se igualar para ambos éxcitons claros e escuros à medida que θ aumenta. Isso é devido a redução da componente fora do plano (aumento do ângulo) que determina o grau de diferença entre os vales K e K'

Na figura 24 (a), mostramos o espectro excitônico da monocamada de WSe₂ submetida a um campo magnético de 10 T com os ângulos de inclinação: 30°, 60° and 90°. À medida que o ângulo aumenta de zero, a emissão do éxciton escuro surge como resultado da mistura dos estados claros e escuros. Por outro lado, a separação entre os picos de emissão com diferentes polarizações diminui com o aumento do ângulo até a componente perpendicular do plano desaparecer ($\theta = 90^\circ$) e os vales se tornarem degenerados, como mostrado na figura 24 (b), consistente com observações recentes. Curiosamente, a separação de energia dos picos dos éxcitons escuros é muito maior que a dos claros (DONCK; ZARENIA; PEETERS, 2018b), que facilita a manipulação individual dos dois. Figura 24 (c) mostra a razão da intensidade PL dos éxcitons escuros sobre claros, i.e., $I(Xd)/I(Xb)$. Fica claro que a razão cresce à medida que o ângulo aumenta, ou seja, à medida que a componente no plano de B clareia os éxcitons escuros.

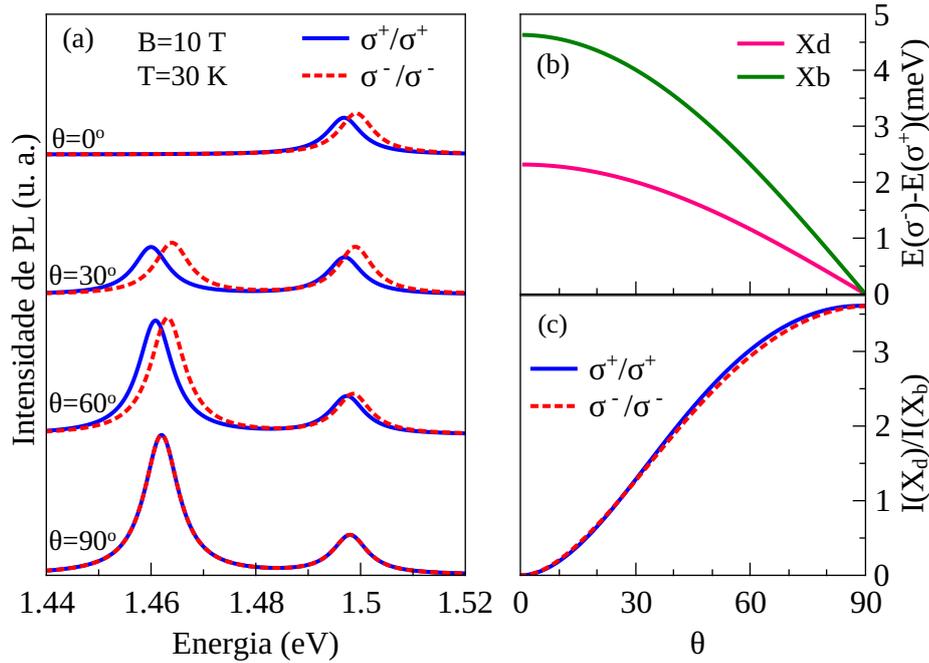


Figura 24 – (a) Espectro excitônico da monocamada de WSe₂ sob um campo magnético de 10 T, para os ângulos de inclinações $\theta = 0^\circ$, 30° , 60° e 90° . A intensidade PL é computada baseada nas equações de taxa acopladas para o estado estacionário, enquanto as posições dos picos são determinadas pelas energias dos éxcitons (Eqs. 5.42, 5.43, 5.53, 5.54) obtidas com $E_g = 2.5$ eV (KORMÁNYOS et al., 2015), $V_{eb} = 0.79$ eV (HANBICKI et al., 2015), $\Delta_v = 460$ meV (KORMÁNYOS et al., 2015) and $\Delta_c = 36$ meV (ECHEVERRY et al., 2016). Linhas azuis sólidas e vermelhas tracejadas correspondem à excitação co-polarizada σ^+ and σ^- . Um alargamento de $\gamma = 4$ meV foi adotado nos cálculos. (b) Separação dos picos no espectro para σ^+ e σ^- dos éxcitons claros (verde) e escuros (rosa) em função do ângulo de inclinação.

5.3.5 Impacto dos Éxcitons Escuros Intervale

A figura 25 mostra as intensidades de PL (a) e polarização de vale (b) dos éxcitons claros e escuros na monocamada de WSe₂ com a ausência (linhas sólidas) e com a presença de éxcitons indiretos (linhas tracejadas). A intensidade de PL dos éxcitons escuros cresce quadraticamente com o aumento de B_{\parallel} , e para campos fortes, pode ser comparável ou até maior que a dos claros. Perceba que quando os éxcitons indiretos são levados em consideração, nosso modelo teórico (curva tracejada) concorda ainda melhor com os resultados experimentais (quadrados). Por outro lado, a intensidade emitida dos éxcitons claros em função do campo permanece praticamente constante em relação aos escuros já que possuem uma população muito menor a baixas temperaturas. Sendo assim, a inclusão dos éxcitons indiretos não altera nossas principais conclusões sobre a intensidade PL dos éxcitons indiretos.

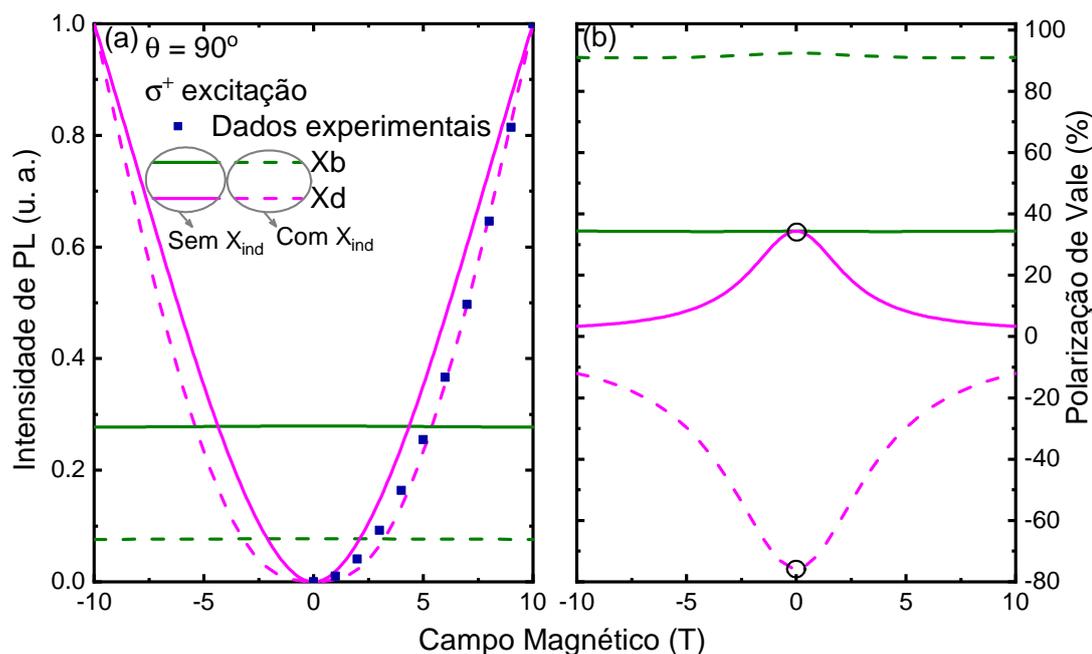


Figura 25 – Intensidade PL (a) e polarização de vale (b) a 30 K em função do campo magnético paralelo para caso com apenas éxcitons diretos (linhas sólidas), e ambos diretos e indiretos (linhas tracejadas). Curvas verdes e rosas correspondem ao éxciton claro e escuro, respectivamente. Os quadrados representam em (a) representam os dados experimentais obtido da Ref. (ZHANG et al., 2017). O círculo perto em (b) indica a ausência de emissão de éxcitons escuros para para $B = 0$ T.

Como discutido em seções anteriores, o clareamento do éxciton escuro, além de permitir o estudo de seu impacto na intensidade da fotoluminescência excitônica, abre oportunidades para explorar as propriedades de vale desses estados. Encontramos que, diferente dos éxcitons claros, é possível modificar significativamente a polarização de vale dos éxcitons escuros com a aplicação de um campo magnético externo (ver figura 25 (b)). Além do mais, ela é aumentada (alcançando até 80%) com a presença de éxcitons escuros indiretos. Curiosamente, nesse caso a polarização é negativa, ou seja, oposta ao caso sem éxcitons proibidos em momento. A física por trás desse efeito pode ser entendida por espalhamentos mediados por éxcitons indiretos. Por meio da excitação a laser com uma certa helicidade, éxcitons claros são criados em apenas um dos dois vales. Os processos de relaxação de éxcitons claros pelo espalhamento de elétrons para a banda de condução de menor energia leva a formação de éxcitons escuros. Se o espalhamento for intervalle, éxcitons escuros indiretos são criados, se for intravale, éxcitons escuros proibidos em spin são criados. Como o processo intervalle não requer a troca do spin, ele é mais eficiente que o processo intravale para a banda de condução inferior. Consequentemente, o número de éxcitons escuros indiretos é maior que dos diretos (proibidos em spin). Por isso, a polarização da emissão dos éxcitons escuros é oposta a da excitação. Esse comportamento é consistente com observações recentes (ZHANG et al., 2017). Isso indica a importância de inclusão dos éxcitons indiretos para descrever corretamente a dinâmica de vales dos éxcitons sob campo magnético.

Finalmente, a inclusão dos estados escuros indiretos também favoreceu a polarização de vale da emissão dos éxcitons claros.

6 Clareamento Magnético dos Éxcitons A e B e Biéxcitons Escuros em Monocamadas de WS_2

6.1 Modelo Teórico

6.1.1 Deslocamento Zeeman e “Clareamento Magnético”

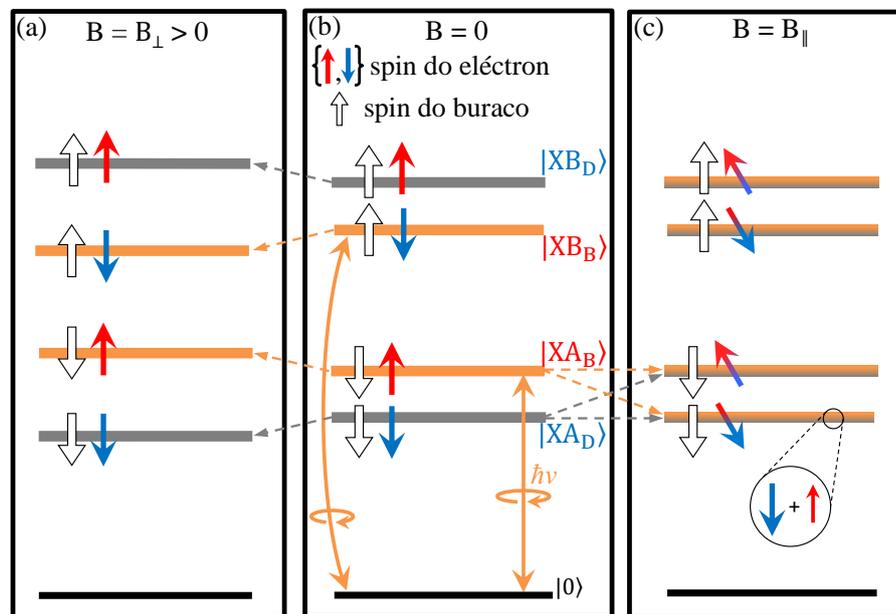


Figura 26 – Representação esquemática da influência do campo magnético na estrutura fina dos éxcitons A e B. (a) Separações nas estruturas finas devido ao campo magnético perpendicular. (b) Estrutura fina dos éxcitons escuros A e B na ausência de campo magnético. Setas sólidas laranja indicam a regra de seleção das transições ópticas permitidas. $|0\rangle$ denota o estado de vácuo. (c) Mistura dos estados claros e escuros impulsionada por um campo magnético paralelo. As setas azuis e vermelhas indicam os estados de spin do elétron na banda de condução, enquanto as setas brancas indicam os estados de spin do buraco na banda de valência.

Considere o modelo para baixas energias composto de ambos os éxcitons A e B junto com a estrutura fina dos estados claros e escuros, como mostrado esquematicamente na figura 26 (b). Como assumimos que a energia de ligação não varia com campo (SCHARF et al., 2017), as mudanças induzidas pelo campo magnético estão nos efeitos do campo nas bandas de energias das partículas únicas e nos números quânticos dos momentos angulares. Um campo magnético

perpendicular desloca as ressonâncias excitônicas por meio da mudança das energias da banda de valência e condução (figura 26 (a)), e mantém o spin inalterado. Por outro lado, o campo paralelo não afeta a energia das bandas mas muda o número quântico de spin na banda de condução, que leva à inclinação do spin do elétron (ver figura 26 (c)). Todos esses processos são descritos em detalhe abaixo.

6.1.1.1 Campo Magnético Perpendicular B_{\perp}

Experimentos sobre o efeito do campo magnético na polarização de monocamadas de WSe₂ (AIVAZIAN et al., 2015) têm mostrado que um campo magnético aplicado perpendicularmente se acopla ao momento magnético do spin e do orbital e causa um deslocamento Zeeman nas bordas das bandas de partículas únicas. O deslocamento devido ao momento magnético do spin é dado por $\Delta_s = g_s s_z \mu_B B_{\perp}$, com μ_B como o *magneton* de Bohr, $g_s = 2$ o fator g - do spin e $s_z = \pm 1/2$ o spin do elétron. O deslocamento Zeeman do orbital possui duas contribuições: uma dos orbitais d do tungstênio, $\Delta_a = \tau m \mu_B B_{\perp}$, e outra correspondente ao momento magnético do vale, $\Delta_b = \alpha \tau \mu_B B_{\perp}$, associado com a curvatura de Berry. Aqui assumimos que o g do vale, $\alpha = m_0/m^*$ (com a massa efetiva m^*), é o mesmo para banda de condução e valência, que é verdade até a maior ordem da aproximação $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$. Além do mais, em primeira aproximação, a contribuição Δ_a não afeta a bandas de condução, que são compostas principalmente de orbitais d com $m_a = 0$. No entanto, ela desloca as bandas de valência que são compostas de orbitais d com $m_a = 2$ no vale K e $m_a = -2$ no vale K' .

Considerando um modelo simples para baixas energias de quatro bandas composto dos dois ramos de menor energia da banda de condução e valência, podemos descrever as correções nos níveis de energia dos estados de partículas únicas devido ao efeito Zeeman por meio das seguintes expressões:

$$\begin{aligned}
 E_{\uparrow}^{c,\tau} &= Eg + \tau \frac{\lambda_c}{2} + \Delta_s + \tau \Delta_b \\
 E_{\downarrow}^{c,\tau} &= Eg - \tau \frac{\lambda_c}{2} - \Delta_s + \tau \Delta_b \\
 E_{\uparrow}^{v,\tau} &= \tau \frac{\lambda_v}{2} + \Delta_s + \tau \Delta_a + \tau \Delta_b \\
 E_{\downarrow}^{v,\tau} &= -\tau \frac{\lambda_v}{2} - \Delta_s + \tau \Delta_a + \tau \Delta_b,
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

onde Eg representa o *gap* de banda e $\lambda_{c(v)}$ corresponde à separação na banda de condução (valência) devido à interação spin-órbita.

Com o objetivo de contabilizar o efeito do campo magnético nas ressonâncias dos éxcitons A e B, assumimos que o campo externo não afeta a energia de ligação do éxciton (SCHARF

et al., 2017), de tal modo que a dependência da energia do éxciton com o campo é impulsionada pelo deslocamento Zeeman nas bandas de partículas únicas. A energia do éxciton é dada pela diferença entre a energia da banda de condução e valência, ambas dependentes do campo, subtraída pela energia da ligação independente do campo do éxciton 1s A ou B (ver seção 4.1.2)

$$XA^\tau = E_{\uparrow}^{c,\tau} - E_{\uparrow}^{v,\tau} - Eb_{XA},$$

$$XA_D^\tau = E_{\downarrow}^{c,\tau} - E_{\downarrow}^{v,\tau} - Eb_{XA},$$

$$XB^\tau = E_{\downarrow}^{c,\tau} - E_{\downarrow}^{v,\tau} - Eb_{XB},$$

$$XB_D^\tau = E_{\uparrow}^{c,\tau} - E_{\downarrow}^{v,\tau} - Eb_{XB}. \quad (6.2)$$

Aplicando o deslocamento Zeeman das partículas únicas na Eq. 6.2, obtemos as energias dos éxcitons A e B:

$$\begin{aligned} XA^\tau &= Eg - Eb_{XA} + \frac{\lambda_c}{2} - \frac{\lambda_v}{2} - \tau\Delta_a \\ &= Eg - Eb_{XA} + \frac{\lambda_c}{2} - \frac{\lambda_v}{2} - \tau 2\mu_B B_\perp, \\ XA_D^\tau &= Eg - Eb_{XA} - \frac{\lambda_c}{2} - \frac{\lambda_v}{2} - \tau 2\Delta_s - \tau\Delta_a \\ &= Eg - Eb_{XA} - \frac{\lambda_c}{2} - \frac{\lambda_v}{2} - 4\mu_B B_\perp \\ XB^\tau &= Eg - Eb_{XB} - \frac{\lambda_c}{2} + \frac{\lambda_v}{2} - \tau\Delta_a \\ &= Eg - Eb_{XB} - \frac{\lambda_c}{2} + \frac{\lambda_v}{2} - \tau 2\mu_B B_\perp, \\ XB_D^\tau &= Eg - Eb_{XB} + \frac{\lambda_c}{2} - \frac{\lambda_v}{2} + \tau 2\Delta_s - \tau\Delta_a \\ &= Eg - Eb_{XB} + \frac{\lambda_c}{2} + \frac{\lambda_v}{2}. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Finalmente, a energia do biéxciton é dada pela soma da energia de dois éxcitons menos sua energia de ligação

$$XXA^\tau = 2XA^\tau - Eb_{XX},$$

$$XXB^\tau = 2XB^\tau - Eb_{XX}. \quad (6.4)$$

6.1.1.2 Campo Magnético Paralelo B_{\parallel}

Como discutido na na seção 4.2, um campo externo aplicado paralelamente à monocamada de DMT mistura os estados de spin na banda de condução. Esse efeito foi observado experimentalmente por meio do clareamento de estados inicialmente escuros (proibidos por spin) (ZHANG et al., 2017).

O campo B_{\parallel} aplicado em uma monocamada de WS₂ causa uma pequena correção nas energias dos estados na banda de condução, dadas por:

$$\begin{aligned} E_{\psi_{c,\uparrow}}^{\tau,mix} &= \frac{Eg}{2} + \tau \frac{\lambda_c}{2} + \tau \frac{g^2 \mu_B^2 |B_{\parallel}|^2}{4\lambda_c}, \\ E_{\psi_{c,\downarrow}}^{\tau,mix} &= \frac{Eg}{2} - \tau \frac{\lambda_c}{2} - \tau \frac{g^2 \mu_B^2 |B_{\parallel}|^2}{4\lambda_c}. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Além disso, B_{\parallel} mistura os estados de spin na banda de condução de modo que os estados corrigidos se tornam:

$$\begin{aligned} |\psi_{c,\uparrow}^{\tau,mix}\rangle &= c_{\uparrow\uparrow} |\psi_{c,\uparrow}^{\tau}\rangle + c_{\uparrow\downarrow} e^{i\phi} |\psi_{c,\downarrow}^{\tau}\rangle, \\ |\psi_{c,\downarrow}^{\tau,mix}\rangle &= -c_{\downarrow\uparrow} e^{-i\phi} |\psi_{c,\uparrow}^{\tau}\rangle + c_{\downarrow\downarrow} |\psi_{c,\downarrow}^{\tau}\rangle, \end{aligned} \quad (6.6)$$

como descrito na seção 4.2.

6.1.2 Dinâmica dos Éxcitons Claros, Escuros Clareados e Biéxcitons

Tendo descrito os efeitos do campo magnético paralelo e perpendicular à monocamada nas energias e autovetores, estamos prontos para estudar os efeitos do campo na dinâmica dos Éxcitons A e B. Com esse objetivo, consideramos um conjunto de equações de taxa acopladas descrevendo a dinâmica das populações dos éxcitons claros e escuros nos vales K e K' :

$$\begin{aligned} \frac{dn_{Ab}^{\text{mix}}}{dt} &= g_A - \frac{n_{Ab}^{\text{mix}}}{\bar{\tau}_{rb}} - \frac{n_{Ab}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} + \frac{n_{Ad}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} u(T) \\ \frac{dn_{Ad}^{\text{mix}}}{dt} &= -\frac{n_{Ad}^{\text{mix}}}{\bar{\tau}_{rd}} - \frac{n_{Ad}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} u(T) + \frac{n_{Ab}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} \end{aligned} \quad (6.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{Bb}^{\text{mix}}}{dt} &= g_B - \frac{n_{Bb}^{\text{mix}}}{\bar{\tau}_{rb}} - \frac{n_{Bb}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} u(T) + \frac{n_{Ad}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} \\ \frac{dn_{Bd}^{\text{mix}}}{dt} &= -\frac{n_{Bd}^{\text{mix}}}{\bar{\tau}_{rd}} - \frac{n_{Bd}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} + \frac{n_{Bb}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} u(T) \end{aligned} \quad (6.8)$$

para éxcitons A e B, respectivamente. Acima, $n_{\Gamma_b}^{\text{mix}}$ e $n_{\Gamma_d}^{\text{mix}}$ ($\Gamma = A, B$), correspondem as populações dos estados claros e escuros, modificadas pelo campo paralelo, $|X\Gamma_b^{\tau,mix}\rangle = c_{\uparrow\uparrow} |X\Gamma_b^{\text{mix}}\rangle + c_{\uparrow\downarrow} e^{i\phi} |X\Gamma_d^{\tau}\rangle$ e $|X\Gamma_d^{\tau,mix}\rangle = -c_{\downarrow\uparrow} e^{-i\phi} |X\Gamma_b^{\tau}\rangle + c_{\downarrow\downarrow} |X\Gamma_d^{\tau}\rangle$, seguindo a discussão da Seção 6.1.1.2.

As equações de taxa incluem (i) a geração por fotoexcitação dos éxcitons claros intravale (g_A and g_B), (iii) recombinação dos éxcitons claros ($\bar{\tau}_{rb}$) e escuros ($\bar{\tau}_{rd}$) para o estado fundamental, e (iv) espalhamento intravale entre éxcitons claros e escuros (τ_{bd}), onde $u(B, T) = \exp(-\Delta E(B)/k_b T)$ representa a distribuição de Boltzmann no vale K balanceando as populações entre esses dois estados ($\Delta E(B)$ é a energia de separação entre os estados claros e escuros). Para computar corretamente a dependência do tempo de recombinação dos éxcitons em função do campo paralelo, que causa o efeito de clareamento, consideramos uma combinação dos tempos de recombinação radiativa (τ_r) e não-radiativa (τ_{nr}):

$$\begin{aligned}\frac{1}{\bar{\tau}_{rb}} &\equiv \frac{|c_{\uparrow\uparrow}|^2}{\tau_r} + \frac{|c_{\uparrow\downarrow}|^2}{\tau_{nr}} \\ \frac{1}{\bar{\tau}_{rd}} &\equiv \frac{|c_{\downarrow\uparrow}|^2}{\tau_r} + \frac{|c_{\downarrow\downarrow}|^2}{\tau_{nr}}\end{aligned}\quad (6.9)$$

As equações de taxa para éxcitons A e B podem ser ajustadas para propriamente descrever a dinâmica em regime de alta intensidade de excitação. Sob um laser de alta intensidade, mais éxcitons são criados e a forte interação coulombiana favorece o processo Auger de aniquilação éxciton-éxciton que cria biéxcitons. Nesse caso, a dinâmica dos éxcitons A e B são descritas por

$$\begin{aligned}\frac{dn_{Ab}^{\text{mix}}}{dt} &= g_A - \frac{n_{Ab}^{\text{mix}}}{\bar{\tau}_{rb}} - \frac{n_{Ab}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} + \frac{n_{Ad}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} u(T) - 2n_{Ab}^2 \beta + \frac{n_{xxA}}{\tau_{xx}} \\ \frac{dn_{Ad}^{\text{mix}}}{dt} &= -\frac{n_{Ad}^{\text{mix}}}{\bar{\tau}_{rd}} - \frac{n_{Ad}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} u(T) + \frac{n_{Ab}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} \\ \frac{dn_{xxA}}{dt} &= -\frac{n_{xxA}}{\tau_{xx}} + \beta n_{Ab}^2\end{aligned}\quad (6.10)$$

e

$$\begin{aligned}\frac{dn_{Bb}^{\text{mix}}}{dt} &= g_B - \frac{n_{Bb}^{\text{mix}}}{\bar{\tau}_{rb}} - \frac{n_{Bb}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} u(T) + \frac{n_{Ad}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} - 2n_{Bb}^2 \beta + \frac{n_{xxB}}{\tau_{xx}} \\ \frac{dn_{Bd}^{\text{mix}}}{dt} &= -\frac{n_{Bd}^{\text{mix}}}{\bar{\tau}_{rd}} - \frac{n_{Bd}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} + \frac{n_{Bb}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} u(T) \\ \frac{dn_{xxB}}{dt} &= -\frac{n_{xxB}}{\tau_{xx}} + \beta n_{Bb}^2,\end{aligned}\quad (6.11)$$

respectivamente. Onde $n_{xx\Gamma}$ é a concentração de biéxcitons claros intravale, que depende quadraticamente com a concentração de éxcitons. Além do mais, β corresponde a taxa de transição de éxcitons para biéxciton, que depende da potência do laser, e τ_{XX} é o tempo de recombinação do biéxciton.

Para completar, investigamos o efeito do canal do éxciton indireto no espectro de fotoluminescência intravale dos éxcitons A e B. Ainda que os éxcitons compostos de um elétron e um buraco localizados em pontos diferentes no espaço dos momentos não possam se recombinar radiativamente e não possuem o efeito de clareamento, eles fornecem um importante canal

para o espalhamento éxciton-fônon. Em particular, os éxcitons indiretos $X_{K\Lambda}$, com o buraco localizado no vale K e um elétron no ponto Λ da zona de Brillouin (*inset* da figura 34 (b)), são de grande interesse nas monocamadas de DMT baseadas no tungstênio já que se acredita que eles ocupam o estado de menor energia (MUELLER; MALIC, 2018). Com o objetivo de entender a influência de tal éxciton indireto escuro no espectro excitônico consideramos o seguinte conjunto de equações de taxa para éxcitons A e B, respectivamente:

$$\begin{aligned}\frac{dn_{Ab}^{\text{mix}}}{dt} &= g_A - \frac{n_{Ab}^{\text{mix}}}{\bar{\tau}_{rb}} - \frac{n_{Ab}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} + \frac{n_{Ad}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}}u - \frac{n_{AK\Lambda}}{\tau_\Lambda} + \frac{n_{AK\Lambda}}{\tau_\Lambda}\bar{u}_A \\ \frac{dn_{Ad}^{\text{mix}}}{dt} &= -\frac{n_{Ad}^{\text{mix}}}{\bar{\tau}_{rd}} - \frac{n_{Ad}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}}u + \frac{n_{Ab}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} \\ \frac{dn_{AK\Lambda}}{dt} &= -\frac{n_{AK\Lambda}}{\tau_{rd}} - \frac{n_{AK\Lambda}}{\tau_\Lambda}\bar{u}_A + \frac{n_b^{\text{mix}}}{\tau_\Lambda}\end{aligned}\quad (6.12)$$

$$\begin{aligned}\frac{dn_{Bb}^{\text{mix}}}{dt} &= g_B - \frac{n_{Bb}^{\text{mix}}}{\bar{\tau}_{rb}} - \frac{n_{Bb}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}}u + \frac{n_{Ad}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} - \frac{n_{BK\Lambda}}{\tau_\Lambda} + \frac{n_{BK\Lambda}}{\tau_\Lambda}\bar{u}_B \\ \frac{dn_{Bd}^{\text{mix}}}{dt} &= -\frac{n_{Bd}^{\text{mix}}}{\bar{\tau}_{rd}} - \frac{n_d^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} + \frac{n_{Bb}^{\text{mix}}}{\tau_{bd}}u \\ \frac{dn_{BK\Lambda}}{dt} &= -\frac{n_{BK\Lambda}}{\tau_{rd}} - \frac{n_{BK\Lambda}}{\tau_\Lambda}\bar{u}_B + \frac{n_b^{\text{mix}}}{\tau_\Lambda},\end{aligned}\quad (6.13)$$

onde incluímos os espalhamentos entre os éxcitons claros XA e XB e indiretos $XA_{K\Lambda}$ e $XB_{K\Lambda}$, com concentrações $n_{AK\Lambda}$ e $n_{BK\Lambda}$. O tempo de espalhamento correspondente é denotado por τ_Λ . Esse processo envolve o espalhamento de elétrons mediado por fônons na banda de condução, em vez de um processo de troca do spin, assim esse espalhamento é mais rápido do que espalhamento intravale entre os éxcitons claros e escuros ($\tau_\Lambda = 0.05$ ps). Além do mais, também consideramos o espalhamento oposto, a partir do éxciton indireto para o claro, que pode ser ativado termicamente, como representado pelo fator de Boltzmann $\bar{u}_\Gamma(B, T) = \exp(-\Delta E_{\Gamma K\Lambda}/k_b T)$, onde $\Delta E_{\Gamma K\Lambda}$ é a energia de separação entre o estado do éxciton claro e indireto que depende do campo: $\Delta E_{AK\Lambda} = \Delta_\Lambda + g_s \mu_B B_\perp/2 + g_s^2 \mu_B^2 B_\parallel^2/4\Delta_c$ e $\Delta E_{BK\Lambda} = \Delta_\Lambda - \Delta_c - g_s \mu_B B_\perp/2 - g_s^2 \mu_B^2 B_\parallel^2/4\Delta_c$, onde $\Delta_\Lambda = 35$ meV é a energia de separação entre o estado do éxciton claro e indireto $X_{K\Lambda}$ sem campo (MALIC et al., 2018).

6.2 Resultados

6.2.1 Mistura dos Spins na Banda de Condução e Clareamento dos Éxcitons Escuros Intravale Diretos

Como descrito antes, o acoplamento spin-órbita quebra a degenerescência dos spins nas bandas de condução nos pontos K e K' , que faz com que o spin seja um bom número

quântico. Como a transição óptica conserva o spin do portador fotoexcitado, o acoplamento spin-órbita leva à separação entre os éxcitons intravales claros e escuros. Recentemente, experimentos de fotoluminescência sob um campo magnético (ZHANG et al., 2017) mostraram o clareamento de éxcitons escuros com a aplicação de B_{\parallel} em monocamadas de DMTs, que inclina a componente de spin de cada ramo da banda de condução. À medida que a componente de spin muda, ele deixa de ser um bom número quântico e o anteriormente éxciton escuro (proibido em spin) ganha alguma atividade óptica.

Especificamente, o clareamento de ambos os éxcitons escuros A e B dependem da mistura dos spin dos dois ramos da banda de condução. Na presença de B_{\parallel} , o novo estado do spin pode ser descrito por $|\uparrow\rangle^{mix} = c_{\uparrow,\uparrow}|\uparrow\rangle + c_{\uparrow,\downarrow}|\downarrow\rangle$ and $|\downarrow\rangle^{mix} = c_{\downarrow,\uparrow}|\uparrow\rangle + c_{\downarrow,\downarrow}|\downarrow\rangle$, onde coeficiente de conservação ($c_{\uparrow,\uparrow}$, $c_{\downarrow,\downarrow}$) e o de mudança do spin ($c_{\uparrow,\downarrow}$, $c_{\downarrow,\uparrow}$) dependem da magnitude de B_{\parallel} e da energia de separação entre os dois ramos da banda de condução, como descrito na Seção 6.1.1.

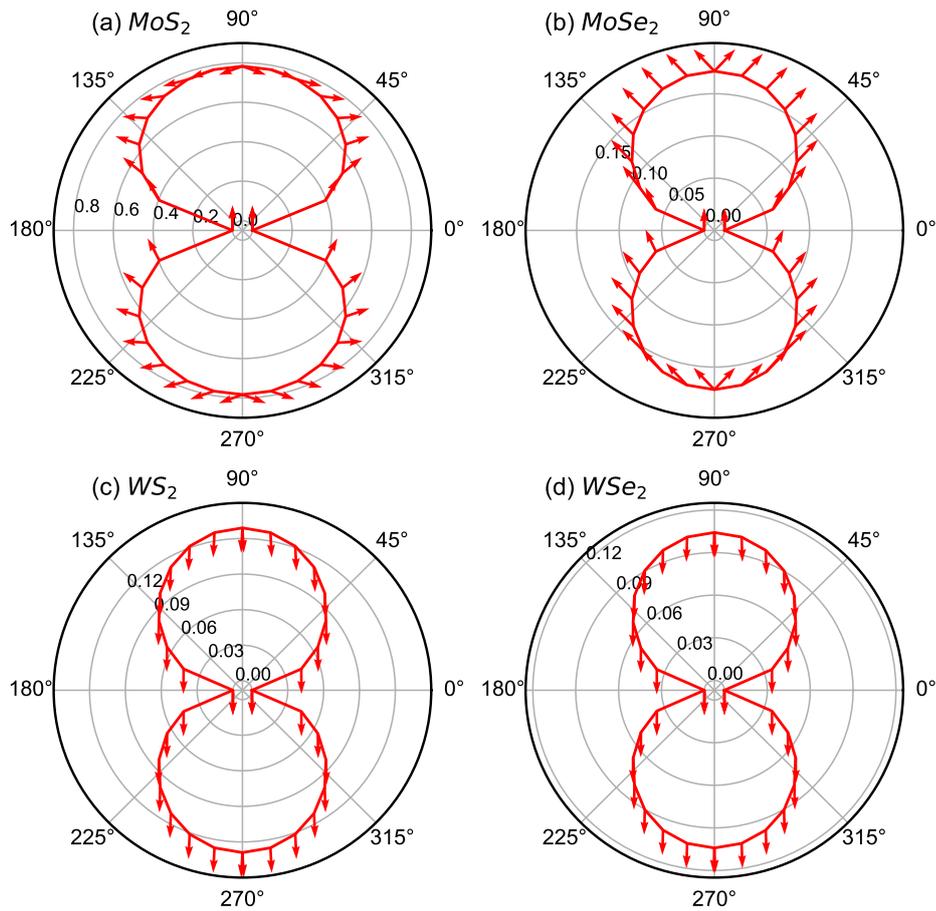


Figura 27 – Evolução da média do spin $\langle S_z \rangle$ no estado mais baixo da banda condução em torno do ponto K para diferentes monocamadas de DMTs submetidas a um campo de 65 T com ângulo de inclinação θ rotacionando de 0° a 360° . Setas vermelhas indicam a direção do spin do elétron. Os números usados para rotular os círculos internos são os valores dos coeficientes de mudança do spin (a)-(b) para $c_{\uparrow,\downarrow}$ e (c)-(d) para $c_{\downarrow,\uparrow}$.

Para ilustrar a mudança de spin, Fig 27 mostra a direção do spin do estado mais baixo da banda de condução para diferentes DMTs no vale K em função do ângulo θ e campo magnético externo de intensidade 65 T. Com $\theta = 0^\circ$ não existe B_{\parallel} (dado por $B \sin(\theta)$), e a componente de spin é bem definida na direção z . Com o crescimento de θ , $B \sin(\theta)$ aumenta que leva a mudança do spin, como indicado pelas setas vermelhas. Os números internos indicam os valores de $c_{\uparrow\downarrow}$ em cada uma das monocamadas de DMT do grupo VI. É encontrado que em comparação às outras monocamadas, a de MoS₂ exibe a maior mudança de spin e a de WSe₂ a menor. Enfatizamos que a mudança do spin na banda de condução depende de ambos B_{\parallel} e separação de energia entre os dois ramos de spin. O último é principalmente determinado pela interação spin-órbita na banda de condução com uma pequena contribuição do deslocamento Zeeman causado por B_{\perp} . O acoplamento spin-órbita tem diferentes valores para cada monocamada de DMT, -3 meV para o MoS₂, -21 meV para o MoSe₂, 29 meV para o WS₂, e 36 meV para o WSe₂ (LIU et al., 2013). De fato, quanto menor a separação na banda de condução maior a mudança do spin, como esperado da nossa descrição da mistura dos spins pela teoria da perturbação.

6.2.2 Dinâmica dos Éxcitons A e B Claros e Clareados

A mistura dos spins da banda de condução conduzida pelo campo paralelo (visto na seção 6.2.1), a separação de energia dos éxcitons intravale claros e escuros, e o deslocamento Zeeman causado pelo componente perpendicular do campo (ver Seção 6.1.1.1) têm influência importante no espectro óptico das monocamadas de DMTs, como observado no espectro de fotoluminescência com diferentes B e θ .

Figura 28 mostra o espectro dos éxcitons na monocamada de WS₂ com vários valores de B no regime de baixa excitação ($P=1.0$ kW/cm²) e temperatura ambiente ($T = 300$ K). Comparado com o espectro sem o campo magnético ($B = 0$), o picos sob campo perpendicular (chamados de B_{\perp} , $\theta = 0^\circ$) exibem a separação dos vales, i.e., éxcitons diretos em vales opostos se deslocam em direções opostas, como visto na figura 28 (a). Por outro lado, os éxcitons escuros são opticamente inativos e apenas éxcitons claros são detectados sob B_{\perp} . Os éxcitons claros A (incluindo aqueles dos vale K e K' , chamados de XA e XA') têm a energia de 1.79 eV para $B = 0$ e se deslocam para 1.78 e 1.81 eV com $B=100$ T XA and XA' , respectivamente. Efeito semelhante é observado para os éxcitons claros B.

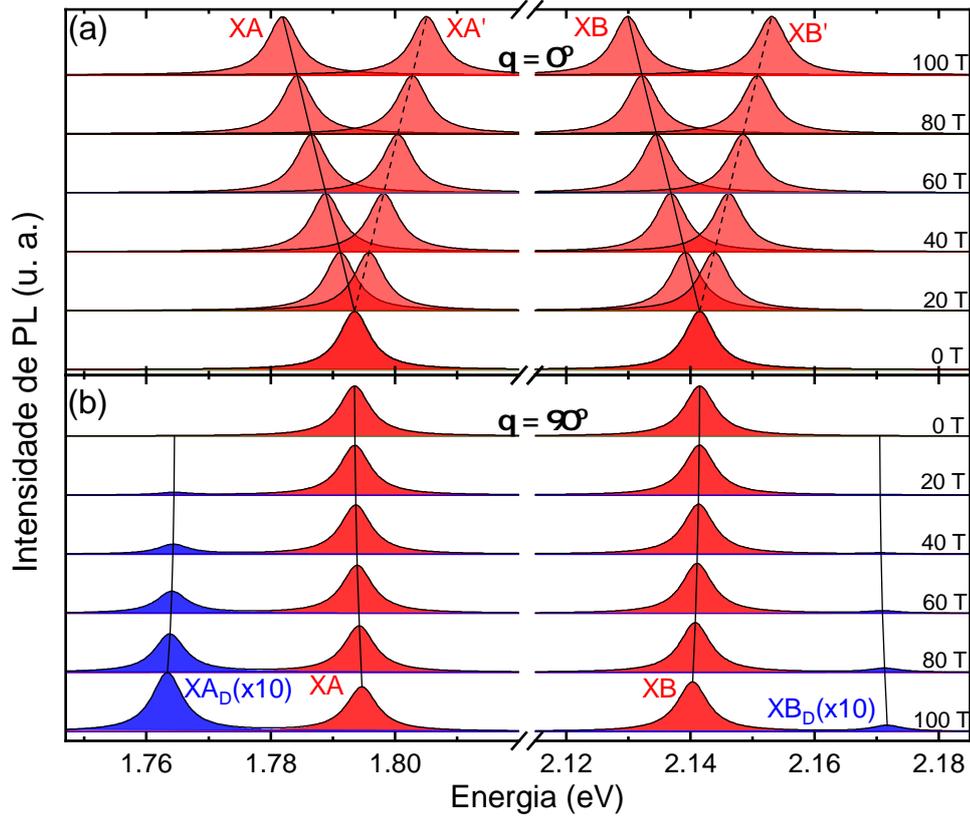


Figura 28 – Espectro de Fotoluminescência da monocamada a temperatura ambiente para uma potência de excitação $P=1.0 \text{ kW/cm}^2$ em função do campo magnético na geometria de (a) Faraday e (b) Voigt. XA (XB) and XA' (XB') representam éxcitons claros A (B) criados por fótons com um laser de helicidade σ^+ e σ^- no vale K e K' , respectivamente. XA_D e XB_D denotam os éxcitons escuros A e B.

A figura 28 (b) mostra o efeito do campo magnético paralelo ($\theta = 90^\circ$, denotado como B_{\parallel}) nos éxcitons em uma monocamada de WS₂. B_{\parallel} não causa um deslocamento de energia comparável ao causado por B_{\perp} , de tal modo que todos os éxcitons mantêm suas energias quase constantes com o aumento da intensidade do campo magnético. Além do mais, B_{\parallel} não quebra a simetria de reversão temporal e éxcitons correspondentes nos vales K e K' (como XA e XA') não se separam como visto na figura 28 (a). A mudança mais óbvia é a emergência do pico para éxcitons escuros A e B (denotados como XA_D e XB_D em 1.76 e 2.17 eV, respectivamente), e como suas intensidades são baixas, os seus picos são apresentados com uma ampliação de 10 vezes para serem propriamente identificados. Esses picos refletem o fato que, sob B_{\parallel} , os dois estados de spin na banda de condução estão misturados que leva à emissão óptica dos estados inicialmente escuros (SRIVASTAVA et al., 2008). De acordo com o nosso modelo, a intensidade de éxcitons clareados é determinada por $I = |c_{\uparrow\downarrow}|^2 (n_d^{mix} / \tau_{rb})$, o coeficiente de mudança de spin $|c_{\uparrow\downarrow}|$ aumenta à medida que o campo se intensifica. A intensidade de emissão dos éxcitons claros, por outro lado, é suprimida pelo fator de permanência do spin $|c_{\uparrow\uparrow}| < 1$. Dessa forma, com o aumento de B_{\parallel} , as intensidades de fotoluminescência dos éxcitons escuros (XA_D e XB_D)

mostram um padrão de crescimento, enquanto as intensidades dos éxcitons claros (XA and XB) exibem dependências opostas com B_{\parallel} .

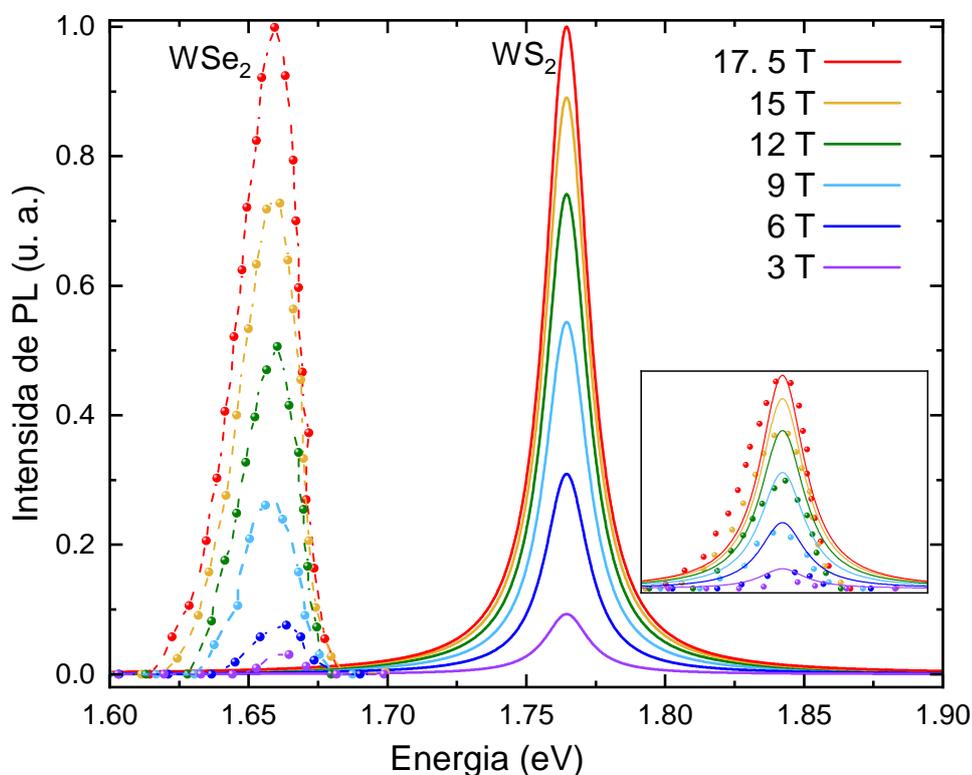


Figura 29 – Mudança diferencial do espectro de fotoluminescência da monocamada de WS₂ (curvas sólidas à direita) obtida a partir do nosso modelo e resultados experimentais (linhas tracejadas com pontos à esquerda) para o WSe₂ (ZHANG et al., 2017) para T=4 K e diferentes valores de B_{\parallel} . O *inset* mostra os dados experimentais do WSe₂ junto com nossos resultados teóricos para o WS₂, obtido pelo deslocamento dos picos com objetivo de facilitar a comparação entre os resultados

Para examinar explicitamente o efeito de um campo magnético externo no espectro de fotoluminescência, mostramos na figura 29 a resposta óptica diferencial $[PL(B_{\parallel} \neq 0) - PL(B_{\parallel} = 0)]$ induzida pelos vários valores de B_{\parallel} para a monocamada de WS₂ com T=4 K em regime de baixa excitação, $P=1.0 \text{ kW/cm}^2$ (linhas sólidas). Como visto na figura 28 (b), não existe um deslocamento considerável da energia dos picos em função de B_{\parallel} , assim como não há mudança significativa na emissão dos éxcitons claros. Por isso, a assinatura óptica diferencial do espectro na figura 29 exibe apenas a intensidade do éxciton escuro A, como visto pela posição da ressonância em $\sim 1.765 \text{ eV}$ referente ao XA_D . Para comparação, também mostramos os dados experimentais para a monocamada de WSe₂ submetida ao mesmo campo magnético e temperatura retirados da referência (ZHANG et al., 2017). Observamos que ambas monocamadas baseadas no tungstênio possuem o mesmo comportamento com uma boa concordância quantitativa, como visto no *inset*, onde deslocamos os picos para facilitar a comparação entre as intensidades. Também a partir do *inset*, podemos ver a resposta óptica para o WS₂ é maior

que para o WS₂, uma consequência do acoplamento spin-órbita que é menor para o primeiro e amplia o efeito de clareamento.

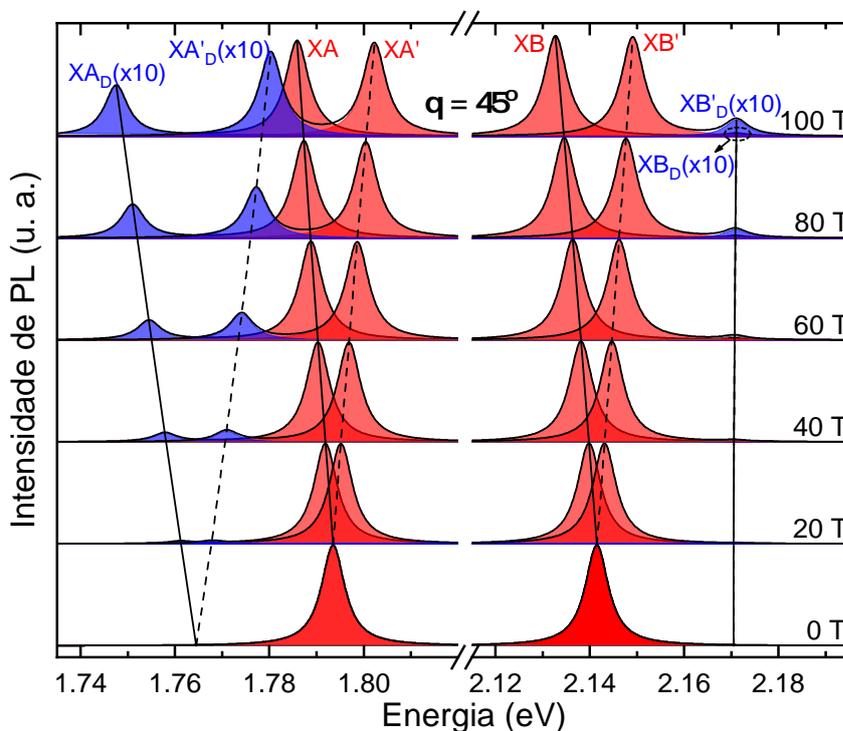


Figura 30 – Espectro de fotoluminescência da monocamada de WS₂ a temperatura ambiente para uma excitação a laser de potência $P=1.0 \text{ kW/cm}^2$ em função do campo magnético com $\theta = 45^\circ$. XA (XB) e XA' (XB') representam o éxciton claro A (B) criado pela excitação com helicidade σ^+ e σ^- nos vales K e K' , respectivamente. XA_D e XB_D denotam os éxcitons escuros A e B.

Figura 30 mostra o espectro de fotoluminescência do WS₂ sob um campo magnético a temperatura ambiente ($T = 300 \text{ K}$) e sob regime de baixa excitação ($P=1.0 \text{ kW/cm}^2$). Foi encontrado que com a aplicação de B_{\parallel} os picos XA_D , XA'_D , XB_D , referentes aos éxcitons escuros, surgem devido a mistura dos dois estados de spin na banda de condução causada pela componente paralela do campo. Além disso, à medida que B aumenta de 0 a 100 T, os picos do XA_D and XA de deslocam de 1.76 e 1.79 eV para 1.75 and 1.78 eV no vale K e para 1.78 e 1.80 no vale K' devido a componente perpendicular do campo que causa o deslocamento dos picos. Os éxcitons B, incluindo XB_D , XB'_D , XB , and XB' , exibem as mesmas mudanças que os éxcitons A.

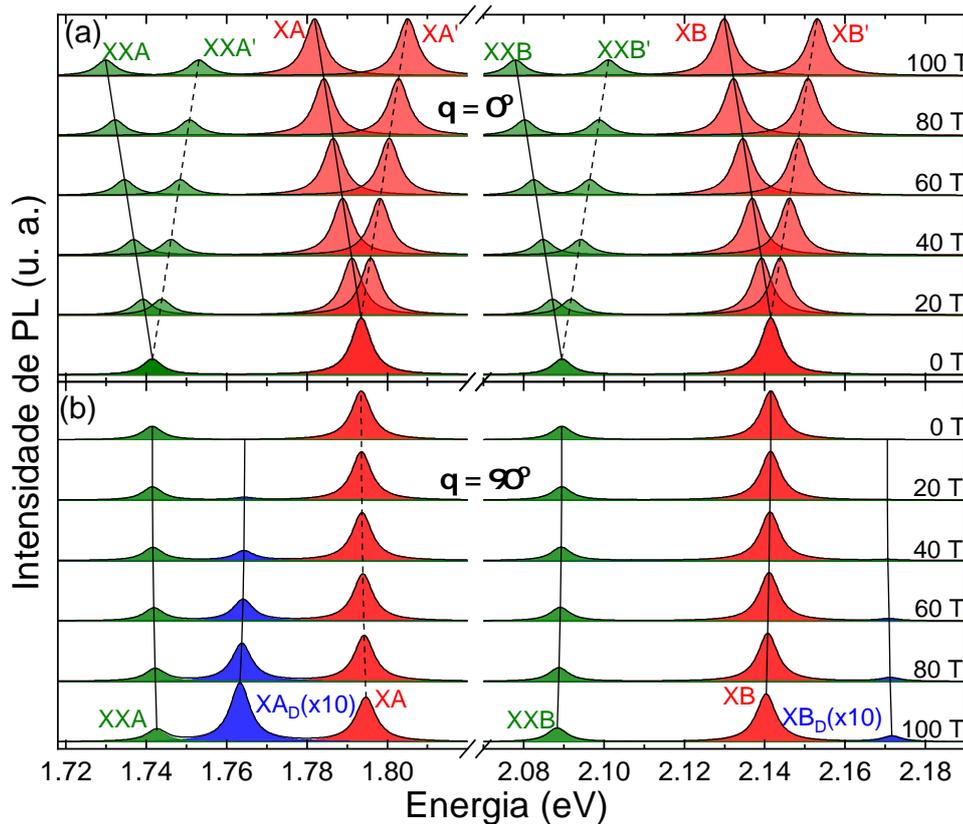


Figura 31 – Espectro de fotoluminescência a temperatura ambiente para um laser de excitação com potência $P=100.0 \text{ kW/cm}^2$ em função do campo magnético na geometria de (a) Faraday e (b) Voigt. XA (XB) e XA' (XB') representam os éxcitons claros A (B) criados pela excitação com helicidade σ^+ e σ^- nos vales K e K' , respectivamente. XAD e XBD simbolizam os éxcitons escuros A e B. XXA (XXB) e XXA' (XXB') representam os biéxcitons A (B) no vales K e K' .

Para completar a discussão acima sobre o clareamento dos éxcitons escuros (proibidos pelo spin), analisamos o efeito do campo magnético externo na energia de separação dos éxcitons claros e escuros que têm impacto importante na resposta óptica dos estados, como mostrado no espectro acima.

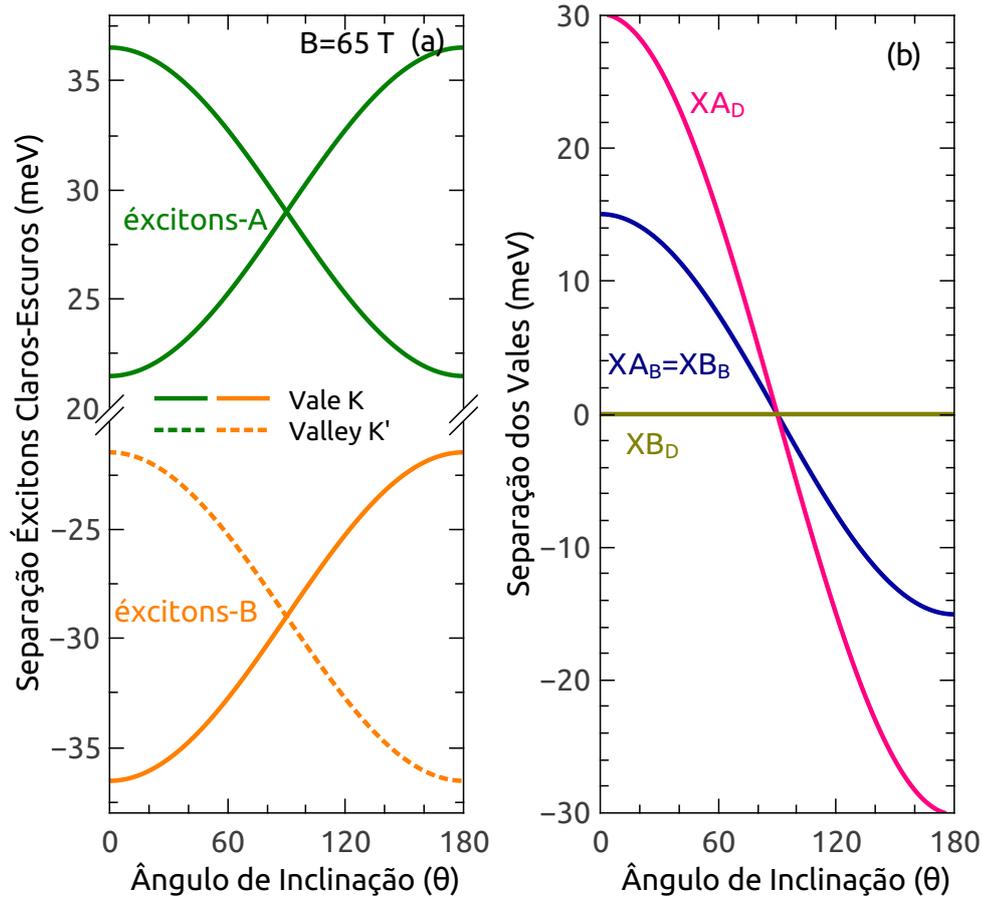


Figura 32 – Efeito do campo magnético $B = 65$ T aplicado na monocamada de WS₂ em função do ângulo de inclinação. (a) Energia de separação intravale dos éxcitons claros e escuros, $\Delta E = E(X\Gamma) - E(X\Gamma_D) = \lambda_c + \Delta_{Zem}$, para éxcitons A e B no vale K (linhas sólidas) e K' (linhas tracejadas). (b) Separação dos vales $|E(X\Gamma_\alpha) - E(X\Gamma'_\alpha)|$, para os éxcitons $\alpha = \text{bright or dark } \Gamma = A \text{ or } B$.

Iniciamos pela investigação da diferença de energia entre o estado claro e escuro, $\Delta E = E(X\Gamma) - E(X\Gamma_D)$, onde $E(X\Gamma)$ é a energia do estado excitônico $X\Gamma$ com Γ indicando A (A') ou B (B'). A energia de separação para o espalhamento intravale define a distribuição de Boltzmann das populações excitônicas. Na ausência de campo magnético, ΔE é determinado principalmente pelo acoplamento spin-órbita na banda de condução, λ_c , que pode ser alterado pelo campo externo. Essa alteração é definida pelo deslocamento Zeeman, $\Delta_{Zem} = \Delta E - \lambda_c$, que depende fortemente de B_\perp e uma contribuição muito pequena de B_\parallel . Figura 32 (a) mostra a separação do estado claro e escuro, ΔE , da monocamada de WS₂ sob um campo $B = 65$ T, em função do ângulo de inclinação θ . Observamos que a separação entre os estados claros e escuros é positiva para éxcitons A e negativa para B, pois para o primeiro, o estado de menor energia é escuro enquanto para o último é claro. Para $\theta = 90^\circ$, é quase impossível observar qualquer desvio da separação spin-órbita intrínseca de 29 meV, já que o principal efeito desse campo não é deslocar os níveis de energia, mas misturar as componente de spin nas bandas de condução. A

separação de energia aumenta com o aumento de B_{\perp} e diminuição do ângulo de inclinação. Os resultados também mostram que o deslocamento Zeeman é oposto no vale K (linhas sólidas) e K' (linhas tracejadas), pois B_{\perp} se acopla de forma diferente com a banda de valência de ambos os vales que possuem os momentos angulares do orbital 2 e -2, respectivamente. Isso leva à diferentes razões entre as intensidades dos éxcitons claros e clareados nos vales K e K' . Mais informações sobre o deslocamento Zeeman pode ser encontrada na figura 33 (a), que mostra a mudança de ΔE em função da intensidade do campo e com o ângulo $\theta = 45^{\circ}$. A barreira de energia possui uma dependência quase linear com o campo magnético devido a contribuição B_{\perp} e uma pequena contribuição quadrática de B_{\parallel} .

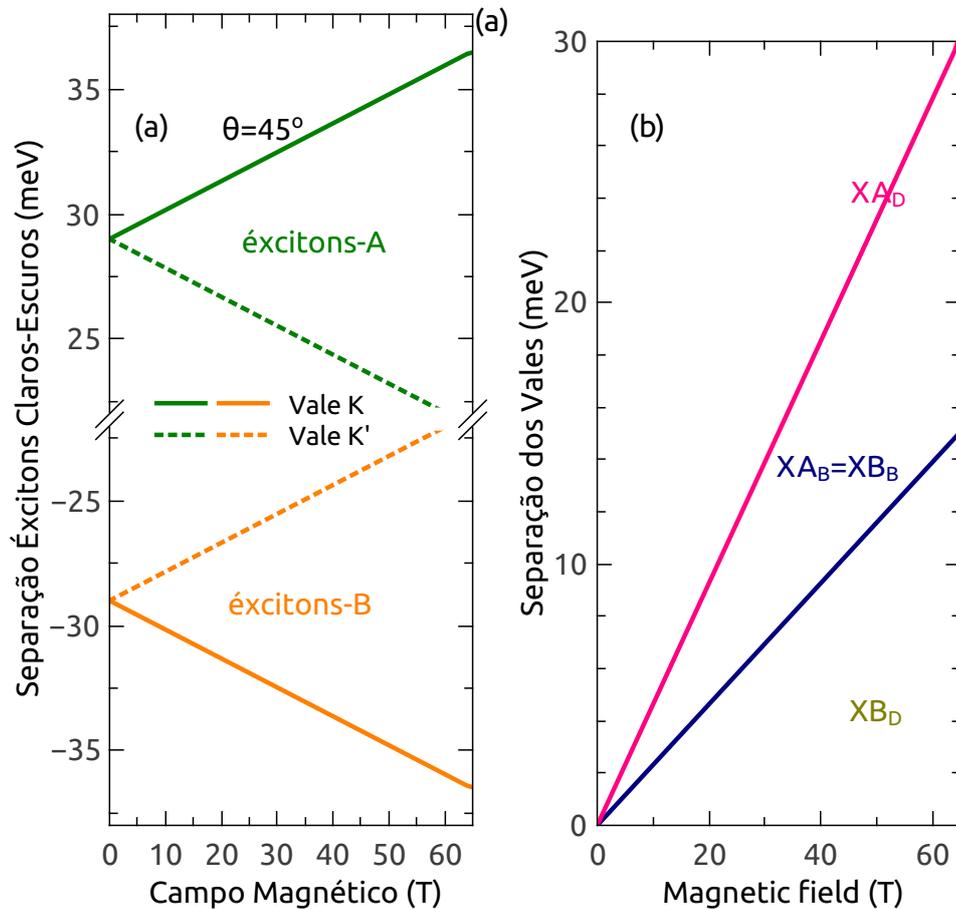


Figura 33 – Efeito de um campo externo aplicado na monocamada de WS₂ com uma inclinação $\theta = 45^{\circ}$. (a) energia de separação intravale dos éxcitons A e B claros e escuros no vales K (linhas sólidas) e K' . (b) Separação de vale dos éxcitons A e B claros e escuros.

Os diferentes acoplamentos entre B_{\perp} e os momentos magnéticos do spin e do orbital das bandas causam os deslocamentos distintos no vale K e K' . Em outras palavras, o campo quebra a simetria de reversão temporal e conseqüentemente a degenerescência dos vales. Esse efeito pode ser visto nas figuras 32 (b) e 33 (b), que mostram as separações dos vales, $|E(X\Gamma_{\alpha}) - E(X\Gamma'_{\alpha})|$

(onde α simboliza os estados claros e escuros), em função do ângulo do campo com $B = 65$ T, e em função da intensidade do campo com $\theta = 45^\circ$, respectivamente. Os resultados mostram que éxcitons em ambos os vales são degenerados para $B = 0$ T (ver figura 33 (b)) e sob B_{\parallel} (figura 32 (b)), indicando que é a componente perpendicular do campo que impulsiona a separação dos vales. Além disso, encontramos que ambos éxcitons A e B claros exibem a mesma separação de vale, e enquanto para o éxciton escuro A separação é alta, para o B escuro é nula. Com o objetivo de melhor entender esse comportamento é útil observar que os éxcitons claros envolvem a combinação da banda de valência e condução com o mesmo spin de modo que o acoplamento com o momento magnético do spin desloca ambas as bandas no mesmo sentido de modo que a energia do éxciton permanece inalterada. Nesse caso, o deslocamento do vale depende apenas do acoplamento com o momento magnético do orbital na banda de valência. Já para os éxcitons escuros, a banda de valência e de condução possuem spins opostos de modo que o acoplamento com o momento do spin e do orbital contribuem para a separação total entre os vales. Para os éxcitons A escuros, as contribuições do spin e do orbital têm o mesmo sentido que aumenta a separação; para éxcitons B escuros, por outro lado, as duas contribuições se cancelam.

6.2.3 Efeito do Éxciton Indireto na Dinâmica dos Vales

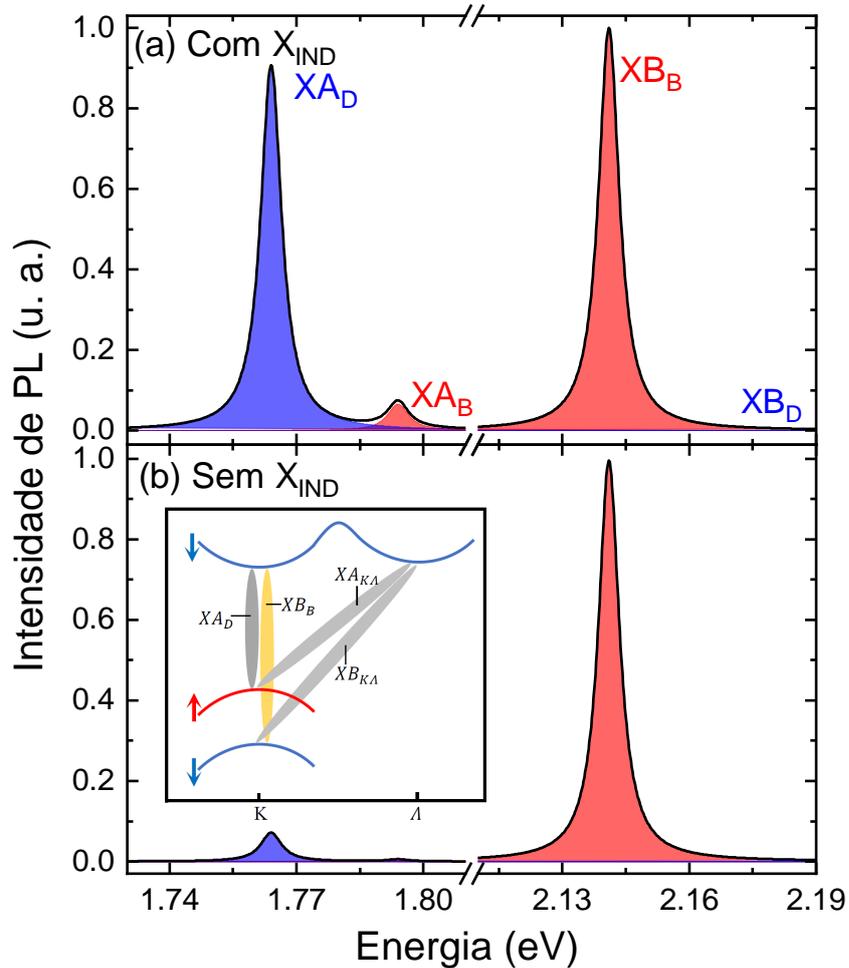


Figura 34 – Espectro PL da monocamada de WS₂ sob um campo magnético paralelo de 65 T, temperatura T=30 K e baixa excitação (P=1.0 kW/cm²). A comparação entre o caso (a) sem o éxciton indireto X_{KA} e (b) com X_{KA} mostra a influência do éxciton escuro indireto no espectro dos éxcitons intravale A e B. O *inset* apresenta a representação esquemática da dispersão de partícula única para a monocamada de WS₂ que mostra as quasipartículas formadas por elétrons e buracos em torno dos vales K e Λ. Bandas azuis e vermelhas representam estados com spin para cima e para baixo, respectivamente.

Estendemos nossa análise sobre a dinâmica de vale dos éxcitons claros e escuros com a inclusão de um canal extra, i.e., o éxciton indireto X_{KA} que possui um buraco no vale K e um elétron em Λ. Figura 34 compara o espectro da monocamada do WS₂ sem (figura 34 (a)) e com esse éxciton indireto (figura 34 (b)). A simulação foi realizada para a monocamada submetida a um campo paralelo de 65 T, temperatura T=30 K e baixa excitação (P=1.0 kW/cm²). Observamos três picos distintos em torno de 1.77, 1.79 e 2.14 eV referentes a X_{AD}, X_A e X_B, respectivamente (observe que a intensidade de X_{BD} é muito pequena em relação aos outros picos para ser vista). Ainda que o éxciton indireto não acople diretamente com a luz, ele causa importantes efeitos no espectro para baixas temperaturas. Para éxcitons A, a adição do éxciton

indireto suprimi a população de éxcitons claros e como consequência reduz a população de éxcitons escuros (XA_D) que poderiam ser clareados. A transição mediada por fônon do XA para o $X_{K\Lambda}$ conserva o spin e é energeticamente favorável em relação a transição no sentido oposto que é reduzida pelo fator de Boltzmann \bar{u}_A . Por outro lado, XB está abaixo de XB_D e é quase ressonante com $X_{K\Lambda}$ que possui um tempo de vida longo o suficiente para permitir a re-população dos estado claro mesmo a baixas temperaturas.

6.2.4 Dinâmica dos Éxcitons e Biéxcitons A e B

Quando a intensidade da excitação a laser aumenta, mais éxcitons são criados e a forte interação coulombiana favorece o processo do tipo Auger que impulsiona a formação de biéxcitons claros intravale (estado constituído de dois éxcitons). O espectro de fotoluminescência completo para o regime de alta excitação ($P=100.0 \text{ kW/cm}^2$) pode ser visto na figura 31 e 35, que mostram os resultados a temperatura ambiente ($T = 300 \text{ K}$) e sob campo magnético perpendicular (figura 31 (a)), paralelo (figura 31 (b)) e inclinado (figura 35). A comparação entre o regime de baixa e alta excitação mostra que o aumento da potência do laser, e consequentemente a criação de biéxcitons, não muda a dependência dos éxcitons com o campo externo.

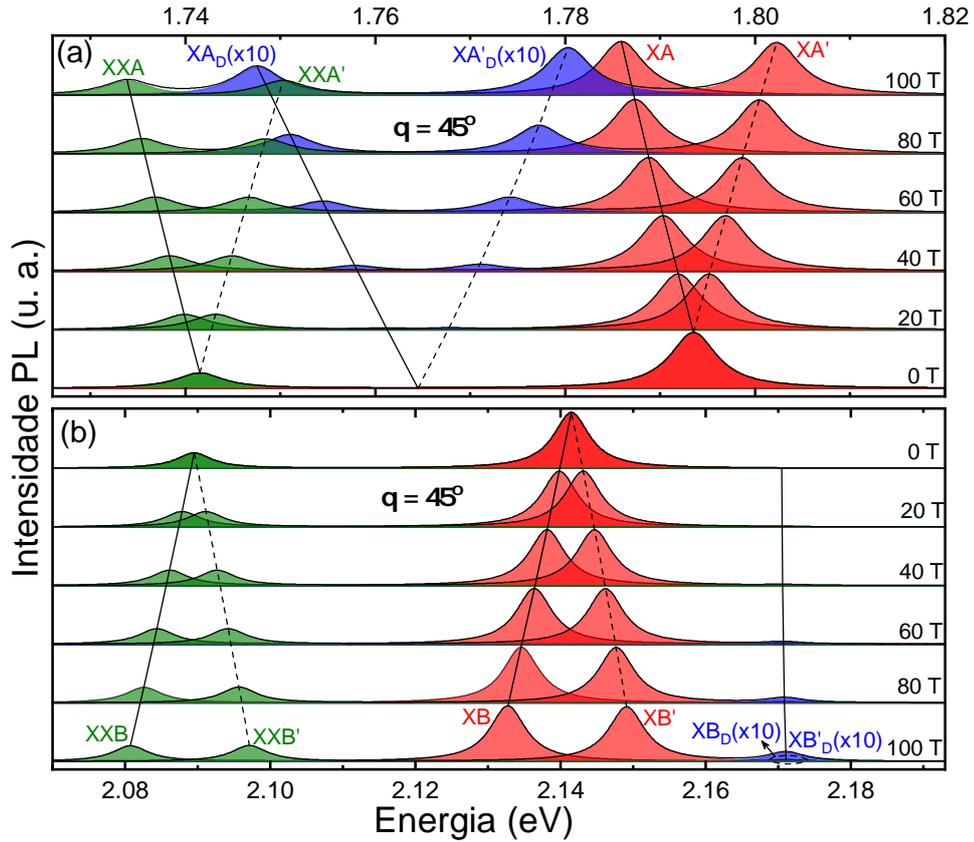


Figura 35 – Espectro de fotoluminescência da monocamada de WS₂ para um laser de potência $P=100.0 \text{ kW/cm}^2$ em função do campo magnético com inclinação $\theta = 45^\circ$, para éxcitons e biéxcitons (a) A e (b) B. XA (XB) e XA' (XB') representam os éxcitons A (B) com luz de helicidade σ^+ e σ^- no vale K e K' , respectivamente.

Como comentado anteriormente, sob um campo magnético inclinado ($\theta = 45^\circ$), que combina as componentes paralelas e perpendiculares, observamos ambos o deslocamento das bandas de energia e o clareamento dos éxcitons escuros. Na figura 35 apresentamos o espectro completo para a monocamada de WS₂ submetida ao campo de inclinação $\theta = 45^\circ$ que possui 12 picos bem definidos, relacionados com os éxcitons A (figura 35 (a)) e B (figura 35 (b)), claros e escuros e biéxcitons, nos vales K e K' . É interessante notar que os picos para XXA , e XA se deslocam de 1.74 e 1.79 eV para 1.73 e 1.78 no vale K e 1.75 e 1.80 eV no vale K' quando o campo varia de 0 a 100 T. Os éxcitons claros e biéxcitons possuem a mesma dependência da energia com a componente perpendicular do campo aplicado pois a energia do último depende linearmente com a energia do primeiro (equação 6.4). Os éxcitons claros e biéxcitons B, exibem o mesmo deslocamento de energia e separação dos vales que os éxcitons A. A ressonância do éxciton escuro B, por outro lado, depende levemente do campo e não exibe uma separação de vale pois as contribuições do momento angular do spin e do orbital para o deslocamento Zeeman se cancelam. Esse efeito pode ser observado nas figuras 32 e 33.

6.2.5 A Dependência da Intensidade de Emissão dos Éxcitons com a Temperatura

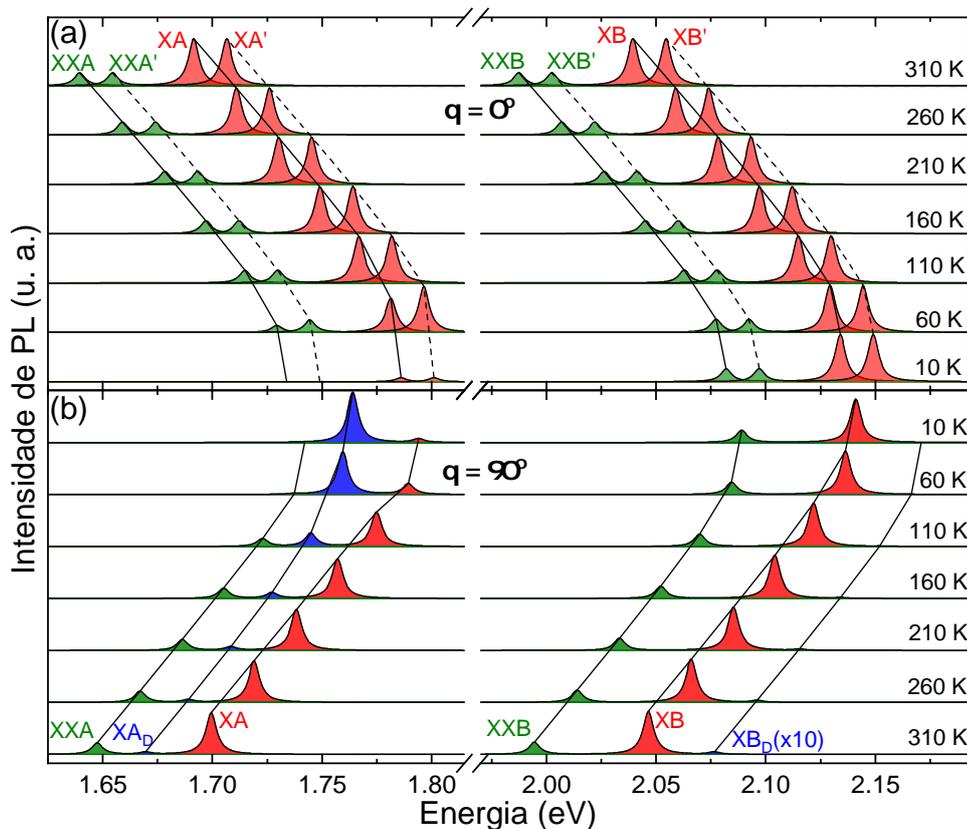


Figura 36 – Espectro de fotoluminescência da monocamada de WS_2 sob um campo magnético de $B = 65$ T e excitação a laser com potência $P=100.0$ kW/cm^2 em função da temperatura na geometria de Faraday (a) e Voigt (b). XA (XB) e XA' (XB') representam biéxcitons A (B) localizados nos vales K e K' , respectivamente.

Além da evolução do espectro de fotoluminescência em função do campo magnético, também estudamos o espectro da monocamada de WS_2 em função da temperatura (10 K até a temperatura ambiente) submetida a um campo $B = 65$ T. As figuras 36 e 38 mostram o espectro de PL com o ângulo de inclinação θ de 0° (figura 36 (a)), 90° (figura 36 (b)), e 45° (figura 38). Para baixas temperaturas ($T = 10$ K), o espectro consiste de quatro picos em 1.73, 1.75, 1.78 and 1.81 eV, que são atribuídos a XXA , XXA' , XA e XA' , respectivamente, que sofrem um desvio para o vermelho (*redshift*) e vão para 1.64, 1.66, 1.69 and 1.71 eV, quando a temperatura aumenta de 10 K para 310 K, como mostrado na figura 36 (a). De forma semelhante, os biéxcitons B, XXB e XXB' , e éxcitons claros B XB e XB' , se deslocaram de 2.08, 2.10, 2.13 e 2.16 eV para 1.98, 2.00, 2.03 e 2.06 eV, respectivamente. O decréscimo observado na energia dos éxcitons em função da temperatura é semelhante ao observado em semicondutores convencionais onde tal fenômeno é justificado pelo aumento das interações elétron-buraco assim como pela mudanças no comprimento das ligações (YU; CARDONA, 1996). Mesmo com o conhecimento

da origem da dependência do *gap* de banda (Eg) com a temperatura, ainda falta uma fórmula precisa e fisicamente significativa capaz de descrever a variação do *gap* de banda em função da temperatura ($Eg(T)$). Normalmente a dependência com a temperatura é ajustada pela relação empírica de Varshni (SZE; NG, 1981) onde alguns dos parâmetros não possuem significado físico bem definido. Aqui, usamos função ajustada semi-empiricamente (WARGELIUS et al., 2016):

$$Eg(T) = Eg^0 - S\langle\hbar\omega\rangle[\cosh(\langle\hbar\omega\rangle/2k_B T) - 1] \quad (6.14)$$

onde Eg^0 é o *gap* de banda a 0 K, S é o parâmetro que descreve a força do acoplamento elétron-fônon, $\langle\hbar\omega\rangle$ é a energia média do fônon acústico envolvido nessa interação, e a parte referente ao \cosh está relacionada a densidade de fônons em uma dada temperatura (O'DONNELL; CHEN, 1991). Equação 6.14 é adequada para todos os éxcitons mencionados e todos os *gaps* de banda exibem um desvio para o vermelho com o aumento da temperatura.

O efeito de desvio para o vermelho para éxcitons é observado no espectro do WS₂ sob um campo magnético paralelo, $\theta = 90^\circ$, como mostrado na figura 36 (b). Essa geometria de campo não quebra a simetria de reversão temporal, de modo que os éxcitons e biéxcitons intravales são degenerados nos dois vales. Além do mais, também observamos os picos extras relacionados com os éxcitons escuros “clareados devido a mistura dos spins na banda de condução causada por B_{\parallel} . Uma re-distribuição da intensidade entre os éxcitons claros e escuros ocorre para ambos éxcitons A e B. Observe que a intensidade dos éxcitons A e B possuem tendências diferentes com o aumento da temperatura. À medida que a temperatura aumenta a intensidade de XA e a de XB mudam sutilmente. Por outro lado, a intensidade de XA_D diminui e a de XB_D cresce. Mais detalhes sobre as dependências opostas das intensidades dos éxcitons A e B em função da temperatura podem ser vistos na figura 37, que mostra a intensidade do éxciton clareados magneticamente com um campo paralelo de 65 T em função da temperatura. O fenômeno físico por trás desses efeitos é atribuído a dependência da intensidade com a força do acoplamento luz-matéria e o equilíbrio das populações nos estados excitônicos. O acoplamento luz-matéria pode ser controlado pelo campo magnético paralelo, que para os éxcitons clareados, cresce à medida que a magnitude de B_{\parallel} aumenta. O equilíbrio térmico mediado por fônons entre as populações dos estados, por outro lado, é determinado pela separação entre os éxcitons claros e escuros. Como descrito acima, devido a estrutura de banda da monocamada de WS₂, o estado fundamental dos éxcitons A é escuro, enquanto dos B é claro. Por essa razão, o estado previamente escuro A é mais populado a baixas temperatura, e sua intensidade é reduzida quando a temperatura é elevada. Para os éxcitons B, por outro lado, o estado previamente escuro é estado excitado que ser torna mais populado com o aumento da temperatura.

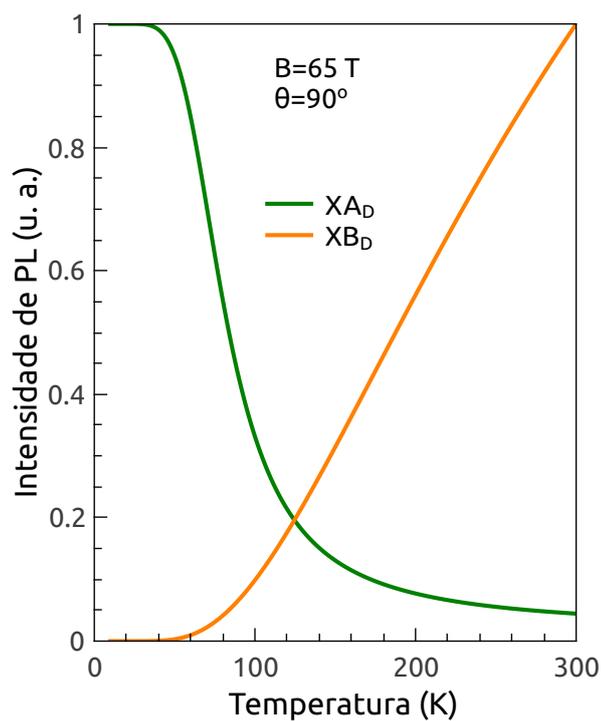


Figura 37 – Intensidade de fotoluminescência do XA_D e XB_D em uma monocamada de WS_2 submetida a um campo magnético paralelo com $B = 65$ T em função da temperatura. As intensidades estão independentemente normalizadas com o objetivo de mostrar claramente a tendência de cada estado excitônico com a temperatura.

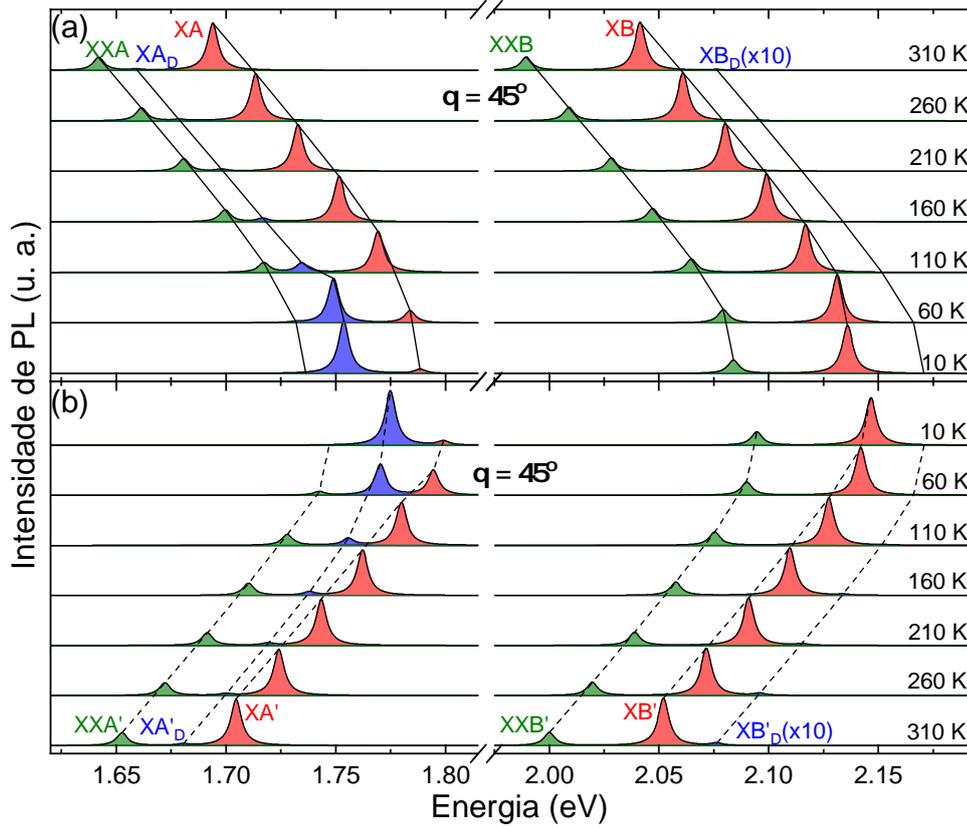


Figura 38 – Espectro de fotoluminescência da monocamada de WS₂ sob um campo magnético inclinado com $B = 65$ T e $\theta = 45^\circ$ para um laser de excitação com potência $P=100.0$ kW/cm² em função da temperatura para éxcitons e biéxcitons (a) A e (b) B. XA (XB) e XA' (XB') representam os éxcitons claros A (B) criados por uma excitação óptica de helicidade σ^+ e σ^- no vale K e K' , respectivamente. XA_D e XB_D os éxcitons escuros A e B. XXA (XXB) e XXA' (XXB') representam os biéxcitons claros A e B localizados nos vales K e K' , respectivamente.

Quando um campo magnético inclinado é aplicado, a dependência com a temperatura da monocamada de WS₂ possui ambas as componentes paralela e perpendicular. O espectro na figura 38 mostra claramente o desvio para o vermelho das energias dos éxcitons e a re-distribuição entre os éxcitons claros e escuros.

6.2.6 A Dependência Temporal do Espectro de Fotoluminescência dos Éxcitons e Biéxcitons

Para estudar diretamente os processos de espalhamento e sua dinâmica ultrarrápida, simulamos a evolução temporal do espectro da monocamada de WS₂ em função do tempo. Consideramos que a amostra de WS₂ é excitada por um laser de pulso Gaussiano com largura à meia altura (FWHM) de 30 ps. Figura 39 (a) mostra a evolução temporal das intensidades das ressonâncias excitônicas com $B_{\parallel} = 65$ T, onde o pico maior (linhas vermelhas, máximo

em 26.4 ps) e pico menor (linhas verdes, apresentadas com uma amplificação de 10 vezes para uma melhor compreensão, máximo em 46.7 ps), representam XA e XXA , respectivamente. Em nossa simulação, os fótons absorvidos são ressonantes com os éxcitons claros e são os primeiros foto-criados e em seguida levam à formação de biéxcitons pelo processo aniquilação éxciton-éxciton do tipo Auger. Esse processo explica por que o sinal do biéxciton é atrasado em relação ao sinal do éxciton claro. A ressonância XA_D (linhas azuis) não exhibe um pico já que B_{\perp} causa ao deslocamento de energia mas não influencia a atividade óptica dos éxcitons escuros, como discutido acima. Quando o campo magnético aplicado muda para B_{\parallel} , XA_D exhibe um pico com o máximo em 30.8 ps (ver figura 39 (b)) como resultado da mistura dos dois estados de spin da banda de condução. Finalmente, figuras 39 (c) e 39 (d) comparam a intensidade de fotoluminescência em função do tempo para éxcitons no vale K e K' , respectivamente, sob um campo magnético de inclinação $\theta = 45^{\circ}$. Curiosamente, o éxciton escuro (linha azul) mostra um sinal mais intenso no vale K' que no K . A razão para essa diferença é que, enquanto a componente paralela do campo causa o “clareamento” dos éxcitons escuros, a componente perpendicular altera de forma diferente a separação entre éxcitons claros e escuros no vale K e K' . Para um campo $B_{\perp} > 0$, a separação de energia entre os estados claro e escuro aumenta no vale K e diminui no K' , devido suas configurações de spin na banda de condução. Desse modo, como o efeito de clareamento é mais eficaz quanto menor a separação entre os estados (equação 4.45), a intensidade dos éxcitons clareados no vale K' é maior que no K .

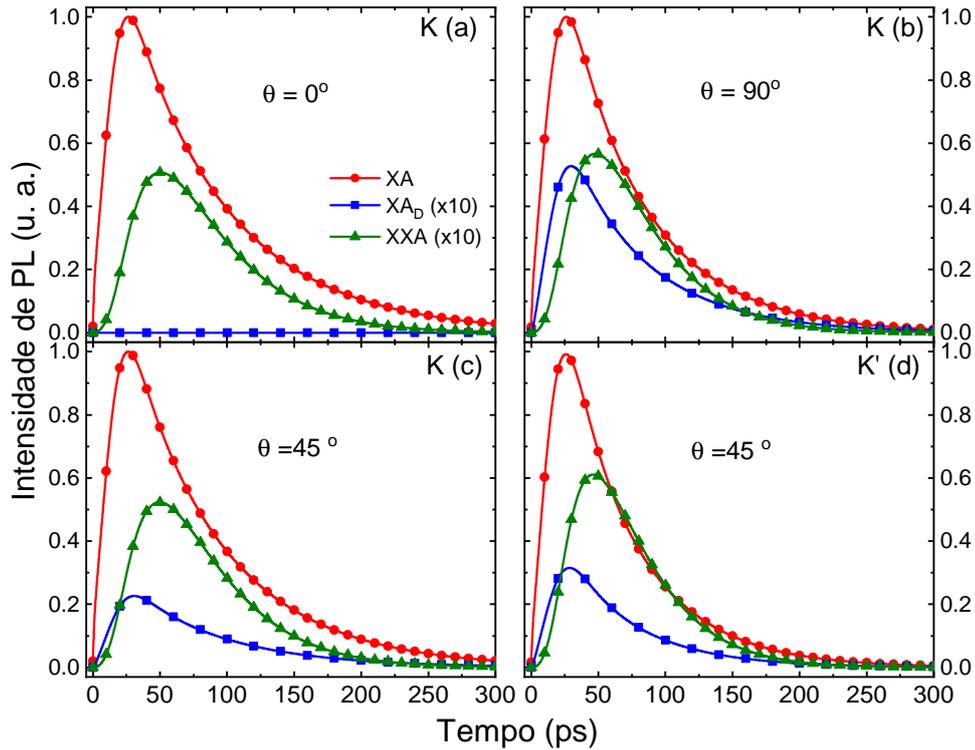


Figura 39 – Simulação da dependência temporal do espectro de fotoluminescência da monocamada de WS_2 sob um campo magnético $B = 65$ T excitada com um laser de pulso Gaussiano com Largura à meia altura (FWHM) de 30 ps e alta potência $P=100$ kW/cm^2 , na geometria de (a) Faraday (b) Voigt e (c)-(d) inclinação $\theta = 45^\circ$. XA , XA_D e XXA representam éxcitons A claros e escuros e biéxcitons A, respectivamente. Os Painéis (a) ao (a) mostram a emissão no vale K e (d) no K' .

Enfatizamos que as diferentes separações intravale dos éxciton levam à consequências importantes na resposta óptica da monocamada de WS_2 . Em geral, a quebra da degenerescência dos vales causada pelo campo magnético aumenta a polarização de vale da luz emitida. O éxciton A escuro (estado fundamental) clareado magneticamente combina uma alta densidade populacional a baixas temperaturas (ver a descrição da figura 31) com um enorme tempo de recombinação e uma separação intervala considerável que faz esse estado excitônico ser muito promissor para aplicações em optoeletrônica e valetrônica. O éxciton B escuro (estado excitado) clareado, por outro lado, mantém a degenerescência dos vales mesmo para altos valores de B_\perp , levando assim a uma menor polarização de vale. Dessa maneira, o grau de polarização de vale pode ser escolhido pela energia de excitação da luz, que pode ser ressonante com éxcitons A e B.

7 Conclusão

Nesse trabalho estudamos a dinâmica de vale dos éxcitons claros, escuros e biéxcitons em monocamadas de DMT baseadas no tungstênio (WSe_2 e WS_2) na ausência e presença de um campo magnético inclinado que possibilita o controle da polarização dos vales e da intensidade de PL dos éxcitons.

Na monocamada de WSe_2 investigamos o “clareamento” dos éxcitons A escuros (proibidos em spin) com campo magnético e sua influência na dinâmica dos vales. Através da alteração da direção do campo magnético em relação à monocamada, estudamos os casos com o campo perpendicular, paralelo, e o caso contendo ambas as componentes. Nossos resultados, tanto para o campo perpendicular quanto para o paralelo, concordam quantitativamente com dados experimentais.

Na monocamada de WS_2 submetida a um campo magnético inclinado, investigamos teoricamente o clareamento magnético, o deslocamento Zeeman dos vales e a dinâmica dos éxcitons A e B escuros e biéxcitons.

Para o campo perpendicular ao plano da monocamada, encontramos que a intensidade de PL muda monotonicamente com B, mas exibe tendências opostas com a helicidade de excitação devido à quebra de degenerescência dos vales. Como consequência, a polarização dos vales para excitação com σ^+ e σ^- em função de B exibe a forma de um “X”. Além do mais, o deslocamento Zeeman altera a energia de separação entre o éxciton claro e escuro no mesmo vale e quebra a degenerescência de vale dos biéxcitons. A separação de vale dos éxcitons A escuros é duas vezes maior que a dos claros, enquanto os éxcitons B escuros são resistentes ao deslocamento Zeeman (sem separação entre os vales).

Com o campo no plano da monocamada, que mistura os estados claros e escuros e consequentemente possibilita o clareamento dos éxcitons escuros, a intensidade de PL e a polarização de vale dos éxcitons clareados possuem uma dependência parabólica com o campo e é independente da helicidade da excitação. Tanto os éxcitons escuros A quanto os B podem ser clareados, porém, um campo magnético muito mais forte é necessário para o clareamento dos éxcitons B escuros.

Quando o campo B possui ambas as componentes, perpendicular e paralela, com $\theta = 45^\circ$, a intensidade de PL e a polarização dos vales dependem da competição das duas componentes do campo. Enquanto a componente paralela possibilita a emissão do éxciton escuro, a perpendicular induz a separação dos picos de emissão dos vales no espectro de PL, de acordo com observações recentes. Assim, além do clareamento dos éxcitons A e B escuros, a quebra da degenerescência torna a emissão no vale K' mais intensa que em K .

Também observamos que a incorporação de éxcitons indiretos em nosso modelo aumenta a concordância com dados experimentais e que o espalhamento intervale mediado por éxcitons indiretos resulta em uma polarização de vale negativa.

Além disso, a intensidade de emissão dos éxcitons clareados A e B possuem dependência oposta com a temperatura: com o aumento da temperatura, a intensidade de emissão do éxciton A clareado diminui e a do B aumenta. Em adição, observamos que com o aumento da temperatura, a emissão do biéxciton A (XXA) se intensifica devido ao aumento da emissão do éxciton A, e a resposta óptica do biéxciton B (XXB) se mantêm quase constante.

Desse modo, mostramos como a forte anisotropia magnética das monocamadas de DMT pode ser utilizada para dá atividade óptica aos estado opticamente inativos cuja a intensidade de emissão pode ser controlada pelo ângulo e pela intensidade do campo magnético. Além disso, nossos resultados fornecem uma compreensão mais ampla da dependência com a temperatura e do controle da polarização dos vales nessas monocamadas quando os muitos estados excitônicos são considerados.

Referências

AIVAZIAN, G. *Optoelectronic properties of 2-dimensional materials*. Tese (Doutorado), 2015. Citado na página 22.

AIVAZIAN, G. et al. Magnetic control of valley pseudospin in monolayer WSe_2 . *Nat. Phys.*, v. 11, p. 148, 2015. Citado 7 vezes nas páginas 10, 23, 62, 66, 67, 73 e 85.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 10520: Informação e documentação - apresentação de citações em documentos*. Rio de Janeiro, 2002. 7 p. Nenhuma citação no texto.

BARANOWSKI, M. et al. Dark excitons and the elusive valley polarization in transition metal dichalcogenides. *2D Mater.*, v. 4, p. 025016, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 65 e 77.

BERKELBACH, T. C.; HYBERTSEN, M. S.; REICHMAN, D. R. Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides. *Physical Review B*, APS, v. 88, n. 4, p. 045318, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 29, 30 e 60.

BIR, G.; ARONOV, A.; PIKUS, G. Spin relaxation of electrons due to scattering by holes. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, v. 42, p. 705, 1976. Citado na página 34.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Citado na página 52.

CHERNIKOV, A. et al. Exciton binding energy and nonhydrogenic rydberg series in monolayer ws_2 . *Physical review letters*, APS, v. 113, n. 7, p. 076802, 2014. Citado na página 29.

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 na página 21.

CHRISTIANSEN, D. et al. Phonon sidebands in monolayer transition metal dichalcogenides. *Physical review letters*, APS, v. 119, n. 18, p. 187402, 2017. Citado na página 26.

COURTADE, E. et al. Charged excitons in monolayer wse_2 : Experiment and theory. *Physical Review B*, APS, v. 96, n. 8, p. 085302, 2017. Citado na página 28.

DANKERT, A. *Spin Transport in Two-Dimensional Material Heterostructures*. [S.l.]: Chalmers University of Technology, 2015. Citado na página 20.

DIAS, A. C. *Estrutura Eletrônica e Propriedades Magneto Ópticas dos Pontos Quânticos de Dissulfeto de Molibdenio*. Brasília: [s.n.], 2016. Citado 3 vezes nas páginas 9, 54 e 56.

DONCK, M. Van der; ZARENIA, M.; PEETERS, F. Excitons, trions, and biexcitons in transition-metal dichalcogenides: Magnetic-field dependence. *Physical Review B*, APS, v. 97, n. 19, p. 195408, 2018. Citado na página 29.

DONCK, M. Van der; ZARENIA, M.; PEETERS, F. Strong valley zeeman effect of dark excitons in monolayer transition metal dichalcogenides in a tilted magnetic field. *Phys. Rev. B*, APS, v. 97, n. 8, p. 081109, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 68 e 80.

DYAKONOV, M.; PEREL, V. Spin relaxation of conduction electrons in noncentrosymmetric semiconductors. *Soviet Physics Solid State, Ussr*, v. 13, n. 12, p. 3023–3026, 1972. Citado na página 34.

ECHEVERRY, J. P. et al. Splitting between bright and dark excitons in transition metal dichalcogenide monolayers. *Phys. Rev. B*, v. 93, p. 121107(R), 2016. Citado 3 vezes nas páginas 11, 73 e 81.

ELLIOTT, R. J. Theory of the effect of spin-orbit coupling on magnetic resonance in some semiconductors. *Physical Review, APS*, v. 96, n. 2, p. 266, 1954. Citado na página 34.

ESCOBAR-RUIZ, M.; TURBINER, A. Two charges on a plane in a magnetic field: Ii. moving neutral quantum system across a magnetic field. *Annals of Physics, Elsevier*, v. 359, p. 405–418, 2015. Citado na página 44.

FARADAY, M. V. experimental researches in electricity. *Philosophical transactions of the Royal Society of London, The Royal Society London*, n. 122, p. 125–162, 1832. Citado na página 20.

HANBICKI, A. et al. Measurement of high exciton binding energy in the monolayer transition-metal dichalcogenides ws2 and wse2. *Solid State Communications, Elsevier*, v. 203, p. 16–20, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 81.

HICHRI, A. et al. Dielectric environment and/or random disorder effects on free, charged and localized excitonic states in monolayer ws2. *Journal of Physics: Condensed Matter, IOP Publishing*, v. 29, n. 43, p. 435305, 2017. Citado na página 28.

KIOSEOGLU, G. et al. Valley polarization and intervalley scattering in monolayer mos2. *Applied Physics Letters, AIP*, v. 101, n. 22, p. 221907, 2012. Citado na página 67.

KLEINMAN, D. Binding energy of biexcitons and bound excitons in quantum wells. *Physical Review B, APS*, v. 28, n. 2, p. 871, 1983. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 32.

KOLOBOV, J. T. A. V. *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides*. [S.l.]: Springer International Publishing, 2016. Citado na página 21.

KORMÁNYOS, A. et al. k·p theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. *2D Materials, IOP Publishing*, v. 2, n. 2, p. 022001, 2015. Citado 5 vezes nas páginas 11, 14, 30, 31 e 81.

KORMÁNYOS, A.; RAKYTA, P.; BURKARD, G. Landau levels and shubnikov–de haas oscillations in monolayer transition metal dichalcogenide semiconductors. *New Journal of Physics, IOP Publishing*, v. 17, n. 10, p. 103006, 2015. Citado na página 42.

KOVAL, E. A.; KOVAL, O. A. Anisotropic features of two-dimensional hydrogen atom in magnetic field. *Journal of Experimental and Theoretical Physics, Springer*, v. 125, n. 1, p. 35–42, 2017. Citado na página 44.

LAGARDE, D. et al. Carrier and polarization dynamics in monolayer mos2. 5 (2013). *arXiv preprint arXiv:1308.0696*. Citado na página 37.

LI, Y. L. et al. Valley Splitting and Polarization by the Zeeman Effect in Monolayer MoSe₂. *Phys. Rev. Lett.*, v. 113, p. 266804, 2014. Citado na página 47.

- LIU, G.-B. et al. Three-band tight-binding model for monolayers of group-vib transition metal dichalcogenides. *Physical Review B*, APS, v. 88, n. 8, p. 085433, 2013. Citado na página 91.
- LIU, G.-B. et al. Electronic structures and theoretical modelling of two-dimensional group-vib transition metal dichalcogenides. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 9, p. 2643–2663, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 50.
- LOCKWOOD, D. J.; PINCZUK, A. *Optical phenomena in semiconductor structures of reduced dimensions*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 248. Citado na página 35.
- LOH, K. P. Brightening the dark excitons. *Nat. Nanotechnol.*, 2017. Citado na página 47.
- MAI, C. et al. Many-body effects in valleytronics: Direct measurement of valley lifetimes in single-layer mos₂. *Nano letters*, ACS Publications, v. 14, n. 1, p. 202–206, 2013. Citado na página 28.
- MAK, K. F. et al. Control of valley polarization in monolayer mos₂ by optical helicity. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 8, p. 494, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 35.
- 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 71 e 89.
- MARDER, M. P. *Condensed matter physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010. Citado na página 41.
- MOLAS, M. R. et al. Brightening of dark excitons in monolayers of semiconducting transition metal dichalcogenides. *2D Mater.*, v. 4, p. 021003, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 68.
- 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 na página 89.
- 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 21.
- 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 na página 20.
- OLIVEIRA, D. da S. *Estrutura Eletronica, Espectro de Absorcao Optica e Propriedades Magneto Opticas dos Aneis Quanticos de Dissulfeto de Molibdenio*. Brasília: [s.n.], 2017. Citado 3 vezes nas páginas 9, 56 e 58.
- O'DONNELL, K.; CHEN, X. Temperature dependence of semiconductor band gaps. *Applied physics letters*, AIP, v. 58, n. 25, p. 2924–2926, 1991. Citado na página 103.
- 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 na página 73.
- PARADISANOS, I. et al. Room temperature observation of biexcitons in exfoliated WS₂ monolayers. *Appl. Phys. Lett.*, v. 110, p. 193102, 2017. Citado na página 28.

PITZER, K. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: An introduction to modern structural chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 82, n. 15, p. 4121–4121, 1960. Citado na página 52.

PLECHINGER, G.; KORN, T.; LUPTON, J. M. Valley-polarized exciton dynamics in exfoliated monolayer wse₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 121, n. 11, p. 6409–6413, 2017. Citado na página 35.

QU, F. et al. Valley polarized single photon source based on transition metal dichalcogenides quantum dots. In: *Quantum-dot Based Light-emitting Diodes*. [S.l.]: IntechOpen, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 9, 42 e 44.

RIORDAN, M.; HODDESON, L.; HERRING, C. The invention of the transistor. In: *More Things in Heaven and Earth*. [S.l.]: Springer, 1999. p. 563–578. Citado na página 20.

ROSS, J. S. *Optics and Optoelectronics of Two-dimensional Semiconducting Monolayers and Heterostructures*. Tese (Doutorado), 2016. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 21.

SATTLER, K. D. *Handbook of nanophysics: nanoparticles and quantum dots*. [S.l.]: CRC press, 2016. Citado na página 34.

SCARPELLI, L. et al. Resonantly excited exciton dynamics in two-dimensional mose₂ monolayers. *Physical Review B*, APS, v. 96, n. 4, p. 045407, 2017. Citado na página 35.

SCHAIBLEY, J. R. et al. Valleytronics in 2d materials. *Nature Reviews Materials*, Nature Publishing Group, v. 1, n. 11, p. 16055, 2016. Citado na página 23.

SCHALLER, R. R. Moore's law: past, present and future. *IEEE spectrum*, IEEE, v. 34, n. 6, p. 52–59, 1997. Citado na página 20.

SCHARF, B. et al. Magnetic proximity effects in transition-metal dichalcogenides: Converting excitons. *Physical review letters*, APS, v. 119, n. 12, p. 127403, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 68, 84 e 86.

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 na página 39.

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 26.

SELIG, M. et al. Dark and bright exciton formation, thermalization, and photoluminescence in monolayer transition metal dichalcogenides. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 5, n. 3, p. 035017, 2018. Citado na página 72.

SIE, E. J. et al. Intervalley biexcitons and many-body effects in monolayer mos₂. *Physical Review B*, APS, v. 92, n. 12, p. 125417, 2015. Citado na página 35.

SINGH, A. et al. Long-Lived Valley Polarization of Intravalley Trions in Monolayer WSe₂. *Phys. Rev. Lett.*, v. 117, p. 257402, 2016. Citado na página 67.

SINGH, J. et al. Binding energy of two-dimensional biexcitons. *Physical Review B*, APS, v. 53, n. 23, p. 15909, 1996. Citado na página 28.

- SLOBODENIUK, A. O.; BASKO, D. M. Spin–flip processes and radiative decay of dark intravalley excitons in transition metal dichalcogenide monolayers. *2D Materials*, v. 3, p. 035009, 2016. Citado na página 68.
- SMOLEŃSKI, T. et al. Tuning valley polarization in a wse 2 monolayer with a tiny magnetic field. *Physical Review X*, APS, v. 6, n. 2, p. 021024, 2016. Citado na página 65.
- SPLENDIANI, A. et al. Emerging photoluminescence in monolayer mos2. *Nano letters*, ACS Publications, v. 10, n. 4, p. 1271–1275, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 22.
- SRIVASTAVA, A. et al. Direct observation of dark excitons in individual carbon nanotubes: Inhomogeneity in the exchange splitting. *Physical review letters*, APS, v. 101, n. 8, p. 087402, 2008. Citado na página 92.
- SZE, S.; NG, K. K. Physics of semiconductor devices, john wiley & sons. *New York*, v. 68, 1981. Citado na página 103.
- ULLAH, S. *Optical control and detection of spin coherence in multilayer systems*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2017. Citado na página 34.
- WALDROP, M. M. The chips are down for moore’s law. *Nature News*, v. 530, n. 7589, p. 144, 2016. Citado na página 20.
- WANG, G. et al. Magneto-optics in transition metal diselenide monolayers. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 2, n. 3, p. 034002, 2015. Citado na página 67.
- WANG, G. et al. Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 90, n. 2, p. 021001, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- WANG, L.; WU, M. Electron spin relaxation due to d’yakonov-perel’and elliot-yafet mechanisms in monolayer mos 2: role of intravalley and intervalley processes. *Physical Review B*, APS, v. 89, n. 11, p. 115302, 2014. Citado na página 35.
- WANG, Z. et al. Intravalley spin–flip relaxation dynamics in single-layer ws2. *Nano letters*, ACS Publications, v. 18, n. 11, p. 6882–6891, 2018. Citado na página 35.
- WARGELIUS, A. et al. Dnd knockout ablates germ cells and demonstrates germ cell independent sex differentiation in atlantic salmon. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 6, p. 21284, 2016. Citado na página 103.
- XIAO, D. et al. Coupled spin and valley physics in monolayers of mos 2 and other group-vi dichalcogenides. *Physical Review Letters*, APS, v. 108, n. 19, p. 196802, 2012. Citado 4 vezes nas páginas 41, 48, 57 e 58.
- XIAO, D.; YAO, W.; NIU, Q. Valley-contrasting physics in graphene: magnetic moment and topological transport. *Physical Review Letters*, APS, v. 99, n. 23, p. 236809, 2007. Citado na página 47.
- 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 24.
- YAN, T. F. et al. Valley depolarization in monolayer WSe₂. *Sci. Rep.*, v. 5, p. 15625, 2015. Citado na página 38.

- YANG, X. et al. Analytic solution of a two-dimensional hydrogen atom. i. nonrelativistic theory. *Physical Review A*, APS, v. 43, n. 3, p. 1186, 1991. Citado na página 29.
- YOU, Y. et al. Observation of biexcitons in monolayer wse 2. *Nature Physics*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 6, p. 477, 2015. Citado 5 vezes nas páginas 8, 27, 28, 32 e 73.
- 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 na página 24.
- YU, P. Y.; CARDONA, M. *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. [S.l.]: Springer, 1996. Citado na página 102.
- YU, T.; WU, M. Valley depolarization due to intervalley and intravalley electron-hole exchange interactions in monolayer mos 2. *Physical Review B*, APS, v. 89, n. 20, p. 205303, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 9, 37 e 38.
- YU, T.; WU, M. Valley depolarization dynamics and valley hall effect of excitons in monolayer and bilayer mos 2. *Physical Review B*, APS, v. 93, n. 4, p. 045414, 2016. Citado na página 65.
- ZHANG, M. et al. Optically dark excitonic states mediated exciton and biexciton valley dynamics in monolayer wse2. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 30, n. 26, p. 265502, 2018. Citado na página 28.
- ZHANG, X. *Excitonic Structure in Atomically-Thin Transition Metal Dichalcogenides*. [S.l.]: Columbia University, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.
- ZHANG, X. X. et al. Magnetic brightening and control of dark excitons in monolayer WSe₂. *Nat. Nanotechnol.*, v. 12, p. 883, 2017. Citado 10 vezes nas páginas 10, 11, 12, 23, 47, 76, 82, 87, 90 e 93.
- ZHANG, X.-X. et al. Experimental evidence for dark excitons in monolayer wse 2. *Physical review letters*, APS, v. 115, n. 25, p. 257403, 2015. Citado 4 vezes nas páginas 9, 23, 36 e 37.
- ZHOU, B. T. et al. Spin valley hall effects in transition-metal dichalcogenides. *arXiv preprint arXiv:1712.02942*, 2017. Citado na página 47.
- ZHU, C. R. et al. Exciton valley dynamics probed by kerr rotation in WSe₂ monolayers. *Phys. Rev. B*, v. 90, p. 161302, 2014. Citado na página 37.

Anexos

ANEXO A – Artigo Publicado

Artigo publicado pelo autor deste trabalho, disponível em <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.195302>>.

Autores: VASCONCELOS, R.; BRAGANÇA, H.; QU, F.; FU, J.

Título: Dark exciton brightening and its engaged valley dynamics in monolayer WSe₂.

Revista: Phys. Rev. B, American Physical Society, v. 98, p. 195302.

Data: Novembro de 2018.

Dark exciton brightening and its engaged valley dynamics in monolayer WSe₂Railson Vasconcelos,¹ Helena Bragança,¹ Fanyao Qu,^{1,*} and Jiyong Fu^{1,2,†}¹*Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília-DF 70919-970, Brazil*²*Department of Physics, Qufu Normal University, 273165 Qufu, Shandong, China*

(Received 28 July 2018; revised manuscript received 9 October 2018; published 8 November 2018)

We theoretically investigate the valley Zeeman splitting, dark-exciton brightening, and magnetic-field-controlled dark-exciton engaged valley dynamics in monolayer WSe₂ subjected to a tilted magnetic field \mathbf{B} . In Faraday geometry (out-of-plane B_{\perp}), only bright-exciton emissions emerge, and the valley polarization (VP) as a function of B_{\perp} for σ^+ and σ^- circularly polarized laser excitations features an “X” pattern, i.e., the VP is locked to the valley. We also find that the photoluminescence (PL) intensity exhibits a similar behavior to VP. In the Voigt geometry (in-plane B_{\parallel}), however, aside from the bright-exciton emission, the dark exciton becomes brightening. The PL intensity of the dark exciton is enhanced *parabolically* with increasing B_{\parallel} , independent of the pumping laser helicity. For \mathbf{B} along any other direction, as \mathbf{B} increases, the dark-exciton emission intensity increases but depends on the pumping laser helicity, accompanied by an decrease of its VP. Furthermore, not only the bright-exciton but also the dark-exciton emission peak splits for laser excitation with different circular polarizations. In addition, the latter demonstrates a much larger peak splitting than the former, which facilitates individual manipulation of each of the two valleys. Our theory paves the way for a study of the properties of bright-dark hybrid states with lifetime orders of magnitude longer than that of the bright states, which is desirable for fields of either spintronics or valleytronics (or their combination).

DOI: [10.1103/PhysRevB.98.195302](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.195302)**I. INTRODUCTION**

Monolayers of semiconducting transition-metal dichalcogenides (TMDCs) such as MoS₂, WS₂, MoSe₂, and WSe₂ have drawn considerable attention [1–3] following the discovery of a direct band gap at the two inequivalent K and K' valleys [2,4,5]. Due to broken inversion symmetry, the valley pseudospin (similar to real spin) is endowed a *nonzero* magnetic moment that underlies valley-dependent circular dichroism [3], allowing for optical generation and manipulation of valley polarization [6–8]. In addition, the spin-orbit interaction leads to a valley-degenerate but spin-contrasting band structure protected by time-reversal symmetry, which bridges the two valleys. This is referred to as spin-valley locking [3].

The TMDCs with the spin-valley locked band structure host both bright (optically active) [9,10] and dark (optically inactive, e.g., spin-forbidden) intravalley excitons [11,12]. In W-based monolayer TMDCs, the ground state is a dark-exciton state, whereas it turns out to be a bright one in Mo-based monolayer materials [13–16]. To date, studies of excitations in monolayer TMDCs have been mainly focused on the bright exciton because they are most easily measured. However, basic optical properties such as the photoluminescence (PL) spectrum, exciton decay rates, intervalley scattering, etc., depend strongly on the interplay between the bright and dark states in the low-energy part of the PL spectra [17–19]. It is worth recalling that the dark excitons

are appealing candidates for quantum computing and optoelectronics because of their long lifetimes. However, optical readout and control of dark states are challenging due to their decoupling from light. Recently, the existence of dark exciton has been experimentally probed by time-resolved PL spectroscopy [17], magneto-PL [18,19], and infrared spectroscopy [20,21]. Its nature has been unraveled by *ab initio* many-body calculations [22]. It was found that in W-based monolayer TMDCs, the dark-exciton states cause a low PL yield and an increase in PL intensity with increasing temperature [17]; furthermore, the nonradiative decay channel quenches the intervalley exchange of excitonic states, protecting the valley polarization [23–25]. All these behaviors depend strongly on the energy splitting between bright and dark excitons, which, as a first approximation, could be considered mainly due to the conduction-band spin-orbit coupling.

In the TMDCs, besides real spin and atomic orbital angular momentum, the valley pseudospin also responds to magnetic field, as schematically illustrated in Fig. 1(a). Because of the two-dimensional nature of the TMDCs, out-of-plane and in-plane magnetic fields have distinct impacts on valley physics [7,18,19]. The former breaks time-reversal symmetry and lifts valley degeneracy due to a combined Zeeman energy of atomic d -orbital angular momentum and valley magnetic moments [see Fig. 1(b)] [7]. Hence it produces the valley Zeeman effect, reflected in spectral splitting of the circularly polarized PL of opposite helicity. Furthermore, the intravalley spin Zeeman effect stemmed from real spins, and the valley magnetic moment alters bright-dark exciton splitting, which determines the scattering rate between bright and dark states. Then the optical response of a bright exciton and its average radiation time change due to a charge transfer

*fanyao@unb.br

†jiyongfu78@gmail.com

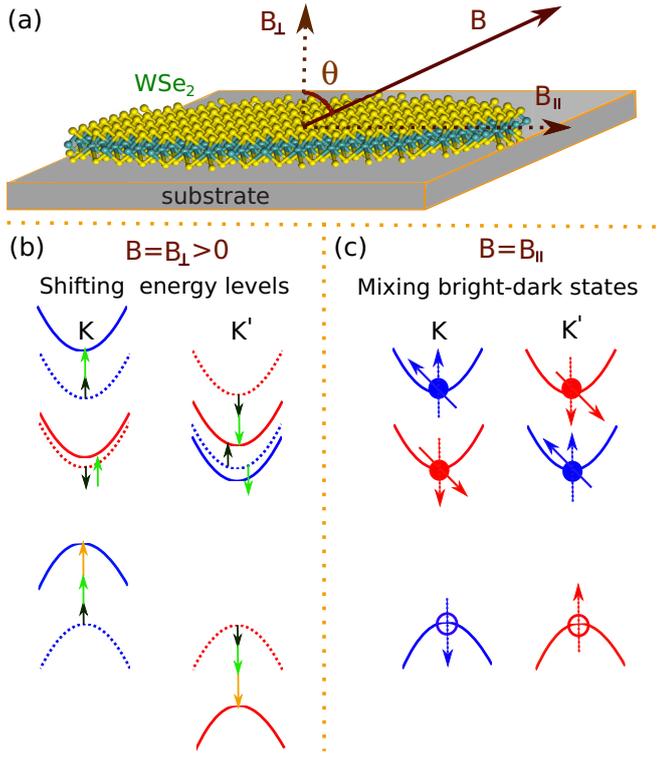


FIG. 1. (a) Schematic of monolayer WSe_2 on a substrate subjected to a tilted magnetic field \mathbf{B} , with the out-of-plane (B_{\perp}) and in-plane (B_{\parallel}) components determined by a tilt angle θ . (b) Energy level shifts of the two spin branches of a conduction band and the higher spin branch of a valence band, arising from three distinct contributions including the spin (black arrow), valley (green arrow), and atomic orbital (orange arrow) magnetic moments, in the presence (solid curves) and absence (dotted curves) of an out-of-plane magnetic field B_{\perp} . See more detailed explanations in the main text. (c) The tilted spin state (solid arrows) of conduction bands induced by an in-plane magnetic field B_{\parallel} , indicating mixing of spin-up and spin-down states, i.e., bright-dark exciton mixing, as compared to that (dotted arrows) when $B_{\parallel} = 0$. The mixing of spin-up and spin-down states of the valence band is small and hence is ignored, due to the large energy separation between the corresponding two spin branches, which is around one order of magnitude larger than that in the conduction band.

between dark and bright exciton states, which possess different lifetimes (normally, the lifetime of a dark and bright exciton is of the order of a nanosecond and a picosecond, respectively) [5,7]. Therefore, both intravalley and intervalley scatterings will be altered [7]. In contrast, an in-plane magnetic field induces a mixing of different spin states, i.e., bright and dark states. Thus it enables dark-exciton brightening [18,19], which allows us to explore the dynamics and valley properties of these states with lifetimes that are orders of magnitude longer than that of the bright states. In contrast to their bright counterparts, one can dramatically alter the emission intensity and valley polarization of the dark states by tuning the strength or direction of the applied tilted magnetic field. Moreover, the measured valley lifetime of the dark excitons is also significantly longer than that of bright excitons. Such increased radiative and valley lifetimes facilitate encoding,

storage, and manipulation of valley information. Since the bright and dark exciton mixing depends on their energy separation, which could be controlled by the out-of-plane field, the interplay of out-of-plane and in-plane magnetic fields determines magneto-optical and exciton dynamics in the TMDCs. Experimentally, valley pseudospin control by an out-of-plane magnetic field [7] and the dark exciton brightening through an in-plane one [19] have been studied separately. Theoretically, although the strong valley Zeeman effect of dark excitons in monolayer TMDCs was demonstrated [26], no comprehensive theory about dark-exciton engaged valley dynamics and valley polarization in the presence of a magnetic field is available.

In this work, we aim to systematically establish the full picture of dark-exciton brightening and dark-exciton engaged valley dynamics in WSe_2 subjected to a tilted magnetic field, as shown in Fig. 1(a). To this end, we start with Faraday geometry and then we move to Voigt geometry. In addition, we focus on dark-exciton valley dynamics in the presence of both parallel and perpendicular components of a magnetic field to demonstrate that not only the magnitude but also the angle of the magnetic field can be used as a tool to achieve desired PL intensity and high valley polarization. Finally, we investigate the effect of the inclusion of indirect exciton channels on field-dependent valley dynamics.

This paper is organized as follows. In Sec. II, we illustrate the intravalley Zeeman effect and valley Zeeman splitting. We also present our model for dark exciton brightening and its engaged valley dynamics in monolayer TMDCs in the presence of a magnetic field.

We consider three different cases, with (i) an out-of-plane field, (ii) an in-plane field, and (iii) a tilted magnetic field with both out-of-plane and in-plane components. In Sec. III, we first introduce our system, and then we discuss the numerical outcome computed from our model. We summarize our main findings in Sec. IV.

II. THEORETICAL FRAMEWORK

Spin-orbit coupling lifts the spin degeneracy of both valence and conduction bands. The spin splitting of a valence band is around 100s of meV [27], which is far greater than that of a conduction band ranging from several to 10s of meV [15]. As a consequence, optically allowed interband transitions from the two spin states of a valence band are well separated, referring to A and B excitons, respectively. Besides these two bright excitons, there are also two counterpart dark states that are spin-forbidden, as pointed out in the previous section. In this work, we will focus on the valley dynamics of the bright and dark A excitons, referring to two spin states of a conduction band and the higher spin branch of a valence band. In spite of this, for completeness we shall also give the matrix of the B exciton Hamiltonian.

Below, we present our theory to describe bright and dark excitons in monolayer WSe_2 subjected to out-of-plane and in-plane magnetic fields as well as a tilted field that has both components, respectively. We start from a description of the excitons Hamiltonian, then we construct a set of rate equations to describe dark-exciton engaged valley dynamics. Although the outcome of our calculation is for monolayer WSe_2 , the formulations are also valid for other W-based

TMDCs. Moreover, it can also be straightforwardly extended to Mo-based monolayer TMDCs.

A. Hamiltonian of hybridized dark and bright excitons

1. Zero magnetic field

To study the low-energy physics of TMDC monolayers, several research groups have derived effective $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ models in the vicinity of K ($\tau = 1$) and K' ($\tau = -1$) points [3,28–30]. Among them, the two-band model proposed by Xiao *et al.* [3], which can correctly capture the salient features of the density functional theory calculated band structure and predict/interpret the experimental observations, is widely adopted [2,31–34]. Based on this model, one can straightforwardly write the Hamiltonian of an exciton in the two inequivalent K and K' valleys at the corners of the hexagonal Brillouin zone by inclusion of the electron-hole Coulomb potential in the Hamiltonian of an independent electron and hole pair, i.e.,

$$\hat{H}_x^\tau = \hat{H}_e^\tau \otimes \hat{\mathbb{1}}_2 + \hat{\mathbb{1}}_2 \otimes \hat{H}_h^\tau - V_{eh}^\tau \hat{\mathbb{1}}_4, \quad (1)$$

where $\tau = \pm 1$ for K and K' valleys, and \hat{H}_e , \hat{H}_h , and V_{eh}^τ are the electron and hole Hamiltonian and the Coulomb interaction, respectively. They are constructed with the Fermi operators for the electron (\hat{a}) and hole (\hat{h}) and have the form

$$\hat{H}_e^\tau = \sum_{s_e=\uparrow,\downarrow} E_{s_e}^{c,\tau} \hat{a}_{s_e}^\dagger \hat{a}_{s_e}, \quad (2)$$

$$\hat{H}_h^\tau = \sum_{s_h=\uparrow,\downarrow} E_{s_h}^{v,\tau} \hat{h}_{s_h}^\dagger \hat{h}_{s_h}, \quad (3)$$

and

$$V^\tau = \frac{1}{2} \sum_{s_e, s_h, s'_e, s'_h} V_{s_e, s_h, s'_e, s'_h}^\tau \hat{a}_{s_e}^\dagger \hat{h}_{s_h}^\dagger \hat{h}_{s'_h} \hat{a}_{s'_e}, \quad (4)$$

where $s_{e(h)} = +\frac{1}{2}$ and $-\frac{1}{2}$ represent spin-up (\uparrow) and spin-down (\downarrow) states for electrons in the conduction bands (holes in the valence band), and $V_{s_e, s_h, s'_e, s'_h}^\tau$ denotes to the Coulomb interaction. For simplicity, throughout this work we assume an electron-hole binding energy of 0.79 meV, adopted from experimental data of the optical reflectivity/absorption spectra [35]. Finally, $E_{s_e}^{c,\tau}$ and $E_{s_h}^{v,\tau}$ denote the energies of an electron and a hole at the edge of the conduction and valence bands, given by

$$E_{s_e}^{c,\tau} = E_g + \tau s_e \Delta_c \quad (5)$$

and

$$E_{s_h}^{v,\tau} = -\tau s_h \Delta_v, \quad (6)$$

respectively, where E_g represents the band gap and $\Delta_{c(v)}$ corresponds to the splitting in the conduction (valence) band due to spin-orbit interaction. The spin-orbit coupling lifts spin degeneracy of both valence and conduction bands, while the corresponding band structures at the K and K' valleys are connected by the time-reversal symmetry, which ensures the valley degeneracy.

With this effective model, the exciton Hamiltonian can be written as

$$\hat{H}_x^\tau = \begin{pmatrix} E_b^{A\tau} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_d^{A\tau} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_d^{B\tau} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_b^{B\tau} \end{pmatrix}, \quad (7)$$

with

$$\begin{aligned} E_b^{A,\tau=1(\tau=-1)} &= E_{\uparrow(\downarrow)}^{c,\tau} + E_{\uparrow(\downarrow)}^{v,\tau} - V_{eh}^\tau \\ &= E_g + \frac{\Delta_c}{2} - \frac{\Delta_v}{2} - V_{eh}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} E_d^{A,\tau=1(\tau=-1)} &= E_{\downarrow(\uparrow)}^{c,\tau} + E_{\uparrow(\downarrow)}^{v,\tau} - V_{eh}^\tau \\ &= E_g - \frac{\Delta_c}{2} - \frac{\Delta_v}{2} - V_{eh}, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} E_d^{B,\tau=1(\tau=-1)} &= E_{\uparrow(\downarrow)}^{c,\tau} + E_{\downarrow(\uparrow)}^{v,\tau} - V_{eh}^\tau \\ &= E_g + \frac{\Delta_c}{2} + \frac{\Delta_v}{2} - V_{eh}, \end{aligned} \quad (10)$$

and

$$\begin{aligned} E_b^{B,\tau=1(\tau=-1)} &= E_{\downarrow(\uparrow)}^{c,\tau} + E_{\downarrow(\uparrow)}^{v,\tau} - V_{eh}^\tau \\ &= E_g - \frac{\Delta_c}{2} + \frac{\Delta_v}{2} - V_{eh}. \end{aligned} \quad (11)$$

The matrix form of the exciton Hamiltonian [Eq. (7)] is constructed based on the following basis functions:

$$\begin{aligned} |AX_b^\tau\rangle &= \hat{a}_{c,\uparrow}^\dagger \hat{h}_{v,\uparrow}^\dagger |0\rangle, \\ |AX_d^\tau\rangle &= \hat{a}_{c,\downarrow}^\dagger \hat{h}_{v,\uparrow}^\dagger |0\rangle, \\ |BX_d^\tau\rangle &= \hat{a}_{c,\uparrow}^\dagger \hat{h}_{v,\downarrow}^\dagger |0\rangle, \\ |BX_b^\tau\rangle &= \hat{a}_{c,\downarrow}^\dagger \hat{h}_{v,\downarrow}^\dagger |0\rangle, \end{aligned} \quad (12)$$

which correspond to states of bright and dark (spin forbidden) A excitons and dark and bright B excitons, respectively.

2. Out-of-plane magnetic field

Since the Bohr radius of an exciton in the TMDCs is on the order of 1 nm [36], which is much smaller than the characteristic magnetic length ($B_l = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}} \sim 8$ nm at 10 T), the major effect of a magnetic field does not stem from Landau levels, as seen in conventional bulk semiconductors and in semiconductor quantum wells. Instead, the interaction of an electron with the magnetic field is well described by the Zeeman effect. In fact, the main effect of a perpendicular magnetic field is to break the time-reversal symmetry and further lift the valley degeneracy of the monolayer, as schematically represented in Fig. 1(b). In the presence of a perpendicular magnetic field B_\perp , the electron and hole Hamiltonians become field-dependent,

$$\hat{H}_e^{\tau, B_\perp} = \sum_{s_e=\uparrow,\downarrow} E_{s_e}^{c,\tau}(B_\perp) \hat{a}_{s_e}^\dagger \hat{a}_{s_e} \quad (13)$$

and

$$\hat{H}_h^{\tau, B_\perp} = \sum_{s_h=\uparrow,\downarrow} E_{s_h}^{v,\tau}(B_\perp) \hat{h}_{s_h}^\dagger \hat{h}_{s_h}, \quad (14)$$

where

$$E_{s_e}^{c,\tau}(B_\perp) = E_{s_e}^{c,\tau}(B_\perp = 0) + \Delta_z^{s_e,c,\tau}(B_\perp) \quad (15)$$

and

$$E_{s_h}^{v,\tau}(B_\perp) = E_{s_h}^{v,\tau}(B_\perp = 0) - \Delta_z^{s_h,v,\tau}(B_\perp). \quad (16)$$

The Zeeman energy shift Δ_z comprises contributions from the spin magnetic moment (black arrow), the valley pseudospin magnetic moment (green arrow), and the transition-metal atomic magnetic moment (orange arrow) [7]. The energy shift due to spin and valley magnetic moments reads $\Delta_s = g_s s_z \mu_B B_\perp$ and $\Delta_\tau = \alpha \tau \mu_B B_\perp$, respectively, in which μ_B is the Bohr magneton, $g_s = 2$ represents the spin g factor, and $\alpha = m_0/m^*$ stands for the valley g factor, with m^* the effective mass. Here we assume that the valley- g factor α is the same for conduction and valence bands, which is true up to the leading order of the $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ approximation. Finally, the atomic contribution is given by $\Delta_a = m_a \tau \mu_B B_\perp$, with m_a the magnetic quantum number of atomic orbitals. In a first approximation, this contribution does not affect the conduction bands, which are mainly composed of d orbitals with $m_a = 0$. It shifts, however, the valence bands, which consist primarily of d -orbitals with $m_a = 2$ in the K valley and $m_a = -2$ in the K' valley. From these considerations, it follows that

$$\Delta_z^{s_e,c,\tau}(B_\perp) = \Delta_{s_e} + \Delta_\tau \quad (17)$$

and

$$\Delta_z^{s_h,v,\tau}(B_\perp) = \Delta_{s_h} + \Delta_\tau + \Delta_a. \quad (18)$$

Since the perpendicular field does not couple different spin components, the exciton Hamiltonian is still analogous to Eq. (7). However, the exciton energies are field-dependent due to the modification of conduction- and valence-band edges, with

$$E_b^{A\tau}(B_\perp) = E_b^{A\tau}(B_\perp = 0) - \tau |\Delta_a|, \quad (19)$$

$$E_d^{A\tau}(B_\perp) = E_d^{A\tau}(B_\perp = 0) - \tau |\Delta_a| - \tau 2 |\Delta_s|, \quad (20)$$

$$E_d^{B\tau}(B_\perp) = E_d^{B\tau}(B_\perp = 0) - \tau |\Delta_a| + \tau 2 |\Delta_s|, \quad (21)$$

and

$$E_b^{B\tau}(B_\perp) = E_b^{B\tau}(B_\perp = 0) - \tau |\Delta_a|. \quad (22)$$

From the above equations, one can see that the valley magnetic moment does not affect the exciton resonances of interband transitions, as they shift the energy levels of conduction and valence bands identically. The spin contribution, on the other hand, affects the dark exciton energies, but it does not alter the bright ones, since the latter are formed by valence and conduction branches with the same spin configuration. Finally, the atomic contribution plays a role in the exciton resonances for both bright and dark states.

3. In-plane magnetic field

An in-plane magnetic field mixes spin-up and spin-down states of an electron in a conduction band. Consequently, the dark states are admixed with the optically active bright states, which causes dark exciton brightening. This effect can be described through the molecular Zeeman effect, described by the following Hamiltonian:

$$\hat{H}_z = g_e \mu_B \vec{S}_e \cdot \vec{B} - g_h \mu_B \vec{S}_h \cdot \vec{B}, \quad (23)$$

where g_e and g_h are the spin g -factors of an electron and a hole, respectively. We assume $g_e = g_h = g_s$, and \vec{S}_e^i and \vec{S}_h^i represent the electron and hole spin operators, given by

$$\vec{S}_e^i = \frac{1}{2} \sum_{ss'} \hat{a}_s^\dagger \sigma_{s,s'}^i \hat{a}_{s'} \quad \text{and} \quad \vec{S}_h^i = \frac{1}{2} \sum_{ss'} \hat{h}_s^\dagger \sigma_{s,s'}^i \hat{h}_{s'}, \quad (24)$$

where $i = x, y, z$, \hat{a}_s (\hat{h}_s) is the electron (hole) fermionic operator, and $\hat{\sigma}^i$ are the spin-1/2 Pauli matrices (i.e., $\hat{S}^x = \frac{1}{2}[\hat{c}_\uparrow^\dagger \hat{c}_\downarrow + \hat{c}_\downarrow^\dagger \hat{c}_\uparrow]$, $\hat{S}^y = \frac{-i}{2}[\hat{c}_\uparrow^\dagger \hat{c}_\downarrow - \hat{c}_\downarrow^\dagger \hat{c}_\uparrow]$, $\hat{S}^z = \frac{1}{2}[\hat{c}_\uparrow^\dagger \hat{c}_\uparrow - \hat{c}_\downarrow^\dagger \hat{c}_\downarrow]$).

In particular, the Zeeman effect for electrons under a parallel field is given by

$$\begin{aligned} \hat{H}_z^e &= \frac{g_e \mu_B}{2} \sum_{s_e, s_e'} \hat{a}_{c, s_e}^\dagger (\sigma_{s_e, s_e'}^x B_x + \sigma_{s_e, s_e'}^y B_y) \hat{a}_{c, s_e'} \\ &= \frac{g_e \mu_B}{2} \sum_{s_e, s_e'} \hat{a}_{c, s_e}^\dagger \begin{pmatrix} 0 & B_- \\ B_+ & 0 \end{pmatrix} \hat{a}_{c, s_e'}, \end{aligned} \quad (25)$$

where $B_- = B_x - i B_y$ and $B_+ = B_x + i B_y$. Similarly, for the hole we have

$$\hat{H}_z^h = -\frac{g_h \mu_B}{2} \sum_{s_h, s_h'} \hat{h}_{v, s_h}^\dagger \begin{pmatrix} 0 & B_- \\ B_+ & 0 \end{pmatrix} \hat{h}_{v, s_h}. \quad (26)$$

The general matrix for the exciton under a parallel field written in the exciton basis [Eq. (12)] is

$$\hat{H}_x^\tau = \begin{pmatrix} E_b^{A\tau}(B=0) & \frac{g_e \mu_B}{2} B_- & -\frac{g_h \mu_B}{2} B_- & 0 \\ \frac{g_e \mu_B}{2} B_+ & E_d^{A\tau}(B=0) & 0 & -\frac{g_h \mu_B}{2} B_- \\ -\frac{g_h \mu_B}{2} B_+ & 0 & E_d^{B\tau}(B=0) & \frac{g_e \mu_B}{2} B_- \\ 0 & -\frac{g_h \mu_B}{2} B_+ & \frac{g_e \mu_B}{2} B_+ & E_b^{B\tau}(B=0) \end{pmatrix}. \quad (27)$$

Neglecting the coupling between A and B excitons, one obtains two 2×2 Hamiltonians, referring to A and B excitons, respectively. Here, we only focus our attention on low-energy transitions, i.e., A excitons, and

we have

$$\hat{H}_x^A = \begin{pmatrix} E_b^{A\tau}(B=0) & \frac{g_e \mu_B}{2} B_- \\ \frac{g_e \mu_B}{2} B_+ & E_d^{A\tau}(B=0) \end{pmatrix}. \quad (28)$$

Note that none of the Hamiltonian elements depend on τ , which means that the in-plane field does not break the valley degeneracy.

4. Tilted magnetic field

Finally, for a magnetic field applied in any arbitrary direction, $\vec{B} = (B_x, B_y, B_z)$, we have

$$\hat{H}_z^{\tau e} = \frac{g_e \mu_B}{2} \sum_{s_e, s'_e} \hat{a}_{c, s_e}^\dagger \begin{pmatrix} B_z & B_- \\ B_+ & -B_z \end{pmatrix} \hat{a}_{c, s'_e} + \Delta_\tau \hat{\mathbb{1}}_2$$

and

$$\hat{H}_z^{\tau h} = -\frac{g_h \mu_B}{2} \sum_{s_h, s'_h} \hat{h}_{v, s_h}^\dagger \begin{pmatrix} B_z & B_- \\ B_+ & -B_z \end{pmatrix} \hat{h}_{v, s'_h} - (\Delta_\tau + \Delta_a) \hat{\mathbb{1}}_2, \quad (29)$$

which leads to the final Hamiltonian for the A exciton:

$$\hat{H}_x^{\tau A} = \begin{pmatrix} E_b^{A\tau}(B_\perp) & \frac{g_e \mu_B}{2} B_- \\ \frac{g_e \mu_B}{2} B_+ & E_d^{A\tau}(B_\perp) \end{pmatrix}. \quad (30)$$

B. Bright- and dark-exciton valley dynamics in Faraday geometry

Given the exciton Hamiltonian in the presence of external magnetic fields, described in the preceding section, we are able to study the dark-exciton engaged valley dynamics. In this section, we consider the case of an out-of-plane (perpendicular) magnetic field, i.e., $B = B_\perp$. In this context, we first construct the set of coupled rate equations describing the valley dynamics, and then we discuss the field-dependent valley polarization.

To analyze the effect of the Zeeman shifting described in Sec. II A 2 on the PL intensity and valley polarization of bright excitons in a WSe₂ monolayer, we resort to a set of coupled rate equations describing the valley dynamics. More specifically, we assume that bright excitons are photocreated in the K (K') valley with a generation rate of g (g'), different excitonic scattering channels such as bright (dark) exciton radiative (nonradiative) recombination with lifetime τ_r (τ_{nr}), and intervalley scatterings of bright excitonic states (τ_{skx}) as well as the scattering to the low-lying dark state through the spin-flip process (τ_{bd}). We also consider that the reversed scattering process from a dark (ground) state to a bright state can take place because of thermal excitation described by the Boltzmann distribution balancing the population between bright and dark states. As is known, exchange interaction is one of the mechanisms for bright-exciton intervalley scatterings. Unlike the bright exciton, the exchange interaction cannot scatter a spin-forbidden dark exciton from one valley to the other [23,37]. Although other mechanisms that cause intervalley scattering between dark states might exist, the relevant time is about one order of magnitude larger than that of bright states [38]. Therefore, we can safely neglect intervalley dark exciton scatterings. Now, we are ready to write down the set of rate equations describing dark-exciton engaged valley dynamics in the presence of an out-of-plane

magnetic field:

$$\begin{aligned} \frac{dn_b}{dt} &= g - \frac{n_b}{\tau_r} - \frac{n_b}{\tau_{skx}} + \frac{n'_b}{\tau_{skx}} - \frac{n_b}{\tau_{bd}} + \frac{n_d}{\tau_{bd}} u(B, T), \\ \frac{dn'_b}{dt} &= g' - \frac{n'_b}{\tau_r} - \frac{n'_b}{\tau_{skx}} + \frac{n_b}{\tau_{skx}} - \frac{n'_b}{\tau_{bd}} + \frac{n'_d}{\tau_{bd}} u'(B, T), \\ \frac{dn_d}{dt} &= -\frac{n_d}{\tau_{nr}} - \frac{n_d}{\tau_{bd}} u(B, T) + \frac{n_b}{\tau_{bd}}, \\ \frac{dn'_d}{dt} &= -\frac{n'_d}{\tau_{nr}} - \frac{n'_d}{\tau_{bd}} u'(B, T) + \frac{n'_b}{\tau_{bd}}. \end{aligned} \quad (31)$$

Here n_b and n_d stand for the concentration of bright and dark excitons in the K valley, and $u(B, T) = \exp(-\Delta E/k_b T)$ represents the K -valley Boltzmann distribution, with k_b the Boltzmann constant and ΔE the bright-dark energy difference. The corresponding counterparts in the K' valley are labeled by a superscript prime to distinguish the ones in the K valley. Note that the Boltzmann factor $u^\tau(B, T)$ depends on the valley index due to the presence of the perpendicular field, which lifts the valley degeneracy, generating a valley-dependent bright-dark energy shift, $\Delta_E^\tau = E_b^{A\tau} - E_d^{A\tau} = \Delta_c + 2\tau|\Delta_s| = \Delta_c + \tau g_s \mu_B B_\perp$. In fact, the Boltzmann factor depends on both the magnetic field (B) and temperature (T), with the former modifying the bright-dark splitting energy, which combines with the latter to determine the thermal equilibrium process between bright (excited-state) and dark (ground-state) excitons.

In addition to creating the valley Zeeman splitting that breaks the valley degeneracy, a perpendicular magnetic field may also influence the exciton dynamics by modifying the intervalley scattering time, which leads to a field dependence of valley polarization. Very recently, the field effect on the valley polarization has been experimentally confirmed through polarization-resolved PL [7,39], which shows that the valley polarization under σ^+ and σ^- excitations as a function of a magnetic field “crosses” at $B = 0$ and exhibits an “X” pattern. This can be understood as a consequence of the fact that the exciton formation of σ^- excitons for $B > 0$ and σ^+ excitons for $B < 0$ is much easier, as compared to that of σ^- excitons for $B < 0$ and σ^+ excitons for $B > 0$, because of the magnetic tuning of excitonic dispersion [7], which gives rise to *asymmetric* valley-conserving and valley-flipping exciton formation processes in the presence of a perpendicular magnetic field [7].

To gain further insight into valley dynamics, we derive an analytical expression for the valley polarization. More specifically, the circular polarization degree of the emitted light is defined as $\mathcal{P} = (I_{co} - I_{cross})/(I_{co} + I_{cross})$, where I_{co} (I_{cross}) is the PL intensity detected via the light field of the circular polarization of the same (opposite) excitation helicity, with $I(\sigma^+) = n_b/\tau_r$ and $I(\sigma^-) = n'_b/\tau_r$. From the steady-state solution of Eq. (31), considering that the system is excited by clockwise circularly polarized light fields [i.e., $g' = 0$, $I_{co} = I(\sigma^+)$, $I_{cross} = I(\sigma^-)$], we find

$$\mathcal{P} = \frac{1}{1 + 2 \frac{\tilde{\Gamma}_{skx}}{\tilde{\Gamma}_r}}, \quad (32)$$

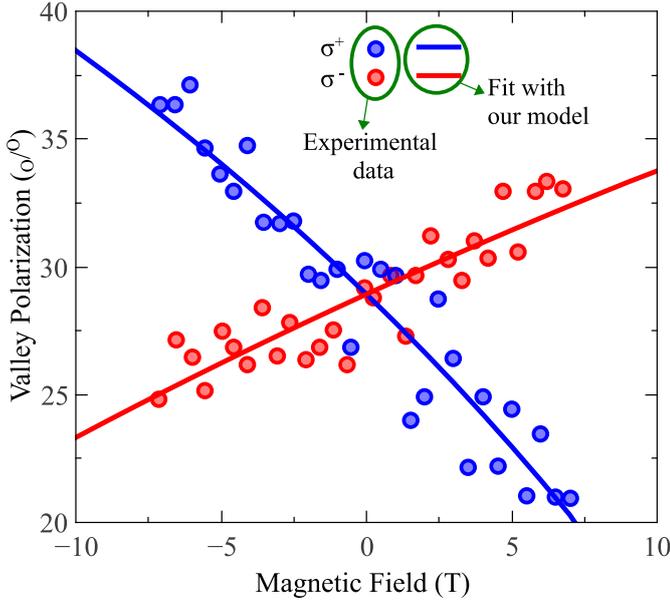


FIG. 2. Valley polarization degree of exciton in a WSe₂ monolayer as a function of the out-of-plane magnetic field (i.e., $B_{\parallel} = 0$) under σ^+ (blue) and σ^- excitations (red). Circles represent the experimental data from Ref. [7], and the lines refer to our theoretic predictions based on the model described in Eq. (31).

where we have defined

$$\begin{aligned}\tilde{\Gamma}_{skx} &\equiv \tau_{skx}^{-1} [u(B, T)\tau_{bd}^{-1}\tau_r + \tau_{nr}^{-1}\tau_r], \\ \tilde{\Gamma}_r &\equiv \tau_r^{-1} [u(B, T)\tau_{bd}^{-1}\tau_r + \tau_{nr}^{-1}\tau_r] + \tau_{bd}^{-1}\tau_{nr}^{-1}\tau_r\end{aligned}$$

in the special case in which no dark exciton and magnetic field exist. The general expression reduces to the well-known analytical solution $\mathcal{P} = 1/(1 + 2\frac{\tau_r}{\tau_{skx}})$ [40].

By fitting our model with experimental data of Ref. [7], we find a linear dependence of intervalley scattering time τ_{skx} on B , with opposite slopes for clockwise and counterclockwise polarized excitation light fields, following from the valley-dependent Zeeman splitting.

The fit is excellent, as shown in Fig. 2, from which we obtain the following field-dependent scattering times:

$$\tau_{skx} = \begin{cases} -0.04 \text{ ps T}^{-1} B_{\perp} + 1 \text{ ps} & \text{for } \sigma^+ \text{ excitation,} \\ 0.02 \text{ ps T}^{-1} B_{\perp} + 1 \text{ ps} & \text{for } \sigma^- \text{ excitation.} \end{cases} \quad (33)$$

The valley scattering time (~ 1 ps) we extracted from fitting our model with experimental data agrees with recent reports in the literature [41]. Here the nonequal slope (0.04 versus 0.02) under the excitation with different light helicities arises from the overall tilt of the “X” pattern for experimental data (Fig. 2) whose origin may be attributed to a specific experimental sample itself. As we will emphasize later on, we have ignored this overall tilt of the “X” pattern in our following calculations (starting from Fig. 4), since the optical response should in general remain the same under a simultaneous switch on the orientation of the magnetic field and the helicity of photon excitation. It is worth pointing out that τ_{skx} is the unique parameter to be adjusted to fit our theoretical outcome to experimental data in the fitting procedure; the other

scattering times were adopted from the literature, as described in Sec. III A.

C. Bright and dark exciton valley dynamics in Voigt geometry

In contrast to a perpendicular magnetic field, an in-plane one has a negligibly small effect on the energy level shifts, but it has important influences on the exciton dynamics through mixing the two spin branches of the conduction band, giving rise to the brightening of dark excitons [18,26,42,43]. More specifically, the mixed spin states of the conduction band become tilted, as shown in Fig. 1(c). As a consequence, optical transitions from the dark exciton become partially allowed.

To describe the tilted spin states and the dark-exciton brightening in the presence of an in-plane magnetic field, we neglect the mixing of spin-up and spin-down states of the valence band, which is small due to the large energy separation between the corresponding two spin branches, around one order of magnitude larger than that in the conduction band. In this case, the effect of the in-plane field on the A exciton states is described by the Hamiltonian (28). Strictly speaking, it is worth noting that the in-plane magnetic field also couples states of A and B excitons, in a similar way that it couples bright and dark states for A excitons only. We ignore this coupling in our model, since the B exciton excitation is beyond the scope of this work.

Treating the effect of B_{\parallel} with perturbation theory [18], we obtain up to second order a slight modification of the energy difference between bright and dark states in both valleys, $\Delta_{B_{\parallel}} = g_s^2 \mu_B^2 B_{\parallel}^2 / 2\Delta_c$. Then, the total bright-dark splitting energy is given by $\Delta E(B_{\parallel}) = \Delta_c + g_s^2 \mu_B^2 B_{\parallel}^2 / 2\Delta_c$, which is independent of valleys, as opposed to that for a perpendicular field. We stress that $\Delta_{B_{\parallel}}$ is negligibly small (~ 0.02 meV at $B_{\parallel} = 10$ T), and thus it can be safely neglected. Although the effect of an in-plane field on the energy level shift is tiny, it mixes the bright and dark states and further enables the brightening of dark excitons, greatly affecting the exciton valley dynamics as well. The mixed states are given by

$$\begin{aligned}|AX_b^{\tau}\rangle^{\text{mix}} &= c_{bb}|AX_b^{\tau}\rangle - c_{bd}e^{i\tau\phi}|AX_d^{\tau}\rangle, \\ |AX_d^{\tau}\rangle^{\text{mix}} &= c_{db}e^{-i\tau\phi}|AX_b^{\tau}\rangle + c_{dd}|AX_d^{\tau}\rangle,\end{aligned} \quad (34)$$

where ϕ is the angle of the magnetic field oriented in the xy plane ($\tan \phi = B_y/B_x$) and both the spin-conserving $|c_{bb}| = |c_{dd}| = 1/\sqrt{1+W^2}$ and spin-flipping $|c_{bd}| = |c_{db}| = W/\sqrt{1+W^2}$ coefficients depend on B_{\parallel} , with $W = g_s \mu_B B_{\parallel} / 2\Delta_c$. Then, we obtain the set of rate equations describing the valley dynamics for the mixed bright-dark states,

$$\begin{aligned}\frac{dn_b^{\text{mix}}}{dt} &= g - \frac{n_b^{\text{mix}}}{\tau_b} - \frac{n_b^{\text{mix}}}{\bar{\tau}_{skx}} - \frac{n_b^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} + \frac{n_b^{\text{mix}'}}{\bar{\tau}_{skx}} + \frac{n_d^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} u, \\ \frac{dn_d^{\text{mix}}}{dt} &= -\frac{n_d^{\text{mix}}}{\tau_d} - \frac{n_d^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} u - \frac{n_d^{\text{mix}}}{\tau_{skd}} + \frac{n_b^{\text{mix}}}{\tau_{bd}} + \frac{n_d^{\text{mix}'}}{\tau_{skd}}, \\ \frac{dn_b^{\text{mix}'}}{dt} &= g' - \frac{n_b^{\text{mix}'}}{\tau_b} - \frac{n_b^{\text{mix}'}}{\bar{\tau}_{skx}} - \frac{n_b^{\text{mix}'}}{\tau_{bd}} + \frac{n_b^{\text{mix}}}{\bar{\tau}_{skx}} + \frac{n_d^{\text{mix}'}}{\tau_{bd}} u, \\ \frac{dn_d^{\text{mix}'}}{dt} &= -\frac{n_d^{\text{mix}'}}{\tau_d} - \frac{n_d^{\text{mix}'}}{\tau_{bd}} u - \frac{n_d^{\text{mix}'}}{\tau_{skd}} + \frac{n_b^{\text{mix}'}}{\tau_{bd}} + \frac{n_d^{\text{mix}}}{\tau_{skd}},\end{aligned} \quad (35)$$

where we have defined

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_b} &\equiv \frac{|c_{bb}|^2}{\tau_r} + \frac{|c_{bd}|^2}{\tau_{nr}}, & \frac{1}{\tau_d} &\equiv \frac{|c_{db}|^2}{\tau_r} + \frac{|c_{dd}|^2}{\tau_{nr}}, \\ \frac{1}{\tau_{skx}} &\equiv \frac{|c_{bb}|^2}{\tau_{skx}}, & \frac{1}{\tau_{skd}} &\equiv \frac{|c_{db}|^2}{\tau_{skx}}. \end{aligned} \quad (36)$$

Note that here $u(B, T)$ is independent of the valley, in contrast to that for an out-of-plane field (Sec. II B), which lifts the valley degeneracy. Equations (35) and (36) indicate that a fraction $|c_{db}|^2$ of the population n_d^{mix} of the state $|AX_d\rangle^{\text{mix}}$ becomes optically active and decays radiatively with rate τ_r^{-1} , i.e., brightening of a dark exciton. Analogously, a fraction $|c_{db}|^2$ of the population n_b^{mix} of the state $|AX_b\rangle^{\text{mix}}$ turns to be optically inactive, relatively quenching the bright-exciton emission. More specifically, in the presence of an in-plane magnetic field, the field-induced brightening of the dark states manifests in the PL spectrum with a dark state peak of intensity $I_{X_d} = |c_{db}|^2(n_d^{\text{mix}}/\tau_r)$, while the intensity of bright-exciton emission is quenched by a modified factor $|c_{bb}|^2 < 1$.

D. Bright- and dark-exciton valley dynamics under tilted magnetic field

In Secs. II B and II C, we have shown that the out-of-plane field breaks valley degeneracy, leading to the dependence of PL intensity and valley polarization on the pumping polarization helicity, while the in-plane field mixes spin states of higher and lower conduction-band branches, enabling dark-exciton brightening. Below we consider the general case with the magnetic field forming an arbitrary angle θ with respect to the normal of the monolayer, having both out-of-plane and in-plane components. This allows us to explore the interplay of the two field components on the PL intensity and valley polarization.

Within our approximation that neglects the mixing between A and B excitons, the A -exciton Hamiltonian in the presence of a tilted magnetic field is given by Eq. (30). Using perturbation theory as we did in the preceding section, we can obtain the energy level shifts and mixed bright-dark states, and further determine the dark-exciton engaged valley dynamics. In this case, the valley dynamics is still given by the set of rate equations described in (35), but with an important contribution of the out-of-plane field to the energy separation between $|AX_b\rangle^{\text{mix}}$ and $|AX_d\rangle^{\text{mix}}$, which influences the n_b^{mix} and n_d^{mix} thermal equilibrium.

E. Direct and indirect exciton valley dynamics in the presence of a tilted magnetic field

As known, the TMDC monolayers are multivalley semiconductors in which either intra- or intervalley excitons (electrons and holes located at the same or different valleys), or both of them, can be generated by optical excitation. X_B , X_D , $X_{K\Lambda}$, and $X_{KK'}$, as shown in Fig. 3(a), are examples of these excitons. Among them, X_B and X_D are intravalley excitons, while $X_{K\Lambda}$ and $X_{KK'}$ are comprised of a hole in the K -valley and an electron in the Λ - and K' -valley, respectively, being momentum-forbidden intervalley dark excitons due to their finite center-of-mass momentum. It is worth recalling that the intravalley excitons exhibit direct magnetic response through

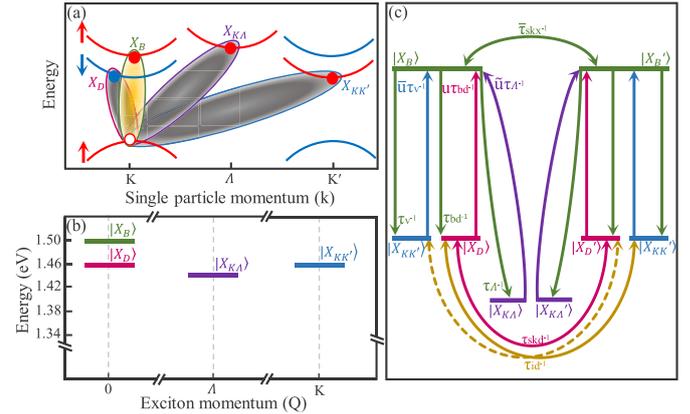


FIG. 3. Direct and indirect excitons in monolayer WSe₂. (a) Schematic diagram of direct X_B , X_D , and indirect $X_{K\Lambda}$ and $X_{KK'}$ exciton formations. The X_B is a bright exciton, X_D is a spin-forbidden dark exciton, and $X_{K\Lambda}$ ($X_{KK'}$) is formed by Coulomb interaction between a hole in the K -valley and an electron in the Λ (K') valley. (b) Energies of direct and indirect excitons in exciton center-of-mass momentum space. (c) Schematic diagram of the scatterings and transitions among the excitonic states. τ_Λ stands for the scattering time either between X_B and $X_{K\Lambda}$ or between X'_B and $X'_{K\Lambda}$. The rest of the notation is described in the text.

a mixture of spin-up and spin-down states and field-dependent intervalley scattering rate. In contrast, the magnetic field could not make indirect excitons brighter. In addition, different kinds of excitons have distinct lifetimes. Therefore, they carry a different valley degree of freedom and play a distinct role in the optical responses, in such a way that the interplay between them can create very rich valley physics.

Since the effective mass at the K and K' points is smaller than that at the Λ point, the binding energy of the indirect $X_{K\Lambda}$ exciton is larger than that of the others. Thus it is the lowest excitonic quasiparticle state, as schematically represented in Fig. 3(b). In addition, in the absence of an external magnetic field, in a first-order approximation we assume that the $X_{KK'}$ and the X_D (X'_D) excitons have the same energy. Then the scatterings from bright to indirect excitons, characterized by transition rates τ_v^{-1} and τ_Λ^{-1} , are energetically favorable. To activate the scatterings along the opposite directions, however, an energy barrier has to be overcome. Consequently, the transition rates are reduced by Boltzmann factors, $\bar{u} = \exp\{-\Delta E_{X_B, X_{KK'}}/k_b T\}$ and $\bar{u} = \exp\{-\Delta E_{X_B, X_{K\Lambda}}/k_b T\}$, where the energy differences between the direct bright X_B and the indirect $X_{KK'}$ and $X_{K\Lambda}$ excitons are given by $\Delta E_{X_B, X_{KK'}} = \Delta_c + g_s^2 \mu_B^2 B_{\parallel}^2 / 2\Delta_c$ and $\Delta E_{X_B, X_{K\Lambda}} = 50 \text{ meV}$ [21], respectively. They are stemmed from the SOC splitting together with the Zeeman splitting and the effective-mass difference.

With knowledge of energy levels of excitonic quasiparticles at hand, we can draw a schematic diagram of the scatterings and transitions among these scattering channels, as represented in Fig. 3(c). Note that the current model includes not only direct excitons in K -valley and indirect excitons containing the K -valley holes, but also their counterparts in the K' -valley. To get a complete picture of bright and dark magnetoexciton valley dynamics, involving both

spin-forbidden and momentum-prohibited dark excitons, the following scattering and transition processes are accounted for in our theory: (i) Photon-generations g and g' of intravalley bright excitons in the K and K' valley, (ii) the mixture of spin-up and spin-down states in the conduction band induced by a magnetic field and characterized by the spin-conserving (c_{bb} and c_{dd}) and spin-flipping (c_{bd} and c_{db}) coefficients, (iii) recombinations of bright (τ_b) and dark-brightened (τ_d) direct excitons through both radiative and nonradiative processes, (iv) bright-dark intravalley scattering (τ_{bd}), (v) intervalley scatterings between bright excitons in the different valleys, and between brightened dark excitons ($\bar{\tau}_{skx}$ and τ_{skd}), and (vi) scatterings between the bright exciton X_B and the indirect ones $X_{K\Lambda}$ and $X_{K'K'}$ with concentrations $n_{K,\Lambda}$ and $n_{K',K'}$. The corresponding scattering times are denoted by τ_Λ and τ_v , respectively. They involve phonon-mediated electron scatterings in the conduction band, rather than the spin-flip process. Hence these scatterings are more rapid than the bright-dark intravalley scattering process. While the latter occurs in a picosecond timescale, the former happens in a subpicosecond scale, e.g., $\tau_v = 0.1$ ps [44] and $\tau_\Lambda = 0.05$ ps. For completeness, we also consider (vii) a transition between the $X_{K'K'}$ and dark exciton X'_D at the K' -valley through the scattering of the valence-band hole ($\tau_{id} = \tau_{bd} = 1$ ps). Based on these considerations, one can derive a set of rate equations to describe the dynamics of the quasiparticle populations as follows:

$$\begin{aligned}
\frac{dn_b}{dt} &= g - \frac{n_b}{\tau_b} - \frac{n_b}{\bar{\tau}_{skx}} - \frac{n_b}{\tau_{bd}} + \frac{n'_b}{\bar{\tau}_{skx}} \\
&\quad + \frac{n_d}{\tau_{bd}} u - \frac{n_b}{\tau_v} + \frac{n_{K,K'}}{\tau_v} \bar{u} - \frac{n_b}{\tau_\Lambda} + \frac{n_{K,\Lambda}}{\tau_\Lambda} \bar{u}, \\
\frac{dn_d}{dt} &= -\frac{n_d}{\tau_d} - \frac{n_d}{\tau_{bd}} u - \frac{n_d}{\tau_{skd}} + \frac{n_b}{\tau_{bd}} + \frac{n'_d}{\tau_{skd}} - \frac{n_d}{\tau_{id}} + \frac{n_{K',K}}{\tau_{id}}, \\
\frac{dn_{K,\Lambda}}{dt} &= -\frac{n_{K,\Lambda}}{\tau_{nr}} - \frac{n_{K,\Lambda}}{\tau_\Lambda} \bar{u} + \frac{n_b}{\tau_\Lambda}, \\
\frac{dn_{K,K'}}{dt} &= -\frac{n_{K,K'}}{\tau_{nr}} - \frac{n_{K,K'}}{\tau_v} \bar{u} - \frac{n_{K,K'}}{\tau_{id}} + \frac{n_b}{\tau_v} + \frac{n'_d}{\tau_{id}}, \\
\frac{dn'_b}{dt} &= g' - \frac{n'_b}{\tau_b} - \frac{n'_b}{\bar{\tau}_{skx}} - \frac{n'_b}{\tau_{bd}} + \frac{n_b}{\bar{\tau}_{skx}} + \frac{n'_d}{\tau_{bd}} u \\
&\quad - \frac{n'_b}{\tau_v} + \frac{n_{K',K}}{\tau_v} \bar{u} - \frac{n'_b}{\tau_\Lambda} + \frac{n_{K',\Lambda}}{\tau_\Lambda} \bar{u}, \\
\frac{dn'_d}{dt} &= -\frac{n'_d}{\tau_d} - \frac{n'_d}{\tau_{bd}} u - \frac{n'_d}{\tau_{skd}} + \frac{n'_b}{\tau_{bd}} + \frac{n_d}{\tau_{skd}} - \frac{n'_d}{\tau_{id}} + \frac{n_{K,K'}}{\tau_{id}}, \\
\frac{dn_{K',\Lambda}}{dt} &= -\frac{n_{K',\Lambda}}{\tau_{nr}} - \frac{n_{K',\Lambda}}{\tau_\Lambda} \bar{u} + \frac{n'_b}{\tau_\Lambda}, \\
\frac{dn_{K',K}}{dt} &= -\frac{n_{K',K}}{\tau_{nr}} - \frac{n_{K',K}}{\tau_v} \bar{u} - \frac{n_{K',K}}{\tau_{id}} + \frac{n'_b}{\tau_v} + \frac{n_d}{\tau_{id}},
\end{aligned} \tag{37}$$

where the *mix* superscripts in dark and bright direct exciton populations are omitted for simplicity.

III. RESULTS

In this section, we first introduce the system we consider and list relevant parameters adopted in our calculation. Then,

we discuss the valley dynamics of bright and dark excitons under an out-of-plane field, an in-plane field, and a magnetic field having both out-of-plane and in-plane components, respectively.

A. System and relevant parameters

We consider a monolayer WSe₂ in the presence of a tilted magnetic field with an arbitrary tilt angle θ with respect to the normal of the 2D plane, determining the out-of-plane ($B_\perp = B \cos \theta$) and in-plane ($B_\parallel = B \sin \theta$) components of the field, as shown in Fig. 1(a). By varying the tilt angle, we are allowed to study the impact of a magnetic field on valley dynamics for the case of an out-of-plane field ($\theta = 0$) and an in-plane field ($\theta = 90^\circ$) as well as the general case with the magnetic field having both out-of-plane and in-plane components.

We compute the steady-state PL intensity by solving the coupled rate equations with the left-hand sides equal to zero ($dn/dt = 0$), and further determine the valley polarization. We adopt the following parameters in our calculation: the conduction-band spin-orbit splitting $\Delta_c = 36$ meV [16], the bright-exciton lifetime $\tau_r = 14$ ps [45], the bright-dark scattering time $\tau_{bd} = 1$ ps, and the dark-exciton lifetime $\tau_{nr} = 28$ ns. Note that the dark-exciton lifetime is orders of magnitude larger than the bright one [46], as the former mainly decays nonradiatively.

The intervalley scattering time τ_{skx} was obtained by fitting our model with recent experimental data [7], as described in Sec. II B. From this procedure we observe that τ_{skx} depends linearly on the out-of-plane magnetic field; see Eq. (33). We stress that, in our calculations, we have ignored the overall tilt of the ‘‘X’’ pattern, which may be attributed to a specific experimental sample itself, and we consider $\tau_{skx} = (\pm 0.03 \text{ ps T}^{-1} B_\perp + 1) \text{ ps}$ for σ^+/σ^- excitation, which ensures that the optical response remains the same under a simultaneous switch of the orientation of the magnetic field and the photon helicity excitation.

B. Out-of-plane magnetic field

In this section, we focus on the effect of an out-of-plane magnetic field on the dark-exciton engaged valley dynamics. Although the lower-lying dark state is optically inactive, it plays an important role in the optical response of the WSe₂ monolayer, since it provides an extra nonradiative channel for the bright-exciton decay. The main effect of the perpendicular magnetic field in this context is to modify the energy splitting between intravalley bright and dark states and further alter their thermal equilibrium populations.

In Fig. 4(a), we show the PL intensity of a bright exciton as a function of an out-of-plane magnetic field in monolayer WSe₂ with σ^+ and σ^- excitation/detection, referring to the K (σ^+) and K' (σ^-) valleys, respectively. At zero B field, due to the degeneracy between the K and K' valleys, the PL densities under σ^+ and σ^- excitation are equal. When B deviates from zero, it lifts the valley degeneracy and further alters the bright-dark splitting energy. More specifically, when the magnetic field aligns along the z direction ($B > 0$), the bright-dark splitting grows as B increases in the K -valley, but it shrinks in the K' -valley [$\Delta_E^\tau = \Delta_c + \tau g_s \mu_B B_\perp$;

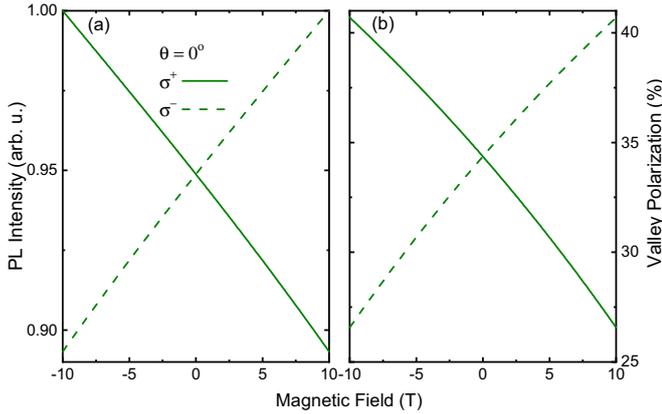


FIG. 4. PL intensity (a) and valley polarization (b) of a bright exciton under copolarization at $T = 30$ K in monolayer WSe_2 as a function of the out-of-plane magnetic field (i.e., $B_{\parallel} = 0$). Solid and dashed lines represent PL intensity when exciting and detecting with a single helicity, i.e., σ^+ and σ^- , corresponding to optical response in the K and K' valleys, respectively.

see Fig. 1(b)]. In contrast, when the orientation of the magnetic field is reversed, i.e., aligning along the $-z$ direction ($B < 0$), the behavior of bright-dark splitting energy as a function of B -field strength at the K' and K valley reverses as well, following from the magnetic nature of the valley pseudospin. Since the bright-dark splitting energy is the key factor in determination of the thermal equilibrium populations between bright (excited) and dark (ground) states, it follows that the PL intensity at the two valleys with excitations of different photon helicities exhibits opposite behavior as a function of magnetic field and features an “X” pattern across $B = 0$.

Figure 4(b) shows the magnetic tuning of valley polarization. As discussed in Sec. II B, the intervalley scattering time decreases linearly with B_{\perp} when the monolayer is excited by a σ^+ polarized light (K -valley excitation). This leads to a reduction of valley polarization as the magnetic field changes from -10 to 10 T. Since the Zeeman energy shift at the K' valley displays opposite behavior to that at the K valley as B varies, the reversed behavior for σ^- excitation of the intervalley scattering time follows, as does the valley polarization, which features an “X”-like pattern across $B = 0$, similar to the PL intensity shown in Fig. 4(a). Here, the key is that the exciton formation of σ^- excitons for $B > 0$ and σ^+ excitons for $B < 0$ is much easier, as compared to that of σ^- excitation for $B < 0$ and σ^+ excitation for $B > 0$, because of the magnetic tuning of excitonic dispersion [7], which determines *asymmetric* valley-conserving and valley-flipping exciton formation processes in the presence of a perpendicular magnetic field [7].

We address that here we have ignored the overall tilt of the “X” pattern, cf. Figures 2 and 4(b), so that the optical response of a monolayer WSe_2 subjected to an out-of-plane field remains the same under a simultaneous switch of the field orientation (sign) and the pumping light helicity (σ^{\pm}), as can be clearly seen in Fig. 4. This is a consequence of the magnetic nature of the valley pseudospin, which exchange the valley information as we switch the sign of B_{\perp} .

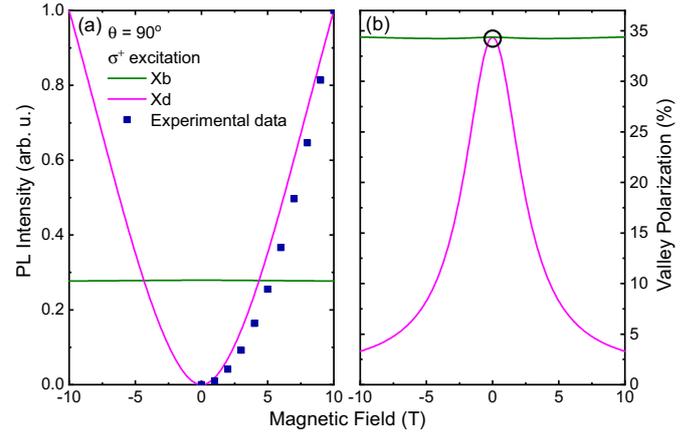


FIG. 5. PL intensity (a) and valley polarization (b) of bright (green) and “brightened” dark (pink) excitons in a monolayer WSe_2 as a function of in-plane magnetic field (i.e., $B_{\perp} = 0$, $\theta = 90^\circ$) at $T = 30$ K. For an in-plane field, the optical response is independent of excitation helicities of light, hence only the results under σ^+ polarization are shown. Squares in (a) refer to experimental data of Ref. [19], and the black circle in (b) indicates that there are vanishing brightened dark excitons at $B = 0$, at which the valley polarization of dark excitons is not well defined referring to our definition [Eq. (32)].

C. In-plane magnetic field

Below we show our results for the impact of an external magnetic field applied in the plane of the monolayer on the excitonic optical response of WSe_2 . As the main effect of the in-plane field is to mix the two spin states of the conduction band (i.e., bright-dark mixing), giving rise to the optical emission from the initially dark excitonic states, we investigate the PL intensity and the valley polarization for both bright and *brightened* dark excitons, which below we use the terms bright and dark excitons, respectively, for simplicity.

In Fig. 5(a), we show the PL intensity as a function of the in-plane magnetic field for bright and dark excitons. Since the in-plane field induces the bright-dark mixing, the dark excitons become brightening. It is characterized by the factor $|c_{bd}|^2$ [Eq. (34)], which depends quadratically on B_{\parallel} . Then the PL intensity of bright and dark excitons grows parabolically with increasing B_{\parallel} , which is consistent with recent experimental data of Ref. [19], cf. markers and pink curve. Although the oscillator strength of the dark state relative to the bright one, estimated by $|c_{db}|^2/|c_{bb}|^2 = (\mu_B B_{\parallel}/\Delta_c)^2$, is very small, the large occupation of the lower-lying dark state at low temperature ($T = 30$ K) leads to an expressive PL intensity. It is comparable to, and could be even stronger than, that of a bright exciton. In contrast, the bright exciton PL intensity maintains essentially constant with B_{\parallel} , since the small “darkening rate” $c_{bd}(B_{\parallel})$ of the originally bright state, when multiplied by its small population ($n_b < n_d$ at low temperature, since the latter is the ground state) becomes negligible. Besides, one can also observe that the PL intensity under an in-plane magnetic field does not show any dependence on the azimuthal angle ϕ of magnetic field, cf. the PL intensity at $-B$ and B , due to the symmetry of the system in the 2D plane. This can also be straightforwardly seen from

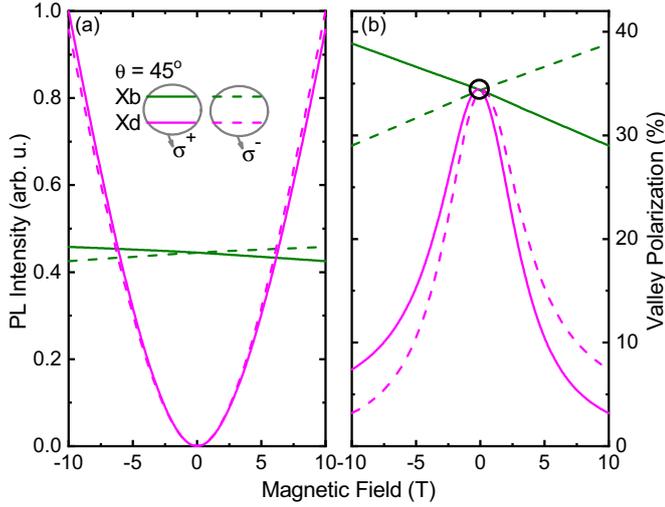


FIG. 6. PL intensity (a) and valley polarization (b) of a bright exciton (green lines) and a brightened dark exciton (pink curves) in monolayer WSe₂ as a function of tilted magnetic field amplitude with a tilt angle $\theta = 45^\circ$ at $T = 30$ K. Solid (dashed) lines correspond to excitation and detection by σ^+ (σ^-). The black circle in (b) indicates that no brightened dark exciton exists at $B = 0$.

our model, in which relevant quantities (e.g., $|c_{bd}|^2$) depend quadratically on B_{\parallel} ; see Sec. II C.

Figure 5(b) shows the valley polarization of bright and dark excitons as a function of in-plane magnetic field. The black circle in Fig. 5(b) indicates that there are no brightened dark excitons at $B_{\parallel} = 0$. We find that the valley polarization of a bright exciton remains essentially constant with B_{\parallel} , as does its PL intensity. However, for the dark exciton, valley polarization decreases with increasing strength of the in-plane field, opposite to the behavior of its PL intensity. This stems from an enhanced depletion of dark states (brightening) as the in-plane field strengthens, which weakens the capability of dark states to protect the valley polarization [23]. It is also worthwhile to remark that the PL intensity and the valley polarization of excitonic states in monolayer WSe₂ under an in-plane magnetic field do not depend on the pumping light helicity, in contrast to the case of an out-of-plane magnetic field.

D. Tilted magnetic field

With knowledge about the effect of an out-of-plane and an in-plane magnetic field on the dark-exciton engaged valley dynamics, we are now ready to analyze PL spectra and valley dynamics of bright and dark excitons controlled by the two components of magnetic fields. For this purpose, we study the PL intensity and valley polarization of both bright and brightened dark states in monolayer WSe₂ subjected to a tilted magnetic field.

Figure 6(a) shows the PL intensities of a bright exciton (green lines) and a brightened dark exciton (pink curves) in monolayer WSe₂ as a function of tilted magnetic field amplitude with a tilt angle $\theta = 45^\circ$ for σ^+ (σ^-) copolarization excitation and detection. We find that the PL intensity of the bright exciton still exhibits the “X” feature similar to the behavior shown in Fig. 4(a), though the bright exciton

PL only changes slightly. In addition, from our theory it is hard to infer that the form of this “X” pattern can be controlled by the tilt angle of B . Although the bright-exciton PL intensity is not symmetric with respect to $B = 0$, the result is symmetric by a simultaneous switch of the field orientation (sign) and the pumping light helicity (σ^\pm); cf. the solid and dotted curves, as expected from the opposite effect of B_{\perp} on the two valleys, i.e., the magnetic nature of the valleys. The underlying physics can be understood as follows. Since the involved physics for the σ^+ and σ^- excitations are similar, we only analyze the outcome of our calculations for the σ^+ excitation which occurs in the K valley. In this case, for $B > 0$, both out-of-plane and in-plane components contribute to the decline of the bright exciton PL intensity, with the former component increasing bright-dark energy separation and the latter component enhancing the bright-dark mixing. Hence the combined contributions from these two components causes the PL intensity of the bright exciton to reduce as B increases. When $B < 0$, however, the out-of-plane and in-plane components play opposite roles in PL intensity. On the one hand, the out-of-plane field component tends to increase the PL intensity through reducing bright-dark energy splitting. On the other hand, the in-plane component of the magnetic field tends to weaken the PL intensity of the bright exciton. The competition between the two contributions results in an enhanced PL intensity because the former dominates the behavior.

Now let us move to the emission from brightened dark excitons. It is found that PL intensity of the brightened dark excitons displays a similar dependence on the amplitude of B to that for in-plane field case (i.e., $B_{\perp} = 0$), since only the in-plane component plays a significant role in the optical response of the dark state. Accordingly, the dark exciton PL intensity as a function of B represented in Fig. 6(a) resembles the one shown in Fig. 5(a) for the dark state with $\theta = 90^\circ$. However, it is worth noting that the dark exciton PL depends on the laser excitation helicity, in contrast to that in the in-plane field case ($B_{\perp} = 0$). Moreover, the dark exciton PL intensity has a more sensitive dependence on the laser excitation helicity for a stronger magnetic field; cf. the solid and dashed curves in Fig. 6(a).

In Fig. 6(b), we show the effect of the tilted external field on the valley polarization of bright and dark excitons. For bright excitons, the valley polarization as a function of B resembles the “X” pattern observed in Fig. 6(a), primarily because of the contribution from the out-of-plane field component. Our results show that the valley polarization depends on the magnetic field more strongly than the PL intensity, cf. Figs. 6(b) and 6(a), with the former changing by more than 30% when the magnetic field varies from -10 to 10 T. As for the valley polarization of a brightened dark exciton, the symmetric parabolic behavior with respect to $B = 0$ is modified as well, i.e., not symmetric with respect to $B = 0$, as compared to the in-plane field case ($B_{\perp} = 0$), cf. Figs. 6(b) and 5(b).

To gain more insight into the combined effect of the two components of the magnetic field on the valley dynamics, we consider the magnetic field applied in different geometries with respect to the monolayer and analyze the PL intensity and the valley polarization as a function of the tilt angle. In Fig. 7(a), we show the PL intensity of a bright exciton at the K

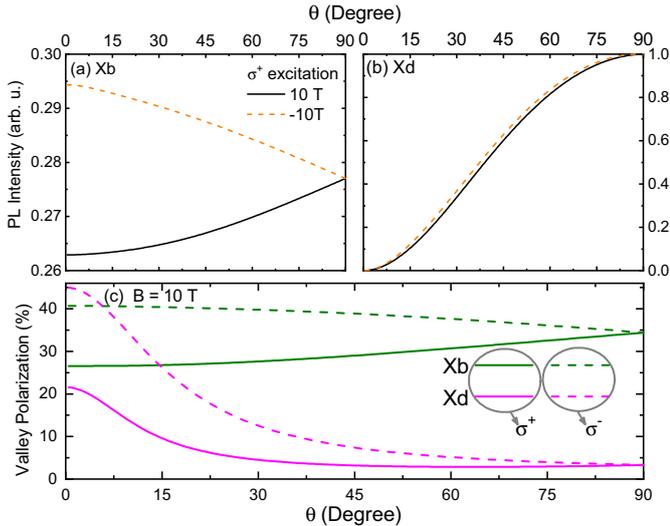


FIG. 7. PL intensities of bright (a) and dark (b) excitons in the K valley of the monolayer WSe_2 under σ^+ excitation as a function of the tilt angle of magnetic fields for $B = -10$ (red) and $+10$ T (black). (c) Valley polarization of bright (green) and dark (magenta) excitons as a function of tilt angle for $B = 10$ T. In (c), solid and dashed lines correspond to excitations σ^+ and σ^- , respectively. The computation is performed for $T = 30$ K.

valley as a function of θ for $B = +10$ and -10 T. An increase in the tilt angle with the strength of the B field unchanged leads to a reduction of the field projection in the z direction ($B_{\perp} = B \cos \theta$), accompanied by a simultaneous increment of the in-plane field component ($B_{\parallel} = B \sin \theta$). Accordingly, when $B > 0$, the bright-dark splitting energy in the K valley decreases with the increasing tilt angle. As a consequence, the bright-exciton PL under σ^+ excitation grows as θ increases. In contrast, when $B < 0$, the bright-dark splitting energy in the K valley increases with increasing tilt angle and the bright exciton PL intensity decreases further. This also leads to the reduction of the difference of bright-exciton PL intensity for $B = 10$ and -10 T as θ increases. In particular, the PL intensity for $B = 10$ and -10 T matches at $\theta = 90^\circ$, at which the out-of-plane component of the magnetic field breaking the valley degeneracy vanishes.

Figure 7(b) shows the PL intensity of a dark exciton as a function of the tilt angle of a magnetic field. Since the emission from dark states depends on the bright-dark mixing enabled by an in-plane field, the dark exciton PL intensity is null at $\theta = 0$, and monotonically grows as the in-plane component of the field increases.

In addition, as the mixing of bright-dark states is primarily determined by the magnitude of the in-plane field component and is immune to its orientation in the 2D plane, the dark exciton emission for $B = 10$ and -10 T is almost the same.

Figure 7(c) shows the valley polarization for both bright and dark excitons as a function of θ . For exciton generation in the K valley (σ^+ excitation), the bright-exciton polarization slightly increases with increasing tilt angle, following from the decrease of the out-of-plane field component induced increase of the intervalley scattering time [Eq. (33)]. The opposite behavior is observed for σ^- excitation.

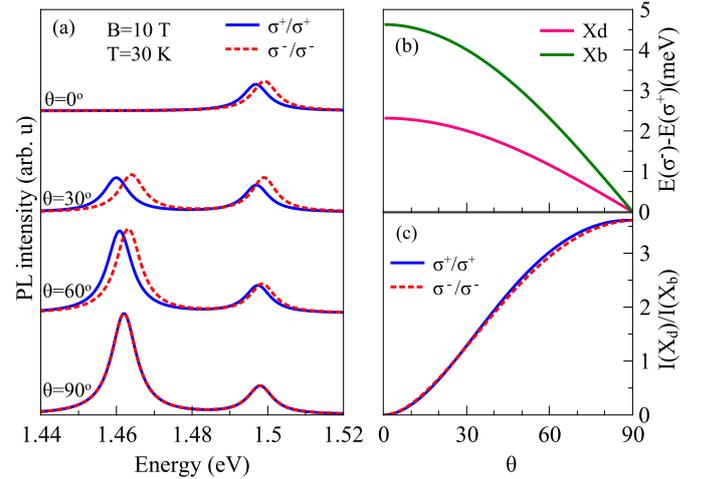


FIG. 8. (a) Excitonic PL spectra of WSe_2 monolayer under a magnetic field of 10 T for tilt angles of $\theta = 0^\circ$, 30° , 60° , and 90° , respectively. The PL intensity is computed based on the coupled rate equations for steady states, while the peak positions are determined by the exciton energies [Eqs. (8), (9), (19), and (20)] obtained with $E_g = 2.5$ eV [47], $V_{eh} = 0.79$ eV [35], $\Delta_v = 460$ meV [47], and $\Delta_c = 36$ meV [16]. Solid blue and dashed red lines correspond to σ^+ and σ^- copolarization excitation. A broadening of $\gamma = 4$ meV is adopted in our computation. (b) Peak splitting between the PL spectra of σ^+ and σ^- excitation for bright (green) and dark (pink) excitons as a function of the tilt angle. (c) Ratio of dark- and bright-exciton PL intensities as a function of tilt angle.

In contrast, the dark-exciton valley polarization decreases even under σ^+ excitation as θ increases. This is because the dark exciton emission arises from the bright-dark mixing, which strengthens with increasing tilt angle and further weakens the capability of dark states to protect exciton valley polarization. Additionally, it is worth noting that the valley polarizations under σ^+ and σ^- excitations tend to be matched for both bright and dark excitons as θ increases. This follows from the reduction of the out-of-plane field component with increasing tilt angle, which determines the degree of lifting valley degeneracy.

In Fig. 8(a), we show the excitonic PL spectra of a WSe_2 monolayer under a magnetic field of 10 T for several values of tilt angles of 0° , 30° , 60° , and 90° . As the angle increases from zero, the emission from dark exciton emerges, as a result of bright-dark mixing induced by the in-plane component of a magnetic field. On the other hand, the peak splitting of light emission with different polarizations from both bright and dark excitons strongly depends on the out-of-plane component of the B field, and in particular the peak splitting vanishes at $\theta = 90^\circ$ (no out-of-plane component), as shown in Fig. 8(b), consistent with recent findings. Interestingly, the peak splitting energy of a dark exciton is much larger than that of a bright one [26], which facilitates individual valley manipulation of the two. Figure 8(c) shows the ratio of PL intensity of a dark exciton over that of a bright one, i.e., $I(Xd)/I(Xb)$. It is clear that the ratio grows as the tilt angle increases, as it is the in-plane component of the B field leading to the brightening of dark excitons.

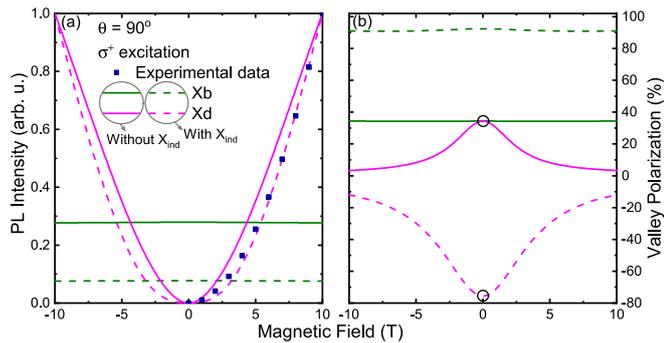


FIG. 9. PL intensity (a) and valley polarization (b) as a function of in-plane magnetic field for the case in which only a direct exciton (solid lines) and both direct and indirect excitons (dashed lines) are involved. Green and magenta curves correspond to the direct bright and brightened dark excitons, respectively. The filled squares in (a) represent the experimental data (ref.). The black circles in (b) indicate no existence of the dark exciton emission at $B = 0$ T.

E. Impact of intervalley dark excitons

Figure 9 shows PL intensities (a) and valley polarizations (b) of the bright and the brightened dark magnetoexcitons in monolayer WSe₂ in the absence (solid line) and in the presence (dotted line) of indirect excitons, respectively. Notice that the in-plane magnetic field leads to bright-dark mixing and consequently induces the dark exciton brightening. Its PL intensity grows quadratically with an increase of B_{\parallel} . At higher magnetic field, it can be comparable to and even stronger than that of the bright one. Note also that accounting for indirect exciton channels makes the agreement between our theoretical outcomes (dashed curve) and the experimental data (squares) even better. On the other hand, the PL intensity of the bright exciton emission as a function of magnetic field remains almost constant due to the existence of a lower dark state reservoir. Therefore, inclusion of the indirect excitons does not alter our main conclusion about the PL intensity of direct excitons.

As we discussed in the previous sections, brightening the dark excitons not only allows us to study their PL intensity but also opens up an opportunity to explore the valley properties of these states. We found that unlike their bright counterparts, the valley polarization of the brightened dark-emission can be significantly tuned by the strength of the applied magnetic field; see Fig. 9(b). Moreover, it is greatly enhanced (reaching to 80%) by the presence of indirect dark excitons. Interestingly, in this case it has a negative sign, which is opposite to the valley polarization of the brightened dark-emission without momentum-forbidden excitons. The underlying physics of this intriguing result can be understood by indirect exciton mediated scatterings. For a certain excitation laser helicity, the bright excitons are created only

in one of the two valleys. The relaxation of bright excitons by scattering of electrons into the lower conduction bands leads to the formations of dark excitons. For instance, an intervalley scattering process creates indirect exciton, while the intravalley scattering process generates the spin-forbidden dark exciton. Since the intervalley process does not require a spin flip, it is more efficient than intravalley scattering. Hence the number of indirect excitons is larger than the spin-forbidden one. Therefore, an opposite valley polarization of dark-emission is expected. This is consistent with the recent experimental observation [19]. This indicates the importance of the inclusion of indirect exciton channels to properly describe the valley dynamics of magnetoexcitons. Finally, the low-lying indirect dark states favors the valley polarization of the bright exciton emission, too.

IV. CONCLUDING REMARKS

We have investigated the impact of a tilted magnetic field with an arbitrary tilt angle on dark exciton engaged valley dynamics and valley polarization. Our results for both an out-of-plane and an in-plane fields agree quantitatively with experimental data. For the former, we find that the PL intensity changes with B monotonically, but it exhibits opposite trends under optical excitations with different polarization helicities as a result of broken valley degeneracy. In addition, we observe that the valley polarization features an “X” pattern as a function of B . For the latter, an in-plane field mixes bright and dark states and further enables dark exciton *brightening*. We find that the PL intensity and valley polarization of the “brightened” dark exciton, having a *parabolic* dependence on the B_{\parallel} field, is independent of pumping polarization helicity. Moreover, the PL intensity from either bright or brightened dark excitons is immune to the field orientation in the 2D plane, as a result of the symmetry of the system in the 2D plane. For the B along any other direction, the PL intensity and the valley polarization depend on the interplay of the two field components. Although the dark exciton emission is enabled by B_{\parallel} , its peak splitting of light with different polarizations is induced by B_{\perp} . Finally, we also notice that an incorporation of indirect exciton channels in our model improves further the agreement between our theoretical outcomes of the bright exciton PL intensity and the experimental data. Interestingly, a negative valley polarization of the brightened dark-emission due to indirect exciton mediated intervalley scatterings is observed.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by CNPq, CAPES, FAPDF, FAPESP, the Research Fund of Qufu Normal University, and the National Natural Science Foundation of China (Grants No. 11004120 and No. 11874236).

[1] A. M. Jones, A. M. Jones, H. Yu, N. J. Ghimire, S. Wu, G. Aivazian, J. S. Ross, B. Zhao, J. Yan, D. G. Mandrus, D. Xiao,

W. Yao, and X. Xu, Optical generation of excitonic valley coherence in monolayer WSe₂, *Nat. Nano* **8**, 634 (2013).

- [2] K. F. Mak, K. L. McGill, J. Park, and P. L. McEuen, Valleytronics. The valley Hall effect in MoS₂ transistors, *Science* **344**, 1489 (2014).
- [3] D. Xiao, G. B. Liu, W. X. Feng, X. D. Xu, and W. Yao, Coupled Spin and Valley Physics in Monolayers of MoS₂ and Other Group-VI Dichalcogenides, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 196802 (2012).
- [4] F. C. Wu, F. Y. Qu, and A. H. MacDonald, Exciton band structure of monolayer MoS₂, *Phys. Rev. B* **91**, 075310 (2015).
- [5] F. Y. Qu, A. C. Dias, J. Y. Fu, L. V. Lelovsky, and D. L. Azevedos, Tunable spin and valley dependent magneto-optical absorption in molybdenum disulfide quantum dots, *Sci. Rep.* **7**, 41044 (2017).
- [6] K. F. Mak, K. L. He, J. Shan, and T. F. Heinz, Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical helicity, *Nat. Nanotech.* **7**, 494 (2012).
- [7] G. Aivazian, Z. R. Gong, A. M. Jones, R. L. Chu, J. Q. Yan, D. G. Mandrus, C. W. Zhang, D. Cobden, W. Yao, and X. D. Xu, Magnetic control of valley pseudospin in monolayer WSe₂, *Nat. Phys.* **11**, 148 (2015).
- [8] Z. L. Ye, D. Z. Sun, and T. F. Heinz, Optical manipulation of valley pseudospin, *Nat. Phys.* **13**, 26 (2017).
- [9] H. Y. Yu, X. D. Cui, X. D. Xu, and W. Yao, Valley excitons in two-dimensional semiconductors, *Natl. Sci. Rev.* **2**, 57 (2015).
- [10] H. Y. Yu, G. B. Liu, P. Gong, X. D. Xu, and W. Yao, Dirac cones and Dirac saddle points of bright excitons in monolayer transition metal dichalcogenides, *Nat. Commun.* **5**, 3876 (2014).
- [11] T. Yu and M. W. Wu, Valley depolarization due to intervalley and intravalley electron-hole exchange interactions in monolayer MoS₂, *Phys. Rev. B* **89**, 205303 (2014).
- [12] C. Robert, D. Lagarde, F. Cadiz, G. Wang, B. Lassagne, T. Amand, A. Balocchi, P. Renucci, S. Tongay, B. Urbaszek, and X. Marie, Exciton radiative lifetime in transition metal dichalcogenide monolayers, *Phys. Rev. B* **93**, 205423 (2016).
- [13] F. Volmer, S. Pissinger, M. Ersfeld, S. Kuhlen, C. Stampfer, and B. Beschoten, Intervalley dark trion states with spin lifetimes of 150 ns in WSe₂, *Phys. Rev. B* **95**, 235408 (2017).
- [14] G. B. Liu, W. Y. Shan, W. G. Yao, W. Yao, and D. Xiao, Three-band tight-binding model for monolayers of group-VIB transition metal dichalcogenides, *Phys. Rev. B* **88**, 085433 (2013).
- [15] K. Kósmider, J. W. González, and J. Fernandez-Rossier, Large spin splitting in the conduction band of transition metal dichalcogenide monolayers, *Phys. Rev. B* **88**, 245436 (2013).
- [16] J. P. Echeverry, B. Urbaszek, T. Amand, X. Marie, and I. C. Gerber, Splitting between bright and dark excitons in transition metal dichalcogenide monolayers, *Phys. Rev. B* **93**, 121107(R) (2016).
- [17] X. X. Zhang, Y. M. You, S. Y. F. Zhao, and T. F. Heinz, Experimental Evidence for Dark Excitons in Monolayer WSe₂, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 257403 (2015).
- [18] M. R. Molas, C. Faugeras, A. O. Slobodeniuk, K. Nogajewski, M. Bartos, D. M. Basko, and M. Potemski, Brightening of dark excitons in monolayers of semiconducting transition metal dichalcogenides, *2D Mater.* **4**, 021003 (2017).
- [19] X. X. Zhang, T. Cao, Z. G. Lu, Y. C. Lin, F. Zhang, Y. Wang, Z. Q. Li, J. C. Hone, J. A. Robinson, D. Smirnov, S. G. Louie, and T. F. Heinz, Magnetic brightening and control of dark excitons in monolayer WSe₂, *Nat. Nanotech.* **12**, 883 (2017).
- [20] M. Berghäuser, P. Steinleitner, P. Merkl, R. Huber, A. Knorr, and E. Malic, Mapping of the dark exciton landscape in transition metal dichalcogenides, *Phys. Rev. B* **98**, 020301 (2018).
- [21] E. Malic, M. Selig, M. Feierabend, S. Brem, D. Christiansen, F. Wendler, A. Knorr, and G. Berghäuser, Dark excitons in transition metal dichalcogenides, *Phys. Rev. Mater.* **2**, 014002 (2018).
- [22] T. Deilmann and K. S. Thygesen, Dark excitations in monolayer transition metal dichalcogenides, *Phys. Rev. B* **96**, 201113(R) (2017).
- [23] M. Baranowski, A. Surrente, D. K. Maude, M. Ballottin, A. A. Mitiglu, P. C. M. Christianen, Y. C. Kung, D. Dumcenco, A. Kis, and P. Plochocka, Dark excitons and the elusive valley polarization in transition metal dichalcogenides, *2D Mater.* **4**, 025016 (2017).
- [24] M. H. Zhang, J. Y. Fu, A. C. Dias, and F. Y. Qu, Optically dark excitonic states mediated exciton and biexciton valley dynamics in monolayer WSe₂, *J. Phys.: Condens. Matter* **30**, 265502 (2018).
- [25] J. Y. Fu, A. Bezerra, and F. Y. Qu, Valley dynamics of intra- and inter-valley multi-excitonic states in monolayer WS₂, *Phys. Rev. B* **97**, 115425 (2018).
- [26] M. Van der Donck, M. Zarenia, and F. M. Peeters, Strong valley Zeeman effect of dark excitons in monolayer transition metal dichalcogenides in a tilted magnetic field, *Phys. Rev. B* **97**, 081109 (2018).
- [27] Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng, and U. Schwingenschlögl, Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors, *Phys. Rev. B* **84**, 153402 (2011).
- [28] A. Kormányos, V. Zólyomi, N. D. Drummond, and G. Burkard, Spin-orbit coupling, Quantum Dots, And Qubits In Monolayer Transition Metal Dichalcogenides, *Phys. Rev. X* **4**, 011034 (2014).
- [29] H. Rostami and R. Asgari, Valley Zeeman effect and spin-valley polarized conductance in monolayer MoS₂ in a perpendicular magnetic field, *Phys. Rev. B* **91**, 075433 (2015).
- [30] A. Kormányos, V. Zólyomi, N. D. Drummond, P. Rakyta, G. Burkard, and V. I. Fal'ko, Monolayer MoS₂: Trigonal warping, the Γ -valley, and spin-orbit coupling effects, *Phys. Rev. B* **88**, 045416 (2013).
- [31] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides, *Nat. Nanotech.* **7**, 669 (2012).
- [32] H. L. Zeng, J. Dai, W. Yao, D. Xiao, and X. Cui, Valley polarization in MoS₂ monolayers by optical pumping, *Nat. Nanotech.* **7**, 490 (2012).
- [33] W. Y. Shan, H-Z. Lu, and D. Xiao, Spin Hall effect in spin-valley coupled monolayers of transition metal dichalcogenides, *Phys. Rev. B* **88**, 125301 (2013).
- [34] D. Oliveira, J. Fu, L. Villegas-Lelovsky, A. C. Dias, and F. Qu, Valley Zeeman energy in monolayer MoS₂ quantum rings: Aharonov-Bohm effect, *Phys. Rev. B* **93**, 205422 (2016).
- [35] A. T. Hanbicki, M. Currie, G. Kioseoglou, A. L. Friedman, and B. T. Jonker, Measurement of high exciton binding energy in the monolayer transition-metal dichalcogenides WS₂ and WSe₂, *Solid State Commun.* **203**, 16 (2015).
- [36] T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, and D. R. Reichman, Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides, *Phys. Rev. B* **88**, 045318 (2013).

- [37] T. Yu and M. W. Wu, Valley depolarization dynamics and valley Hall effect of excitons in monolayer and bilayer MoS₂, *Phys. Rev. B* **93**, 045414 (2016).
- [38] T. Smolénski, M. Goryca, M. Koperski, C. Faugeras, T. Kazimierczuk, A. Bogucki, K. Nogajewski, P. Kossacki, and M. Potemski, Tuning Valley Polarization in a WSe₂ Monolayer with a Tiny Magnetic Field, *Phys. Rev. X* **6**, 021024 (2016).
- [39] G. Wang, L. Bouet, M. M. Glazov, T. Amand, E. L. Ivchenko, E. Palleau, X. Marie, and B. Urbaszek, Magneto-optics in transition metal diselenide monolayers, *2D Mater.* **2**, 034002 (2015).
- [40] G. Kioseoglou, A. T. Hanbicki, M. Currie, A. L. Friedman, D. Gunlycke, and B. T. Jonker, Valley polarization and intervalley scattering in monolayer MoS₂, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 221907 (2012).
- [41] A. Singh, K. Tran, M. Kolarczik, J. Seifert, Y. P. Wang, K. Hao, D. Pleskot, N. M. Gabor, S. Helmrich, N. Owschimikow, U. Woggon, and X. Q. Li, Long-lived Valley Polarization of Intravalley Trions in Monolayer WSe₂, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 257402 (2016).
- [42] B. Scharf, G. Xu, A. Matos-Abiague, and I. Zutic, Magnetic Proximity Effects in Transition-Metal Dichalcogenides: Converting Excitons, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 127403 (2017).
- [43] A. O. Slobodeniuk and D. M. Basko, Spinflip processes and radiative decay of dark intravalley excitons in transition metal dichalcogenide monolayers, *2D Mater.* **3**, 035009 (2016).
- [44] M. Selig, G. Berghäuser, M. Richter, R. Bratschitsch, A. Knorr, and E. Malic, Dark and bright exciton formation, thermalization, and photoluminescence in monolayer transition metal dichalcogenides, *2D Mater.* **5**, 035017 (2018).
- [45] Y. You, X. X. Zhang, T. C. Berkelbach, and T. F. Heinz, Observation of biexcitons in monolayer WSe₂, *Nat. Phys.* **11**, 477 (2015).
- [46] M. Palumbo, M. Bernardi, and J. C. Grossman, Exciton radiative lifetimes in two-dimensional transition metal dichalcogenides, *Nano Lett.* **15**, 2794 (2015).
- [47] A. Kormányos, G. Burkard, M. Gmitra, J. Fabian, V. Zólyomi, N. D. Drummond, and V. Falko, $k \cdot p$ theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors, *2D Mater.* **2**, 022001 (2015).