



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estrutura Eletrônica, Espectro de Absorção
Óptica e Propriedades Magneto Ópticas dos Anéis
Quânticos de Dissulfeto de Molibdênio**

Diógenes da Silva Oliveira

Brasília, Outubro de 2017

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE FÍSICA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Instituto de Física

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estrutura Eletrônica, Espectro de Absorção
Óptica e Propriedades Magneto Ópticas dos Anéis
Quânticos de Dissulfeto de Molibdênio**

Diógenes da Silva Oliveira

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

Banca Examinadora

Prof. Qu Fanyao, Dr, IF/UnB

Presidente

Prof. Dr. Antonio Luciano de A. Fonseca, Dr,

IF/UnB

Examinador

Prof. Bernhard Georg Enders Neto, Dr, FUP/UnB

Examinador

Prof. David Lima Azevedo, Dr, IF/UnB

Suplente

FICHA CATALOGRÁFICA

OLIVEIRA, DIÓGENES DA SILVA

Estrutura Eletrônica, Espectro de Absorção Óptica e Propriedades Magneto Ópticas dos Anéis Quânticos de Dissulfeto de Molibdênio [Distrito Federal] 2017.

xvi, 114 p., 210 x 297 mm (IF/UnB, Mestre,Física, 2017).

Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília, Instituto de Física.

1. Dicalcogenetos de Metais de Transição

2. Efeito Aharonov-Bohm

3. Propriedades Magneto Ópticas

4. Seleção de Spin-vale

I. IF/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

OLIVEIRA,D.S. (2017). *Estrutura Eletrônica, Espectro de Absorção Óptica e Propriedades Magneto Ópticas dos Anéis Quânticos de Dissulfeto de Molibdênio*. Dissertação de Mestrado,Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 114 p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Diógenes da Silva Oliveira

TÍTULO: Estrutura Eletrônica, Espectro de Absorção Óptica e Propriedades Magneto Ópticas dos Anéis Quânticos de Dissulfeto de Molibdênio.

GRAU: Mestre em Física Teórica ANO: 2017

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

Diógenes da Silva Oliveira

Instituto de Física (IF)

Universidade de Brasília (UnB)

Campus Darcy Ribeiro

CEP 70919-970 - Brasília - DF - Brasil

À medida que melhor entendemos o mundo, a ideia de que ele tem um propósito transcendental parece cada vez mais insustentável.

Sean Carroll

Dedicatória

Dedico esse trabalho aos meus pais, Noeme e Assis, e às minhas irmãs Ana Cristina e Cristiane, por sempre terem acreditado em mim mais do que eu mesmo acreditava.

Diógenes da Silva Oliveira

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha família por sempre ter me incentivado e oferecido seu carinho incondicional durante toda minha vida e por terem sido meu porto seguro em momentos de dificuldade. Por terem desde criança me estimulado a seguir no caminho da Ciência, e por demonstrarem vez após vez que não há amor maior que o que a família pode oferecer.

Ao Prof. Dr. Qu Fanyao, meu orientador, pela infinita paciência, disponibilidade, por sempre ter acreditado em meu potencial e por ser compreensivo quanto aos inúmeros problemas que enfrentei durante a minha jornada pelo mestrado.

Ao Prof. Dr. Leonardo Villegas-Lelovsky, meu co-orientador, por ter sido igualmente compreensivo e por estar sempre lá para apoio pessoal e científico. Com certeza jamais teria conseguido chegar até aqui não fosse sua ajuda.

Ao Prof. Dr. Jiyong Fu e ao Prof. Dr. David Luiz Azeredo, pela paciência e dedicação. Seus conselhos e sua preocupação me foram de grande valia nesta jornada.

Ao amigo Alexandre, pela ajuda imensa ao me mostrar o caminhos das pedras nesta por vezes tão difícil caminhada que é o mestrado em Física. Pela ajuda nos conceitos da Física, pela compreensão e pela amizade demonstrada e pelo exemplo de pessoa e de cientista que é.

Ao amigo Ítalo, que em tão pouco tempo já me mostrou ser um grande exemplo como físico e como amigo. Obrigado pelo inestimável apoio e por me incentivar a continuar quando já tinha decidido desistir.

Aos alunos de Pibic, Rainer, Jader, Bruno e André pela companhia nas longas horas de trabalho e pelo apoio na realização da dissertação.

Aos demais professores do instituto, agradeço pela atenção e pelo afinho.

Agradeço também às inúmeras pessoas que tive o prazer de encontrar pela graduação e pelo mestrado: não caberia aqui espaço para mencionar o nome de todos os que de uma forma ou de outra me ajudaram a prosseguir.

Diógenes da Silva Oliveira

RESUMO

Metais de transição dicalcogenados (MTDCs) tais como MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 e WSe_2 são semicondutores de multivale, com *bandgap* direto caracterizados por uma estrutura de rede no formato *honeycomb*. Os elétrons de Dirac nestes materiais são indexados tanto pelos números quânticos de spin quanto pelos de vale (K and K'). Foram demonstradas propriedades ópticas de polarização de vale e de spin devido aos efeitos da curvatura de Berry e forte interação spin-órbita nos MTDCs monocamada. Além disso, sob campo magnético perpendicular, os níveis de Landau de zero energia nos vales K e K' , que são fixos com relação aos mínimos na banda de condução e de valência dos vales K e K' , respectivamente, são divididos pelo *bandgap* do material e são portanto polarizados por vale. Como já é conhecido, anéis quânticos (AQs) apresentam um considerável efeito de tamanho, que pode ser utilizado para ajustar a energia de transição óptica. Além disso, na presença de um campo magnético perpendicular, os AQs mostram efeitos de interferência quântica do tipo Aharonov-Bohm (AB). Neste trabalho, exploramos a energia de Zeeman de vale (EZV), absorção óptica polarizada por spin e vale e controlada por tamanho e efeitos excitônicos em AQs monocamada de MoS_2 . Encontramos que o EZV dos anéis exibe uma dependência oscilatória com o fluxo magnético devido ao efeito AB. Por outro lado, dentro de um período de oscilação o EZV aumenta linearmente com o fluxo magnético. E, para um dado fluxo magnético, o EZV é mais pronunciado em um anel com um confinamento quântico mais forte. Mostramos também através do nosso espectro de absorção magneto-óptica que a seletividade óptica de vale observada no MoS_2 monocamada é herdada pelos AQs. Além disso, ele é robusto contra variações do campo magnético e da geometria do AQ. Entretanto, ao contrário do material *bulk* monocamada, a frequência da luz absorvida e as intensidades de absorção manifestam um considerável efeito quântico de tamanho. Além disso, elas também podem notavelmente ser ajustadas pelo campo magnético e sua configuração: por exemplo, a mudança da configuração do campo magnético pode levar à transição do usual efeito AB para oscilações aperiódicas do espectro de absorção magneto-óptica.

ABSTRACT

Monolayer transition metal dichalcogenides (TMDCs) such as MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂ are multivalley direct bandgap semiconductors characterized by a honeycomb lattice structure. Dirac electrons in these materials are indexed by both the spin and the valley (K and K') quantum numbers. Due to Berry curvature effects and strong spin-orbit interactions in the monolayer TMDCs, valley- and spin-polarized optical properties have been demonstrated. In addition, under a perpendicular magnetic field, the zero-energy Landau levels at the K and K' valleys, which are fixed to the conduction band minimum and the valence band maximum of the K and K' valleys, respectively, are split by the bandgap of the material and are thus valley-polarized. As it's known, quantum rings (QRs) present a sizable size-effect, which can be used to tune the optical transition energy. Moreover, in the presence a perpendicular magnetic field, the QRs show Aharonov-Bohm (AB) quantum-interference effect. In this work, we explore valley Zeeman energy (VZE), size-controllable spin- and valley-polarized optical absorption and excitonic effects in the monolayer MoS₂ QRs. We found that the VZE of the rings exhibits an oscillatory dependence on magnetic flux with possible vanishing valley Zeeman effect even in a nonzero magnetic flux due to AB type effect. On the other hand, within one period of oscillations the VZE increases linearly with magnetic flux. Furthermore, for a given magnetic flux, the valley Zeeman effect is more pronounced in a ring with a stronger quantum confinement. In addition, our magneto-optical absorption spectra demonstrate that the optical valley selectivity observed in the monolayer MoS₂ is inherited by the QRs. Moreover, it is robust against variation of magnetic flux and of the QR-geometry. However, unlike the monolayer bulk material, the frequency of the light absorbed and absorption intensities manifest themselves in a sizable quantum-size effect. Besides, they can also remarkably be tuned by magnetic field and its setup, e.g., changing the latter may lead to transition from usual AB effect to aperiodic oscillations of magneto-optical absorption spectrum.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	ESTRUTURA ELETRÔNICA DAS MONOCAMADAS DE MTDCs	5
2.1	ESTRUTURA CRISTALINA	5
2.2	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	6
2.3	O MÉTODO DO <i>Tight Binding</i>	9
2.4	MÉTODO DE <i>Tight-binding</i> APLICADO AO MoS_2	12
2.5	O MÉTODO DE PARTIÇÃO DE LÖWDIN	15
2.6	MODELO EFETIVO $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ DA MONOCAMADA DE MoS_2	16
2.7	<i>Bulk</i> MONOCAMADA DE MoS_2	17
2.8	SISTEMAS CONFINADOS (PONTO E ANÉIS QUÂNTICOS)	19
2.9	PONTO QUÂNTICO	20
2.10	ANEL QUÂNTICO	24
3	EFEITOS DO CAMPO MAGNÉTICO	27
3.1	PONTO QUÂNTICO	27
3.1.1	DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO TRANSCEDENTAL	27
3.1.2	RESULTADOS	29
3.2	ANEL QUÂNTICO	30
3.2.1	EQUAÇÃO DE AUTOVALOR - CAMPO MAGNÉTICO EM TODO O SISTEMA	31
3.2.2	CAMPO MAGNÉTICO APENAS NO BURACO	33
3.2.3	ANEL FINO NA PRESENÇA DE CAMPO MAGNÉTICO	34
3.2.4	CAMPO MAGNÉTICO APENAS NA REGIÃO DO MATERIAL	35
3.2.5	RESULTADOS	36
3.3	CONTROLE SOBRE O EFEITO ZEEMAN DE VALE	38
4	ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓPTICA E MAGNETO ÓPTICA COM SPIN E VALE SELECIONADOS	45
4.1	INTERAÇÃO RADIAÇÃO-MATÉRIA	45
4.2	INTERAÇÃO RADIAÇÃO-MATÉRIA APLICADA AO MoS_2	47
4.3	RESULTADOS	49
4.4	CORREÇÕES DA ASSIMETRIA ELÉTRON-BURACO NA ABSORÇÃO MAGNETO-ÓPTICA	52
5	EFEITOS EXCITÔNICOS NOS PONTOS E ANÉIS QUÂNTICOS DE MONOCAMADA DE MoS_2	56
5.1	ÉXCITON	56
5.2	MÉTODO DA DIAGONALIZAÇÃO	56
5.2.1	CONVERGÊNCIA DO MÉTODO DA DIAGONALIZAÇÃO	58
5.2.2	CONVERGÊNCIA NO ANEL QUÂNTICO	58
5.3	ELEMENTOS DE MATRIZ NO ANEL QUÂNTICO	60

5.3.1	INTERAÇÃO COULOMBIANA	60
5.3.2	OVERLAP ENTRE FUNÇÕES DE BASE	61
5.3.3	HAMILTONIANO DE PARTÍCULA ÚNICA	61
5.3.4	HAMILTONIANO DO ÉXCITON - PARTÍCULA ÚNICA	61
5.3.5	HAMILTONIANO COMPLETO DO ÉXCITON	63
5.4	ABSORÇÃO ÓPTICA	63
5.5	RESULTADOS	63
5.5.1	PONTO QUÂNTICO	63
5.5.2	ANEL QUÂNTICO	64
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	66
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68
	APÊNDICES.....	73
A	DERIVAÇÃO DA CONDIÇÃO DE CONTORNO DE MASSA INFINITA.....	73
B	DERIVAÇÃO DAS INTEGRAIS ANGULARES	75
B.1	INTEGRAL ANGULAR SIMPLES	75
B.2	INTEGRAL ANGULAR CÚBICA SENOIDAL	76
B.3	INTEGRAL ANGULAR CÚBICA COSSENOIDAL	76
B.4	INTEGRAL ANGULAR CÚBICA.....	76
B.5	INTEGRAL ANGULAR COULOMBIANA	77

LISTA DE FIGURAS

1.1	Tabela periódica com os grupos que formam os MTDCs destacados. Os elementos que predominantemente cristalizam em estruturas de camadas estão destacados enquanto os parcialmente destacados indicam que tal cristalização ocorre apenas em algumas formas. (1)	2
1.2	Representação esquemática tridimensional e visão superior de uma estrutura MX_2 típica, com o átomo do calcogênio (X) em amarelo e do metal (M) em cinza.	2
1.3	Representação esquemática dos polítipos estruturais: 2H (simetria hexagonal, duas camadas por unidade de repetição, e coordenação trigonal prismática), 3R (simetria romboedral, três camadas por unidade de repetição, coordenação trigonal prismática) e 1T (simetria tetragonal, uma camada por unidade de repetição, coordenação octaedral).	4
2.1	(a) Visão superior de uma folha monocamada de MoS_2 . As esferas cinzas representam os átomos de molibdênio e os amarelos, os de enxofre. A região verde corresponde à célula unitária da rede. (b) Representação esquemática da coordenação trigonal do dissulfeto de molibdênio.	5
2.2	Zona de Brillouin do <i>bulk</i> monocamada de MoS_2	8
2.3	(a) Estrutura da banda do MoS_2 no caminho $M \rightarrow \Gamma \rightarrow K \rightarrow M$, obtidos através do cálculo DFT (b) Densidade dos estados.	9
2.4	Dispersão de energia próximo aos pontos (a) K e (b) K' nas bandas de condução e valência de um 2D- <i>bulk</i> monocamada de MoS_2 , para spin real <i>up</i> (azul) e <i>down</i> (vermelho).	18
2.5	Representação esquemática de (a) pontos quânticos e (b) anéis quânticos de MoS_2	19
2.6	Espectro de energia para as 4 primeiras bandas de condução (a, b) e valência (c, d) para um ponto quântico com $R = 40nm$ (a, b) e $R = 70nm$ (c, d) nos vales K e K' . As curvas vermelhas se referem a spin-down ($s_z = -1$) e as azuis a spin-up ($s_z = +1$)	23
2.7	Energia do estado fundamental nas bandas de condução e valência em função do raio do ponto quântico, para os vales K (linha cheia) e K' (linha pontilhada) e spin <i>up</i> (azul) e <i>down</i> (vermelho).	24
2.8	Espectro de energia como função do momento angular m na ausência de campo magnético para (a) (K , spin-up) e (K' , spin-down) e (b) (K , spin-down) e (K' , spin-up) para os três primeiros polos $n = 1, 2, 3$. A geometria considerada foi $R_1 = 5 nm$ e $R_2 = 35 nm$	26
2.9	Espectro de energia como função dos raios interno (a) e externo (b) na ausência de campo magnético para o estado fundamental nas bandas (K , spin-up) e (K' , spin-down) (linha cheia) e (K , spin-down) e (K' , spin-up) (linha tracejada) para o primeiro polo $n = 1$. A geometria considerada foi $R_1 = 5 nm$ e $R_2 = 35 nm$	26
3.1	Espectro de energia dos 4 primeiros polos nas bandas de condução e valência num ponto quântico com $R = 70$ e $40 nm$. Figura retirada de (2).	30

3.2	Esquema das 3 diferentes configurações de campo magnético estudadas neste trabalho, onde as cruzes vermelhas indicam o local de aplicação do campo: (a) campo magnético no buraco envolvido pela folha de MoS ₂ ($r < R_1$); (b) campo magnético no sistema inteiro; (c) campo magnético apenas na região do anel quântico ($R_1 < r < R_2$)	31
3.3	Níveis de energia na banda de condução para estados spin-up no vale K como função do campo magnético para anéis de MoS ₂ com diferentes geometrias (R_1, R_2) = (30 nm, 60 nm) (painéis da esquerda), (30 nm, 70 nm) (segunda coluna) e (40 nm, 70 nm) (painéis da direita), sob distintas configurações do campo magnético: B aplicado no sistema inteiro (painéis superiores), na região definida por $R_1 < r < R_2$ (segunda linha) e dentro da região contornada pelo círculo interior com raio R_1 , tal qual indicado nos <i>insets</i> . A cor das curvas distingue os valores do momento angular. As cruzes vermelhas representam um campo magnético B apontando perpendicularmente ao plano.	40
3.4	Densidade de probabilidade dos estados fundamentais, spin-up, nas bandas de condução e valência no vale K de um anel quântico com $R_1 = 20$ nm e $R_2 = 70$ nm como uma função da coordenada radial R para forças de campo magnético $B = 20$ T (vermelho), 10 T (azul) e 0 T (verde, respectivamente, para diferentes CCMs, tal qual indicado pelos <i>insets</i> . As 3 curvas coincidem na coluna do meio.	41
3.5	Níveis de energia dos estados spin-up no vale K como uma função do campo magnético aplicado ao anel quântico de MoS ₂ inteiro para AQs com $R_2 = 90$ nm e $R_1 = 40$ nm (a), 20 nm (b) e 2 nm (c) para momento angular na faixa $-3/2$ a $-27/2$. As outras diferentes cores referem-se a diferentes números quânticos principais ou pólos, tal qual indicado na figura.....	42
3.6	Dependência dos níveis de energia na banda de condução, spin-up, vale K para anéis quânticos com $R_2 = 70$ nm. (a) Dependência dos níveis de energia de $m = -1/2$ para $m = -11/2$ com o raio interno R_1 sob a influência de um campo magnético externo de 6 T. (b) Mapa de calor para a diferença do estado fundamental no AQ e no <i>bulk</i> monocamada, dependendo do raio interno e do campo aplicado.....	43
3.7	(a) Diagrama esquemático da estrutura de banda e da energia Zeeman de vale, ao redor dos vales K e K' . Setas para cima e para baixo representa os estados de spin-up e spin-down, respectivamente. (b) Energia Zeeman de Vale como uma função do fluxo magnético Φ num anel quântico com largura $w = R_2 - R_1 = 4$ nm e raio médio $R_a = (R_1 + R_2)/2 = 8$ nm (curva azul) e 15 nm (curva vermelha). (c) Energia Zeeman de vale versus Φ dentro de apenas um período de oscilação num AQ com $R_1 = 4$ nm para vários valores de R_2 . (d) Energia Zeeman de vale versus o raio médio R_a sob um fluxo magnético $\Phi/\Phi_0 = 0.45$ para $w = 3, 4, 5$ nm, respectivamente.	44
3.8	Mapa de calor do EZV como uma função do raio médio R_a e do fluxo magnético Φ para um anel de MoS ₂ com largura $w = 4$ nm.....	44

- 4.1 Espectro de absorção óptica, sem campo magnético, nos vales K (a) e K' (b) de AQs de MoS_2 com parâmetros geométricos $R_1 = 5$ nm e $R_2 = 70$ nm. As curvas azuis e vermelhas correspondem a luz incidente com polarização horária e anti-horária, respectivamente. As linhas sólidas e tracejadas correspondem a spin-up e spin-down, respectivamente. Em (c) temos a ilustração das transições ópticas correspondentes. 50
- 4.2 Espectro de absorção óptica, sem campo magnético, no vale K , estimulada por luz circularmente polarizada em AQs com $R_2 = 90$ nm e $R_1 = 20$ nm (a), 30 nm (b) e 50 nm (c), respectivamente (coluna da esquerda). As linhas vermelhas e azuis correspondem ao espectro de absorção excitado por luz circularmente polarizada com polarização horária e anti-horária, respectivamente. As linhas sólidas e tracejadas correspondem ao espectro de absorção proveniente de transições ópticas entre estados com spin-up e spin-down, respectivamente. Na figura (d), temos os níveis de energia mais baixos nas bandas de condução e valência para estados no vale K e spin-up como função do raio interno R_1 para um raio externo fixo $R_2 = 90$ nm. As setas verticais no painel da direita indicam a direção de aumento do momento angular. 51
- 4.3 Espectro de absorção óptica devido às transições entre as bandas de valência e condução, para estados no vale K com spin-up, considerando um campo magnético atravessando apenas a região do buraco (vermelho) ou a região inteira do anel (azul tracejado), tal qual indicado nos *insets*. A geometria considerada foi um AQ com $R_1 = 30$ nm e $R_2 = 70$ nm, excitado por luz σ^+ . As linhas tracejadas vermelhas e azuis servem apenas como guia para a observação da evolução do pico (1). 53
- 4.4 Energias de pico e intensidades de absorção entre estados fundamentais do vale K , spin-up, nas bandas de condução e valência para AQs de MoS_2 com raio interno (externo) R_1 (R_2) definido por $(R_1, R_2) = (30, 60)$ (painéis da esquerda), $(30, 70)$ (painéis na coluna do meio) e $(40, 70)$ (painéis na coluna da direita). O espectro de absorção, excitado por luz com polarização σ^+ , é mostrado como uma função do campo magnético perpendicular ao plano do AQ para 3 diferentes configurações de campo magnético, tal como ilustrado pelos *insets* em cada linha. A cor identifica a intensidade do espectro de absorção, tal qual identificado na escala de cor. Os raios estão em unidades de nanômetros. 54
- 4.5 Espectro de absorção óptica de um anel quântico com raio interno $R_1 = 5$ nm e raio externo $R_2 = 70$ nm, obtidos pelos modelos de duas bandas padrão (a) e estendido (b). No último, a assimetria elétron-buraco e o empenamento trigonal são levados em conta. Curvas azuis e vermelhas correspondem ao espectro de absorção excitado por luz circularmente polarizada com polarizações anti-horária e horária, respectivamente. As linhas sólidas e tracejadas representam o espectro de absorção derivado de transições ópticas entre estados spin-up e spin-down, respectivamente. 55
- 5.1 Densidade de probabilidade (a) e probabilidade radial (b) do estado fundamental da banda de condução (azul) e valência (vermelho) em função da posição radial num PQ com raio externo $R = 40$ nm, no vale K e spin-up, sem a adição do fator exponencial. 59

5.2	Densidade de probabilidade (a) e probabilidade radial (b) do estado fundamental da banda de condução (azul) e valência (vermelho) em função da posição radial num PQ com raio externo $R = 40\text{nm}$, no vale K e spin-up, com a adição do fator exponencial.....	59
5.3	Espectro de absorção óptica sem campo magnético em pontos quânticos de tamanhos $R =$ (a) 20 nm, (b) 35 nm e (c) 50 nm no vale K, spin-up, sob a influência de luz polarizada anti-horária (ω^+). A energia de Fermi é escolhida como sendo 0. A curva vermelha é referente aos níveis de absorção excitônicos e a azul, aos dois primeiros níveis de absorção de partícula única.	64
5.4	Espectro de absorção óptica em anéis quânticos de variadas larguras e raio médio $R_a = 60\text{ nm}$	65
6.1	O domínio D é confinada pelo potencial M. Na figura, estão representadas as ondas incidentes a um ângulo θ_0 , refletidas a um ângulo θ_1 e um vetor normal ao contorno \vec{n} a um ângulo α , todos em relação a um referencial cartesiano xOy . O contorno do domínio é parametrizado pelo parâmetro s , o comprimento do arco. Os ângulos estão relacionados pela condição de especularidade $\phi_1 = \pi + 2\alpha - \phi_0$	74

LISTA DE TABELAS

2.1	Coordenadas dos vetores de <i>hopping</i> do <i>bulk</i> monocamada de MoS ₂ , onde a é a constante de rede.....	14
3.1	Correspondência entre momento angular total (m) e momento angular orbital na banda de condução para o vale K	36

Siglas

DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria do Funcional de Densidade)
FET	<i>Field Effect Transistor</i> (Transistor de Efeito de Campo)
MTDC	Metal de Transição Dicalcogenado
PQ	Ponto Quântico
AQ	Anel Quântico
LDA	<i>Local Density Approximation</i> (Aproximação de Densidade Local)
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i> (Aproximação de Gradiente Generalizado)
LSDA	<i>Local Spin Density Approximation</i> (Aproximação de Densidade Local de Spin)
TB	<i>Tight Binding</i> (Ligação Forte)
CCMI	Condição de Contorno de Massa Infinita
SIT	Simetria de Inversão Temporal
CCM	Configuração de Campo Magnético
AB	Aharonov-Bohm
EZV	Energia Zeeman de Vale
CP	Circularmente Polarizada
LP	Linearmente Polarizada

1 INTRODUÇÃO

Os semicondutores tradicionais têm sido utilizados há décadas para a fabricação de diversos tipos de dispositivos eletrônicos tais como transistores, diodos emissores de luz e lasers. A cada vez mais crescente miniaturização eletrônica levou à massificação do avanço tecnológico e a dispositivos progressivamente mais poderosos, eficientes e úteis à humanidade (3). Essa chamada revolução eletrônica teve seu início com a primeira implementação prática do transistor em 1947 pelos físicos americanos John Bardeen, Walter Brattain e William Shockley, que na época trabalhavam nos *Bell Laboratories* e pelo qual receberam o Prêmio Nobel de Física em 1956 (4).

Desde então, a necessidade por cada vez mais poder computacional e eficiência energética tem levado à demanda da indústria pela miniaturização dos transistores. A observação de que o número de transistores num circuito integrado denso dobra aproximadamente a cada 2 anos é a chamada Lei de Moore, proposta por Gordon Moore em 1965 (5). Tal lei tem se mantido válida até aproximadamente a primeira década deste milênio, embora se note que a redução geométrica do tamanho está esbarrando em problemas quânticos por natureza tais como tunelamento que podem levar ao fim da Lei de Moore na próxima década (6).

Com as propriedades elétricas do silício tendo sido levadas até seus limites, a atenção hoje se volta para materiais mais novos tais como grafeno e dissulfeto de molibdênio (MoS_2). O consenso durante décadas era de que cristais atômicos nanoestruturados bidimensionalmente não poderiam existir em sua forma livre, pois as flutuações térmicas em qualquer temperatura finita provocariam deslocamentos atômicos comparáveis às distâncias interatômicas, desestabilizando a estrutura e provocando seu retorno à forma tridimensional (7). O pioneiro trabalho da primeira síntetização física do grafeno em 2004, mediante a técnica de esfoliação mecânica comumente conhecida como Técnica da Fita Adesiva e pela qual Andre Geim e Kostya Novoselov receberam o prêmio Nobel em 2010 (8), deu início à busca por outros materiais com características parecidas e revigorou a pesquisa teórica, fenomenológica e experimental pelos chamados semicondutores de monocamada, entre os quais está o material de estudo deste trabalho: o dissulfeto de molibdênio.

O interesse na pesquisa de dispositivos baseados em grafeno dá-se por causa de suas propriedades ímpares. Uma delas é sua altíssima força mecânica: seu limite de resistência à tração de 130 GPa faz dele o material mais forte já medido (9) e inspirou a famosa analogia de que uma folha de grafeno conseguiria suportar o peso de um gato de 4 kg, mesmo pesando o equivalente a um pelo do bigode do gato, 0,77 mg. Estas extraordinárias propriedades mecânicas intrínsecas o fazem também o único material conhecido a suportar a tensão necessária para a construção de um elevador espacial (10). Outras propriedades importantes do grafeno incluem a alta mobilidade eletrônica devido ao *gap* zero entre bandas de condução e valência e dispersão linear próximo a esse chamado ponto de Dirac (11), o efeito Hall quântico fracionário à temperatura ambiente (12, 13, 14), que inspiraram cada vez mais aplicações e técnicas de fabricação visando sua produção em larga escala.

Um dos problemas encontrados no grafeno é que sua estrutura de *gap* zero impõe limitações sobre seu

H	MX ₂ M = Metal de Transição X = Calcogênio																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

Figura 1.1: Tabela periódica com os grupos que formam os MTDCs destacados. Os elementos que predominantemente cristalizam em estruturas de camadas estão destacados enquanto os parcialmente destacados indicam que tal cristalização ocorre apenas em algumas formas. (1)

uso em nanoeletrônica e portanto gera um interesse intensivo em outros materiais com *gap* direto no regime semiconductor, tais como o MoS₂. A síntese de MoS₂ monocamada (15), observações experimentais (16) e cálculos de primeiros princípios usando teoria do funcional da densidade (DFT) (17) mostraram uma transição do *gap* indireto no cristal *bulk* de MoS₂ para um *gap* direto na monocamada de MoS₂ devido ao confinamento perpendicular ao plano da camada. Estudos na área de transporte também fortaleceram o interesse neste material, tais como a demonstração de alta mobilidade eletrônica em altas temperaturas e grande razão on/off em transistores de efeito de campo (FET) cobertos com dielétricos de alto-k (18).

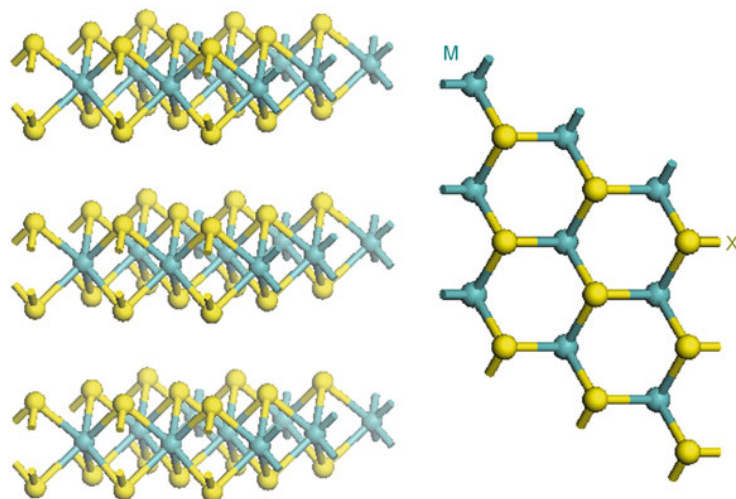


Figura 1.2: Representação esquemática tridimensional e visão superior de uma estrutura MX₂ típica, com o átomo do calcogênio (X) em amarelo e do metal (M) em cinza.

O dissulfeto de molibdênio faz parte dos metais de transição dicalcogenados (MTDCs), que são uma classe de materiais com a fórmula genérica MX₂, onde M é um metal de transição do grupo IV (Ti, Zr, Hf), V (V, Nb, Ta) ou VI (Mo, W) e X é um calcogênio (S, Se ou Te), tal qual exibido na figura 1.1. Estes materiais possuem uma estrutura cristalina consistindo de camadas intercaladas e fracamente acopladas X-M-X, onde um átomo da camada M fica entre duas camadas X, com empacotamento hexagonal dos

átomos, tal qual ilustrado na figura 1.2. As camadas adjacentes são fracamente mantidas juntas por meio de interações de Van der Waals formando os diferentes polítipos da figura 1.3, que variam no número de camadas, tipo de simetria e coordenação. Em geral, a simetria dos MTDCs é hexagonal ou romboedrica e os átomos do metal possuem coordenação octaédrica ou trigonal prismática. A camada M possui uma espessura de 6-7 Å e o comprimento da ligação M-M variam de 3,15 Å a 4,03 Å, dependendo do metal e dos íons do calcogênio. Tais valores são de 15 % a 20 % maiores que o comprimento de ligação comumente encontrados nos sólidos de metais de transição, o que indica sobreposição energética e espacial limitada dos orbitais d nos componentes dos MTDCs. Os átomos do metal fornecem quatro elétrons para preencher os estados de ligação, de forma que os números de oxidação dos átomos M e X são +4 e -2, respectivamente. O par solitário dos elétrons oriundos do calcogênio termina na superfície das camadas e a ausência de ligações pendentes tornam tais camadas estáveis. A estrutura eletrônica dos MTDCs depende fortemente da geometria estrutural da rede do metal de transição e seus elétrons no orbital d : a estrutura octaédrica forma os orbitais degenerados d_{z^2, x^2-y^2} e $d_{xy, xz, yz}$ que podem acomodar juntamente os elétrons, enquanto que na estrutura trigonal prismática os orbitais se dividem em três grupos $d_{z^2}, d_{x^2-y^2, xy}$ e $d_{xz, yz}$ com um *gap* ($\approx 1\text{eV}$) entre os dois primeiros grupos de orbitais.

O MoS₂ em sua forma *bulk* é um semicondutor com *gap* indireto de 1,2 eV (19). O estudo de sua forma monocamada, que possui um *gap* direto de 1,8 eV (20) e pode ser facilmente sintetizado usando a técnica da fita adesiva ou intercalação baseada em lítio (18, 21), tem atraído um grande interesse por causa de suas aplicações potenciais em nanodispositivos bidimensionais (20, 18), mesmo que já tenha sido sintetizado e estudado há algumas décadas (22, 21). O MoS₂ tem propriedades piezoelétricas e poderia ser utilizado para transdutores mecânicos sensíveis (23). Ressonadores nanomecânicos poderiam funcionar nas bandas HF (alta frequência, 3-30 MHz) ou VHF (altíssima frequência, 30-300 MHz) com boa performance (24, 25) e mostrou uma figura de mérito muito alta de cerca de 2×10^{10} Hz na temperatura ambiente (25).

Devido aos avanços na tecnologia de fabricação, hoje em dia é possível criar cristais semicondutores puros ou em heteroestruturas, nas quais os portadores de carga (elétrons ou buracos) são confinados em folhas finas, fios estreitos ou mesmo um ponto (26, 3). Pontos quânticos (PQs) são objetos zero-dimensionais onde todas as três dimensões espaciais são quantizadas com tamanhos menores que algum comprimento característico, por exemplo, o raio de Bohr do éxciton (26, 3). Devido ao confinamento, os elétrons nos PQs ocupam estado com níveis de energia discretos, num modo similar ao dos átomos (27, 26). Por essa razão, os PQs são por vezes chamados de "átomos artificiais" (26, 3). Apesar de algumas similaridades entre o PQ e o átomo real, o PQ demonstra várias características especiais: por exemplo, seu tamanho pode variar de alguns poucos a centenas de nanômetros, podendo confinar desde um número pequeno de elétrons ($N_e < 10$) até a 50 - 100 elétrons ou mais (3). Além disso, a mudança na simetria espacial e no tamanho modifica as propriedades físicas do sistema. Sabe-se que PQs tridimensionais com simetria esférica possuem orbitais eletrônicos degenerados $1s, 2s, 2p, \dots$ (27). Quando o número de elétrons é igual a 2, 10, 18, ..., os orbitais eletrônicos estão completamente preenchidos (3), resultando numa configuração particularmente estável. Numa simetria diferente, um potencial parabólico cilíndricamente simétrico leva à formação de uma estrutura eletrônica dimensional com os números mágicos 2, 6, 12, 20, ..., (26, 28, 29). Portanto, o menor grau de simetria em PQs bidimensionais leva a uma sequência menor de números mágicos. Dado que PQs com formato e tamanho específicos podem ser precisamente fabricados, a estrutura eletrônica dos portadores de carga nos PQs bem como suas propriedades ópticas, magnéticas, térmicas e

de transporte podem ser projetadas em larga escala (3, 30, 31, 28, 29, 32, 27, 26, 33).

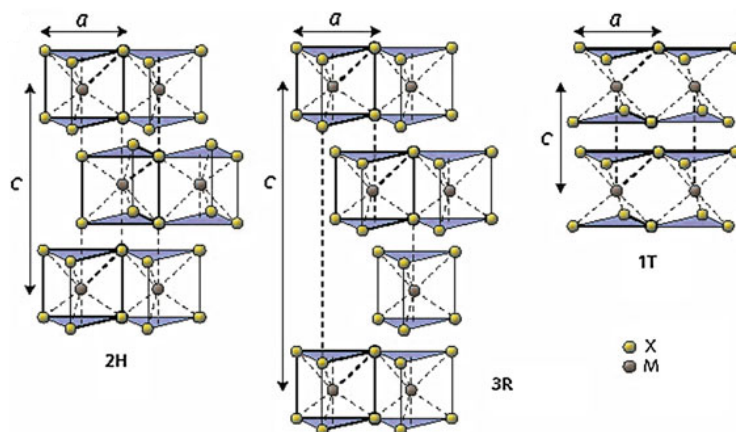


Figura 1.3: Representação esquemática dos polítipos estruturais: 2H (simetria hexagonal, duas camadas por unidade de repetição, e coordenação trigonal prismática), 3R (simetria romboedral, três camadas por unidade de repetição, coordenação trigonal prismática) e 1T (simetria tetragonal, uma camada por unidade de repetição, coordenação octaedral).

Outro tipo interessante de nanoestrutura são as estruturas duplamente conectadas (tipo-anel) com tamanho na escala de nanômetros, os geralmente denominadas Anéis Quânticos (AQs). Elas exibem uma densidade de estados única para portadores de carga e campos quânticos e portanto uma vasta variedade de propriedades físicas, que são particularmente diferentes daquelas das estruturas simplesmente conectadas (como pontos quânticos). Entre os efeitos interessantes exibidos pelos AQs e estudados recentemente estão o efeito da largura finita dos AQs (34), fenômenos mesoscópicos com polárons fortemente acoplados (35), tipos possíveis de semicondutores III-V (36), propriedades de equilíbrio de anéis metálicos mesoscópicos (37), modelagem teórica de AQs auto-organizados com base na caracterização moderna de tais nanoestruturas (38) e análise teórica e observações experimentais de correntes persistentes através do fenômeno de quantização do fluxo magnético (39) e avanços na física teórica e experimental de AQs (40).

Este trabalho tem como objetivo apresentar as propriedades da estrutura de banda eletrônica do MoS_2 , com estrutura trigonal prismática, para a monocamada, PQ e AQ, bem como suas propriedades magneto-ópticas através do estudo do espectro de absorção direta e excitônica. No capítulo 2, serão introduzidas as técnicas teóricas e computacionais utilizadas para a obtenção do modelo utilizado no resto do trabalho: o DFT (teoria do funcional da densidade), *tight binding* (ligação forte) e por fim os métodos de Löwdin para enfim obtermos a expressão algébrica do hamiltoniano do sistema, que será então utilizado para estudarmos as propriedades eletrônicas dos sistemas confinados sem campo magnético tais como PQ e AQ. No capítulo 3 serão estudadas as influências do campo magnético sobre os sistemas confinados, tais como a formação de níveis de Landau e o efeito Zeeman de vale. No capítulo 4 estudaremos a absorção óptica, notando como o campo magnético e a seleção de vale a modificam, bem como o estudo da influência de termos não-lineares nos resultados. No capítulo 5, por fim, será estudado o espectro de absorção excitônica. Algo digno de nota é a observação de que o formalismo utilizado neste trabalho pode ser facilmente transposto para os outros MTDCs, bastando para isso que os parâmetros relevantes utilizados no modelo sejam trocados, bem como a alteração da geometria estrutural.

2 ESTRUTURA ELETRÔNICA DAS MONOCAMADAS DE MTDCS

O objetivo deste capítulo é o estudo do DFT (teoria do funcional da densidade) na seção 2.1, introduzindo o método do *tight binding* (ligação forte) na seção 2.2, os orbitais moleculares de Löwdin na seção 2.3 e o método de partição de Löwdin na seção 2.4. Aplicarei então o método do *tight binding* na seção 2.5, obtendo finalmente a interação spin-órbita na seção 2.6.

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA

Foco aqui no dissulfeto de molibdênio semiconductor monoplanar com a estrutura 1H, tal qual mostrado na figura 2.1 (a). Os átomos de enxofre, aqui representados pelas esferas amarelas, formam uma rede hexagonal em cada camada, tendo ambos a mesma projeção ortogonal na camada do meio onde estão os átomos de molibdênio (esferas cinzas), ou seja, considerando o eixo z como o eixo vertical, um encontra-se verticalmente acima do outro. Nota-se na figura 2.1 (b) que os átomos de molibdênio possuem coordenação trigonal prismática: 6 átomos de enxofre organizam-se ao redor de cada átomo central de molibdênio.

A célula unitária de cada monocamada é caracterizada pela constante da rede hexagonal a , correspondente à distância entre átomos vizinhos de molibdênio e pela distância vertical entre átomos de enxofre superpostos em camadas diferentes.

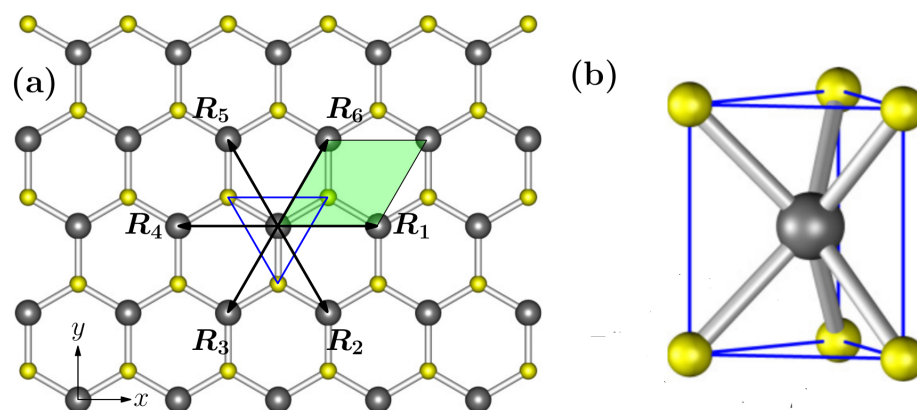


Figura 2.1: (a) Visão superior de uma folha monocamada de MoS_2 . As esferas cinzas representam os átomos de molibdênio e os amarelos, os de enxofre. A região verde corresponde à célula unitária da rede. (b) Representação esquemática da coordenação trigonal do dissulfeto de molibdênio.

2.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A teoria do funcional da densidade (DFT) é a mais bem-sucedida técnica para a computação da estrutura eletrônica da matéria, sendo aplicável desde átomos e moléculas até fluidos clássicos e quânticos. Originalmente, ela tratava das propriedades do estado fundamental de um sistema no qual, como veremos a seguir, a densidade eletrônica é de suma importância. Na física do estado sólido, geralmente consideramos um sistema com núcleos pesados carregados positivamente e os elétrons leves e negativamente carregados, o que faz com que a determinação da estrutura eletrônica seja um problema quântico de multicorpos onde há $N_N + N_e$ partículas interagindo entre si, sendo N_N (N_e) o número de núcleos (elétrons) no sistema. O hamiltoniano de tal sistema pode ser expresso como abaixo:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_i^{N_N} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 \right) + \sum_i^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \right) \\ & + \sum_{i \neq j} \left(-\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right) + \sum_{i \neq j} \left(-\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \\ & + \sum_{ij} \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right), \end{aligned} \quad (2.1)$$

onde R_i e R_j são as posições dos núcleos, r_i e r_j são as posições dos elétrons, M_i é a massa do núcleo, m_i é a massa dos elétrons e $Z_{i/j}$ é o número atômico. A primeira linha da equação descreve, portanto, a energia cinética dos núcleos e dos elétrons. Na segunda linha temos as interações entre os núcleos e entre os elétrons. O último termo descreve a interação entre núcleos e elétrons. A solução da equação de Schrödinger para tal sistema é impossível de ser resolvida de forma exata sendo necessárias, portanto, várias aproximações para o tratamento do problema.

A primeira dessas aproximações é a aproximação de Born-Oppenheimer (41): considerando que a massa dos núcleos é muito maior que a dos elétrons e que portanto eles se movem muito mais lentamente, podemos considerar que os elétrons estão se movendo num campo de núcleos fixos em suas posições. Isso implica tomar a energia cinética dos núcleos como nula e a energia de interação núcleo-núcleo como simplesmente uma constante, resultando numa simplificação do hamiltoniano em (2.1):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}, \quad (2.2)$$

onde \hat{V} é específico para cada sistema e descreve o potencial nuclear do cristal, \hat{U} é o termo de interação elétron-elétron e \hat{T} é o termo de energia cinética dos elétrons. Agora, para a determinação do estado fundamental do sistema, começaremos com um *Ansatz* da função de onda. Temos que o valor esperado da energia desse estado é dada por:

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (2.3)$$

O princípio variacional nos garante que tal valor esperado da energia é um limite superior para a energia do estado fundamental, ou seja, a minimização do funcional $E[\Psi]$ com respeito às funções de onda de N elétrons Ψ permitidas nos fornecerá a verdadeira função de onda do estado fundamental Ψ_0 , bem como a energia $E[\Psi_0] = E_0$ desse estado:

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi]. \quad (2.4)$$

Portanto, dado o número de elétrons N e o potencial nuclear V do cristal, o método variacional nos fornece um método para a determinação do estado fundamental e de outras propriedades de interesse. Ou seja, a energia do estado fundamental é um funcional do número de elétrons e do potencial nuclear: $E_0 = E[N, V]$.

A função de onda que resolve a equação de Schrödinger para N elétrons tem uma dimensão de $3N$, o que a torna inviável computacionalmente para a maioria dos sistemas em matéria condensada. Entra então o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, que nos diz que a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ num sistema confinado de elétrons interagentes em um potencial externo $V(\vec{r})$ determina de forma única este potencial, a menos de uma constante aditiva (42). Podemos escrever o funcional da energia como função da densidade eletrônica tal como abaixo:

$$E[n(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int n(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} + F[n(\vec{r})]. \quad (2.5)$$

$F[n(\vec{r})]$ é o chamado funcional universal, visto que não se refere a algum sistema ou potencial específico. Ele é definido como:

$$\hat{F} = \hat{T} + \hat{U}. \quad (2.6)$$

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn é uma expressão do princípio variacional e nos diz que a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ que minimiza a energia total E é a densidade do estado fundamental. Isso significa que se o funcional $F[n(\vec{r})]$ for conhecido, podemos obter a densidade do estado fundamental $n(\vec{r})$ correspondente ao potencial externo $V(\vec{r})$ através da minimização da energia total.

A aproximação de Kohn-Shan usa equações autoconsistentes muito similares às de Hartree para descrições aproximadas da estrutura eletrônica dos átomos, que supõe um sistema de elétrons não interagentes se movendo num potencial externo efetivo. Nesta aproximação, o funcional do estado fundamental $F[n(\vec{r})]$ pode ser expresso como

$$F[n] = T_s[n] + U_H[n] + E_{XC}[n], \quad (2.7)$$

onde o funcional T_s é a energia cinética do sistema não interagente, U_H o termo clássico de Hartree de interação coulombiana elétron-elétron, onde a função de onda é construída como um produto do estado de

partículas isoladas. O último termo E_{XC} é o funcional da energia de troca-correlação, que é simplesmente a soma do erro proveniente de termo. Tal termo de troca-correlação leva em conta a repulsão quântica elétron-elétron devido ao princípio de exclusão de Pauli e a energia de correlação, que permanece o termo desconhecido no funcional $F[n(\vec{r})]$.

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

$$E_{XC}^{LDA} = \int d\vec{r} f[n(\vec{r})], \quad (2.8)$$

onde $f[n]$ é uma função de n (densidade do estado fundamental). Algumas outras aproximações incluem a aproximação generalizada do gradiente (GGA), na qual E_{XC} é considerado dependente dos gradientes da densidade de $n(\vec{r})$, bem como a aproximação da densidade local do spin (LSDA), que é uma generalização com escala de spin da LDA e permite que as equações sejam resolvidas com a inclusão do spin.

A solução do método envolve um procedimento autoconsistente: começamos com um "chute" inicial para a densidade eletrônica do estado fundamental e utilizamos alguma aproximação para a dependência funcional de E_{XC} com $n(\vec{r})$, obtendo um conjunto inicial de orbitais de Kohn-Shan que é então utilizado para recalculer a densidade eletrônica até que haja uma convergência.

A vantagem dos métodos *Ab-initio* como o DFT é dispensabilidade de parâmetros externos para o cálculo das propriedades do material, ao contrário de métodos como o *tight-binding* (que será descrito na próxima seção), e podem portanto serem utilizados para a obtenção dos parâmetros para outros modelos.

Para a obtenção da estrutura eletrônica do *bulk* monocamada de MoS₂, foi utilizado o pacote Quantum Espresso (43) com pseudopotenciais *full relativistic* sobre a aproximação do funcional de gradiente de Perdew-Burke-Ernzerhof e uma grade de $16 \times 16 \times 1 \vec{k}$ no caminho no espaço recíproco indicado na figura 2.2. Os resultados estão na figura 2.3: notamos que o material apresenta um *gap* direto nos pontos de alta simetria K e K' bem como forte interação spin-órbita em tais pontos. Outra informação importante a ser extraída está na densidade de estados próximo a tal *gap*: os orbitais p e d são os que mais contribuem à estrutura eletrônica.

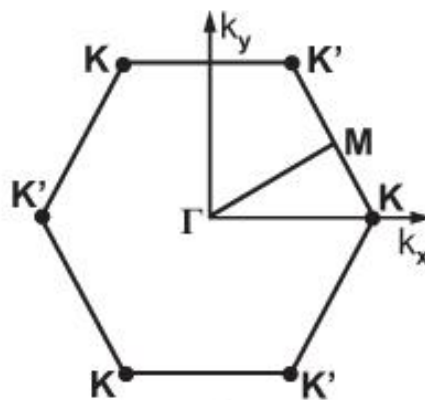


Figura 2.2: Zona de Brillouin do *bulk* monocamada de MoS₂.

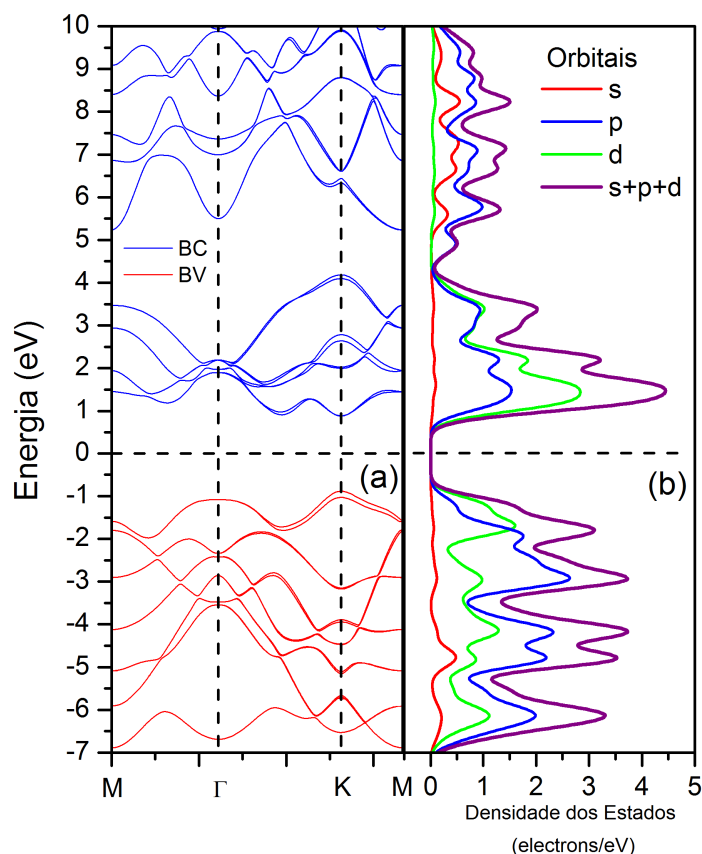


Figura 2.3: (a) Estrutura da banda do MoS₂ no caminho $M \rightarrow \Gamma \rightarrow K \rightarrow M$, obtidos através do cálculo DFT (b) Densidade dos estados.

2.3 O MÉTODO DO TIGHT BINDING

Um átomo isoladamente possui níveis eletrônicos próprios os quais variam e dependem de suas características fundamentais. Quando dois átomos ou mais se aproximam, os estados dos átomos se acoplam obtendo uma nova estrutura para o sistema como um todo, a aglomeração periódica de átomos numa única estrutura forma o que se entende por estrutura cristalina. Em um material isolante, a superposição das funções de onda dos elétrons de valência nos átomos da rede cristalina é baixa, devido ao fato de estarem bem localizadas junto ao núcleo atômico e possuírem forte atração eletrostática com o mesmo. Para um material condutor, essa superposição das funções de onda é grande e os elétrons atingem grande mobilidade através do sólido. Os materiais semicondutores estão no meio dessa classificação, possuindo uma distribuição eletrônica não muito bem localizada, e com uma baixa superposição entre os elétrons de valência dos átomos vizinhos.

O método do TB é útil nesses casos em que a sobreposição das funções de onda entre esses dois átomos vizinhos são suficientemente grandes para que sejam exigidas correções nas funções de onda de átomos isolados, mas não tão grandes a ponto de tornar a descrição atômica irrelevante. Dessa maneira, assume-se que o Hamiltoniano, H_{rede} , de toda rede cristalina pode ser aproximado, na vizinhança de cada ponto da rede, pelo Hamiltoniano, H , do átomo localizado nesse ponto. Porém, isso traz algumas desvantagens, pois

esse método não nos permite incluir espectros contínuos (não sendo possível a descrição de níveis acima das bandas de condução) e também não possui boa descrição para níveis abaixo dos estados de valência. Para se encontrar as bandas de energia num sólido cristalino, temos que resolver a equação de Schrödinger:

$$H|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle, \quad (2.9)$$

sendo o Hamiltoniano escrito como:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \sum_{\vec{R}} V(\vec{r} - \vec{R}), \quad (2.10)$$

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

$$\Psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{n'=1}^j c_{nn'}(\vec{k}) \phi_{n'}(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.11)$$

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

$$\phi_{n'}(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}); (n = 1, 2 \dots j) \quad (2.12)$$

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

$$\begin{aligned} \phi_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{a}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \varphi_n(\vec{r} + \vec{a} - \vec{R}) \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \varphi_n(\vec{r} - (\vec{R} - \vec{a})) \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}} \phi_n(\vec{k}, \vec{r}). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Como a auto-função $\Psi_n(\vec{k}, \vec{r})$ também precisa satisfazer o teorema de Bloch (2.13), o somatório da equação (2.11) é tomada somente para orbitais de Bloch $\phi_{n'}(\vec{k}, \vec{r})$ com o mesmo valor de \vec{k} .

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

$$E_n(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_n | H | \Psi_n \rangle}{\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle} = \frac{\int dr \Psi_n^* H \Psi_n}{\int dr \Psi_n^* \Psi_n} \quad (2.14)$$

Substituindo (2.11) em (2.14) e modificando os índices mudos temos:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\sum_{n,n'=1}^j c_{in}^* c_{in'} \langle \phi_n | H | \phi_{n'} \rangle}{\sum_{n,n'=1}^j c_{in}^* c_{in'} \langle \phi_n | \phi_{n'} \rangle} \equiv \frac{\sum_{n,n'=1}^j H_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}}{\sum_{n,n'=1}^j S_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}}. \quad (2.15)$$

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

$$H_{nn'}(\vec{k}) = \langle \phi_n | H | \phi_{n'} \rangle \quad (2.16)$$

$$S_{nn'}(\vec{k}) = \langle \phi_n | \phi_{n'} \rangle \quad (2.17)$$

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

$$\frac{\partial E_i(\vec{k})}{\partial c_{in}^*} = \frac{\sum_{n'=1}^N H_{nn'}(\vec{k}) c_{in'}}{\sum_{n'=1}^N S_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}} - \frac{\sum_{n'=1}^N H_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}}{\left(\sum_{n'=1}^N S_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'} \right)^2} \sum_{n'=1}^N S_{nn'}(\vec{k}) c_{in'} = 0 \quad (2.18)$$

Multiplicando os dois lados da equação(2.18) por $\sum_{n'=1}^N S_{nn'}(\vec{k}) c_{in}^* c_{in'}$ e usando a expressão (2.14) no segundo termo, obtemos

$$\sum_{n'}^N H_{nn'}(\vec{k}) c_{in'} = E_i(\vec{k}) \sum_{n'}^N S_{nn'}(\vec{k}) c_{in'} \quad (2.19)$$

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

$$c_i = \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ \cdot \\ \cdot \\ c_{iN} \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

com isso escrevemos

$$Hc_i = E_i(\vec{k})Sc_i. \quad (2.21)$$

Podemos ainda transpor o lado direito da equação (2.21), obtendo-se

$$[H - E_i(\vec{k})S]c_i = 0. \quad (2.22)$$

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

$$\det[H - ES] = 0, \quad (2.23)$$

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

2.4 MÉTODO DE *TIGHT-BINDING* APLICADO AO MOS_2

Escolhamos o conjunto de orbitais atômicos d_{z^2} , d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$, referentes às autofunções do hamiltoniano do átomo de molibdênio isolado, como a base para nosso método LCAO (combinação linear de orbitais atômicos). Tal escolha é justificada pelo resultado da densidade de estados obtida via DFT próximo ao *gap* nos vales K e K' , que são os pontos da rede recíproca mais relevantes à absorção óptica. Indiquemos tal conjunto por $\varphi_l(\vec{r})$, onde $l = 0, 1, 2$ é o índice do orbital atômico d_{z^2} , d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$, respectivamente. Podemos então construir a soma de Bloch:

$$\phi_l(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \varphi_l(\vec{r} - \vec{R}), \quad (2.24)$$

onde \vec{R} percorre os pontos da rede de Bravais, correspondentes às posições dos núcleos dos átomos Mo. Nota-se prontamente que a função acima satisfaz o teorema de Bloch: $\phi_l(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi_l(\vec{k}, \vec{r})$ para

qualquer vetor de onda \vec{k} e vetor de rede \vec{R} . A autofunção do sistema pode ser escrita na forma:

$$\Psi^n(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_l c_l^n(\vec{k}) \phi_l(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.25)$$

tal qual indicado em (2.9), onde n é um índice da banda. A equação de Schrödinger se torna, portanto:

$$H \sum_{l, \vec{R}} \frac{1}{\sqrt{N}} c_l^n(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} |\varphi_l(\vec{r} - \vec{R})\rangle = E^n \sum_{l, \vec{R}} \frac{1}{\sqrt{N}} c_l^n(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} |\varphi_l(\vec{r} - \vec{R})\rangle. \quad (2.26)$$

Projetando ambos os lados da equação com $\langle \varphi_{l'}(\vec{r}) |$:

$$\sum_{l, \vec{R}} c_l^n(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \langle \varphi_{l'}(\vec{r}) | H | \varphi_l(\vec{r} - \vec{R}) \rangle = E^n \sum_{l, \vec{R}} c_l^n(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \langle \varphi_{l'}(\vec{r}) | \varphi_l(\vec{r} - \vec{R}) \rangle. \quad (2.27)$$

Para facilitar os cálculos, façamos a translação $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{R}$. Eliminando o fator comum $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ dos dois lados, ficamos com:

$$\sum_{l, \vec{R}} c_l^n(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \varphi_{l'}(\vec{R}) | H | \varphi_l(\vec{0}) \rangle = E^n \sum_{l, \vec{R}} c_l^n(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \varphi_{l'}(\vec{R}) | \varphi_l(\vec{0}) \rangle. \quad (2.28)$$

Usemos a aproximação de primeiros vizinhos: só consideremos o *hopping* e o *overlap* entre primeiros vizinhos. Em tal aproximação, o vetor \vec{R} deve ser considerado como igual a \vec{R}_j , com $j = 1, 2, \dots, 6$ tal qual indicado na figura 2.1. Além disso, como a base considerada é ortonormal não há *overlap* entre os orbitais:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{l'}(\vec{R}) | \varphi_l(\vec{0}) \rangle &= \delta(l, l') \delta(\vec{R}, \vec{0}), \\ \langle \varphi_{l'}(\vec{R}) | H | \varphi_l(\vec{0}) \rangle &= H_{l', l}(\vec{R}) \\ &= t_{l', l}(\vec{R}_j) \delta(\vec{R}, \vec{R}_j) + \epsilon_{l'} \delta(\vec{R}, \vec{0}) \delta(l', l), \end{aligned} \quad (2.29)$$

onde $t_{l', l}(\vec{R}_j)$ é a integral de *hopping* entre o orbital l no átomo da origem e o orbital l' no átomo em \vec{R}_j e $\epsilon_{l'}$ é a energia do orbital l' . Substituindo as relações acima em (2.28):

$$\left(\sum_l c_l^n(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} t_{l', l}(\vec{R}_j) \right) + \epsilon_{l'} c_{l'}^n(\vec{k}) = E^n c_{l'}^n(\vec{k}). \quad (2.30)$$

Os vetores \vec{R}_j , chamados vetores de *hopping*, estão descritos na tabela 2.1. A menos da constante a , eles equivalem aos cossenos diretores utilizados nas integrais de dois corpos de Slater que podem ser utilizadas para obter uma expressão para os *hoppings* em 2.30: $\vec{R}_j = a(l \hat{x} + m \hat{y} + n \hat{z})$. Para os orbitais utilizados como base, tais integrais assumem as seguintes formas:

Tabela 2.1: Coordenadas dos vetores de *hopping* do *bulk* monocamada de MoS₂, onde a é a constante de rede.

j	\vec{R}_j
1	$a\hat{x}$
2	$a\left(\frac{1}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{y}\right)$
3	$a\left(-\frac{1}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{y}\right)$
4	$-a\hat{x}$
5	$a\left(-\frac{1}{2}\hat{x} - \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{y}\right)$
6	$a\left(\frac{1}{2}\hat{x} - \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{y}\right)$

$$\begin{aligned}
t_{0,0} &= \frac{3}{4} (l^2 + m^2)^2 V_{dd\delta} + 3n^2 (l^2 + m^2) V_{dd\pi} + \left(n^2 - \frac{1}{2} (l^2 + m^2)\right)^2 V_{dd\sigma}, \\
t_{0,1} &= \frac{\sqrt{3}}{2} lm (n^2 + 1) V_{dd\delta} - 2\sqrt{3}lmn^2 V_{dd\pi} + \sqrt{3}lm \left(n^2 - \frac{1}{2} (l^2 + m^2)\right) V_{dd\sigma}, \\
t_{0,2} &= \frac{\sqrt{3}}{4} (n^2 + 1) (l^2 - m^2) V_{dd\delta} + \sqrt{3}n^2 (m^2 - l^2) V_{dd\pi} + \frac{\sqrt{3}}{2} (l^2 - m^2) \left(n^2 - \frac{1}{2} (l^2 + m^2)\right) V_{dd\sigma}, \\
t_{1,1} &= (l^2 m^2 + n^2) V_{dd\delta} + (-4l^2 m^2 + l^2 + m^2) V_{dd\pi} + 3l^2 m^2 V_{dd\sigma}, \\
t_{1,2} &= \frac{3}{2} lm (l^2 - m^2) V_{dd\sigma} + 2lm (m^2 - l^2) V_{dd\pi} + \frac{1}{2} lm (l^2 - m^2) V_{dd\delta}.
\end{aligned} \tag{2.31}$$

Substituindo as integrais acima em (2.30), obtemos finalmente a expressão para o hamiltoniano do *tight binding*:

$$H(\vec{k}) = \begin{pmatrix} \epsilon_0 + h_0 & h_1 & h_2 \\ h_1^* & \epsilon_1 + h_{11} & h_{12} \\ h_2^* & h_{12}^* & \epsilon_1 + h_{22} \end{pmatrix}, \tag{2.32}$$

onde ϵ_0 é a energia do orbital $l' = 0$ (d_{z^2}), ϵ_1 é a energia dos orbitais $l' = 1, 2$ (d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$) e os elementos h do hamiltoniano são dados pelas seguintes expressões:

$$\begin{aligned}
h_0 &= 2t_{00} (\cos 2\alpha + 2 \cos \alpha \cos \beta), \\
h_1 &= -2\sqrt{3}t_{20} \text{sen } \alpha \text{sen } \beta, \\
h_2 &= 2t_{20} (\cos 2\alpha - 2 \cos \alpha \cos \beta), \\
h_{11} &= 2t_{11} \cos 2\alpha + (t_{11} + 3t_{22}) \cos \alpha \cos \beta, \\
h_{22} &= 2t_{22} \cos 2\alpha + (3t_{11} + t_{22}) \cos \alpha \cos \beta, \\
h_{12} &= \sqrt{3}(t_{22} - t_{11}) \text{sen } \alpha \text{sen } \beta,
\end{aligned} \tag{2.33}$$

onde os hoppings t agora são constantes com dimensões de energia, definidos como os hoppings entre os

orbitais nos átomos em $\vec{R} = \vec{0}$ e $\vec{R} = \vec{R}_1$ e os ângulos $\alpha = \frac{1}{2}k_x a$ e $\beta = \frac{\sqrt{3}}{2}k_y a$ foram definidos para conveniência na notação. Nota-se a semelhança com o hamiltoniano obtido em (44), à exceção dos termos obtidos através do uso dos *hoppings* indiretos não considerados aqui.

2.5 O MÉTODO DE PARTIÇÃO DE LÖWDIN

O método de partição de Löwdin é um método geral e poderoso para obter a diagonalização aproximada de um Hamiltoniano (45). É similar à teoria convencional de perturbação estacionária, porém mais poderosa pois não distingue entre estados degenerados e não-degenerados. Esse método utiliza um operador unitário anti-hermitiano S , de maneira que obtemos o seguinte Hamiltoniano transformado

$$\tilde{H} = e^{-S} H e^S \approx H + [H, S] + \frac{1}{2} [[H, S], S] \quad (2.34)$$

tal que S tem a seguinte forma

$$S = \begin{pmatrix} 0 & M \\ -M^\dagger & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.35)$$

sendo M uma matriz arbitrária. O Hamiltoniano inicial é dividido em blocos:

$$H = \begin{pmatrix} H_0 & T \\ T^\dagger & \delta \end{pmatrix}, \quad (2.36)$$

em que H_0 é a parte do Hamiltoniano inicial que modela as bandas de nosso interesse e T é a matriz de interação entre os subespaços H_0 e δ , tendo como única condição para a matriz H que os elementos da matriz T sejam pequenos com relação aos autovalores da matriz δ . Nós queremos que o Hamiltoniano transformado na equação (2.34) seja bloco-diagonal. Portanto, a matriz M pode ser obtida através da equação:

$$T + H_0 M - M \delta + M T^\dagger M = 0. \quad (2.37)$$

Mantendo apenas os termos de ordem até 2 em δ^{-1} a matriz M pode ser expressa como:

$$M \approx T \delta^{-1} + H_0 T \delta^{-2}. \quad (2.38)$$

Inserindo essa expressão na equação (2.37), o primeiro elemento inclui o Hamiltoniano efetivo

$$H_{ef} = H_0 - T\delta^{-1}T^\dagger, \quad (2.39)$$

onde os termos de segunda ordem em δ^{-1} foram negligenciados.

2.6 MODELO EFETIVO $K \cdot P$ DA MONOCAMADA DE MoS_2

Nossa intenção é chegar a um modelo de duas bandas, que é um modelo mais tratável algebricamente e muito utilizado na literatura, a partir do hamiltoniano em (2.32). Para tanto, inicialmente expandamos o hamiltoniano em torno dos pontos K e K' da rede recíproca. A fim de obter um modelo para os dois vales, introduzimos um índice de vale $\tau = \pm 1$ para os vales $K = \frac{4\pi}{3a}\hat{x}$ e $K' = -\frac{4\pi}{3a}$, respectivamente. Visto que as duas bandas do modelo supracitado são compostas pelos orbitais d_{z^2} e d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$, efetuemos também a seguinte mudança de base:

$$\begin{aligned} |\psi_c^\tau\rangle &= |d_{z^2}\rangle, \\ |\psi_v^\tau\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{x^2-y^2} + i\tau d_{xy}). \end{aligned} \quad (2.40)$$

Chegamos então à seguinte forma para o hamiltoniano:

$$H_{\text{aprox}} = \begin{pmatrix} \epsilon_0 - 3t_{00} & \sqrt{\frac{27}{8}}a t_{20}(k_x - i\tau k_y) & -\sqrt{\frac{27}{8}}a t_{20}(k_x + i\tau k_y) \\ \sqrt{\frac{27}{8}}a t_{20}(k_x + i\tau k_y) & \epsilon_1 - \frac{3}{2}(t_{11} + t_{22}) & -\sqrt{\frac{27}{16}}a(t_{11} - t_{22})(k_x - i\tau k_y) \\ \sqrt{\frac{27}{8}}a t_{20}(k_x - i\tau k_y) & -\sqrt{\frac{27}{16}}a(t_{11} - t_{22})(k_x + i\tau k_y) & \epsilon_1 - \frac{3}{2}(t_{11} + t_{22}) \end{pmatrix}. \quad (2.41)$$

Aplicando o método de partição de Löwdin da seção anterior e adicionando o termo de interação spin-órbita à banda de valência, chegamos à clássica formulação do modelo de 2 bandas do *bulk* monocamada de MoS_2 :

$$\hat{H} = \nu\hbar(\tau\sigma_x k_x + \sigma_y k_y) + \frac{\Delta}{2}\sigma_z + \frac{1}{2}\lambda_{so}s_z\tau(1 - \sigma_z), \quad (2.42)$$

onde temos ν a velocidade de férmion, \hbar a constante de Planck, $\tau = \pm 1$ um número quântico indicando vale K ou K' , $s_z = \pm 1$ o spin real, Δ o *gap* entre as bandas de condução e valência, λ_{so} o acoplamento spin-órbita, k_x e k_y as coordenadas do espaço recíproco e $\sigma_{x,y,z}$ as matrizes de Pauli atuando no espaço dos pseudospin:

$$\begin{aligned}
\sigma_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \\
\sigma_y &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \\
\sigma_z &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{2.43}$$

Tal hamiltoniano assemelha-se ao clássico modelo do grafeno, tal qual utilizado em (46). A diferença fica no *gap* relativamente grande entre as bandas e no efeito spin-órbita que atua majoritariamente na banda de valência. Outro atributo deste hamiltoniano é a simetria de inversão temporal, representada na relação $[\hat{H}, \sigma_x \hat{K}] = 0$, onde \hat{K} é o operador de conjugado complexo.

Utilizando a forma matricial das matrizes de Pauli e a igualdade $at = \nu \hbar$, o hamiltoniano em (2.42) pode ser escrito na forma matricial como abaixo:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \frac{\Delta}{2} & at(\tau k_x - ik_y) \\ at(\tau k_x + ik_y) & -\frac{\Delta}{2} + \lambda_{so} s_z \tau \end{pmatrix}. \tag{2.44}$$

2.7 BULK MONOCAMADA DE MOS₂

No *bulk* monocamada, ou seja, uma única camada bidimensional infinita, não há confinamento no plano horizontal e podemos tratar k_x e k_y como números quânticos. Usando a forma matricial em (2.44), a equação de autovalor e autovetor fica:

$$\begin{pmatrix} \frac{\Delta}{2} & at(\tau k_x - ik_y) \\ at(\tau k_x + ik_y) & -\frac{\Delta}{2} + \lambda_{so} s_z \tau \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \end{pmatrix}. \tag{2.45}$$

Como estamos à procura de soluções não-triviais, ficamos com a imposição de que o seguinte determinante deve se anular, resultando na seguinte equação:

$$\begin{vmatrix} \frac{\Delta}{2} - E & \nu \hbar (\tau k_x - ik_y) \\ \nu \hbar (\tau k_x + ik_y) & -\frac{\Delta}{2} + \lambda_{so} s_z \tau - E \end{vmatrix} = 0, \tag{2.46}$$

a qual gera a seguinte expressão para os autovalores da energia, onde \pm representa os estados da banda de condução e valência, respectivamente:

$$E_{\pm}(k_x, k_y) = \frac{\lambda_{so} s_z \tau}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta - \lambda_{so} s_z \tau}{2}\right)^2 + a^2 t^2 (k_x^2 + k_y^2)}. \tag{2.47}$$

Os parâmetros utilizados no resto deste trabalho têm os seguintes valores:

$$\begin{aligned}
\Delta &= 1660 \text{ meV}, \\
\lambda_{so} &= 75 \text{ meV}, \\
a &= 0,3193 \text{ nm}, \\
t &= 1100 \text{ meV}.
\end{aligned}
\tag{2.48}$$

A expressão para a energia gera cones correspondentes às bandas de condução e valência ao redor dos pontos K e K' na Zona de Brillouin, conforme exibido na figura 2.4. Tal figura foi obtida através da plotagem direta da expressão da energia do *bulk* monocamada em (2.47). Nota-se em tal figura a abertura do *gap* entre as bandas, *gap* este variável com o vale e o *spin* real devido ao termo de acoplamento spin-órbita que no modelo $k \cdot p$ utilizado é adicionado apenas à banda de valência. No gráfico e acima, notamos a simetria de inversão temporal $E(\vec{k}, \tau, s_z) = E(-\vec{k}, -\tau, -s_z)$, conforme esperado a partir da observação da comutação do hamiltoniano em (2.42) com o operador de inversão temporal $\sigma_x \hat{K}$.

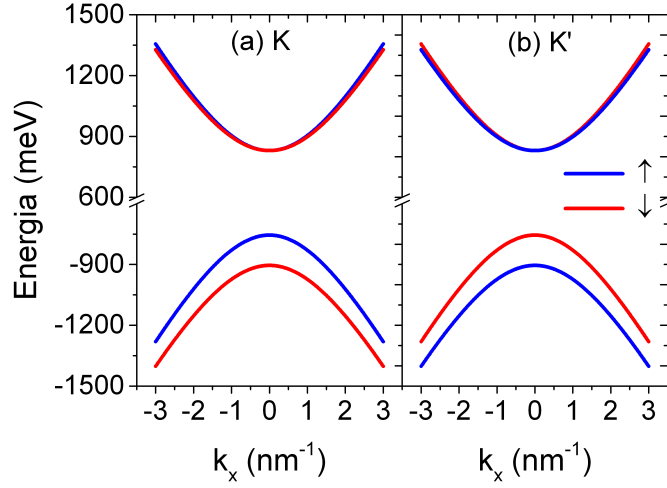


Figura 2.4: Dispersão de energia próximo aos pontos (a) K e (b) K' nas bandas de condução e valência de um 2D-*bulk* monocamada de MoS₂, para spin real *up* (azul) e *down* (vermelho).

Pode-se ver também o forte acoplamento do termo de spin ao GLV (grau de liberdade de vale), proporcionado pelo forte efeito spin-órbita. Esse efeito, representado pelo último termo na definição (2.42), depende do produto $\lambda_{so}s_z\tau$, o que, junto com a SIT requer que as bandas degeneradas em vales opostos tenham também spins opostos. Tal degenerescência implica que transições apenas de spin são proibidas (47), devendo haver também uma transição de vale. Levando em conta a grande separação dos vales no espaço recíproco e a consequente supressão do espalhamento entre vales opostos, os MTDCs possuem um alto tempo de coerência de spin (48), sugerindo sua aplicação nos promissores campos da spintrônica e da valetrônica.

A partir do sistema (2.45), pode-se também obter as funções de onda correspondentes:

$$|\pm, \vec{k}, \tau, s_z\rangle = |s_z\rangle \otimes \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\vartheta_{\pm}}{2}\right) e^{-i\phi_{\vec{k}}/2} \\ \tau \text{sen}\left(\frac{\vartheta_{\pm}}{2}\right) e^{i\phi_{\vec{k}}/2} \end{pmatrix} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (2.49)$$

onde temos o *gap* adimensional $\delta = \left(\frac{\Delta - \lambda_{so} s_z \tau}{2ka t}\right)$, $\cos(\vartheta_{\pm}) = \frac{2}{1 + (\pm\delta + \sqrt{\delta^2 + 1})^2}$ e $\text{tg}(\phi_{\vec{k}}) = k_y/k_x$ e $|+, \vec{k}, \tau, s_z\rangle$ e $|-, \vec{k}, \tau, s_z\rangle$ são os autovetores da banda de condução e valência, respectivamente. Nota-se aqui que mesmo no *bulk* monocamada, há uma mistura entre os estados de condução e valência, mistura esta que aumenta com a distância aos vales K e K' , explicando assim a quebra de degenerescência de spin no mesmo vale na banda de condução observada na figura 2.4.

2.8 SISTEMAS CONFINADOS (PONTO E ANÉIS QUÂNTICOS)

Nos sistemas confinados, k_x e k_y são quantizados e devem ser tratados não mais como números quânticos e sim como operadores derivativos:

$$\begin{aligned} k_x &\rightarrow -i\partial_x, \\ k_y &\rightarrow -i\partial_y. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Os sistemas confinados podem assumir formas arbitrárias. Escolhemos aqui o estudo dos pontos e anéis quânticos circulares, onde o confinamento assume uma forma com simetria polar, tal qual visto na figura 2.5. Para o PQ (ponto quântico), o confinamento geométrico é parametrizado pelo raio externo R enquanto que no AQ (anel quântico), tal confinamento é parametrizado pelos raios interno (R_1) e externo (R_2).

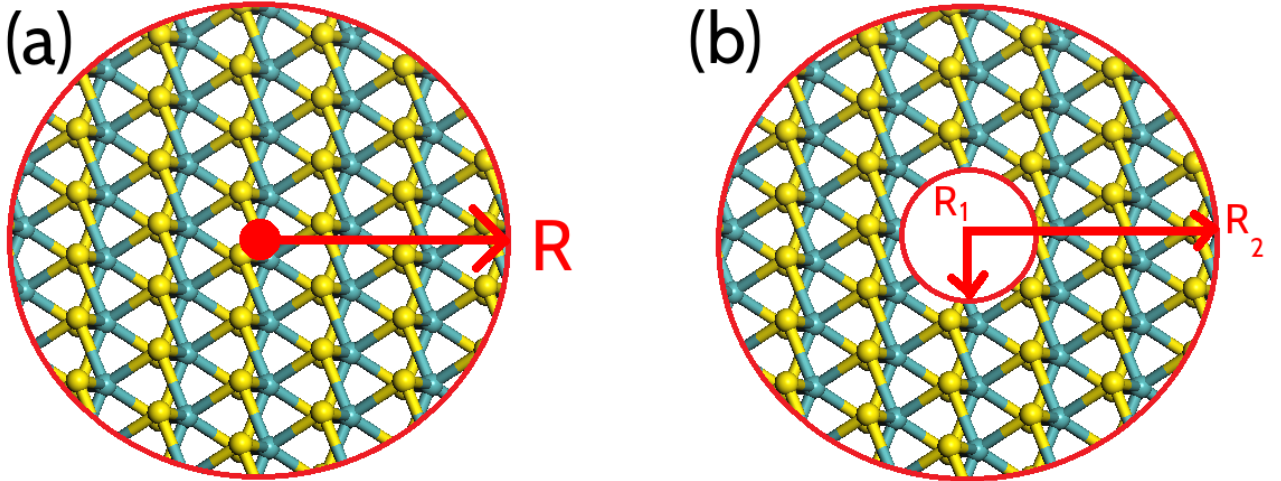


Figura 2.5: Representação esquemática de (a) pontos quânticos e (b) anéis quânticos de MoS_2 .

A modelagem matemática a partir da simples adição de um termo potencial escalar infinito leva ao chamado paradoxo de Klein, no qual o fluxo da onda plana refletida nas paredes do potencial é maior que

o fluxo da onda plana incidente devido ao aumento da contribuição dos estados de energia negativa (49). Um modo de evitar esse paradoxo é a consideração de que a massa da partícula se torna infinita fora da região do confinamento, a chamada condição de contorno de massa infinita (CCMI):

$$M(\vec{r}) = \begin{cases} \infty, & \text{se } \vec{r} \text{ dentro,} \\ 0, & \text{se } \vec{r} \text{ fora.} \end{cases} \quad (2.51)$$

Tal condição é matematicamente representada através da adição do termo de massa infinita $M(r)\sigma_z$ ao hamiltoniano original da partícula. Segue-se que para confinamentos circularmente simétricos, o termo de massa depende apenas da posição radial.

Para o ponto quântico de raio R , o termo de massa assume a forma

$$M(r) = \begin{cases} \infty, & \text{se } r > R, \\ 0, & \text{se } r < R. \end{cases} \quad (2.52)$$

enquanto que para o anel quântico de raios interno e externo (R_1, R_2) , temos as condições

$$M(r) = \begin{cases} \infty, & \text{se } r < R_1, \\ 0, & \text{se } R_1 < r < R_2, \\ \infty, & \text{se } r > R_2. \end{cases} \quad (2.53)$$

O hamiltoniano para um sistema sob confinamento circular torna-se, portanto:

$$\hat{H} = a t(\tau\sigma_x k_x + \sigma_y k_y) + \frac{\Delta}{2}\sigma_z + \frac{1}{2}\lambda_{so} s_z \tau(1 - \sigma_z) + M(r)\sigma_z. \quad (2.54)$$

A CCMI para o grafeno sob confinamento circular torna-se uma restrição sobre os componentes dos pseudoespiniores na fronteira do domínio:

$$\begin{cases} \psi_b = i\tau e^{i\tau\phi} \psi_a, & \text{na fronteira externa e} \\ \psi_b = -i\tau e^{-i\tau\phi} \psi_a, & \text{na fronteira interna.} \end{cases} \quad (2.55)$$

Essa condição, utilizada em (46) se mantém válida para os pontos e anéis quânticos de MoS₂, assim como deduzido no apêndice, e será essa a utilizada no resto deste trabalho.

2.9 PONTO QUÂNTICO

Para o ponto quântico, tendo em vista a simetria rotacional dos sistemas considerados e os operadores acima, convertemos o hamiltoniano de coordenadas cartesianas (x, y) para coordenadas polares (r, ϕ) , obtendo:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \frac{\Delta}{2} + M(r) & -ia t e^{-i\tau\phi} \left(\tau \partial_r - \frac{i}{r} \partial_\phi \right) \\ -ia t e^{i\tau\phi} \left(\tau \partial_r + \frac{i}{r} \partial_\phi \right) & -\frac{\Delta}{2} + \lambda_{so} s_z \tau + M(r) \end{pmatrix} text, \quad (2.56)$$

na qual o termo de massa $M(r)$ é dado pela definição (2.52). A equação de autovalor do elétron/buraco é expressa como a relação abaixo, onde $|\chi\rangle$ e E são os autovetores (funções de onda) e autovalores (energia) do operador \hat{H} :

$$\hat{H} |\chi\rangle = E |\chi\rangle . \quad (2.57)$$

Pode ser prontamente observado que o hamiltoniano em (2.56) não comuta com o operador momento angular $\hat{L}_z = -i\hbar\partial_\phi$, ou seja, que $[\hat{H}, L_z] \neq 0$. Podemos, entretanto, definir um operador quântico $J_z = -i\hbar\partial_\phi + \hbar\frac{\tau}{2}\sigma_z$, cujas autofunções são da forma abaixo, onde m é o momento angular total e $a(r), b(r)$ as componentes radiais das funções de onda:

$$|\chi_m\rangle = e^{i(m-\frac{\tau}{2})\phi} \begin{pmatrix} a(r) \\ e^{i\tau\phi} b(r) \end{pmatrix} e \quad (2.58)$$

$$J_z |\chi_m\rangle = m\hbar |\chi_m\rangle .$$

Pode ser facilmente constatado que $[H, J_z] = 0$, o o que implica simetria circular e que os autovetores χ de H têm a mesma forma dos de J_z . Aplicando então o operador \hat{H} nos autovetores de J_z , obtemos duas equações diferenciais acopladas para as componentes radiais a partir da equação de autovalor em (2.45):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta}{2} a(r) - ia t \left[\tau \frac{\partial b}{\partial r} + \left(\frac{m + \frac{\tau}{2}}{r} \right) b(r) \right] &= E a(r) , \\ -ia t \left[\tau \frac{\partial a}{\partial r} - \left(\frac{m - \frac{\tau}{2}}{r} \right) a(r) \right] + \left(-\frac{\Delta}{2} + \lambda_{so} s_z \tau \right) b(r) &= E b(r) . \end{aligned} \quad (2.59)$$

Por conveniência, definimos então as variáveis adimensionais:

$$\begin{aligned}
\delta &= \frac{\Delta/2}{|E|}, \\
\lambda &= \frac{\lambda_{so}}{|E|}, \\
\rho &= \frac{|E|}{\hbar\nu}r = \frac{|E|}{at}r, \\
s_E &= \frac{E}{|E|}, \\
\gamma &= (s_E - \delta)(s_E + \delta - \lambda s_z \tau), \\
c_E &= i \frac{s_E - \delta}{\sqrt{\gamma}}, \\
\gamma_\rho &= \frac{1}{at} \sqrt{\left(E - \frac{\Delta}{2}\right) \left(E + \frac{\Delta}{2} - \lambda_{so} s_z \tau\right)}.
\end{aligned} \tag{2.60}$$

Desacoplando as equações (2.59), obtemos a seguinte expressão geral para a autofunção de \hat{H} :

$$\chi(r, \phi) = e^{i(m-\frac{\tau}{2})\phi} \begin{pmatrix} H_{m-\frac{\tau}{2}}^{(1,2)}(\sqrt{\gamma}\rho) \\ e^{i\tau\phi} c_E H_{m+\frac{\tau}{2}}^{(1,2)}(\sqrt{\gamma}\rho) \end{pmatrix}, \tag{2.61}$$

onde $H_n^{(1,2)} = J_n \pm i Y_n$ são as funções de Hankel definidas em termo das funções de Bessel de primeiro (J_n) e segundo (Y_n) tipo de ordem n . No ponto quântico, a origem deve ser um ponto regular e portanto deve envolver funções de Bessel do primeiro tipo ao invés das de Hankel em (2.61). A autofunção geral do ponto quântico é dada por:

$$\chi(r, \phi) = e^{i(m-\frac{\tau}{2})\phi} \begin{pmatrix} J_{m-\frac{\tau}{2}}(\sqrt{\gamma}\rho) \\ e^{i\tau\phi} c_E J_{m+\frac{\tau}{2}}(\sqrt{\gamma}\rho) \end{pmatrix}. \tag{2.62}$$

Impondo a CCMI na borda externa do PQ $b(R) = i\tau a(R)$, obtemos a equação de autovalor transcendental para as energias do ponto quântico:

$$c_E J_{m+\frac{\tau}{2}}(\sqrt{\gamma}P) = i\tau J_{m-\frac{\tau}{2}}(\sqrt{\gamma}P), \tag{2.63}$$

na qual $P = |E|R/at$ é o raio adimensional do ponto quântico. Essa equação pode ser resolvida de forma numérica para diferentes valores de m , s_z e τ , conforme exibido na figura 2.6 onde mostra-se a dispersão da energia do ponto quântico com raio $R = 40 nm$. Há muita física interessante acontecendo nessa figura. O primeiro efeito notável é a quebra de simetria do momento angular dentro do mesmo vale: $E^\tau(m) \neq E^\tau(-m)$. Isso ocorre devido ao acoplamento do potencial de confinamento ao pseudospin orbital, causando a quebra de simetria de inversão temporal efetiva, similar aos pontos/anéis quânticos de grafeno (46). É, porém, notável que a simetria real de inversão temporal é mantida, visto que a inversão do spin, do vale e do momento angular não altera a energia, conforme visto na figura 2.6: $E(\tau, s_z, m) =$

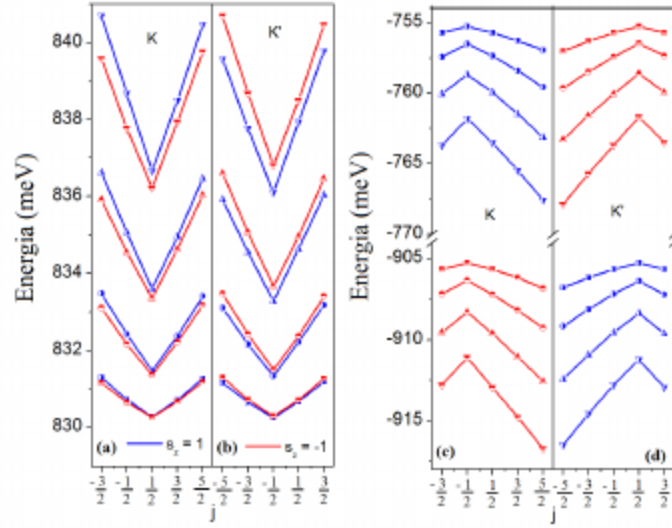


Figura 2.6: Espectro de energia para as 4 primeiras bandas de condução (a, b) e valência (c, d) para um ponto quântico com $R = 40nm$ (a, b) e $R = 70nm$ (c, d) nos vales K e K'. As curvas vermelhas se referem a spin-down ($s_z = -1$) e as azuis a spin-up ($s_z = +1$)

$E(-\tau, -s_z, -m)$. Nota-se também a quebra de simetria entre os estados na banda de condução e valência devido ao termo spin-órbita, adicionada na forma $\lambda_{so}s_z\tau(1 - \sigma_z)$ ao hamiltoniano. Tal termo adicional pode ser provado não comutar com o hamiltoniano ou com o operador de inversão efetiva num mesmo vale $P = I_\tau \otimes \sigma_x$.

Também pode-se notar que o estado fundamental corresponde a $m = \frac{\tau}{2}$ para o estado da condução e $m = -\frac{\tau}{2}$, o que pela definição do momento angular efetivo corresponde a um estado com momento angular orbital nulo, corroborando para a validade de tal definição.

A equação transcendental em (2.63) foi resolvida, com base nos parâmetros supracitados, usando o programa *Mathematica* (50), visto que não pode ser obtida uma expressão algébrica para sua solução. Com a resolução da equação para diversos tamanhos de PQ na figura 2.7, observamos o efeito da mudança do raio do ponto quântico em sua energia do estado fundamental: a diminuição do confinamento geométrico causado pelo aumento do raio do PQ leva a uma diminuição do valor absoluto da energia tanto na banda de condução quanto na de valência, tendendo assintoticamente a seu valor para o mesmo vale e spin no *bulk* monocamada. Nota-se também que as SIT se mantêm inalteradas não importando o tamanho do PQ, mostrando ser essa uma propriedade fundamental da simetria circular do sistema. Outro efeito visível na figura é o confinamento reforçando o *splitting* na banda de condução e de valência, o que é atribuído ao fato da fronteira reforçar a mistura entre as bandas, levando a um considerável efeito spin-órbita mesmo na banda de condução visto que o termo de interação spin-órbita $\lambda_{so}s_z\tau(1 - \sigma_z)$ não comuta com o hamiltoniano total do sistema (2.56).

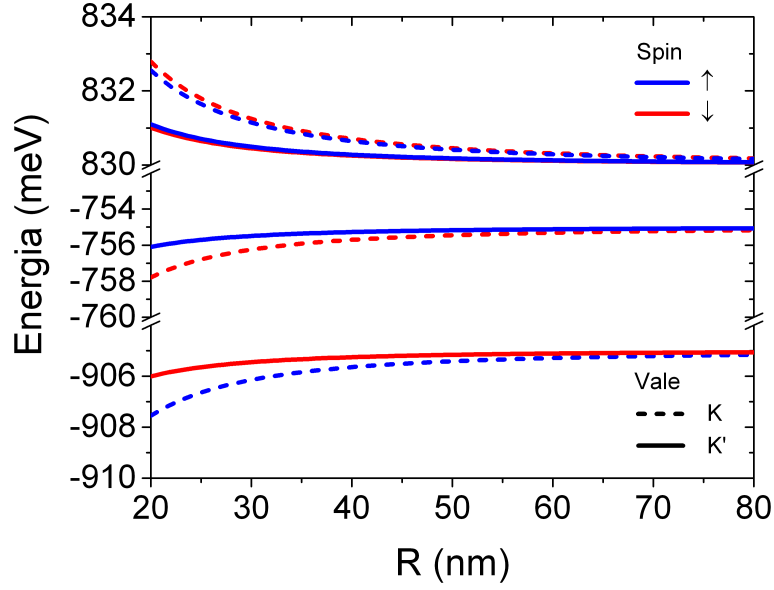


Figura 2.7: Energia do estado fundamental nas bandas de condução e valência em função do raio do ponto quântico, para os vales K (linha cheia) e K' (linha pontilhada) e spin *up* (azul) e *down* (vermelho).

2.10 ANEL QUÂNTICO

No anel quântico, a origem não precisa ser um ponto regular, visto que está dentro do potencial de confinamento. O hamiltoniano na forma polar continua da mesma forma que a em (2.56), apenas com o termo de massa substituído por (2.53). A simetria circular implica que devemos portanto usar uma combinação linear de funções linearmente independentes, porém da mesma forma como as de Hankel em (2.61). A autofunção geral do anel quântico é dada por:

$$\chi(r, \phi) = \alpha e^{i(m-\frac{\tau}{2})\phi} \begin{pmatrix} H_{m-\frac{\tau}{2}}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho) \\ e^{i\tau\phi} c_E H_{m+\frac{\tau}{2}}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho) \end{pmatrix} + \beta e^{i(m-\frac{\tau}{2})\phi} \begin{pmatrix} H_{m-\frac{\tau}{2}}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho) \\ e^{i\tau\phi} c_E H_{m+\frac{\tau}{2}}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho) \end{pmatrix}, \quad (2.64)$$

onde α e β são constantes a serem determinadas a partir da CCMI, que equivalem a $b(R_2) = i\tau a(R_2)$ na borda externa e $b(R_1) = -i\tau a(R_1)$ na borda interna. Aplicando tais condições à autofunção em (2.61) e impondo a condição de não-trivialidade das soluções, obtemos enfim a equação secular para o anel quântico:

$$\frac{H_{m-\tau/2}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho_2) + ic_E\tau H_{m+\tau/2}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho_2)}{H_{m-\tau/2}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho_1) - ic_E\tau H_{m+\tau/2}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho_1)} = \frac{H_{m-\tau/2}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho_2) + ic_E\tau H_{m+\tau/2}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho_2)}{H_{m-\tau/2}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho_1) - ic_E\tau H_{m+\tau/2}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho_1)}, \quad (2.65)$$

onde $\rho_2 = |E|R_2/at$ e $\rho_1 = |E|R_1/at$ são os raios adimensionais externo e interno, respectivamente. Podemos observar o efeito da SIT real fazendo as substituições

$$\begin{aligned}
\tau &\rightarrow -\tau, \\
s_z &\rightarrow -s_z \text{ e} \\
m &\rightarrow -m
\end{aligned} \tag{2.66}$$

na equação (2.65) acima. O fator γ não é alterado por depender do produto $\tau \cdot s_z$: $\gamma = (s_E - \delta)(s_E + \delta - \lambda s_z \tau)$, bem como a constante de acoplamento $c_E = i(s_E - \delta)/\gamma$. Ficamos então com

$$\frac{H_{-m+\tau/2}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho_2) - ic_E\tau H_{-m-\tau/2}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho_2)}{H_{-m+\tau/2}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho_1) + ic_E\tau H_{-m-\tau/2}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho_1)} = \frac{H_{-m+\tau/2}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho_2) - ic_E\tau H_{-m-\tau/2}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho_2)}{H_{-m+\tau/2}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho_1) + ic_E\tau H_{-m-\tau/2}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho_1)}, \tag{2.67}$$

onde aplicando a condição de paridade das funções de Hankel $H_{-n}^{(1,2)} = (-1)^n H_n^{(1,2)}$ obtemos a mesma equação, provando assim a invariância algébrica da equação de autovalor em relação à SIT real.

Podemos também testar a validade da equação (2.65) testando seu limite quando o *gap* (Δ) e o termo de interação spin-órbita (λ_{so}) tendem ambos a zero, o que corresponde a tomar o limite do grafeno. Matematicamente, temos os seguintes limites para o termos de energia γ e de acoplamento c_E :

$$\begin{aligned}
\gamma &= (s_E - \delta)(s_E + \delta - \lambda s_z \tau) \rightarrow s_E^2 = 1 \text{ e} \\
c_E &= i \frac{(s_E - \delta)}{\sqrt{\gamma}} \rightarrow i s_E.
\end{aligned} \tag{2.68}$$

E, portanto, a equação de autovalor do MoS₂ no limite do grafeno torna-se idêntica à utilizada para o grafeno em (46):

$$\frac{H_{m-\tau/2}^{(1)}(\rho_2) - s_E\tau H_{m+\tau/2}^{(1)}(\rho_2)}{H_{m-\tau/2}^{(1)}(\rho_1) + s_E\tau H_{m+\tau/2}^{(1)}(\rho_1)} = \frac{H_{m-\tau/2}^{(2)}(\rho_2) - s_E\tau H_{m+\tau/2}^{(2)}(\rho_2)}{H_{m-\tau/2}^{(2)}(\rho_1) + s_E\tau H_{m+\tau/2}^{(2)}(\rho_1)}. \tag{2.69}$$

A solução numérica para essa equação da energia está exibida na figura 2.8, onde nota-se as mesmas quebras de simetria que a do ponto quântico: a SIT efetiva é quebrada dentro de um mesmo vale, sendo mantida, porém, a SIT real.

Na figura 2.9, vemos também que a energia diminui com a diminuição do confinamento, quer seja por diminuição do raio interno ou aumento do raio externo, reproduzindo assim um clássico resultado da mecânica quântica: as energias num poço quântico aumentam com a diminuição da dimensão de confinamento. Nota-se também o caráter assintótico das energias ao valor do *bulk* monocamada quando o raio externo é aumentado ou o interno diminuído.

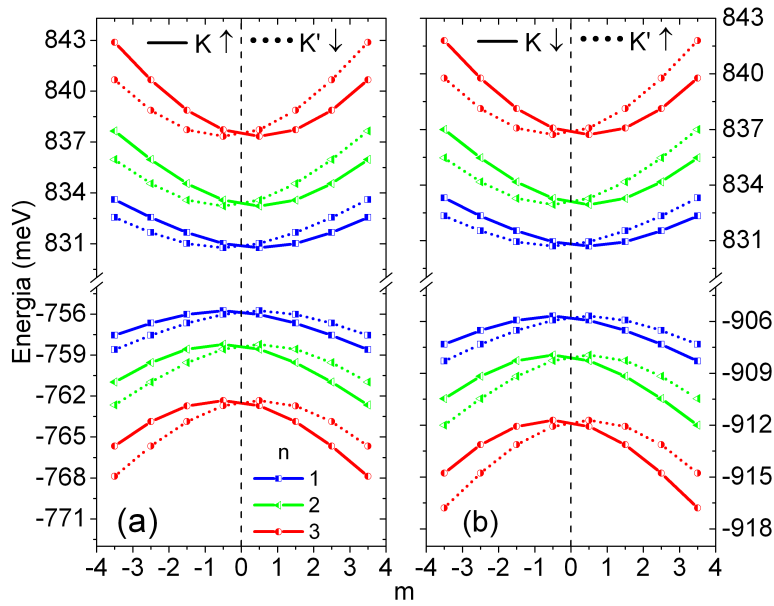


Figura 2.8: Espectro de energia como função do momento angular m na ausência de campo magnético para (a) (K, spin-up) e (K', spin-down) e (b) (K, spin-down) e (K', spin-up) para os três primeiros polos $n = 1, 2, 3$. A geometria considerada foi $R_1 = 5$ nm e $R_2 = 35$ nm.

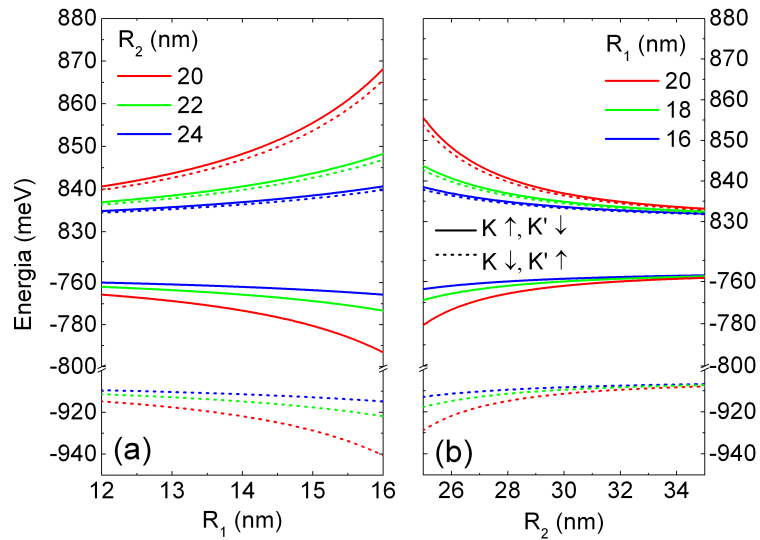


Figura 2.9: Espectro de energia como função dos raios interno (a) e externo (b) na ausência de campo magnético para o estado fundamental nas bandas (K, spin-up) e (K', spin-down) (linha cheia) e (K, spin-down) e (K', spin-up) (linha tracejada) para o primeiro polo $n = 1$. A geometria considerada foi $R_1 = 5$ nm e $R_2 = 35$ nm.

3 EFEITOS DO CAMPO MAGNÉTICO

Nesse capítulo trataremos sobre o efeito do campo magnético na estrutura da banda dos pontos e anéis quânticos de monocamada de MoS₂. Consideramos aqui um campo magnético constante perpendicular à superfície do ponto/anel quântico, tal qual ilustrado na figura 3.2. A simetria circular nos leva a assumir, portanto, a seguinte forma para o potencial vetor:

$$\vec{A}(r, \phi) = A(r) (-\sin \phi, \cos \phi, 0) \quad (3.1)$$

3.1 PONTO QUÂNTICO

3.1.1 Dedução da equação transcendental

Retomando o hamiltoniano em (2.44), devemos utilizar a substituição de Piers para incluir os efeitos do campo magnético:

$$\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \frac{e}{\hbar} \vec{A}, \quad (3.2)$$

onde e é a carga do elétron e \hbar a constante de Planck. Então, o hamiltoniano para o ponto quântico na presença de campo magnético se torna:

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\Delta}{2} & -i\nu\hbar e^{-i\tau\phi} \left(\tau \frac{\partial}{\partial r} - \frac{i}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{e}{\hbar} A(r) \right) \\ -i\nu\hbar e^{i\tau\phi} \left(\tau \frac{\partial}{\partial r} + \frac{i}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{e}{\hbar} A(r) \right) & -\frac{\Delta}{2} + \tau s_z \lambda_{so} \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

Para o ponto quântico, podemos tomar $A(r) = \frac{Br}{2}$, sendo conservada a simetria circular. Aplicando o hamiltoniano acima na autofunção genérica do operador J_z (2.58) e definindo o comprimento magnético como sendo $\ell_B = \sqrt{\hbar/eB}$, obtemos as seguintes equações acopladas:

$$\begin{aligned} a(r) \left(\frac{\Delta}{2} - E \right) &= i\nu\hbar \left(\tau \partial_r + \frac{m + \frac{\tau}{2}}{r} + \frac{r}{2\ell_B^2} \right) b(r), \\ b(r) \left(E + \frac{\Delta}{2} - \lambda_{so} s_z \tau \right) &= i\nu\hbar \left(-\tau \partial_r + \frac{m - \frac{\tau}{2}}{r} + \frac{r}{2\ell_B^2} \right) a(r). \end{aligned} \quad (3.4)$$

Definimos as variáveis adimensionais a seguir considerando que no MoS₂ temos $\nu\hbar = at$, onde a é a constante de rede e t o fator de *hopping*:

$$\begin{aligned}
\rho &= \frac{r}{\ell_B}, \\
\delta &= \frac{\ell_B}{a t} \frac{\Delta}{2}, \\
\lambda &= \frac{\ell_B}{a t} \lambda_{s_0}, \\
\epsilon &= \frac{\ell_B}{a t} E, \\
\gamma &= (\epsilon - \delta)(\epsilon + \delta - \lambda s_z \tau).
\end{aligned} \tag{3.5}$$

Na forma adimensional, as equações acopladas para as componentes radiais se tornam:

$$\begin{aligned}
(\delta - \epsilon)a(\rho) &= i \left(\tau \partial_\rho + \frac{m + \frac{\tau}{2}}{\rho} + \frac{\rho}{2} \right) b(\rho), \\
(\epsilon + \delta - \lambda s_z \tau)b(\rho) &= i \left(-\tau \partial_\rho + \frac{m - \frac{\tau}{2}}{\rho} + \frac{\rho}{2} \right) a(\rho).
\end{aligned} \tag{3.6}$$

Utilizando agora o *Ansatz*:

$$\begin{aligned}
a(\rho) &= e^{-\rho^2/4} \rho^{m-\tau/2} A(\rho), \\
b(\rho) &= e^{-\rho^2/4} \rho^{m+\tau/2} B(\rho),
\end{aligned} \tag{3.7}$$

as equações acopladas em (3.6) se tornam:

$$\begin{aligned}
\rho^\tau \left(\frac{B(\rho)}{\rho} (\tau (-2m + \rho^2 - 1) - 2m - \rho^2 - 1) - 2\tau B'(\rho) \right) + 2i(\epsilon - \delta)A(\rho) &= 0, \\
\rho^{-\tau} \left(\frac{A(\rho)}{\rho} (\tau (-2m + \rho^2 - 1) + 2m + \rho^2 + 1) - 2\tau A'(\rho) \right) + 2i(\delta + \epsilon - \lambda s_z \tau)B(\rho) &= 0.
\end{aligned} \tag{3.8}$$

Desacoplando as equações, obtemos:

$$\begin{aligned}
A''(\rho) + \left(\frac{2m - \tau + 1}{\rho} - \rho \right) A'(\rho) + (\gamma - 2m - 1)A(\rho) &= 0, \\
A''(\rho) + \left(\frac{2m + \tau + 1}{\rho} - \rho \right) B'(\rho) + (\gamma - 2m - 1)B(\rho) &= 0.
\end{aligned} \tag{3.9}$$

As soluções para $A(\rho)$ e $B(\rho)$ podem então ser dadas por funções hipergeométricas do primeiro e segundo tipo ${}_1\tilde{F}_1(a; b; z)$ e $U(a; b; z)$:

$$\begin{aligned}
A(\rho) &= \alpha_a {}_1\tilde{F}_1\left(-\frac{\gamma}{2} + m + \frac{1}{2}; m - \frac{\tau}{2} + 1; \frac{\rho^2}{2}\right) \\
&\quad + \beta_a U\left(-\frac{\gamma}{2} + m + \frac{1}{2}; m - \frac{\tau}{2} + 1; \frac{\rho^2}{2}\right), \\
B(\rho) &= \alpha_b {}_1\tilde{F}_1\left(-\frac{\gamma}{2} + m + \frac{1}{2}; m + \frac{\tau}{2} + 1; \frac{\rho^2}{2}\right) \\
&\quad + \beta_b U\left(-\frac{\gamma}{2} + m + \frac{1}{2}; m + \frac{\tau}{2} + 1; \frac{\rho^2}{2}\right).
\end{aligned} \tag{3.10}$$

De forma análoga ao caso sem campo magnético, devemos considerar que a origem é um ponto regular, restringindo assim as autofunções a:

$$\chi = \alpha e^{i(m-\frac{\tau}{2})\phi} e^{-\rho^2/4} \rho^{m-\tau/2} \begin{pmatrix} {}_1\tilde{F}_1\left(-\frac{\gamma}{2} + m + \frac{1}{2}; m - \frac{\tau}{2} + 1; \frac{\rho^2}{2}\right) \\ c_1 e^{i\tau\phi} \rho^\tau {}_1\tilde{F}_1\left(-\frac{\gamma}{2} + m + \frac{1}{2}; m + \frac{\tau}{2} + 1; \frac{\rho^2}{2}\right) \end{pmatrix} \tag{3.11}$$

onde α é uma constante a ser determinada pela normalização e a constante de acoplamento c_1 é dada pela expressão abaixo:

$$c_1 = i2^{-\tau} (\epsilon - \delta)^{\frac{\tau+1}{2}} (\epsilon + \delta - \lambda s_z \tau)^{\frac{\tau-1}{2}} \tag{3.12}$$

Aplicando a CCMI na fronteira externa $b(R) = i\tau a(R)$, a equação de autovalor pode ser então escrita como:

$$c_1 \rho^\tau {}_1\tilde{F}_1\left(-\frac{\gamma}{2} + m + \frac{1}{2}; m + \frac{\tau}{2} + 1; \frac{P^2}{2}\right) = i\tau {}_1\tilde{F}_1\left(-\frac{\gamma}{2} + m + \frac{1}{2}; m - \frac{\tau}{2} + 1; \frac{P^2}{2}\right). \tag{3.13}$$

3.1.2 Resultados

Na figura 3.1 (a), retirada de (2), vemos o espectro de energia em função do campo magnético para os 4 primeiros polos da banda de condução em um PQ com $R = 70$ nm. Vemos que na ausência de campo magnético, há a presença das camadas s , p , d e f características de um átomo, bem como observação da SIT: $E(-m, -\tau, -s_z) = E(m, \tau, s_z)$. Os orbitais atômicos do PQ se dividem na presença de campo magnético fraco, demonstrando uma resposta não-linear com relação a B devido ao efeito do confinamento geométrico se sobrepujando ao do confinamento magnético. À medida que o campo magnético aumenta e a largura magnética ℓ_B se torna comparável ao raio do PQ, os efeitos do campo magnético começam a dominar o espectro de energia e se formam os níveis de Landau, que apresentam uma dependência linear com B . Quanto maior a energia, mais intenso é o campo magnético crítico (B_C) necessário para a formação do nível de Landau correspondente. Outro fator que influencia o campo magnético crítico é o tamanho do PQ: para $R = 70$ nm temos o campo magnético crítico $B_C \approx 2$ nm enquanto que para $R = 40$ nm temos

$B_C \approx 8$ T. Nota-se, portanto que o aparecimento dos níveis de Landau é proveniente da competição entre o confinamento magnético e o geométrico.

Na mesma figura, podemos também notar a presença do modo de energia bloqueada, ou seja, o modo independente do campo magnético, no vale K' na banda de condução para estados spin-down, aparecendo tal condição também na banda de valência para o vale K e estados spin-up. Esse modo é visto como análogo ao modo de zero energia do grafeno sem *gap* e é associado a certas propriedades topológicas e seu surgimento também é dependente do confinamento geométrico.

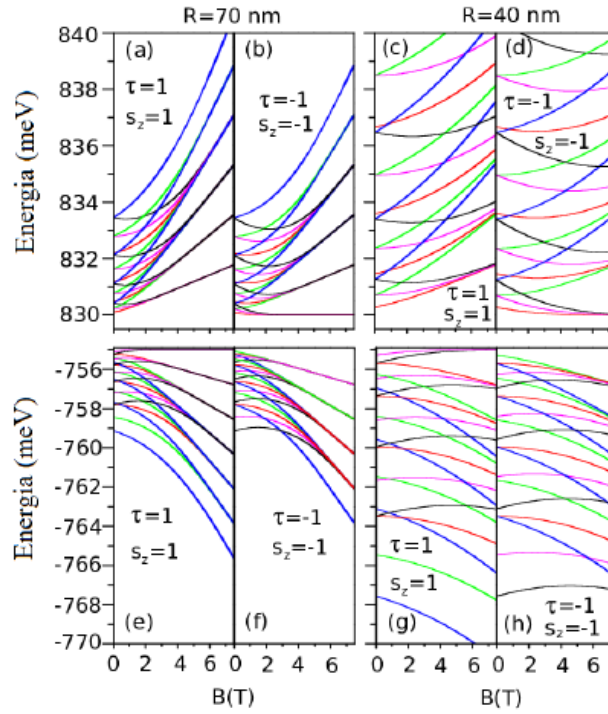


Figura 3.1: Espectro de energia dos 4 primeiros polos nas bandas de condução e valência num ponto quântico com $R = 70$ e 40 nm. Figura retirada de (2).

3.2 ANEL QUÂNTICO

A diferença topológica do anel e do ponto quântico faz do anel um sistema perfeito para comportamentos físicos bastante ricos e com dependência complexa nos parâmetros geométricos do sistema, bem como na aplicação de campo magnético. Na literatura (51), (46) os anéis quânticos são normalmente estudados no caso em que se aplica campo magnético apenas dentro do buraco ou do anel inteiro (figura 3.2). Mas, como veremos a seguir, há outras configurações possíveis que também levam a ricos e interessantes fenômenos.

Na figura 3.2 vemos as 3 diferentes configurações estudadas. Primeiramente, será estudada a situação onde o campo magnético é aplicado em todo o sistema, por ser uma extensão natural do caso do ponto quântico apresentado na seção anterior. Em seguida, veremos o caso em que há apenas fluxo magnético

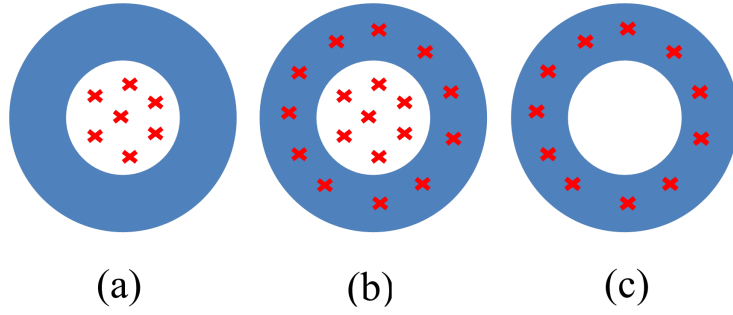


Figura 3.2: Esquema das 3 diferentes configurações de campo magnético estudadas neste trabalho, onde as cruces vermelhas indicam o local de aplicação do campo: (a) campo magnético no buraco envolvido pela folha de MoS₂ ($r < R_1$); (b) campo magnético no sistema inteiro; (c) campo magnético apenas na região do anel quântico ($R_1 < r < R_2$)

no buraco no interior do anel. E finalmente, será deduzido o cálculo no caso em que o campo magnético envolve apenas a região do anel quântico. Esta última configuração é especialmente interessante a fim de separar os efeitos puramente do campo magnético dos do efeito Aharonov-Bohm.

3.2.1 Equação de autovalor - Campo magnético em todo o sistema

Para a solução geral para o anel quântico sujeito a um campo magnético, precisamos de duas funções linearmente independentes, visto que a origem não precisa mais ser um ponto regular. Temos nesse fato um problema nas soluções tradicionais apresentadas em (3.10), que é o da anulação do wronskiano:

$$\mathcal{W} \left\{ {}_1\tilde{F}_1(a; b; z), U(a; b; z) \right\} = -\frac{z^{-b}e^z}{\Gamma(a)} \quad (3.14)$$

Portanto, o wronskiano será nulo para $a = 0, -1, -2, \dots$. Para o componente $a_1(\rho)$ isto significa que as soluções não serão linearmente independentes para $\gamma = 1 + 2m + 2n$, onde n é um inteiro não-negativo. Como γ é um fator de energia, isto implica potenciais problemas próximos a certos valores de energia que façam $(\epsilon - \delta)(\epsilon + \delta - \lambda s_z \tau) = 1 + 2m + 2n$. Um par de soluções sempre linearmente independentes para a equação hipergeométrica é apresentado abaixo:

$$\mathcal{W} \{ e^z U(b - a; b; -z), U(a; b; z) \} = e^{\pm(a-b)\pi i} z^{-b} e^z. \quad (3.15)$$

Definindo, portanto, as funções:

$$\begin{aligned}
A_1(\rho) &= e^{\frac{\rho^2}{2}} U \left(\frac{\gamma}{2} - \frac{\tau}{2} + \frac{1}{2}, m - \frac{\tau}{2} + 1, -\frac{\rho^2}{2} \right), \\
A_2(\rho) &= U \left(-\frac{\gamma}{2} + m + \frac{1}{2}; m - \frac{\tau}{2} + 1; \frac{\rho^2}{2} \right), \\
B_1(\rho) &= e^{\frac{\rho^2}{2}} U \left(\frac{\gamma}{2} + \frac{\tau}{2} + \frac{1}{2}, m + \frac{\tau}{2} + 1, -\frac{\rho^2}{2} \right), \\
B_2(\rho) &= U \left(-\frac{\gamma}{2} + m + \frac{1}{2}; m + \frac{\tau}{2} + 1; \frac{\rho^2}{2} \right).
\end{aligned} \tag{3.16}$$

A solução geral para as componentes radiais do pseudoespino para o anel sujeito a campo magnético pode, portanto, ser escrita como:

$$\begin{aligned}
a(\rho) &= e^{-\frac{\rho^2}{4}} \rho^{m-\frac{\tau}{2}} (\alpha_a A_1(\rho) + \beta_a A_2(\rho)), \\
b(\rho) &= e^{-\frac{\rho^2}{4}} \rho^{m+\frac{\tau}{2}} (\alpha_b B_1(\rho) + \beta_b B_2(\rho)).
\end{aligned} \tag{3.17}$$

Substituindo as soluções de (3.16) nas equações acopladas em (3.8), as constantes de acoplamento podem ser encontradas. A forma geral de uma autofunção de H é dada por:

$$\begin{aligned}
\psi_\tau(\rho, \phi) &= e^{i(m-\tau/2)\phi} e^{-\rho^2/4} \rho^{m-\tau/2} \times \\
&\alpha \left(\begin{pmatrix} A_1(\rho) \\ e^{i\tau\phi} \rho^\tau c_1 B_1(\rho) \end{pmatrix} + \frac{\beta}{\alpha} \begin{pmatrix} A_2(\rho) \\ e^{i\tau\phi} \rho^\tau c_2 B_2(\rho) \end{pmatrix} \right),
\end{aligned} \tag{3.18}$$

onde α and β são constantes complexas arbitrárias a serem determinadas pelas condições de contorno e c_1 e c_2 são constantes de acoplamento dadas por:

$$\begin{aligned}
c_1 &= -i 2^{-\tau} (\epsilon - \delta)^{\frac{\tau+1}{2}} (\delta + \epsilon - \lambda s_z \tau)^{\frac{\tau-1}{2}}, \\
c_2 &= i (\epsilon - \delta)^{\frac{1-\tau}{2}} (\delta + \epsilon - \lambda s_z \tau)^{\frac{-1-\tau}{2}}.
\end{aligned} \tag{3.19}$$

Para facilitar a notação da aplicação da CCMI, reescrevamos a autofunção genérica do anel para uma forma abreviada:

$$\chi = \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}) \\ \psi_2(\vec{r}) \end{pmatrix} = e^{i(m-\frac{\tau}{2})\phi} \left[\alpha \begin{pmatrix} a_1(\rho) \\ c_1 e^{i\tau\phi} b_1(\rho) \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} a_2(\rho) \\ c_2 e^{i\tau\phi} b_2(\rho) \end{pmatrix} \right]. \tag{3.20}$$

A aplicação da CCMI se torna, portanto $b(\rho_2) = i\tau a(\rho_2)$ na borda externa e $b(\rho_1) = -i\tau a(\rho_1)$ na borda interna, resultando no seguinte sistema:

$$\begin{aligned}\alpha c_1 b_1(\rho_2) + \beta c_2 b_2(\rho_2) &= i\tau (\alpha a_1(\rho_2) + \beta a_2(\rho_2)) , \\ \alpha c_1 b_1(\rho_1) + \beta c_2 b_2(\rho_1) &= -i\tau (\alpha a_1(\rho_1) + \beta a_2(\rho_1)) .\end{aligned}\tag{3.21}$$

Impondo a necessidade de soluções não triviais ($\alpha, \beta \neq 0$), chegamos à forma determinante da equação secular, que é uma equação transcendental para a energia do anel quântico:

$$\begin{vmatrix} -i\tau a_1(\rho_2) + c_1 b_1(\rho_2) & -i\tau a_2(\rho_2) + c_2 b_2(\rho_2) \\ i\tau a_1(\rho_1) + c_1 b_1(\rho_1) & i\tau a_2(\rho_1) + c_2 b_2(\rho_1) \end{vmatrix} = 0 .\tag{3.22}$$

Tal notação tem a vantagem de ser genérica, aplicando-se às 3 configurações de campo magnético estudadas neste trabalho.

3.2.2 Campo magnético apenas no buraco

Para o caso em que o fluxo magnético atravessa apenas a região $r < R_1$, é conveniente utilizarmos o calibre na forma $A(r) = \frac{\Phi}{2\pi r}$. Substituindo no hamiltoniano (3.3), obtemos equações acopladas similares às em (2.60):

$$\begin{aligned}a(r) \left(\frac{\Delta}{2} - E \right) &= i\nu\hbar \left[b(r) \frac{(m + \tau/2)}{r} + \frac{e\Phi}{2\pi r\hbar} b(r) + \tau b'(r) \right] , \\ b(r) \left(\frac{\Delta}{2} + E - \lambda_{so} s_z \tau \right) &= i\nu\hbar \left[a(r) \frac{(m - \tau/2)}{r} + \frac{e\Phi}{2\pi r\hbar} b(r) - \tau a'(r) \right] ,\end{aligned}\tag{3.23}$$

Usando a definição do fluxo elementar $\Phi_0 = h/e$, chegamos a uma equação idêntica ao do caso sem campo magnético, apenas com a dependência deste sendo absorvida num novo número quântico $\bar{m} = m + \Phi/\Phi_0$:

$$\begin{aligned}a(r) \left(\frac{\Delta}{2} - E \right) &= i\nu\hbar \left(b(r) \frac{(\bar{m} + \tau/2)}{r} + \tau b'(r) \right) , \\ b(r) \left(\frac{\Delta}{2} + E - \lambda_{so} s_z \tau \right) &= i\nu\hbar \left(a(r) \frac{(\bar{m} - \tau/2)}{r} - \tau a'(r) \right) .\end{aligned}\tag{3.24}$$

A equação secular também se torna idêntica àquela em (2.65), apenas com o novo número quântico \bar{m} tomando o lugar do momento angular m :

$$\frac{H_{\bar{m}-\tau/2}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho_2) + ic_E\tau H_{\bar{m}+\tau/2}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho_2)}{H_{\bar{m}-\tau/2}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho_1) - ic_E\tau H_{\bar{m}+\tau/2}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho_1)} = \frac{H_{\bar{m}-\tau/2}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho_2) + ic_E\tau H_{\bar{m}+\tau/2}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho_2)}{H_{\bar{m}-\tau/2}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho_1) - ic_E\tau H_{\bar{m}+\tau/2}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho_1)} .\tag{3.25}$$

3.2.3 Anel fino na presença de campo magnético

Para obtermos uma estimativa qualitativa do comportamento do sistema, convém obtermos uma expressão algébrica exata para a energia. Seguindo o mesmo procedimento feito para o grafeno em (52), podemos desprezar as derivadas radiais em (3.26) e substituir a coordenada radial pelo raio médio $R_a = (R_1 + R_2)/2$ do anel, o que corresponde ao limite de um anel unidimensional:

$$\begin{aligned} a(r) \left(\frac{\Delta}{2} - E \right) &= i\nu\hbar \left(b(r) \frac{(\bar{m} + \tau/2)}{R_a} + \cancel{\tau a'(r)} \right), \\ b(r) \left(\frac{\Delta}{2} + E - \lambda_{so} s_z \tau \right) &= i\nu\hbar \left(a(r) \frac{(\bar{m} - \tau/2)}{R_a} - \cancel{\tau b'(r)} \right). \end{aligned} \quad (3.26)$$

As componentes radiais se tornam constantes e ficamos com o seguinte sistema:

$$\begin{pmatrix} \frac{\Delta}{2} - E & i\nu\hbar \left(\frac{\bar{m} + \tau/2}{R_a} \right) \\ i\nu\hbar \left(\frac{\bar{m} - \tau/2}{R_a} \right) & -\frac{\Delta}{2} - E + \lambda_{so} s_z \tau \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.27)$$

de onde obtemos trivialmente a seguinte expressão para a energia na aproximação de fio unidimensional:

$$E_{\pm} = \frac{\lambda_{so} s_z \tau}{2} \pm \sqrt{\left(\bar{m}^2 - \frac{1}{4} \right) \left(\frac{a t}{R_a} \right)^2 + \left(\frac{\Delta - \lambda_{so} s_z \tau}{2} \right)^2}. \quad (3.28)$$

Outra forma de obter uma aproximação é aproximando as funções de Hankel pela sua expansão de Taylor para grandes argumentos. Foi esse o caminho tomado em (46) para o grafeno, o qual será derivado para o MoS₂ aqui. As funções de Hankel possuem a seguinte aproximação, considerando até a segunda ordem:

$$\begin{aligned} H_{\nu}^{(1)}(\rho) &= \sqrt{\frac{2}{\pi\rho}} e^{i(\rho - \nu\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{4})} \left[i \frac{(\nu^2 - 1/4)}{2\rho} - \frac{(4\nu^2 - 1)(4\nu^2 - 9)}{128\rho^2} + O(\rho^{-3}) \right], \\ H_{\nu}^{(2)}(\rho) &= \left[H_{\nu}^{(1)}(\rho) \right]^*. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Tal aproximação se justifica desde que estejamos considerando o caso em que o raio médio R_a seja grande e o valor $\xi = w/R_a$ seja pequeno, ou seja, estejamos considerando um anel consideravelmente fino. Neste caso, o confinamento é forte o suficiente para separar a energia do gap e aumentar o fator $\gamma = (\epsilon - \delta)(\epsilon + \delta - \lambda_{so})$, bem como o raio adimensional $\rho = \frac{|E|}{a t} r$. Considerando também que o fator \bar{m} não esteja muito longe de $1/2$, podemos obter a seguinte aproximação para a energia do anel quântico:

$$\begin{aligned}\sqrt{\gamma} &= \kappa \left(n\pi + \sqrt{n^2\pi^2 + 2\bar{m}(\bar{m} - \tau)\frac{w}{R_a}} \right), \\ \kappa &= t / \left(\frac{4t}{\Delta - \lambda_{s_0} s_z \tau} + 2\frac{w}{a} \right).\end{aligned}\tag{3.30}$$

Assumindo $w \gg a$ (a largura do anel é muito maior que a constante de rede) e $t \approx \Delta \gg \lambda_{s_0}$, podemos ver que o termo w/a domina o fator em κ e portanto que os níveis de energia e as separações entre eles deve ser aproximadamente inversamente proporcional à largura do anel. Nota-se também que a energia depende diretamente no fator de confinamento $\xi = w/R_a$, justificando assim a escolha dos parâmetros naturais de confinamento na literatura serem w (largura do anel) e R_a (raio médio), ao invés de simplesmente serem as medidas dos raios interno e externos.

3.2.4 Campo magnético apenas na região do material

Este caso pode ser visto como a combinação das duas configurações anteriores. Obtemos o calibre a partir da consideração de que ele será o calibre no caso em que todo o material está sujeito ao campo magnético, subtraindo o calibre com o campo apenas na região interior do anel:

$$\vec{A}(\vec{r}) = \left(\frac{B r}{2} - \frac{\Phi}{2\pi r} \right) (-\sin\phi, \cos\phi, 0)\tag{3.31}$$

Naturalmente, na região considerada temos o fluxo magnético envolvido no buraco como sendo $\Phi = B\pi R_1^2$. Temos então que o calibre neste caso será dado por:

$$A(r) = \frac{B}{2} \left(r - \frac{R_1^2}{r} \right).\tag{3.32}$$

A solução será idêntica à do caso com campo magnético no material inteiro, apenas substituindo nas funções de base em (3.16) o momento angular m por $\bar{m} = m - \Phi/\Phi_0$:

$$\begin{aligned}A_1(\rho) &= e^{\frac{\rho^2}{2}} U \left(\frac{\gamma}{2} - \frac{\tau}{2} + \frac{1}{2}, \bar{m} - \frac{\tau}{2} + 1, -\frac{\rho^2}{2} \right), \\ A_2(\rho) &= U \left(-\frac{\gamma}{2} + \bar{m} + \frac{1}{2}, \bar{m} - \frac{\tau}{2} + 1; \frac{\rho^2}{2} \right), \\ B_1(\rho) &= e^{\frac{\rho^2}{2}} U \left(\frac{\gamma}{2} + \frac{\tau}{2} + \frac{1}{2}, \bar{m} + \frac{\tau}{2} + 1, -\frac{\rho^2}{2} \right), \\ B_2(\rho) &= U \left(-\frac{\gamma}{2} + \bar{m} + \frac{1}{2}, \bar{m} + \frac{\tau}{2} + 1; \frac{\rho^2}{2} \right).\end{aligned}\tag{3.33}$$

Tabela 3.1: Correspondência entre momento angular total (m) e momento angular orbital na banda de condução para o vale K

m	l	m	l
$-1/2$	-1	$1/2$	0
$-3/2$	-2	$3/2$	1
$-5/2$	-3	$5/2$	2
$-7/2$	-4	$7/2$	3
$-9/2$	-5	$9/2$	4

3.2.5 Resultados

Para entender a absorção magneto-óptica, primeiro mostraremos a ajustabilidade da estrutura eletrônica dos AQs através da mudança da geometria do anel ou da CCM (configuração do campo magnético). As equações de autovalor em (3.22) foram resolvidas utilizando as funções de base correspondentes a cada configuração. Devido ao seu caráter transcendental, faz-se necessária a utilização de métodos computacionais para a sua resolução. Da mesma forma que nas seções anteriores, utilizou-se o software *Mathematica* 11.0 (50), no qual as funções foram implementadas para a posterior resolução das equações transcendentais e obtenção das energias para diferentes parâmetros, utilizando os métodos já disponibilizados pelo próprio programa. Reitero aqui que foram seguidas práticas importantes na programação tais como a modularização em funções e encapsulamento para possibilitar o uso do mesmo código para obtenção dos resultados referentes às diferentes configurações de campo magnético.

Na figura 3.3, vemos níveis de energia para estados spin-up na banda de condução no vale K de AQs de MoS_2 como uma função do campo magnético sob diferentes CCMs. Quando não há campo magnético aplicado ao sistema, notamos que os espectros das 3 CCMs coincidem e os orbitais s , p , d estão ordenados de acordo com a direção de aumento da energia. Além disso, excetuando-se o orbital s , os níveis de energia são duplamente degenerados com respeito à componente l do momento angular devido à simetria circular. Para confirmar tal afirmação, podemos usar a definição do momento angular efetivo $J_z = L_z + \frac{\hbar}{2}\tau\sigma_z$ para obter o momento angular de cada estado, tal qual visto na tabela 3.1.

Comparando as degenerescências na figura 3.3 com a tabela acima, nota-se claramente que elas correspondem à degenerescência l e $-l$ não quebrada pelo campo magnético. Nota-se também que os estados eletrônicos com mesmo momento angular efetivo m são não-degenerados no vale K ou K' devido à quebra da SIT efetiva. Entretanto, estados com momento angular efetivo opostos do mesmo vale ainda são degenerados, conforme requerido pela SIT.

Tal qual AQs semicondutores convencionais, os AQs de MoS_2 também apresentam um efeito pronunciado em relação ao tamanho do anel. Por exemplo, para um dado valor de R_1 , um aumento de R_2 enfraquece o confinamento quântico devido ao aumento na largura do anel, causando assim um deslocamento dos níveis de energia conforme visto nas curvas correspondentes na primeira e segunda colunas na figura 3.3. Por outro lado, fixando o R_2 , um aumento de R_1 acarreta uma redução na largura do anel, levando a um aumento do confinamento quântico: os níveis de energia sobem, tal qual visto através da comparação das curvas na segunda e na terceira coluna. Além disso, a mudança no tamanho da geometria do AQ também afeta o fluxo magnético, resultando num número diferente de cruzamentos no estado fundamental na faixa de campo magnético considerada: apenas um em (g) e (h), dois em (i).

Além do efeito quântico devido à variação do tamanho, a mudança da CCM também provoca mudanças significativas no espectro de energia. Por exemplo, as costumeiras oscilações AB são observadas para o caso em que o campo magnético atravessa apenas a região do buraco, tal como mostrado nos painéis inferiores da figura 3.3. Já quando o campo magnético é sujeito à região definida por $R_1 < r < R_2$, tal comportamento oscilatório ainda é observado, porém se torna aperiódico. Além disso, a quantização magnética provoca um aumento da energia quando o campo magnético é aumentado. Nota-se também a competição entre a oscilação AB e a quantização de campo magnético quando o campo é aplicado ao sistema inteiro.

Concluimos assim que a estrutura eletrônica do AQ de MoS₂ pode ser mudada simplesmente através da mudança da geometria do anel ou, de forma ainda mais conveniente, através do ajuste da força do campo magnético ou da CCM.

Esse comportamento pode ser explicado através do estudo das características da densidade de probabilidade. Na figura 3.4, plotamos a densidade de probabilidade dos estados fundamentais no vale K , spin-up, para diferentes forças de campo magnético sob 3 diferentes CCMs. Em campo zero, uma larga distribuição de densidade de probabilidade (curva verde) é observada nos 3 painéis, como se esperava. Em um campo magnético finito, entretanto, mostra-se uma forte dependência com tanto a força do campo magnético quanto com a CCM. Por exemplo, para o caso em que o fluxo magnético atravessa apenas a região do buraco do AQ, tal como mostrado em (b), nenhuma quantização magnética é esperada devido à ausência de campo magnético na região do anel definida por $R_1 < r < R_2$. Daí ser a densidade de probabilidade insensível à magnitude do campo magnético. Não obstante, nas outras duas CCMs, o campo magnético induz confinamento magnético nos AQs que depende fortemente da magnitude do campo magnético. Portanto, o confinamento quântico no AQ é aumentado com o aumento da força do campo magnético. Assim, os elétrons estão mais fortemente confinados dentro do anel. Além disso, a densidade de probabilidade mostra um comportamento similar em 3.4 (a) e (c), onde o campo magnético finito é o mesmo na região do anel.

O campo magnético pode produzir diferentes fases na matéria. Por exemplo, quando um forte campo magnético é aplicado ao gás bidimensional de elétrons, os portadores de carga se movem dentro da região com valores finitos de campo magnético. Por estarem sob confinamento do campo magnético, isso faz com que os níveis de energia possam ser quantizados na forma de níveis de Landau. Em contraste, à medida que o campo magnético é aplicado aos AQs a interferência quântica resulta no efeito Aharonov-Bohm. Quanto mais forte o fluxo magnético, menor o período das oscilações de Aharonov-Bohm. Geralmente, essas duas fases ocorrem em diferentes sistemas. Porém, mostramos aqui que através do controle das CCMs aplicadas aos AQs de MoS₂ podemos obter o confinamento quântico ou a fase de interferência, bem como fazer ambos emergirem simultaneamente. Para termos uma melhor clareza sobre a resposta magnética das energias, na figura 3.5 ilustramos os níveis de energia nas bandas de condução e valência para estados spin-up, vale K , como uma função do campo magnético aplicado na região dos três anéis com $R_2 = 90$ nm mas com diferentes raios internos. Percebemos que no campo 0, à medida que R_1 aumenta, a energia do estado fundamental aumenta tanto para a banda de condução quanto para a de valência, acompanhados por uma maior separação entre os níveis de energia caracterizados pelo mesmo momento angular m mas diferentes números quânticos principais n . Isso é atribuído ao aumento do confinamento espacial devido à redução da largura do anel.

Além do usual efeito quântico do tamanho, a alteração da geometria também altera dramaticamente os efeitos Aharonov-Bohm: à medida que o campo magnético aumenta, os níveis de energia do anel com menor R_1 evolui dos níveis de energia atômicos para os níveis de Landau rotulados por n . Dentro de um nível de Landau, nenhum cruzamento entre os estados com diferentes momentos angulares acontece no estado fundamental, indicando nenhum efeito Aharonov-Bohm observável, conforme ilustrado na figura 3.5 (c). Em contraste, os níveis de energia do anel com um maior raio interno oscila com o fluxo magnético. Não é, contudo, um efeito Aharonov-Bohm usual, mas sim uma oscilação aperiódica. Para a banda de valência, este efeito é ainda mais forte. A banda *flat* no topo da banda de valência observada num anel com um menor raio interior é destruída pelo fluxo magnético para níveis de energia não-degenerados para o anel com maior R_1 , sendo esse efeito derivado dos diferentes regimes do efeito do campo magnético. Neste, B produz confinamento magnético enquanto que naquele o efeito do campo magnético é manifestado na forma de uma combinação entre fluxo magnético e confinamento magnético.

Para investigar melhor a razão dessa competição entre os dois efeitos, plotamos na figura 3.6 a dependência do colapso em níveis de Landau com o tamanho do raio interno do AQ e da força do campo magnético aplicado. Em (a), plotamos como dependem os níveis de energia de variados ms na banda de condução quando fixo o campo magnético aplicado em 6,0 T e vario o raio interno: é claramente observada a competição entre o confinamento devido ao campo magnético, que tende a concentrar a probabilidade no centro geométrico do anel ($r = 0$) e o confinamento geométrico, que conforme visto em 3.4 tende a concentrar a densidade de probabilidade no centro da largura do anel $r = R_a = (R_1 + R_2)/2$. Na figura (b), plotamos a diferença entre o nível fundamental dos estados do anel quântico e o do *bulk* monocamada, para também perceber novamente que para raios internos maiores os níveis de Landau são mais facilmente destruídos.

3.3 CONTROLE SOBRE O EFEITO ZEEMAN DE VALE

Agora voltamos nossa atenção para a energia Zeeman de vale, que se refere à diferença entre a menor energia na banda de condução (ΔE_c) e a maior energia na banda de valência (ΔE_v) e que é um elemento chave no controle do grau de liberdade de vale. A energia Zeeman de vale $\Delta E_{c,v}$ é definida como a diferença de energia na banda correspondente no estado fundamental de diferentes spins em vales opostos, isto é, $\Delta E_{c/v} = E_{c/v,\uparrow}^K - E_{c/v,\downarrow}^{K'}$. De nosso modelo, os resultados mostram que $\Delta E_c \sim \Delta E_v$. Portanto, no resto do trabalho focamos em $\Delta E \equiv \Delta E_v$, conforme ilustrado na figura 3.7.

Na figura 3.7 (b), mostramos a EZV como uma função do fluxo magnético para anéis com raios médios $R_a = 8$ e 15 nm, respectivamente. Embora o fluxo passa apenas pela região do disco envolvida pelo círculo interno dos anéis, observamos um efeito de EZV atribuído ao efeito Aharonov-Bohm. Além disso, a EZV apresenta um efeito oscilatório com Φ , com um período de Φ_0 , sendo esse comportamento esperado visto que a equação de autovalor nesta CCM envolve apenas o número quântico $\tilde{m} = m + \Phi/\Phi_0$. Nota-se também que o EZV desaparece em $\Phi = 0$. Mas por causa da oscilação do EZV com Φ , ele pode ser zero mesmo para valores não nulos de fluxo magnético, desde que tal fluxo seja um múltiplo inteiro de Φ_0 .

Além disso, comparando o EZV para anéis com $R_a = 8$ e 15 nm na figura 3.7 (b), encontramos que

o EZV é reforçado num anel com menor raio médio devido a seu maior confinamento quântico. Por outro lado, o período de oscilação do VZE versus o fluxo magnético Φ é independente da geometria do anel e permanece Φ_0 qualquer que seja o tamanho.

Na figura 3.7 (c), mostramos o EZV como uma função de Φ para diferentes valores de R_a , dentro de um período de oscilação, isto é, $|\Phi| < \Phi_0$. Nesta faixa, percebemos que o EZV aumenta linearmente com Φ e que o EZV em anéis de menor raio médio R_a é mais sensível a uma variação de Φ que em anéis maiores, como pode ser observado ao se comparar as inclinações das retas de EZV versus Φ para diferentes R_a .

Para investigar mais a fundo a dependência do EZV com o confinamento do AQ, na figura 3.7 (d) mostramos o EZV como uma função do raio médio R_a num fluxo magnético constante $\Phi = 0.45\Phi_0$ para vários valores de largura de anel w . Para um dado w encontramos que o EZV primeiramente diminui enquanto R_a aumenta até 15 nm, conforme discutido previamente. Além desse valor, um aumento adicional de R_a acarreta apenas uma leve mudança no EZV, indicando um comportamento assintótico. De forma similar à dependência com R_a do EZV, quanto menor a largura do anel maior se torna o EZV devido ao aumento do confinamento. No regime $w < R_a$ que é por volta de 15 nm nos anéis mencionados nesta seção, nosso sistema se aproxima do limite unidimensional, no qual a energia para os estados fundamentais das bandas de condução e valência dependem apenas do spin intrínseco e do grau de liberdade do vale, resultando numa quase constância do EZV conforme a geometria dos anéis varia. Enfatizamos aqui também que a dependência do EZV nos confinamentos dos anéis abrem a possibilidade do controle do grau de liberdade de vale utilizando meios *não-magnéticos*.

Para demonstrar também o controle total sobre o EZV, mostramos um mapa de calor do EZV como uma função do fluxo magnético e do raio médio do anel com largura $w = 4$ nm na figura 3.8. Percebemos que nenhum EZV está disponível no caso em que $\Phi = 0$. Para $\Phi \neq 0$, entretanto, uma figura simétrica mostrando a magnitude do EZV com respeito a sentidos opostos do fluxo magnético é encontrado. Nota-se também que tanto R_a quanto Φ podem ser usados para ajustar o EZV.

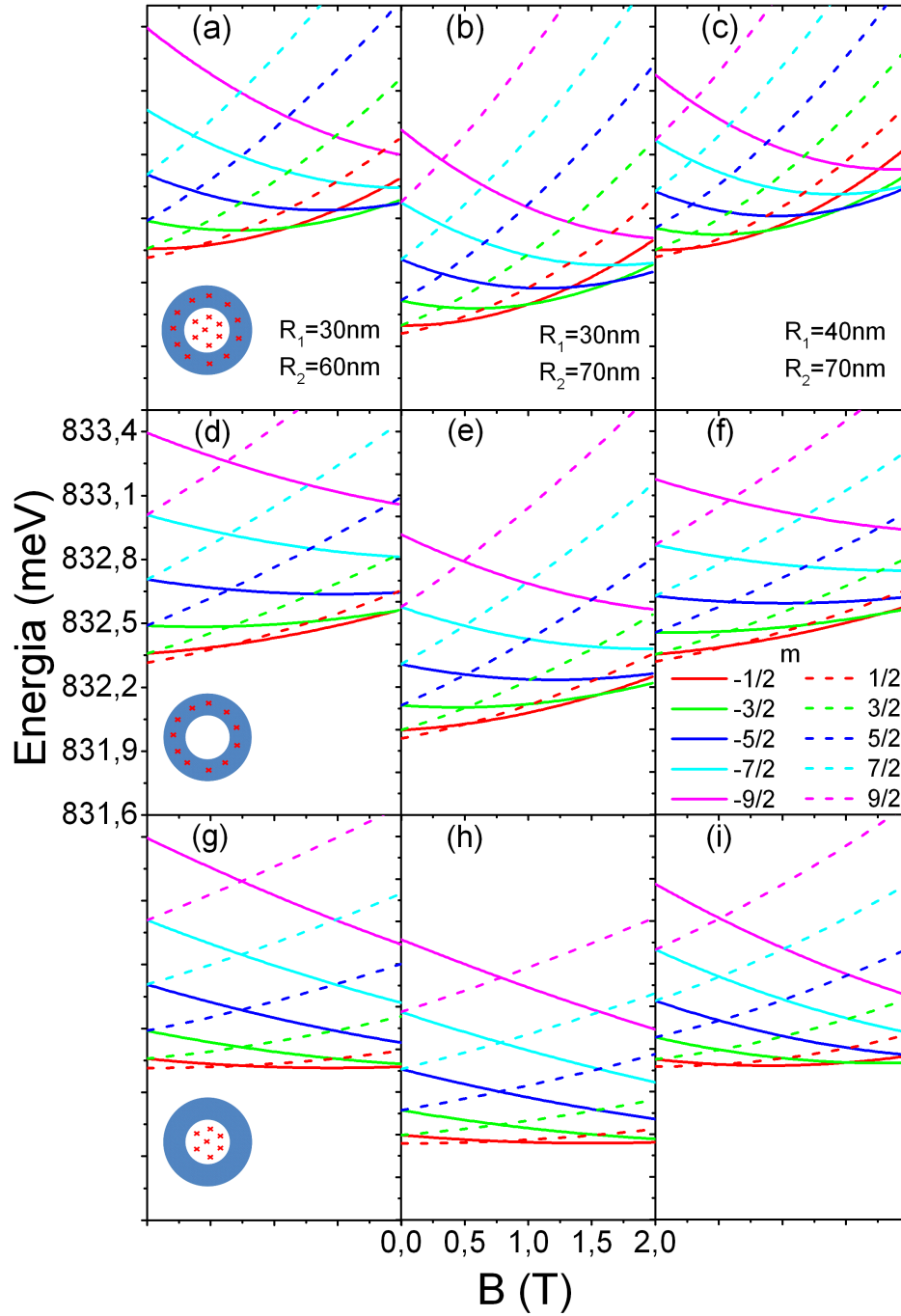


Figura 3.3: Níveis de energia na banda de condução para estados spin-up no vale K como função do campo magnético para anéis de MoS_2 com diferentes geometrias $(R_1, R_2) = (30 \text{ nm}, 60 \text{ nm})$ (painéis da esquerda), $(30 \text{ nm}, 70 \text{ nm})$ (segunda coluna) e $(40 \text{ nm}, 70 \text{ nm})$ (painéis da direita), sob distintas configurações do campo magnético: B aplicado no sistema inteiro (painéis superiores), na região definida por $R_1 < r < R_2$ (segunda linha) e dentro da região contornada pelo círculo interior com raio R_1 , tal qual indicado nos *insets*. A cor das curvas distingue os valores do momento angular. As cruzes vermelhas representam um campo magnético B apontando perpendicularmente ao plano.

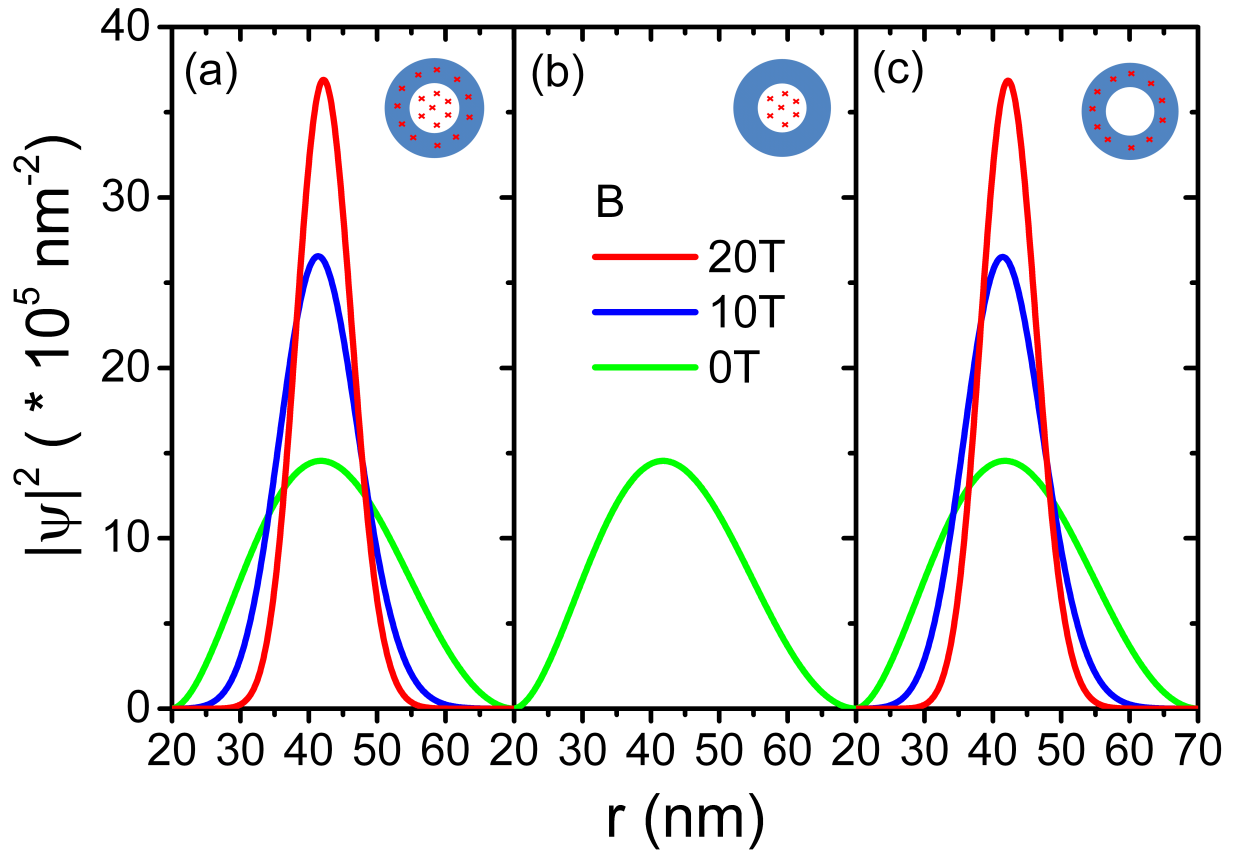


Figura 3.4: Densidade de probabilidade dos estados fundamentais, spin-up, nas bandas de condução e valência no vale K de um anel quântico com $R_1 = 20$ nm e $R_2 = 70$ nm como uma função da coordenada radial R para forças de campo magnético $B = 20$ T (vermelho), 10 T (azul) e 0 T (verde, respectivamente, para diferentes CCMs, tal qual indicado pelos *insets*. As 3 curvas coincidem na coluna do meio.

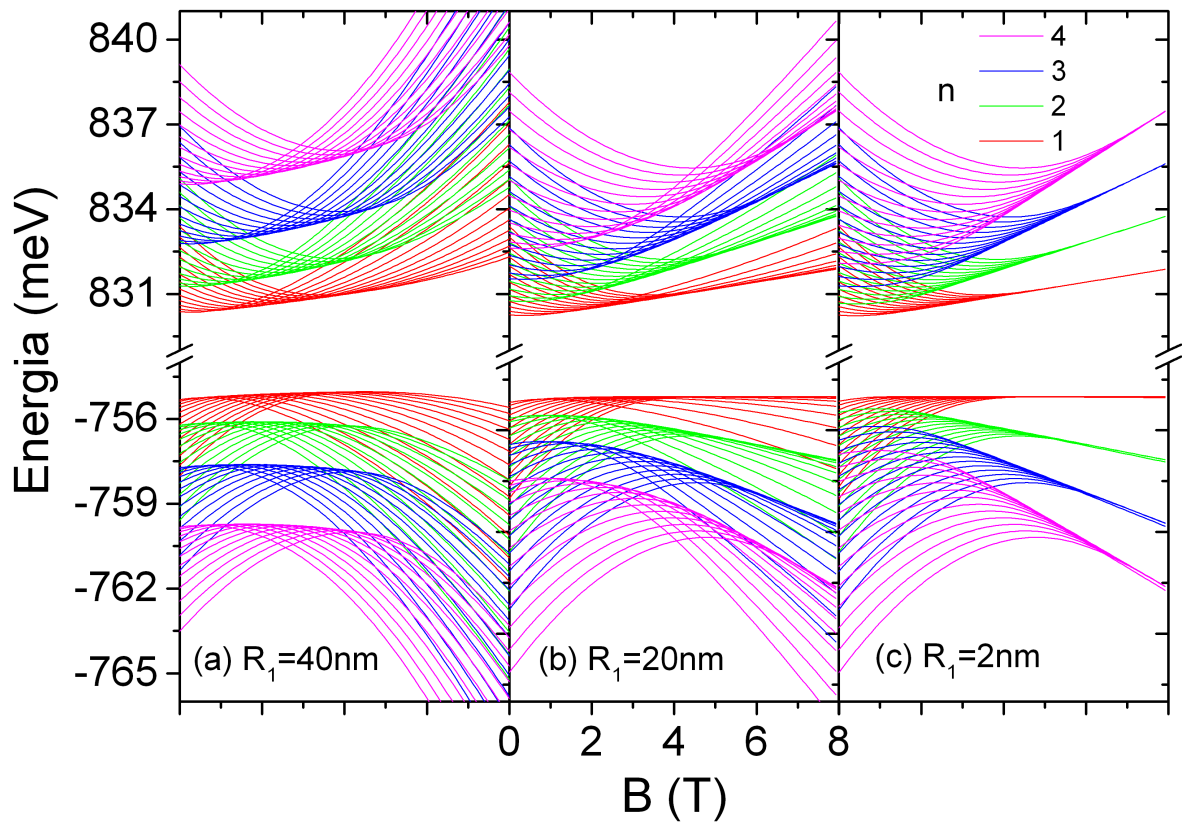


Figura 3.5: Níveis de energia dos estados spin-up no vale K como uma função do campo magnético aplicado ao anel quântico de MoS_2 inteiro para AQs com $R_2 = 90$ nm e $R_1 = 40$ nm (a), 20 nm (b) e 2 nm (c) para momento angular na faixa $-3/2$ a $-27/2$. As outras diferentes cores referem-se a diferentes números quânticos principais ou pólos, tal qual indicado na figura.

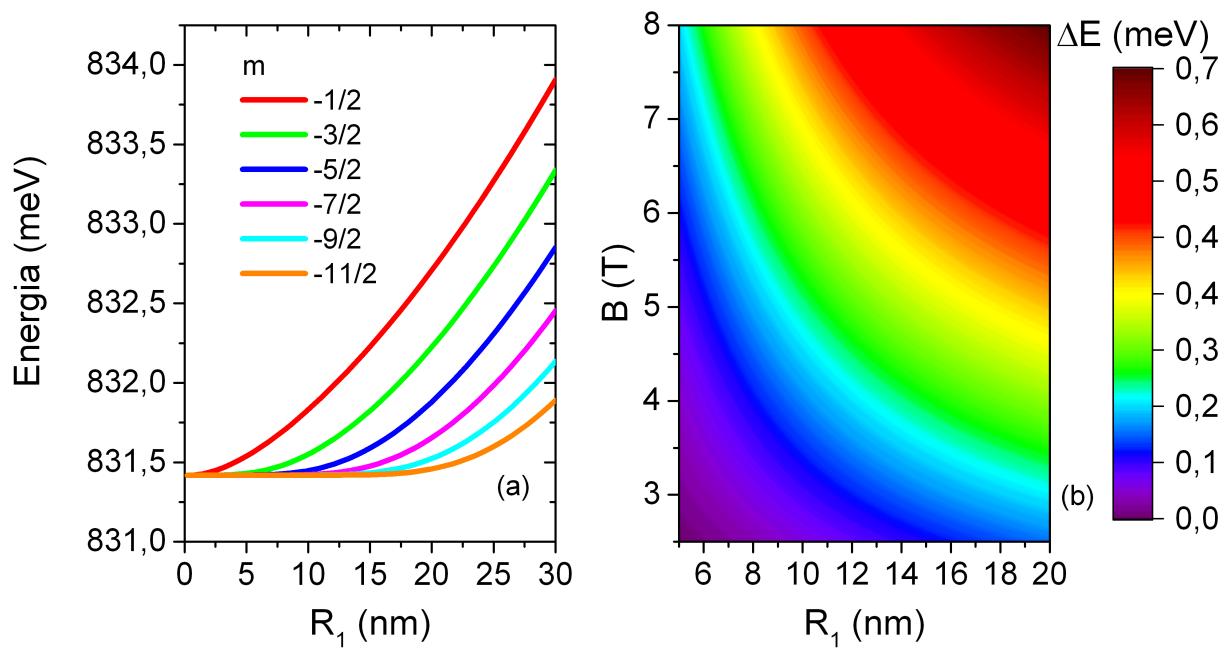


Figura 3.6: Dependência dos níveis de energia na banda de condução, spin-up, vale K para anéis quânticos com $R_2 = 70$ nm. (a) Dependência dos níveis de energia de $m = -1/2$ para $m = -11/2$ com o raio interno R_1 sob a influência de um campo magnético externo de 6 T. (b) Mapa de calor para a diferença do estado fundamental no AQ e no *bulk* monocamada, dependendo do raio interno e do campo aplicado.

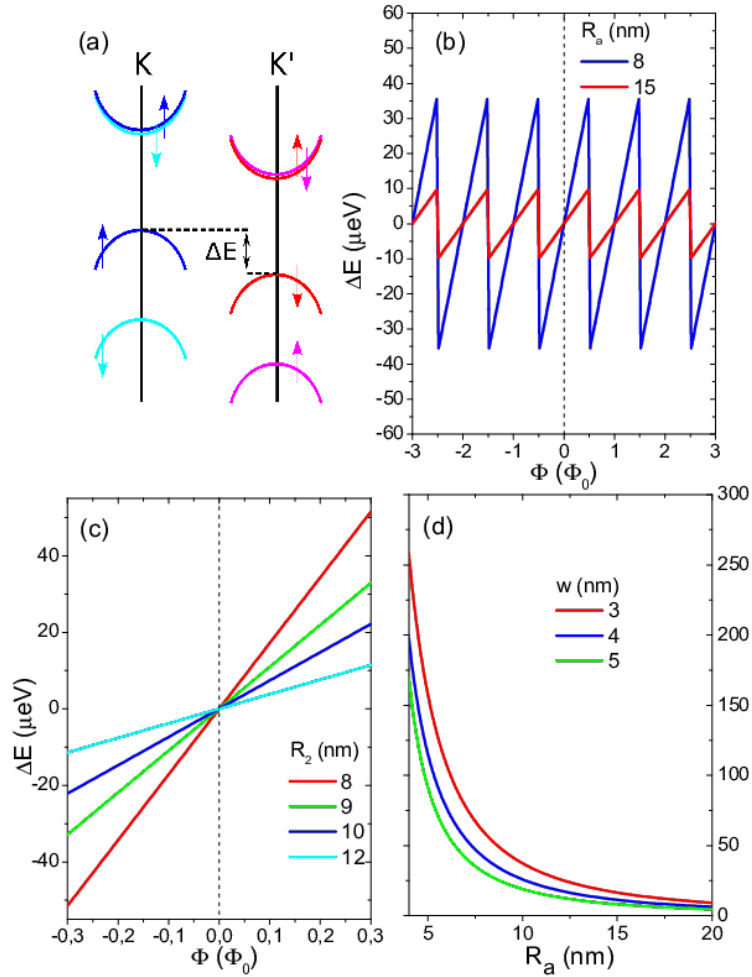


Figura 3.7: (a) Diagrama esquemático da estrutura de banda e da energia Zeeman de vale, ao redor dos vales K e K' . Setas para cima e para baixo representa os estados de spin-up e spin-down, respectivamente. (b) Energia Zeeman de Vale como uma função do fluxo magnético Φ num anel quântico com largura $w = R_2 - R_1 = 4$ nm e raio médio $R_a = (R_1 + R_2)/2 = 8$ nm (curva azul) e 15 nm (curva vermelha). (c) Energia Zeeman de vale versus Φ dentro de apenas um período de oscilação num AQ com $R_1 = 4$ nm para vários valores de R_2 . (d) Energia Zeeman de vale versus o raio médio R_a sob um fluxo magnético $\Phi/\Phi_0 = 0.45$ para $w = 3, 4, 5$ nm, respectivamente.

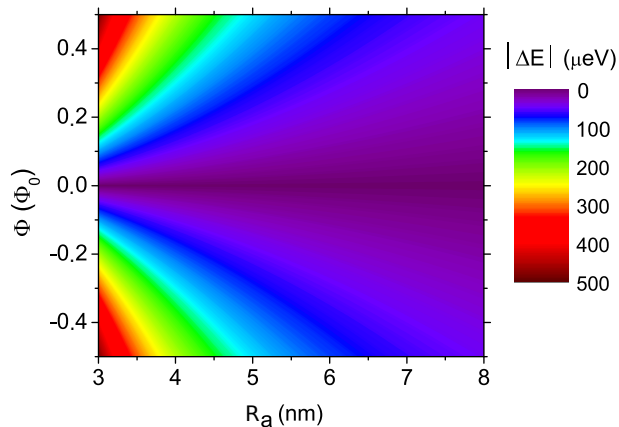


Figura 3.8: Mapa de calor do EZV como uma função do raio médio R_a e do fluxo magnético Φ para um anel de MoS_2 com largura $w = 4$ nm.

4 ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓPTICA E MAGNETO ÓPTICA COM SPIN E VALE SELECIONADOS

4.1 INTERAÇÃO RADIAÇÃO-MATÉRIA

Seguiremos aqui uma abordagem semiclássica como em (53) para derivar o hamiltoniano de interação entre o campo eletromagnético externo e os elétrons de Bloch dentro de um semicondutor, com o nome "semiclássica" vindo do fato de que nesta abordagem o campo eletromagnético externo é tratado classicamente e os elétrons são descritos por funções da mecânica quântica. Esta abordagem, apesar de não tão rigorosa quanto um tratamento totalmente quântico onde as ondas eletromagnéticas são quantizadas em fótons, tem a vantagem de ser mais simples e fácil de ser compreendida e ao mesmo tempo gerar os mesmos resultados que a abordagem totalmente quântica, incluindo a emissão espontânea. Começemos pelo hamiltoniano não perturbado de um elétron:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r), \quad (4.1)$$

onde \vec{A} é o chamado potencial vetor e $\Phi(r)$ o potencial escalar. A escolha de tais vetores está sujeita a um grau de liberdade na escolha do calibre. Neste trabalho, escolhemos o chamado Calibre de Coulomb, onde temos:

$$\begin{aligned} \Phi &= 0, \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{A} &= 0. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Neste calibre os campos elétrico (\vec{E}) e magnético (\vec{B}) são dados por:

$$\begin{aligned} \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \\ \vec{B} &= \vec{\nabla} \times \vec{A}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Da mesma forma que o hamiltoniano clássico de uma carga q pode ser obtido através da substituição \vec{P} por $\vec{P} - q\vec{A}$, podemos obter o hamiltoniano quântico descrevendo o movimento de uma carga $-e$ num campo eletromagnético externo substituindo o operador \vec{p} em (4.1) por $\vec{p} + e\vec{A}$:

$$H = \frac{1}{2m} [\vec{p} + e\vec{A}]^2 + V(\vec{r}) . \quad (4.4)$$

O termo $[\vec{p} + e\vec{A}]^2$ pode ser expandido tal como abaixo, mantendo em mente que \vec{p} é um operador que não necessariamente comuta com \vec{A} :

$$\frac{1}{2m} [\vec{p} + e\vec{A}]^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{2m} \vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{e}{2m} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e^2 A^2}{2m} . \quad (4.5)$$

Usando a definição do operador de momento linear quântico \vec{p} como sendo $-i\hbar\vec{\nabla}$, o termo $\vec{p} \cdot \vec{A}$ pode ser expresso como:

$$\vec{p} \cdot \vec{A} = -i\hbar (\vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \vec{\nabla} \cdot \vec{A}) \quad (4.6)$$

Da definição do calibre de Coulomb em (4.2), $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ e portanto $\vec{A} \cdot \vec{p} = \vec{p} \cdot \vec{A}$. Para calcular propriedades ópticas lineares, podemos também desprezar o termo $\frac{e^2 A^2}{2m}$, que apresenta uma dependência quadrática do campo. Sob tais condições, o hamiltoniano em (4.4) pode ser aproximado como:

$$H = H_0 + \frac{e}{m} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (4.7)$$

Comparando com o hamiltoniano H_0 , o termo extra $(e/m)\vec{A} \cdot \vec{p}$ descreve a interação entre a radiação e um elétron de Bloch. Obtemos assim o resultado final para o Hamiltoniano de interação luz-matéria H_{L-M} :

$$H_{L-M} = \frac{e}{m} \vec{A} \cdot \vec{p} = \frac{e\hbar}{m} \vec{A} \cdot \vec{k} , \quad (4.8)$$

onde usamos $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. É importante notar que o formato de H_{L-M} depende do calibre utilizado. Uma outra forma bastante utilizada é exibida abaixo:

$$H_{L-M} = -e\vec{r} \cdot \vec{E} , \quad (4.9)$$

que pode ser demonstrada ser equivalente à (4.8) usando a chamada aproximação de dipolo elétrico, que corresponde ao limite em que o vetor de onda \vec{q} da onda eletromagnética incidente é pequeno. Utilizaremos no resto do trabalho a forma em (4.8) pelo fato de ser mais conveniente para o cálculo com semicondutores no modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$, visto que os elementos de matriz do momento do elétron saem diretamente do cálculo da estrutura de banda.

Assumindo que \vec{A} é pequeno o bastante para a aplicação da teoria de perturbação dependente do tempo, podemos utilizar a regra de ouro de Fermi para calcular a probabilidade de transição $W_{v \rightarrow c}$ por unidade de volume para um elétron num estado da banda de valência $|v\rangle$ (com energia E_v e vetor de onda \vec{k}_v) transicionar para um estado na banda de condução $|c\rangle$ (com energia E_c e vetor de onda \vec{k}_c):

$$W_{v \rightarrow c} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \sum_{\vec{k}_c, \vec{k}_v} |\langle c | H_{L-M} | v \rangle|^2 \delta(E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) - \hbar\omega). \quad (4.10)$$

Precisamos então considerar a forma do elemento de matriz $\langle c | H_{L-M} | v \rangle = (e/m) \langle c | \vec{A} \cdot \vec{p} | v \rangle$. O vetor potencial \vec{A} pode ser escrito como $A\hat{e}$, onde \hat{e} é um vetor unitário paralelo a \vec{A} . Em termos da amplitude do campo elétrico incidente $\vec{E}(\vec{q}, \omega)$, a amplitude de \vec{A} pode ser escrita como:

$$A = -\frac{E}{2q} \left(e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} + c.c. \right), \quad (4.11)$$

onde o termo c.c significa conjugado complexo que, integrado sobre o tempo, gera o processo de emissão. Estamos aqui interessados apenas na absorção: a integração sobre o tempo do termo apresentado em (4.11) gera o termo de absorção em (4.10), correspondente ao caso em que o elétron na banda de valência absorve a energia do fóton incidente e é excitado para a banda de condução.

4.2 INTERAÇÃO RADIAÇÃO-MATÉRIA APLICADA AO MoS_2

Usaremos agora os resultados da seção anterior para derivar o hamiltoniano de interação radiação-matéria aplicado ao MoS_2 . De acordo com as equações de Hamilton, temos $\vec{v} = \vec{\nabla}_{\vec{p}} H = (1/\hbar) \vec{\nabla}_{\vec{k}} H$. Aplicando ao hamiltoniano k.p do MoS_2 , temos:

$$\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m} = \frac{at}{\hbar} (\tau\sigma_x \hat{x} + \sigma_y \hat{y}). \quad (4.12)$$

O hamiltoniano de interação radiação-matéria em (4.8) toma a forma:

$$H_{L-M} = \frac{e at}{\hbar} \vec{A} \cdot (\tau\sigma_x \hat{x} + \sigma_y \hat{y}). \quad (4.13)$$

Agora devemos explicitar um formato para o potencial vetor \vec{A} :

$$\vec{A} = A_0 \hat{\alpha} \cos(\vec{k}_l \cdot \vec{r} - \omega t), \quad (4.14)$$

onde A_0 refere-se à intensidade da luz incidente e $\hat{\alpha}$ um vetor de polarização da mesma. Como aqui focamos em simetrias circulares e em luz circularmente polarizada (com helicidade $\sigma = \pm 1$), temos a seguinte expressão para a polarização α :

$$\vec{\alpha} = \left(1, \cos\left(\omega t - \sigma \frac{\pi}{2}\right), 0 \right). \quad (4.15)$$

Levando em conta que estamos trabalhando em pontos próximos à zona de Brillouin, temos $\vec{k}_l \cdot \vec{r} \approx n \cdot 2\pi$, o que nos leva à seguinte expressão para (4.13):

$$H_{L-M} = \frac{e a t A_0}{2\hbar} \left(e^{i\omega t} W^\dagger + e^{-i\omega t} W \right), \quad (4.16)$$

onde W é uma matriz envolvendo a helicidade e o vale, no formato:

$$W = \begin{pmatrix} 0 & \tau + \sigma \\ \tau - \sigma & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.17)$$

Estamos agora em condições de calcular o elemento de matriz da transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução, dado por $\langle \chi_c | H_{L-M} | \chi_v \rangle$. Retomando as autofunções generalizadas, temos:

$$\begin{aligned} |\chi_c\rangle &= e^{i(m_c - \frac{\tau}{2})\phi} \begin{pmatrix} a_c(r) \\ e^{i\tau\phi} b_c(r) \end{pmatrix}, \\ |\chi_v\rangle &= e^{i(m_v - \frac{\tau}{2})\phi} \begin{pmatrix} a_v(r) \\ e^{i\tau\phi} b_v(r) \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (4.18)$$

onde m_c e m_v são os momentos angulares dos estados da banda de condução e de valência, respectivamente. Rearranjando os termos, o elemento de matriz na regra de ouro de Fermi torna-se

$$\langle \chi_c | W | \chi_v \rangle = \int d\vec{r}^2 e^{i(m_v - m_c)\phi} \begin{pmatrix} a_c'^* & e^{-i\tau\phi} b_c'^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \tau + \sigma \\ \tau - \sigma & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_v \\ e^{i\tau\phi} b_v \end{pmatrix}. \quad (4.19)$$

Trabalhamos aqui com regiões circularmente simétricas, delimitadas por raios interno e externo (R_1 e R_2). No caso do ponto quântico, temos $R_1 = 0$ e para o *bulk* monocamada, $R_2 = \infty$. Assim sendo, podemos definir as integrais:

$$\begin{aligned} R_\sigma &= \int_{R_1}^{R_2} dr r a_c'^*(r) b_v(r), \\ R_{-\sigma} &= \int_{R_1}^{R_2} dr r b_c'^*(r) a_v(r). \end{aligned} \quad (4.20)$$

Que, por sua vez, podem ser utilizadas para simplificar a expressão em (4.19):

$$\begin{aligned} \langle \chi_c | W | \chi_v \rangle &= (\tau + \sigma) R_\sigma \int_0^{2\pi} d\phi e^{i(m_v - m_c + \tau)\phi} + (\tau - \sigma) R_{-\sigma} \int_0^{2\pi} d\phi e^{i(m_v - m_c - \tau)\phi} \\ &= 2\pi (\tau + \sigma) R_\sigma \delta(m_v + \tau, m_c) + 2\pi (\tau - \sigma) R_{-\sigma} \delta(m_v - \tau, m_c). \end{aligned} \quad (4.21)$$

A Regra de Ouro de Fermi pode também ser obtida como $W_{v \rightarrow c} = (2\pi/\hbar) |\langle \chi_c | H_{L-M} | \chi_v \rangle|^2 n(E)$, onde $n(E)$ é a densidade de estados disponível para o estado final. Assim, a intensidade de absorção I pode ser avaliada como:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e a t A_0}{2\hbar} \right)^2 \sum_{m_c, n_c, m_v, n_v} |\langle \chi_c | W | \chi_v \rangle|^2 \Lambda \Upsilon, \quad (4.22)$$

onde m_c e m_v são os momentos angulares dos estados nas bandas de condução e valência e n_c e n_v os números quânticos principais em cada banda. $\Upsilon = f_c - f_v$, onde f é a distribuição de Fermi-Dirac, representando a densidade de estados dependente da temperatura. Λ é uma lorentziana com parâmetro de largura γ que cumpre o papel de representar o espalhamento do pico de absorção:

$$\Lambda = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{[E_v(m_v, n_v) + \hbar\omega - E_c(m_c, n_c)]^2 + \gamma^2}. \quad (4.23)$$

Podemos observar em (4.21) uma regra de seleção: $s_z^c = s_z^v$ e $m_c = m_v \pm \tau$, isto é, o spin dos estados de condução e valência devem ser iguais e os momentos angulares dos estados de condução e valência devem diferir por um fator $\pm\tau$. A necessidade de coincidência dos spins decorre imediatamente do fato que o modelo utilizado não leva em conta a decoerência de spin, o que faz com que o *overlap* das funções de onda com spins opostos ser identicamente nulo. A magnitude das taxas de transição é determinada pela integral $R_{-\sigma}$ e R_{σ} para transições ocorrendo nos vales de índices $\tau = -\sigma$ e $\tau = \sigma$, respectivamente. Dado que $|a_c(r)| > |b_c(r)|$ e $|a_v(r)| < |b_v(r)|$, a integral $R_{-\sigma}$ é muito menor que R_{σ} . Como consequência, a absorção no vale $\tau = +\sigma$ é muito mais forte que a absorção no vale $\tau = -\sigma$, o que leva a uma polarização óptica de vale. No caso especial em que uma componente da função de onda é igual a 0, apenas fótons com $\sigma = \tau$ são absorvidos, o que leva a uma cor pura.

4.3 RESULTADOS

Para calcular as intensidades de absorção e as correspondentes energias, as integrais de absorção óptica foram calculadas de forma numérica utilizando o *Mathematica* 11.0 (50), usando-se novamente as funções para os cálculos da energia já implementadas nas seções anteriores. A abordagem modularizada mostrou-se aqui extremamente útil, economizando linhas de código e tempo de implementação ao maximizar o reuso de código.

Na figura 4.1, vemos o espectro de absorção óptica para o caso sem campo magnético, bem como as correspondentes transições ópticas nos AQs de MoS₂ com $R_1 = 5$ nm e $R_2 = 70$ nm, excitados por luz circularmente polarizada. Percebemos que no vale K tanto a luz incidente com helicidades $\sigma = +1$ e $\sigma = -1$ pode ser absorvida pelos AQs. Entretanto, a intensidade de absorção da luz incidente com polarização $\sigma = \tau$ tal como σ^+ no vale K (curvas azuis) é várias ordens de magnitude maior que a de $\sigma = -\tau$, como se pode ver para o caso σ^- no vale K (curvas vermelhas). Portanto, a absorção óptica no AQ de MoS₂ apresenta seletividade de vale devido à estrutura eletrônica do material acoplada fortemente aos graus de liberdade de spin e de vale. Por outro lado, a forte interação spin-órbita desloca o espectro de absorção para

spin-up e spin-down no mesmo vale, tal como se pode ver na separação entre as curvas sólidas (spin-up) e tracejadas (spin-down). Assim sendo, os AQs herdam as regras de seleção óptica selecionadas por spin e vale do *bulk* monocamada de MoS₂. É interessante também notar que o padrão de absorção óptica no vale *K* é o mesmo que no vale *K'*, conforme requerido pela simetria de inversão temporal.

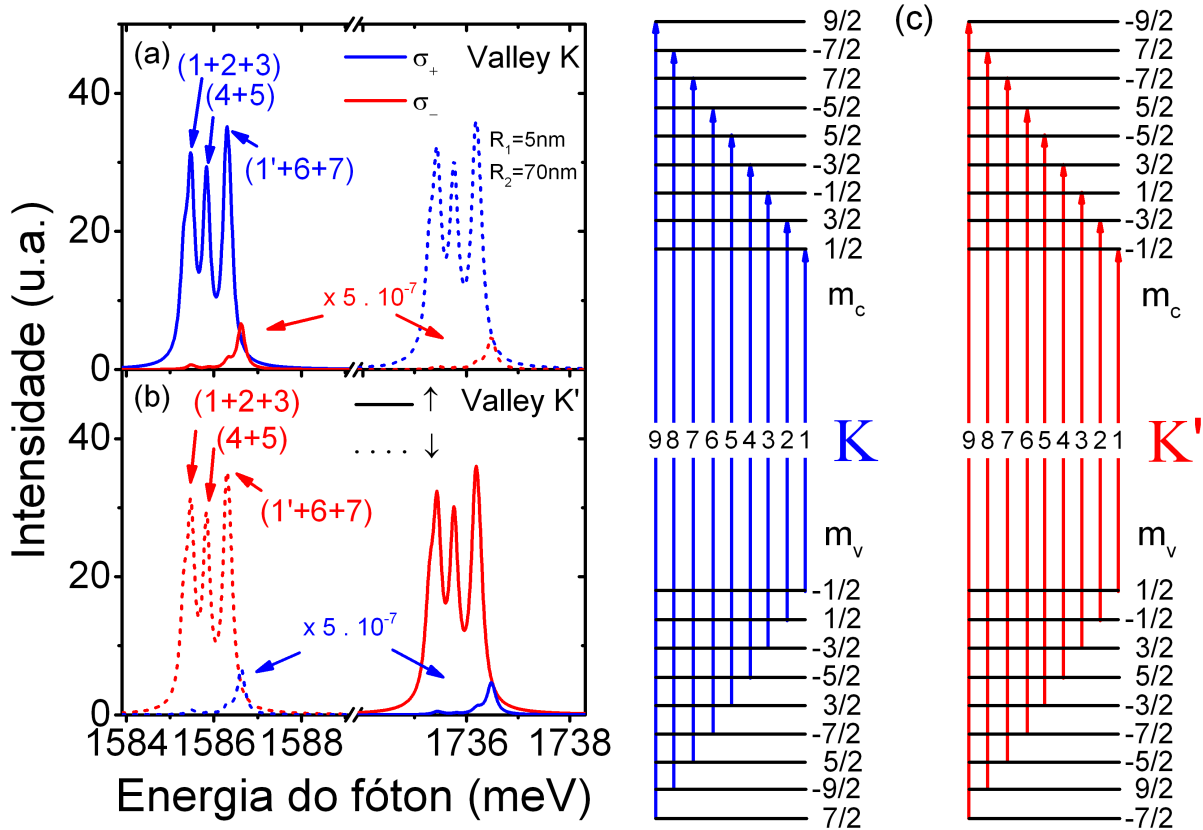


Figura 4.1: Espectro de absorção óptica, sem campo magnético, nos vales *K* (a) e *K'* (b) de AQs de MoS₂ com parâmetros geométricos $R_1 = 5$ nm e $R_2 = 70$ nm. As curvas azuis e vermelhas correspondem a luz incidente com polarização horária e anti-horária, respectivamente. As linhas sólidas e tracejadas correspondem a spin-up e spin-down, respectivamente. Em (c) temos a ilustração das transições ópticas correspondentes.

Os painéis da esquerda na figura 4.2 mostram o espectro de absorção de AQs de MoS₂ com $R_2 = 70$ nm como uma função de R_1 , excitados por luz circularmente polarizada. Note que a polarização de vale é robusta com a variação do tamanho do anel porque os anéis circulares preservam a simetria C_3 do MoS₂. Entretanto, enquanto R_1 aumenta de 20 a 50 nm, a forma da absorção óptica, o número e a posição dos picos mostram um forte efeito dependente do tamanho. Por exemplo, para $R_1 = 50$ nm, apenas dois picos pouco espaçados são visíveis. Não obstante, há 4 bem picos bem resolvidos observados para $R_1 = 20$ nm. Expliquemos agora a física por trás desse fenômeno: para um dado raio externo R_2 , um aumento de R_1 desde zero leva o anel a evoluir de um PQ para um anel 2D-finito, e eventualmente para o limite de AQ-1D ($R_1 \approx R_2$). Por um lado, o aumento do raio interno acarreta também uma redução em sua largura, causando assim o reforço do confinamento quântico radial, aumentando os níveis de energia. Por outro lado, um aumento de R_1 também resulta numa energia cinética reduzida para os portadores de carga por causa do enfraquecimento do confinamento ao longo da direção azimutal. Portanto, os níveis de energia rotulados por diferentes m s tanto na banda de condução quanto na de valência se tornam cada vez mais

próximos.

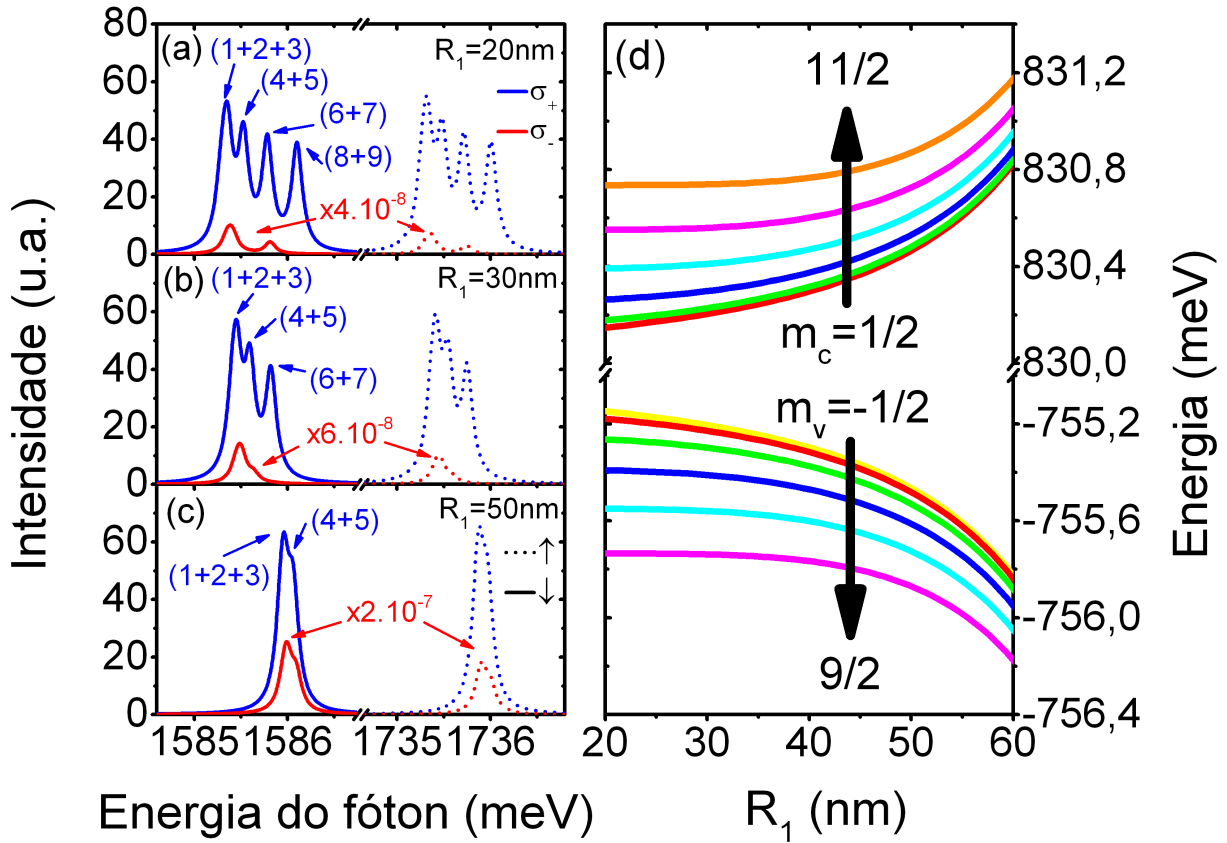


Figura 4.2: Espectro de absorção óptica, sem campo magnético, no vale K , estimulada por luz circularmente polarizada em AQs com $R_2 = 90$ nm e $R_1 = 20$ nm (a), 30 nm (b) e 50 nm (c), respectivamente (coluna da esquerda). As linhas vermelhas e azuis correspondem ao espectro de absorção excitado por luz circularmente polarizada com polarização horária e anti-horária, respectivamente. As linhas sólidas e tracejadas correspondem ao espectro de absorção proveniente de transições ópticas entre estados com spin-up e spin-down, respectivamente. Na figura (d), temos os níveis de energia mais baixos nas bandas de condução e valência para estados no vale K e spin-up como função do raio interno R_1 para um raio externo fixo $R_2 = 90$ nm. As setas verticais no painel da direita indicam a direção de aumento do momento angular.

Na figura 4.3 é mostrada a dependência do espectro de absorção óptica para estados no vale K para um AQ com parâmetros geométricos $R_1 = 30$ nm e $R_2 = 70$ nm, excitados por luz circularmente polarizada com polarização anti-horária (σ^+) para valores de campo magnético aplicado apenas à região do buraco interior (curvas sólidas vermelhas) e campo magnético aplicado ao sistema inteiro (curvas azuis tracejadas). Visto que as transições ópticas entre estados spin-up têm dependência com o campo magnético similar à dos estados spin-down, por brevidade escolhemos plotar aqui apenas o espectro de absorção proveniente de transições ópticas entre estados spin-up. Perceba que a campo zero, três picos são encontrados. Entre eles, o pico da esquerda rotulado por (1) origina-se na transição inter-banda entre os estados fundamentais na banda de condução e valência. O pico do meio é composto de dois picos de absorção óptica devido às transições (2) e (3), tal como mostrado na figura 4.1(c). Enquanto que o pico da direita origina-se nas transições (4) e (5), exibidas na mesma figura. Visto que os níveis de energia dos AQs dependem fortemente da configuração de campo magnético, também o espectro de absorção apresenta uma grande ajustabilidade com base na CCM. Conforme mencionado anteriormente, o campo magnético quebra a degenerescência

originada da simetria de inversão temporal. Porém, dependendo da CCM, ele pode introduzir (e de fato introduz) quantização magnética ou fluxo magnético. Portanto para diferentes CCMs, é esperada uma diferente resposta ao campo magnético por parte do espectro de absorção óptica. Por exemplo, para o caso em que o fluxo magnético atravessa apenas a região do buraco: à medida que o campo magnético aumenta de zero a 0,448 T, os cinco picos espalhados na ordem de (1), (3), (2), (4) e (5) foram observados. O pico (1) permanece o pico de menor energia. Com um maior aumento do campo magnético até $B = 0,957$ T, é completada uma oscilação periódica de Aharonov-Bohm, tal qual ilustrado pela linha vermelha pontilhada. Num forte contraste, no caso em que o campo magnético é aplicado ao sistema inteira, a posição do pico rotulado por (1) move-se monotonicamente para o lado com maior energia devido ao confinamento magnético: a oscilação não mais é periódica.

Na figura 4.4, é ilustrada a posição dos picos e as intensidades de absorção das transições inter-bandas entre estados spin-up fundamentais da banda de condução e valência para três diferentes geometrias de AQs e três diferentes CCMs. Percebemos que tanto a posição do pico e a intensidade de absorção exibem um dramático efeito com a variação do confinamento geométrico quântico e dependência com a CCM. Para um dado anel como o mostrado na coluna da direita, à medida que a CCM muda de (i), (f) para (c), o número de picos é alterado de dois para três. Além disso, a posição do pico bem como a intensidade de absorção na figura 4.4 mostram a costureira oscilação Aharonov-Bohm. Em um forte contraste, tanto em (f) quanto em (h), a energia de transição óptica e a intensidade de absorção exibem comportamentos oscilatórios aperiódicos. À medida que B aumenta, a energia de transição óptica oscila e ao mesmo tempo exibe um perfil crescente.

Notamos também que para uma determinada CCM, a mudança na geometria induz uma considerável variação de tanto o confinamento quântico quanto o fluxo magnético. Daí serem modificados tanto a energia de transição óptica, a intensidade de absorção e o efeito Aharonov-Bohm, conforme pode ser verificado nos comportamentos ao longo de uma linha na figura 4.4. Para um dado valor de $R_2 = 30$ nm, à medida que R_1 aumenta, a largura do anel diminui, aumentando assim tanto o confinamento espacial quanto o fluxo magnético. Consequentemente, as energias de transição óptica aumentam e o período das oscilações diminui. Portanto, a figura de absorção é deslocada para cima, sendo acompanhada de um aumento no número de figuras conforme pode se ver nas curvas (e) e (f) da figura 4.4.

4.4 CORREÇÕES DA ASSIMETRIA ELÉTRON-BURACO NA ABSORÇÃO MAGNETO-ÓPTICA

Conforme já mencionado, a estrutura eletrônica prevista pelo modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de duas-bandas está em muito boa concordância com resultados calculados via teoria do funcional de densidade e método da ligação forte próximos aos pontos K e K' (2, 54). A questão que resta a ser respondida é se os termos de mais alta ordem no modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ tais como a assimetria elétron-buraco influenciam de forma significativa as propriedades ópticas dos AQs. Para responder a esta questão, estendemos nosso modelo atual de duas bandas para aproximações de mais alta ordem, adicionando correções responsáveis pela assimetria elétron-buraco e empenamento trigonal. Ao fazê-lo, o hamiltoniano se torna $\mathcal{H}' = \mathcal{H} + \mathcal{H}_{ext}$, onde \mathcal{H}_{ext} é definido como abaixo:

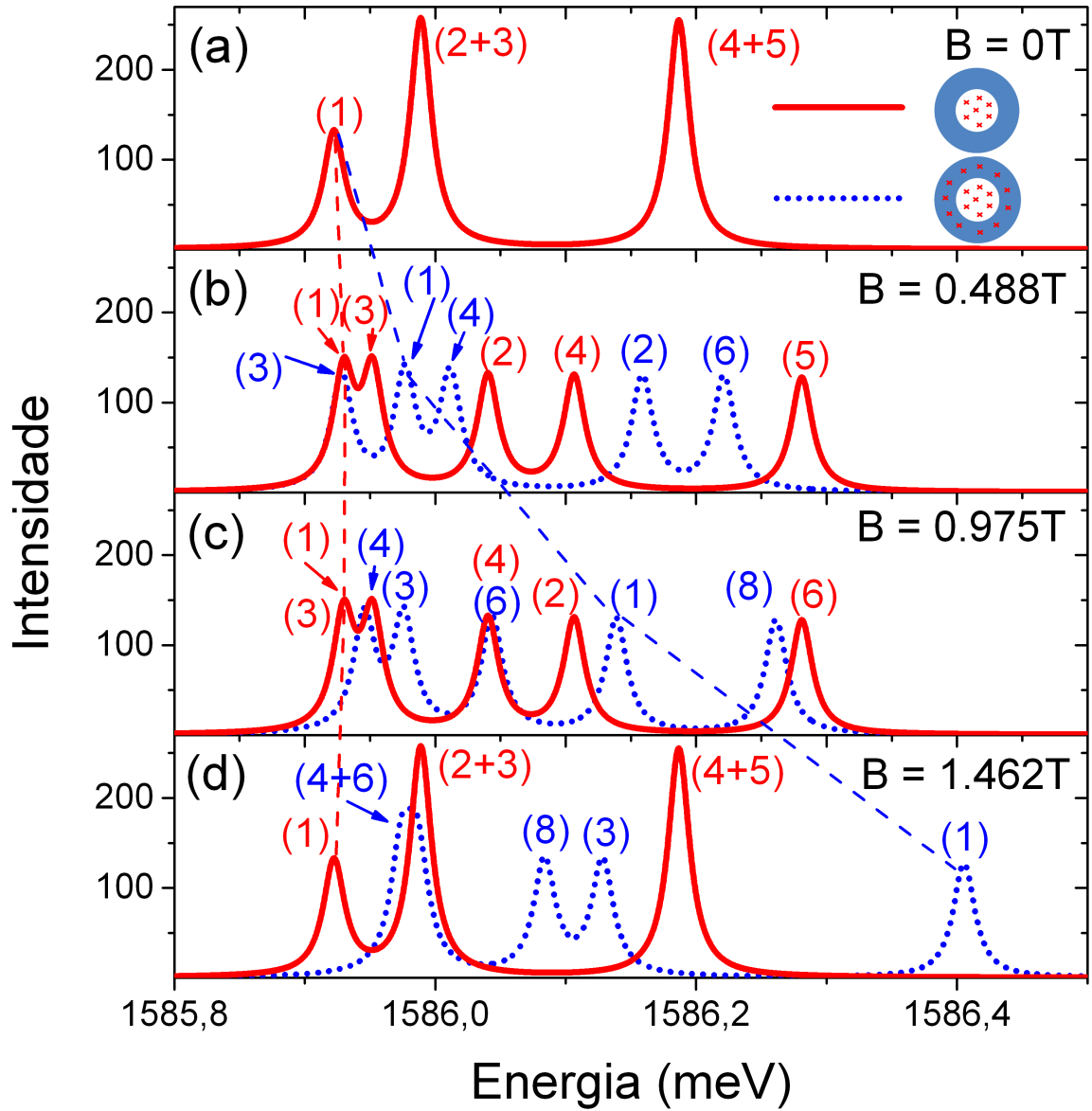


Figura 4.3: Espectro de absorção óptica devido às transições entre as bandas de valência e condução, para estados no vale K com spin-up, considerando um campo magnético atravessando apenas a região do buraco (vermelho) ou a região inteira do anel (azul tracejado), tal qual indicado nos *insets*. A geometria considerada foi um AQ com $R_1 = 30$ nm e $R_2 = 70$ nm, excitado por luz σ^+ . As linhas tracejadas vermelhas e azuis servem apenas como guia para a observação da evolução do pico (1).

$$\mathcal{H}_{ext} = a^2 \begin{pmatrix} \gamma_1 k^2 & \gamma_3 (\tau k_x + i k_y)^2 \\ \gamma_3 (\tau k_x - i k_y)^2 & \gamma_2 k^2 \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

Em nossos cálculos, os seguintes parâmetros são utilizados:

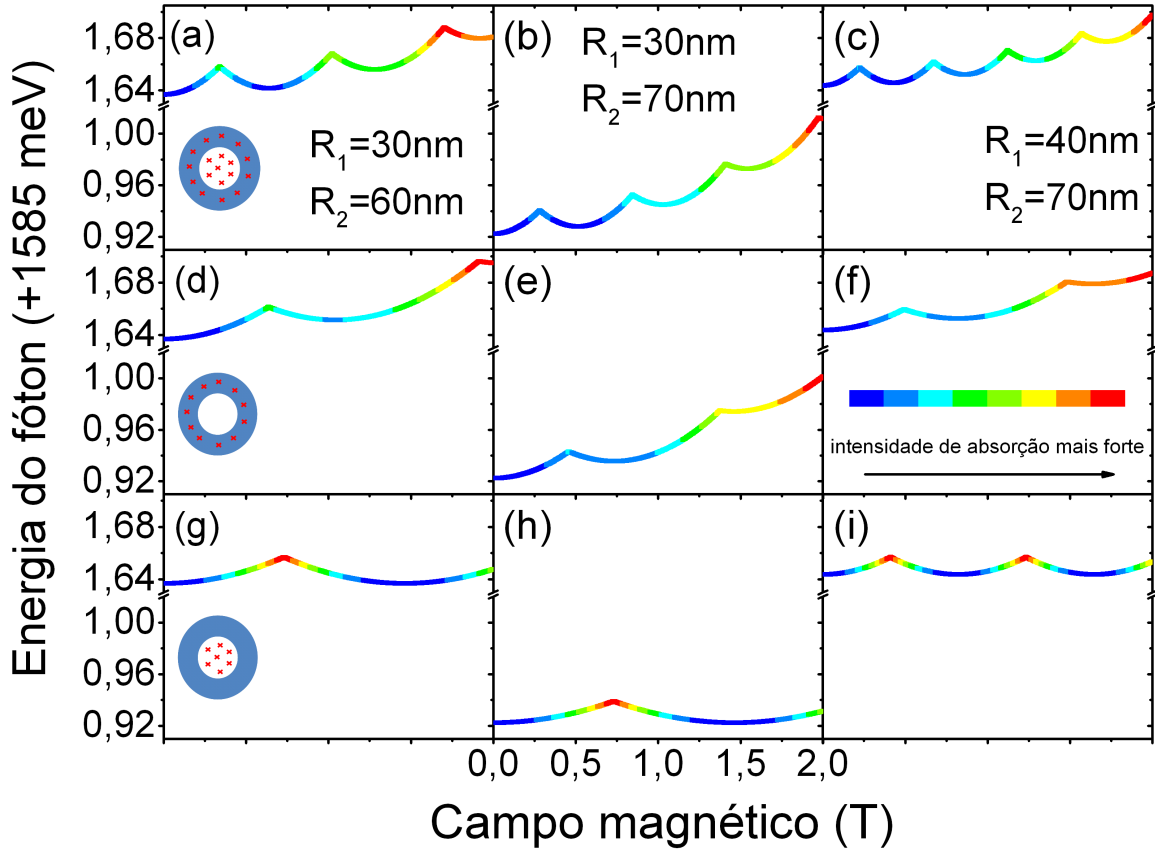


Figura 4.4: Energias de pico e intensidades de absorção entre estados fundamentais do vale K , spin-up, nas bandas de condução e valência para AOs de MoS₂ com raio interno (externo) R_1 (R_2) definido por $(R_1, R_2) = (30, 60)$ (painéis da esquerda), $(30, 70)$ (painéis na coluna do meio) e $(40, 70)$ (painéis na coluna da direita). O espectro de absorção, excitado por luz com polarização σ^+ , é mostrado como uma função do campo magnético perpendicular ao plano do AO para 3 diferentes configurações de campo magnético, tal como ilustrado pelos *insets* em cada linha. A cor identifica a intensidade do espectro de absorção, tal qual identificado na escala de cor. Os raios estão em unidades de nanômetros.

$$\begin{aligned}
 a &= 0.319 \text{ nm} , \\
 \Delta &= 1663 \text{ meV} , \\
 \lambda_{so} &= 73 \text{ meV} , \\
 t &= 1059 \text{ meV} , \\
 \gamma_1 &= 55 \text{ meV} , \\
 \gamma_2 &= 77 \text{ meV} , \\
 \gamma_3 &= -123 \text{ meV}
 \end{aligned}
 \tag{4.25}$$

Tratando o termo \mathcal{H}_{ext} como uma perturbação, encontramos que as correções à função de onda são da ordem de 1%, podendo portanto ser asseguradamente descartadas. A única contribuição relevante é portanto o deslocamento de primeira ordem à energia de absorção. Na figura 4.5 é ilustrada uma comparação entre os espectros de absorção óptica do AO de MoS₂ com $R_1 = 5 \text{ nm}$ e $R_2 = 70 \text{ nm}$, obtidos pelos mode-

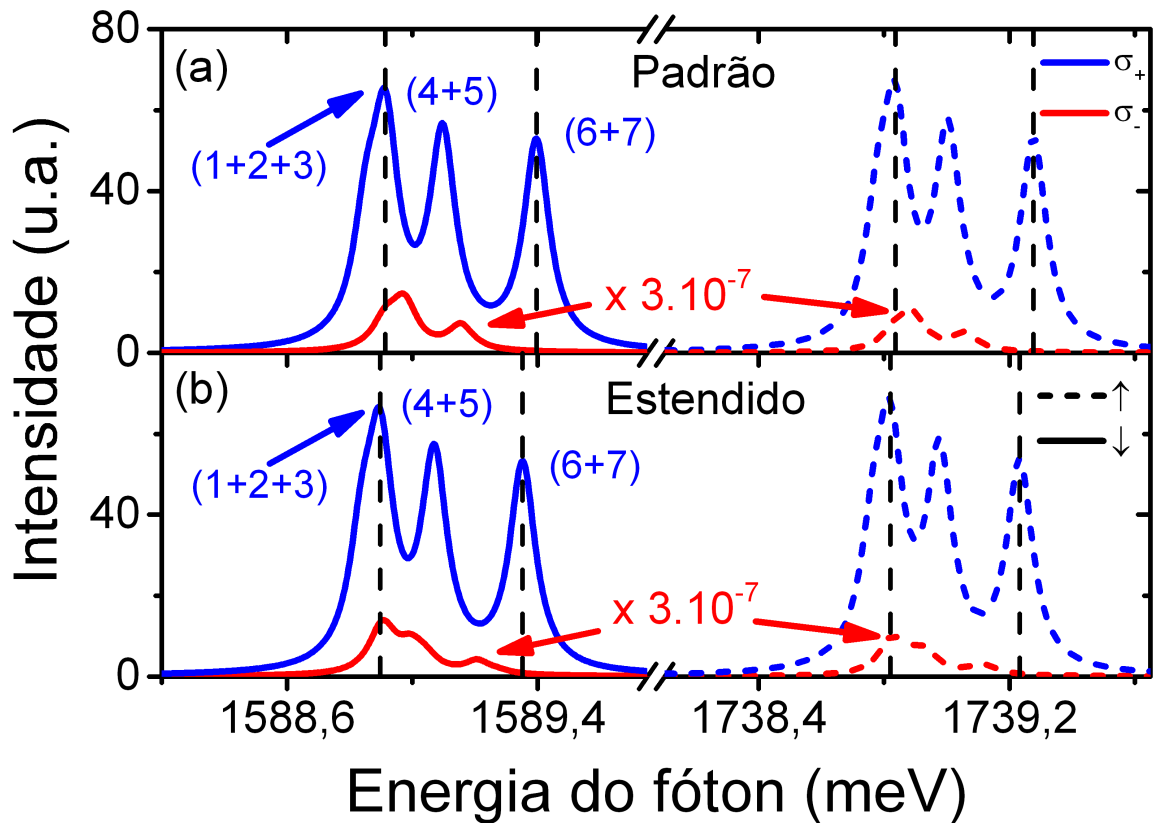


Figura 4.5: Espectro de absorção óptica de um anel quântico com raio interno $R_1 = 5$ nm e raio externo $R_2 = 70$ nm, obtidos pelos modelos de duas bandas padrão (a) e estendido (b). No último, a assimetria elétron-buraco e o empenamento trigonal são levados em conta. Curvas azuis e vermelhas correspondem ao espectro de absorção excitado por luz circularmente polarizada com polarizações anti-horária e horária, respectivamente. As linhas sólidas e tracejadas representam o espectro de absorção derivado de transições ópticas entre estados spin-up e spin-down, respectivamente.

los de duas bandas padrão (a) e estendido (b). Percebemos que o espectro de absorção óptica previstos por eles são basicamente idênticos, o que indica que o nosso modelo efetivo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de duas bandas pode prever corretamente o comportamento das propriedades ópticas dos AQs.

5 EFEITOS EXCITÔNICOS NOS PONTOS E ANÉIS QUÂNTICOS DE MONOCAMADA DE MoS_2

Nesse capítulo utilizaremos o modelo efetivo k.p para a derivação do espectro de absorção óptica nos níveis excitônicos nos anéis e pontos quânticos de MoS_2 .

5.1 ÉXCITON

Um éxciton é uma *quasipartícula* formada pela interação coulombiana entre estados de elétron e buraco num material. Ele é formado quando o material absorve um fóton, que excita um elétron para a banda de condução deixando um "buraco" positivamente carregado na banda de valência.

O hamiltoniano de absorção óptica do éxciton pode ser tomado, portanto, como:

$$\hat{H}_{exc} = (H_e \otimes I_h) - (I_e \otimes H_h) + V_{e-h} (I_e \otimes I_h) , \quad (5.1)$$

onde H_e e I_e é o hamiltoniano de partícula única e o operador identidade, respectivamente, atuando no subespaço dos elétrons, H_h e I_h no subespaço dos buracos e V_{e-h} o hamiltoniano de interação coulombiana entre elétron e buraco. As autofunções e autovalores de tal operador não podem ser obtidas de forma analítica, sendo portanto necessária a utilização de um método numérico. No caso, escolhemos o método da diagonalização, conforme descrito na seção a seguir.

5.2 MÉTODO DA DIAGONALIZAÇÃO

Levando em conta a simetria rotacional do sistema, podemos fazer como no capítulo (??) e tomarmos então as funções de onda do elétron e do buraco como exibidas abaixo.

$$\begin{aligned} \chi_e &= \begin{pmatrix} A_c(\vec{r}_e) \\ B_c(\vec{r}_e) \end{pmatrix} = e^{i(m_e - \frac{\tau}{2})\phi_e} \begin{pmatrix} a_c(r_e) \\ e^{i\tau\phi_e} b_c(r_e) \end{pmatrix} , \\ \chi_h &= \begin{pmatrix} A_v(\vec{r}_h) \\ B_v(\vec{r}_h) \end{pmatrix} = e^{i(m_v - \frac{\tau}{2})\phi_h} \begin{pmatrix} a_v(r_h) \\ e^{i\tau\phi_h} b_v(r_h) \end{pmatrix} . \end{aligned} \quad (5.2)$$

As funções de onda acima são genéricas, valendo para as três configurações de campo magnético no anel quântico, bem como para o ponto quântico desde que a simetria circular do confinamento não seja

quebrada (2.58). As condições de contorno e diferenças no local de aplicação do campo magnético estão representadas nas funções genéricas $a_{c,v}$ e $b_{c,v}$ que representam, respectivamente, banda de condução e banda de valência conforme já discutido no capítulo 4. Para a aplicação do método da diagonalização, é necessário que definamos a função de base do éxciton a ser utilizada. Devido à natureza do hamiltoniano do éxciton derivado acima, convém, portanto, que escrevamos as funções de base χ_{exc} como um produto externo das funções de onda do elétron e do buraco:

$$\begin{aligned}
\chi_{exc}(m_c, E_c, m_v, E_v) &= \chi_e(m_c, E_c) \otimes \chi_h(m_v, E_v) \\
&= \begin{pmatrix} A_c(\vec{r}_e) \\ B_c(\vec{r}_e) \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} A_v(\vec{r}_h) \\ B_v(\vec{r}_h) \end{pmatrix} \\
&= e^{i(m_c - \frac{\tau}{2})\phi_e} e^{i(m_h - \frac{\tau}{2})\phi_h} \begin{pmatrix} a_c(r_e)a_v(r_h) \\ e^{i\tau\phi_h} a_c(r_e)b_v(r_h) \\ e^{i\tau\phi_e} b_c(r_e)a_v(r_h) \\ e^{i\tau(\phi_e + \phi_h)} b_c(r_e)b_v(r_h) \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{5.3}$$

Para a aplicação do método de diagonalização, portanto, a função de onda do éxciton será a combinação linear das funções de base representada abaixo, onde $i = (m_c, E_c)$ e $j = (m_v, E_v)$ percorrem os estados do elétron e do buraco, respectivamente.

$$\Psi_{exc} = \sum_{i,j} c_{i,j} \chi_{exc}^{i,j}. \tag{5.4}$$

Definindo o índice de estado do éxciton $k = i, j$, a equação de Schrödinger $\hat{H}_k |\Psi_k\rangle = E_k |\Psi_k\rangle$ para tal estado pode ser escrita na forma:

$$\sum_l c_{k,l} \hat{H}_k |\chi^l\rangle = E_k \sum_l c_{k,l} |\chi^l\rangle. \tag{5.5}$$

Aplicando o bra $\langle \chi^{l'} |$ dos dois lados da equação, ficamos com:

$$\begin{aligned}
\sum_l c_{k,l} \langle \chi^{l'} | \hat{H}_k | \chi^l \rangle &= E_k \sum_l c_{k,l} \langle \chi^{l'} | \chi^l \rangle, \\
\sum_l c_{k,l} H_{l',l} &= E_k \sum_l c_{k,l} S_{l',l}, \\
H \Psi_{exc} &= E S \Psi_{exc},
\end{aligned} \tag{5.6}$$

onde \hat{H} é a matriz do hamiltoniano e \hat{S} a matriz de overlap, definidas como abaixo:

$$H = \begin{pmatrix} \cdots & H_{l'-1,l} & \cdots \\ H_{l',l-1} & H_{l',l} & H_{l',l+1} \\ \cdots & H_{l'+1,l} & \cdots \end{pmatrix} \text{ e } S = \begin{pmatrix} \cdots & S_{l'-1,l} & \cdots \\ S_{l',l-1} & S_{l',l} & S_{l',l+1} \\ \cdots & S_{l'+1,l} & \cdots \end{pmatrix}. \quad (5.7)$$

Após o cálculo dos braketts $H_{l',l}$ e $S_{l',l}$ o problema se torna, portanto, o de uma diagonalização de uma matriz expressa numa base não-ortogonal. Quanto mais funções de base se toma, mais próximo o resultado se torna do resultado exato.

5.2.1 Convergência do método da diagonalização

Nota-se que a convergência do cálculo dos autovetores de Hamiltoniano cujos elementos de matriz são computados usando-se as funções de base em (5.3) é extremamente lenta, devendo-se em grande parte ao seu caráter não-localizado, em contraste com o caráter de proximidade entre elétron e buraco no éxciton real propriamente pela interação coulombiana. É, portanto, de praxe modificar ligeiramente as funções de onda a fim de melhorar a convergência, adicionando um fator exponencial que resulte numa maior localização relativa das funções de onda do elétron e do buraco. É esse o método utilizado em (55) e (56), ilustrado na equação abaixo onde a_0 é o equivalente do raio de Bohr para o éxciton:

$$\Psi_{exc} \rightarrow e^{-|\vec{r}_e - \vec{r}_h|/a_0} \Psi_{exc}. \quad (5.8)$$

Devido à simetria circular e não-singularidade da origem no ponto quântico, em tal sistema esse fator pode ser utilizado como $e^{-r_{e,h}/a_0}$. Isso equivale a alterar as funções de onda radiais em (5.2) de acordo com a relação abaixo:

$$\begin{aligned} a_{c,v}(r_{e,h}) &\rightarrow e^{-r_{e,h}/a_0} a_{c,v}(r_{e,h}), \\ b_{c,v}(r_{e,h}) &\rightarrow e^{-r_{e,h}/a_0} b_{c,v}(r_{e,h}). \end{aligned} \quad (5.9)$$

O efeito de tal alteração pode ser notado nas figuras 5.1 e 5.2: uma maior concentração de probabilidade das funções de onda do elétron e do buraco na origem do ponto quântico, presumivelmente levando a uma melhor convergência do método da diagonalização.

5.2.2 Convergência no anel quântico

O método descrito na subseção anterior não pode ser aplicado para melhorar a convergência no anel quântico, pois ele por sua própria natureza topológica não inclui a origem. Isso leva ao fato de que concentrar a probabilidade das funções de onda no centro do anel não aproxima as nossas funções-tentativa da função real do éxciton. Para utilizar o método de aceleração da convergência com um fator exponencial, dever-se-ia optar por um fator exponencial incluindo o cálculo da distância entre os vetores das posições do elétron e do buraco:

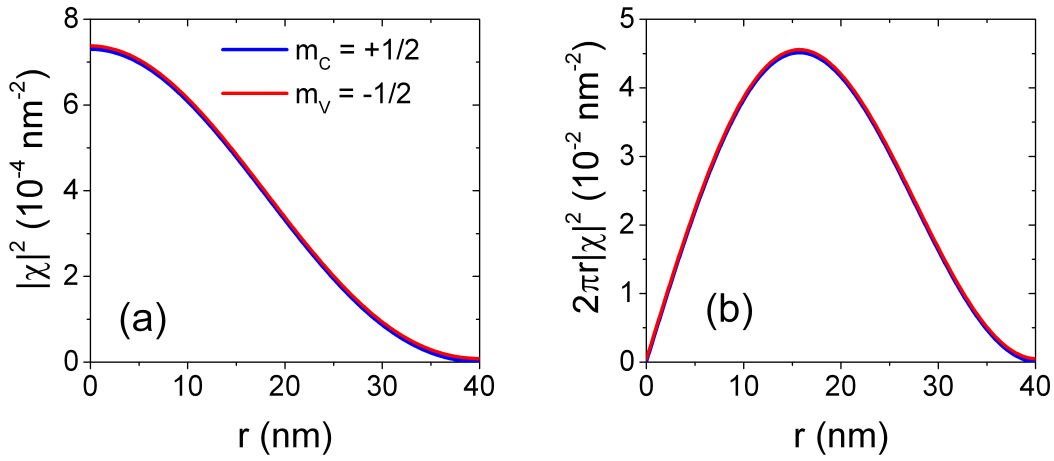


Figura 5.1: Densidade de probabilidade (a) e probabilidade radial (b) do estado fundamental da banda de condução (azul) e valência (vermelho) em função da posição radial num PQ com raio externo $R = 40$ nm, no vale K e spin-up, sem a adição do fator exponencial.

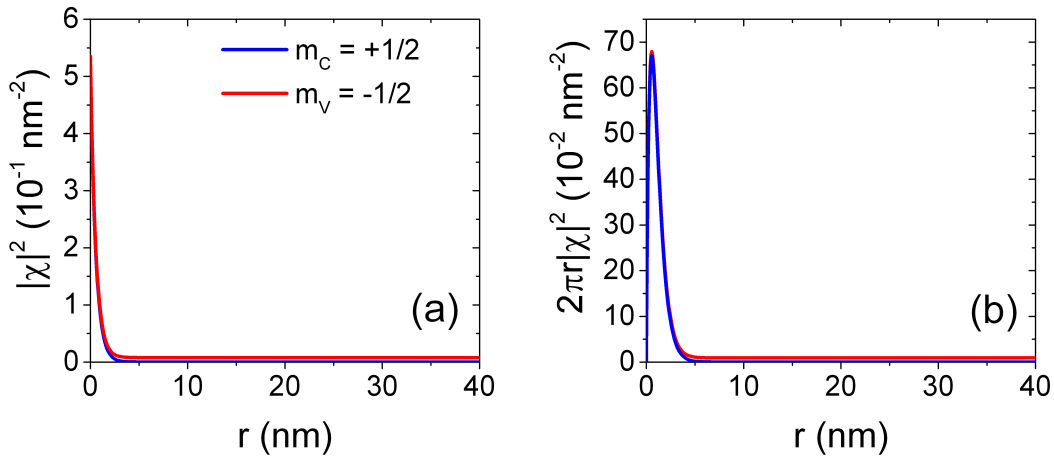


Figura 5.2: Densidade de probabilidade (a) e probabilidade radial (b) do estado fundamental da banda de condução (azul) e valência (vermelho) em função da posição radial num PQ com raio externo $R = 40$ nm, no vale K e spin-up, com a adição do fator exponencial.

$$\Psi_{exc} \rightarrow \exp\left(-\frac{\sqrt{r_e^2 + r_h^2 - 2r_e r_h \cos(\phi_e - \phi_h)}}{a_0}\right) \Psi_{exc}. \quad (5.10)$$

Porém tal fator tem o problema de introduzir uma integração angular nos brackets que é extremamente difícil de ser tratada numericamente. Assim sendo, optamos por utilizar uma lorentziana devido à sua forma racional apta para ser utilizada em cálculos nos números complexos a fim de eliminar a integração angular:

$$\Psi_{exc} \rightarrow \left(\frac{a_0^2}{r_e^2 + r_h^2 - 2r_e r_h \cos(\phi_e - \phi_h) + a_0^2}\right) \Psi_{exc} = \mathcal{L}(\vec{r}_e, \vec{r}_h, a_0) \Psi_{exc}. \quad (5.11)$$

5.3 ELEMENTOS DE MATRIZ NO ANEL QUÂNTICO

Vamos nessa seção deduzir as expressões para os elementos de matriz do Hamiltonian do éxciton necessárias para o cálculo variacional no anel quântico.

5.3.1 Interação coulombiana

A expressão para a interação Coulombiana V_{e-h} entre duas partículas carregadas como o elétron e o buraco é dada pela já conhecida lei de Coulomb:

$$V_{e-h} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} = \frac{\lambda}{\sqrt{r_e^2 + r_h^2 - 2r_e r_h \cos(\phi_e - \phi_h)}}, \quad (5.12)$$

onde e é a carga do elétron, ϵ_0 a permissividade do vácuo, ϵ a constante dielétrica do meio (no nosso caso, a constante dielétrica da monocamada de MoS₂), $\vec{r}_{e,h}$ as posições vetoriais do elétron e do buraco e $\lambda = -e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon$ uma constante definida para aliviar a notação. De forma análoga, as coordenadas $r_{e,h}$ e $\phi_{e,h}$ são as posições radiais e angulares do elétron (e) e do buraco (h), respectivamente. A função de base do éxciton, considerando o fator lorentziano, é descrita por:

$$\chi_{exc}(m_c, E_c, m_v, E_v) = \left(\frac{a_0^2}{r_e^2 + r_h^2 - 2r_e r_h \cos(\phi_e - \phi_h) + a_0^2} \right) e^{i(m_e - \frac{\tau}{2})\phi_e} \cdot e^{i(m_h - \frac{\tau}{2})\phi_h} \begin{pmatrix} a_c(r_e)a_v(r_h) \\ e^{i\tau\phi_h}a_c(r_e)b_v(r_h) \\ e^{i\tau\phi_e}b_c(r_e)a_v(r_h) \\ e^{i\tau(\phi_e+\phi_h)}b_c(r_e)b_v(r_h) \end{pmatrix}, \quad (5.13)$$

onde m_e e m_h são os momentos angulares do elétron e do buraco, respectivamente, $\tau = (+1)$ ou (-1) o índice de vale K ou K' e a_0 a largura da lorentziana. Defimos o momento angular total da base como sendo $L = m_e + m_h$ e as coordenadas abaixo:

$$\xi = \frac{r_e^2 + r_h^2}{2r_e r_h} \geq 1, \quad (5.14)$$

$$\eta = \frac{r_e^2 + r_h^2 + a_0^2}{2r_e r_h} > 1.$$

Usando um índice compactado $l = (m_c, n_c, m_v, n_v)$, podemos então expressar os elementos da matriz de interação e-h $V_{l',l} = \langle \chi_{exc}^{l'} | V_{e-h} | \chi_{exc}^l \rangle$ da seguinte forma:

$$V_{V,l} = \delta(L', L) \frac{a_0^4 \lambda}{4\sqrt{2}} \int_{R_1}^{R_2} dr_e \int_{R_1}^{R_2} dr_h \frac{1}{(r_e r_h)^{3/2}} I(m_e - m'_e; \xi, \eta) \left(a_c^{*'}(r_e) a_c(r_e) + b_c^{*'}(r_e) b_c(r_e) \right) \left(a_v^{*'}(r_h) a_v(r_h) + b_v^{*'}(r_h) b_v(r_h) \right), \quad (5.15)$$

onde $I(m_e - m'_e; \xi, \eta)$ é a integral representada abaixo, que possui uma expressão analítica obtida no apêndice (6.28). A variável $\phi = \phi_e - \phi_h$ representa o ângulo polar relativo entre elétron e buraco.

$$I(m_e - m'_e; \xi, \eta) = \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \frac{e^{i(m_e - m'_e)\phi}}{(\eta - \cos \phi)^2} \frac{1}{\sqrt{\xi - \cos \phi}} \quad (5.16)$$

5.3.2 Overlap entre funções de base

De uma forma análoga à da seção anterior, podemos usar as funções de base em (5.13) a expressão para o *overlap* S entre as funções de onda:

$$S_{V,l} = \delta(L', L) \frac{a_0^4 \pi}{2} \int_{R_1}^{R_2} dr_e \int_{R_1}^{R_2} dr_h \frac{1}{r_e r_h} I(m_e - m'_e; \eta) \left(a_c^{*'}(r_e) a_c(r_e) + b_c^{*'}(r_e) b_c(r_e) \right) \left(a_v^{*'}(r_h) a_v(r_h) + b_v^{*'}(r_h) b_v(r_h) \right), \quad (5.17)$$

onde $I(m; \xi)$ é a integral representada abaixo, que possui uma expressão analítica obtida no apêndice em (6.16).

$$I(m_e - m'_e; \eta) = \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \frac{e^{i(m_e - m'_e)\phi}}{(\eta - \cos \phi)^2}. \quad (5.18)$$

5.3.3 Hamiltoniano de partícula única

O hamiltoniano de partícula única pode ser decomposto em três partes como descrito abaixo, onde $\mu = \pm 1$ (e, h) representa elétron ou buraco, respectivamente:

$$H_\mu = H_\mu^\Delta + H_\mu^\phi + H_\mu^r = \begin{pmatrix} \frac{\Delta}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\Delta}{2} + \lambda_{so} s_z \tau \end{pmatrix} + \frac{i\nu\hbar}{r_\mu} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\tau\phi_\mu} \\ -e^{i\tau\phi_\mu} & 0 \end{pmatrix} \partial_\phi - i\nu\hbar\tau \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\tau\phi_\mu} \\ e^{i\tau\phi_\mu} & 0 \end{pmatrix} \partial_{r_\mu}. \quad (5.19)$$

5.3.4 Hamiltoniano do éxciton - partícula única

Considerando $x = r, \phi$, ou Δ :

$$\begin{aligned}
H_{+1}^x &= H_e^x \otimes I_h, \\
H_{-1}^x &= I_e \otimes H_h^x.
\end{aligned}
\tag{5.20}$$

Podemos então encontrar a seguinte expressão para os brakets $H_{l',l}^x$:

$$\begin{aligned}
H_\mu^\phi &= \delta(L, L') 2\pi\nu\hbar \int_{R_1}^{R_2} dr_e \int_{R_1}^{R_2} dr_h r_{-\mu} \left(a_{-\mu}^{*'} a_{-\mu} + b_{-\mu}^{*'} b_{-\mu} \right) \\
&\quad - \mu \frac{r_e r_h}{a_0^2} \left(a_\mu^{*'} b_\mu - b_\mu^{*'} a_\mu \right) I_{sin}^3 \left(m_e - m'_e; r_e, r_h, a_0 \right) \\
&\quad + im \left(a_\mu^{*'} b_\mu - b_\mu^{*'} a_\mu \right) I^2 \left(m_e - m'_e; r_e, r_h, a_0 \right) \\
&\quad + i \frac{\tau}{2} \left(a_\mu^{*'} b_\mu + b_\mu^{*'} a_\mu \right) I^2 \left(m_e - m'_e; r_e, r_h, a_0 \right),
\end{aligned}
\tag{5.21}$$

$$\begin{aligned}
H_\mu^r &= \delta(L, L') (-2)\pi i\nu\hbar\tau \int_{R_1}^{R_2} dr_e \int_{R_1}^{R_2} dr_h r_e r_h \left(a_{-\mu}^{*'} a_{-\mu} + b_{-\mu}^{*'} b_{-\mu} \right) \\
&\quad + \frac{2}{a_0^2} \left(a_\mu^{*'} b_\mu + b_\mu^{*'} a_\mu \right) \left[r_{-\mu} I_{cos}^3 \left(m_e - m'_e; r_e, r_h, a_0 \right) - r_\mu I^3 \left(m_e - m'_e; r_e, r_h, a_0 \right) \right] \\
&\quad + \gamma_\rho \left[a_\mu^{*'} (\partial_r a_\mu) + b_\mu^{*'} (\partial_r b_\mu) \right] I^2 \left(m_e - m'_e; r_e, r_h, a_0 \right),
\end{aligned}
\tag{5.22}$$

$$\begin{aligned}
H_\mu^\Delta &= \delta(L, L') \frac{\pi a_0^4}{2} \int_{R_1}^{R_2} dr_e \int_{R_1}^{R_2} dr_h \frac{1}{r_e r_h} \left(a_{-\mu}^{*'} a_{-\mu} + b_{-\mu}^{*'} b_{-\mu} \right) \\
&\quad I \left(m_e - m'_e; r_e, r_h, a_0 \right) \left[\left(\frac{\Delta}{2} \right) a_\mu^{*'} a_\mu + \left(-\frac{\Delta}{2} + \lambda_{so} s_z \tau \right) b_\mu^{*'} b_\mu \right].
\end{aligned}
\tag{5.23}$$

Onde as expressões I_{sin}^3 , I_{cos}^3 , I^3 e I^2 estão definidas pelas integrais abaixo e têm suas expressões analíticas derivadas no apêndice:

$$I_{sin}^3 \left(m_e - m'_e; r_e, r_h, a_0 \right) = \int_{-\pi}^{\pi} d\phi e^{i(m_e - m'_e)\phi} \cdot \frac{a_0^6}{(r_e^2 + r_h^2 + a_0^2 - 2r_e r_h \cos \phi)^3} \cdot \sin \phi,
\tag{5.24}$$

$$I_{cos}^3 \left(m_e - m'_e; r_e, r_h, a_0 \right) = \int_{-\pi}^{\pi} d\phi e^{i(m_e - m'_e)\phi} \cdot \frac{a_0^6}{(r_e^2 + r_h^2 + a_0^2 - 2r_e r_h \cos \phi)^3} \cdot \cos \phi,
\tag{5.25}$$

$$I^3 \left(m_e - m'_e; r_e, r_h, a_0 \right) = \int_{-\pi}^{\pi} d\phi e^{i(m_e - m'_e)\phi} \cdot \frac{a_0^6}{(r_e^2 + r_h^2 + a_0^2 - 2r_e r_h \cos \phi)^3},
\tag{5.26}$$

$$I^2 \left(m_e - m'_e; r_e, r_h, a_0 \right) = \int_{-\pi}^{\pi} d\phi e^{i(m_e - m'_e)\phi} \cdot \frac{a_0^4}{(r_e^2 + r_h^2 + a_0^2 - 2r_e r_h \cos \phi)^2}
\tag{5.27}$$

$$= \frac{a_0^4}{4r_e^2 r_h^2} I \left(m_e - m'_e; \eta \right).
\tag{5.28}$$

5.3.5 Hamiltoniano completo do éxciton

O braket do hamiltoniano completo do éxciton pode então ser obtido através da expressão:

$$H(l', l) = \sum_{x=r,\phi,\Delta} H_e^x(l', l) - \sum_{x=r,\phi,\Delta} H_h^x(l', l) + V_{e-h}(l', l) (I_e \otimes I_h). \quad (5.29)$$

Através da diagonalização resultante, podemos obter os autovalores e autovetores do éxciton.

5.4 ABSORÇÃO ÓPTICA

A absorção óptica envolve a transição do estado de vácuo $\langle 0|$ para o estado de éxciton $\langle f| = \langle \Psi_{exc}|$, conforme a expressão abaixo obtida e diretamente utilizada para o ponto quântico de MoS₂ em (56):

$$A(\omega) = \sum_f \langle 0|\mathcal{P}|f\rangle \delta(\hbar\omega - E_{exc}^l), \quad (5.30)$$

onde $\mathcal{P} = \delta_{s'_z, s_z} \langle \chi_i | \mathcal{H}_{L-M} | \chi_j \rangle e_{i, s_z} h_{j, s'_z}$ é o operador de polarização, com e_{i, s_z} e h_{j, s'_z} os operadores de criação e destruição de elétron e buraco nos estados (i, s_z) e (j, s'_z) , respectivamente. E_{exc}^l é a energia do éxciton l -ésimo estado e $\hbar\omega$ a energia do fóton incidente. Inserindo a expressão do operador de polarização em (5.30), obtemos a expressão final da absorção óptica no éxciton:

$$A(\omega) = \sum_l |c_{i,j} \langle \chi_i | \mathcal{H}_{L-M} | \chi_j \rangle|^2 \frac{\gamma^2}{(\hbar\omega - E_{exc}^l)^2 + \gamma^2}, \quad (5.31)$$

onde $l = (i, j)$ representa o estado conjunto de elétron e buraco e o delta foi substituído por uma lorentziana de largura γ . Uma vez em posse dos autovetores do éxciton obtidos pela diagonalização, podemos aplicar a expressão acima e obter os níveis de absorção óptica do éxciton.

5.5 RESULTADOS

5.5.1 Ponto Quântico

Para o espectro de absorção do PQ, foi considerado o caso sem campo magnético para o vale K , spin-up. O elevado número de integrais de funções complexas necessárias para o cálculo do método da diagonalização tornou inviável o uso do *Mathematica* para a obtenção das matrizes de *overlap* e do Hamiltoniano. Assim, optamos pela implementação das expressões obtidas nas seções anteriores em Fortran, compilando o resultado numa biblioteca compartilhada que pôde ser carregada do Python, que é uma linguagem de alto nível, na qual o controle do cálculo é mais fácil. Utilizando os níveis de energia do anel já obtidos anteriormente, foram então calculadas as matrizes e resolvidos os autossistemas a fim de obter os níveis de energia do éxciton.

Os resultados podem ser vistos na figura 5.3, onde se observa que a curva do éxciton se desloca para a direita com o aumento do raio do ponto quântico, correspondendo ao comportamento familiar da energia de ligação do éxciton (diferença entre os níveis fundamentais de absorção do éxciton e do de partícula única) diminuindo quando se diminui o confinamento do sistema. Também vê-se que a energia de ligação calculada ~ 660 meV está na faixa de grandeza dos resultados experimentais para os materiais da família MX_2 (57).

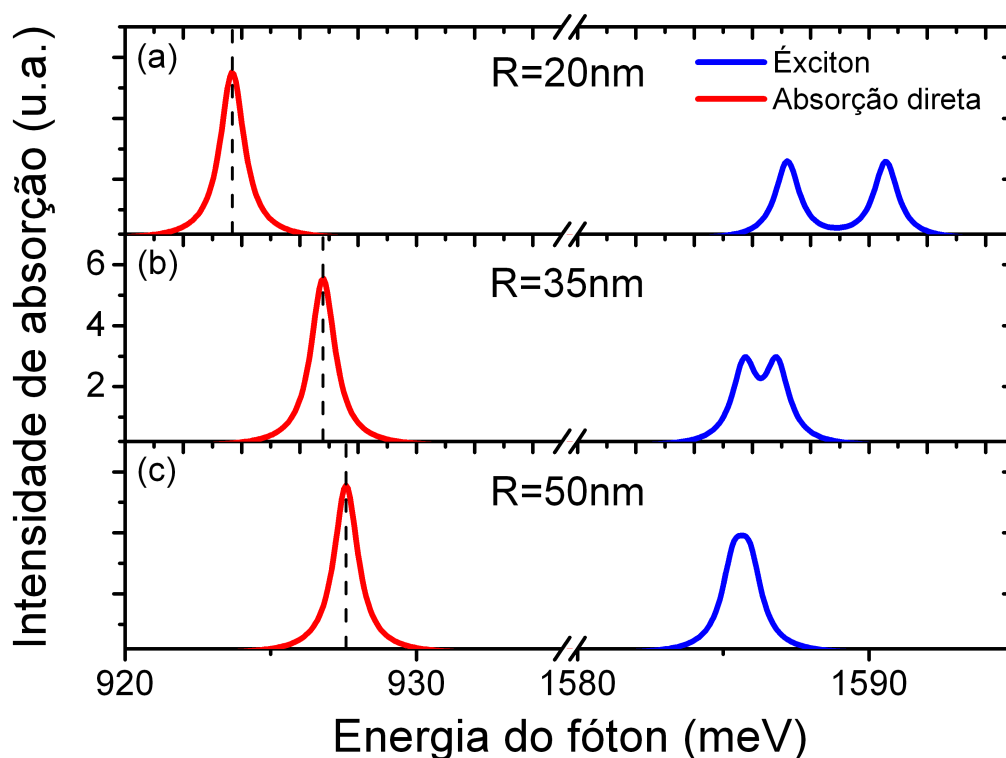


Figura 5.3: Espectro de absorção óptica sem campo magnético em pontos quânticos de tamanhos $R =$ (a) 20 nm, (b) 35 nm e (c) 50 nm no vale K , spin-up, sob a influência de luz polarizada anti-horária (ω^+). A energia de Fermi é escolhida como sendo 0. A curva vermelha é referente aos níveis de absorção excitônicos e a azul, aos dois primeiros níveis de absorção de partícula única.

Na figura 5.3, também nota-se que a dependência da energia com o tamanho não é tão grande, mudando apenas alguns meV quando o raio do ponto mais que dobra, mostrando assim que o efeito excitônico não depende muito do confinamento geométrico para tamanhos mesoscópicos do PQ. Além disso, as energias dos picos de absorção excitônicos são bastante distintas das de absorção direta, confirmando assim que as conclusões obtidas nos capítulos anteriores, referentes à absorção direta, permanecem válidas.

5.5.2 Anel Quântico

Na figura 5.4 vemos o espectro de absorção óptica para variados valores de raio médio. Nota-se que a energia de ligação do éxciton é fortemente incrementada devido ao maior confinamento geométrico no AQ. Tal energia aumenta ainda mais com a diminuição do raio médio, demonstrando que ao contrário do PQ, a energia de ligação do éxciton no AQ é bastante sensível ao tamanho do sistema.

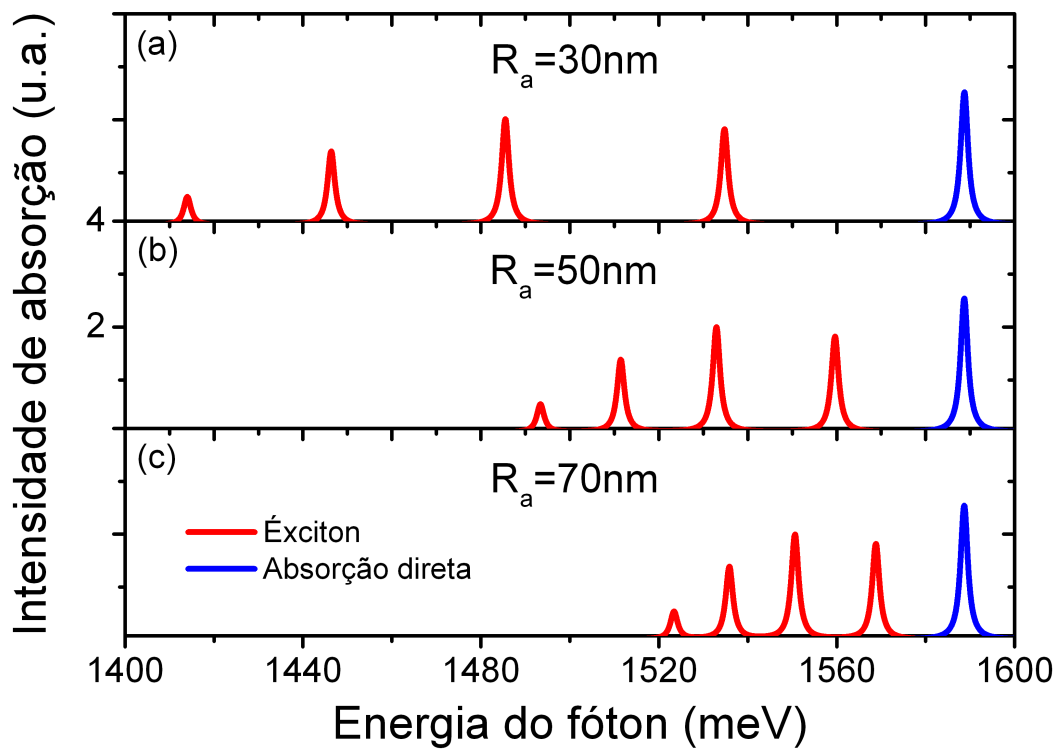


Figura 5.4: Espectro de absorção óptica em anéis quânticos de variadas larguras e raio médio $R_a = 60$ nm

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Começamos com a determinação da estrutura eletrônica do *bulk* monocamada de MoS₂ através do método do DFT, observando assim os orbitais que mais contribuem nos pontos de alta simetria da zona de Brillouin. Essas informações foram utilizadas para a construção da base do modelo de TB, do qual se obtém uma expressão algébrica para a estrutura eletrônica cujos parâmetros são obtidos através de um *fitting* com os dados do DFT. A expressão obtida foi então reduzida a uma matriz 2x2 através do método de partição de Löwdin, resultando no modelo efetivo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de duas bandas, modelo este bastante usado na literatura existente para o estudos dos MTDCs. O modelo efetivo foi então utilizado para o cálculo da dispersão da energia próximo aos vales K e K' , notando em tal dispersão as características fundamentais observadas neste trabalho: quebra da SIT no mesmo vale e restauração da SIT real ao considerar ambos os vales, bem como o *splitting* na banda de valência causado pela interação spin-órbita no átomo do metal de transição. Em seguida, foram considerados sistemas confinados com simetria circular: inicialmente PQs e em seguida AQs. Em ambos foi constatada a dependência da energia com o confinamento geométrico, bem como a preservação das características de simetria do *bulk* monocamada.

Em seguida, estudamos a influência do campo magnético sobre os sistemas confinados. No PQ foi possível observar interessantes efeitos como quebra da SIT, bem como o aparecimento dos níveis de Landau e dos modos de energia bloqueada, decorrentes da competição entre o efeito do potencial de confinamento originado pela geometria do PQ e o confinamento efetivo causado pelo campo magnético perpendicular. No AQ, através da comparação dos efeitos do campo magnético em diferentes configurações de campo magnético conseguimos separar os efeitos do confinamento magnético dos do efeito Aharonov-Bohm, sendo digno de nota o efeito da diferente topologia no aparecimento e quebra dos níveis de Landau com a evolução do campo magnético. Estudamos também o efeito Zeeman de vale no AQ, notando que tal efeito pode ser nulo mesmo na presença de campo magnético devido à periodicidade com o fluxo magnético e que o controle sobre sua magnitude pode ser feito através do controle da geometria ao invés do campo magnético. Além disso, o caráter de tal efeito no AQ é oscilatório, ao invés de apenas linear como no PQ.

Em seguida, foram investigadas as propriedades ópticas e magneto-ópticas dos PQs e AQs de MoS₂. Ambos os sistemas apresentam seleção de vale e de spin ao serem estimulados por luz circularmente polarizada, bem como mantêm a SIT na ausência de campo magnético. Notamos que o efeito do confinamento geométrico sobre a energia do sistema pode ser utilizado para ajustar a frequência de transição e, por conseguinte, a cor da luz absorvida. O campo magnético também mostrou-se eficaz no ajuste das características do espectro de absorção, em especial no AQ: pode-se ajustar o comportamento do espectro desde puramente oscilatório (efeito do fluxo magnético no buraco do interior do anel) a crescente (campo magnético aplicado ao material), alterando tanto a intensidade dos picos quanto a energia de absorção correspondente. Por fim, os resultados de espectros de energia e absorção óptica foram combinados através do método de diagonalização para obter os níveis de absorção excitônica. Notou-se a forte energia de ligação do éxciton já observada experimentalmente nos MTDCs, bem como a dependência aguda com o tamanho no caso do AQ.

Por fim, vale salientar que apesar de termos focado no MoS₂, todo o formalismo utilizado neste trabalho pode ser aplicado as outras mais de 40 combinações de MTDCs bem como adaptado para uso em heteroestruturas e multicamadas: basta apenas alterar os parâmetros referentes à geometria e aos elementos químicos que compõem o material. Este é um campo no qual ainda resta bastante a ser explorado e descoberto, havendo perspectivas de uso em tecnologias importantes, tais como células fotovoltaicas, fotosensores, transistores monocamada, para as quais as técnicas usadas neste trabalho têm o potencial de se mostrarem bastante úteis. Em especial, para o futuro parece natural a extensão dos resultados deste trabalho, como no ajuste dos resultados aos dados experimentais, bem como a utilização de modelos de *tight-binding* e DFT para a descoberta de novos fenômenos.

Além disso, foi feito bastante progresso no estudo das propriedades dos materiais relacionadas ao *spin* e vale, conectando o presente estudo às promissoras áreas de spintrônica e valetrônica. Fizemos bastante progresso no estudo das propriedades dos materiais relacionadas ao *spin*, junto a investigações que visam facilitar a compreensão dos fenômenos observados, bem como a manipulação da coerência de *spin*.

Ultimamente muitas propriedades relacionadas ao *spin*, tais como efeito *spin* hall, efeito de arrasto *spin* Coulomb, efeito fotogalvânico de *spin* e efeito hélice do *spin* têm sido investigadas, bem como a injeção e detecção de *spin*, com o intuito prático de construir dispositivos spintrônicos tais como transistores de *spin*. Apesar de ter havido um grande progresso na injeção de *spin* de materiais ferromagnéticos em semicondutores, uma satisfatória sintetização do transistor de *spin*, que é crucial para a aplicação da spintrônica dos semicondutores, ainda está por vir. Apesar de décadas de estudos, uma compreensão teórica do relaxamento e do defasamento do *spin*, que é um dos pré-requisitos para a realização da spintrônica, tanto em sistemas espacialmente uniformes quanto não uniformes, ainda não é totalmente alcançada. Então, num futuro próximo, visamos estudar a relação entre *spin* e vale para obter seus tempos de vida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CHHOWALLA, M.; SHIN, H. S.; EDA, G.; LI, L.-J.; LOH, K. P.; ZHANG, H. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry*, Springer Nature, v. 5, n. 4, p. 263–275, mar 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nchem.1589>>.
- 2 DIAS, A. C.; FU, J.; VILLEGAS-LELOVSKY, L.; QU, F. Robust effective zeeman energy in monolayer mos 2 quantum dots. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 28, n. 37, p. 375803, 2016. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/28/i=37/a=375803>>.
- 3 REIMANN, S. M.; MANNINEN, M. Electronic structure of quantum dots. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 74, p. 1283–1342, Nov 2002. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.74.1283>>.
- 4 THE Nobel Prize in Physics 1956. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1956/>.
- 5 PRESENT, I. Cramming more components onto integrated circuits. *Readings in computer architecture*, v. 56, 2000.
- 6 AFTER Moore's law | Technology Quarterly. The Economist Newspaper, 2016. Disponível em: <<http://www.economist.com/technology-quarterly/2016-03-12/after-moores-law>>.
- 7 R.E.PIERLS. Quelques proprietes typiques des corps solides. *Ann.I.H.Poincare*, v. 5, p. 177–222, 1935.
- 8 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/306/5696/666>>.
- 9 LEE, C.; WEI, X.; KY SAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/321/5887/385>>.
- 10 PUGNO, N. M. Towards the artsutanov's dream of the space elevator: The ultimate design of a 35gpa strong tether thanks to graphene. *Acta Astronautica*, Elsevier BV, v. 82, n. 2, p. 221–224, feb 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2012.01.008>>.
- 11 HUANG, M.; LI, L.; GUO, Y. Microwave heated polyol synthesis of pt3te/c catalysts. *Electrochimica Acta*, Elsevier BV, v. 54, n. 12, p. 3303–3308, apr 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.12.047>>.
- 12 PITZER, K. S. 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*, American Chemical Society (ACS), v. 82, n. 15, p. 4121–4121, aug 1960. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja01500a088>>.
- 13 BASKARAN, G.; JAFARI, S. A. Gapless spin-1 neutral collective mode branch for graphite. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 89, p. 016402, Jun 2002. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.89.016402>>.

- 14 PATHAK, S.; SHENOY, V. B.; BASKARAN, G. Possible high-temperature superconducting state with a $d + id$ pairing symmetry in doped graphene. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 81, p. 085431, Feb 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.085431>>.
- 15 NOVOSELOV, K. S.; JIANG, D.; SCHEDIN, F.; BOOTH, T. J.; KHOTKEVICH, V. V.; MOROZOV, S. V.; GEIM, A. K. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, jul 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>>.
- 16 SPLENDIANI, A.; SUN, L.; ZHANG, Y.; LI, T.; KIM, J.; CHIM, C.-Y.; GALLI, G.; WANG, F. Emerging photoluminescence in monolayer mos_2 . *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 10, n. 4, p. 1271–1275, apr 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl903868w>>.
- 17 LEBÈGUE, S.; ERIKSSON, O. Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 79, n. 11, mar 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.79.115409>>.
- 18 RADISAVLJEVIC, B.; RADENOVIC, A.; BRIVIO, J.; GIACOMETTI, V.; KIS, A. Single-layer mos_2 transistors. *Nature Nanotechnology*, Springer Nature, v. 6, n. 3, p. 147–150, jan 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279>>.
- 19 KAM, K. K.; PARKINSON, B. A. Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group VIB transition metal dichalcogenides. *The Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 86, n. 4, p. 463–467, feb 1982. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j100393a010>>.
- 20 MAK, K. F.; LEE, C.; HONE, J.; SHAN, J.; HEINZ, T. F. Atomically thin mos_2 : A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 105, p. 136805, Sep 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.136805>>.
- 21 JOENSEN, P.; FRINDT, R.; MORRISON, S. Single-layer mos_2 . *Materials Research Bulletin*, Elsevier BV, v. 21, n. 4, p. 457–461, apr 1986. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(86\)90011-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(86)90011-5)>.
- 22 BANERJEE, S.; RICHARDSON, W.; COLEMAN, J.; CHATTERJEE, A. A new three-terminal tunnel device. *IEEE Electron Device Letters*, Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), v. 8, n. 8, p. 347–349, aug 1987. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109/edl.1987.26655>>.
- 23 DUERLOO, K.-A. N.; ONG, M. T.; REED, E. J. Intrinsic piezoelectricity in two-dimensional materials. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 3, n. 19, p. 2871–2876, oct 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jz3012436>>.
- 24 WANG, Z.; LEE, J.; FENG, P. X.-L. Exploiting irregular mos_2 nanostructures for very high frequency (VHF) nanomechanical resonators with mode shape engineering and frequency control. In: *2013 Joint European Frequency and Time Forum & International Frequency Control Symposium (EFTF/IFC)*. IEEE, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109/eftf-ifc.2013.6702299>>.
- 25 LEE, J.; WANG, Z.; HE, K.; SHAN, J.; FENG, P. X.-L. High frequency mos_2 nanomechanical resonators. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 7, n. 7, p. 6086–6091, jul 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl4018872>>.
- 26 KOUWENHOVEN, L. P.; AUSTING, D. G.; TARUCHA, S. Few-electron quantum dots. *Reports on Progress in Physics*, v. 64, n. 6, p. 701, 2001. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0034-4885/64/i=6/a=201>>.
- 27 HEINRICH, A. J.; GUPTA, J. A.; LUTZ, C. P.; EIGLER, D. M. Single-atom spin-flip spectroscopy. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5695, p. 466–469, 2004. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/306/5695/466>>.

- 28 QU, F.; HAWRYLAK, P. Magnetic exchange interactions in quantum dots containing electrons and magnetic ions. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 95, p. 217206, Nov 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.217206>>.
- 29 QU, F.; HAWRYLAK, P. Theory of electron mediated mn-mn interactions in quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 96, p. 157201, Apr 2006. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.157201>>.
- 30 BESOMBES, L.; LÉGER, Y.; MAINGAULT, L.; FERRAND, D.; MARIETTE, H.; CIBERT, J. Probing the spin state of a single magnetic ion in an individual quantum dot. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 93, p. 207403, Nov 2004. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.207403>>.
- 31 LÉGER, Y.; BESOMBES, L.; MAINGAULT, L.; FERRAND, D.; MARIETTE, H. Geometrical effects on the optical properties of quantum dots doped with a single magnetic atom. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 95, p. 047403, Jul 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.047403>>.
- 32 GOULD, C.; SLOBODSKYY, A.; SUPP, D.; SLOBODSKYY, T.; GRABS, P.; HAWRYLAK, P.; QU, F.; SCHMIDT, G.; MOLENKAMP, L. W. Remanent zero field spin splitting of self-assembled quantum dots in a paramagnetic host. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 97, p. 017202, Jul 2006. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.017202>>.
- 33 VILLEGAS-LELOVSKY, L.; QU, F.; MASSA, L. O.; LOPEZ-RICHARD, V.; MARQUES, G. E. Hole-mediated ferromagnetism in coupled semimagnetic quantum dots. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 84, p. 075319, Aug 2011. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.075319>>.
- 34 WENDLER, L.; FOMIN, V. M. Persistent currents in finite-width mesoscopic rings. the role of the interchannel coupling and of the electron-electron interaction. *physica status solidi (b)*, WILEY-VCH Verlag, v. 191, n. 2, p. 409–447, 1995. ISSN 1521-3951. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pssb.2221910216>>.
- 35 KULIK, I. O.; ELLIALTI OGAMMALU, R. *Quantum Mesoscopic Phenomena and Mesoscopic Devices in Microelectronics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 559. 283–292 p.
- 36 LEE, B.; VOSKOBOYNIKOV, O.; LEE, C. Iii–v semiconductor nano-rings. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 24, n. 1, p. 87–91, 2004.
- 37 NALWA, H. S. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology; Volume 7*. [S.l.]: American Scientific Publishers, 2004. 267–285 p.
- 38 FOMIN, V.; CHIBOTARU, L. Electronic properties of self-organized nanostructures: Theoretical modeling on the basis of the scanning tunneling microscopy characterization. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, American Scientific Publishers, v. 4, n. 1, p. 3–19, 2009.
- 39 KULIK, I. O. Persistent currents, flux quantization, and magnetomotive forces in normal metals and superconductors (review article). *Low Temperature Physics*, AIP Publishing, v. 36, n. 10, p. 841–848, oct 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3514415>>.
- 40 FOMIN, V. M. A special issue on modern advancements in experimental and theoretical physics of quantum rings. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, American Scientific Publishers, v. 6, n. 1, p. 1–86, 2011.

- 41 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, WILEY-VCH Verlag, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. ISSN 1521-3889. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002>>.
- 42 KOHN, W. Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society (APS), v. 71, n. 5, p. 1253–1266, oct 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/revmodphys.71.1253>>.
- 43 GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G. L.; COCOCCIONI, M.; DABO, I.; CORSO, A. D.; GIRONCOLI, S. de; FABRIS, S.; FRATESI, G.; GEBAUER, R.; GERSTMANN, U.; GOUGOUSSIS, C.; KOKALJ, A.; LAZZERI, M.; MARTIN-SAMOS, L.; MARZARI, N.; MAURI, F.; MAZZARELLO, R.; PAOLINI, S.; PASQUARELLO, A.; PAULATTO, L.; SBRACCIA, C.; SCANDOLO, S.; SCLAUZERO, G.; SEITSONEN, A. P.; SMOGUNOV, A.; UMARI, P.; WENTZCOVITCH, R. M. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=39/a=395502>>.
- 44 LIU, G.-B.; SHAN, W.-Y.; YAO, Y.; YAO, W.; XIAO, D. Three-band tight-binding model for monolayers of group-VIB transition metal dichalcogenides. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 88, n. 8, aug 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.88.085433>>.
- 45 LöWDIN, P.-O. Partitioning technique, perturbation theory, and rational approximations. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 21, n. 1, p. 69–92, 1982. ISSN 1097-461X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/qua.560210105>>.
- 46 RECHER, P.; TRAUZETTEL, B.; RYCERZ, A.; BLANTER, Y. M.; BEENAKKER, C. W. J.; MORPURGO, A. F. Aharonov-bohm effect and broken valley degeneracy in graphene rings. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 76, p. 235404, Dec 2007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.235404>>.
- 47 XIAO, D.; LIU, G.-B.; FENG, W.; XU, X.; YAO, W. Coupled spin and valley physics in monolayers of mos_2 and other group-vi dichalcogenides. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 108, p. 196802, May 2012. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.196802>>.
- 48 CAI, T.; YANG, S. A.; LI, X.; ZHANG, F.; SHI, J.; YAO, W.; NIU, Q. Magnetic control of the valley degree of freedom of massive dirac fermions with application to transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 88, p. 115140, Sep 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.115140>>.
- 49 ALBERTO, P.; FIOLEAIS, C.; GIL, V. M. S. Relativistic particle in a box. *European Journal of Physics*, v. 17, n. 1, p. 19, 1996. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0143-0807/17/i=1/a=004>>.
- 50 INC., W. R. *Mathematica, Version 11.0*. Champaign, IL, 2016.
- 51 SCHARF, B.; ŽUTIĆ, I. Probing majorana-like states in quantum dots and quantum rings. *Physical Review B*, v. 91, n. 14, 2015.
- 52 ZARENIA, M.; PEREIRA, J. M.; CHAVES, A.; PEETERS, F. M.; FARIAS, G. A. Simplified model for the energy levels of quantum rings in single layer and bilayer graphene. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 81, n. 4, jan 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.81.045431>>.
- 53 YU, P. Y.; CARDONA, M. *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2010. 254–280 p.

- 54 OLIVEIRA, D.; FU, J.; VILLEGAS-LELOVSKY, L.; DIAS, A. C.; QU, F. Valley zeeman energy in monolayer mos_2 quantum rings: Aharonov-bohm effect. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 93, p. 205422, May 2016. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.205422>>.
- 55 BERKELBACH, T. C.; HYBERTSEN, M. S.; REICHMAN, D. R. Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 88, n. 4, jul 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.88.045318>>.
- 56 QU, F.; DIAS, A. C.; FU, J.; VILLEGAS-LELOVSKY, L.; AZEVEDO, D. L. Tunable spin and valley dependent magneto-optical absorption in molybdenum disulfide quantum dots. *Scientific Reports*, Springer Nature, v. 7, p. 41044, jan 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/srep41044>>.
- 57 RAMASUBRAMANIAM, A. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides. *Physical Review B*, APS, v. 86, n. 11, p. 115409, 2012.
- 58 BERRY, M. V.; MONDRAGON, R. J. Neutrino billiards: Time-reversal symmetry-breaking without magnetic fields. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society, v. 412, n. 1842, p. 53–74, jul 1987. Disponível em: <<https://doi.org/10.1098/rspa.1987.0080>>.
- 59 COHL, H. S.; RAU, A. R. P.; TOHLINE, J. E.; BROWNE, D. A.; CAZES, J. E.; BARNES, E. I. Useful alternative to the multipole expansion of $1/r$ potentials. *Physical Review A*, American Physical Society (APS), v. 64, n. 5, oct 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physreva.64.052509>>.

A DERIVAÇÃO DA CONDIÇÃO DE CONTORNO DE MASSA INFINITA

Aqui apresento a derivação, similar à obtida em (58), da condição de borda de massa infinita, usada em (56). Ela consiste na imposição de que a corrente de probabilidade na direção radial se anule nas fronteiras da região considerada. Para tanto, começamos com o hamiltoniano completo, incluindo o termo de confinamento $V(r)$:

$$\mathcal{H} = \tau \hat{k}_x \hat{\sigma}_x + \hat{k}_y \hat{\sigma}_y + \frac{\Delta}{2} \hat{\sigma}_z + \lambda_{so} s_z \tau (1 - \hat{\sigma}_z) + V(r) \hat{\sigma}_z. \quad (6.1)$$

Os autovetores do hamiltoniano são pseudoespinores da forma $\chi(\vec{r}) = (\psi_1(\vec{r}), \psi_2(\vec{r}))^T$. O operador corrente pode ser derivado a partir das equações de Hamilton, sendo definido como $\hat{u} = \vec{\nabla}_{\vec{k}} \mathcal{H} = (\tau \sigma_x, \sigma_y)$. O valor esperado da corrente em um ponto específico é dado por:

$$\vec{u}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \psi_1^*(\vec{r}) & \psi_2^*(\vec{r}) \end{pmatrix} (\tau \sigma_x \hat{x} + \sigma_y \hat{y}) \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}) \\ \psi_2(\vec{r}) \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

$$= 2\tau \text{Re}(\psi_1^*(\vec{r})\psi_2(\vec{r}))\hat{x} + 2\text{Im}(\psi_1^*(\vec{r})\psi_2(\vec{r}))\hat{y}. \quad (6.3)$$

Agora devemos impor que não haja corrente normal à fronteira ($\vec{n}(\vec{r}) \cdot \vec{u}(\vec{r}) = 0$). Supondo o vetor normal à fronteira no formato $\vec{n}(\vec{r}) = (\cos \alpha, \sin \alpha)$, temos:

$$\cos \alpha \tau \text{Re}(\psi_1^*(\vec{r})\psi_2(\vec{r})) + \sin \alpha \text{Im}(\psi_1^*(\vec{r})\psi_2(\vec{r})) \text{Re}(\psi_1^*\psi_2 e^{-i\tau\alpha}) = 0. \quad (6.4)$$

Isso significa que $\psi_1^*\psi_2 e^{-i\tau\alpha}$ deve ser imaginário puro, o que equivale a dizer que:

$$\psi_2 = \psi_1 i B e^{i\tau\alpha}, \quad (6.5)$$

onde B é uma constante real arbitrária ainda a ser determinada. Uma solução trivial seria fazer $B = 0$, o que corresponderia ao caso de paredes duras. Mas devido à base de dois componentes, isso acaba não sendo interessante devido a levar a uma dependência linear entre os componentes. Para deduzir a CCMI, temos que considerar então o formato das autofunções no *bulk* monocamada. Para o hamiltoniano como em (2.42), a função de onda do *bulk* tem a forma:

$$\chi_{gen} = \begin{pmatrix} k\tau e^{-i\frac{\tau}{2}\phi} \\ (\epsilon - \delta)e^{i\frac{\tau}{2}\phi} \end{pmatrix} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (6.6)$$

onde k (\vec{k}) é o número (vetor) de onda e ϵ e δ a energia e o gap, em unidades convenientes. Para obter uma condição onde a constante $B \neq 0$, deve-se levar em conta a geometria das ondas incidentes e refletidas pela fronteira, conforme exibido na figura 6.1.

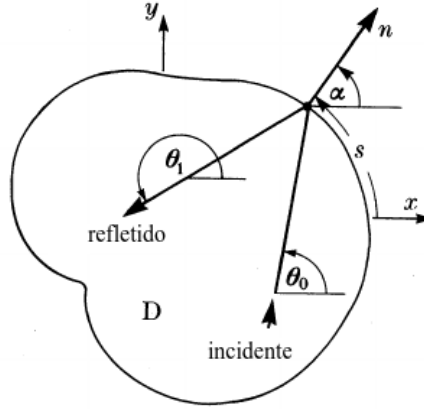


Figura 6.1: O domínio D é confinada pelo potencial M . Na figura, estão representadas as ondas incidentes a um ângulo θ_0 , refletidas a um ângulo θ_1 e um vetor normal ao contorno \vec{n} a um ângulo α , todos em relação a um referencial cartesiano xOy . O contorno do domínio é parametrizado pelo parâmetro s , o comprimento do arco. Os ângulos estão relacionados pela condição de especularidade $\phi_1 = \pi + 2\alpha - \phi_0$.

No interior da região, considerando o coeficiente de reflexão R , temos que a função de onda tem a seguinte forma:

$$\chi_{interior} = \begin{pmatrix} k_0\tau e^{-i\frac{\tau}{2}\theta} \\ (\epsilon_0 - \delta)e^{i\frac{\tau}{2}\theta} \end{pmatrix} e^{ik_0\vec{r}} + R \begin{pmatrix} k_1\tau e^{-i\frac{\tau}{2}\theta} \\ (\epsilon_1 - \delta)e^{i\frac{\tau}{2}\theta} \end{pmatrix} e^{ik_1\vec{r}}. \quad (6.7)$$

Podemos então aplicar a condição $\psi_2 = \psi_1 i B e^{i\tau\alpha}$ na fronteira para obter a seguinte relação entre as constantes:

$$(\epsilon_0 - \delta) = BRk_1 \text{ e } R(\epsilon_1 - \delta) = Ck_0. \quad (6.8)$$

A onda transmitida é obtida fazendo o termo de massa M tender ao infinito, obtendo então a seguinte forma:

$$\chi_{exterior} = T \begin{pmatrix} -i\tau K e^{-i\frac{\tau}{2}} \\ K e^{+i\frac{\tau}{2}} \end{pmatrix}. \quad (6.9)$$

Fazendo o *matching* com a onda dentro da região, obtemos mais 2 relações para as constantes:

$$(\epsilon_0 - \delta) = Rk_1T \text{ e } R(\epsilon_1 - \delta) = k_0\tau. \quad (6.10)$$

Combinando as relações em (6.8) e (6.10), obtemos $B = \tau$ e portanto $\psi_2 = i\tau e^{i\tau\alpha}\psi_1$ para uma fronteira externa. O mesmo procedimento pode ser repetido para obter $\psi_2 = -i\tau e^{i\tau\alpha}\psi_1$ na fronteira interna, confirmando assim a validade das condições também para o MoS₂.

B DERIVAÇÃO DAS INTEGRAIS ANGULARES

B.1 Integral angular simples

A integral angular supracitada é definida pela expressão abaixo:

$$I_{\text{lorenz}} = I(m; \eta) = \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \frac{e^{im\phi}}{(\eta - \cos \phi)^2}, \quad (6.11)$$

onde restringimos as variáveis $\eta > 1$ e $m \in \mathbb{Z}$. Notando que o integrando é par em relação a ϕ , podemos então fazer a substituição $j = |m| \geq 0$:

$$I(m; \eta) = \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \frac{e^{ij\phi}}{(\eta - \cos \phi)^2}. \quad (6.12)$$

Com a substituição $u = e^{i\phi}$, a integral real torna-se uma integral de contorno sobre o círculo unitário C no plano complexo:

$$I(m; \eta) = -4i \oint_C du \frac{u^{j+1}}{(u^2 - 2\eta u + 1)^2}. \quad (6.13)$$

Os polos do integrando são, portanto:

$$\begin{aligned} u_1 &= \eta - \sqrt{\eta^2 - 1}, \\ u_2 &= \eta + \sqrt{\eta^2 - 1}. \end{aligned} \quad (6.14)$$

Podemos então reescrever a integral como:

$$I(m; \eta) = -4i \oint_C du u^{j+1} \frac{1}{(u - u_1)^2} \frac{1}{(u - u_2)^2}. \quad (6.15)$$

Dado que $\eta > 1$, apenas o polo u_1 encontra-se dentro do contorno de integração. Pelo teorema de Cauchy, temos então a seguinte expressão algébrica para a integral:

$$\begin{aligned}
I(m; \eta) &= -4i 2\pi i \frac{1}{(2-1)!} \frac{d}{du} \left[\frac{u^{j+1}}{(u-u_2)^2} \right]_{u=u_1} \\
&= 8\pi \frac{u_1^j}{(u_1-u_2)^3} [(j-1)u_1 - (j+1)u_2].
\end{aligned} \tag{6.16}$$

B.2 Integral angular cúbica senoidal

A expressão para $I_{\text{sen}}^{\text{cubo}}$ é dada abaixo:

$$I_{\text{sen}}^{\text{cubo}}(m; \eta) = \int_{-\pi}^{\pi} d\phi e^{ij\phi} \cdot \frac{\text{sen } \phi}{(\eta - \cos \phi)^3}. \tag{6.17}$$

Efetuando a mudança $j = |m|$, temos:

$$I_{\text{sen}}^{\text{cubo}}(m; \eta) = \text{sgn}(m) \int_{-\pi}^{\pi} d\phi e^{ij\phi} \cdot \frac{\text{sen } \phi}{(\eta - \cos \phi)^3}, \tag{6.18}$$

onde $\text{sgn}(m)$ é a função sinal. A integral acima pode ser tratada com a mesma substituição $u = e^{i\phi}$ da subseção anterior, obtendo então:

$$I_{\text{sen}}^{\text{cubo}}(m; \eta) = \text{sgn}(m) \frac{i\pi}{2} \frac{d^2}{du^2} \left[\frac{u^{j+1}(u^2-1)}{(u-u_2)^3} \right]_{u=u_1}. \tag{6.19}$$

B.3 Integral angular cúbica cossenoidal

A expressão que define a integral $I_{\text{cos}}^{\text{cubo}}$ é análoga à da seção anterior:

$$I_{\text{cos}}^{\text{cubo}}(m; \eta) = \int_{-\pi}^{\pi} d\phi e^{ij\phi} \cdot \frac{\cos \phi}{(\eta - \cos \phi)^3}. \tag{6.20}$$

Mutatis mutandi, temos a seguinte expressão, onde $j = |m|$:

$$I_{\text{cos}}^{\text{cubo}}(m; \eta) = -\frac{\pi}{2} \frac{d^2}{du^2} \left[\frac{u^{j+1}(u^2+1)}{(u-u_2)^3} \right]_{u=u_1}. \tag{6.21}$$

B.4 Integral angular cúbica

A expressão que define a integral I^{cubo} é, novamente, semelhante às das seções anteriores:

$$I^{\text{cubo}}(m; \eta) = \int_{-\pi}^{\pi} d\phi e^{ij\phi} \cdot \frac{1}{(\eta - \cos \phi)^3}. \tag{6.22}$$

Seguindo o procedimento da seção anterior, definimos $j = |m|$ para obter a expressão:

$$I^{\text{cubo}}(m; \eta) = -\pi \frac{d^2}{du^2} \left[\frac{u^{j+2}}{(u-u_2)^3} \right]_{u=u_1}. \quad (6.23)$$

B.5 Integral angular coulombiana

A integral $I(m_e - m'_e; \xi, \eta)$, cuja raiz quadrada provém da interação coulombiana, é expressa da seguinte forma:

$$I_{\text{coulomb}} = I(m_e - m'_e; \xi, \eta) = \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \frac{e^{i(m_e - m'_e)\phi}}{(\eta - \cos \phi)^2} \frac{1}{\sqrt{\xi - \cos \phi}}. \quad (6.24)$$

Devido à *branch cut* da raiz quadrada, não pode ser seguido o mesmo procedimento das seções anteriores, requerendo-se portanto uma aproximação. Mas a função $1/\sqrt{x}$ próxima a seu ponto de singularidade $x = 0$ não apresenta um comportamento racional, não podendo portanto ser aproximada razoavelmente por funções polinomiais ou frações destas. Lembremos, porém, da expansão em funções meio-inteiras de Legendre, bastante utilizada em cálculos multicorpos (59):

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} &= \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\phi_1 - \phi_2)}} \\ &= \frac{1}{\pi \sqrt{r_1 r_2}} \sum_{l=0}^{\infty} \epsilon_l \cos[l(\phi_1 - \phi_2)] Q_{l-\frac{1}{2}} \left(\frac{r_1^2 + r_2^2}{2r_1 r_2} \right). \end{aligned} \quad (6.25)$$

Onde $Q_{l-1/2}$ é a função meio-inteira de Legendre e $\epsilon_l = 2$ para $l > 0$ ($\epsilon_0 = 1$). Introduzindo a variável $\xi = (r_1^2 + r_2^2)/2r_1 r_2$ e expandindo o cosseno em sua forma exponencial podemos obter então a seguinte aproximação para a raiz:

$$\frac{1}{\sqrt{\xi - \cos \phi}} = \frac{1}{\pi \sqrt{2}} \sum_{l=0}^{\infty} \epsilon_l \left(e^{il\phi} + e^{-il\phi} \right) Q_{l-\frac{1}{2}}(\xi). \quad (6.26)$$

Inserindo em (6.24), obtemos a expressão:

$$I(m_e - m'_e; \xi, \eta) = \sqrt{2} \sum_{l=0}^{\infty} \epsilon_l Q_{l-\frac{1}{2}}(\xi) \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \frac{e^{i(m_e - m'_e)\phi}}{(\eta - \cos \phi)^2} \left(e^{il\phi} + e^{-il\phi} \right), \quad (6.27)$$

a qual, utilizando-se os resultados em (6.16), pode ser finalmente escrita como:

$$I(m_e - m'_e; \xi, \eta) = \sqrt{2} \sum_{l=0}^{\infty} \epsilon_l Q_{l-\frac{1}{2}}(\xi) \left[I(m_e + l - m'_e; \xi) + I(m_e - l - m'_e; \xi) \right]. \quad (6.28)$$

Para chegar-se a uma expressão fechada, basta truncar a série em algum $l = l_{\text{max}}$ que proporcione a

convergência necessária. Nota-se que a convergência numérica de tal série exige apenas alguns termos, e é bem comportada mesmo próximo do ponto de singularidade, não requerendo portanto ajustes especiais nos cálculos.

ANEXO 1

Artigo publicado pelo autor deste trabalho, disponível em <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.205422>>.

Autores OLIVEIRA, D.; FU, J.; VILLEGAS-LELOVSKY, L.; DIAS, A. C.; QU, F.

Título Valley Zeeman energy in monolayer MoS₂ quantum rings: Aharonov-bohm effect.

Revista Phys. Rev. B, American Physical Society, v. 93, p. 205422

Data Maio de 2016

Valley Zeeman energy in monolayer MoS₂ quantum rings: Aharonov-Bohm effect

D. Oliveira,¹ Jiyong Fu,^{1,2} L. Villegas-Lelovsky,¹ A. C. Dias,¹ and Fanyao Qu^{1,*}

¹*Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília-DF 70919-970, Brazil*

²*Department of Physics, Qufu Normal University, Qufu, Shandong, 273165, China*

(Received 1 February 2016; revised manuscript received 3 April 2016; published 12 May 2016)

We investigate the valley Zeeman energy (VZE) in monolayer MoS₂ quantum rings, subjected to a magnetic flux Φ only passing through a hole region enclosed by the inner circle of the ring. To gain insight on our numerical outcomes for finite two-dimensional rings, an analytic solution in the one-dimensional limit (zero ring width) is also presented. Although no magnetic field is applied inside the ring region, we observe finite VZEs. Interestingly, in contrast to the usual linear scenario, the VZE of the rings exhibits an oscillatory dependence on Φ with possible vanishing valley Zeeman effect even in a nonzero magnetic flux due to Aharonov-Bohm type effect. On the other hand, within one period of oscillations the VZE increases linearly with Φ . Furthermore, for a given magnetic flux, the valley Zeeman effect is more pronounced in a ring with a stronger quantum confinement. Thus the VZE can be tuned by either magnetic flux or ring confinement or both of them. This opens a new route for controlling the valley Zeeman effect using a *nonmagnetic* means.

DOI: 10.1103/PhysRevB.93.205422

I. INTRODUCTION

Recently monolayer transition metal dichalcogenides (TMDs) have attracted considerable interest due to their rich electronic and optical properties [1–3]. The lack of lattice inversion symmetry together with strong spin-orbit coupling results in coupled spin and valley pseudospin physics [4–7], making it possible to simultaneously control the real spin and valley pseudospin in these materials [8,9].

For free monolayer TMDs, a variety of achievements such as valley-selective luminescence [10–13], valley coherence [2,14], valley Hall effect [15], and valley Zeeman splitting [16–19], have been demonstrated both theoretically [20] and experimentally [10,16]. In addition, monolayer TMD quantum dots [21,22] have also drawn a lot of attention in the last two years because (i) they open a platform to study spin and valley pseudospin physics in strong confinement systems [23] and (ii) potential applications in single electron and single phonon sources with versatile controllability by varying external confinements. In both two-dimensional (2D) bulk TMDs and their corresponding quantum dots, the magnetic field B induced valley Zeeman energy (VZE), as a key element in the valley manipulation, has been found simply increasing linearly with B [16,24].

In comparison with quantum dots, quantum rings possess several unique properties. For instance, they allow a transition from two dimensions (finite radius-to-width ratio) to a one-dimensional (1D) limit (zero width) by varying the geometry of rings. The latter has simple analytic solutions, which is an ideal platform to understand fundamental spin and valley physics. Furthermore, quantum rings make it possible to explore the valley Zeeman effect entirely due to the Aharonov-Bohm type effect. These advantages motivate us to focus our attention on monolayer TMD quantum rings in which a magnetic flux Φ only passes through the inner circle enclosed hole region ($r < R_1$) (Fig. 1). Interestingly, although there is no flux

threading the ring region ($R_1 < r < R_2$), we observe finite valley Zeeman splittings. In addition, it is found that the VZE exhibits an oscillatory behavior with Φ , in contrast to the usual monotonous linear scenario [16,18,23]. On the other hand, within one period of oscillations, the VZE increases linearly with the magnetic flux. Besides, we observe that the VZE can be tuned by varying the geometry of rings which determines ring confinements.

II. THEORETICAL FRAMEWORK

In the vicinity of the K ($\tau = 1$) and K' ($\tau = -1$) valleys, by constructing the wave functions through the basis of conduction and valence bands, an effective two-band Hamiltonian for 2D bulk TMDs can be obtained from density functional theory calculations [8,9]. Accordingly, for our quantum rings (Fig. 1) the low-energy effective Hamiltonian reads

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \frac{\Delta}{2} \hat{\sigma}_z + \frac{\lambda_{\text{so}}}{2} \tau \hat{s}_z (1 - \hat{\sigma}_z) + V(\mathbf{r}) \hat{\sigma}_z, \quad (1)$$

where $\mathcal{H}_0 = \hbar v_F (\tau \hat{\sigma}_x k_x + \hat{\sigma}_y k_y)$, v_F denotes the Fermi velocity given by $v_F = at/\hbar$ with t as the effective hopping integral and a as the lattice constant, and $\hat{\sigma}_{x,y,z}$ are the Pauli matrices, acting on the atomic orbitals. Since spin is a good quantum number, $s_z = \pm 1$ stand for states of spin up and spin down.

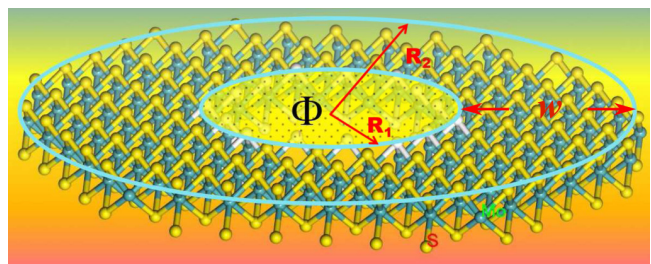


FIG. 1. Schematic of a monolayer MoS₂ circular quantum ring with inner radius R_1 , outer radius R_2 , and width $w = R_2 - R_1$. A magnetic flux Φ only threads the hole region ($r < R_1$) enclosed by the inner circle of the ring, as indicated by the dotted region.

*fanyao@unb.br

$\hbar\mathbf{k} = -i\hbar\nabla + e\mathbf{A}$ is the kinetic momentum, with $e > 0$ as the electron charge and \mathbf{A} as the vector potential describing a magnetic flux. Δ represents the energy gap and λ_{so} denotes the spin-orbit coupling constant. $V(\mathbf{r})$ is the confinement potential of the ring, defined by $V(\mathbf{r}) = 0$ for $R_1 \leq |\mathbf{r}| \leq R_2$, otherwise $V(\mathbf{r}) = \infty$, as shown in Fig. 1.

By defining a valley dependent angular momentum as $J_{\text{eff}}^\tau = L_z + \hbar\tau\sigma_z/2$, we find $[\mathcal{H}, J_{\text{eff}}^\tau] = 0$, with L_z as the orbital angular momentum along the z direction. This results in common eigenstates $|\psi_m^\tau\rangle$ of J_{eff}^τ and \mathcal{H} , i.e., $J_{\text{eff}}^\tau|\psi_m^\tau\rangle = m\hbar|\psi_m^\tau\rangle$ and $\mathcal{H}|\psi_m^\tau\rangle = E|\psi_m^\tau\rangle$. We consider that an applied magnetic flux Φ only threads a disk region enclosed by the inner circle of rings, as shown in Fig. 1. In the polar coordinate system (r, ϕ) and in the Landau gauge defined by $\vec{A} = (\Phi/2\pi r)\vec{e}_\phi$, the Hamiltonian \mathcal{H} reads

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \frac{\Delta}{2} & \Pi_+^\dagger \\ \Pi_+ & -\frac{\Delta}{2} + \tau s_z \lambda_{so} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

with

$$\Pi_+ = -iat e^{i\tau\phi} \left(\tau \frac{\partial}{\partial r} + \frac{i}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{\Phi}{\Phi_0} \frac{1}{r} \right). \quad (3)$$

Because of the rotational symmetry of the ring confinements, the wave function of \mathcal{H} admits the following *Ansatz*:

$$\psi_m^\tau(r, \phi) = e^{i(m-\tau/2)\phi} \begin{pmatrix} a_\tau(r) \\ e^{i\tau\phi} b_\tau(r) \end{pmatrix}, \quad (4)$$

where $a_\tau(r)$ and $b_\tau(r)$ are the radial components of pseudospinor and $m = \pm 1/2, \pm 3/2, \dots$ refers to the total angular momentum.

After some algebra calculations, a general form of eigenstates is obtained as

$$\begin{aligned} \psi_\tau(\rho, \phi) = & \alpha_\tau e^{i(m-\tau/2)\phi} \begin{pmatrix} H_{\bar{m}-\tau/2}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho) \\ c_E e^{i\tau\phi} H_{\bar{m}+\tau/2}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho) \end{pmatrix} \\ & + \beta_\tau e^{i(m-\tau/2)\phi} \begin{pmatrix} H_{\bar{m}-\tau/2}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho) \\ c_E e^{i\tau\phi} H_{\bar{m}+\tau/2}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho) \end{pmatrix}, \quad (5) \end{aligned}$$

where $H_v^{(1)}$ ($H_v^{(2)}$) are Hankel functions of the first (second) kind, $\gamma = (s_E - \delta)(\delta - \lambda s_z \tau + s_E)$, $c_E = i(s_E - \delta)/\sqrt{\gamma}$, $\bar{m} = m + \Phi/\Phi_0$ refers to an *effective* quantum number, with $\Phi_0 = 2\pi\hbar/e$ as the elementary flux, α_τ and β_τ are normalization constants. To facilitate our calculation, unless stated otherwise, the following dimensionless quantities: $s_E = \text{sgn}(E)$, $\delta = \Delta/2|E|$, $\lambda = \lambda_{so}/|E|$, and $\rho = |E|r/at$, are adopted.

With the general expression of $\psi_\tau(\rho, \phi)$ at hand, the eigensolution of \mathcal{H} can be obtained by applying the infinite mass boundary condition, i.e., $b(R_2) = i\tau a(R_2)$ and $b(R_1) = -i\tau a(R_1)$, at the outer and inner boundaries, respectively. The secular equation corresponds to $z_1 = z_2$, where z_j is given by

$$z_j = \frac{H_{\bar{m}-\tau/2}^{(j)}(\sqrt{\gamma}\rho_2) + ic_E\tau H_{\bar{m}+\tau/2}^{(j)}(\sqrt{\gamma}\rho_2)}{H_{\bar{m}-\tau/2}^{(j)}(\sqrt{\gamma}\rho_1) - ic_E\tau H_{\bar{m}+\tau/2}^{(j)}(\sqrt{\gamma}\rho_1)}. \quad (6)$$

It is worth commenting that in a special case such as graphene ring in which $\Delta \rightarrow 0$, $\lambda_{so} \rightarrow 0$ and $\tau = 1$, the constants γ and c_E determining the eigenstates change accordingly as $\gamma \rightarrow 1$ and $c_E \rightarrow is_E$, and our results reduce to those of the graphene ring shown in Ref. [25].

To gain insight on our numerical outcomes, let us derive an analytic expression of the eigensolution for a thin ring with negligible width which arrives at the 1D limit. It can be implemented by freezing out carrier radial motions in the Schrödinger equation for rings of finite width,

$$E_\pm = \frac{\lambda_{so}s_z\tau}{2} \pm t\sqrt{\left(\bar{m}^2 - \frac{1}{4}\right)\left(\frac{a}{R_t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta - \lambda_{so}s_z\tau}{2t}\right)^2}, \quad (7)$$

with the radius $R_t \sim R_1 \sim R_2$. Note that the energies of the lowest conduction band and the highest valence band corresponding to $\bar{m} = \pm 1/2$ are given by $E_+ = \Delta/2$ and $E_- = -\Delta/2 + \lambda_{so}s_z\tau$, which do not depend on the geometry of rings, in contrast to all other states for which $\bar{m} \neq \pm 1/2$, energies strongly dependent on the geometry parameters of the ring, see Eq. (7).

III. SYSTEM

We consider MoS₂ quantum rings, with the inner and outer radius of R_1 and R_2 , respectively, and the width $w = R_2 - R_1$, as shown in Fig. 1. We assume that an applied magnetic flux Φ only passes through a disk region enclosed by the inner circle (i.e., $r < R_1$), allowing us to explore the valley Zeeman energy entirely due to the Aharonov-Bohm type effect. The ring width w and average radius $R_a = (R_1 + R_2)/2$ are two major quantities used to measure a ring confinement. In our numerical simulation, we use the following typical parameters for a monolayer MoS₂, $t = 1100$ meV, $a = 0.3193$ nm, $\Delta = 1660$ meV, and $\lambda_{so} = 75$ meV.

IV. ZERO FIELD ENERGY SPECTRUM

In Fig. 2(a) we show the energy spectrum of the lowest three conduction bands and the highest three valence bands as functions of the angular momentum m , for the spin up state in the K valley ($\tau = 1, s_z = 1$) and the spin-down state in the K' valley ($\tau = -1, s_z = -1$). Since the confinement potential couples with the orbital pseudospin, Eq. (1), the *effective* time reversal symmetry (TRS) is broken within a single valley even in the absence of a magnetic field/flux, similar to graphene quantum dots/rings [25]. As a consequence, in a single valley the dependence of energy on m is asymmetric referring to $\pm m$, i.e., $E^\tau(m) \neq E^\tau(-m)$ for both the conduction and valence bands. However, since the real TRS preserves at zero magnetic field/flux, the equality $E^\tau(m) = E^{-\tau}(-m)$ involving two distinct valleys still holds, as expected. In addition, the energy spectrum in Fig. 2(a) also shows that the particle-hole symmetry is broken, cf. conduction and valence-band spectra, because the inversion asymmetry of the crystal structure, spin-orbit interaction, and confinement potential do not commute with the *effective* inversion symmetry operator defined in a single valley given by $P_e = I_\tau \otimes \sigma_x$, with I_τ as the identity matrix.

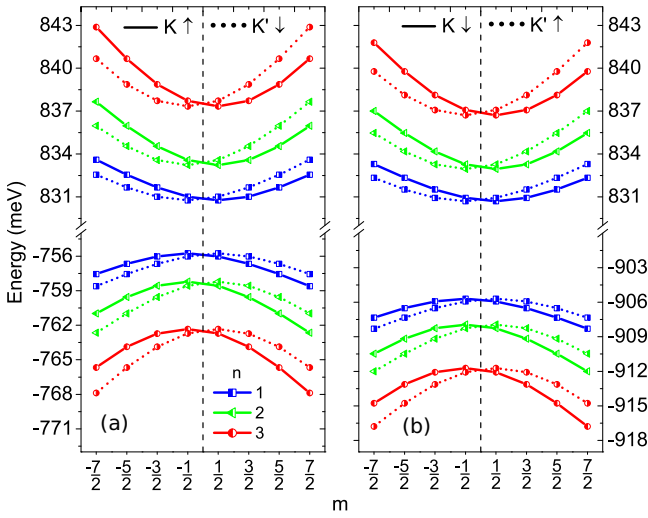


FIG. 2. Energy spectrum as a function of the angular momentum m at $\Phi = 0$ for (a) (K , spin up) and (K' , spin down) states and (b) (K , spin down) and (K' , spin up) states, for the first three quantum states denoted as $n = 1, 2, 3$. The ring has an average radius $R_a = 20$ nm and a width $w = 30$ nm.

In Fig. 2(b) we show the corresponding analogs to the energy spectrum in Fig. 2(a) but for the K valley with spin down ($\tau = 1, s_z = -1$) and the K' valley with spin up ($\tau = -1, s_z = 1$). We find similar behaviors of E versus m to that for ($\tau = 1, s_z = 1$) and ($\tau = -1, s_z = -1$), cf. Figs. 2(a) and 2(b).

Furthermore, by comparing Figs. 2(a) and 2(b), we find that conduction-band energies for the spin up and spin down states in the same valley are close but different for most values of m 's, and the distinction (\sim meV) is more considerable for a larger value of m . Since in our model there is no direct spin-orbit term for the conduction band right at the K (or K') valley [Eq. (1)], we attribute the spin splitting to the ring confinement, for both spin states. To facilitate understanding this, we get help from an analytic solution in the 1D limit, see Eq. (7), where the ring confinement and magnetic flux induced energy correction is determined by the first term $[\propto(a/R_t)^2]$ inside the square root which contains \bar{m} . At zero flux, $\bar{m} = m$ and the energy correction increases with m , thus leading to a stronger spin splitting in a single valley for a larger angular momentum. Physically we emphasize that the energy correction arises from the fact that the Hamiltonian $H_0 + V(\mathbf{r})\delta_z$ does not commute with the spin-orbit term, see Eq. (1). Accordingly, although there is no direct spin-orbit contribution in the conduction band, the corresponding states are still spin mixed. Note that the energy correction vanishes at $\bar{m} = \pm 1/2$, corresponding to the case that the *effective* pure orbital angular momentum is zero [Eq. (7)]. As for the valence band, the distinction of the energy spectrum between the spin up and spin down states in a given valley, is dominated by the spin-orbit term λ_{so} .

V. EFFECT OF MAGNETIC FLUX ON ENERGY SPECTRUM

Figure 3 shows the energy spectrum of the lowest conduction band and the highest valence band for the (K , spin

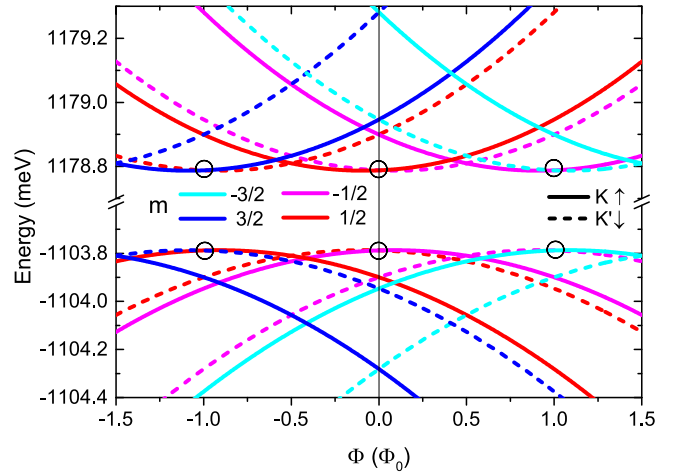


FIG. 3. Energy spectrum in a quantum ring of $R_a = 20$ nm and $w = 1$ nm as a function of the magnetic flux Φ (in unit of elementary flux Φ_0) for (K , spin up) and (K' , spin down) states. Several values of m 's, with $m = \pm 1/2, \pm 3/2$, are considered. The black circles indicate different states that have the same energy for both the lowest conduction band and the highest valence band.

up) and (K' , spin down) states, as a function of magnetic flux. At $\Phi = 0$, the states in distinct valleys with opposite spin and angular momentum have the same energy for both the conduction and valence bands, i.e., $E_{c/v,\uparrow}^K(m = 1/2) = E_{c/v,\downarrow}^{K'}(m = -1/2)$, due to the TRS. Here the subscripts c and v stand for conduction and valence bands, respectively. When Φ deviates from zero, the magnetic flux breaks the TRS, and hence the energy degeneracy between $E_{c/v,\uparrow}^K(m = 1/2)$ and $E_{c/v,\downarrow}^{K'}(m = -1/2)$ in general is lifted. However, interestingly the degeneracy can still possibly remain for a nonzero flux Φ being integer multiples of the elementary flux Φ_0 , i.e., $\Phi/\Phi_0 = k$ with k an integer, see black circles in Fig. 3. This arises from the periodic dependence of the energy spectrum on the applied magnetic flux. Since the energy spectrum of our rings depends on an *effective* angular momentum, $\bar{m} = m + \Phi/\Phi_0$, renormalized by the magnetic flux [Eq. (6)], the periodic behavior of the energy versus Φ with a period of Φ_0 follows. Physically, the periodic dependence of energy spectra on Φ is originated from the Aharonov-Bohm type effect, which involves a phase variation of the states when Φ changes.

VI. CONTROL OVER VZE: AN INTERPLAY OF MAGNETIC FLUX AND RING CONFINEMENT

Now we turn to the valley Zeeman energy referring to the lowest conduction band (ΔE_c) and the highest valence band (ΔE_v), which is a key ingredient in controlling the valley degree of freedom. The valley Zeeman energy $\Delta E_{c/v}$ is defined as the energy splitting of the corresponding band with opposite spin in distinct valleys, i.e., $\Delta E_{c/v} = E_{c/v,\uparrow}^K - E_{c/v,\downarrow}^{K'}$. From our model, the results show that $\Delta E_c \sim \Delta E_v$. Therefore, below we only focus on $\Delta E \equiv \Delta E_v$, as illustrated in Fig. 4(a).

In Fig. 4(b) we show the VZE as a function of magnetic flux, for rings with average radius $R_a = 8$ and 15 nm,

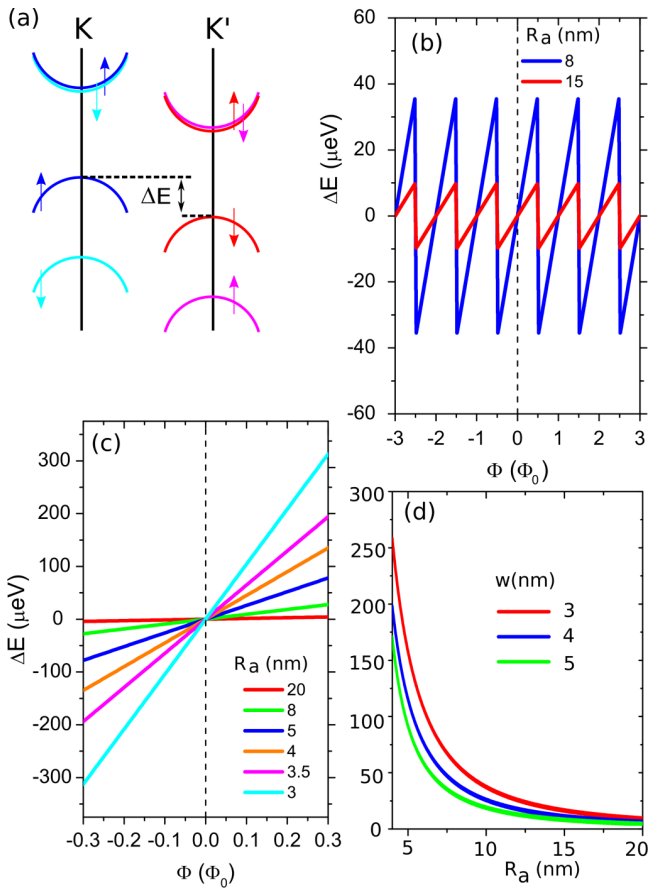


FIG. 4. (a) Schematic diagram of the band structure and valley Zeeman energy, around the K and K' points. Up and down arrows represent the spin states. (b) Valley Zeeman energy as a function of magnetic flux Φ in a quantum ring of $w = 4$ nm and $R_a = 8$ nm (blue curve) and 15 nm (red curve). (c) Valley Zeeman energy versus Φ within only one period of oscillations in a quantum ring at $w = 4$ nm for several values of R_a 's. (d) Valley Zeeman energy versus R_a at $\Phi/\Phi_0 = 0.45$ for $w = 3, 4, 5$ nm, respectively.

respectively. Although the flux only passes through a disk region enclosed by the inner circle of the rings, interestingly we observe a remarkable valley Zeeman effect, which is attributed to the Aharonov-Bohm type effect. Moreover, the VZE exhibits an oscillatory behavior with Φ , with a period of Φ_0 . This oscillation straightforwardly arises from the periodic dependence of the energy spectrum on magnetic flux, as we have discussed above. Note that the valley Zeeman effect vanishes at $\Phi = 0$. Because of the oscillation of the VZE with Φ , the VZE can possibly be zero even for nonzero magnetic flux Φ being integer multiples of Φ_0 .

Furthermore, by comparing the VZE for rings of $R_a = 8$ and 15 nm in Fig. 4(b), we find that the valley Zeeman effect is enhanced, in a ring with smaller average radius which has stronger confinements. On the other hand, the oscillation period of VZE versus Φ is independent of the geometry of rings, which remains Φ_0 for rings of any sizes. The underlying cause of the oscillation period equal to the Φ_0 is as follows. The phase shift induced by the vector potential on an electron propagating once around a closed loop is given

by $e/\hbar \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = 2\pi \Phi/\Phi_0$. Hence the phase difference equals 2π times the enclosed flux in units of the flux quantum Φ_0 . As a phase difference is only distinguishable $\text{Mod}(2\pi)$, any effect resulting from this enclosed flux will show a periodic behavior, with a period of one flux quantum. This conclusion can also be drawn from our eigensolutions of the rings, which are characterized by the effective quantum number $\bar{m} = m + \Phi/\Phi_0$, in both the general 2D ring with finite width [Eq. (6)] and the 1D limit [Eq. (7)]. Therefore, states with the same \bar{m} but with different combinations of m and Φ/Φ_0 have the same energy, e.g., $E(m, \Phi/\Phi_0) = E(m-1, \Phi/\Phi_0+1)$, implying a Φ_0 periodicity of the dependence of energy spectra on magnetic flux.

In Fig. 4(c) we show the VZE as a function of Φ for several values of R_a 's, within one period of oscillation, i.e., $|\Phi| < \Phi_0$. In this range we find that the VZE increases linearly with Φ . Moreover, the VZE in rings of smaller R_a is found more sensitive to a variation of Φ than that in larger rings, cf. slopes of VZE versus Φ for rings of different R_a 's.

To get an insight into the VZE in the ring, we have also performed the calculations in both quantum dots and in the 2D bulk subjected to perpendicular magnetic fields. More specifically, for the 2D bulk, the energy spectrum is given by $E_n = \lambda_{so}\tau s_z/2 + \sigma_z \sqrt{(\Delta - \lambda_{so}\tau s_z)^2/4 + t^2 a^2 \omega_c^2 n}$ at the low energy region, n is the Landau level index, and $\omega_c = \sqrt{2}/l_B$. Thus it is straightforward to obtain the field dependence of VZE, $\Delta E/\Delta B \approx [2/(\Delta - \lambda_{so})](t^2 a^2/25.6^2) \sim 238 \mu\text{eV}/\text{T}$ [26], close to the experimental value $200 \mu\text{eV}/\text{T}$ [24]. On the other hand, for a 40-nm quantum dot, we find the slope of VZE versus B is similar to the bulk case. In addition, based on the B field dependence of VZE, one can further extract the valley g_v factor, i.e., ~ 4.11 for the dot and bulk cases as expected. This gives strong support for our model calculation. Therefore, we can safely conclude that the magnetic flux in the ring does induce the VZE via Aharonov-Bohm effect, but it is smaller than that in the quantum dots subjected to a magnetic field. Although the Aharonov-Bohm effect induced VZE has a relatively weak dependence on magnetic flux, here we mainly focus on emergent unique properties in quantum rings, e.g., ring-geometry dependent oscillating behavior of VZE with magnetic flux, which does not exist either in the pristine monolayer or in quantum dots.

To gain insight of the dependence of VZE on ring confinement, in Fig. 4(d) we show the VZE as a function of average radius R_a , at a constant flux $\Phi = 0.45\Phi_0$ for several values of ring width w 's. For a given w we find that the VZE first decreases with increasing R_a up to 15 nm, as discussed previously. Nevertheless, with a further increase of R_a , the VZE only slightly changes. Similar to the R_a dependence of VZE, the smaller the ring width is, the higher the VZE effect becomes due to an enhanced confinement. In the regime of $w \ll R_a$, which is around 15 nm for rings we focus on here, our system approaches the one-dimensional limit. In this regime the energy for the highest valence band (or the lowest conduction band) only depends on the intrinsic spin and valley degrees of freedom, see Eq. (7), and hence the valley Zeeman energy remains almost a constant as the geometry of rings varies. We should emphasize that the dependence of VZE on ring confinements opens the possibility of controlling the

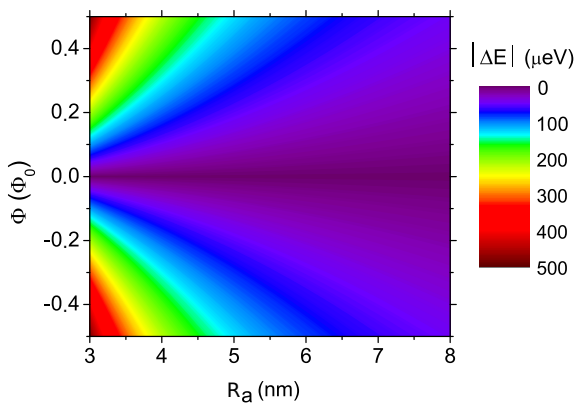


FIG. 5. Cartoon plot of valley Zeeman energy as a function of average radius R_a and magnetic flux Φ in a MoS₂ ring of $w = 4$ nm.

valley degree of freedom using a *nonmagnetic* means for a given magnetic flux.

In order to demonstrate a whole control over the valley Zeeman effect, we show a cartoon plot of VZE as a function of the magnetic flux and average radius for rings with $w = 4$ nm in Fig. 5. Notice that no VZE is available in the case of $\Phi = 0$. For $\Phi \neq 0$, however, a symmetric figure showing the magnitude of valley Zeeman splitting with respect to opposite values of Φ is found. Also note that either Φ or R_a or both of them can be used to tune the VZE.

It is worth addressing that the Zeeman and cyclotron energies are negligible as compared to the band gap, which allows a simple effective-mass model to describe both conduction and valance bands [27,28]. In this effective model, the valley pseudospin in 2D TMDs plays a similar role to the spin degree of freedom in conventional semiconductor quantum rings. Therefore, one can in principle apply the available knowledge (well-established methods and known results) about the conventional rings to investigate TMDs rings [27,28].

Finally, we recall that the two-band model in which the effect of remote band is neglected, yields equal electron and hole mass and equal conduction and valance band g factor around the K and K' points [27,28]. Strictly speaking, the effective mass and g factor depend on the band, valley,

and even spin states [22,27]. The approximation of band independent effective mass in our model results in vanishing contribution of valley magnetic moment to the valley Zeeman splitting [24,27]. We emphasize that these neglected effects in our two-band model might give further enhancement of the valley Zeeman effect. However, all of our conclusions remain unchanged.

VII. CONCLUDING REMARKS

We have investigated the valley Zeeman energy (VZE) entirely due to the Aharonov-Bohm type effect in monolayer MoS₂ quantum rings, subject to a magnetic flux only threading the hole region enclosed by the inner circle of rings. The effect of magnetic flux on the energy spectrum has also been discussed. Despite having no flux passing through the ring region, we have observed a remarkable valley Zeeman effect. This unusual VZE exhibits an oscillatory dependence on applied magnetic flux, in contrast to the usual linear scenario. Although the oscillation period is independent of ring confinements, the strength of valley Zeeman splitting can be considerably tuned by the geometry of rings, i.e., ring radius and width. On the other hand, within one period of the oscillation, the VZE shows a linear dependence on applied flux. Since the valley Zeeman energy depends on the combined effect of the magnetic flux and ring confinements, our results are expected to open a route in engineering the spin and valley degrees of freedom in monolayer MoS₂ nanostructures, via a nonmagnetic means. We should emphasize that here we do not consider the situation that a magnetic flux passes through the ring region, which is similar to the case of quantum dots [23]. As a final remark on the practical implementation of magnetic flux which is only restricted to the limited hole region, we suggest using predesigned superconductor rings, where the magnetic field is screened out in the ring region and allowed only in the hole region.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by CNPq, CAPES, FAPDF, and the Natural Science Foundation of China (Grant No. 11004120).

-
- [1] K. F. Mak, K. He, J. Shan, and T. F. Heinz, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 494 (2012).
 - [2] A. M. Jones *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 634 (2013).
 - [3] J. Zaumseil, *Science* **344**, 702 (2014).
 - [4] X. D. Xu, W. Yao, D. Xiao, and T. F. Heinz, *Nat. Phys.* **10**, 343 (2014).
 - [5] G. B. Liu, D. Xiao, Y. G. Yao, X. D. Xu, and W. Yao, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2643 (2015).
 - [6] G. B. Liu, W. Y. Shan, Y. G. Yao, W. Yao, and D. Xiao, *Phys. Rev. B* **88**, 085433 (2013).
 - [7] A. Splendiani, L. Sun, Y. B. Zhang, T. S. Li, J. Kim, C. Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, *Nano Lett.* **10**, 1271 (2010).
 - [8] D. Xiao, G. B. Liu, W. X. Feng, X. D. Xu, and W. Yao, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 196802 (2012).
 - [9] W. Y. Shan, H. Z. Lu, and D. Xiao, *Phys. Rev. B* **88**, 125301 (2013).
 - [10] Y. L. Li *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 266804 (2014).
 - [11] T. Cao, G. Wang, W. P. Han, H. Q. Ye, C. R. Zhu, J. R. Shi, Q. Niu, P. H. Tan, E. Wang, B. L. Liu, and J. Feng, *Nat. Commun.* **3**, 887 (2012).
 - [12] H. L. Zeng, J. F. Dai, W. Yao, D. Xiao, and X. D. Cui, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 490 (2012).
 - [13] J. S. Ross, S. F. Wu, H. Y. Yu, N. J. Ghimire, A. M. Jones, G. Aivazian, J. Q. Yan, D. G. Mandrus, D. Xiao, W. Yao, and X. D. Xu, *Nat. Commun.* **4**, 1474 (2012).
 - [14] Q. H. Wang, K. K. Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 699 (2012).

- [15] K. F. Mak, K. L. McGill, J. Park, and P. L. McEuen, *Science* **344**, 1489 (2014).
- [16] D. MacNeill, C. Heikes, K. F. Mak, Z. Anderson, A. Kormányos, V. Zólyomi, J. Park, and D. C. Ralph, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 037401 (2015).
- [17] R. L. Chu, X. Li, S. F. Wu, Q. Niu, W. Yao, X. D. Xu, and C. W. Zhang, *Phys. Rev. B* **90**, 045427 (2014).
- [18] G. Aivazian, Z. R. Gong, A. M. Jones, R. L. Chu, J. Yan, D. G. Mandrus, C. W. Zhang, D. Cobden, W. Yao, and X. Xu, *Nat. Phys.* **11**, 148 (2015).
- [19] A. Srivastava, M. Sidler, A. V. Allain, D. S. Lembke, A. Kis, and A. Imamoglu, *Nat. Phys.* **11**, 141 (2015).
- [20] F. C. Wu, F. Y. Qu, and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. B* **91**, 075310 (2015).
- [21] G. B. Liu, Q. L. Pang, Y. G. Yao, and W. Yao, *New J. Phys.* **16**, 105011 (2014).
- [22] A. Kormányos, V. Zólyomi, N. D. Drummond, and G. Burkard, *Phys. Rev. X* **4**, 011034 (2014).
- [23] A. C. Dias, J. Y. Fu, L. V. Lelovsky, and F. Y. Qu (unpublished).
- [24] A. V. Stier, K. M. McCreary, B. T. Jonker, J. Kono, and S. A. Crooker, *Nat. Commun.* **7**, 10643 (2016).
- [25] P. Recher, B. Trauzettel, A. Rycerz, Ya. M. Blanter, C. W. J. Beenakker, and A. F. Morpurgo, *Phys. Rev. B* **76**, 235404 (2007).
- [26] To obtain the field dependence of VZE in the 2D bulk, we have ignored the term of nonlinear dependence, which is negligibly small.
- [27] A. Kormányos, G. Burkard, M. Gmitra, J. Fabian, V. Zólyomi, N. D. Drummond, and V. Fal'ko, *2D Mater.* **2**, 022001 (2015).
- [28] G. Wang, L. Bouet, M. M. Glazov, T. Amand, E. L. Ivchenko, E. Palleau, X. Marie, and B. Urbaszek, *2D Mater.* **2**, 034002 (2015).

Artigo submetido e atualmente sob processo de *peer review*.

Autores OLIVEIRA, D.; VILLEGAS-LELOVSKY, L.; QU, F.

Título Valley- and spin- polarized oscillatory magneto-optical absorption in monolayer MoS₂ quantum rings

Revista Phys. Rev. B, American Physical Society

Data Agosto de 2017

Valley- and spin-polarized oscillatory magneto-optical absorption in monolayer MoS₂ quantum rings

D. Oliveira,¹ L. Villegas-Lelovsky,^{1,2} and Fanyao Qu^{1,*}

¹*Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília-DF 70919-970, Brazil*

²*Departamento de Física, Universidade Federal
de São Carlos, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil*

(Dated: August 28, 2017)

Abstract

Besides optical valley selectivity, strong spin-orbit interaction along with Berry curvature effects also leads to unconventional valley- and spin- polarized Landau levels in monolayer transition metal dichalcogenides (TMDCs) under a perpendicular magnetic field. We find that these unique properties are inherited to the magneto-optical absorption spectrum of the TMDC quantum rings (QRs). In addition, it is robust against variation of magnetic flux and of the QR-geometry. In stark contrast to the monolayer bulk material, the MoS₂ QRs manifest themselves in both the optical valley selectivity and unprecedented size-tunability of frequency of the light absorbed. We also find that when the magnetic field setup is changed, the phase transition from Aharonov-Bohm (AB) quantum-interference to aperiodic oscillation of magneto-optical absorption spectrum takes place. The exciton spectrum in a realistic finite thickness MoS₂ QR is also discussed.

PACS numbers: 78.67.-n, 78.20.Ls, 78.55.-m

* fanyao@unb.br

I. INTRODUCTION

Spin-valley locking in monolayer transition metal dichalcogenides (TMDCs) [1–11] opens up novel opportunities to employ either the real spin or valley-pseudospin or both of them in spintronics and valleytronics devices [7–11]. Recently, a variety of fascinating phenomena such as valley-selective luminescence [12–20], valley- and spin-polarized Landau levels [21] valley coherence [22–24], valley Hall effect [25, 26], large photocurrent dichroism (Dichroic spinvalley photocurrent in monolayer molybdenum disulphide) [27–29] and valley Zeeman splitting [5, 30–34], in monolayer TMDCs have been demonstrated. In addition, the valleytronic devices such as valley filters and valves have also been proposed [26, 35–37].

As well known, conventional semiconductor nanostructures such as GaAs quantum dots (QDs) possess sizable size-tunability, e.g., as the dot-size changes, the frequency of fluorescent light emitted or absorbed by the dot is altered [38–40]. Recently, the synthesis of TMDC QDs by means of various fabrication processes such as the QDs defined by lithographically patterned gate electrodes and the QDs created by flakes exfoliation and disintegration, etc. have been reported [41–44]. The monolayered TMDC QDs show a direct band gap and display valley polarized absorption and photoluminescence [4, 6, 41–44]. However, unlike monolayer bulk material, the gap of the TMDC QDs is largely tunable. For instance, the band-gap of the WS_2 QDs ranging from 2.1 eV to 3.16 eV have been experimentally achieved [41–44]. More interestingly, the WS_2 QD shows an enhanced spin-valley coupling strength relative to its monolayer parent [4, 6, 41–44]. In comparison with the QDs, the quantum ring (QR)-like nanostructures are more attractive because there are more degrees of freedom involved, such as, the inner (R_1)- and outer (R_2)- radius that can be used to manipulate their physical properties [5], as shown in Fig. 1. For instance, as the R_1 shrinks to zero, the QR approaches to a QD. Whereas when the R_1 is very close to the R_2 , the system turns to be an one-dimensional (1D) thin QR. Further, when the QRs subjected to a magnetic field perpendicular to the QR-plane, combined effects of spatial confinement, magnetic quantization and Aharonov-Bohm (AB) effect coexist. Interestingly, by just changing magnetic field setup (MFS), the system can evolve from spatial-confinement dominated regime to AB effect governed one and to magnetic quantization controlled regime. Therefore, besides the size-effect, the MFS offers novel alternative that can be used to manipulate the physical properties of the QRs. In this work, we have developed a theory to study the tunability

and valley-selectivity of magneto-optical absorption in TMDC QRs, based on newly discovered AB effect of valley Zeeman splitting [4, 5]. Firstly, for a given QR-geometry, we show how a transition from usual AB physics to unusual aperiodic oscillations of energy levels takes place. After that, we discuss the selectivity and tunability of magneto-optical absorption of the MoS₂ QRs through changing either the QR-geometry or the MFS. It is worth pointing out that adjusting the MFS is more convenient than changing the QR-geometry because no manufacturing process change is needed. The large electron and hole effective masses arising from the atomic d-orbitals, combined with reduced dielectric screening and quantum confinement in two-dimensional systems, leads to exceptionally strong Coulomb interactions and correlations between the charge carriers. Hence electron-hole pairs form tightly bound excitons with ~ 1 nm Bohr radius and ~ 500 meV binding energy - over an order of magnitude larger than conventional semiconductors. Remarkably, unlike conventional semiconductor, these quasi-particles can coexist even at room temperature. Recently, a lot of experimental techniques have been employed to study the physical properties of these quasi-particle states such as photoluminescence (PL), time-resolved PL and ultra-fast nonlinear optical spectroscopy techniques, etc. Although many fascinating results have been obtained in bulk monolayer TMDCs, no study has been performed in the QRs yet.

This paper is organized as follows. In Sec. II, two-band $k \cdot p$ model and our theoretical framework used to study electronic structure of the TMDC QRs in the different MFS regimes are presented. For special cases, analytical expressions of the energy levels have been derived. Then, our theory to describe light-matter interaction, including calculation of optical matrix elements and derivation of optical selection rules for interband transitions, is introduced. In Sec. III, we present our results and discussion. The excitonic behavior is demonstrated in Sec. IV. We summarize our main findings in Sec. V.

II. THEORETICAL FRAMEWORK

A. Electronic states of MoS₂ quantum ring

In order to study the low-energy physics of TMDC monolayers, several research groups have derived an effective $k \cdot p$ model in the vicinity of K ($\tau = 1$) and K' ($\tau = -1$) points [13, 45–50]. Among them, the two-band model proposed by Xiao et al.[13], which can correctly

capture the salient features of the band structure calculated by using density functional theory and predict/interpret the experimental observations, has been widely adopted [4, 14, 16, 23, 25]. Although the model itself has limitations as other theories, e.g., it cannot properly describe the spin splitting of conduction band, the distinction of effective mass between conduction and valence bands and the trigonal warping of the spectrum [50]. In the vicinity of the valleys K or K' that we are interested in and for usual experimental setups, however, these effects play a minor role. Hence they can be safely neglected. [6] More specifically, the higher-order band correction and the correction due to different particle-hole masses, modify the absorption intensity by only around 0.1% [17]. The detailed discussion about this issue can be encountered in Sec. III(C). This motivates us to use the two-band effective model to perform our calculation.

In the vicinity of the K ($\tau = 1$) and K' ($\tau = -1$) valleys, by constructing the wave functions through the basis of conduction and valence bands, an effective two-band Hamiltonian for 2D bulk TMDCs can be derived from density functional theory calculations [13, 23]. Then we straightforwardly obtain effective Hamiltonian of the QRs by properly adding the confinement potential of the QRs to the 2D bulk TMDCs Hamiltonian,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \frac{\Delta}{2}\hat{\sigma}_z + \frac{\lambda_{so}}{2}\tau\hat{s}_z(1 - \hat{\sigma}_z) + \tau V(\mathbf{r})\hat{\sigma}_z, \quad (1)$$

where $\mathcal{H}_0 = \hbar v_F(\tau\hat{\sigma}_x k_x + \hat{\sigma}_y k_y)$, v_F denotes the Fermi velocity given by $v_F = at/\hbar$, a and t being the lattice constant and the effective hopping integral and $\hat{\sigma}_{x,y,z}$ are the Pauli matrices. Since spin is a good quantum number near the K and K' points, then the electronic states can be characterized by the spin number $s_z = +1$ ($s_z = -1$) for spin-up (spin-down) states. $\hbar\mathbf{k} = -i\hbar\nabla + e\mathbf{A}$ is the kinetic momentum, with $e > 0$ the electron charge and \mathbf{A} the vector potential describing a magnetic flux. Δ represents the energy gap and λ_{so} denotes the spin-orbit coupling constant. $V(\mathbf{r})$ is the confinement potential of the ring, defined by $V(\mathbf{r}) = 0$ for $R_1 \leq |\mathbf{r}| \leq R_2$, otherwise $V(\mathbf{r}) = \infty$, as shown in Fig. 1.

In the polar coordinate system (r, ϕ) and under a rotationally symmetric gauge defined by $\vec{A} = A(r)(-\sin\phi, \cos\phi, 0)$, the Hamiltonian \mathcal{H} inside the QR reads,

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \frac{\Delta}{2} & \Pi_+^\dagger \\ \Pi_+ & -\frac{\Delta}{2} + \tau s_z \lambda_{so} \end{pmatrix} \quad (2)$$

with

$$\Pi_+ = -i\nu\hbar e^{i\tau\phi} \left(\tau \frac{\partial}{\partial r} + \frac{i}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{e}{\hbar} A(r) \right). \quad (3)$$

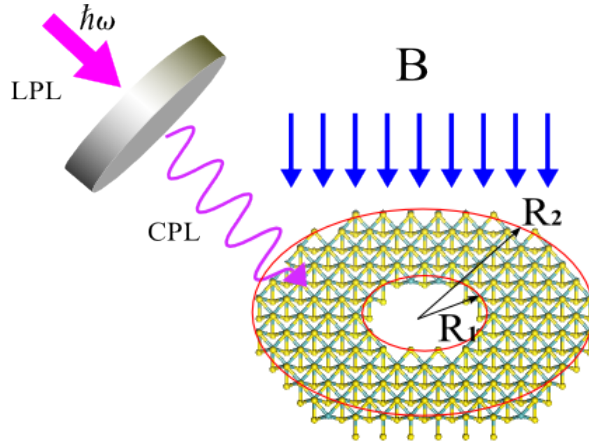


Figure 1. (Color online) Schematic of a monolayer MoS₂ circular quantum ring with inner radius R_1 and outer radius R_2 , subjected to a magnetic field B perpendicular to layer plane, pumped by a circularly polarized light (CPL). LPL denotes linearly polarized light.

Although $[\mathcal{H}, L_z] \neq 0$, where L_z is the orbital angular momentum along the z -direction, we can define a valley dependent total angular momentum as $J_{\text{eff}}^\tau = L_z + \hbar\tau\sigma_z/2$ that does commute with the Hamiltonian $[\mathcal{H}, J_{\text{eff}}^\tau] = 0$. Then \mathcal{H} and J_{eff}^τ have common eigenstates $|\psi_m^\tau\rangle$, i.e., $J_{\text{eff}}^\tau|\psi_m^\tau\rangle = m\hbar|\psi_m^\tau\rangle$ and $\mathcal{H}|\psi_m^\tau\rangle = E|\psi_m^\tau\rangle$, where E is the energy and $m = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \dots$ is the total angular momentum along the z -direction. Because of the rotational symmetry of the ring confinements,[4, 5] the wavefunctions of \mathcal{H} admit the following *Ansatz*,

$$\psi_\tau(r, \phi) = e^{i(m-\tau/2)\phi} \begin{pmatrix} a(r) \\ c_E e^{i\tau\phi} b(r) \end{pmatrix}, \quad (4)$$

where $a(r)$ and $b(r)$ are the radial components of the pseudospinor, and c_E is a constant. Then the eigenvalues and eigenfunctions can be obtained by solving two coupled second order differential equations under infinite mass boundary conditions along the inner and outer circles of the QRs.

In the literature, only the QRs with a magnetic flux threading through the area bounded by the inner circle have been studied, see Fig. 2 (a). The other MFSs, as shown in Fig. 2 (b) and (c), which possess rich spin-and valley- physics, have not yet been explored. It motivated us to study magneto-optics of the TMDC QRs under both usual (Fig. 2 (a)) and unusual (Fig. 2 (b) and (c)) MFS. For convenience and brevity, we define the dimensionless quantities $\epsilon = E\ell_B/at$, $\delta = \Delta\ell_B/2at$, $\lambda = \lambda_{so}\ell_B/at$, $\rho = r/\ell_B$, $\gamma = (\epsilon - \delta)(\epsilon + \delta - \lambda s_z\tau)$, with

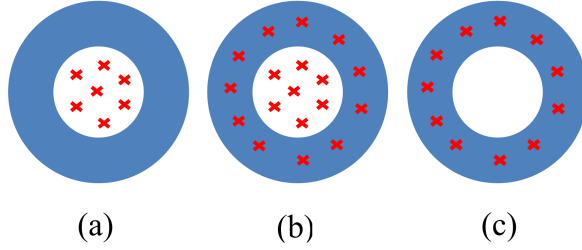


Figure 2. Schematic of the three magnetic field setups. (a) Magnetic flux threading through the area bounded by the inner circle of the QR. (b) Magnetic field is applied to the entire system. (c) Magnetic field is subjected to the ring area defined by $R_1 < r < R_2$.

$\ell_B = \sqrt{h/eB}$ being the magnetic length. In the following, except for explicit declaration, they will be used. To highlight the main results, we leave the detailed derivation and calculation in the appendix. Here we only briefly describe the outline of our theory. In the absence of magnetic field ($A(r)=0$), the wave functions are Hankel functions of the first and second kinds $H_{m\pm\tau/2}^{1,2}(\sqrt{\gamma}\rho)$. When magnetic field is subjected to the hole region ($r \leq R_1$), the gauge $A(r) = \frac{\Phi}{2\pi r}$ has been adopted. In this case, the wave functions are also Hankel functions, but with m being replaced by $\bar{m} = m + \Phi/\Phi_0$, where $\Phi_0 = h/e$ is the elementary flux and $\Phi = B\pi R_1^2$ is the total flux threading the hole. When magnetic field is spreading throughout the whole system ($0 < r < R_2$), the gauge including both contributions, i.e., the *usual* magnetic flux onto MoS₂ material ($B\pi r^2$) and the previous AB based magnetic flux, is given by $\vec{A} = Br/2$. Accordingly, the wave functions become confluent hypergeometric functions with $\bar{m} = m + \Phi/\Phi_0$, consistently with the previous limit case with only AB based magnetic flux ($B\pi R_1^2$) and unlike the QD case, in which $\bar{m} = m$ due to absence of AB effect. For the magnetic field applied within the ring region ($R_1 < r < R_2$), the properly gauge is $\vec{A} = Br/2 - \frac{\Phi}{2\pi r}$ in corresponding to the effective magnetic flux ($\Phi_{eff} = B\pi r^2 - B\pi R_1^2$). From this definition it is immediate that there is no AB based magnetic flux ($\Phi_{eff}(R_1) = 0$ or $A(R_1) = 0$). Hence, the wave functions are yet confluent hypergeometric functions and $\bar{m} = m - \Phi/\Phi_0$. The specific expressions of the wavefunctions are given in the Appendix.

B. Magneto-optical absorption of the MoS₂ QRs pumped by a circularly polarized light

We assume that the TMDC QRs are exposed to light fields with energy $\hbar\omega$ and wave vector \mathbf{k}_l orthogonal to the plane of QRs and being much smaller than $1/a$, as shown in Fig. 1. Up to the 1st order approximation, the light-matter interaction Hamiltonian is described by,

$$\mathcal{H}_{L-M} = e\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}_{in}, \quad (5)$$

with the light field $\mathbf{A}_{in} = A_0\hat{\alpha} \cos(\mathbf{k}_l \cdot \mathbf{r} - \omega t)$ and $\mathbf{v} = (1/\hbar)\nabla_{\mathbf{k}}\mathcal{H}$ being propagation velocity. Here A_0 and $\hat{\alpha}$ stand for the amplitude and orientation of the polarization field, respectively. Utilizing Eq. (1), one can straightforward derive the light-mater interaction Hamiltonian for MoS₂ QRs as follows.

$$H_{L-M} = \left(\frac{e\nu A_0}{2} \right) (e^{i\omega t}W^\dagger + e^{-i\omega t}W) \quad (6)$$

where

$$W = \begin{pmatrix} 0 & \tau + \sigma \\ \tau - \sigma & 0 \end{pmatrix} \quad (7)$$

Then the transition probability of an electron from its initial state $|i\rangle$ to a final state $|f\rangle$ is determined by the Fermi's golden rule as, $W_{fi} = 2\pi/\hbar|\langle f|\mathcal{H}_{L-M}|i\rangle|^2n(E)$, where $n(E)$ is the density of states available for the final state. Thus the interband absorption intensity I can be evaluated by,

$$I = \sum_{m_c, m_v, n_c, n_v} |\langle \Psi_c | \mathcal{H}_{L-M} | \Psi_v \rangle|^2 \Lambda(f_c - f_v), \quad (8)$$

where Ψ_c (Ψ_v) is the wavefunction of conduction (valence) band state with energy E_c (E_v), f_i the Fermi-Dirac distribution function, n_i the principle quantum number, m_i the quantum number associating with total angular momentum, $i = c$ and v referring to conduction and valence band, respectively, and $\Lambda = \gamma/\pi\{[\omega - (E_c(m_c, n_c) - E_v(m_v, n_v))]^2 + \gamma^2\}$, the Lorentzian distribution function determined by the gamma parameter.

For the circular polarized light (CPL), $\hat{\alpha} = (1, \cos(\omega t - \sigma\pi/2), 0)^T$, with $\sigma = +1$ (-1) denoting the corresponding positive (negative) helicity and T standing for the transpose of

a matrix, Eq. 6 becomes,

$$\mathcal{H}_{L-M} = e^{i\omega t}\hat{W}_\sigma^\dagger + e^{-i\omega t}\hat{W}_\sigma, \quad (9)$$

with $\hat{W}_\sigma = eta A_0 (\tau\sigma_x + i\sigma_y) / 2\hbar$. Accordingly, the optical transition matrix elements in the QRs are computed by,

$$\langle \Psi_c | \mathcal{H}_{L-M} | \Psi_v \rangle = \left(\frac{\pi\eta A_0}{\hbar} \right) \delta_{s_{zv}, s_{zc}} [(\tau - \sigma)\delta_{m_v - \tau, m_c} R_{-\sigma} + (\tau + \sigma)\delta_{m_v + \tau, m_c} R_\sigma] \quad (10)$$

where s_{zv} (s_{zc}) denote the spin state in valence (conduction) band, respectively $R_{-\sigma} = \int_0^R b_c^* a_v r dr$ and $R_\sigma = \int_0^R a_c^* b_v r dr$ with $a_{c/v}$ and $b_{c/v}$ the radial components of the conduction/valence band spinor. Then the selection rule for optical transitions in TMDC QRs are defined by $m_v - m_c = \pm\tau$ and $s_{zv} = s_{zc}$, i.e., the optical transitions take place between two states with the same spin, but angular momentum difference of ± 1 . Eq. 10 also shows that the magnitude of transition rates in the valley $\tau = -\sigma$ (σ) is determined by the integral $R_{-\sigma}$ (R_σ). Since $|a_c(r)| > |b_c(r)|$ and $|a_v(r)| < |b_v(r)|$, the integral R_σ is much stronger than the $R_{-\sigma}$. Therefore, the absorption of the light with the σ -helicity in the valley $\tau = \sigma$ is stronger than that in the $\tau = -\sigma$, which leads to an optical valley polarization. In a special case in which one component of the wavefunction spinor is equal to zero, only photons with the helicity $\sigma = \tau$ is absorbed, one obtains a dichroism $\eta = 1$.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Energy levels of the MoS₂ QRs under different MFSs

In order to understand magneto-optical absorption spectra, let us first show tunability of electronic structure of the QRs when either QR-size or MFS changes. Figure 3 shows energy levels of conduction-band spin-up states in the K -valley of the MoS₂ QRs as a function of the magnetic field under different MFSs. At zero-field, electron shells s, p, d, ordered along with energy growth direction, are clearly visible. In addition, except for the s-shell, the energy levels possess two-fold degeneracy with respect to z-component l of orbital angular momentum due to circular symmetry. In addition, the electronic states with an opposite effective angular momentum m are non-degenerate states within either K - or K' valley due to breaking of effective time reversal symmetry. However, the states with an opposite

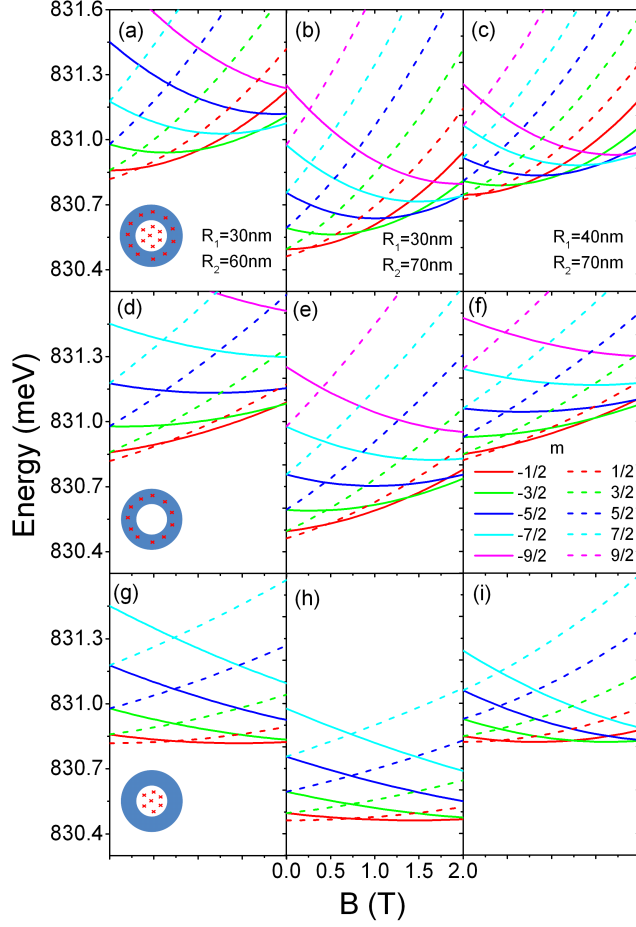


Figure 3. (Color online) Energy levels of conduction-band spin-up states in K -valley as a function of the magnetic field for MoS₂ rings with different geometries $(R_1, R_2) = (30 \text{ nm}, 60 \text{ nm})$ (left panels), $(30 \text{ nm}, 70 \text{ nm})$ (second column) and $(40 \text{ nm}, 70 \text{ nm})$ (right panels), under distinct magnetic field setups: B is applied in the entire system (upper panels), in the region defined by $R_1 < r < R_2$ (second row) and inside the region surrounded by the inner circle with radius R_1 (lower panels), as indicated by the insets. The colour distinguishes distinct values of angular momentum. The red crosses represent out of plane magnetic field B

effective angular momentum m in the K - and K' -valleys are degenerate required by the time reversal symmetry [4, 5]. Like conventional semiconductor QRs, the MoS₂ QRs also exhibits a pronounced quantum size effect. Changing either R_1 or R_2 , the energy levels of the electron shell shift. For instance, for a given value of R_1 , an increase of R_2 weakens the quantum confinement due to an increment of ring-width. Then energy levels shift down, see

the difference between correspondent curves in the first and the second columns in Fig. 3. On the other hand, for a given R_2 , an increase of R_1 reduces the ring-width, leading to an enhancement of the quantum confinement. Then energy levels move upward, which is clearly seen by comparing correspondent curves in the second and the third columns. Moreover, the change in geometry shape of the QR also affects the magnetic flux, which results in the different number of crossings in the ground state such as only one in the (g) and (h), two in the (i). Besides the quantum size effect, when the MFS changes, the other features of the energy spectra are also significantly modified. For instance, usual AB oscillations are observed for the magnetic flux threading only in the hole region, as shown in the lowest panels of Fig. 3 (oscillations can be seen, for instance, by joining the ground state levels with different quantum numbers m). When the magnetic field is subjected to the region defined by $R_1 < r < R_2$, and its strength increased, the spectra exhibit aperiodic oscillations. Besides, magnetic quantization gives rise to an increment of the energies. And for completeness, if the magnetic field is applied in the whole system, the competition between AB effect and magnetic field quantization takes place. Therefore, one can tune the electronic structure of the MoS₂ QR at will by just changing the ring shape or even more conveniently by adjusting the magnetic field strength or by tuning the MFS.

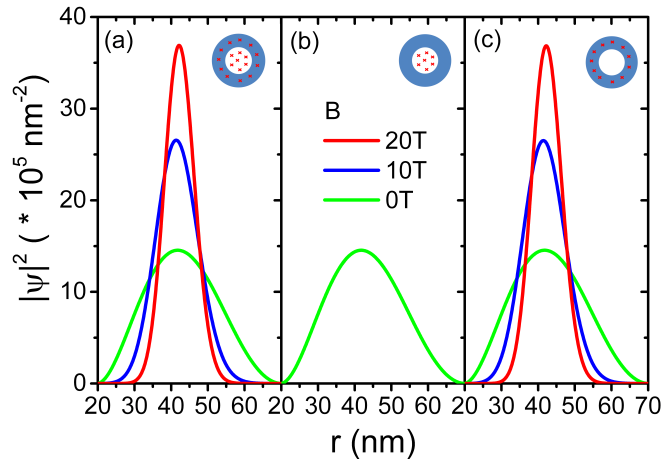


Figure 4. (Color online) Probability density of the conduction-band spin-up ground-state in K -valley of a quantum ring with $R_1 = 20$ nm and $R_2 = 70$ nm as a function of radial coordinate r for magnetic field strength $B = 20$ T (red), 10 T (blue) and 0 T (green), respectively, under different magnetic field setups, as indicated by the insets.

Figure 4 plots probability density of the conduction-band ground state with spin-up in the K -valley of MoS₂ QR with $R_1 = 20$ nm and $R_2 = 70$ nm for three different magnetic field strength and three distinct MFSs. At zero-field, a broad probability density distribution (green curve) is observed in all three panels, as expected. At finite magnetic field, however, a strong dependence of the probability density upon both magnetic field strength and MFS is observed. For instance, for the magnetic flux only threading through the hole region of the QR, as shown in Fig. 4b, no magnetic quantization is expected due to an absence of magnetic field in the ring region defined by $R_1 < r < R_2$. Hence the probability density is insensitive to magnitude of magnetic field. Nevertheless, in other two MFSs, as shown in Fig. 4a and Fig. 4c, the magnetic field induces magnetic confinement in the QRs which depends strongly upon the magnitude of magnetic field. Then quantum confinement is enhanced with increasing magnetic field strength. Thus the electrons are more strongly constricted inside the ring. It is worthwhile to note that if there is same magnetic field in the ring region, although the MFS is different in the Fig. 4a and Fig. 4c, their probability density shows a similar behavior. .

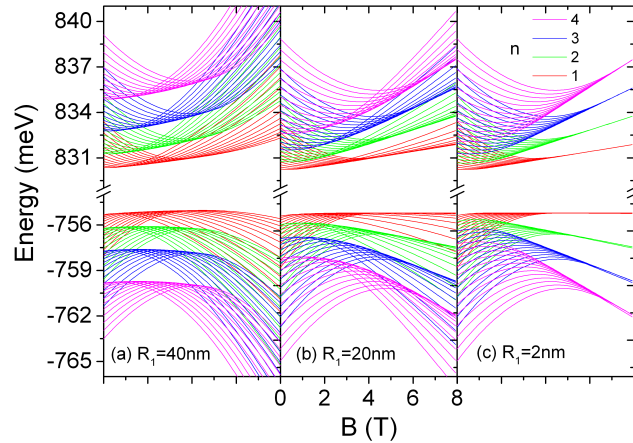


Figure 5. (Color online) Energy levels of spin-up states in K -valley as a function of the magnetic field applied to entire MoS₂ rings with $R_2 = 90$ nm and $R_1 = 40$ nm (a), 20 nm (b) and 2 nm (c) for angular momentum ranging from $-3/2$ to $-27/2$. The different colour correspond to different principle quantum number.

As known, the magnetic field can produce different phase of matter. For instance, when a strong magnetic field is subjected to 2D electron gas, the carriers move within the region

with finite values of magnetic field. Then they undergo the magnetic field confinement. Thus the energy levels may be quantized into Landau levels. In contrast, as magnetic field is applied to the QRs the quantum interference results in the AB effect. The stronger the magnetic flux, the smaller the period of AB oscillations. Usually, these two phases appear in different systems. Whereas, we show that through engineering the MFs in the MoS₂ QRs one can realize either quantum confinement or interference phase or make both of them emerge simultaneously. To gain deeper insight into magnetic response of the energies, figure 5 illustrates energy levels of conduction- and valence-band spin-up states in *K*-valley as a function of magnetic field applied in the entire region of three rings with $R_2 = 90$ nm but different inner radius. Notice that at zero-field, as R_1 increases, the ground state energy increases for both conduction and valence-bands, accompanied by an enlarged separation between energy levels characterized by the same angular momentum m but different n . It is attributed to an enhanced spatial confinement due to a reduction of the ring width. Besides this usual quantum size effect, changing the ring geometry also dramatically alters the AB effects. For instance, as magnetic field increases, the energy levels of the ring with smaller R_1 evolves from atomic energy levels to Landau levels labeled by n (resembling the QDs regime [6]). Within a Landau level, no crossing between the states with different angular momentum takes place in the ground state, indicating no AB effect observable, as illustrated in figure 5 (c). In contrast, the energy levels of the ring with larger inner radius oscillate with magnetic field flux. However, it is not an usual periodic AB effect, but rather an aperiodic oscillation. For the valence band, this effect is even larger. The flat band in the top of the valence band observed in the ring with a smaller inner radius is destroyed by magnetic flux in the ring with large inner radius. The change from high-degenerated Landau levels in the ring with smaller R_1 to scattered non-degenerated energy levels for the ring with larger R_1 is stemmed from the different regime of magnetic field effect. In the former, B produces magnetic confinement, nevertheless in the latter, the effect of magnetic field is manifested in the form of a combination of magnetic flux and magnetic confinement.

B. Valley selective magneto-optical absorption of MoS₂ QRs

With the knowledge of the energy levels of the MoS₂ QRs at hand, we are ready to study their optical properties. Figure 6 shows the zero-field optical absorption spectra and

the corresponding optical transitions in the MoS₂ rings with $R_1 = 5$ nm and $R_2 = 70$ nm, excited by circularly polarized light field. Notice that in the K -valley both σ^+ and σ^- incident light can be absorbed by the MoS₂ QR. However, the absorption intensity of the incident light with polarization $\sigma = \tau$ such as σ^+ in K -valley (blue curves) is several orders of magnitude larger than that of $\sigma = -\tau$, i.e., σ^- in K -valley (red curves). Therefore the optical absorption of the MoS₂ QR is valley selective due to the spin-valley locked electronic structure of the MoS₂. On the other hand, large spin-orbit interaction drives spin-up absorption spectrum far apart from that of spin-down, see the solid- and dashed-curves. Hence, the optical spectrum is also spin polarized. Thus, the QR inherits the valley and spin dependent optical selection rule from its parent 2D bulk MoS₂. Note also that the pattern of absorption spectrum in the K -valley is the same as that in the K' - valley, required by time reversal symmetry.

The left panels in Fig. 7 show zero-field optical absorption spectrum of the MoS₂ QR with $R_2 = 70$ nm as a function of R_1 , excited by a circularly polarized light. Note that the valley polarization is robust against the ring size because the circular rings preserve C₃ symmetry of the MoS₂. However, as R_1 increases from 20 to 50 nm, the shape of optical absorption spectrum, the number and position of the peaks show strong size-effect. For instance, for $R_1 = 50$ nm, only two closely spaced peaks are visible. Nevertheless, there are four well resolved peaks are observed for $R_1 = 20$ nm. And the corresponding peaks shift to the lower energy side in comparison with that of $R_1 = 50$ nm. The underlying physics is as follows. For a given outer radius R_2 , an increase of R_1 from zero drives the ring to evolve from quantum dot to a finite 2D ring, and eventually to 1D QR ($R_1 \approx R_2$). On one hand, enlarging inner radius of the ring leads to a reduction of its width. Then the radial quantum confinement is enhanced. Hence the energies increase. On the other hand, an increase of R_1 also results in a reduced kinetic energy of carriers because of a weakness of quantum confinement along azimuthal direction. Therefore, the energy levels labeled by different m in both conduction- and valence-bands becomes closer and closer.

Figure 8 shows magnetic flux dependence of optical absorption spectra of spin-up states in the K -valley of the MoS₂ QR with $R_1 = 30$ nm and $R_2 = 70$ nm, pumped by σ^+ light for magnetic flux enclosed in the hole region (solid red curves) and magnetic field subjected to the entire system (blue dashed curves). Since optical transitions between spin-up states have similar magnetic field dependence with the spin-down states, for brevity, here we only

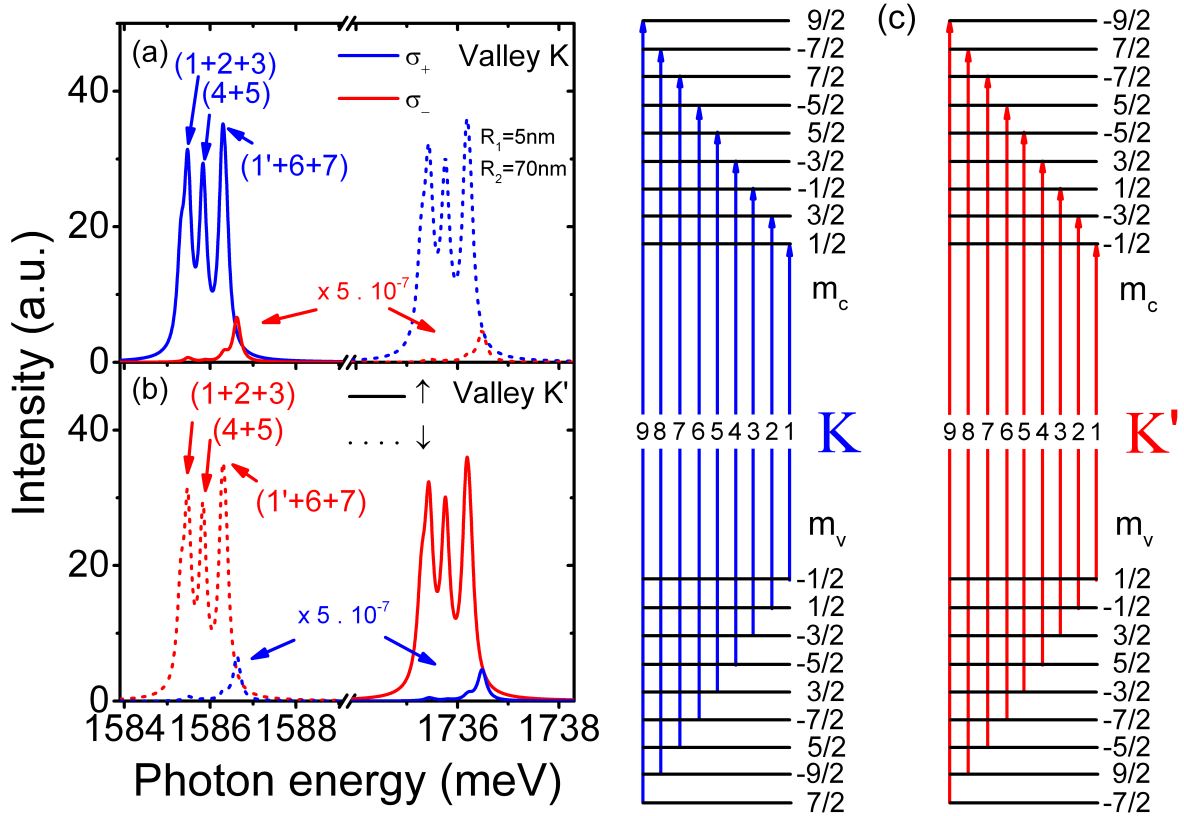


Figure 6. (Color online) Zero-field optical absorption spectra in K - (a) and K' (b) valleys of MoS_2 quantum ring with $R_1=5$ nm and $R_2=70$ nm. Blue (red) curves correspond to incident light with clockwise (counterclockwise) polarization. Solid and dashed lines represent spin-up and spin-down, respectively. (c) illustrates the corresponding optical transitions.

plot the absorption spectrum stemmed from the optical transitions between spin-up states. Notice that at zero-field, three peaks are encountered. Among them, the right peak lagged by 1 is originated from the interband transition between conduction- and valence-band ground states. The middle peak is composed of two optical absorption peaks due to the transitions 2 and 3, as shown in Fig.6(c). While the right peak is originated from the transitions of 4 and 5. Since the energy levels of the QRs depends strongly on MFS, the absorption spectrum also demonstrates a large tunability by the MFS. As mentioned previously, the magnetic field lifts the degeneracy originated from time-reversal symmetry. But depending on the MFS, it can either and introduces magnetic quantization or quantum magnetic flux effects. Then for distinct MFS, the different magnetic field response of the absorption spectrum is

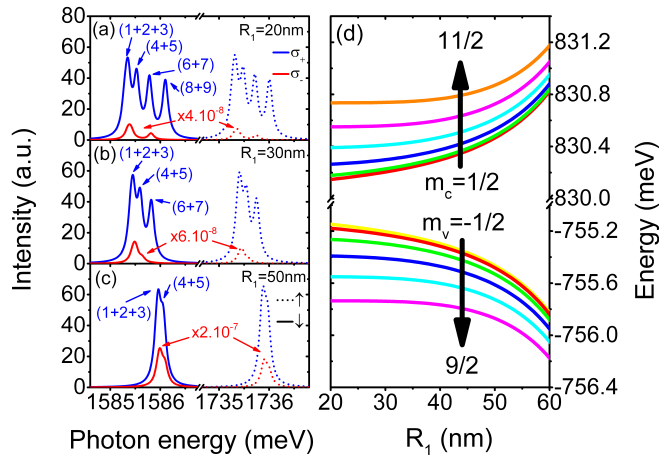


Figure 7. (Color online) Zero-field interband optical absorption spectrum in the K -valley, pumped by circularly polarized light in quantum rings with $R_2 = 90$ nm and $R_1 = 20$ nm (a), 30 nm (b) and 50 nm (c), respectively (left column). Blue and red lines correspond to absorption spectra excited by circularly polarized light with clockwise and counterclockwise polarization. Solid and dashed lines represent the absorption spectra stemmed from optical transitions between spin-up states and spin-down states, respectively. (d) The lowest lying conduction- and valence- band energy levels of spin-up states in the K -valley as a function of the inner radius R_1 for a given outer radius $R_2 = 90$ nm. The vertical arrows in the right panel indicate angular momentum growth direction.

expected. For instance, in the case of magnetic flux threading through only the hole region, as magnetic field increases from zero to 0.448 T, the five peaks spread in the order of 1,3,2,4 and 5 from the left to the right have been observed. The peak-1 remains the lowest energy peak. With a further increasing magnetic field till $B=0.957$ T, the position of the peak 1 and 3 has exchanged, does the peak 2 and 4, 5 and 6. Hence peak 3 becomes the lowest absorption peak. Eventually, at $B=1.462$ T, the absorption spectrum returns and repeats the one at $B=0$ T, i.e., one periodic AB oscillation has accomplished, as illustrated by red dashed line. In the stark contrast, in the case of magnetic field subjected to the entire system, the peak position as lagged by 1 shifts monotonically to the higher energy side due to magnetic confinement. The oscillation is no longer periodic.

Figure 9 illustrates peak position and absorption intensities of interband transitions between valence- and conduction- bands spin-up ground states, as a function of magnetic field for three different MoS₂ QRs and MFSs. Notice that both peak position and absorption

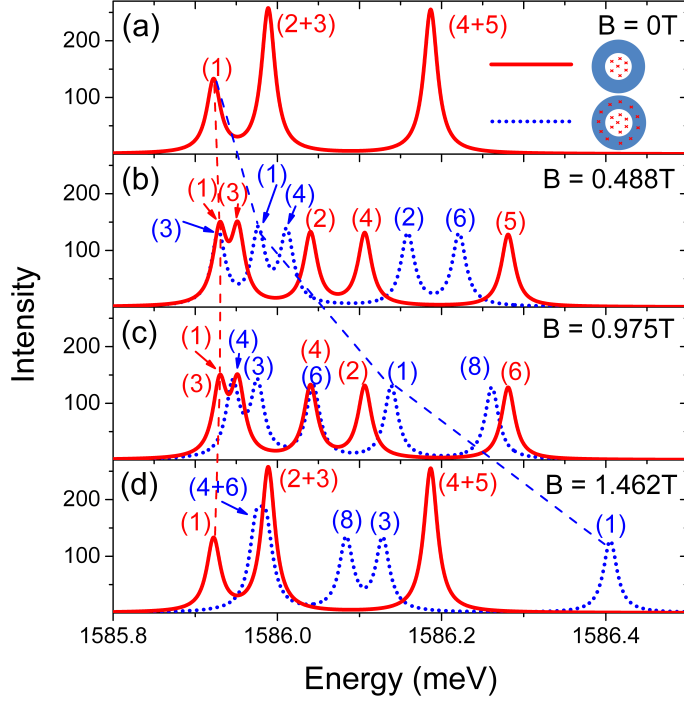


Figure 8. (Color online) Optical absorption spectra stemmed from the interband transitions between spin-up states in K -valley for a magnetic field going through the hole region (red) and spreading in the entire place (blue dotted curves) of the ring with $R_1 = 30$ nm and $R_2 = 70$ nm, pumped by σ^+ light. The red and blue dashed lines only for guiding eyes to show the evolution of peak 1.

intensity exhibit dramatic quantum size effect and MFS dependence. For a given ring such as the one shown in the right column, as the MFS changes from (i), (f) to (c), the number of peaks alters from two to three. Moreover, the peak position as well as absorption intensity in Fig. 9 (i) show usual AB periodic oscillation. In stark contrast, in both (f) and (h), optical transition energy and absorption intensity exhibit aperiodic oscillatory behaviors. For instance, as B increases, the optical transition energy oscillates with a profile going upward. On the other hand, for a certain MFS, the change in geometry induces considerable variations of both quantum confinement and magnetic flux. Hence, the optical transition energy, absorption intensity and AB effect are all modified, see this behavior along one row in Fig. 9. For example, for a given value of $R_2 = 30$ nm, as R_1 increases, the ring width reduces. Then both the spatial confinement and magnetic flux are enhanced. Consequently,

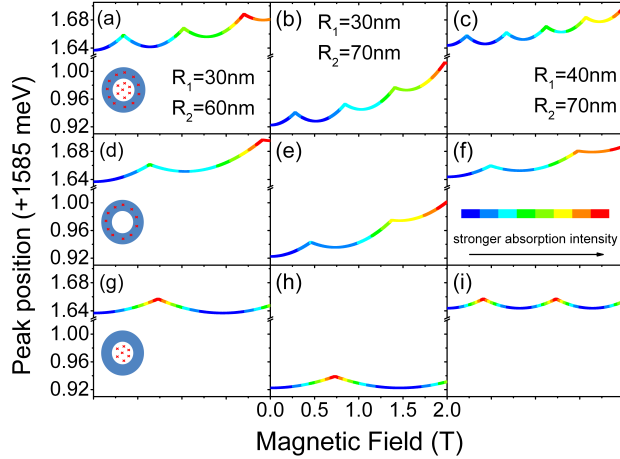


Figure 9. (Color online) Peak energies and absorption intensity of interband transitions between valence- and conduction- bands spin-up ground states of monolayer MoS₂ rings with inner (outer) radius R_1 (R_2), defined by $(R_1, R_2) = (30, 60)$ (left panels), $(30, 70)$ (panels in the middle column) and $(40, 70)$ (right panels), pumped by σ^+ light, as a function of magnetic field perpendicular to layer plane for three different MFSs, as illustrated by the insets in each row. The colour indicates the intensity of absorption spectrum. The detailed specification can be seen via colour bar. The radius is in unit of nm.

the optical transition energies increases and the period of the oscillations decreases. Therefore the absorption curve shifts upward, accompanied by an increase of the number of the peaks, see the curves in Fig. 9(e) and (f).

C. Corrections of electron-hole asymmetry to the magneto-optical absorption

As known, the electronic structure predicted by effective two-band $k \cdot p$ model is in very good agreement with density functional theory and tight-binding calculation nearby the K - and K' - points [4, 5]. The question is how the higher order terms in the $k \cdot p$ model such as particle-hole asymmetry influences optical properties of the QRs. To answer this question, we have extended our current two-band model to higher order approximation, adding corrections that account for the particle-hole asymmetry and trigonal warping. In doing so, the Hamiltonian becomes $\mathcal{H}' = \mathcal{H} + \mathcal{H}_{ext}$, where \mathcal{H}_{ext} is defined as follows,

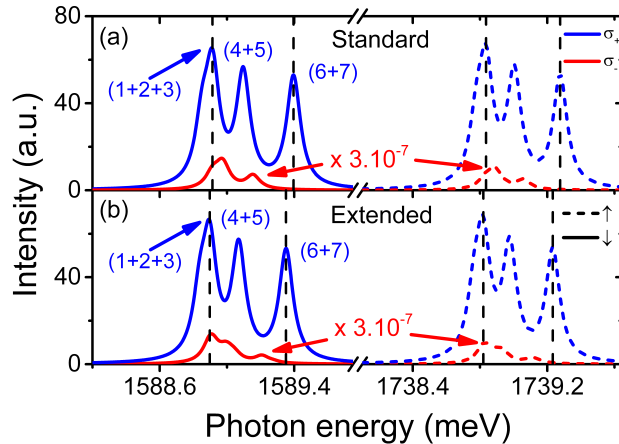


Figure 10. (Color online) Optical absorption spectra of the MoS_2 quantum ring with $R_1 = 5$ nm and $R_2 = 70$ nm, obtained by standard (a) and extended (b) two-band models. In the latter, electron-hole asymmetry is taken into account. Blue and red curves correspond to absorption spectra excited by circularly polarized light with clockwise and counterclockwise polarization, respectively. Solid and dashed lines represent the absorption spectra stemmed from optical transitions between spin-down and spin-up states, respectively.

$$\mathcal{H}_{ext} = a^2 \begin{pmatrix} \gamma_1 k^2 & \gamma_3 (\tau k_x + i k_y)^2 \\ \gamma_3 (\tau k_x - i k_y)^2 & \gamma_2 k^2 \end{pmatrix} \quad (11)$$

In the calculation, the following parameters, $a = 0.319$ nm, $\Delta = 1663$ meV, $\lambda_{so} = 73$ meV, $t = 1059$ meV, $\gamma_1 = 55$ meV, $\gamma_2 = 77$ meV and $\gamma_3 = -123$ meV, are adopted. Treating the term \mathcal{H}_{ext} as a perturbation, we find that the corrections to the wavefunction are of the order of 1%. Then we can safely discard it. Thus the contribution of the higher-order terms is the first-order shift of the energy. Figure 10 illustrates a comparison between optical absorption spectra of the MoS_2 quantum ring with $R_1 = 5$ nm and $R_2 = 70$ nm, obtained by standard (a) and extended (b) two-band models. Notice that the the optical absorption spectrum predicted by them are almost identical, which indicate that our effective $k \cdot p$ two-band model can predict correct behavior of the optical properties of the QRs.

IV. EXCITONIC EFFECT IN QUANTUM RINGS

The optical and magneto-optical absorptions we discussed so far is based on the assumption of the independent electron-hole picture. In reality, there is a strong Coulomb interaction between the electron and hole in MoS₂. The full treatment of the electron-hole interaction using many-body theory, is beyond the scope of this paper. However, the excitonic effects in MoS₂ QRs is addressed by an exact diagonalization. The Hamiltonian used to describe the exciton is, $H(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \mathcal{H}_e(\mathbf{r}_e) + \mathcal{H}_h(\mathbf{r}_h) + V^{e-h}(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|)$, where $\mathcal{H}_{e(h)}$ is the single electron (hole) Hamiltonian in QRs (see Eq 1) and V^{e-h} is the electron-hole Coulomb interaction described by $V^{e-h}(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|) = e^2/(4\pi\epsilon_r\epsilon_0|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|)$, where ϵ_0 is the permittivity, ϵ_r is the dielectric constant, and \mathbf{r}_e and \mathbf{r}_h respectively stand for the position of electron and hole. An exciton can be understood as a coherent combination of electron-hole pairs. Thus, the wave function of an exciton can be constructed based on a direct product of single-particle wave functions for the electron and hole (independent electron-hole picture). Due to the strong excitonic effect, to construct the exciton wave function we consider the modified single-particle wave function by a hydrogen-like s-wave state depending on the exciton Bohr radius, i.e., $\chi_j(\mathbf{r}_{e,h}) = N \exp(-r_{e,h}/r_b)\Psi_j(\mathbf{r}_{e,h})$, where N is the normalization constant, Ψ_j is the wave function of the Hamiltonian $\mathcal{H}_{e,h}$, and r_b is the exciton Bohr radius, which has the value of $r_b \sim 1$ nm in MoS₂ [3]. Then, the exciton wave function Ψ_{exc} can be straightforwardly written as,

$$\Psi_{exc}^\nu(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \sum_{i,j} C_{i,j}^\nu \chi_i(\mathbf{r}_e) \chi_j(\mathbf{r}_h), \quad (12)$$

with the superscript ν referring to the ν -th exciton state. Within the Hilbert space made of states of electron-hole pairs $\{\chi_i(\mathbf{r}_e)\chi_j(\mathbf{r}_h)\}$, the matrix element of Coulomb integral reads,

$$V_{pqrs}^{e-h} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \int \int \frac{\chi_p^*(\mathbf{r}_e)\chi_r^*(\mathbf{r}_h)\chi_s(\mathbf{r}_h)\chi_q(\mathbf{r}_e)}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_h, \quad (13)$$

which involves the wave function χ_i of the electron and hole, with $j = p, r, s, q$ indicating the state index. We should emphasize that Eq. 13 contains both the direct Coulomb interaction between the electron and hole at $p = q$ and $r = s$, i.e.,

$$V_{pqrp}^{e-h,dir} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \int \int \frac{|\chi_p(\mathbf{r}_e)|^2 |\chi_r(\mathbf{r}_h)|^2}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_h, \quad (14)$$

and the exchange interaction at $s = p$ and $r = q$, i.e.,

$$V_{pprr}^{e-h,ex} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \int \int \frac{\chi_p^*(\mathbf{r}_e)\chi_r^*(\mathbf{r}_h)\chi_p(\mathbf{r}_h)\chi_r(\mathbf{r}_e)}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_h. \quad (15)$$

To calculate the Coulomb potential described in Eq. 13, in our calculation we expand $1/|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|$ in terms of half-integer Legendre function of the second kind $Q_{m-1/2}$ [51], i.e.,

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} = \frac{1}{\pi\sqrt{r_e r_h}} \sum_{m=0}^{\infty} \epsilon_m \cos[m(\theta_e - \theta_h)] Q_{m-1/2}(\xi), \quad (16)$$

where $\theta_{e(h)}$ is the polar angle of the position vector $\mathbf{r}_{e(h)}$ in the 2D plane of MoS₂, $\xi = (r_e^2 + r_h^2)/2r_e r_h$, $\epsilon_m = 1$ for $m = 0$ and $\epsilon_m = 2$ for $m \neq 0$. The exciton energy and the corresponding wavefunction can be obtained by an exact diagonalization of the many-particle Hamiltonian $H(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$. With the exciton state at hand (Eq. 12), we are ready to determine the excitonic absorption involving a transition from the ground state $|0\rangle$ to exciton state $|f\rangle = |\Psi_{exc}\rangle$,

$$A(\omega) = \sum_f |\langle 0|\hat{\mathcal{P}}|f\rangle| \delta\{\hbar\omega - E_{exc}^\nu\}, \quad (17)$$

where $\hat{\mathcal{P}} = \sum_{i,j} \delta_{sz,sz'} \langle \chi_i | \mathcal{H}_{L-M} | \chi_j \rangle \hat{a}_{i,sz} \hat{h}_{j,sz'}$ is the polarization operator, with $\hat{a}_{i,sz}$ and $\hat{h}_{j,sz'}$ the electron and hole annihilation operators, respectively, E_{exc}^ν the exciton energy, and $\hbar\omega$ the photon energy. We find that our calculated excitonic absorption spectrum of MoS₂ QDs shows an exciton absorption peak located at around 550 meV (i.e., exciton binding energy) below the band-edge absorption. And, the excitonic absorption peak shifts monotonically to higher absorption energy as the dot size is increased. Above the band gap, however, the spectrum is similar to what we considered in previous section using the independent electron-hole picture. Since the exciton absorption peak is far away from the band-edge absorption, one can in principle study them separately. Note that the Coulomb interaction between electron-hole pair does not change the valley selectivity and our general conclusion. Finally, it is worth to remarking that one can shift the excitonic absorption peak to a higher absorption energy, by varying the band gap parameter (Δ) in our model Hamiltonian.

V. CONCLUDING REMARKS

We report theoretically the energy levels as well as magneto-optical absorption of monolayer MoS₂ QRs, subject to a magnetic field in three distinct scenarios. For this we have developed a closed analytical formalism in the continuous approach of the modified Dirac equation for the TMDs nanostructures. We find that the optical valley selectivity observed in PL of the monolayer MoS₂ is inherited to its corresponding QRs. However, unlike the

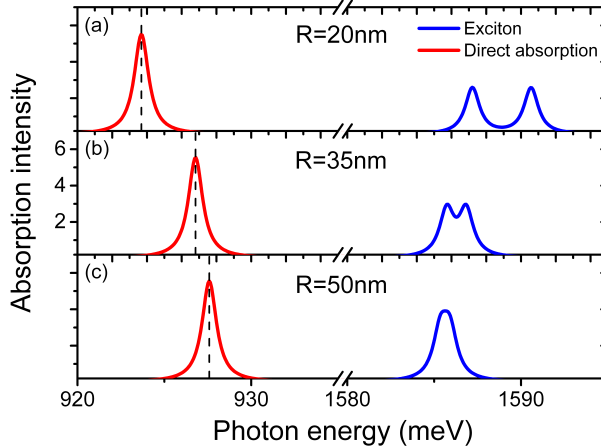


Figure 11. (Color online) Evolution of excitonic behavior in the optical absorption spectra of the MoS_2 quantum dots as the dot size increases.

monolayer material, an additional confinement induced by the lateral geometry of the QRs leads to pronounced quantum size effect in optical absorption spectrum which is unavailable in the 2D bulk. Remarkably, changing the way by which the magnetic field is applied, we find both periodic AB interference and novel aperiodic oscillations of the ground state energy. In a case of the QRs subjected to a magnetic field throughout the whole system, we observe the formation of the Landau levels which usually do not emerge in the QRs. We also demonstrate that the spin- and valley- polarized magneto-optical absorption spectrum show, unlike QDs, finest tunable control by quantum sizable size effect, magnetic field strength as well as MFS dependence. For a given outer radius, as the inner radius increases, the system evolves from 2D quantum dot to 2D finite ring and eventually to 1D ring. Finally, the excitonic behavior is discussed.

VI. ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by CNPq, CAPES and FAPDF. The authors want to thank to M.A.G. Soler for careful reading of manuscript and Sergio Ulloa for helpful discussions.

Appendix A: Secular equation and eigenstates of the monolayer MoS₂ QRs

Because of the rotational symmetry of the ring confinements,[4, 5] the wavefunctions possess the following *Ansatz*, as shown in Eq.(4),

$$\psi_\tau(r, \phi) = e^{i(m-\tau/2)\phi} \begin{pmatrix} a(r) \\ c_E e^{i\tau\phi} b(r) \end{pmatrix}. \quad (\text{A1})$$

For convenience, we rewrite it in a general form as follows:

$$\psi_\tau(\rho, \phi) = e^{i(m-\tau/2)\phi} \left[\alpha \begin{pmatrix} a_1(\rho) \\ e^{i\tau\phi} c_1 b_1(\rho) \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} a_2(\rho) \\ e^{i\tau\phi} c_2 b_2(\rho) \end{pmatrix} \right], \quad (\text{A2})$$

where α , β , c_1 and c_2 are complex constants. Now, let derive the specific secular equations and eigenstates for four MFSs.

a. Zero magnetic field

In the absence of magnetic field, i.e., $A(r) = 0$, then the Schrödinger equation of the QR is turned out to two coupled differential equations

$$\begin{aligned} a(r) \left(\frac{\Delta}{2} - E \right) &= i\nu\hbar \left(\tau\partial_r + \frac{m + \frac{\tau}{2}}{r} \right) b(r) \\ b(r) \left(\frac{\Delta}{2} + E - \lambda_{so} s_z \tau \right) &= i\nu\hbar \left(-\tau\partial_r + \frac{m - \frac{\tau}{2}}{r} \right) a(r). \end{aligned} \quad (\text{A3})$$

Taking $c_1 = c_2 = c_E$, then the solution of Eq. (A3) is given by the Hankel functions, i.e., $a_j(\rho_i) = H_{m-\tau/2}^{(j)}(\sqrt{\gamma}\rho_i)$ and $b_j(\rho_i) = H_{m+\tau/2}^{(j)}(\sqrt{\gamma}\rho_i)$. On the other hand, the infinite mass boundary condition, $c_1 b(R_2) = i\tau a(R_2)$ at the outer boundary and $c_1 b(R_1) = -i\tau a(R_1)$ at the inner edge, leads to the following relations,

$$\begin{aligned} \alpha c_1 b_1(\rho_2) + \beta c_2 b_2(\rho_2) &= i\tau [\alpha a_1(\rho_2) + \beta a_2(\rho_2)] \\ \alpha c_1 b_1(\rho_1) + \beta c_2 b_2(\rho_1) &= -i\tau [\alpha a_1(\rho_1) + \beta a_2(\rho_1)], \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

where $\rho_i = |E|R_i/at$, $i = 1, 2$. From these two equations, the secular equation which determines the zero-field eigenvalues of the QRs can be straightforwardly derived as,

$$\begin{vmatrix} b_1(\rho_2) - i\tau a_1(\rho_2) & b_2(\rho_2) - i\tau a_2(\rho_2) \\ b_1(\rho_1) + i\tau a_1(\rho_1) & b_2(\rho_1) + i\tau a_2(\rho_1) \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{A5})$$

Substituting $a_j(\rho_i)$, $b_j(\rho_i)$ and $c_E = i(\epsilon - \delta)/\sqrt{\gamma}$ into Eq. (A5), eventually one gets

$$\frac{H_{m-\tau/2}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho_2) + ic_E\tau H_{m+\tau/2}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho_2)}{H_{m-\tau/2}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho_1) - ic_E\tau H_{m+\tau/2}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho_1)} = \frac{H_{m-\tau/2}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho_2) + ic_E\tau H_{m+\tau/2}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho_2)}{H_{m-\tau/2}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho_1) - ic_E\tau H_{m+\tau/2}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho_1)}. \quad (\text{A6})$$

With the eigenvalues at hand, the ratio β/α can be derived directly through the boundary conditions (A4),

$$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{-\tau a_1(\rho_1) + ib_1(\rho_1)}{\tau a_2(\rho_1) - ib_2(\rho_1)}. \quad (\text{A7})$$

Finally the α and β can be determined by Eq. (A7) together with wavefunction normalization condition, i.e.,

$$\int_{r_1}^{r_2} \int_0^{2\pi} [\psi_\tau(r, \phi)]^\dagger \psi_\tau(r, \phi) r dr d\phi = 1. \quad (\text{A8})$$

b. QRs under magnetic field spreading throughout the whole system

In this case, we use the gauge $\vec{A} = \frac{Br}{2}(-\sin\phi, \cos\phi, 0)$. Then the corresponding two-coupled equations turn out to be

$$\begin{aligned} a(r) \left(\frac{\Delta}{2} - E \right) &= i\nu\hbar \left(\tau\partial_r + \frac{m + \frac{\tau}{2}}{r} + \frac{r}{2\ell_B^2} \right) b(r) \\ b(r) \left(\frac{\Delta}{2} + E - \lambda_{so}s_z\tau \right) &= i\nu\hbar \left(-\tau\partial_r + \frac{m - \frac{\tau}{2}}{r} + \frac{r}{2\ell_B^2} \right) a(r). \end{aligned} \quad (\text{A9})$$

The wavefunctions in the ring region ($R_1 < r < R_2$) are given by Eq. (A2) with $a_i(\rho) = e^{+\frac{\rho^2}{4}} \rho^{\bar{m}-\frac{\tau}{2}} A_i(\rho)$ and $b_i(\rho) = e^{+\frac{\rho^2}{4}} \rho^{\bar{m}+\frac{\tau}{2}} B_i(\rho)$, $\rho = \rho_1(\rho_2)$ at the inner (outer) boundary and $\rho_i = R_i/\ell_B$, $i = 1, 2$, $\ell_B = \sqrt{\hbar/eB}$ being the magnetic length, $\bar{m} = m + \Phi/\Phi_0$, and

$$\begin{aligned} A_1(\rho) &= e^{\frac{\rho^2}{2}} U \left(\frac{\gamma}{2} - \frac{\tau}{2} + \frac{1}{2}, \bar{m} - \frac{\tau}{2} + 1, -\frac{\rho^2}{2} \right), \\ A_2(\rho) &= U \left(-\frac{\gamma}{2} + \bar{m} + \frac{1}{2}; \bar{m} - \frac{\tau}{2} + 1; \frac{\rho^2}{2} \right), \\ B_1(\rho) &= e^{\frac{\rho^2}{2}} U \left(\frac{\gamma}{2} + \frac{\tau}{2} + \frac{1}{2}, \bar{m} + \frac{\tau}{2} + 1, -\frac{\rho^2}{2} \right), \\ B_2(\rho) &= U \left(-\frac{\gamma}{2} + \bar{m} + \frac{1}{2}; \bar{m} + \frac{\tau}{2} + 1; \frac{\rho^2}{2} \right), \end{aligned} \quad (\text{A10})$$

where $\gamma = (\epsilon - \delta)(\epsilon + \delta - \lambda s_z \tau)$. The coefficients c_1 and c_2 are determined by

$$\begin{aligned} c_1 &= -i 2^{-\tau} (\epsilon - \delta)^{\frac{\tau+1}{2}} (\delta + \epsilon - \lambda s_z \tau)^{\frac{\tau-1}{2}}, \\ c_2 &= i (\epsilon - \delta)^{\frac{1-\tau}{2}} (\delta + \epsilon - \lambda s_z \tau)^{\frac{-1-\tau}{2}}. \end{aligned} \quad (\text{A11})$$

With the wavefunctions at hand, then the eigenvalues can be obtained by numerically solving the following transcendental equation

$$\begin{vmatrix} -i\tau a_1(\rho_2) + c_1 b_1(\rho_2) & -i\tau a_2(\rho_2) + c_2 b_2(\rho_2) \\ i\tau a_1(\rho_1) + c_1 b_1(\rho_1) & i\tau a_2(\rho_1) + c_2 b_2(\rho_1) \end{vmatrix} = 0, \quad (\text{A12})$$

c. QRs threaded by magnetic flux inside hole region

Let us turn our attention to the QR subjected to a perpendicular magnetic field in the hole region. In this case, the electron states depend on the total magnetic flux penetrating into the hole $\Phi = B\pi R_1^2$. Thus the radial part of the gauge can be taken as $A(r) = \frac{\Phi}{2\pi r}$. Then the two coupled equations become

$$\begin{aligned} a(r) \left(\frac{\Delta}{2} - E \right) &= i\nu\hbar \left(\tau\partial_r + \frac{\bar{m} + \frac{\tau}{2}}{r} \right) b(r), \\ b(r) \left(\frac{\Delta}{2} + E - \lambda_{so}s_z\tau \right) &= i\nu\hbar \left(-\tau\partial_r + \frac{\bar{m} - \frac{\tau}{2}}{r} \right) a(r), \end{aligned} \quad (\text{A13})$$

where $\Phi_0 = h/e$ is the elementary flux. It is worthy to notice that the Eq. (A13) is the same as Eq. (A3) except for m being replaced by \bar{m} . Then the secular equation can be straightforwardly obtained from Eq. (A6) through substituting m by \bar{m} , i.e.,

$$\frac{H_{\bar{m}-\tau/2}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho_2) + i c_{E\tau} H_{\bar{m}+\tau/2}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho_2)}{H_{\bar{m}-\tau/2}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho_1) - i c_{E\tau} H_{\bar{m}+\tau/2}^{(1)}(\sqrt{\gamma}\rho_1)} = \frac{H_{\bar{m}-\tau/2}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho_2) + i c_{E\tau} H_{\bar{m}+\tau/2}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho_2)}{H_{\bar{m}-\tau/2}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho_1) - i c_{E\tau} H_{\bar{m}+\tau/2}^{(2)}(\sqrt{\gamma}\rho_1)} \quad (\text{A14})$$

For a special case, e.g., thin QRs with average radius $\bar{R} (= \frac{R_1+R_2}{2})$ being much larger than its width w , the change of the wavefunctions along radial direction from the inner to outer boundary is negligible. Then the first derivatives in the Eq. (A13) are equal to 0. After some algebra calculations, one can get energies of an electron in unidimensional ring, as,

$$E_{\pm} = \frac{\lambda_{so}s_z\tau}{2} \pm t\sqrt{\left(\bar{m}^2 - \frac{1}{4}\right) \left(\frac{a}{\bar{R}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta - \lambda_{so}s_z\tau}{2t}\right)^2}. \quad (\text{A15})$$

One can make a further simplification for Eq. (A15) by doing Taylor expansion in the square root for large values of \bar{R} . As an example, let us give the simplified expression for conduction-band energy, as,

$$E_+ = \frac{\Delta}{2} + \frac{(\bar{m}^2 - \frac{1}{4})(at)^2}{\Delta - \lambda_{so}s_z\tau} \cdot \frac{1}{\bar{R}^2}. \quad (\text{A16})$$

Notice that the energy is inversely proportional to the square of the average radius \bar{R} . For a thin QR threaded by magnetic flux, the wavefunctions are still magnetic flux independent plane waves $e^{-im\phi}$, but the corresponding energies change periodically with magnetic flux as $E_+ = \frac{\hbar^2}{2m^*\bar{R}^2}\bar{m}^2$, where the m^* is defined by $m^* = \frac{\Delta - \lambda_{so}s_z\tau}{(a\hbar)^2}$ which depends on spin-valley locked parameter $s_z\tau$. In addition, the magnetic flux breaks down m -degeneracy. In the zero-field QRs, the conduction-band energy becomes $E_+ = \frac{\hbar^2}{2m^*\bar{R}^2}\bar{m}^2$.

To comparison purpose, we also provide analytical expressions for eigenstates and eigenvalues of one-dimensional conventional semiconductor ring with radius \bar{R} . In this case, the Schrödinger's equation reads

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\bar{R}^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi_m = E_m \psi_m \quad (\text{A17})$$

The eigenfunctions ψ_m and the eigenenergies E_m are given by:

$$\begin{aligned} \psi_m &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im\phi} \\ E_m &= \frac{\hbar^2}{2m^*\bar{R}^2} m^2 \end{aligned} \quad (\text{A18})$$

where m^* and ϕ are effective mass of electron and polar angle, respectively. The periodic boundary condition $\psi_m(\phi) = \psi_m(\phi + 2\pi)$ leads to orbital angular momentum $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Notice that the energies are inversely proportional to the square of average radius (\bar{R}). As \bar{R} increases the energies decrease and approach to the ground state energy. In addition, all levels except the ground state ($m=0$) are doubly degenerate with respect to m and $-m$.

d. Magnetic field was applied only inside the ring region defined by $R_1 < r < R_2$

With the knowledge of the eigenstates and eigenvalues in the QR subjected to an magnetic field through the whole system and threading only the hole region, we are ready to study the QR under a magnetic field in the ring region defined by $R_1 < r < R_2$. As it was discussed in Sec. II, the gauge of the current case comes naturally in a difference between the gauges of the former and latter cases, which is given by $\vec{A}(\vec{r}) = A(r)(-\sin\phi, \cos\phi, 0)$, or $A(r) = \frac{B}{2} \left(r - \frac{R_1^2}{r} \right)$. If this gauge is adopted, the two-coupled equations will have the same form with the one shown in Eq. (A9) unless the $\bar{m} = m - \Phi/\Phi_0$ instead of $\bar{m} = m + \Phi/\Phi_0$.

Therefore the eigenstates and eigenvalues can be directly obtained by substituting $\bar{m} = m - \Phi/\Phi_0$ in the Eq.(A10) and Eq.(A12), respectively.

-
- [1] A. Kormányos, V. Zólyomi, N. D. Drummond and G. Burkard , Phys. Rev. X **4**, 011034 (2014).
 - [2] J. R. Schaibley, H.Yu, G. Clark, P. Rivera¹, J.S. Ross, K.L. Seyler¹, W. Yao and X.D Xu, Nat. Reviews—Materials , **1**, 16055 (2016).
 - [3] F. C. Wu, F. Y. Qu, and A. H. MacDonald, Phys. Rev. B **91**, 075310 (2015).
 - [4] A. C. Dias, J. Y. Fu, L. Villegas-Lelovsky, and F. Y. Qu, J. Phys.: Condens. Matter**28**, 375803 (2016).
 - [5] D. Oliveira, J. Y. Fu, L. Villegas-Lelovsky, A. C. Dias, and F.Y. Qu, Phys. Rev. B **93**, 205422 (2016).
 - [6] F. Y. Qu, A. C. Dias, J. Y. Fu, L. Villegas-Lelovsky and L. D. Azevedo Scientific Reports,**7**, 41044 (2017).
 - [7] K. F. Mak, K. He, J. Shan, and T. F. Heinz, Nat. Nanotechnol. **7**, 494 (2012).
 - [8] J. Zaumseil, Science **344**, 702 (2014).
 - [9] X. D. Xu, W. Yao, D. Xiao, and T. F. Heinz, Nat. Phys. **10**, 343 (2014).
 - [10] G. B. Liu, W. Y. Shan, Y. G. Yao, W. Yao, and D. Xiao, Phys. Rev. B **88**, 085433 (2013).
 - [11] G. B. Liu, D. Xiao, Y. G. Yao, X. D. Xu, and W. Yao, Chem. Soc. Rev. **44**, 2643 (2015).
 - [12] A. Splendiani, L. Sun, Y. B. Zhang, T. S. Li, J. Kim, C. Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, Nano Lett. **10**, 1271 (2010).
 - [13] D. Xiao, G. B. Liu, W. X. Feng, X. D. Xu, and W. Yao, Phys. Rev. Lett. **108**, 196802 (2012).
 - [14] H. L. Zeng, J. F. Dai, W. Yao, D. Xiao, X. D. Cui, Nat. Nanotechnol. **7**, 490 (2012).
 - [15] J. S. Ross, S. F. Wu, H. Y. Yu, N. J. Ghimire, A. M. Jones, G. Aivazian, J. Q. Yan, D. G. Mandrus, D. Xiao, W. Yao, X. D. Xu, Nat. Commun. **4**, 1474 (2012).
 - [16] Q. H Wang, K. K. Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, Nat. Nanotechnol. **7**, 699 (2012).
 - [17] R. Félix, M. O. Goerbig, and P.F. Pichon, Phys. Rev. B **88**, 125438 (2013).
 - [18] S. Z. Butler, *et. al.*, ACS Nano**7**, 2898 (2013).

- [19] C. Chakraborty, L. Kinnischtzke, K. M. Goodfellow, R. Beams, and A. N. Vamivakas, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 507 (2015).
- [20] T. Scrace, Y. Tsai, B. Barman, L. Schweidenback, A. Petrou, G. Kioseoglou, I. Ozfidan, M. Korkusinski and P. Hawrylak, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 603 (2015).
- [21] Zefang Wang, J. Shan, K. F. Mak, *Nat. Nanotechnol.* **12**, 144 (2017).
- [22] A. M. Jones, *et. al.*, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 634 (2013).
- [23] W. Y. Shan, H. Z. Lu, and D. Xiao, *Phys. Rev. B* **88**, 125301 (2013).
- [24] G. B. Liu, Q. L. Pang, Y. G. Yao, and W. Yao, *New J. Phys.* **16**, 105011 2014.
- [25] K. F. Mak, K. L. McGill, J. Park, P. L. McEuen, *Science* **344**, 1489 (2014).
- [26] J. Lee, K. F. Mak, and J. Shan, *Nat. Nanotechnol.* **11**, 421 (2016).
- [27] Q.Y. Zhang , S.Y. A. Yang , W.B. Mi , Y.C. Cheng , and U. Schwingenschlögl, *Adv. Mater.*, **28**, 959 (2016).
- [28] M. Eginligil, B.C. Cao, Z. Wang, X.N. Shen, C.X. Cong, J.Z. Shang, C. Soci and T. Yu, *Nat. Commun.* **6**, 7636 (2015).
- [29] L. Xie and X.D. Cui, *Pnas*, **113**, 3746 (2015).
- [30] G. Kioseoglou, A. T. Hanbicki, M. Currie, A. L. Friedman, D. Gunlycke and B. T. Jonker, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 221907 2012.
- [31] D. MacNeill, C. Heikes, K. F. Mak, Z. Anderson, A. Kormányos, V. Zólyomi, J. Park, and D. C. Ralph, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 037401 (2015).
- [32] R. L. Chu, X. Li, S. F. Wu, Q. Niu, W. Yao, X. D. Xu, and C. W. Zhang, *Phys. Rev. B* **90**, 045427 (2014).
- [33] A. Srivastava, M. Sidler, A. V. Allain, D. S. Lembke, A. Kis, and A. Imamoglu, *Nat. Phys.* **11**, 241 (2015).
- [34] G. Aivazian, Z. R. Gong, A. M. Jones, R. L. Chu, J. Yan, D. G. Mandrus, C. W. Zhang, D. Cobden, W. Yao, X. Xu, *Nat. Phys.* **11**, 148 (2015).
- [35] Zefang Wang, Jie Shan and Kin Fai Mak, *Nature Nanotech.* doi:10.1038/nnano.2016.213 (2016).
- [36] T. Cao, G. Wang, W. P. Han, H. Q. Ye, C. R. Zhu, J. R. Shi, Q. Niu, P. H. Tan, E. Wang, B. L. Liu, and J. Feng, *Nat. Commun.* **3**, 887 (2012).
- [37] Y. L. Li, *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 266804 (2014).
- [38] L. P. Kouwenhoven, D. G. Austing, and S. Tarucha, *Rep. Prog. Phys.* **64**, 701 (2001).

- [39] A.I. Ekimov, A.L. Efros, A.A. Onushchenko, *Solid State Communications*, **56**, 921 (1985).
- [40] S. Neeleshwar, C. L. Chen, C. B. Tsai, and Y. Y. Chen, C. C. Chen, S. G. Shyu, M. S. Seehra, *Phys. Rev. B* **71**, 201307(R) (2005).
- [41] X.X. Song, D. Liu, V. Mosallanejad, etc., *Nanoscale* **7**, 16867 (2015).
- [42] X. X. Song, Z. Z. Zhang, J. You, D. Liu, H.O. Li, G. Cao, M. Xiao, and G.P. Guo, *Scientific Reports* **5**, 16113 (2015).
- [43] G. Luo, Z.Z. Zhang, H.O. Li, X.X. Song, G. W. Deng, G. Cao, M. Xiao, and G.P. Guo, *Front. Phys.* **12**, 128502 (2017).
- [44] L.X. Lin, Y.X. Xu, S.W. Zhang, Ian M. Ross, Albert C. M. Ong, and Dan A. Allwood, *ACS Nano* (2017) (in press).
- [45] A. Kormányos, V. Zólyomi, N. D. Drummond, P. Rakytá, G. Burkard, and V. I. Falkó, *Phys. Rev. B*, **88**, 045416 (2013).
- [46] H. Rostami, A. G. Moghaddam, and R. Asgari, *Phys. Rev. B*, **88**, 085440 (2013).
- [47] A. Kormányos, V. Zólyomi, N. D. Drummond, and G. Burkard, *Phys. Rev. X*, **4**, 011034 (2014).
- [48] H. Rostami and R. Asgari, *Phys. Rev. B* **91**, 075433 (2015).
- [49] A. Kormányos, P. Rakytá, and G. Burkard, *New J. Phys.* **17**, 103006 (2015).
- [50] A. Kormányos, G. Burkard, M. Gmitra, J. Fabian, V. Zólyomi, N. D. Drummond, and V. I. Falkó, *2D Mater.* **2**, 022001 (2015).
- [51] H.S. Cohl, A.R.P. Rau, J.E. Tohline, D.A. Browne, J.E. Cazes, E.I. Barnes, *Phys. Rev. A* **64**, 052509 (2001).