

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

André Pelais Oliveira

**Efeito Aharonov-Bohm óptico em  
homobicamadas rotacionadas de MoS<sub>2</sub>**

São Carlos - São Paulo

2025

André Pelais Oliveira

**Efeito Aharonov-Bohm óptico em homobicamadas  
rotacionadas de MoS<sub>2</sub>**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientação Prof. Dr. Márcio Daldin Teodoro  
Coorientação Dr. Andreij de Carvalho Gadelha

São Carlos - São Paulo

2025



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Física

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato André Pelais Oliveira, realizada em 25/08/2025.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Marcio Daldin Teodoro (UFSCar)

Prof. Dr. Diego Rabelo da Costa (UFC)

Profa. Dra. Helena de Souza Bragança Rocha (UnB)

# Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais, Agnaldo Dalmasio de Oliveira e Maria de Fátima Lopes Pelais, e a minha irmã, Monique Pelais de Oliveira, por todo o apoio. Sem vocês este trabalho e a minha trajetória acadêmica não seriam possíveis.

Quero expressar meu mais profundo agradecimento a Kerzia Gomes Carvalho que em diversos momentos me ouviu e me acolheu, fazendo com que a rotina se tornasse cada dia mais leve, sempre me alegrando e me motivando a continuar, de todas as coisas boas que me aconteceram em São Carlos, você foi a melhor.

Dedico meus agradecimentos ao meu orientador Marcio Daldin Teodoro por me receber na UFSCar e me permitir aprender e me desenvolver profissionalmente fornecendo uma estrutura de qualidade e me ensinando muito sobre dedicação e organização. Agradeço pelos conselhos dados em momentos difíceis do mestrado e sem dúvidas eles me auxiliaram a finalizar este trabalho.

Agradeço imensamente a Andreij de Carvalho Gadelha que além de meu coorientador se tornou também meu amigo. Agradeço pelos momentos de alegria e pelos puxões de orelha eventuais, pude aprender e me desenvolver significativamente com o seu auxílio, me permitindo enxergar novos horizontes. Os dias de medidas até tarde da noite eram sempre mais divertidos com você.

Gostaria de agradecer aos meus amigos de laboratório Gabriel Jacobsen, Alessandra Ames, Vinícius de Oliveira, Gabriel Albuquerque, Frederico Barros de Sousa e Tiago Bonicelli por me ensinarem tanto e me divertirem no dia a dia, fui muito alegre trabalhando em conjunto com vocês e sentirei falta da pausa pós-almoço repleta de resenha e discussões acaloradas, foi um prazer trabalhar com vocês.

Este trabalho só foi possível devido a estrutura fornecida pelo laboratório do professor Marcio Daldin que com muita sabedoria e esforço ao longo de vários anos foi capaz de desenvolver um dos melhores sistemas para realização de medidas magneto-ópticas do mundo.

Agradeço ao professor Dr. Leandro Malard e ao Dr. Rafael Rojas que realizaram as medidas e interpretações do experimento de Geração de Segundo Harmônico nos laboratórios da UFMG, suas contribuições foram fundamentais para este trabalho.

Agradeço ao professor Antônio Gomes de Souza Filho por disponibilizar o seu laboratório na Universidade Federal do Ceará para a que Andreij Gadelha e Luciano Almeida confeccionassem a amostra estudada neste trabalho, meu agradecimento a todos.

Agradeço também a todos os meus amigos do Espírito Santo por me motivarem e

muitas vezes ouvirem as minhas reflexões e dores, em especial destaco Eduardo Destefani Stefanato, Vitor Souza Premoli Pinto de Oliveira e Paulo Henrique Lorenzoni Filho, que além de me escutarem sempre deram ótimas ideias de como prosseguir.

Por fim, agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e a Universidade Federal de São Carlos pelas bolsas e infraestrutura concedidas durante o meu mestrado, pois foram fundamentais para a minha permanência.

*“Não sonhe pequeno, pois esses sonhos não têm poder para mover os corações dos homens.”  
(Johann Wolfgang von Goethe)*

# Resumo

Com o avanço das técnicas de esfoliação de cristais lamelares, a observação experimental de fenômenos físicos intrinsecamente quânticos em materiais atômicamente planos tornou-se acessível. Entre esses materiais, destacam-se os dicalcogenetos de metais de transição (TMD) do Grupo VI, como o dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ). Em sua forma semicondutora, o  $\text{MoS}_2$  exibe propriedades ópticas notáveis, como a intensificação da fotoluminescência ao ser esfoliado em monocamadas devido ao confinamento quântico. Ao empilhar duas monocamadas de  $\text{MoS}_2$  com ângulos de rotação próximos de  $60^\circ$ , forma-se uma super-rede de moiré que permite o confinamento de elétrons e buracos em diferentes domínios. Portanto, essas bicamadas rotacionadas de  $\text{MoS}_2$  (TBM) com empilhamento tipo H representam uma plataforma promissora para a investigação de tecnologias quânticas. A formação de éxcitons de moiré, onde elétrons e buracos são espacialmente separados e fortemente correlacionados, combinada com a aplicação de campos magnéticos, cria um sistema físico de interesse. Essa configuração particular revela fenômenos físicos ainda pouco explorados em TMDs rotacionados. Neste trabalho, reportamos evidências da observação óptica do efeito Aharonov-Bohm em TBMs de  $\text{MoS}_2$ . Esse fenômeno de interferência quântica manifesta-se por meio de oscilações da intensidade da fotoluminescência com períodos bem definidos em função do campo magnético aplicado. Adicionalmente, foram observados efeitos de inversão na polarização de biéxcitons em relação à emissão excitônica, reduzindo 100% de sua intensidade. Os resultados deste trabalho abrem caminhos para o estudo de novas propriedades físicas de super-redes e para a investigação de dispositivos de memória quântica e emissores de moiré.

**Palavras-chave:** Magneto-fotoluminescência, éxcitons, Super-rede de moiré, Interferência quântica.

# Abstract

With the advancement of exfoliation techniques for lamellar crystals, the experimental observation of intrinsically quantum physical phenomena in atomically flat materials has become accessible. Among these materials, Group VI transition metal dichalcogenides (TMDs), such as molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ), stand out. In its semiconducting form,  $\text{MoS}_2$  exhibits notable optical properties, such as the intensification of photoluminescence when exfoliated into monolayers due to quantum confinement. By stacking two  $\text{MoS}_2$  monolayers with rotation angles close to  $60^\circ$ , a moiré superlattice is formed, which allows for the confinement of electrons and holes in different domains. Therefore, these rotated  $\text{MoS}_2$  bilayers (TBM) with H-type stacking represent a promising platform for the investigation of quantum technologies. The formation of moiré excitons, where electrons and holes are spatially separated and strongly correlated, combined with the application of magnetic fields, creates a physical system of interest. This particular configuration reveals physical phenomena that are still little explored in rotated TMDs. In this work, we report evidence of the optical observation of the Aharonov-Bohm effect in  $\text{MoS}_2$  TBMs. This quantum interference phenomenon manifests itself through oscillations of the photoluminescence intensity with well-defined periods as a function of the applied magnetic field. Additionally, inversion effects were observed in the polarization of biexcitons in relation to excitonic emission, reducing its intensity by 100%. The results of this work open pathways for the study of new physical properties of superlattices and for the investigation of quantum memory devices and moiré emitters.

**Keywords:** Magneto-photoluminescence, excitons, Moiré superlattice, Quantum interference.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Estrutura cristalina do MoS <sub>2</sub> . . . . .	15
Figura 2 – Estrutura eletrônica do MoS <sub>2</sub> . . . . .	16
Figura 3 – Representação do acoplamento spin-vale . . . . .	17
Figura 4 – Éxcitons em diferentes dimensões e suas interações no espaço real . . . . .	18
Figura 5 – Representação esquemática de complexos excitônicos na monocamada . . . . .	19
Figura 6 – Super-rede de moiré e reconstrução da bicamada rodada . . . . .	21
Figura 7 – Pontos de alta simetria e alterações na formação de éxcitons em TBMs . . . . .	22
Figura 8 – Efeitos da hibridização em uma bicamada de MoS <sub>2</sub> tipo-H . . . . .	24
Figura 9 – Movimento de uma partícula carregada confinada em um anel . . . . .	26
Figura 10 – Experimento da dupla fenda e comprovação experimental do potencial vetor . . . . .	29
Figura 11 – Efeito Aharonov-Bohm em anéis quânticos de InGaAs. . . . .	33
Figura 12 – Efeito Aharonov-Bohm em pontos quânticos do tipo-II de ZnTe/ZnSe . . . . .	34
Figura 13 – Partículas carregadas em uma caixa em movimento orbital. . . . .	36
Figura 14 – Efeito Aharonov-Bohm em partículas neutras . . . . .	39
Figura 15 – Oscilações de Aharonov-Bohm em Grafeno rotacionado em baixo ângulo . . . . .	40
Figura 16 – <i>Setup</i> de transferência para preparação das amostras rotacionadas . . . . .	44
Figura 17 – Mapas de PL e Raman da amostra . . . . .	46
Figura 18 – Princípios de P-SHG em TMDs e sistema experimental . . . . .	48
Figura 19 – Resultados de P-SHG . . . . .	50
Figura 20 – Fenômeno de PL em semicondutores de <i>gap</i> direto . . . . .	51
Figura 21 – Visualização do sistema óptico para inspeção e medidas de PL . . . . .	53
Figura 22 – Espectros de fotoluminescência da monocamada e da bicamada . . . . .	56
Figura 23 – Lei de potência das emissões presentes nos espectros da mono- e bicamada . . . . .	57
Figura 24 – Representação do modelo estatístico de duas lorentzianas aplicado as emissões . . . . .	60
Figura 25 – Representação dos modelos estatísticos utilizados para éxciton e biexciton . . . . .	61
Figura 26 – Espectros em função do campo magnético e desvio Zemman . . . . .	64

Figura 27 – Oscilações Aharonov-Bohm em éxcitons neutros . . . . .	66
Figura 28 – Interpretação do efeito Aharonov-Bohm na rede de moiré . . .	68
Figura 29 – Colapso das oscilações Aharonov-Bohm em maiores tempera- turas e a mudança no período $\Delta B$ . . . . .	69
Figura 30 – Diferença de energia do biexciton e polarização inversa com relação ao éxciton . . . . .	70

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>14</b>
2.1	Propriedades cristalinas e eletrônicas do MoS <sub>2</sub> monocamada	14
2.2	Complexos excitônicos em monocamadas de TMDs	17
2.3	Super-rede de moiré em bicamadas rotacionadas	19
2.3.1	Formação de super-redes de moiré em heteroestruturas de Van der Waals	20
2.3.2	Hibridização em homobicamadas e impactos na estrutura de bandas	22
2.4	Efeito Aharonov-Bohm	25
2.4.1	Efeito Aharonov-Bohm em nanoestruturas semicondutoras III-V	32
2.4.2	Efeito Aharonov-Bohm em partículas neutras	34
2.4.3	Efeito Aharonov-Bohm em bicamadas de grafeno	39
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>42</b>
<b>4</b>	<b>MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>43</b>
4.1	Preparação das bicamadas rotacionadas	43
4.2	Determinação do ângulo de rotação por microscopia de segundo harmônico	46
4.2.1	Geração de segundo harmônico em TMDs	47
4.2.2	Montagem experimental: Geração de segundo harmônico polarizado	48
4.2.3	Interpretação dos resultados de P-SHG	49
4.2.4	Espectroscopia óptica linear: $\mu$ PL	50
4.2.5	Montagem experimental: micro-PL e magneto-PL	51
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>55</b>
5.1	Caracterização inicial	55
5.2	O problema do ajuste de curvas	59
5.3	Identificação das emissões com o campo magnético	62
5.4	Oscilações de Aharonov-Bohm	65
5.5	Polarização inversa de complexos excitônicos	69
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>72</b>
6.1	Perspectivas futuras	73
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>74</b>

# Introdução

Materiais semicondutores são fundamentais para o avanço científico e tecnológico, principalmente devido à sua estrutura de bandas, que pode ser manipulada por meio de excitação externa, como luz ou campos elétricos e magnéticos. Além disso, a redução de uma ou mais dimensões espaciais de um material até a escala de poucos nanômetros resulta no confinamento quântico – efeito decorrente do fato de essa escala ser da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda de de Broglie –, modificando a dinâmica dos portadores de carga na rede cristalina e intensificando interações coulombianas, o que pode gerar éxcitons com altas energias de ligação (1).

A redução da dimensionalidade em apenas uma das três direções espaciais resulta em estruturas bidimensionais. Essas modificações na estrutura dos materiais têm sido fortemente exploradas em materiais formados a partir do empilhamento de camadas atômicas (2, 3, 4, 5), dando origem aos materiais bidimensionais (2D). O estudo das propriedades desses materiais se intensificou com o isolamento de uma única camada atômica do grafite e sua caracterização elétrica, originando o grafeno (6). Desde então, intensos esforços têm sido direcionados à compreensão e à exploração de novos materiais 2D com propriedades inovadoras (7), havendo também a descoberta de novas características, como o aumento na intensidade da fotoluminescência (PL) e na forte energia de ligação entre pares elétron-buraco (éxcitons) de dicalcogenetos de metais de transição (TMD) (8) e de isolantes 2D de alta qualidade, como o nitreto de boro hexagonal (9). Esses materiais lamelares podem ser esfoliados em monocamadas, pois essa propriedade estrutural resulta das fracas interações de van der Waals entre os planos cristalinos e das fortes ligações covalentes dentro de cada plano. Essa característica garante que materiais 2D, como o grafeno e as monocamadas de TMDs, mantenham estabilidade térmica e química em sua forma isolada (10).

O empilhamento de diferentes monocamadas possibilita a modificação controlada das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas. Geim e Grigorieva (11) destacam esse avanço ao introduzirem o conceito das heteroestruturas de van der Waals (vdWHs), formadas pelo empilhamento de monocamadas do mesmo ou de diferentes materiais. A escala atômica no eixo vertical permite empilhar várias camadas, mantendo o caráter 2D da heteroestrutura, e possibilita a emergência de novos fenômenos físicos decorrentes do empilhamento e das interações entre camadas.

Entre os materiais 2D, os TMDs do grupo VI–B destacam-se pelos avanços no entendimento da física de materiais 2D e por suas contribuições no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos, emissores de luz, fotodetectores, entre outros (12, 13). O

caráter 2D desses materiais abre caminho para diversas estratégias de nanomanipulação, como a variação dos ângulos de rotação entre camadas, a formação de heteroestruturas laterais e a engenharia de defeitos (14, 15, 16). Além disso, é possível explorar distintas propriedades físicas, abrangendo empilhamentos com materiais metálicos, semicondutores e isolantes, bem como otimizar métodos de preparação e o controle do número de camadas (17, 18, 19).

O empilhamento controlado de monocamadas não apenas permite a formação de heteroestruturas, mas também dá origem a padrões de moiré que geram novos fenômenos físicos. Essas superredes são facilmente modificadas em função do parâmetro de rede dos materiais envolvidos e do ângulo de rotação entre as camadas, resultando em padrões com dimensões da ordem de grandeza do raio excitônico. O surgimento de um potencial periódico em bicamadas de grafeno rotacionadas causa efeitos físicos intrigantes; em particular, no chamado ângulo mágico de  $1,1^\circ$ , ocorre o aparecimento de supercondutividade anômala, decorrente da indução – por estados topológicos – da formação de pares eletrônicos não mediados por fônons (20, 21). Além disso, superredes de moiré reconstruídas geram regiões de alta simetria, formadas por grandes triângulos denominados AB e BA, com vértices chamados AA, resultantes dos diferentes tipos de empilhamento atômico (22). Esse efeito, aliado à aplicação de uma diferença de potencial, gera estados topológicos isolantes nas barreiras de domínio AB e BA, que permitem o transporte balístico de elétrons e possibilitam que a coerência de fases dos elétrons gere oscilações de Aharonov–Bohm em bicamadas rotacionadas de grafeno com ângulos próximos de  $0^\circ$  (23).

Assim como no grafeno, as bicamadas rotacionadas de TMDs têm sido extensivamente investigadas e demonstram efeitos significativos na estrutura eletrônica devido ao potencial periódico de moiré. Essas superredes, formadas pela hibridização das camadas, podem levar à formação de éxcitons entre camadas que são confinados tanto verticalmente quanto horizontalmente, podendo induzir a formação de estados fortemente correlacionados – permitindo, por exemplo, a aplicação de modelos de Hubbard, a geração artificial de ferroeletricidade, entre outras possibilidades (24, 25). Ao contrário das bicamadas de grafeno, que possuem apenas um ângulo mágico, as bicamadas de TMDs podem apresentar vários. Devido à quebra da simetria de reversão temporal nas monocamadas, a primeira zona de Brillouin (ZB) desses materiais apresenta acoplamento vale–spin inverso nos vértices, sendo essa propriedade crucial para a diferenciação da estrutura de bandas em ângulos próximos de  $0^\circ$  e  $60^\circ$ .

Em especial, as bicamadas de  $\text{MoS}_2$  com ângulos de rotação próximos de  $60^\circ$  formam padrões de moiré com regiões de empilhamento que originam domínios nos quais os elétrons e os buracos fotoexcitados são formados de maneira localizada em domínios distintos (26, 27, 28).

Já foi observada, em algumas nanoestruturas semicondutoras, a interação do

dipolo elétrico excitônico com o potencial vetor de um campo magnético aplicado (29). Esse efeito, denominado efeito Aharonov–Bohm, tem sido reportado em bicamadas de grafeno rotacionadas por meio de medidas de magnetotransporte (30, 23). Apesar disso, a observação desse fenômeno por técnicas de espectroscopia óptica em TMDs ainda não foi realizada.

Desta forma, neste trabalho foi investigada a presença de oscilações de Aharonov–Bohm em bicamadas rotacionadas de MoS<sub>2</sub> com ângulo de aproximadamente 59°. O estudo de magneto-óptica sensível à polarização circular da luz permitiu observar efeitos de vale–spin em complexos excitônicos sensíveis ao campo magnético aplicado, abrindo caminhos para a investigação de fenômenos de interação multicomponentes e a manipulação de estados quânticos em superredes.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: O **Capítulo 2** apresenta a Fundamentação Teórica essencial para a compreensão dos resultados da pesquisa, abordando a estrutura de bandas e fenômenos excitônicos em monocamadas e bicamadas de MoS<sub>2</sub>, além da descrição matemática do efeito Aharonov-Bohm. Na sequência, o **Capítulo 3** detalha os objetivos gerais e específicos deste estudo. O **Capítulo 4** descreve as técnicas experimentais empregadas e o processo metodológico para a obtenção dos resultados. O **Capítulo 5** é dedicado à análise e discussão dos resultados experimentais obtidos. Por fim, o **Capítulo 6** apresenta as conclusões deste trabalho e as perspectivas futuras da pesquisa.

# Fundamentação teórica

A classe de materiais 2D com estrutura hexagonal apresenta fenômenos relacionados à física de vales, que são de grande interesse tanto para a pesquisa fundamental quanto para aplicações tecnológicas. Em particular, os TMDs possuem uma estrutura cristalina semelhante à do grafeno, mas composta por dois tipos de átomos na célula unitária. Essa configuração resulta na formação de vales nos vértices da primeira ZB da monocamada, induzindo efeito de vale-spin e outras propriedades eletrônicas. Nesta seção, serão discutidas as características da estrutura cristalina e eletrônica da monocamada de MoS<sub>2</sub>.

## 2.1 Propriedades cristalinas e eletrônicas do MoS<sub>2</sub> monocamada

A Figura 1(a) demonstra a estrutura *bulk* na fase 2H, na qual as monocamadas são empilhadas no arranjo do tipo AB. Como pode ser observado na Figura 1(b), cada monocamada é formada por um plano cristalino com arranjo triangular de átomos de um metal de transição, localizado entre dois planos cristalinos também com arranjo triangular, compostos por átomos de calcogênio. A estrutura hexagonal é a forma de organização atômica que minimiza a energia da rede, apresentando um pequeno deslocamento dos átomos de calcogênio em relação às posições dos metais de transição, exposto na Figura 1(c). A forma triangular observada na Figura 1(d) representa a vista superior da geometria trigonal prismática, característica dessa estrutura, e evidencia as simetrias fundamentais da monocamada. A região sombreada em azul na Figura 1(c) representa a célula unitária da monocamada, a qual exibe uma simetria rotacional de 120°, como visto na Figura 1(e).

Análogo ao grafeno, a rede cristalina dos TMDs adota um arranjo em favo-de-mel, originando uma primeira ZB com simetria hexagonal. As propriedades ópticas e eletrônicas destes materiais são fortemente influenciadas pela disposição dos pontos de alta simetria da rede. Conforme ilustrado na Figura 2(a), o centro da ZB é denominado ponto  $\Gamma$ , enquanto os vértices, onde ocorrem as principais transições eletrônicas das monocamadas de TMDs, são denominados pontos K e -K. Adicionalmente, outros pontos, como M e  $\lambda$ , são relevantes para os cálculos da estrutura eletrônica por meio da teoria do funcional de densidade (DFT), sobretudo porque o fundo da banda de condução (BC), quando  $N \geq 2$ , ocorre no ponto  $\lambda$  e o topo da banda de valência (BV) se situa em  $\Gamma$ , evidenciando que a transição eletrônica energeticamente mais favorável é indireta.

Embora o *bandgap* do MoS<sub>2</sub> seja indireto em bicamadas ou em estruturas com maior número de camadas, o isolamento em monocamada altera o *bandgap* de indireto ( $\approx 1,59$  eV) para direto ( $\approx 1,8$  eV), conforme demonstrado inicialmente por (31, 8). De acordo com a ilustração na Figura 2(b), essa mudança na estrutura de bandas do MoS<sub>2</sub>

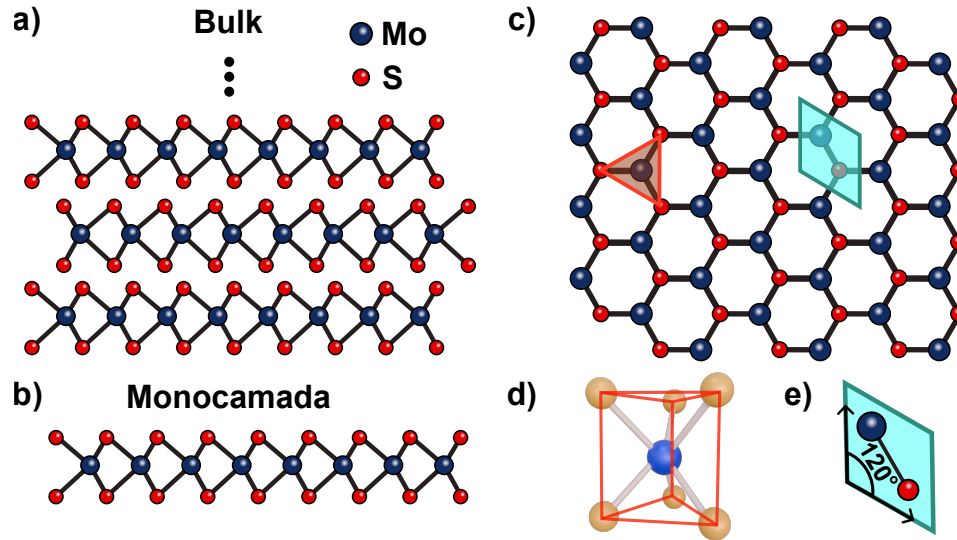


Figura 1 – a) Vista lateral da estrutura cristalina da forma *bulk* dos TMDs. A reticências indica que essa estrutura se repete por muitas camadas. As esferas azuis são os metais de transição (Mo ou W) e as vermelhas os calcogênios (S ou Se). b) o mesmo de a) para monocamada. c) Vista superior da monocamada de TMD, demonstrando a estrutura hexagonal. O triângulo vermelho representa a formação da geometria trigonal prismática (exposta em (d)). O trapézio em azul representa a célula unitária da monocamada (exposta em (e)).

ocorre principalmente devido à redução da energia no ponto  $\Gamma$  e ao aumento da energia no ponto  $\lambda$ , efeitos atribuídos ao confinamento quântico induzido pela diminuição do número de camadas, como descrito a seguir.

Essa variação na estrutura de bandas pode ser compreendida a partir da composição orbital dos estados eletrônicos nos diferentes pontos de simetria da ZB. A combinação linear dos orbitais  $p_z$  dos átomos de S com os orbitais  $d_{z^2}$  dos átomos de Mo gera os estados no ponto  $\Gamma$  na BV (32, 33). Esses orbitais, que se encontram delocalizados e hibridizados de forma *antibonding*, sofrem maior confinamento com o aumento da distância entre as camadas, reduzindo a energia dos estados correspondentes. Embora esse efeito de confinamento impacte significativamente os estados em  $\Gamma$ , sua influência nos estados dos pontos K é mínima, pois estes são formados por orbitais localizados no plano  $xy$  e, portanto, menos sensíveis à interação intercamadas (34, 8, 31).

A alteração de *gap* indireto para direto na redução do material para monocamada torna as transições eletrônicas opticamente ativas e resulta tanto em um aumento da energia do *gap* quanto em um grande aumento na intensidade da PL. O confinamento dos pares elétron-buraco em uma estrutura 2D e a ocorrência de um *gap* direto possibilitam a observação de uma intensa PL proveniente dos TMDs (1). A Figura 2(c) ilustra os espectros de absorção e PL para monocamadas e bicamadas de MoS<sub>2</sub>. Na bicamada, os picos de absorção estão associados às transições diretas A e B que ocorrem no ponto K da ZB, e o espectro de PL apresenta picos com energias correspondentes às transições observadas na absorção. O pico I, de menor energia, origina-se de um estado *dark* com uma transição  $\lambda\Gamma$  (transição indireta em momento), onde a absorção de fótons é zero. Entretanto, esse estado é energeticamente favorável, permitindo que portadores de carga

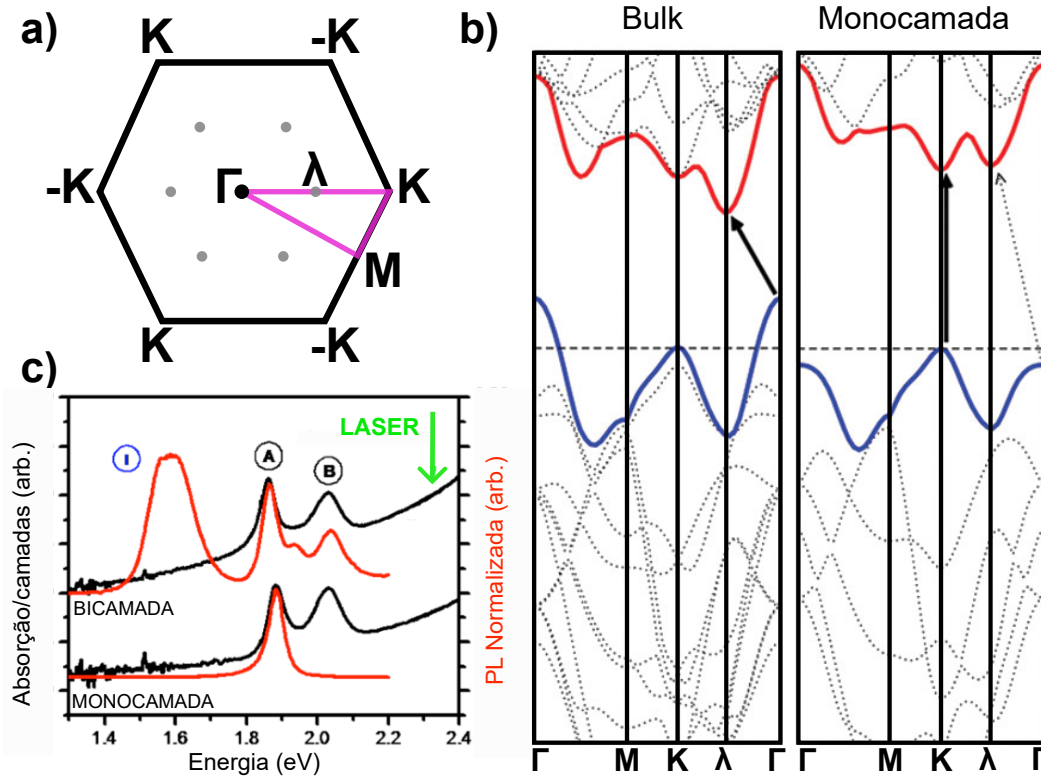


Figura 2 – a) Primeira ZB do MoS<sub>2</sub>, os cálculos de DFT são feitos sobre a linha rosa. b) Estrutura de bandas calculada por DFT para as formas *bulk* e monocamada do MoS<sub>2</sub>, as setas indicam as transições indireta e direta, adaptado de (31). c) Espectro de PL (em vermelho) e absorção (em preto) para uma bicamada (curva superior) e uma monocamada (curva inferior), adaptado de (8).

relaxem para essa região da BC e, por meio da interação mediada por fônons, contribuam para a PL (8). No limite de monocamada, observa-se, na Figura 2(c), a presença de dois picos de absorção, relacionados a transição A e B, e apenas um pico de emissão, visto que o estado mais favorável energeticamente é o da transição A, resultando em uma intensa PL.

Como vemos na Figura 3(a), a quebra da simetria de inversão quando reduzido a uma única camada implica em regras de seleção óptica de vale opostas. Além disso, devido ao forte acoplamento spin-órbita (SOC) dos orbitais *d* presentes em metais de transição, ocorre a quebra da degenerescência dos estados de spin nos pontos K, permitindo duas transições ópticas distintas: A (de menor energia) e B (de maior energia), como pode ser visto em Figura 3(b). Adicionalmente, a simetria de reversão temporal implica no deslocamento em energia das bandas com sinal oposto para os vales K e -K. Combinados, estes efeitos levam a um grau de liberdade de vale, sendo efetivamente um acoplamento spin-vale. A excitação eletrônica por luz suficientemente energética deixa um buraco na BV; a atração coulombiana entre o elétron e o buraco gera um par fortemente ligado, denominado éxciton, cuja recombinação resulta na emissão de um fóton com energia característica do estado excitado. As propriedades da formação e recombinação desses complexos excitônicos em monocamadas de TMDs serão aprofundadas na seção subsequente.

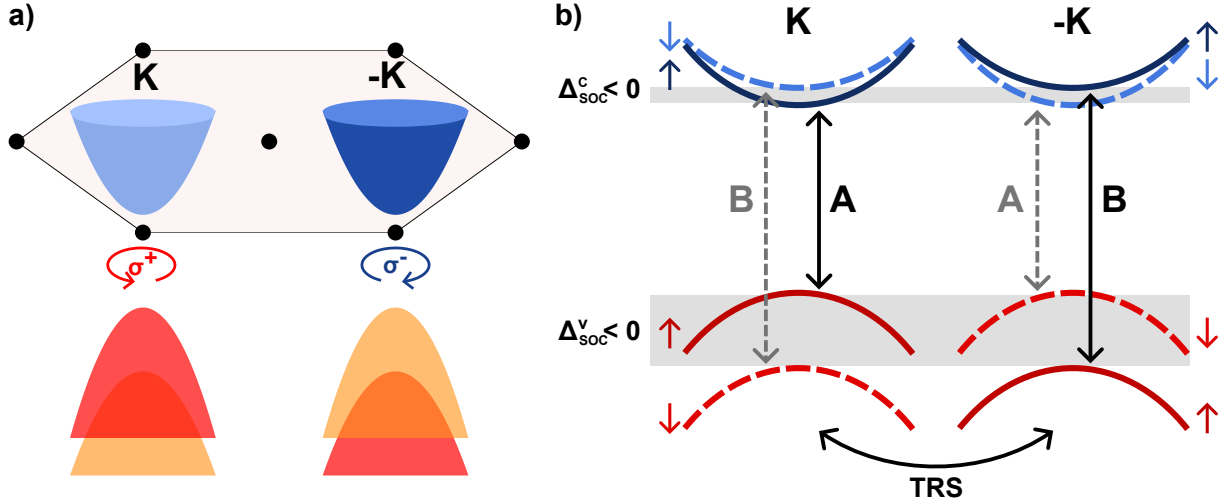


Figura 3 – a) Representação esquemática do desvio em energia da BV e da regra de seleção de vale com luz circular polarizada a esquerda e a direita. b) Demonstração das transições ópticas A e B nos vales K e -K do MoS<sub>2</sub>.  $\Delta_{SOC}^C \approx -3$  meV,  $\Delta_{SOC}^V \approx 150$  meV (35, 36, 33).

## 2.2 Complexos excitônicos em monocamadas de TMDs

Os éxcitons são quasi-partículas neutras formadas pela interação coulombiana entre elétrons e buracos em materiais com *bandgap* não nulo, como semicondutores, isolantes e cristais moleculares. Os éxcitons de Wannier-Mott, observados em semicondutores, possuem raio orbital maior que a célula unitária dos materiais nas quais são observados e seus estados são delocalizados na rede cristalina, podendo ser chamados de éxcitons livres. No caso de materiais isolantes e cristais moleculares forma-se éxcitons de Frenkel, que possuem maior energia de ligação e menor raio orbital e seus estados são ligados a átomos ou moléculas específicas e seu transporte ocorre por *hopping*, o que implica em menor mobilidade do par elétron-buraco.

A energia térmica da rede implica diretamente na estabilidade dos éxcitons. Se a energia de ligação destes for menor que  $E_T = k_B T$  (onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura) ocorre a dissociação do éxciton devido a interação com fônons e seus efeitos não são observados em espectros de PL, por exemplo. Em semicondutores, os éxcitons livres podem ser considerados como um átomo de hidrogênio se movendo em um meio com constante dielétrica  $\epsilon$  constante. Neste caso o movimento está associado ao centro de massa entre o par elétron-buraco que possuem massa efetiva reduzida descrita por:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}, \quad (2.1)$$

onde  $m_e^*$  é a massa efetiva do elétron e  $m_h^*$  a massa efetiva do buraco. Com este resultado, podemos determinar a energia de ligação dos estados do par elétron-buraco pelo modelo de Bohr do átomo de hidrogênio dado por

$$E(n) = -\frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon^2} \frac{R_H}{n^2} = -\frac{R_X}{n^2}, \quad (2.2)$$

sendo  $R_H$  a energia de Rydberg do átomo de hidrogênio (13,6 eV) e  $n$  o número quântico associado aos estados excitados do éxciton. O resultado obtido como  $R_X = (\mu/m_0\epsilon^2)R_H$  é a energia de Rydberg do éxciton e define a energia de ligação. Nos tradicionais semicondutores III-V, devido a alta constante dielétrica do meio, os éxcitons livres possuem energia de ligação da ordem de poucos meV para poços e pontos quânticos. Deste modo, a resposta óptica de éxcitons nestes materiais só é observada em temperaturas criogênicas, visto que  $E_T \approx 23$  meV a temperatura ambiente.

Com energia de centenas de meV, os éxcitons em monocamadas de TMDs atraíram bastante atenção (13). Além da alta massa efetiva dos elétrons e buracos no ponto K (-K) da ZB, a blindagem dielétrica da monocamada implica em fortes energias de ligação, tornando os éxcitons livres de TMDs fortemente ligados, permitindo sua observação mesmo em temperatura ambiente. A Figura 4 ilustra a mudança no espaço real da dieletricidade no caso *bulk* e monocamada. O confinamento do éxciton em uma camada ocorre nos casos 3D e 2D. Entretanto, em 3D as linhas de campo elétricas resultantes da interação do par elétron-buraco experimentam um ambiente dielétrico com constante dielétrica ( $\epsilon_{3D}$ ) maior que no caso 2D ( $\epsilon_{2D}$ ), onde elétrons e buracos estão confinados na monocamada e as linhas de campo fora da monocamada experimentam uma grande redução na constante dielétrica ( $\epsilon_0 \ll \epsilon_{3D}$ ), levando a um aumento na energia de ligação do éxciton como pode se observar na Equação (2.2).

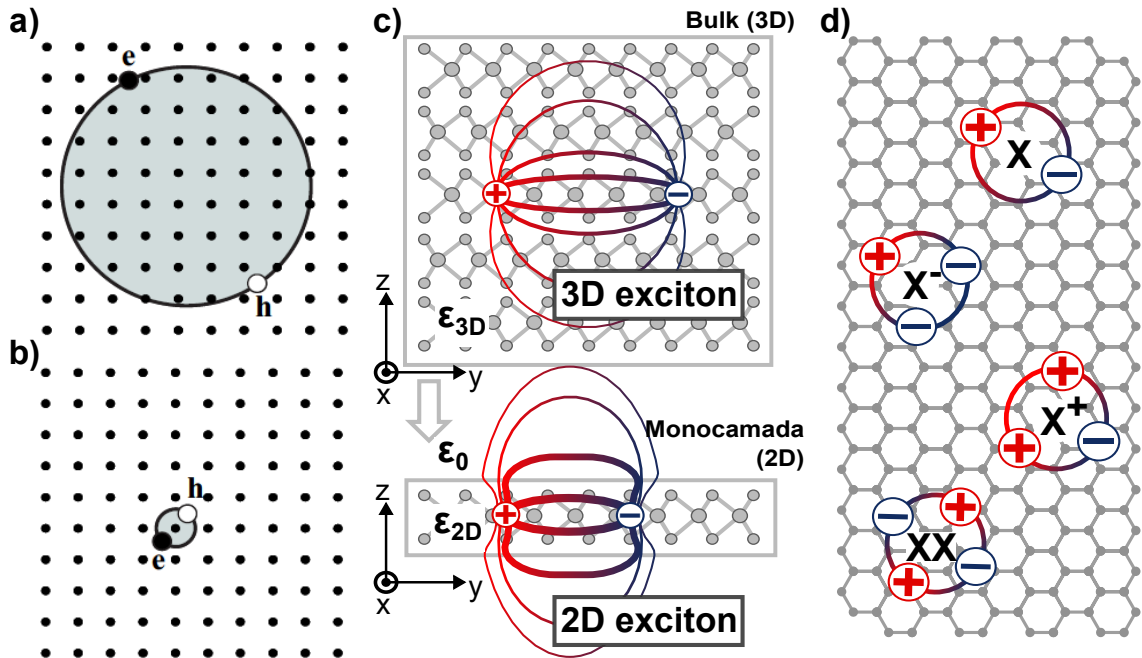


Figura 4 – a) éxciton de Wannier-Mott. b) Éxciton de Frenkel. (a e b retirados de (1)) c) Representação no espaço real de um par elétron-buraco ligado formando um éxciton em *bulk* (tridimensional) e na monocamada (bidimensional). As linhas de campo representam a intensidade da interação e a constante dielétrica do *bulk* e da monocamada são mostradas em comparação com a permissividade elétrica do vácuo ( adaptado de (36)). d) Representação no espaço real de um éxciton (X), um trión-negativo (X<sup>-</sup>), um trión-positivo (X<sup>+</sup>) e um biexciton (XX).

A alta energia de ligação do par elétron-buraco nas monocamadas de TMDs induz efeitos que só são observados em outros semicondutores tradicionais utilizando

condições experimentais não convencionais, como o uso de dopantes, cavidades e dopagem eletrostática (14). Além da estabilidade excitônica a temperatura ambiente, outras quasipartículas provenientes dessa interação ocorrem de forma espontânea, como a formação de éxcitons carregados, denominados trions positivos ou negativos ( $X^+$  e  $X^-$ , respectivamente) e a formação de éxcitons ligados, denominados biéxcitons ( $XX$ ) (ver Figura 4(d)).

Na Figura 5 pode-se observar algumas configurações no espaço recíproco da formação de complexos excitônicos. Em Figura 5(a) observa-se a formação de éxcitons neutros brilhantes (*bright*) nos vales K e  $-K$ . Sendo que para TMDs baseado em Mo o fundo da BC e topo da BV são os estados *bright*, acessíveis opticamente. Além disso, a redução na dieletricidade do meio e a alta energia de ligação dos pares elétron-buraco nestes materiais permite a formação de estados *dark* ligados a estados *bright*, como vemos o  $X^-$  na Figura 5(b). Neste caso vemos um dos estados possíveis do trion, na qual o éxciton está no vale K e o elétron adjacente está no vale  $-K$ , sendo esta uma transição proibida em momento, porém, ópticamente ativa com menor energia de emissão. Contudo, outros estados de trion são possíveis, sendo que os de interesse para medidas de PL sempre possuem um éxciton *bright*.

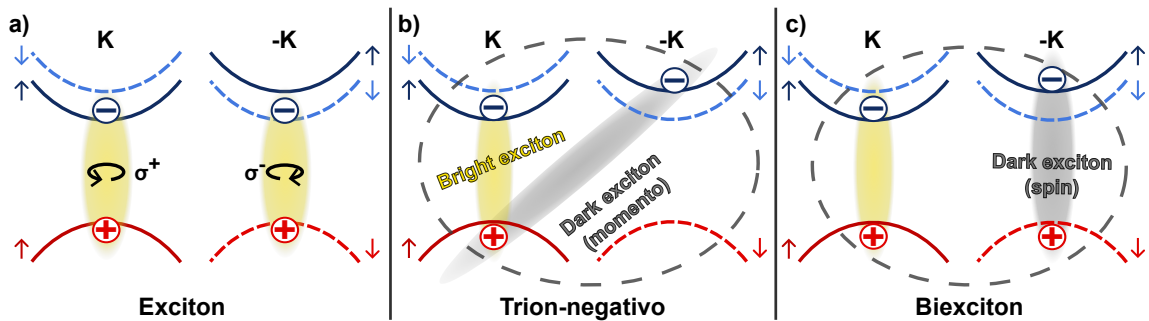


Figura 5 – a) Representação de éxcitons *bright* nos vales K e  $-K$  exibindo o acomplamento spin-vale e a polarização circular que permite acessar cada vale separadamente. b) Representação esquemática da formação de trions, sendo neste caso um trion negativo formado por um éxciton *bright* e uma ligação do tipo *dark* em momento com o outro elétron. c) Formação de um biéxciton formado pela ligação de um éxciton *bright* em um vale e um éxciton *dark* em spin em outro vale.

### 2.3 Super-rede de moiré em bicamadas rotacionadas

O padrão de moiré é um efeito de interferência que emerge da sobreposição de duas redes periódicas. No contexto da física da matéria condensada, este efeito é particularmente relevante em sistemas 2D, como os TMDs, onde uma super-rede de moiré é formada ao se empilhar duas monocamadas com um ângulo não-nulo relativo entre elas. Nessa seção será discutida a formação dos padrões de moiré em bicamadas e as consequências desse efeito na estrutura de bandas e na formação de complexos excitônicos.

### 2.3.1 Formação de super-redes de moiré em heteroestruturas de Van der Waals

Como abordado anteriormente, as interações de Van der Waals intercadas garantem a estabilidade do empilhamento vertical de materiais bidimensionais. Esses materiais são constituídos por uma rede atômica periódica que pode ser empilhada em diferentes arranjos. As Figuras 6(a) e (b) ilustram uma rede reconstruída e uma rede rígida, respectivamente. Os padrões de empilhamento que surgem em ângulos próximos de 0 e 60° são os tipos **AA**, **AB** e **BA**, conforme se observa na Figura 6(a). As regiões de alta simetria (AA, AB e BA) representam os pontos de empilhamento local de menor energia dentro da super-rede de moiré formada pela bicamada rotacionada. O empilhamento **AA** ocorre quando os átomos de uma camada (Mo e S) estão diretamente alinhados sobre os átomos correspondentes na segunda camada. Já os empilhamentos **AB** e **BA** são estruturas não-centrossimétricas (imagens espelhadas 180° entre si), onde o átomo de Mo de uma camada se posiciona sobre o átomo de S ou sobre o centro do hexágono da outra, definindo o potencial periódico da super-rede. (37). A configuração de empilhamento influencia diretamente as propriedades do material, uma vez que altera a capacidade de transferência eletrônica entre as camadas.

Paralelamente à eletrônica, que explora a manipulação de elétrons, e à spintrônica, que se baseia na manipulação do spin, a engenharia de efeitos oriundos da variação angular entre camadas é denominada Twistrônica. As propriedades dos materiais diferem significativamente em função de ângulos de rotação pequenos ou grandes, o que afeta a hibridização intercadas. Os efeitos resultantes dessa hibridização são variados e podem modificar as características eletrônicas, ópticas e magnéticas dos materiais (38).

Considerando a estrutura hexagonal da rede cristalina dos TMDs, as características dessa super-rede são determinadas por dois fatores primordiais: a diferença entre os parâmetros de rede dos materiais constituintes e o ângulo de rotação relativo entre as camadas. Bicamadas rotacionadas formam uma super-rede de moiré de tamanho  $\lambda$ , que pode ser descrito por (38):

$$\lambda = \frac{(1 + \delta)a_0}{\sqrt{2(1 + \delta)(1 - \cos \theta) + \delta^2}}, \quad (2.3)$$

na qual  $\delta$  é a diferença relativa entre o parâmetro de rede das monocamadas envolvidas, que pode ser representado por  $\delta = \frac{|a'_0 - a_0|}{a_0}$ ; sendo  $a_0$  e  $a'_0$  o parâmetro de rede das duas monocamadas e  $\theta$  é o ângulo de rotação entre as camadas, definido pelo ângulo da rede rígida de acordo com a Figura 6(b). Para ângulos de rotação próximos a 0° e 60° em materiais com pequenas diferenças nos parâmetros de rede, a super-rede de moiré resultante tende a apresentar uma periodicidade significativamente maior que o raio de Bohr. Consequentemente, complexos excitônicos podem ser modelados como uma partícula

movendo-se em um potencial periódico variável, denominado potencial de moiré (39).

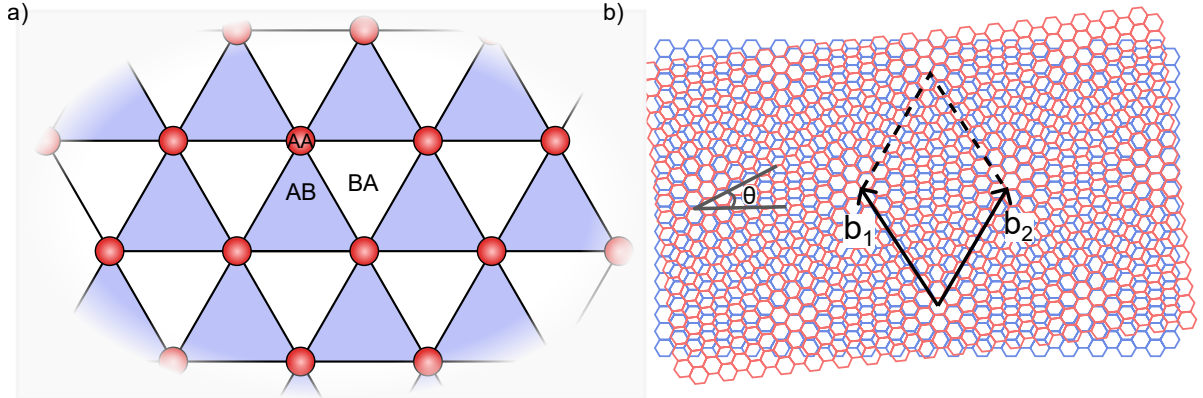


Figura 6 – a) Super-rede de moiré reconstruída, exibindo as regiões AA, AB e BA. b) Super-rede de moiré rígida. Os vetores  $b_1$  e  $b_2$  indicam a célula unitária da rede de moiré.

Os diferentes ângulos de empilhamento em amostras distintas, resultam em regiões com simetrias diferentes. Neste trabalho, os ângulos de rotação de empilhamento paralelo ( $0^\circ$ ) e antiparalelo<sup>1</sup> ( $60^\circ$ ) serão denotados como tipo-R e tipo-H, respectivamente. Na super-rede de moiré, como vemos na Figura 6(b), a simetria de rotação de  $120^\circ$  é preservada e tem novos eixos de moiré  $b_1$  e  $b_2$  que descrevem sua periodicidade. Nesses casos, como é mostrado na Figura 7(a), a super-rede é formada por três regiões específicas: os pontos  $R_h^h$ ,  $R_h^X$  e  $R_h^M$  para o caso tipo-R, e  $H_h^h$ ,  $H_h^X$  e  $H_h^M$  para o caso tipo-H. De forma generalizada, esses pontos podem ser definidos como  $R_\nu^\mu$  e  $H_\nu^\mu$ , onde  $\mu, \nu$  representam os sítios  $h$  (centro do hexágono),  $M$  (metal de transição) e  $X$  (calcogênio), indicando o alinhamento do sítio da camada superior com o sítio da camada inferior (39, 40).

As diferenças no *bandgap* e na função trabalho das monocamadas constituintes de uma heteroestrutura podem dar origem a diversos efeitos. As bicamadas rotacionadas de TMDs são geralmente classificadas em duas categorias de acordo com sua composição: heterobcamadas (empilhamento de materiais com composições distintas, como  $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2/\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$ , entre outros) e homobcamadas (empilhamento de materiais com a mesma composição, como  $\text{MoSe}_2/\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2/\text{WSe}_2$ , entre outros). Heterobcamadas de TMDs podem gerar novas propriedades semicondutoras devido aos diversos alinhamentos de banda possíveis, como o alinhamento tipo-II. Nesse arranjo, o elétron e o buraco permanecem espacialmente separados, formando um éxciton intercamada (IELX<sup>2</sup>), possuindo um dipolo elétrico permanente com orientação fora do plano, o que permite sua modulação por campos elétricos aplicados através de eletrodos *top* e *bottom gate*. Este se diferencia significativamente do éxciton intracamada (X), que preserva características similares às da monocamada isolada, devido ao acoplamento luz-matéria mediado por

<sup>1</sup> Empilhamentos do tipo H (próximos a  $60^\circ$ ) são chamados antiparalelos porque o alinhamento da rede na segunda camada (visto de cima) é rotacionado em  $180^\circ$  em relação à primeira, configurando um empilhamento de simetria  $D_{3d}$  (centrossimétrico na bicamada, mas não centrossimétrico em cada camada), em contraste com o tipo R (próximo a  $0^\circ$ ), ou paralelo.

<sup>2</sup> Sigla originada do inglês *interlayer éxciton*

um dipolo óptico predominantemente no plano. A Figura 7(b) ilustra esquematicamente esses complexos excitônicos em bicamadas. Nesses sistemas, ambos os estados excitônicos coexistem e os efeitos resultantes são variados, dada a influência simultânea do potencial de moiré.

Adicionalmente aos casos acima, surgem os éxcitons híbridos (HX), tipicamente em homobicamadas rotacionadas, que exibem uma gama diversificada de propriedades (41, 42, 43, 44). Além destes efeitos, é fundamental compreender a influência dos pontos de simetria na hibridização das camadas. Estes e outros fenômenos serão abordados em detalhes na próxima seção.

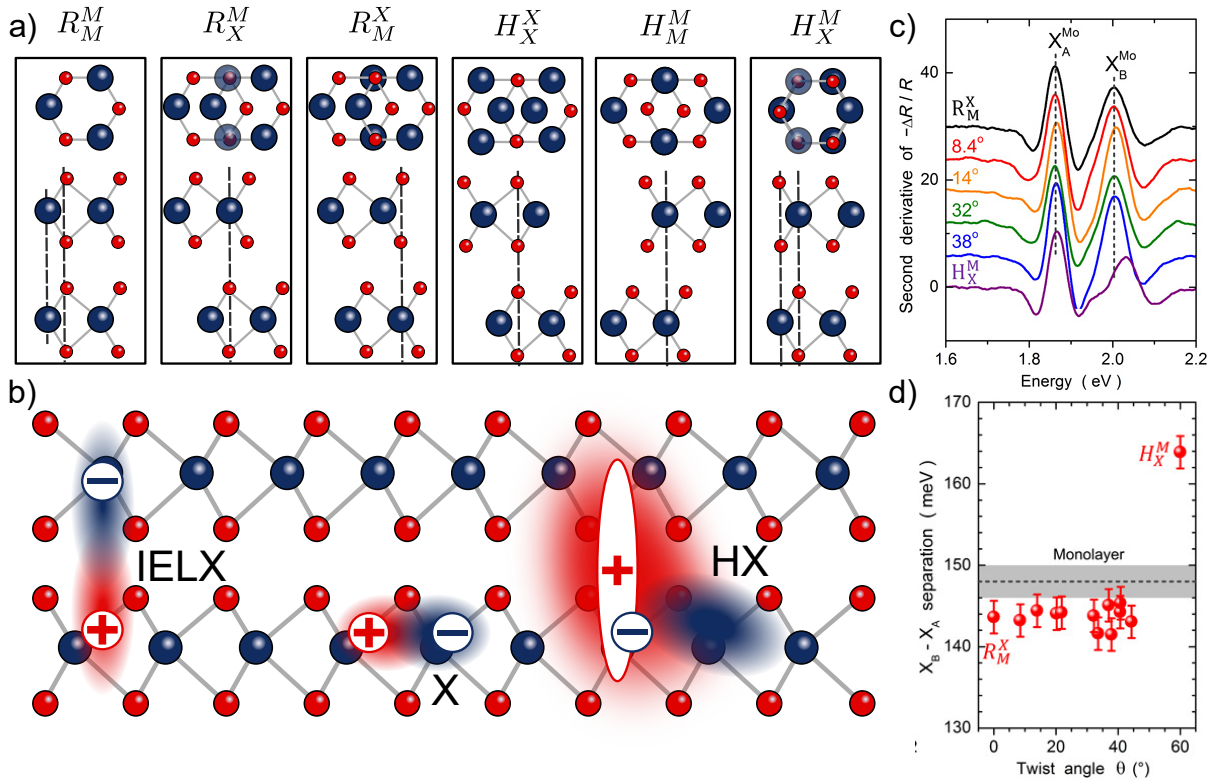


Figura 7 – a) Pontos de alta simetria formados devido ao empilhamento de duas monocamadas do mesmo material, sendo  $R_\mu^\nu$  e  $H_\mu^\nu$  originados no ângulo de  $0^\circ$  e  $60^\circ$ , respectivamente. b) Representação esquemática dos éxcitons formados em uma bicamada. c) Segunda derivada da diferença de reflectância proveniente de amostras com vários ângulos exibindo a energia dos éxcitons A e B. d) Diferença de energia entre os éxcitons A e B em função do ângulo, demonstrando que a maior alteração nessa diferença de energia ocorre no empilhamento tipo H. (c) e (d) retirados de: (43).

### 2.3.2 Hibridização em homobicamadas e impactos na estrutura de bandas

Na física dos potenciais de moiré, a hibridização entre as camadas é um fator crucial, pois quantifica a intensidade da interação entre elas. Esse conceito descreve como os orbitais atômicos se sobrepõem e interagem, gerando novos fenômenos. Essa propriedade é de suma importância para a interpretação dos resultados obtidos neste trabalho.

As propriedades optoeletrônicas de homobicamadas podem ser controladas seletivamente pelo ângulo de rotação entre as camadas. Os efeitos observados não se restringem

apenas ao ajuste do potencial de moiré; eles também possibilitam a formação de minibandas hibridizadas e a modificação das propriedades físicas do material. No contexto de éxcitons, um fenômeno notável é a transferência de força de oscilador do estado intracamada para o estado intercâmara, especialmente quando suas energias são próximas. Isso promove o compartilhamento de um dos portadores de carga (elétron ou buraco) entre as camadas por meio de tunelamento (*hopping*), resultando na formação do éxciton hibridizado (HX) (45). Uma característica distintiva dessas configurações, particularmente do HX, é a coexistência e a potencial mistura de momentos de dipolo óptico e elétrico no mesmo estado ligado, o que permite sua modulação tanto por campos elétricos aplicados (*gate*) quanto por campos eletromagnéticos da luz (ópticos).

O mecanismo de hibridização dos estados de portadores de carga apresenta particularidades dependendo do material TMD constituinte da homobicamada. Em homobicamadas rotacionadas de WSe<sub>2</sub>, o mínimo da BC relevante para a hibridização está no ponto  $\Gamma$  da ZB e o máximo da BV no ponto  $K$ , dessa forma, o elétron pode se tornar delocalizado entre as camadas (45). Já para homobicamadas de MoSe<sub>2</sub>, a configuração pode ser diferente: por exemplo, se o mínimo da BC estiver no ponto  $K$  e o máximo da BV (relevante para o acoplamento intercâmara) no ponto  $\Gamma$ , facilita-se o *hopping* do buraco entre as camadas, enquanto o elétron tende a permanecer confinado em uma única camada (45).

Em empilhamentos do tipo-R ou em configurações com desalinhamento significativo entre as camadas (ângulos de rotação arbitrários), a hibridização intercâmara é geralmente fraca ou ausente. Conforme observa-se na Figura 7 (c), essa característica pode ser inferida a partir de medidas de reflectância diferencial comparando as energias das transições  $X_A^{Mo}$  e  $X_B^{Mo}$  (43). Os \*\*éxcitons A ( $\mathbf{X}_A$ ) e B ( $\mathbf{X}_B$ )\*\* são formados pela recombinação de elétrons com buracos nas duas sub-bandas de valência, conforme descrito na Seção 2.1. O éxciton  $\mathbf{X}_A$  (menor energia) é associado à banda de valência superior. A notação com sobrescrito, como em  $\mathbf{X}_B^{Mo}$ , é utilizada para indicar a camada ou material de origem do éxciton dentro da bicamada ou heteroestrutura.

Em contraste, bicamadas de MoS<sub>2</sub> com empilhamento do tipo-H exibem hibridização intercâmara, resultando na formação de estados de buraco parcialmente hibridizados e alterando a energia de absorção, havendo um *blueshift* da transição  $X_B^{Mo}$ . A Figura 7(d) expõe essas diferenças, demonstrando que o único caso na qual a energia se altera ocorre para ângulos próximos de 60° (43). Nestes casos, estima-se um grau de acoplamento de 26% e uma integral de *hopping* intercâmara de aproximadamente 39 meV. Este valor de *hopping* é relativamente menor do que o tipicamente encontrado em algumas heterobicamadas, como WSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> (43, 46).

Essa hibridização parcial em bicamadas com empilhamento tipo-H leva à formação de oito estados de éxcitons híbridos distintos em cada vale ( $K$  ou  $K'$ ) da ZB da estrutura eletrônica da bicamada, considerando as combinações de spin dos elétrons e buracos. A

Figura 8 ilustra esquematicamente a hibridização dos estados de *spin-up* e *spin-down* das bandas de valência e condução para o empilhamento do tipo-H. Conforme apresentado na Figura 8(a), a hibridização dos orbitais dos vales K e K' modifica os níveis de energia da BV e da BC; em alguns casos, pode levar à alteração da degenerescência de certos estados. Para a BC, observa-se que a separação de energia entre os estados de *spin-up* e *spin-down* (em ambas as camadas constituintes) permanece em aproximadamente 3 meV, um valor consistente com o observado em monocamadas de MoS<sub>2</sub>. O desdobramento em energia devido ao spin dos estados no ponto K da BC, em homobicamadas de MoS<sub>2</sub>, é minimamente afetado pela hibridização intercâmbios. Isso ocorre porque os orbitais atômicos que formam esses estados da BC são predominantemente localizados no plano cristalino que contém os átomos do metal de transição (por serem originados pelo Mo), resultando em uma fraca superposição das funções de onda com os orbitais da camada adjacente.

Conforme mostrado na Figura 8(a), a diferença de energia devido ao acoplamento spin-órbita nos estados da BV é  $2\lambda$ . Com o empilhamento das camadas há uma modificação na energia dos estados, e a nova separação de energia  $\Delta$  entre esses subníveis hibridizados pode ser expressa como  $\Delta = 2\sqrt{\lambda^2 + t^2}$ , onde  $\lambda$  corresponde à metade da separação por acoplamento spin-órbita ( $2\lambda$ ) na monocamada e  $t$  representa a integral de *hopping* intercâmbios, cujo valor pode depender dos pontos de simetria envolvidos (43, 47). Conseqüentemente, a quebra da degenerescência entre os éxcitons A (associados à sub-BV de maior energia) e B (associados à sub-banda de menor energia, separada por  $2\lambda$ ), é preservada, embora os próprios estados sejam modificados pela hibridização. Isso resulta na formação de quatro estados de éxcitons A híbridos e quatro estados de éxcitons B híbridos distintos.

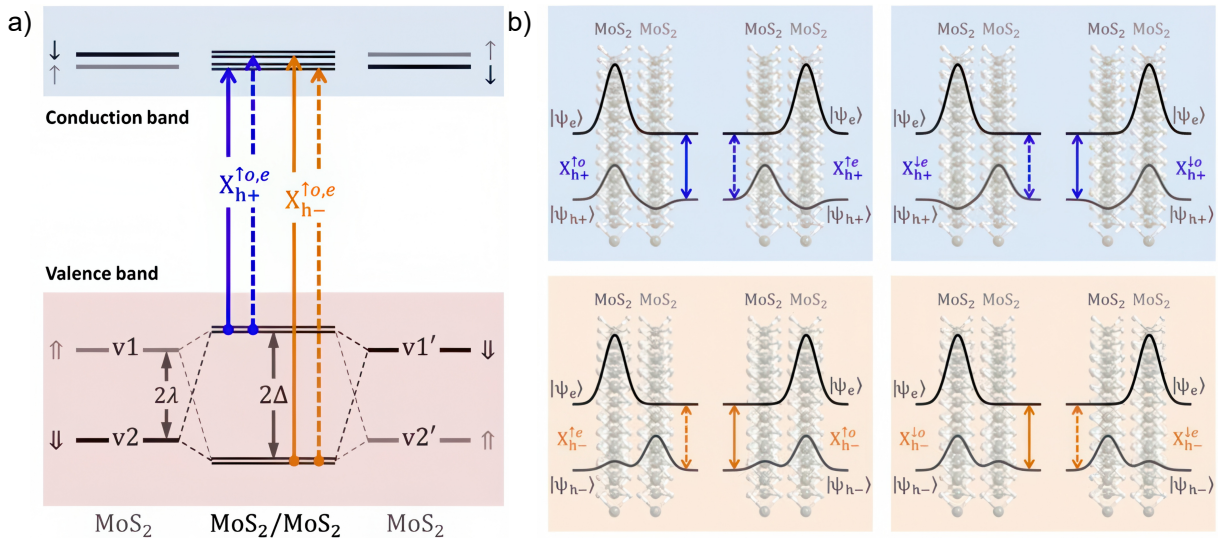


Figura 8 – a) Representação das mudanças em energia dos estado da BV e BC comparando uma bicamada com empilhamento tipo H e as monocamadas. b) Representação esquemática mostrando as funções de onda na direção fora do plano para os oito tipos de éxcitons por vale com spin up (painéis esquerdos) e spin down (painéis direitos), sendo parcialmente hibridizados entre as camadas . Retirados de: (43)

Como mostrado na Figura 8, a hibridização intercadas leva à formação de estados de dubleto, descritos pelos autovetores  $|\Psi_{h+}\rangle$  (maior energia) e  $|\Psi_{h-}\rangle$  (menor energia). As linhas azuis (sólidas ou tracejadas) na figura indicam as transições associadas aos éxcitons do tipo A, os quais envolvem buracos derivados do dubleto  $|\Psi_{h+}\rangle$  e elétrons da BC. De forma análoga, as linhas laranjas representam as transições dos éxcitons do tipo B, envolvendo buracos derivados do dubleto  $|\Psi_{h-}\rangle$  e elétrons da BC. Dentre o total de oito estados de éxcitons híbridos (combinando os dubletos de buraco  $h\pm$ , spins eletrônicos  $\uparrow / \downarrow$ , e vales K/K'), quatro são classificados como predominantemente ópticos (designados coletivamente como  $X_h^o$ ). Estes apresentam um momento de dipolo óptico da ordem de 97% do valor característico de um éxciton de monocamada, e um momento de dipolo elétrico de aproximadamente 25% do valor de um éxciton puramente intercada. Os quatro estados restantes são classificados como predominantemente elétricos ( $X_h^e$ ), caracterizados por um momento de dipolo elétrico de cerca de 97% do valor de um éxciton intercada, e um momento de dipolo óptico de aproximadamente 25% do valor de um éxciton de monocamada.

A representação esquemática das funções de onda fora do plano para o elétron ( $|\Psi_e\rangle$ ) e para o buraco ( $|\Psi_h\rangle$ ) é apresentada em painéis da Figura 8. Analisando as ilustrações para os éxcitons do tipo A (associados a  $|\Psi_{h+}\rangle$ ) com *spin-up*: o estado predominantemente óptico,  $X_{h+}^{\uparrow o}$ , é caracterizado pelo elétron confinado na camada superior, enquanto o buraco, também majoritariamente na camada superior, está parcialmente hibridizado com a camada inferior. O estado de caráter predominantemente elétrico correspondente,  $X_{h+}^{\uparrow e}$ , apresenta o elétron confinado na camada inferior, com o buraco centrado na camada superior e parcialmente hibridizado com a camada inferior. Para os éxcitons A com *spin-down*,  $X_{h+}^{\downarrow o}$  e  $X_{h+}^{\downarrow e}$ , a distribuição das funções de onda do elétron e do buraco entre as camadas define de maneira análoga seu caráter óptico ou elétrico, podendo haver particularidades na contribuição relativa de cada camada para o estado de buraco hibridizado em comparação com os respectivos estados de *spin-up*. Um padrão similar de localização de portadores e hibridização se aplica às transições do éxciton B (envolvendo buracos de  $|\Psi_{h-}\rangle$ ).

## 2.4 Efeito Aharonov-Bohm

A presente seção tem como objetivo aprofundar os conceitos necessários para a compreensão da geração e observação do Efeito Aharonov-Bohm (EAB) óptico. A detecção experimental desse fenômeno constitui o principal resultado deste trabalho.

O conceito de potencial vetor associado a um campo magnético foi introduzido por Ernst Neumann em 1845. Essa formulação matemática foi extensivamente estudada por diversos físicos ao longo de décadas, até ser confirmada experimentalmente como um fenômeno físico em 1959 por Aharonov e Bohm (48). O EAB é um fenômeno puramente

quântico onde uma partícula carregada é influenciada pelo potencial vetor ( $\vec{A}$ ), mesmo em regiões onde o campo magnético ( $\vec{B}$ ) é nulo (portanto, com Força de Lorentz zero). A manifestação desse efeito é a indução de uma mudança na fase da função de onda da partícula, sem alterar observáveis clássicos, como sua energia. Por esse motivo, sua detecção requer essencialmente experimentos de interferência (como a dupla fenda), que são sensíveis às diferenças de fase acumuladas ao longo de caminhos distintos.

Embora o experimento da dupla fenda demonstre a natureza fundamental do EAB, o fenômeno também é observado em sistemas confinados que impõem um caminho fechado para as partículas. Como ilustrado na Figura 9, a dinâmica de uma partícula carregada em movimento circular, confinada em um anel, pode ser descrita pelo momento angular  $\vec{l}$ :

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}, \quad (2.4)$$

onde  $\vec{r}$  é o vetor posição da partícula em relação ao ponto de referência e  $\vec{p}$  é o momento linear. Na Física Clássica, uma partícula com carga  $q$  em movimento circular e sob a ação de um campo magnético  $B$ , tem o raio orbital  $r$  descrito pela equação:

$$r = \frac{mv}{qB}. \quad (2.5)$$

Assim, à medida que a intensidade do campo magnético aumenta, o raio orbital da partícula diminui até alcançar o limite físico imposto pela geometria do anel.

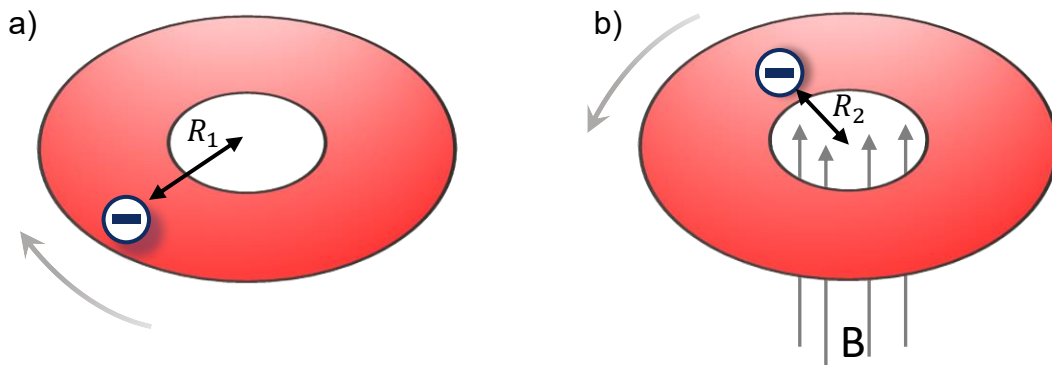


Figura 9 – a) Movimento de uma partícula carregada confinada em movimento circular em um anel. b) O mesmo que (a), porém nesse caso há a aplicação de campo magnético, reduzindo o raio orbital e alterando o momento angular da partícula.

Embora essa descrição clássica forneça uma boa compreensão intuitiva sobre o movimento de uma partícula carregada em um caminho fechado, a descrição completa e precisa de uma partícula carregada em movimento circular em um anel requer o arcabouço teórico da Mecânica Quântica, visto que não há força de Lorentz, pois o campo magnético na trajetória da partícula é nulo, mas há interação com o potencial vetor. Somente por meio dela é possível demonstrar que o momento angular de uma partícula carregada é alterado quando o campo magnético é aumentado. Para tal, o modelo considera elétrons confinados em um anel, sendo mantidos nessa região por um potencial parabólico da forma

$\alpha(1 - r/r_0)^2$ , sendo  $\alpha$  o parâmetro que define as dimensões dos anéis e é inversamente proporcional a sua largura e  $r$  e  $r_0$  são os raios interno e externo, respectivamente.

A dinâmica da partícula confinada em um anel sob a ação de um campo magnético pode ser descrita pelo seguinte Hamiltoniano (49):

$$H = \frac{1}{2m^*} \left[ \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right]^2 + \frac{1}{2} m^* \omega_0^2 (r - r_0)^2, \quad (2.6)$$

o primeiro termo do lado direito da equação representa a energia cinética e o segundo termo, a energia potencial. Nessa expressão,  $m^*$  corresponde à massa efetiva dos portadores de carga e  $\omega_0$  denota a frequência angular do confinamento radial. Ao empregar uma simetria de calibre (Gauge), é possível expressar o potencial vetor  $\vec{A}$  como  $\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B}(x, -y, 0)$ . A Equação de Schrödinger independente do tempo para este sistema, em coordenadas polares, é formulada como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[ \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} \right] - \frac{ieB\hbar}{2m^*c} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \left[ \frac{e^2 B^2 r^2}{8m^*c^2} + \frac{1}{2} m^* \omega_0^2 (r - r_0)^2 - E \right] \psi = 0. \quad (2.7)$$

Por considerações de simetria, a função de onda  $\psi$  tem a forma:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} f(r) e^{-il\theta}. \quad (2.8)$$

Substituindo-a na Equação (2.7) e fazendo uma separação de variáveis, temos que:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[ \frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{df}{dr} - \frac{l^2}{r^2} f \right] - \frac{eB\hbar}{2m^*c} l f + \left[ \frac{e^2 B^2 r^2}{8m^*c^2} + \frac{1}{2} m^* \omega_0^2 (r - r_0)^2 - E \right] f = 0. \quad (2.9)$$

A fim de simplificar os cálculos pode-se incluir os seguintes termos:

$$\eta = \frac{BeS}{\hbar c}, \quad \alpha = \frac{\omega_0 m^* S}{\hbar}, \quad (2.10)$$

na qual  $S$  é a área do anel, decrita por:  $S = \pi r^2$ . Portanto, é possível reescrever a Equação (2.9) na forma:

$$\frac{eB\hbar}{2m^*c} = \frac{\hbar^2}{2m^*r_0^2} 2\eta. \quad (2.11)$$

Fazendo uma manipulação algébrica é possível encontrar o seguinte resultado:

$$\begin{aligned} \frac{e^2 B^2 r^2}{8m^*c^2} &= \frac{\hbar^2}{2m^*r_0^2} \eta^2 \left[ \frac{r}{r_0} \right]^2 \\ \frac{1}{2} m^* \omega_0^2 (r - r_0)^2 &= \frac{\hbar^2}{2m^*r_0^2} 4\alpha^2 \left[ \frac{r}{r_0} - 1 \right]^2 \\ E &= \frac{\hbar^2}{2m^*r_0^2} \frac{2m^*\pi S}{h^2} 4\epsilon. \end{aligned}$$

Nesse ponto é importante incluir alguns resultados que auxiliarão na discussão, como a formulação do raio do anel na forma:  $R = (r_0/10^{-9})m$ . A energia em unidades de meV e em função do raio, sendo essa a energia de confinamento na forma:

$$\hbar\omega_0 = \frac{\alpha m_e}{152,4m^*R^2}. \quad (2.12)$$

Para obter o campo magnético em Tesla é necessário multiplicar o termo  $\eta$  por  $1/(1316R^2)$ .

Com isso, as variáveis adimensionais

$$x = \frac{r}{r_0}, \varepsilon = \frac{2m^*\pi S}{h^2}E,$$

podem ser substituídas na Equação (2.9), resultando em:

$$f'' + \frac{1}{x}f' + \left[4\varepsilon + 2\eta l - 4\alpha^2 - (\eta^2 + 4\alpha^2)x^2 + 8\alpha^2x - \frac{l^2}{x^2}\right]f = 0. \quad (2.13)$$

Considerando o elétron confinado em uma geometria unidimensional (movimento orbital sobre um fio), ou seja,  $x = 1$ , temos que a equação anterior toma a seguinte forma:

$$\left[4\varepsilon + 2\eta l - 4\alpha^2 - (\eta^2 + 4\alpha^2) + 8\alpha^2 - l^2\right]f = 0, \quad (2.14)$$

sendo sua solução igual a (50, 51, 52):

$$\varepsilon = \frac{1}{4}(\eta - l)^2, \quad (2.15)$$

ou pode-se descrever a energia na forma:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*R^2} \left[ l - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right]^2. \quad (2.16)$$

Essa equação descreve os níveis de energia de um portador de carga confinado em um anel de dimensões finitas e sob a influência de um campo magnético. Aqui,  $l$  é um número inteiro associado à quantização do momento angular da partícula,  $\Phi$  é o fluxo magnético na trajetória do elétron, definido por  $\Phi = \pi RB^2$ , e  $\Phi_0 = hc/|e|$  é o fluxo magnético quântico.

Enquanto a Física Clássica, conforme ilustrado na Figura 9, descreve o efeito de um campo magnético sobre uma partícula em movimento circular unicamente como uma redução no raio orbital com o aumento da intensidade do campo magnético, a Equação (2.16) revela a natureza quantizada do EAB. Ela demonstra que os níveis de energia e, conseqüentemente, o momento angular da partícula, sofrem alterações periódicas em função do aumento de  $B$ , pois a energia depende do fluxo magnético  $\Phi$  que atravessa o anel, em termos de unidades de fluxo quântico ( $\Phi_0$ ).

O EAB pode ser detectado através do experimento de fenda dupla para elétrons, em que um feixe coerente destas partículas incide sobre uma dupla fenda. Esse feixe é

dividido em duas partes, que então geram um padrão de interferência em um anteparo posicionado a uma certa distância das fendas. A Figura 10(a) ilustra esquematicamente esse experimento e as faixas de interferência resultantes no anteparo, demonstrando o caráter ondulatório dos elétrons.

Uma variação desse experimento consiste em inserir um solenóide atrás das fendas, capaz de gerar um campo magnético altamente concentrado em seu interior, de modo que ele não interaja diretamente com os elétrons ao longo de sua trajetória. Classicamente, nenhuma alteração no padrão de interferência seria esperada, já que o campo magnético e os elétrons não interagiriam. No entanto, tratando-se de uma partícula quântica, a Figura 10(b) mostra que, ao aplicar o campo magnético concentrado no interior do solenóide, ocorre um desvio do padrão de interferência. A distância entre as linhas de interferência no caso com campo zero e no caso com campo aplicado é proporcional ao fluxo magnético  $\Phi$  entre as fendas. Para elucidar tais resultados, empregou-se a Equação  $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ ,

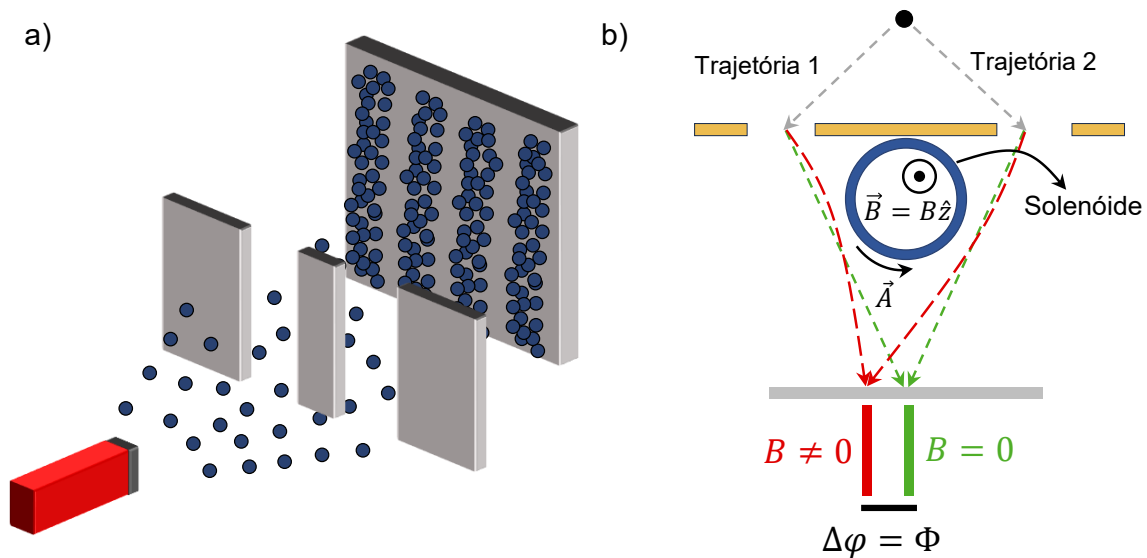


Figura 10 – a) Representação do experimento da dupla fenda com elétrons. b) Representação do experimento da fenda dupla com aplicação de campo magnético confinado dentro de um solenóide. Mesmo  $B$  sendo nulo na trajetória dos elétrons ocorre um desvio da fase  $\Delta\varphi$  do padrão de interferência proporcional ao fluxo magnético  $\Phi$ .

demonstrando que a interferência entre o potencial vetor e a trajetória dos elétrons é de natureza quântica, pois o potencial vetor pode existir mesmo em regiões onde o campo magnético é nulo. A esse fenômeno atribuiu-se o nome de *Efeito Aharonov-Bohm* (EAB) (48). É conhecido que a corrente elétrica que percorre o solenóide gera um fluxo magnético dado por:

$$\Phi = \int_S \vec{B} \cdot d\vec{s} = \oint_C \vec{A} \cdot d\vec{l}, \quad (2.17)$$

onde  $C$  representa o circuito fechado que envolve o solenóide e define uma área  $S$ . Considerando que  $\vec{B}$  é desprezível fora de um solenóide finito (e idealmente nulo para um solenóide infinito), o potencial vetor é selecionado de modo a satisfazer a equação anterior, mantendo-se finito em alguns pontos do circuito  $C$ , independentemente da escolha de

calibre. Ou seja,  $\vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla}\Psi$ , sendo  $\Psi$  uma função escalar arbitrária. Essa formulação garante a invariância do fluxo magnético  $\Phi$ .

Conforme ilustrado na Figura 10(b), como o campo magnético é nulo ao longo da trajetória dos elétrons, a Força de Lorentz sobre essas partículas também é zero. Dessa forma, Aharonov e Bohm concluíram que o desvio observado nas linhas de interferência dos elétrons resultava da interação entre o potencial vetor do campo magnético e as trajetórias dos elétrons. Assim, foi demonstrado que o potencial vetor possui uma natureza física, surgindo instantaneamente devido à não-localidade da mecânica quântica, o que motivou diversos estudos (53, 54, 55).

Além dessa comprovação experimental, informações adicionais sobre o EAB podem ser inferidas a partir da Equação de Schrödinger. Ao empregar a Equação de Schrödinger independente do tempo para um elétron na presença de um potencial eletromagnético  $\Phi$ , descrito em termos de um potencial vetor  $\vec{A}$ , temos:

$$\frac{1}{2m^*} \left( -i\hbar\nabla - e\vec{A} \right)^2 \psi + V\psi = E\psi, \quad (2.18)$$

na qual  $V = e\Phi$ . A solução dessa equação na região onde o campo magnético é zero é descrita por:

$$\psi = \psi^0(\vec{x}) \exp \left[ \frac{ie}{\hbar} \int^{S(\vec{x})} \vec{A}(\vec{x}') \cdot d\vec{s}' \right], \quad (2.19)$$

sendo  $\psi^0$  a autofunção de  $\psi$  que satisfaz a Equação de Schrödinger para o caso em que  $\vec{A} = 0$ . Adicionalmente, a integral presente na Equação (2.19) pode ser calculada em qualquer trajetória fechada em  $S(\vec{x})$ , desde que o campo magnético seja nulo ao longo dessa trajetória. Dessa forma, é possível realizar a seguinte mudança de variável:

$$\vec{k} \rightarrow \vec{k} - \frac{e}{\hbar} \vec{A}. \quad (2.20)$$

Com essa alteração é possível utilizar o formalismo da função de onda do elétron livre descrito em termos de  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , sendo usada para provar que a Equação (2.19) satisfaz a (2.18):

$$\left( -i\hbar\nabla - e\vec{A} \right) \psi = \exp \left[ \frac{ie}{\hbar} \int^{S(\vec{x})} \vec{A}(\vec{x}') \cdot d\vec{s}' \right] \left[ \left( -i\hbar\nabla - e\vec{A}(\vec{x}) \right) \psi^0 + \psi^0 \left( -i\hbar \left( \frac{ie}{\hbar} \vec{A}(\vec{x}) \right) \right) \right],$$

simplificando:

$$\left( -i\hbar\nabla - e\vec{A} \right) \psi = \exp \left[ \frac{ie}{\hbar} \int^{S(\vec{x})} \vec{A}(\vec{x}') \cdot d\vec{s}' \right] \left( -i\hbar\nabla \psi^0 \right). \quad (2.21)$$

Na Equação (2.18) o primeiro termo possui dependência quadrática, portanto, calculando esse termo baseado no resultado anterior obtemos:

$$\left( -i\hbar\nabla - e\vec{A}(\vec{x}) \right)^2 \psi = \exp \left[ \frac{ie}{\hbar} \int^{S(\vec{x})} \vec{A}(\vec{x}') \cdot d\vec{s}' \right] \left( \hbar^2 \nabla^2 \psi^0 \right). \quad (2.22)$$

Dessa forma, a função de onda  $\psi(x)$  satisfaz a (2.18) com  $\vec{A} \neq 0$ , se e somente se  $\psi^0(x)$  satisfizer a equação com  $\vec{A} = 0$ , mas com o mesmo potencial  $V(x)$ .

Até o momento, a discussão abordou apenas o comportamento de um elétron livre. Considerando agora o cenário ilustrado na Figura 10(b), onde elétrons separados se recombinam para formar um padrão de interferência em um anteparo, as funções de onda devem interferir de maneira a manter a coerência de fase. Consequentemente, essa situação, com o campo magnético aplicado entre as fendas, pode ser descrita por:

$$\psi(\vec{x}) = \psi_1^0 \exp \left[ \frac{ie}{\hbar} \int_{\text{fenda}_1}^{S(\vec{x})} \vec{A}(\vec{x}') \cdot d\vec{s}' \right] + \psi_2^0 \exp \left[ \frac{ie}{\hbar} \int_{\text{fenda}_2}^{S(\vec{x})} \vec{A}(\vec{x}') \cdot d\vec{s}' \right], \quad (2.23)$$

na qual o primeiro termo trata do feixe através da fenda 1 e o segundo termo é em relação ao feixe atravessando a fenda 2. A intensidade observada no padrão de interferência, em outras palavras, a densidade de elétrons na tela, pode ser determinada por:

$$I(\vec{x}) = [\psi_1(\vec{x}) + \psi_2(\vec{x})] [\psi_1(\vec{x}) + \psi_2(\vec{x})]^*. \quad (2.24)$$

Caso o feixe de elétrons tenha se dividido igualmente entre as fendas, temos que suas funções de onda são iguais, portanto, a intensidade é descrita como:

$$I(\vec{x}) \propto \cos \left[ \frac{e}{\hbar} \oint \vec{A} \cdot d\vec{s} \right],$$

$$I(\vec{x}) \propto \cos \left[ \frac{e}{\hbar} \int_{\text{area}} \vec{B} \cdot \vec{n} da \right]$$

$$I(\vec{x}) \propto \cos \frac{e\Phi}{\hbar}.$$

Nesta equação,  $\Phi$  representa o fluxo magnético através da trajetória dos elétrons. Como resultado, mesmo na ausência de influência direta do campo magnético sobre as trajetórias eletrônicas, haverá interação das partículas com o potencial vetor. Isso só é possível se  $\Phi$  for incluído na equação de Schrödinger. Dessa forma, Aharonov e Bohm demonstraram que este efeito é exclusivamente uma interferência quântica (48, 56).

O experimento crucial que demonstrou a existência do EAB foi conduzido em 1986 por Tonomura e colaboradores (57). Eles utilizaram um toróide ferromagnético revestido por um material supercondutor e uma lâmina de cobre para confinar o campo magnético e as funções de onda eletrônicas dentro dos limites físicos do dispositivo. Com esse arranjo, conseguiram demonstrar que uma partícula carregada em movimento circular, mesmo na ausência de campo magnético em sua trajetória, estaria sob a influência do potencial vetor associado ao campo. Quando em movimento circular, a fase da partícula é restrita a um caminho fechado, sendo proporcional ao fluxo magnético que atravessa a região. Assim,

todos os fenômenos observados são proporcionais ao fluxo magnético através da região excluída, demonstrando uma função periódica com período  $\Phi_0 = hc/e$ . Essa característica oscilatória é a principal assinatura do EAB. Desde a primeira observação experimental do EAB, outros experimentos foram realizados por diversos grupos de pesquisa. A próxima seção abordará exemplos de observações do EAB em nanoestruturas semicondutoras.

### 2.4.1 Efeito Aharonov-Bohm em nanoestruturas semicondutoras III-V

Após a descoberta do EAB e sua comprovação experimental em 1986, diversos trabalhos subsequentes focaram em demonstrar esse efeito em experimentos de magneto-transporte em materiais supercondutores e metálicos (57, 58, 59, 60). Paralelamente, a comunidade científica também buscou observar o EAB em experimentos ópticos, com a primeira observação reportada em 2003 por Bayer e colaboradores (61).

Essa investigação foi conduzida por meio de medições de magneto-microfotoluminescência ( $\mu$ PL) em um anel quântico de  $In_{0,10}Ga_{0,90}As$ . O anel quântico foi fabricado utilizando a técnica de litografia, e a Figura 11(a) apresenta uma imagem de microscopia eletrônica da estrutura. No espectro de  $\mu$ PL, foram observadas emissões de trions ( $X^-$ ) e éxcitons ( $X^0$ ). A dependência da energia de emissão dessas quasipartículas com o campo magnético é ilustrada na Figura 11(b). Com o aumento do campo magnético, notou-se que as energias das partículas são deslocadas para valores mais elevados, o que é um resultado do efeito diamagnético.

Para o éxciton, não foram detectadas oscilações de AB. Contudo, os trions exibiram pequenas oscilações na energia à medida que a intensidade do campo magnético aplicado aumentava. Nesse contexto, os autores atribuíram essas oscilações ao EAB. A energia do fóton é equivalente à diferença de energia entre o trion e o elétron nos estados inicial e final da transição, expressa como:  $\hbar\omega = E(X^-) - E(e^-)$ .

Os estados do trion e do elétron, ambos com carga negativa, provocam oscilações em ambas as partículas com o aumento da intensidade do campo magnético. A Figura 11(c) apresenta as oscilações da energia do trion após a remoção do desvio diamagnético quadrático dos dados. A linha sólida ilustra as oscilações de energia calculadas, exibindo um período de 1,7 T. Dessa forma, este trabalho demonstrou a possibilidade do EAB quando há interação entre complexos excitônicos carregados e o potencial vetor. Entretanto, a detecção do efeito AB óptico em partículas neutras não é trivial, visto que não é diretamente previsto para esses casos, e sua ocorrência está intrinsecamente ligada à interação do potencial vetor com uma partícula carregada.

Em contrapartida, o trabalho de Sellers e colaboradores (62) demonstrou o fenômeno por meio de oscilações na energia e na intensidade integrada dos espectros PL. Eles investigaram uma amostra de pontos quânticos tipo-II de ZnTe/ZnSe, onde o buraco está

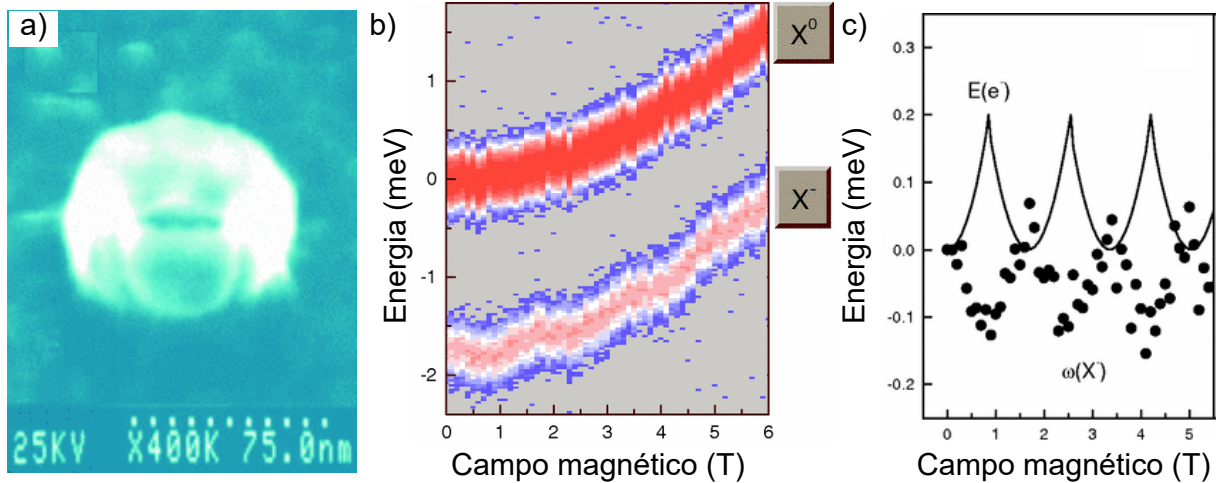


Figura 11 – a) Imagem de microscopia eletrônica do anel quântico estudado. b) Dependência da energia das emissões com relação ao aumento do campo magnético. c) Oscilações da energia do  $X^-$  calculadas (linha sólida) e experimental (pontilhado), tendo sido removido a contribuição do desvio diamagnético na energia. Imagens adaptadas de: (61).

confinado no ponto quântico e o elétron na região da barreira, conforme ilustrado no *inset* da Figura 12(a). As medições de PL foram realizadas a uma temperatura de 4 K, e o espectro resultante é apresentado na Figura 12(a).

Nessas condições, essa nanoestrutura com alinhamento de bandas do tipo-II permite a interação coulombiana entre elétron e buraco, o que leva à formação de éxcitons. No espectro, a emissão principal de menor energia (A) corresponde à recombinação excitônica dos pontos quânticos de ZnSeTe. Pares de átomos de Telúrio, que substituem o Selênio de forma isoeletrônica, formam regiões onde os éxcitons se ligam (63, 64, 65). A emissão desses éxcitons ligados é observada como um ombro (B) no espectro de PL. Por sua vez, o ombro (C), em maior energia, está associado à recombinação de éxcitons livres na matriz ZnTeSe (63).

Devido ao alinhamento de bandas, os portadores de carga são gerados em regiões radialmente separadas, o que leva à formação de um dipolo elétrico. O éxciton resultante rotaciona nessa geometria anelar com raios distintos, em função das massas efetivas diferentes do elétron e do buraco (66). Uma vez que a estrutura de bandas, no mesmo ponto, atua como uma barreira para elétrons e um poço quântico para buracos, ocorre um alinhamento lateral entre o par elétron-buraco e a geração de um momento de dipolo lateral. Tais condições são essenciais para a observação do EAB óptico proveniente de partículas neutras.

Com a aplicação do campo magnético, a energia do pico A oscila, efeito este ilustrado na Figura 12(b). As oscilações observadas na energia estão diretamente associadas à troca de momento angular das partículas em  $l = 0, -1, -2, -3$ , propriedade discutida na Equação (2.16). Além disso, o trabalho de Sellers observou oscilações de AB também na intensidade integrada da emissão excitônica do ponto quântico, conforme exibido na Figura 12(c).

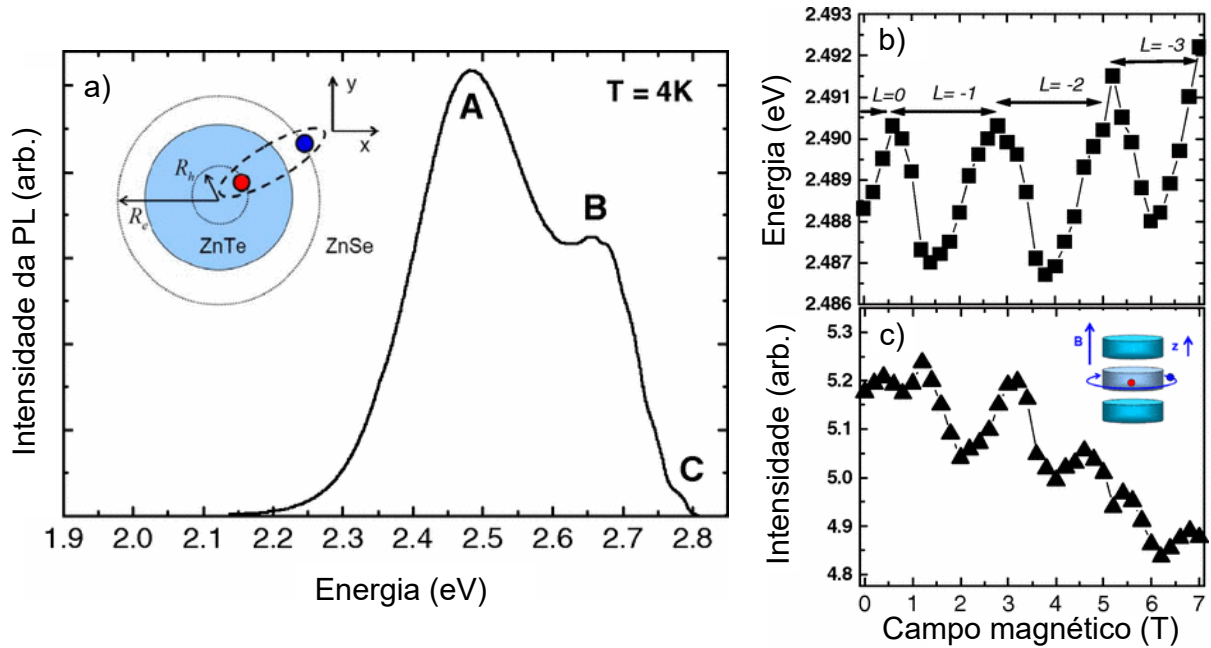


Figura 12 – a) Espectro de fotoluminescência de pontos quânticos de ZnTe/ZnSe a 4 K. O inset contém uma representação esquemática do par elétron-buraco em movimento orbital. b) Energia do pico e c) intensidade integrada dos espectros de PL do pico A em função do campo magnético aplicado. Retirados de: (62)

Portanto, para que o EAB seja observado em partículas neutras, é crucial que a separação espacial entre o par elétron-buraco gere um momento de dipolo elétrico capaz de interagir com o potencial vetor do campo magnético. A próxima seção abordará os princípios físicos que possibilitam a observação do EAB em partículas neutras.

### 2.4.2 Efeito Aharonov-Bohm em partículas neutras

Apesar de o EAB ser decorrente da interação do potencial vetor com partículas carregadas, como elétrons ou até mesmo complexos excitônicos, como o trión, o trabalho de Sellers e colaboradores demonstrou a viabilidade de sua observação em partículas neutras através das oscilações a intensidade das emissões (62). Para que esse fenômeno ocorra em partículas neutras, o par elétron-buraco deve se propagar de maneira coerente em trajetórias distintas, resultando em um momento de dipolo elétrico não nulo (67).

Essa separação espacial pode surgir de diversas assimetrias em materiais com geometria anelar. Por exemplo, em anéis quânticos de In(Ga)As com crescimento assimétrico em algumas dimensões, elétrons e buracos com massas efetivas diferentes resultam em movimentos circulares com raios distintos, mesmo em estruturas com alinhamento de bandas do tipo-I (29). Em heteroestruturas de van der Waals, essa separação de elétrons e buracos pode ocorrer devido à localização das funções de onda dos estados hibridizados de elétrons e buracos na estrutura de bandas (26).

As previsões iniciais surgiram com o trabalho teórico de Govorov e colaboradores (68), no qual os autores delinearam as condições necessárias para a observação do EAB

em partículas neutras, destacando a polarizabilidade espacial das partículas como um fator essencial. Inicialmente, sugeria-se que as oscilações fundamentais de éxcitons neutros seriam desprezíveis, dado que o tunelamento elétron-buraco apresenta amplitude muito baixa em anéis de largura finita (69, 70). Contudo, posteriormente observou-se que a polarização radial do éxciton em um anel pode, de fato, induzir modulações na força de oscilador em função do campo magnético aplicado, decorrentes do EAB.

Consideremos um elétron confinado em uma caixa e um sistema adiabático com geometria fechada, onde o elétron pode descrever ciclos completos, conforme ilustrado na Figura 13(a). Após cada ciclo, o elétron retorna ao seu estado original, acumulando uma fase topológica calculada pelo fluxo magnético quântico ( $\frac{\Phi}{\Phi_0}$ ), que é equivalente à fase de oscilação do EAB. O acúmulo de múltiplas fases é conhecido como fase de Berry<sup>3</sup>.

Em uma situação análoga, adicionando um buraco confinado em uma caixa ao sistema, sob as mesmas condições do elétron, como mostra a Figura 13(b), as duas partículas formarão um par ligado. Caso haja uma polarização espacial desse éxciton, o desenvolvimento de ciclos completos do par elétron-buraco, com cada partícula percorrendo uma trajetória distinta, resultará novamente no acúmulo de uma fase topológica. Isso levaria a uma fase relativa diretamente proporcional à intensidade do dipolo radial do par elétron-buraco. A diferença de fase surge da variação no fluxo magnético para cada caminho percorrido pelas partículas. Conseqüentemente, essa diferença de fase resultaria em alterações na luminescência proveniente da recombinação excitônica, indicando que o desvio na fase acumulada seria proporcional à separação radial do par de partículas.

A questão central, portanto, reside na criação de éxcitons polarizados. Qualquer assimetria na formação de anéis quânticos pode permitir a polarizabilidade espacial do éxciton neutro, dado que elétrons e buracos possuem massas efetivas distintas nesses sistemas.

A Figura 13(c) exibe uma imagem AFM de anéis de InAs crescidos sobre GaAs. Pequenas variações na massa efetiva dos portadores de carga os induzem a tunelar do centro em direção aos limites físicos do anel. O elétron, de menor massa efetiva, tende ao raio menor, enquanto o buraco, de maior massa efetiva, se desloca para o raio maior, conforme ilustrado pelas funções de onda dessas partículas na Figura 13(c). Esses anéis quânticos são cultivados com alturas de até 1 nm, o que implica que as dimensões radiais são maiores que a direção de confinamento dos portadores. Essa característica corrobora a hipótese de separação espacial entre os portadores de carga, que adquirem trajetórias distintas principalmente no plano.

Os éxcitons em anéis ou em pontos quânticos do tipo-II desenvolvem um movimento orbital que pode ser descrito pelo seguinte Hamiltoniano:

<sup>3</sup> A Fase de Berry é adquirida em um sistema quando um estado é transportado adiabaticamente em um caminho fechado e depende unicamente da geometria do caminho percorrido.

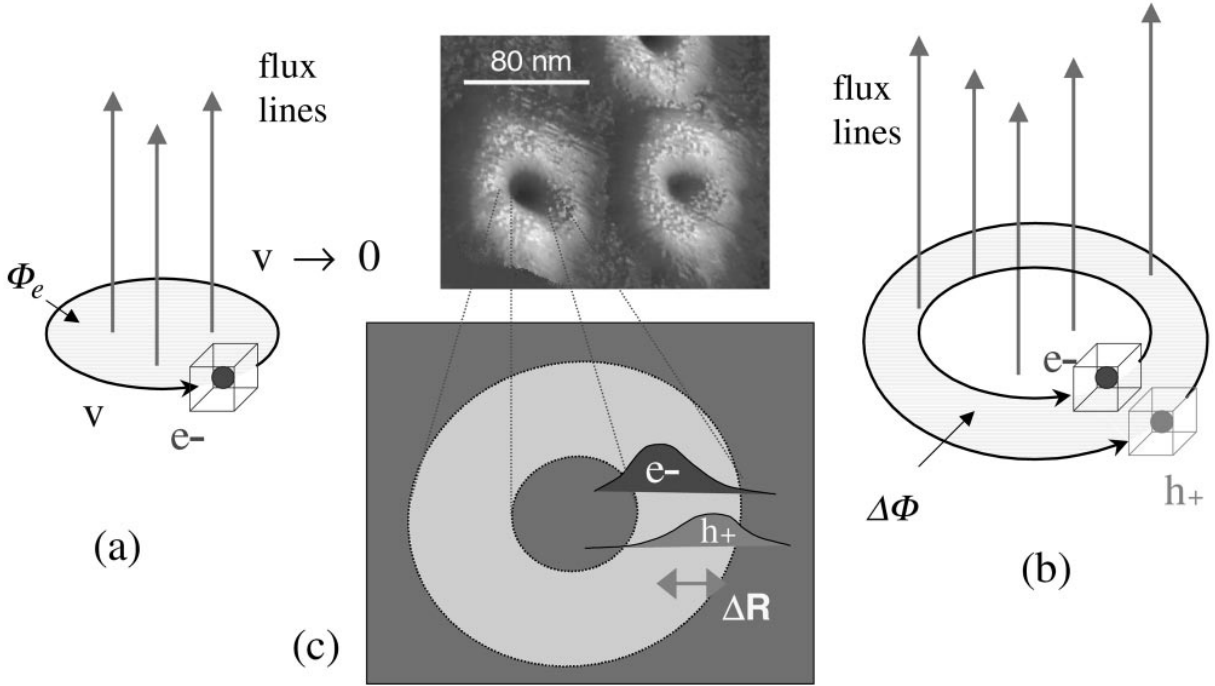


Figura 13 – a) Representação esquemática do acúmulo de fases topológicas para um elétron e b) para um éxciton. c) Imagem de AFM de um anel quântica de InAs . A diferença na massa efetiva causa uma polarização radial na rotação do elétron e buraco. Retirados de: (71, 68).

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_h + U_e + U_h + U_C(|\vec{r}_e - \vec{r}_h|), \quad (2.25)$$

sendo  $\vec{r}_{e(h)}$  as coordenadas dos portadores no plano,  $\hat{T}_{e(h)}$  são as energias cinéticas na presença de um campo magnético perpendicular ao anel,  $U_{e(h)}$  as energias potenciais e  $U_C$  é o potencial Coulombiano de atração entre as partículas. Dado que o confinamento na direção azimutal é muito maior do que na direção radial, é possível realizar uma separação de variáveis na função de onda excitônica:

$$\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = f_e(\rho_e) f_h(\rho_h) \psi(\theta_e, \theta_h), \quad (2.26)$$

na qual  $\vec{r}(\rho, \theta)$  e as funções de onda  $f_{e(h)}$  são localizadas próximas aos raios  $R_{e(h)}$ . A função de onda  $\psi$  tem sua dinâmica descrita pelo seguinte Hamiltoniano:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{exc} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e R_e^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta_e^2} - \frac{i\hbar\omega_e}{2} \frac{\partial}{\partial \theta_e} - \frac{\hbar^2}{2m_h R_h^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta_h^2} \\ & + \frac{i\hbar\omega_h}{2} \frac{\partial}{\partial \theta_h} + \frac{m_e \omega_e^2 R_e^2 + m_h \omega_h^2 R_h^2}{8} + u_C(|\theta_e - \theta_h|), \end{aligned} \quad (2.27)$$

sendo  $\omega_{e(h)} = \frac{|e|B}{m_{e(h)}c}$  a frequência ciclotrônica dos portadores de carga. Podemos então fazer a seguinte mudança de variáveis:  $\Delta\theta = \theta_e - \theta_h$  e  $\theta_0 = (a\theta_e + b\theta_h)/(a+b)$ , na qual  $\theta_{e(h)}$  são as coordenadas angulares das partículas numa estrutura anelar,  $a = m_e R_e^2$  e  $b = m_h R_h^2$ . Dessa forma o Hamiltoniano descrito anteriormente pode ser separado em termos do movimento de translação do centro de massa do éxciton e do movimento interno excitônico:

$$\hat{H}_{ext} = \hat{H}_{rot}(\theta_0) + \hat{H}_{int}(\Delta\theta). \quad (2.28)$$

As autofunções desses Hamiltonianos são escritas como  $\psi(\theta_e, \theta_h) = \psi_0(\theta_0)\psi_1(\Delta\theta)$  e  $\hat{H}_{rot}$  para o confinamento ao longo da circunferência tem a forma:

$$\hat{H}_{rot}(\theta_0) = \epsilon_0 \left[ -i \frac{\partial}{\partial \theta_0} + \frac{\Phi_{\Delta R}}{\Phi_0} \right]^2, \quad (2.29)$$

onde  $\epsilon_0 = \hbar^2/(2R_0^2M)$ ,  $R_0 = (R_e + R_h)/2$ ,  $M = (m_e R_e^2 + m_h R_h^2)/R_0^2$ ,  $\Delta R = R_e - R_h$  e  $\Phi_{\Delta R} = \pi(R_e^2 - R_h^2)B = 2\pi\Delta R R_0 B$  é o fluxo magnético através da área contida entre a trajetória do elétron e do buraco, exemplificada na Figura 13(b). Os resultados apresentados são de grande relevância para experimentos de fotoluminescência. Além disso, a variação no raio das estruturas anelares pode influenciar de maneiras distintas a resposta ao EAB. Como exemplo, o crescimento bimodal de anéis quânticos pode originar estruturas anelares de diferentes tamanhos. Nesses sistemas, anéis de menor raio podem induzir maiores quantizações devido à energia potencial do éxciton. Nesses casos, o éxciton pode ser descrito como uma única partícula em movimento, com um raio  $R_{e,h}$  menor que o raio efetivo de Bohr no semiconductor do anel ( $a_0^*$ ), ou seja,  $R_{e,h} < a_0^*$ . Por outro lado, para anéis com raios maiores, onde  $R_{e,h} > a_0^*$ , o movimento torna-se fortemente correlacionado, e o centro de massa do éxciton se desloca ao longo do anel.

Em anéis menores os elétrons e buracos se movem de forma independente e a energia desse sistema é descrita por:

$$E_{exc} = E_g + \frac{\hbar^2}{2m_e R_e^2} \left( L_e + \frac{\Phi_e}{\Phi_0} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_h R_h^2} \left( L_h + \frac{\Phi_h}{\Phi_0} \right)^2 \quad (2.30)$$

sendo  $E_g$  a energia do *bandgap* do material e  $L_e, L_h$  os momentos angulares do elétron e do buraco, respectivamente. O fluxo magnético  $\Phi_{e(h)}$  descreve como as fases se acumulam na função de onda de cada partícula em seu movimento circular em torno do anel. Em anéis maiores o éxciton está fortemente correlacionado e nesse caso a energia é dada por:

$$E'_{exc} = E'_g + \frac{\hbar^2}{2mR_0^2} \left( L + \frac{\Delta\Phi}{\Phi_0} \right)^2 \quad (2.31)$$

onde  $L = L_e + L_h$  é o momento angular total do éxciton. Essas equações mostram exatamente as diferenças entre partículas fracamente e fortemente correlacionadas, sendo que no primeiro caso o momento angular do par elétron-buraco é independente e no segundo caso o momento angular e o raio são iguais.

Adicionalmente, o trabalho de Govorov e colaboradores (68) demonstra que o aumento da intensidade do campo magnético impacta o momento angular de anéis de tamanhos distintos de maneiras diferentes. Em anéis de menor dimensão, o momento angular transita do estado fundamental  $(L_e, L_h) = (0, 0)$  para estados como  $(L_e, L_h) = (0, +1), (-1, +1), (-1, +2)$ , entre outros. Isso gera uma sequência de momentos angulares

que alternam o estado fundamental com valores de 0, 1, 0, 1, etc. Em contraste, em anéis de maiores dimensões, o efeito do campo magnético resulta em um aumento crescente do momento angular, seguindo uma progressão  $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ .

Experimentos de espectroscopia de PL são realizados por meio de excitação óptica externa, que gera pares elétron-buraco. Após um tempo específico, ocorre a recombinação dessas partículas, resultando na emissão de luz. As regras de seleção, sob a aproximação de dipolo elétrico, estipulam que apenas éxcitons com momento angular zero podem emitir fótons, configurando os chamados estados de *bright* éxcitons. A aplicação de um campo magnético, no entanto, altera o momento angular excitônico para valores diferentes de zero. Essa mudança impede que ocorram recombinações excitônicas radiativas, o que leva à formação de estados escuros (*dark* éxcitons) que não são acessíveis opticamente.

Dessa forma, a intensidade da fotoluminescência sob a ação de um campo magnético está diretamente relacionada à interação coulombiana excitônica, que por sua vez é associada ao raio dos anéis. O trabalho de Teodoro e colaboradores (29) foi pioneiro ao demonstrar experimentalmente esse efeito em experimentos de magneto-PL. O experimento foi conduzido por meio da análise da PL em função de um campo magnético aplicado perpendicularmente a uma amostra de anéis quânticos de InAs/GaAs. Essa estrutura, do tipo-I, permite que elétrons e buracos coexistam na mesma região espacial da amostra. A Figura 14(a) exibe os espectros de PL a 0 e 15 T, em uma temperatura de 2 K. O pico de menor energia, QR1, foi associado pelos autores à emissão proveniente de anéis com raios menores (11,6 nm), enquanto QR2 foi atribuído a anéis maiores (22,5 nm).

Nesse estudo, os autores investigaram que as assimetrias nas dimensões dos anéis quânticos, resultantes da técnica de crescimento bimodal, causavam oscilações na força de oscilador excitônica, induzidas pelo aumento do fluxo do campo magnético. Essas oscilações se manifestaram principalmente na intensidade integrada da PL, como mostram as Figuras 14(b) e 14(c). Nesse caso, observou-se que o período de oscilação do EAB foi diferente entre os anéis devido às suas dimensões radiais também serem distintas, conforme discutido nas Equações (2.30) e (2.31), visto que o fluxo magnético quântico ( $\Phi_0$ ) através dos anéis é diferente.

Em síntese, a observação do EAB óptico em nanoestruturas semicondutoras de materiais III-V evoluiu de previsões teóricas para demonstrações experimentais cruciais. Inicialmente restrito a partículas carregadas, o fenômeno foi estendido a éxcitons neutros, como evidenciado pelo trabalho de (29). Nesses sistemas, a existência de um momento de dipolo elétrico no par elétron-buraco, induzido por assimetrias na geometria anelar ou nas propriedades do material, é fundamental para a geração de oscilações AB. Essas assimetrias podem ser intrínsecas, devido às diferentes massas efetivas dos portadores, ou resultantes do processo de crescimento da nanoestrutura. A modulação da força de oscilador excitônica em função do campo magnético, que se manifesta nas oscilações da intensidade integrada

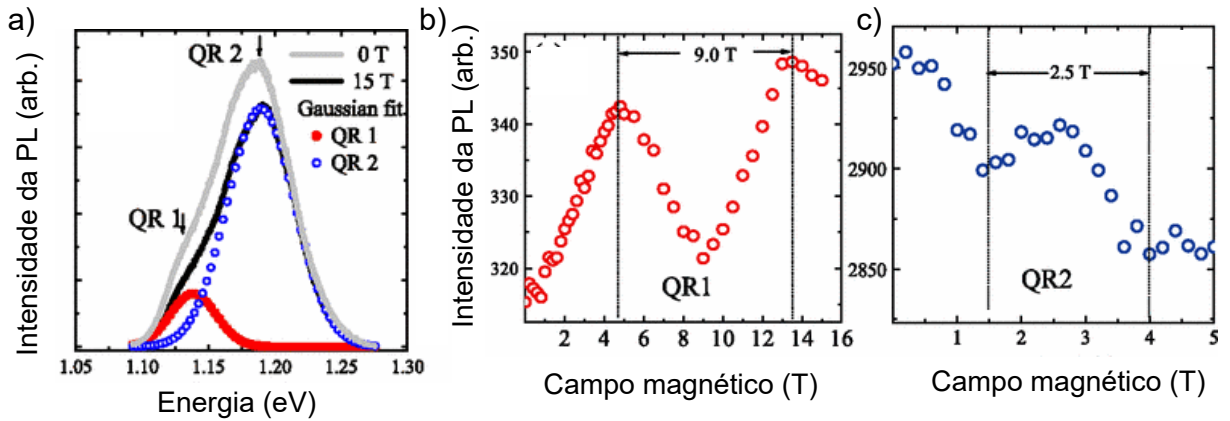


Figura 14 – a) Espectro de fotoluminescência de anéis quânticos de InGaAs a temperatura de 2 K. b) Representação esquemática dos anéis quânticos de menor raio (R1) e maior raio (R2). c) e (d) são as curvas de intensidade integrada dos picos QR1 e QR2 em função do campo magnético, respectivamente. Retirados de: (29).

da PL, serve como uma clara assinatura da fase de Berry acumulada pela função de onda do éxciton. Este avanço sublinha a importância da correlação elétron-buraco e das sutis perturbações nas simetrias para desvendar fenômenos quânticos em nanoestruturas do tipo-I. Deste modo, outras nanoestruturas investigadas mostraram a viabilidade do EAB em elétrons em materiais 2D, o que será foco da discussão na próxima seção.

### 2.4.3 Efeito Aharonov-Bohm em bicamadas de grafeno

As propriedades eletrônicas das bicamadas rotacionadas de grafeno têm despertado considerável interesse na comunidade científica na última década, em função dos fenômenos extraordinários observados como a supercondutividade anômala (72, 20) e a formação de isolantes de mott (73). Embora os efeitos físicos resultantes do empilhamento de duas camadas de grafeno com um ângulo de rotação de  $1,1^\circ$  sejam notáveis, a estrutura eletrônica para ângulos  $\theta \ll 1^\circ$  difere qualitativamente daquela formada no "ângulo mágico". Em ângulos muito pequenos, a rede de moiré sofre uma reconstrução devido a tensões mecânicas presentes na rede, o que leva ao surgimento de domínios triangulares de área submicrométrica com empilhamento do tipo Bernal (AB e BA), ilustrado na Figura 15(a) como triângulos brancos e cinzas, respectivamente (74, 75, 22).

Nesse contexto, o trabalho de Xu e colaboradores (23) investigou as propriedades físicas de uma bicamada de grafeno rodada com um ângulo de  $0,1^\circ$ , conhecida como *marginally twisted graphene* (MTG). Nesse estudo, foram reportadas oscilações de Aharonov-Bohm em experimentos de magnetorresistência na MTG. Com a aplicação de tensões de *gate* na MTG, as regiões AB e BA transitam de um estado metálico para um estado isolante, devido à abertura de um *gap* de energia (74, 76). Nessas condições, a MTG mantém sua condutividade nas paredes de domínio entre as regiões AB e BA, formando uma rede triangular unidimensional (1D) que permite o transporte balístico de elétrons (74, 77, 78, 79).

Com o aumento da intensidade do campo magnético, a resistência ( $\rho$ ) observada oscila, conforme ilustrado na Figura 15(b). Os elétrons, sob a influência do campo magnético na super-rede, propagam-se ao longo da rede triangular através dos canais formados entre as regiões de domínio AB/BA (representados pelas linhas vermelhas, azuis e verdes na Figura 15(a)). Dessa forma, o transporte dos elétrons nos caminhos fechados triangulares gera um acúmulo de fases, claramente demonstrado pelas oscilações observadas em baixos campos na Figura 15.

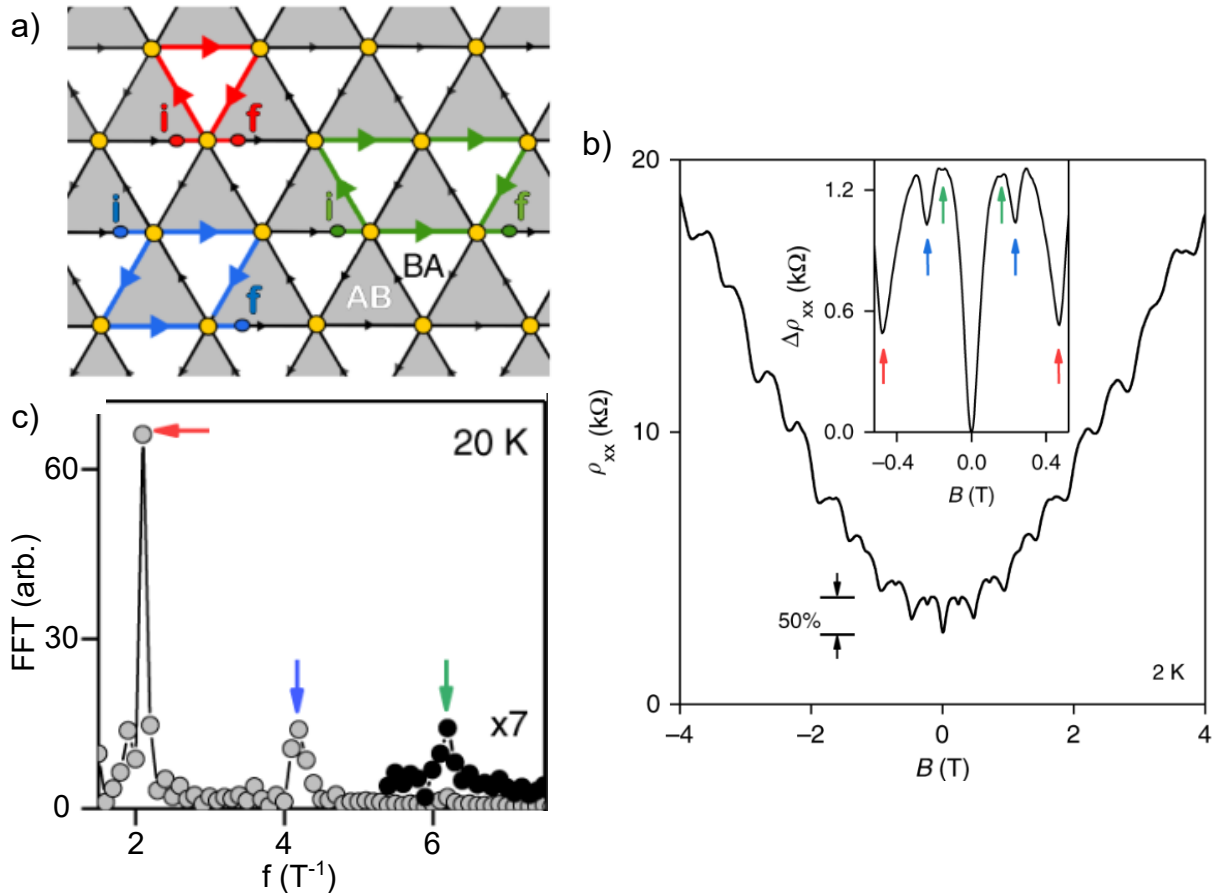


Figura 15 – a) Representação esquemática da MTG: a rede reconstruída forma uma rede triangular 1D nas paredes de domínio AB/BA. As regiões brancas e cinzas representam os domínios com empilhamento Bernal. Os círculos amarelos são regiões com empilhamento AA. As setas pretas representam a direção de propagação do elétron naquele canal. As setas coloridas são responsáveis pelas trajetórias de interferência AB na rede. b) Curvas de magnetoresistência no ponto de neutralidade com ( $T = 2$  K). Inset: Zoom próximo de 0 T. As setas marcam os harmônicos das oscilações AB relacionado aos caminhos descritos em (a). c) Análise da Transformada rápida de Fourier. Os picos estão marcadas com setas da mesma cor que em (a) e (b), representando o período das oscilações AB. Adaptado de: (23)

Os autores associaram as oscilações em baixos campos como geradas pelo EAB, tendo sido atribuídas aos estados eletrônicos que interferem devido à propagação do elétron pelo caminho vermelho. Além disso, o trabalho reportou a formação de oscilações de ordens harmônicas superiores, evidenciadas pelos *loops* azul e verde na Figura 15(c). Os autores também calcularam a transformada de Fourier (FFT) da curva de resistividade em função do campo magnético, e o resultado demonstrou picos de amplitude da FFT para algumas frequências. A principal ordem de interferência apresentou um período

de  $\Delta B = 0,48 \pm 0,02$  T, e as ordens maiores corresponderam a frações desse período, especificamente  $\Delta B/2$  e  $\Delta B/3$ .

Outro trabalho que observou oscilações AB em medidas de magneto-transporte em MTG foi de De Beule e colaboradores (30). Nesse trabalho os autores analisaram e formalizaram teoricamente como os estados quirais da rede 1D formada na MTG com aplicação de *gate* e níveis de Landau nesse material trabalham em conjunto e geram oscilações AB. Ainda, eles investigaram que os canais balísticos ocorrem na parede de domínio entre as regiões AB e BA e os centros AA (vértice dos hexágonos na rede de moiré) são centros de espalhamento dos portadores de carga. Desse modo, foi observado que o efeito AB na MTG ocorre devido a interferência dos portadores de carga com o potencial vetor associado ao fluxo magnético quântico através da célula de moiré na qual ocorre o transporte balístico.

Desse modo, a observação do EAB já foi demonstrada experimentalmente para elétrons em medidas de magneto-transporte em bicamadas de grafeno rotacionadas. No entanto, o EAB óptico ainda não foi experimentalmente observado em TMDs. Assim, como detalhado na próxima seção, o objetivo deste trabalho é apresentar a observação do efeito AB óptico em uma bicamada rodada de MoS<sub>2</sub>, bem como definir os objetivos que corroboram tal observação.

# Objetivos

Este trabalho se propõe a investigar os efeitos magneto-excitônicos em amostras de bicamadas de MoS<sub>2</sub> com um ângulo de rotação próximo a 60°. Para isso, será empregada a técnica de PL dependente da polarização circular sob a aplicação de campos magnéticos. O foco principal da investigação será na observação inédita de biéxcitons de moiré e o comportamento oscilatório da intensidade das emissões associadas a diferentes estados de éxcitons neutros e hibridizados.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Compreender as distinções entre os espectros de PL da monocamada e da bicamada.
- Analisar a influência da potência de excitação na intensidade dos picos de PL.
- Analisar o impacto do campo magnético no comportamento dos complexos excitônicos na bicamada rodada.

# Métodos experimentais

A obtenção de cristais bidimensionais a partir de materiais lamelares como grafeno, nitreto de boro hexagonal (hBN) e dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) representa um avanço significativo para o desenvolvimento das heteroestruturas de van der Waals (vdWHs). A manipulação e montagem dessas estruturas resultam em amostras com dimensões micrométricas. Além disso, a emergência de novos fenômenos físicos nesses sistemas, devido às intensas interações luz-matéria, possibilita a ampla aplicação de técnicas espectroscópicas para a investigação de efeitos como o acoplamento spin-vale e a interação do spin com campos magnéticos.

Este capítulo apresenta uma descrição do processo de fabricação das estruturas vdWHs, com ênfase na montagem de homobicamadas rotacionadas encapsuladas por hBN. Para a caracterização das propriedades estruturais, ópticas e relacionadas ao spin, foram empregadas as técnicas de geração de segundo harmônico polarizado (P-SHG) e magneto-microPL (magneto- $\mu$ PL). Incluímos, neste capítulo, uma introdução aos fenômenos físicos envolvidos nesses métodos aplicados aos TMDs.

## 4.1 Preparação das bicamadas rotacionadas

As amostras utilizadas neste trabalho foram previamente preparadas no Lab-Twist da Universidade Federal do Ceará pelo Dr. Andreij de Carvalho Gadelha, Luciano de Almeida.

Neste trabalho, foi estudada uma amostra (TBM) formada por bicamadas rotacionadas de MoS<sub>2</sub> com ângulo de 59,6° como medido via P-SHG. Os processos de fabricação incluem a esfoliação mecânica das monocamadas, o encapsulamento com nitreto de boro hexagonal e a aplicação da técnica *tear-and-stack* para formar a bicamada rotacionada. Além disso, a TBM foi construída sobre contatos de ouro fabricados por litografia em um substrato de SiO<sub>2</sub>, visando a aplicação de *gate*. Essa metodologia demonstrou ser eficiente para a produção de amostras de alta qualidade para medidas ópticas, e seus processos serão detalhados a seguir.

Inicialmente, as monocamadas de MoS<sub>2</sub> foram esfoliadas do cristal natural pelo método de esfoliação micromecânica (80), resultando em flocos de espessura atômica com áreas da ordem de dezenas a centenas de micrômetros. Esses flocos 2D foram transferidos para um substrato de poli(dimetilsiloxano) (PDMS), que possibilita a transferência a seco de amostras com grandes áreas (81). Em seguida, as amostras foram transferidas do PDMS para um substrato de Si/SiO<sub>2</sub> por um método a seco, reduzindo a possibilidade de

contaminação.

Para empilhar duas monocamadas, utilizou-se uma plataforma de nanomanipulação, como ilustrado na Figura 16(a), e o método *tear-and-stack*. A plataforma possui dois conjuntos de micromanipuladores xyz, permitindo o deslocamento da amostra: um localizado na haste e outro na base do microscópio. A haste de manipulação é feita de vidro, possibilitando a observação da amostra por uma vista superior em um microscópio. Nessa haste foi instalada uma microestampa (Figura 16(b)) confeccionada a partir de microgotas de PDMS, revestida com policloreto de vinila (PVC), que possibilita a nanomanipulação devido às suas propriedades termoplásticas (82). A base do microscópio, além do micromanipulador, contém um goniômetro para rotacionar a amostra em um ângulo  $\theta$  e uma resistência elétrica para aquecimento do sistema. Conforme a Figura 16(c)

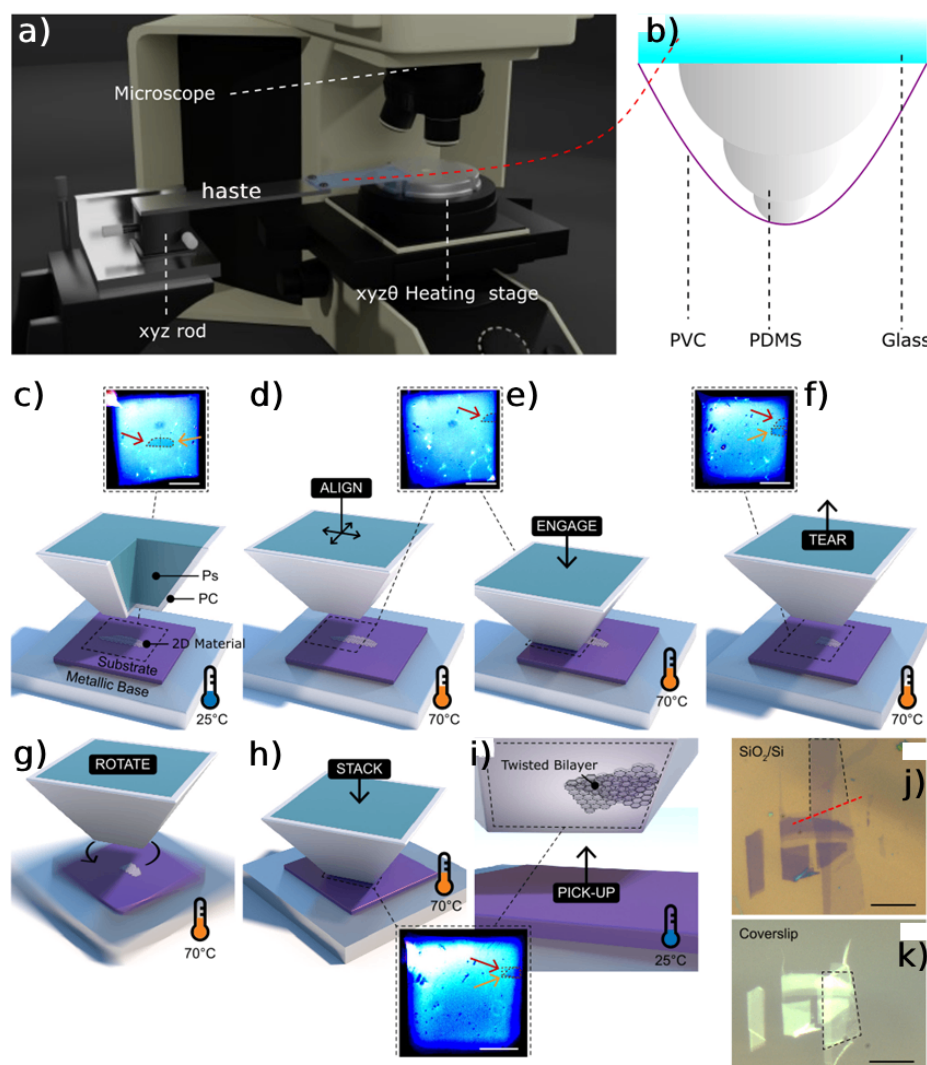


Figura 16 – a) Ilustração da plataforma de nanomanipulação. b) Representação da microestampa de PDMS recoberta por PVC. c-i) Descrição da preparação de amostras 2D rotacionadas pelo método *tear-and-stack*. j-k) Imagens ópticas do antes e depois de fabricar uma bicamada de grafeno rotacionada (c-k retirados de (83)).

ilustra, a plataforma de nanomanipulação contém o substrato, a monocamada do material

de interesse e, acima, uma estampa com formato piramidal de base quadrada<sup>1</sup>. A estampa é então alinhada à região da monocamada que será cortada, como demonstrado na Figura 16(d). Após o alinhamento, a estampa é abaixada até que a estampa toque a monocamada (Figura 16(e)). Aquecendo a plataforma a 70°C, a estampa adere à região da monocamada a ser cortada, e o corte é efetuado ao erguer a estampa com a monocamada (o processo de *tear*, mostrado na Figura 16(f)).

Como exibido na Figura 16(g), a monocamada é rotacionada até o ângulo desejado (neste trabalho, 58°). Em seguida, realiza-se o *stack*, que consiste na deposição da monocamada cortada sobre a monocamada remanescente no substrato, processo visível na Figura 16(h). Por fim, as duas monocamadas são transferidas a seco para qualquer substrato de interesse (Figura 16(i)), utilizando uma temperatura de 150°C para transferir a amostra. Esse método de manipulação e transferência de camadas é denominado *pick-up* (84) e é crucial para a construção de heteroestruturas via esfoliação micromecânica, como pode ser observado na imagem óptica de uma bicamada de grafeno rotacionada produzida anteriormente na Universidade Federal do Ceará (Figura 16(j-k)).

Como caracterização prévia da amostra, foram obtidos mapas de PL e Raman, conforme ilustrado na Figura 17(a). As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, utilizando um microscópio de imageamento Raman e PL modelo WITec (Oxford Instruments), em uma região de  $30 \times 30 \mu\text{m}$ .

A amostra é, na verdade, um dispositivo projetado com o objetivo de possibilitar o estudo de propriedades optoeletrônicas em bicamadas rotacionadas com ângulos próximos de 60°. No entanto, tais propriedades não foram investigadas neste trabalho e, por essa razão, os contatos de ouro não foram representados na Figura 17(b). Apesar disso, tanto no mapa Raman quanto no de PL é possível observar a influência do ouro na região da heteroestrutura devido a maior intensidade com relação a região que não está sobre o ouro. Ainda assim, as regiões onde foram realizadas as medidas expostas neste trabalho estão posicionadas sobre o contato metálico, de forma que não há influência direta na análise dos mapas Raman e PL provenientes da heteroestrutura.

Observa-se, no mapa Raman da Figura 17(a), um aumento na intensidade do sinal conforme cresce o número de camadas. O sinal Raman do MoS<sub>2</sub> é caracterizado principalmente pela presença dos modos E' e A', sendo estes os espalhamentos de maior importância para a identificação do número de camadas. O pico E' está associado às vibrações assimétricas no plano dos átomos S–Mo–S, enquanto o modo A' está relacionado às vibrações fora do plano dos átomos de enxofre. Assim, à medida que o número de camadas aumenta, há um incremento significativo na intensidade dos picos Raman, tanto devido ao maior acoplamento da luz com o material quanto pela maior massa vibracional

<sup>1</sup> Para a fabricação desta amostra foi utilizado as microgotas de PDMS, porém, a Figura 16 foi retirada de outro trabalho na qual se utiliza a estampa piramidal.

no eixo  $z$  (85, 86).

Já no mapa de PL apresentado na Figura 17(b), observa-se que a intensidade da emissão é inversamente proporcional ao número de camadas, em concordância com os efeitos de transição do *bandgap* de indireto para direto e com a redução do confinamento dos estados conforme o número de camadas aumenta — efeitos já discutidos na Seção 2.1. Dessa forma, com base nos mapas de Raman e PL, escolheu-se realizar as medidas de magneto-PL em uma região livre de bolhas ou outros defeitos visíveis. Além disso, para atestar a uniformidade da emissão, foi realizada uma varredura na região ao redor do *spot* do laser.

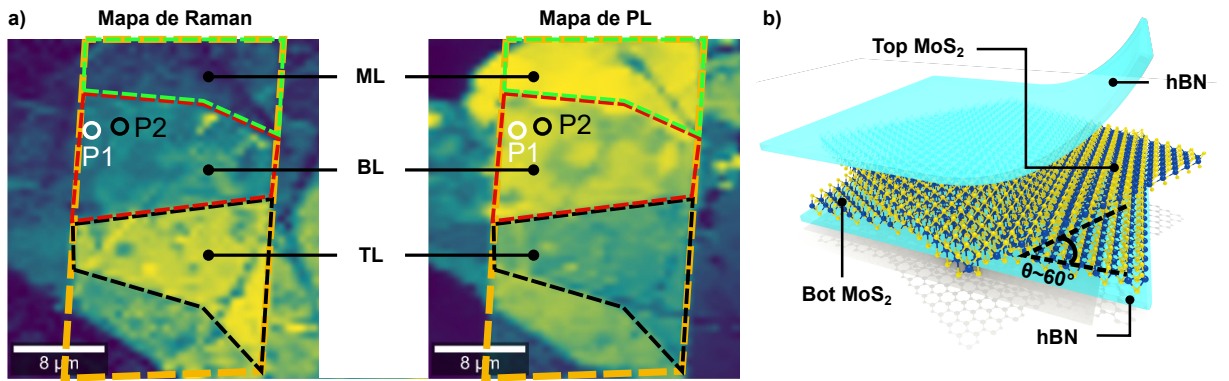


Figura 17 – a) Mapas de Raman e PL da amostra contendo 3 regiões: monocamada (ML), tracejada em verde; bicamada (BL) tracejada em vermelho; tricamada (TL), tracejada em preto. A região tracejada em amarelo é referente ao ouro abaixo da heteroestrutura b) Representação da região da bicamada rotacionada com ângulo próximo de  $60^\circ$ .

## 4.2 Determinação do ângulo de rotação por microscopia de segundo harmônico

Na física clássica, as propriedades ópticas dos materiais podem ser descritas a partir da interação de um campo eletromagnético com um dipolo oscilante. Ao incidir luz sobre um material, sua resposta óptica a esse campo pode ser representada pela polarização  $P(\omega)$ , expressa como uma série de potências da intensidade do campo óptico  $E(\omega)$ :

$$P(\omega) = P^L(\omega) + P^{NL}(\omega) = \epsilon_0 \left[ \chi^{(1)} E(\omega) + \chi^{(2)} E^2(\omega) + \dots + \chi^{(k)} E^k(\omega) \right], \quad (4.1)$$

onde  $P^L(\omega)$  descreve a resposta óptica linear,  $P^{NL}(\omega)$  corresponde à resposta associada aos termos de ordem superior (não lineares) e  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo. Já  $\chi^{(k)}$  representa a suscetibilidade óptica de ordem  $k$ , a qual depende do material e é um tensor de ordem  $k + 1$ . Este termo de suscetibilidade relaciona todas as três coordenadas cartesianas ( $x, y, z$ ) da polarização com a interação luz-matéria, ou seja, com o acoplamento entre o campo elétrico da luz e o dipolo oscilante. Dessa forma, para excitações ópticas de baixa intensidade, a polarização é dominada pelo termo linear:

$$P^L(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(\omega). \quad (4.2)$$

Aqui,  $\chi^{(1)}$  representa a suscetibilidade óptica linear, amplamente conhecida por descrever diversos fenômenos convencionais, sendo a absorção óptica o principal deles, onde a permissividade dielétrica do meio óptico é dada por  $\epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega)$ .

Por outro lado, se a intensidade luminosa for suficientemente alta, ou se a suscetibilidade óptica não linear for significativa, os efeitos não lineares ( $k \geq 2$ ) tornam-se relevantes, permitindo outros tipos de caracterização óptica. Tais efeitos resultam em uma polarização  $P(\omega)$  que pode oscilar em frequências distintas da luz incidente. Neste trabalho, abordaremos fenômenos ópticos de primeira ordem (PL) e de segunda ordem (geração de segundo harmônico), desconsiderando efeitos de ordens superiores por serem desprezíveis nas condições experimentais utilizadas.

### 4.2.1 Geração de segundo harmônico em TMDs

Efeitos ópticos não lineares de segunda ordem são tipicamente descritos pela suscetibilidade óptica não linear de segunda ordem,  $\chi^{(2)}$ , como mostrado na Equação 4.1. No processo de geração de segundo harmônico (SHG), a fluência da excitação — controlada pela potência e pela largura de pulso do laser — deve ser suficientemente alta para que dois fótons com a mesma frequência  $\omega$  sejam convertidos em um único fóton com frequência  $2\omega$ , como ilustrado na Figura 18(a). Variando a polarização da luz incidente e/ou a orientação da interface do material em relação ao feixe, é possível acessar diferentes componentes do tensor  $\chi^{(2)}$ , revelando informações sobre a simetria cristalina e a intensidade dos processos ópticos não lineares. Assim, é possível realizar medidas variando a polarização da luz linearmente polarizada incidente sobre a superfície do material, permitindo acessar as propriedades de simetria.

Por razões de simetria, apenas materiais não centrossimétricos apresentam efeitos ópticos não lineares de ordem par ( $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(4)}$ ,  $\chi^{(6)}$ , ...). Assim, a quebra da simetria de inversão nas monocamadas de TMDs permite investigar a orientação dos eixos cristalinos *armchair*, como pode ser observado na Figura 18(b) e *zig-zag* por meio da geração de segundo harmônico polarizada. As monocamadas de TMDs mais estudadas apresentam fase 2H (como discutido na Seção 2.1) e pertencem ao grupo de simetria  $D_{3h}$  ( $\bar{6}m2$ ), que é não centrossimétrico. Esse conjunto de simetrias depende do número de camadas: para número par de camadas, a estrutura se torna centrossimétrica, levando a  $\chi^{(2)} = 0$  e, conseqüentemente, à ausência de sinal SHG. Por outro lado, para número ímpar de camadas, a simetria de inversão é quebrada e o material apresenta resposta não linear.

A partir do tensor de suscetibilidade e da componente não linear da Equação 4.1, pode-se obter o padrão angular da intensidade do SHG para o caso em que a polarização da excitação e da detecção são lineares e são giradas juntamente através da expressão:

$$I^{SHG} \propto \cos^2 [3(\theta - \theta_0)], \quad (4.3)$$

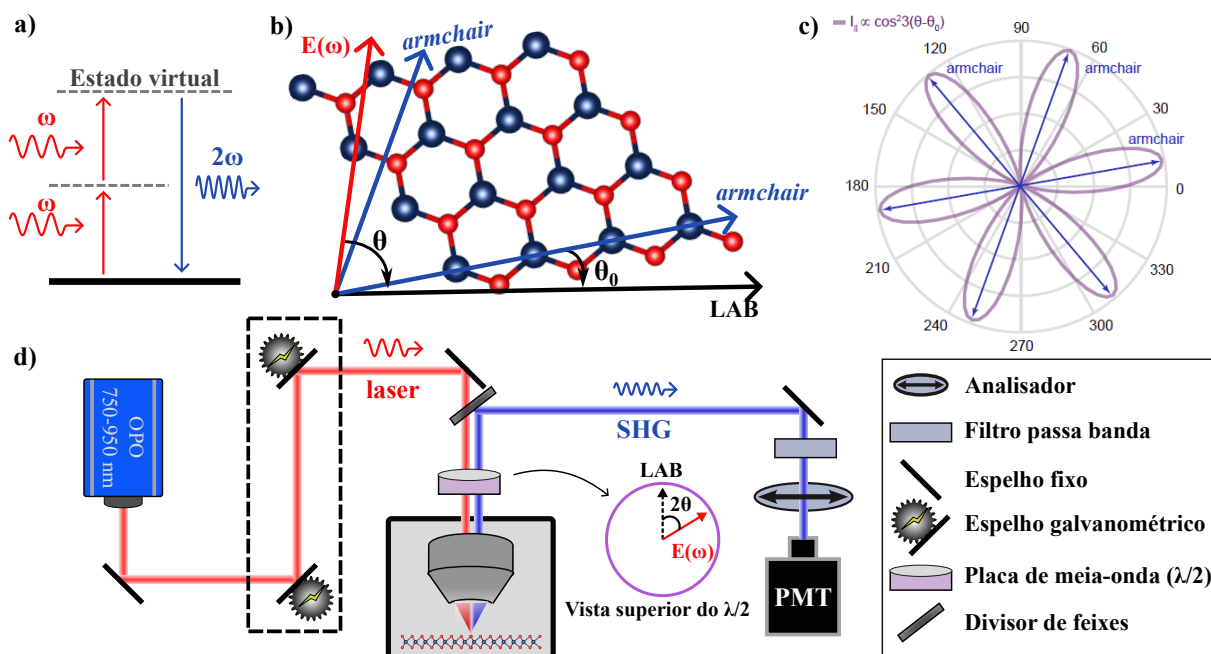


Figura 18 – a) Representação esquemática do processo de geração do SHG com excitação não ressonante. b) Orientação entre a polarização linear da excitação, o eixo do laboratório (LAB) e o eixo *armchair* do TMD. c) Polar plot da intensidade de SHG calculada em um cristal não-centrossimétrico. A intensidade é coletada em função do ângulo de excitação. (b e c adaptados de (87)) d) Sistema óptico utilizado para as medidas de P-SHG. O laser pulsado é guiado até um microscópio contendo uma lente objetiva que focaliza o feixe na amostra. A placa de meia-onda permite variar o ângulo da polarização linear incidida na amostra. O sinal SHG é coletado por uma fotomultiplicadora e então tratado por um computador.

onde  $\theta_0$  é o ângulo entre o eixo *armchair* do cristal e o chamado "eixo do laboratório", usado como referência nas medidas de SHG, e  $\theta$  é o ângulo da polarização linear incidente (88). Assim, essa equação gera um padrão de seis pétalas que carrega a geometria hexagonal dos TMDs na qual o máximo de intensidade coincide com a direção do eixo *armchair* do cristal, como demonstrado na Figura 18(c).

#### 4.2.2 Montagem experimental: Geração de segundo harmônico polarizado

As medidas de geração de segundo harmônico foram realizadas por Leandro Malard e Rafael Rojas na Universidade Federal de Minas Gerais. Essa medida foi realizada em diferentes pontos da amostra TBM e o método de obtenção do ângulo baseou-se na comparação entre uma das monocadamas da amostra e a região da TBM.

O *setup* óptico utilizado para as medidas de P-SHG na amostra TBM está representado na Figura 18(d). A amostra foi excitada por um feixe gerado por um oscilador paramétrico óptico (OPO, APE picoEmerald), que permite o uso de três linhas de laser: o feixe *signal*, sintonizável de 750 a 950 nm; o feixe de bombeio com comprimento de onda

fixo em 1064 nm; e o feixe *idler*, ajustável na faixa do infravermelho médio a distante (1210–1830 nm). Todos os feixes possuem largura de pulso de 7 ps e taxa de repetição de 80 MHz.

O feixe *signal* é guiado até um par de espelhos galvanométricos (LaVision BioTec), acoplados a um microscópio *Nikon*, os quais possibilitam a varredura do laser sobre a superfície da amostra. O feixe incidente atravessa uma placa de meia-onda (400–800 nm) e, em seguida, é focalizado na amostra por uma lente objetiva de 40x com abertura numérica de  $NA = 0,95$ . A resposta não linear da amostra retorna pelo mesmo caminho óptico, sendo afetada pela placa de meia-onda girando a sua polarização.

O feixe de emissão é então guiado para um analisador com polarização fixa na direção horizontal e, posteriormente, detectado por um tubo fotomultiplicador, que permite a aquisição rápida da intensidade luminosa. As imagens de P-SHG são obtidas girando o eixo da placa de meia-onda de 0 a  $90^\circ$ , com passos de  $2^\circ$  — o que equivale a uma varredura angular de 0 a  $180^\circ$  da polarização linear incidente na amostra.

O sinal de SHG medido apresenta uma dependência angular do tipo  $\cos^2(3\theta)$ ; assim, a varredura do ângulo de polarização incidente é suficiente para obter informações sobre a orientação relativa do eixo *armchair* da monocamada.

### 4.2.3 Interpretação dos resultados de P-SHG

No processo de fabricação da amostra por esfoliação o ângulo entre as monocamadas foi estabelecido no goniômetro como  $58^\circ$ . Apesar disso, a incerteza do goniômetro e as interações entre as camadas pode gerar rugosidades e mudanças no ângulo observado. A Figura 19(a) contém o mapa de SHG não-polarizado, permitindo observar as regiões de monocamada (ML1 e ML2 em azul e verde, respectivamente) e a região de bicamada (TBM, em vermelho).

Além disso, ao analisarmos a medida de SHG não polarizado nas regiões de monocamada mostradas na Figura 19(a), observamos que a ML1 e a ML2 apresentam respostas não lineares significativamente diferentes em intensidade, o que pode estar relacionado à presença do contato de ouro abaixo da ML1 (89).

Dessa forma, uma nova metodologia foi utilizada para a determinação do ângulo entre as monocamadas, baseada na comparação entre a resposta da região ML1 e de uma região da bicamada. A interpretação destes resultados foi realizado por Leandro Malard e Rafel Rojas baseado nas metodologias expostas em: (90, 91, 88).

Primeiramente, as medidas de P-SHG realizadas na ML1 foram analisadas pela expressão da Equação 4.3. Com isso, foi obtido um valor de  $\theta_1 = 13,8^\circ$  para a ML1. Na sequência, a orientação  $\theta_2$  para a ML2 foi determinada analisando o P-SHG medido na região da bicamada com o seguinte ajuste :

$$I_{SHG}(\theta) = \cos^2[1,5(\theta_1 - \theta_2)] \cdot \cos^2[1,5(\theta_1 + \theta_2 - 3\phi)], \quad (4.4)$$

na qual  $\phi$  é a polarização do laser incidente,  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são a orientação das duas monocamadas em relação ao eixo do laboratório. Para a região destacada em verde na Figura 19(a), tal ajuste forneceu  $\theta_2 = 73,4^\circ$ , e portanto um ângulo de rotação ( $\theta_2 - \theta_1$ ) de  $59,6^\circ$ . Esse ângulo próximo a  $60^\circ$  é corroborado pela antifase (isto é, defasagem de aproximadamente  $30^\circ$ ) entre as pétalas da ML1 e da região de bicamada (90, 91).

Apesar das intensidades absolutas de SHG na região da bicamada apresentarem valores superiores ao normalmente observados para esse ângulo, esse comportamento pode ser atribuído a efeitos externos não considerados no modelo — como a presença do substrato de ouro, tensões locais ou dobras na amostra, que podem amplificar o sinal de SHG (89). Essas variações de intensidade, no entanto, não comprometem a determinação do ângulo relativo entre as monocamadas, uma vez que a fase das pétalas é um parâmetro robusto e altamente sensível ao ângulo de rotação. Assim, a principal interpretação é que o ângulo de rotação entre as duas monocamadas de MoS<sub>2</sub> se encontra em torno de  $60^\circ$ .

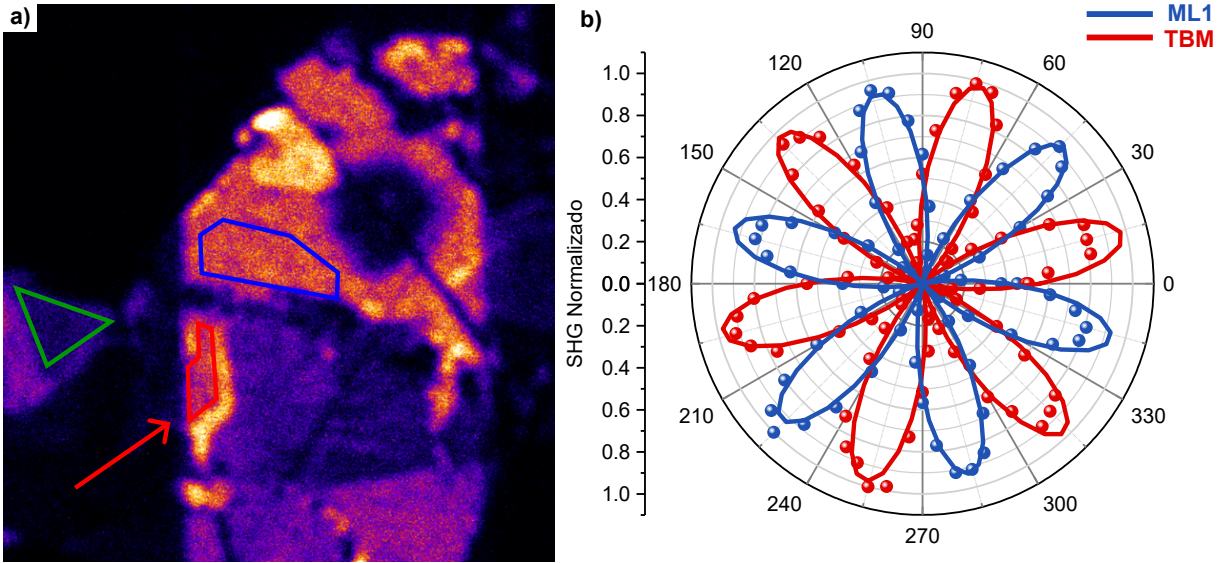


Figura 19 – a) Mapa de SHG não polarizado. As regiões demarcadas em azul, vermelho e verde são as ML1, ML2 e TBM, respectivamente. b) Determinação do ângulo da região de interesse. As pétalas demonstram o eixo de direção *armchair* das monocamadas. Já o da TBM representa um eixo *armchair* efetivo da superrede de moiré.

#### 4.2.4 Espectroscopia óptica linear: $\mu$ PL

A Figura 20a exhibe os processos necessários para a PL. A PL ocorre a partir da absorção de luz monocromática ( $E_{exc}$ ) com energia suficiente para excitar um elétron da BV para a BC, gerando um par elétron-buraco. A recombinação radiativa desse par resulta na emissão de luz ( $E_{PL}$ ). Os processos de relaxação dos portadores de carga podem apresentar dinâmicas bastante complexas, dependendo da energia de fotoexcitação e da estrutura de bandas do material investigado. Em materiais com *bandgap* direto, o elétron excitado na BC possui o mesmo momento cristalino  $k$  do buraco na BV, podendo manter

coerência em momento e spin. Já em materiais com *bandgap* indireto, o elétron excitado pode relaxar para um estado de menor energia na BC com momento distinto daquele do buraco. Nesses casos, a recombinação radiativa ocorre com o auxílio de fônons, resultando em uma energia de emissão diferente da observada em materiais de *bandgap* direto.

Os portadores de carga fotoexcitados relaxam até os vértices das bandas de energia, onde podem formar éxcitons com energia de ligação  $E_{\text{lig}}$ . Após a recombinação do par elétron-buraco, a energia excedente é emitida na forma de fótons, cuja energia corresponde ao *bandgap* ( $E_{\text{gap}}$ ) do material subtraída da energia de ligação do éxciton, quando houver esta ligação. Dessa forma, a técnica de PL tem sido amplamente utilizada na caracterização de TMDs, como mostrado na Figura 20(b), representando o espectro obtido de uma amostra de MoSe<sub>2</sub> encapsulada por hBN. Esses materiais atomicamente finos exibem propriedades fotoluminescentes únicas, que refletem de maneira distintiva sua estrutura de bandas, fenômenos excitônicos e hibridização de estados em heteroestruturas de van der Waals (vdWHs). Como discutido na Seção 4.1, as amostras estudadas neste trabalho apresentam dimensões micrométricas. Assim, para a excitação e detecção dessas amostras, é utilizada a técnica de microscopia confocal. O *setup* óptico para a realização das medidas de  $\mu$ PL será descrito na próxima seção.

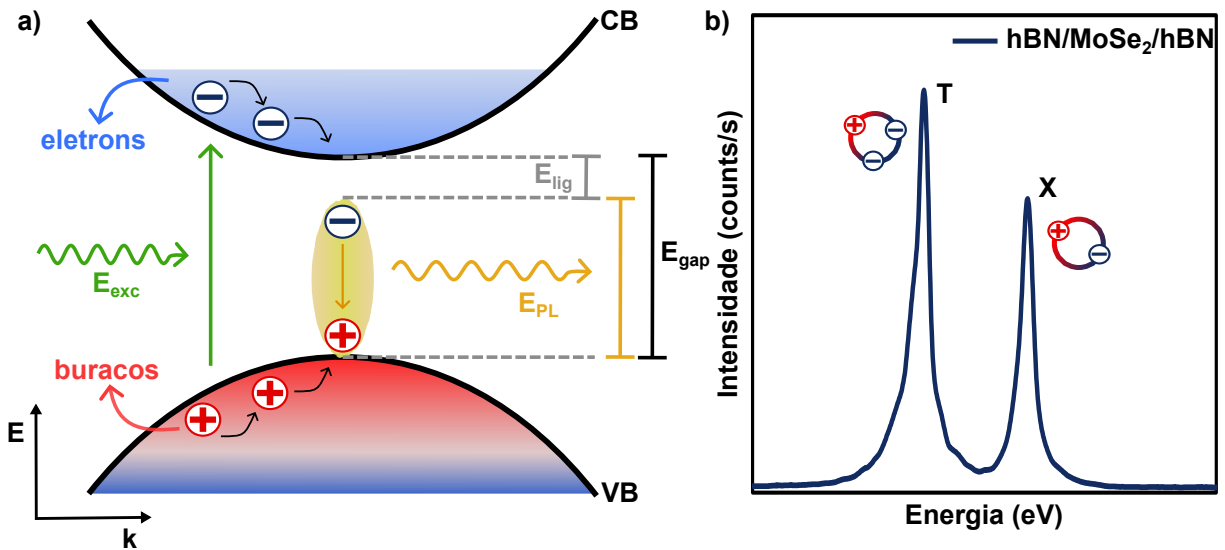


Figura 20 – (a) Representação esquemática dos processos de PL em materiais semicondutores. A excitação óptica ( $E_{\text{exc}}$ ) promove um elétron da BV para a BC, gerando um par elétron-buraco. Após processos de relaxação, para TMDs isolados em monocamadas, pode ocorrer a formação de éxcitons, cuja recombinação radiativa resulta na emissão de um fóton ( $E_{\text{PL}}$ ). (b) Espectro de PL obtido para uma monocamada de MoSe<sub>2</sub> encapsulada por hBN, evidenciando a forte resposta óptica excitônica típica dos TMDs.

#### 4.2.5 Montagem experimental: micro-PL e magneto-PL

Para realizar a caracterização óptica das amostras rotacionadas, foram realizadas medidas de PL e magnetoPL. A técnica de PL baseia-se na recombinação radiativa de pares elétron-buraco gerados por excitação óptica, permitindo investigar as transições ópticas em semicondutores e as modificações nas bandas de valência e condução sob

diferentes parâmetros externos. Devido à área reduzida das amostras, resultado da técnica de esfoliação, é essencial que o sistema óptico utilizado seja adequado para medidas de  $\mu$ PL, realizadas no limite de difração do feixe de laser.

A Figura 21(a) apresenta uma representação 3D da mesa óptica posicionada acima do magneto-criostato mostrado na Figura 21(b), onde estão dispostos os canais de excitação, detecção e inspeção. Devido à preparação da amostra por esfoliação, vários flocos dos materiais esfoliados se distribuem sobre o substrato de silício, onde a área de interesse é pequena. Assim, além da necessidade de realizar medidas de  $\mu$ PL, utiliza-se um sistema de imageamento para localizar a região onde o *spot* do laser deve incidir. O canal de inspeção (em verde na Figura 21) consiste em um LED verde, seguido por uma lente condensadora que reduz a divergência da emissão do LED e a guia para o caminho óptico em direção à amostra. As reflexões da luz na amostra retornam pelo mesmo caminho e são redirecionadas por dois divisores de feixe, sendo posteriormente detectadas por uma câmera CCD. A imagem resultante é visualizada em um computador, permitindo a localização precisa da região onde o laser está incidindo e também o ajuste do foco do laser.

O sistema óptico apresentado na Figura 21 funciona como um microscópio confocal *home-made*. Para a excitação da TBM foi utilizado um laser contínuo de 532 nm que é guiado por fibra-óptica monomodo até o canal de excitação (em laranja na Figura 21) na mesa óptica do criostato. Este modelo de fibra monomodo seleciona somente o primeiro modo de emissão do laser, sendo este um feixe gaussiano, ideal para medidas de PL, onde o diâmetro deste feixe é definido ao final do caminho óptico pela abertura numérica da objetiva utilizada para focá-lo na amostra. Após ser guiado para a mesa óptica uma lente é utilizada em sua saída a fim de colimar o feixe do laser. Após colimado, é colocado um filtro de linha que elimina possíveis emissões indesejadas do próprio laser ou provocadas pela fibra, como sinal Raman. O feixe é então refletido por espelhos que auxiliam a realizar o alinhamento do caminho óptico, onde há uma placa acromática de meia-onda (denotado na Figura 21 por HWP, do inglês *half-wave plate*) utilizada para alterar o ângulo da polarização linear da luz advinda do laser com relação ao eixo rápido alinhado a vertical do polarizador linear Glan-Taylor que está a frente. Deste modo, a polarização da excitação é definida como o estado S e é paralela ao plano da mesa óptica. O feixe então é dividido por uma janela óptica (1" de diâmetro e 5 mm de espessura) na qual a parte transmitida incide em um medidor de potência (região 2 na Figura 21) que está conectado um osciloscópio e um atenuador de fibra. Essa eletrônica forma um sistema de estabilização da potência na qual a variação é em torno de 0,005% da potência nominal do laser, garantindo que medidas que ocorrem em longos períodos de tempo se mantenham estáveis. A parte refletida do laser pela janela óptica é guiada para a região de resfriamento por dois espelhos (1) para uma lente objetiva esférica (dentro do criostato) com abertura numérica de 0,68 e distância focal de 1,6 mm que focaliza o feixe na amostra com um *spot* de  $1\ \mu\text{m}$ .

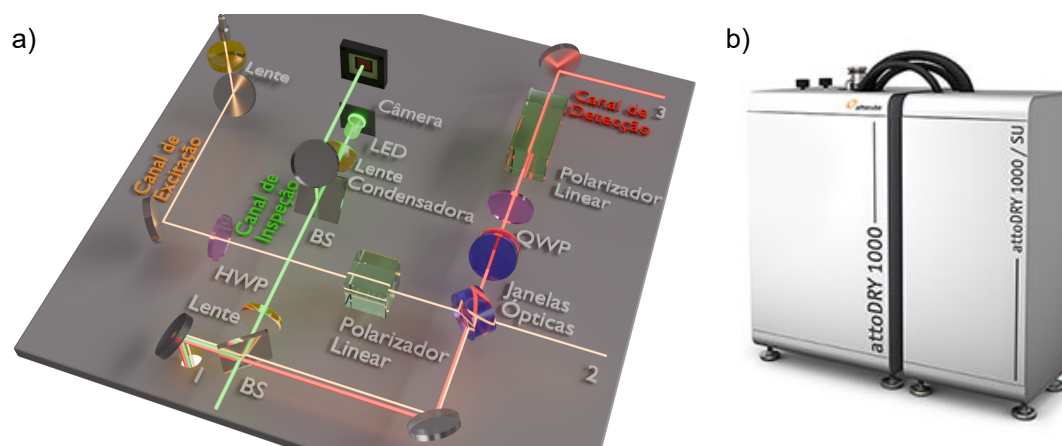


Figura 21 – a) Sistema óptico utilizado para medidas de magnetoPL. HWP e QWP se referem as placas de meia e de quarto de onda, respectivamente. BS se trata do divisor de feixes. b) Magneto-criostato AttoDRY1000 da empresa Attocube.

A PL da amostra (em vermelho na Figura 21) é coletada pela mesma objetiva esférica<sup>2</sup> e guiada por espelhos no sentido contrário do feixe de excitação, sendo transmitida através de duas janelas ópticas perpendiculares entre si para minimizar efeito de alteração de mudança na polarização induzidos pela primeira janela. Na sequência há uma placa de quarto de onda (denotado na Figura 21 por QWP, do inglês *quarter-wave-plate*) onde podemos selecionar a emissão das duas componentes circulares ( $\sigma_+$  e  $\sigma_-$ ) provenientes da amostra através dos ângulos 45 e 315° da QWP. Logo após a QWP há o polarizador linear Glan-Thompson com eixo rápido alinhado perpendicularmente em relação à direção da polarização da excitação, sendo utilizado também um filtro passa banda em 550 nm a fim de eliminar as contribuições do laser retroespalhado. O caminho óptico é então guiado por óptica livre utilizando espelhos até um espectrômetro (Andor Shamrock 75 cm) utilizado para espalhar o feixe, sendo usado a grade de 600 l/mm para melhor resolução espectral. O feixe resolvido espectralmente na região de interesse é então detectado por uma CCD (*charge couple device*, Andor Idus) de silício e convertido em sinal elétrico que pode ser lido pelo computador. A escolha do posicionamento das janelas ópticas com ângulo de 90° torna as componentes S e P destas janelas invertidas, fazendo com que quaisquer efeitos de polarização induzidos por elas sejam mutuamente cancelados. Com isso, o *setup* óptico utilizado possui fidelidade na polarização superior a 98% para ambos os canais de excitação e detecção, permitindo alta confiabilidade em medidas resolvidas em polarização.

Neste trabalho, todas as medidas de PL e magneto-PL foram realizadas em um criostato de ciclo fechado (Attocube/AttoDRY 1000) com níveis de vibração mecânica na amostra menores que 10 nm e estabilidade térmica de  $\pm 5$  mK. O criostato possui duas zonas de resfriamento: uma delas contém uma bobina supercondutora a 3,3 K resfriada pelo processo de condução térmica, permitindo a aplicação de campos magnéticos de até 9 T. A outra zona, chamada de região da amostra, possui um porta-amostra posicionado no centro da bobina supercondutora, garantindo uniformidade no campo magnético aplicado

<sup>2</sup> A objetiva esférica diminui possíveis aberrações ópticas.

à amostra, que também possui uma atmosfera estática de He a 25 mBar, que realiza trocas de calor com a região da bobina, atingindo 3,6 K. As medidas foram realizadas com o campo magnético perpendicular ao plano da amostra (geometria Faraday). Contudo, o equipamento também permite a aplicação do campo em geometria Voigt, onde o campo é paralelo ao plano da amostra, caso seja necessário. O porta-amostras está disposto sobre um conjunto de nanoposicionadores piezoelétricos XYZ (Attocube ANC101) que permitem a movimentação da amostra nas três direções espaciais com precisão nanométrica.

A comunicação entre o magneto-criostato e o conjunto espectrômetro + CCD é feita através de um software de autoria do Grupo de Propriedades Ópticas Vibracionais, Spin e de Transporte em Nanoestruturas (DF/UFSCar), automatizando o processo de variação do campo magnético, variação da temperatura da amostra e coleção da PL. Neste trabalho foram realizadas medidas em função da potência do laser e medidas de variação do campo magnético de 9 a -9 T nas temperaturas de 4 e 20 K para as regiões de mono e bicamada das duas amostras. Para a análise do grande conjunto de dados obtidos, o autor deste trabalho desenvolveu um *script* em Python para realizar o ajuste iterativo de todos os espectros gerados, facilitando este processo muitas vezes custoso em tempo e permitindo realizar diversos testes.

# Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentadas as discussões dos resultados medidos nesta dissertação para amostras de bicamadas rotacionadas em ângulos próximo de  $60^\circ$ , com destaque para a identificação do EAB óptico observado.

## 5.1 Caracterização inicial

Para compreender os efeitos do empilhamento de camadas, é crucial comparar os resultados obtidos tanto para a ML quanto para a TBM. Assim, esta seção tem como objetivo analisar comparativamente os espectros de PL a  $B = 0$  T e  $T = 4$  K para ambas as configurações, além de utilizar medições com variação da potência de excitação para investigar a origem das emissões observadas.

A Figura 22 apresenta os espectros de PL para a ML, exibida no painel superior, e para a TBM em dois pontos distintos da amostra, P1 (painel central) e P2 (painel inferior), como indicado na Figura 17(a). Esses espectros foram obtidos utilizando excitação com laser de 532 nm e potência de  $200 \mu\text{W}$ , com a separação espectral realizada por um espectrômetro equipado com uma grade de 600 l/mm.

Uma linha de base foi removida dos espectros apresentados na Figura 22 (detalhes adicionais serão aprofundados na Seção 5.2), e apenas as emissões relevantes para este trabalho estão sendo exibidas. A linha tracejada destaca a emissão associada ao éxciton A intracamada, presente nos três espectros com energia de 1,947 eV. Esse valor está em conformidade com o esperado para monocamadas de  $\text{MoS}_2$  (92, 8). Esse pico será posteriormente denominado X3, e as razões para essa nomenclatura serão explicadas na Seção 5.2.

Espectros de PL são altamente suscetíveis à presença de defeitos na amostra, pois estes podem gerar novos estados no *gap* do material. Na monocamada, além do pico X3, observamos um sinal de fundo remanescente mesmo após a remoção da linha de base, que associamos a defeitos na amostra. Esses defeitos podem, por sua vez, mitigar a detecção de outras emissões de menor intensidade, como emissões provenientes de trions.

Em contraste, as medições na bicamada nos pontos P1 e P2 revelam uma nova emissão com energia aparente de 1,943 eV, denominada X2. Esta emissão ainda não foi identificada em bicamadas rotacionadas de  $\text{MoS}_2$ , e este trabalho abordará os efeitos de campo magnético sobre ela.

Adicionalmente, uma outra emissão surge em menor energia na bicamada, tanto no ponto P1 quanto no ponto P2. Essa emissão, com energia de 1,923 eV, acompanha o pico

X3 e exibe características distintas das observadas na monocamada, o que pode indicar alterações na estrutura de bandas ainda não previamente observadas.

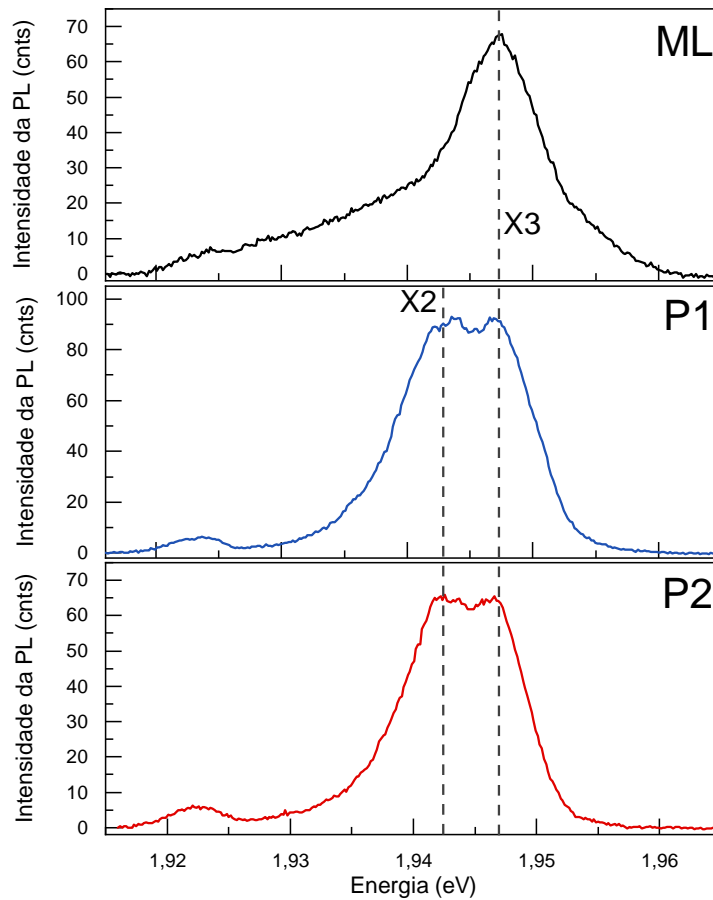


Figura 22 – Espectros de PL da ML (painel superior) e em dois pontos diferentes da TBM a 0 T com temperatura de 4 K.

Com o objetivo de caracterizar as emissões ópticas nas regiões de mono e bicamadas, foram realizadas medições de PL em função da potência de excitação (92). As Figuras 23(a) e 23(b) mostram os espectros em cascata das regiões de ML e TBM, respectivamente, obtidos sob diferentes valores de potência. A excitação foi feita com um *laser* de 532 nm, e a grade de difração utilizada para dispersar as componentes espectrais foi de 150 l/mm.

Apesar da semelhança geral entre os espectros, notamos uma diferença crucial: o desdobramento em dois picos da emissão de maior energia, algo que não existe nos espectros da ML. Esse comportamento pode indicar o surgimento de novos estados ligados, originados pelo ângulo de rotação da homobicamada. Além disso, com essa grade de difração, observamos emissões com alta largura de linha em torno de 1,875 eV tanto na ML quanto na BL.

Para quantificar a dependência da intensidade com a potência de excitação e compreender a origem das emissões observadas, os picos foram isolados em energia, e uma linha de base linear foi subtraída localmente. Isso minimizou a influência da intensidade de uma emissão sobre a outra. A partir daí, a intensidade máxima de cada emissão foi extraída.

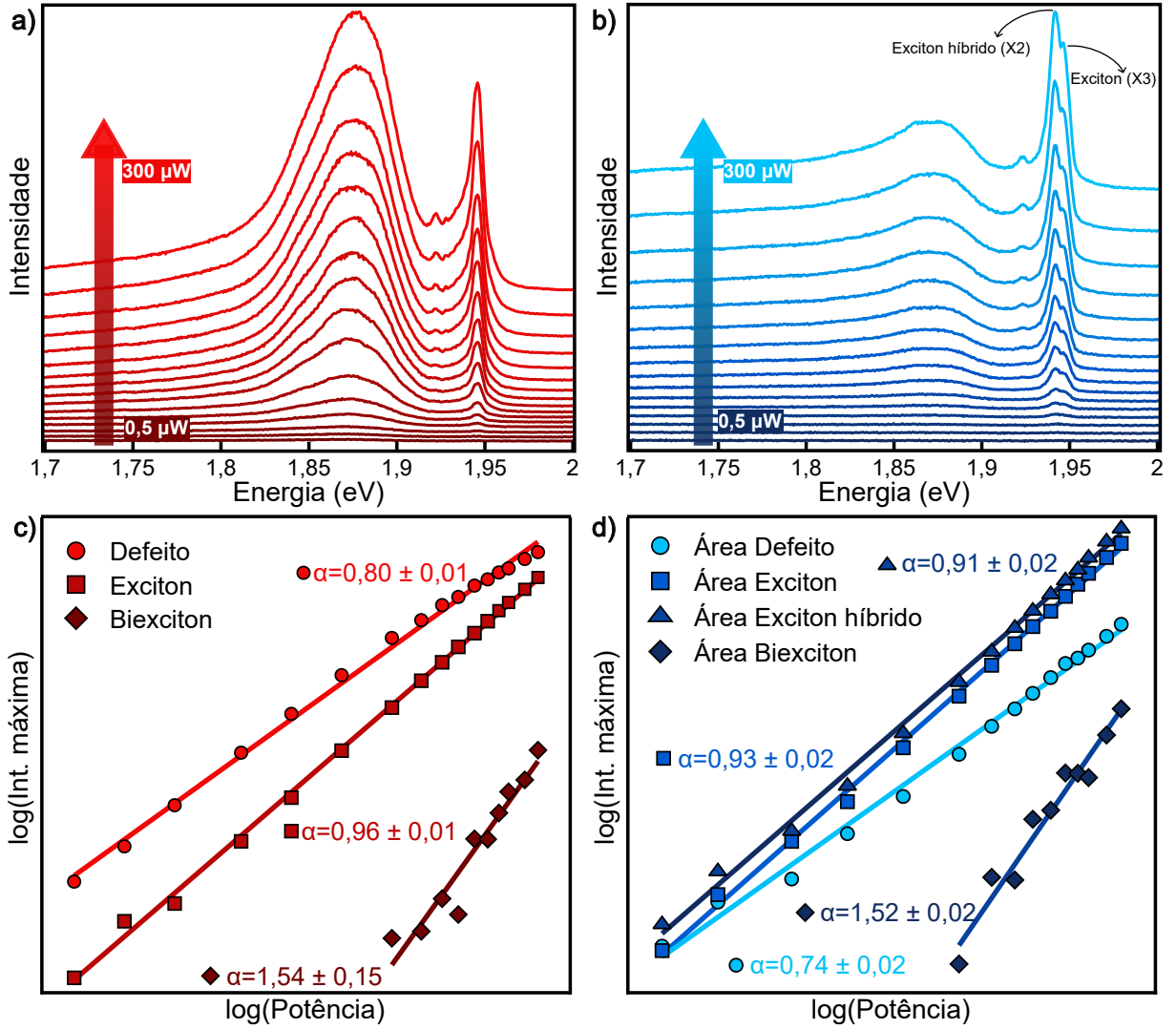


Figura 23 – a e b) Espectros em cascata da monocamada e bicamada em função da potência de excitação, respectivamente. c e d) Lei de potência aplicada a intensidade integrada das 3 regiões do espectro.

Utilizando a relação:

$$\log(I) = \alpha \cdot \log(P), \quad (5.1)$$

23 onde  $I$  é a intensidade da emissão e  $P$  é a potência de excitação, realizamos um ajuste linear dos pontos experimentais para obter o coeficiente angular  $\alpha$ , conforme ilustrado nas Figuras 23(c) e 23(d). O coeficiente  $\alpha$  resultante desses ajustes permite distinguir entre diferentes transições ópticas, como éxcitons neutros, tríons, biéxcitons, transições banda-banda e estados de defeito (93, 94, 95).

Para ambas as regiões da amostra (ML e TBM), a emissão de menor energia apresenta uma dependência sublinear com a potência de excitação, com um coeficiente  $\alpha = 0,8$ . Esse comportamento é característico de estados eletrônicos localizados\* associados a defeitos estruturais ou imperfeições no material (94, 96, 92). Esses defeitos introduzem níveis de energia discretos dentro do *bandgap* do material. À medida que a potência de excitação aumenta, esses estados são progressivamente preenchidos por portadores de carga até que a ocupação máxima, limitada pela densidade de defeitos disponível, seja

atingida. Conseqüentemente, observa-se uma tendência à saturação da intensidade de emissão. A origem desses defeitos é complexa, podendo incluir impurezas, vacâncias de enxofre, bolhas, entre outros (96).

A emissão de maior energia, observada tanto na monocamada quanto na bicamada, apresenta uma dependência linear com a potência de excitação, com um coeficiente  $\alpha = 0,93$ . Esse comportamento é consistente com o esperado para éxcitons livres (92). Nesse regime, o número de pares elétron-buraco gerados é diretamente proporcional à potência de excitação, refletindo uma recombinação radiativa sem a influência de efeitos físicos adversos. O pico X2, presente exclusivamente na bicamada, foi denominado éxciton hibridizado. Ele também exibe um coeficiente linear de aproximadamente um, o que demonstra que seus mecanismos de recombinação são análogos aos do éxciton intracamada.

Um ponto relevante no resultado do ajuste é a pequena discrepância em relação ao valor teórico esperado de  $\alpha = 1$ . Acredita-se que essa variação não seja de origem fenomenologicamente física (visto que também é observado na ML). Contudo, é possível que a TBM próxima de  $60^\circ$  possua regiões de confinamento de elétrons e buracos, o que poderia levar a uma diminuição de  $\alpha$  (96). No entanto, essa questão não será aprofundada neste trabalho.

Uma emissão adicional é observada no espectro da TBM em torno de 1,93 eV. Ao aplicar a relação 5.1 para este pico, foi obtido um coeficiente  $\alpha = 1,52$ . Esse valor indica um aumento não-linear da intensidade, sugerindo que a transição óptica tem origem em fenômenos de muitos corpos, como os biéxcitons (XX). Apesar de o valor de  $\alpha$  estar abaixo de 2, que é o esperado para um biéxciton neutro (XX<sup>0</sup>) conforme observado na literatura (93, 94), essa diferença sugere que a emissão pode não ser originada exclusivamente por um biéxciton neutro. Em vez disso, é possível que seja resultado de outros pares ligados, como biéxcitons carregados (XX<sup>±</sup>), ou da interação éxciton-tríon (97).

A discussão anterior possibilitou a identificação da origem das emissões observadas nos espectros de PL tanto da monocamada quanto da bicamada, distinguindo aquelas geradas por estados de defeito das de natureza excitônica. Essa caracterização inicial estabelece uma base sólida para a descrição de fenômenos físicos emergentes em bicamadas rotacionadas.

Para extrair informações sobre a interação das quasipartículas com campos externos, aplicou-se um campo magnético perpendicular à amostra, variando de -9 a 9 T. Com o objetivo de compreender em profundidade os efeitos do campo nas emissões, a seção seguinte detalhará a desconvolução das curvas espectrais, visando compreender os parâmetros individuais de cada emissão.

## 5.2 O problema do ajuste de curvas

Com o intuito de descrever quantitativamente as emissões observadas e identificar possíveis contribuições espectrais sobrepostas, realizamos ajustes dos espectros utilizando curvas do tipo Lorentziana. Inicialmente, foram testados modelos com duas e três componentes para as emissões (bi)excitônicas, permitindo avaliar a robustez e a consistência das emissões deconvoluídas. No entanto, tais modelos se mostraram insuficientes para descrever todas as informações presentes nos dados. A inclusão de uma quarta Lorentziana foi necessária para representar adequadamente as curvas espectrais, resultando em ajustes com menor erro e melhor fidelidade à forma espectral observada. Esta seção discute comparativamente os diferentes modelos, justificando a escolha do caso com quatro componentes como o mais compatível com os dados, auxiliando na interpretação física das emissões da amostra em estudo.

Os modelos utilizados são compostos por uma soma de curvas lorentzianas da forma:

$$L = \frac{2A}{\pi} \frac{W}{4(x - E)^2 + W^2}, \quad (5.2)$$

na qual  $A$  é a área do pico,  $W$  a sua largura a meia altura e  $E$  a energia referente ao ponto de maior intensidade do pico (posição central do pico, comumente usado como  $x_c$ ). A fim de mitigar os efeitos da cauda da *L-band* sobre as emissões de interesse, foi aplicada uma função linear para correção da linha de base, ajustada separadamente às regiões (bi)excitônicas de forma iterativa em todos os espectros. Para compreender os efeitos do campo magnético nas emissões, foi pensado em um ajuste com curvas lorentzianas. Desta forma, foram feitos testes com ajustes utilizando duas lorentzianas e com 4 lorentzianas, sendo os resultados desses testes demonstrados a seguir.

As Figuras 24(a) e 24(b) mostram os espectros resultantes após a subtração da linha de base, juntamente com os ajustes baseados em duas curvas lorentzianas acopladas. No caso do biexciton (Figura 24(a)), observa-se que a emissão se extingue completamente em  $-9$  T, indicando forte supressão pelo campo magnético. Em  $0$  T, são identificados dois picos bem definidos com intensidade em torno de  $\approx 5,5$  cnts/s, o que justifica o uso de duas lorentzianas no ajuste. No entanto, em  $+9$  T, emerge uma terceira emissão em menor energia cuja intensidade cresce para  $\approx 22,5$  cnts/s. Embora o ajuste tenda a se concentrar nessa nova emissão, nota-se também, em energias mais altas, a presença de outro pico no espectro do biexciton, já existente em  $0$  T como o de maior energia. A origem dessas emissões adicionais permanece incerta e será abordada com maior profundidade na Seção 5.3.

Fenômeno semelhante é observado nos espectros do éxciton. Em  $0$  T, a emissão excitônica apresenta dois picos bem definidos, compatíveis com um modelo de duas lorentzianas. No entanto, à medida que o campo magnético é reduzido para  $-9$  T e

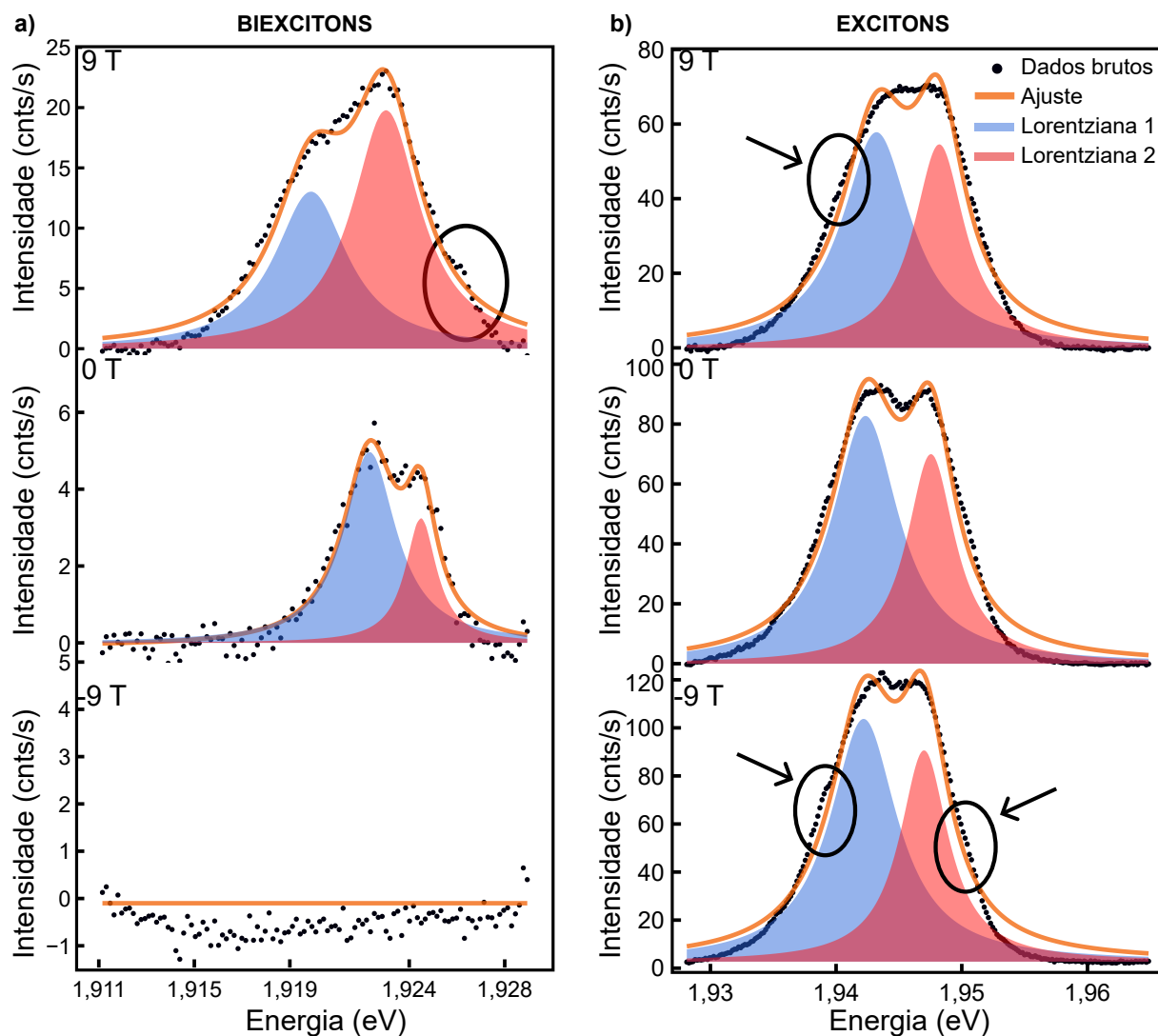


Figura 24 – a e b) Espectros de PL da TBM para (a) biexciton e (b) éxciton, coletados sob campos magnéticos de  $-9$  T,  $0$  T e  $9$  T. Cada espectro foi ajustado utilizando duas lorentzianas.

posteriormente invertido para  $+9$  T, observa-se componentes adicionais se tornando mais resolvidas espectralmente. Em particular, em  $-9$  T, emerge uma terceira emissão em menor energia, possivelmente associada a outros estados excitônicos ainda não observados. Além disso, uma nova emissão em maior energia também é identificada, embora com menor resolução. Diferentemente do caso do biexciton, cujas novas emissões se destacam de forma mais evidente, no éxciton essas contribuições adicionais surgem como ombros sobrepostos às principais emissões. Em ambos os casos, a presença dessas novas estruturas espectrais em altos campos magnéticos indica que o modelo com apenas duas lorentzianas se torna inadequado, sendo necessário adotar um modelo mais robusto que acomode as mudanças espectrais induzidas pelo campo aplicado.

Com base na discussão anterior, propôs-se um modelo utilizando quatro curvas lorentzianas. Nesse modelo, a largura a meia altura das emissões foi mantida fixa durante os ajustes, com o objetivo de evitar a sobreposição dos picos. Adicionalmente, foram impostos limites de energia para impedir que as posições dos picos se alterassem entre si,

uma vez que tal fenômeno não é observado nos dados experimentais. Assim, a modelagem dos dados foi realizada utilizando valores fixos para a largura a meia altura, determinados empiricamente. O *script* desenvolvido possibilita a análise individual do comportamento de cada curva lorentziana e sua respectiva contribuição para o ajuste total. A Figura 25 ilustra a estratégia de análise adotada para o biexciton e os ajustes de curva para o éxciton, este último modelado pela soma de quatro curvas lorentzianas.

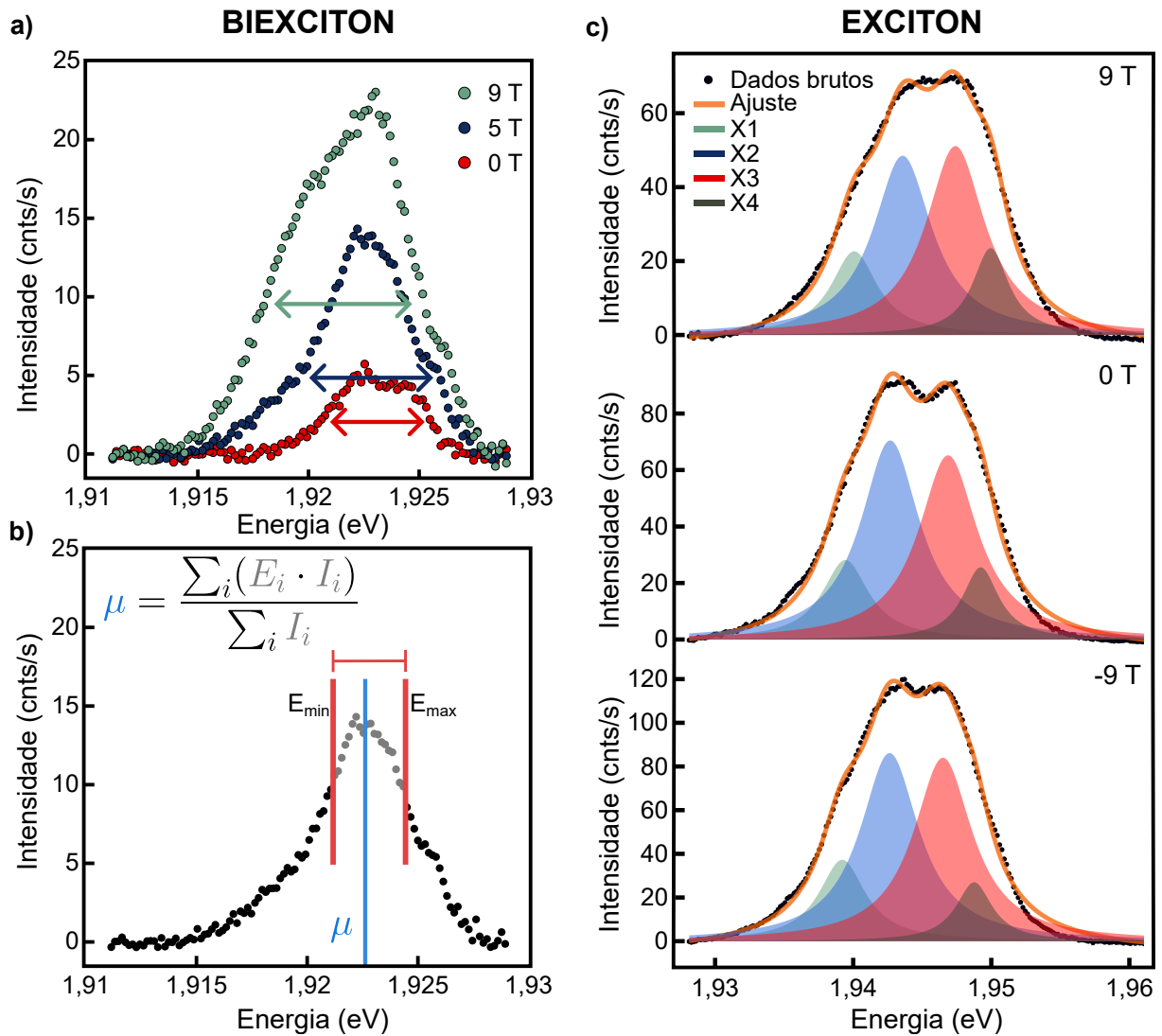


Figura 25 – a) Espectros de PL do XX com campo magnético de 0, 5 e 9 T, demonstrando as alterações na largura de linha do pico. b) Representação do modelo estatístico usado para extrair o comportamento da energia do XX. c) Espectros de PL em -9, 0 e 9 T dos picos excitônicos e representação do modelo de 4 lorentzianas usado.

No caso do biexciton, observa-se na Figura 25(a) um comportamento complexo em função do campo magnético, o que dificulta a determinação da dinâmica das emissões nesta região espectral. Este comportamento é caracterizado por variações abruptas na intensidade e na largura de linha das emissões, conforme indicado pelas setas. Em 0 T, o espectro exibe um pico alargado, sem feições espectrais proeminentes. Em 5 T, além dos deslocamentos energéticos devido ao efeito Zeeman, ocorre uma alteração significativa na intensidade relativa entre as duas emissões, com o pico em 1,923 eV aumentando sua

intensidade com o campo. Adicionalmente, para campos magnéticos mais intensos, como em +9 T, observa-se o surgimento de uma nova emissão em menor energia. Consequentemente, dada a resolução espectral insuficiente para a aplicação de um ajuste com múltiplas curvas lorentzianas, foram considerados dois métodos alternativos para determinar a dependência da intensidade e da energia das emissões com o campo magnético.

A Figura 25(b) apresenta uma representação do método estatístico empregado para o cálculo da energia média ponderada. O primeiro momento estatístico,  $\mu$ , que neste contexto representa a energia média, é calculado como a média ponderada das energias dentro de um intervalo definido  $[E_{min}, E_{max}]$ , onde o fator de ponderação para cada energia  $E_i$  é a respectiva intensidade espectral  $I_i$ . Assim, definindo-se intervalos de energia dinâmicos para cada valor de campo magnético, a dependência da energia com o campo foi calculada de forma automatizada para cada pico identificado. Isso permitiu, subsequentemente, o cálculo do fator  $g$  de Zeeman para estas emissões.

O modelo composto por quatro curvas lorentzianas foi aplicado à emissão do éxciton, conforme se observa na Figura 25(c). Diferentemente da abordagem com duas lorentzianas, o ajuste resultante descreve adequadamente a forma do espectro e suas variações em função do campo magnético. Em geral, as curvas lorentzianas individuais, resultantes da deconvolução, acompanham as variações de energia e intensidade do pico principal. Dessa forma, os parâmetros de área sob cada curva e sua respectiva energia central foram utilizados para a obtenção de informações sobre as componentes individuais da emissão, o que possibilitou a identificação de dinâmicas ainda não reportadas em bicamadas rotacionadas de MoS<sub>2</sub>.

A dependência da energia e da intensidade de cada pico com o campo magnético aplicado é, portanto, fundamental para a identificação precisa e a caracterização da natureza das diferentes transições ópticas observadas. Com os parâmetros espectrais, como energia e área, extraídos a partir dos modelos de ajuste para as emissões do éxciton e do biéxciton, a análise subsequente foca na identificação das emissões e na evolução dessas características em resposta ao campo magnético.

### 5.3 Identificação das emissões com o campo magnético

A identificação das diversas emissões presentes em espectros de PL de TMDs 2D representa frequentemente um desafio. A complexidade na atribuição de cada pico espectral em materiais pouco explorados advém da influência de múltiplos fatores sobre as transições eletrônicas. Entre esses fatores, destacam-se a presença de estados de defeito, a energia de excitação incidente, a temperatura da amostra e o acoplamento elétron-fônon. Essa sensibilidade pode dificultar a interpretação dos espectros de PL, um cenário que pode ser distinto de outras técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia Raman, na qual

a identificação de modos vibracionais específicos pode ser mais direta em determinados contextos. Deste modo, a presente seção visa discutir as origens das emissões vistas na TBM além do já reportado na Seção 5.1.

As emissões de natureza excitônica observadas na bicamada, cuja identificação foi confirmada por análises de dependência com a potência de excitação (Seção 5.1), apresentam diferenças em relação às da monocamada. Destaca-se um pico em 1,945 eV, presente em ambos os espectros (monocamada e bicamada), sugerindo sua atribuição ao éxciton intracamada, já caracterizado na monocamada. O potencial de moiré, resultante do empilhamento rotacionado das camadas, induz modificações na estrutura de bandas do material. Isso se manifesta pelo aparecimento de uma segunda emissão aproximadamente 3 meV abaixo da energia do  $X^0$ , mesmo na ausência de campo magnético.

Consistente com os estados hibridizados em homobicamadas de  $\text{MoS}_2$  com empilhamento tipo-H, conforme discutido na Seção 2.3.2, a diferença de energia entre as emissões excitônicas da TBM também é da ordem de 3 meV, como ilustra a Figura 26(a). Adicionalmente, tanto em campos magnéticos altos quanto baixos, novas emissões surgem, totalizando quatro componentes excitônicas além do éxciton intracamada: X1, X2, X3 e X4. O trabalho de Hsu e colaboradores (43) também demonstra o surgimento de estados excitônicos hibridizados, que, como mencionado na Seção 2.3.2, são classificados em ópticos e elétricos. Considerando que os éxcitons elétricos possuem um acoplamento fraco com a luz, é plausível inferir que as emissões X1 e X4 observadas neste estudo correspondam a éxcitons hibridizados elétricos, dada a menor intensidade de suas emissões em comparação com X2 e X3. De forma análoga, os espectros analisados sugerem que X2 e X3 sejam éxcitons ópticos devido ao seu maior acoplamento com a luz.

Um estudo recente que investigou os efeitos de dopagem em amostras de homobicamadas de  $\text{MoS}_2$  com ângulos próximos a  $60^\circ$  também reportou a presença de quatro emissões excitônicas (98). Nesse trabalho, os autores observaram a formação de éxcitons localizados e delocalizados, sendo que os localizados apresentavam dependência sublinear com a potência de excitação, enquanto os delocalizados mostravam dependência linear ou não-linear. Este resultado difere do presente trabalho, no qual a intensidade das emissões observadas exibe uma dependência linear com a fluência, conforme já discutido na Seção 5.1.

A determinação da origem das emissões em homobicamadas com empilhamento tipo-H é uma tarefa complexa que demanda medições adicionais para confirmar os mecanismos físicos subjacentes. Nesse sistema, a proximidade entre os pontos K da camada superior e os pontos -K da camada inferior resulta na formação não trivial de complexos excitônicos. Além disso, a hibridização intercamadas varia no espaço de momento devido à interação distinta entre os orbitais que formam a ZB, o que requer investigações mais aprofundadas.

A análise principal deste trabalho concentra-se no sinal de PL gerado por excitação

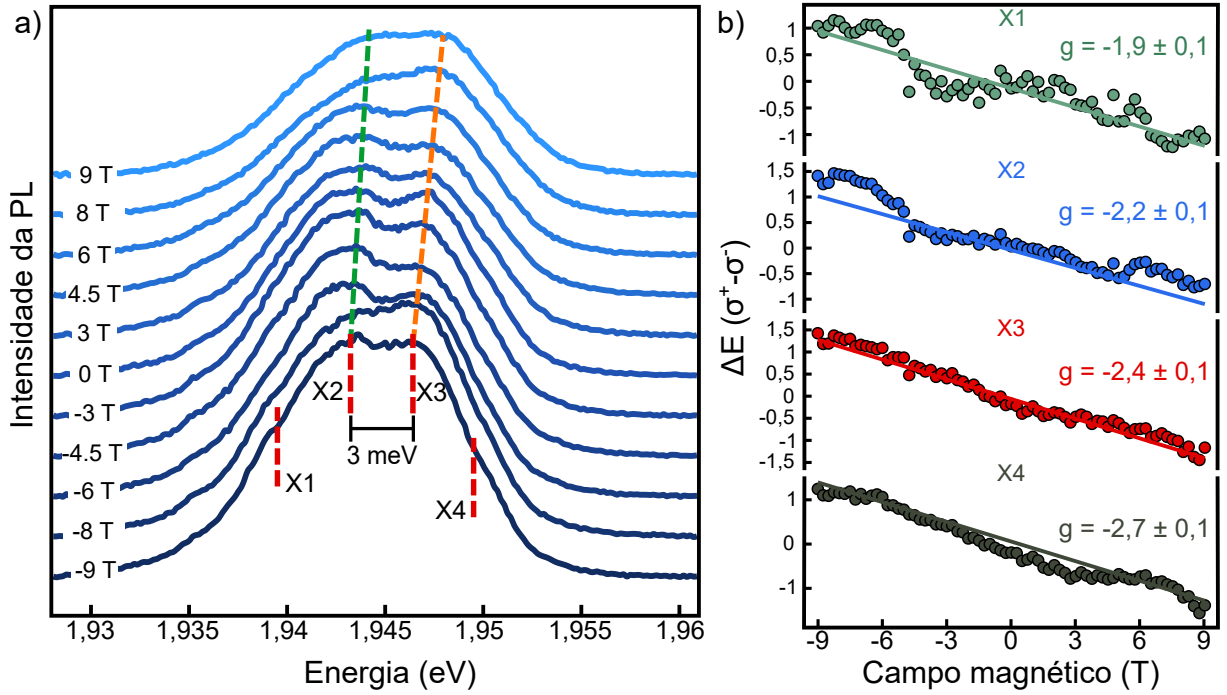


Figura 26 – a) Espectros de PL em cascata exibindo o desvio para o azul com o aumento do campo magnético e a diferença de 3 meV entre X2 e X3. b) Desvio Zeeman das emissões excitônicas em função do campo magnético. Os pontos representam a diferença de energia  $\sigma^+ - \sigma^-$  e as linhas sólidas representam o ajuste linear.

com polarização linear e detecção com polarização circular. Essa configuração experimental permite selecionar preferencialmente a emissão proveniente do vale -K (99). Tal atribuição é reforçada pela dependência da energia das quatro emissões excitônicas com o campo magnético, conforme ilustrado na Figura 26(b). Para a detecção em  $\sigma^-$ , observa-se que a energia das emissões exibe uma dependência linear e positiva com a intensidade do campo magnético aplicado, o que é uma assinatura característica de transições originadas no vale -K em monocamadas (99). Em geral, monocamadas de MoS<sub>2</sub> sob um campo magnético perpendicular sofrem o efeito Zeeman, resultando no desdobramento das linhas de emissão excitônica, tipicamente associado a um fator  $g \approx -4$  (99, 100, 101). Esse valor é atribuído a contribuições de spin e orbitais do ponto K (-K) da ZB onde elétron e buraco se recombinam.

Contudo, os dados apresentados na Figura 26(b) foram obtidos em uma bicamada. Nesse sistema, a super-rede de moiré pode modificar a estrutura eletrônica e excitônica de maneiras distintas, impactando significativamente o fator  $g$  observado. As quatro componentes excitônicas evoluíram linearmente<sup>1</sup> com o campo magnético. Entretanto, o desvio Zeeman de cada componente se mostrou diferente do observado na monocamada. Os fatores  $g$  encontrados para cada uma das emissões foram:  $g_{X1} = -1,9 \pm 0,1$ ,  $g_{X2} = -2,2 \pm 0,1$ ,  $g_{X3} = -2,4 \pm 0,1$  e  $g_{X4} = -2,7 \pm 0,1$ , respectivamente.

A literatura atual apresenta um número limitado de estudos sobre fenômenos

<sup>1</sup> Alguns pontos experimentais não seguiram o comportamento estritamente linear, porém, associamos os pequenos desvios da reta a incerteza gerada pelo ajuste de curvas.

magneto-ópticos em homobicamadas, o que dificulta comparações diretas. No entanto, investigações de PL sob campo magnético em heterobicamadas de  $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$  revelaram que alterações significativas no fator  $g$  não são incomuns, com valores da ordem de  $g \approx -15$  associados a IELX. Nessas heteroestruturas, o alinhamento de bandas do tipo-II resulta na separação espacial de elétrons e buracos em camadas distintas. Consequentemente, no empilhamento tipo-H, elétron e buraco ocupam vales diferentes em cada camada, tendo diferentes contribuições de momento angular orbital e spin, o que intensifica o desdobramento Zeeman (102, 103).

Embora a identificação precisa das causas das variações no fator  $g$  excitônico não seja completamente elucidada neste trabalho, medidas complementares, como PL resolvida no tempo, experimentos com variação de temperatura e aplicação de tensão de *gate*, poderiam auxiliar na elucidação da origem das emissões tornando elas individualmente mais resolvidas espectralmente. Além disso, modelos teóricos que descrevam o potencial de moiré e o impacto da formação de éxcitons na estrutura de bandas seriam de grande valia para a discussão. Além das discussões apresentadas, a seção seguinte tem como objetivo discutir os efeitos do campo magnético na intensidade da emissão dos complexos excitônicos.

## 5.4 Oscilações de Aharonov-Bohm

Além das caracterizações iniciais previamente discutidas, este trabalho investigou a influência da aplicação de campo magnético na intensidade das emissões observadas. As emissões de menor intensidade (X1 e X4) não serão abordadas aqui devido à sua resolução espectral limitada, o que dificulta uma análise precisa. Portanto, esta seção se dedicará exclusivamente aos efeitos magneto-ópticos na intensidade de X2 e X3.

A Figura 27(a) apresenta as curvas de área em função do campo magnético para os picos X2 e X3, que foram ajustados a partir do pico com 4 curvas lorentzianas (Seção 5.2). A intensidade dessas emissões decai com o aumento do campo magnético, um aspecto que, embora tenha sido removido nesta parte do texto, será discutido posteriormente. Conforme observado na Figura 27(a), a intensidade das emissões oscila com diferentes períodos, e a origem desse fenômeno foi atribuída às oscilações decorrentes do EAB óptico.

O principal fator que induz a interferência entre os portadores de carga é o confinamento do par elétron-buraco em uma estrutura que define um caminho fechado, em conjunto com a aplicação de um campo magnético. Esse efeito se manifesta como padrões oscilatórios nas propriedades físicas dos portadores, devido à absorção de um fluxo quântico a cada ciclo. Os pacotes de onda dos elétrons e buracos adquirem uma diferença de fase  $\Delta\varphi$  após completarem um ciclo completo em um caminho fechado arbitrário que contém um fluxo magnético  $\Phi$ , como descrito na Seção 2.4. A descrição desse fenômeno é

dada pela seguinte equação:

$$\Delta\varphi = \frac{e}{\hbar} \cdot A \cdot B. \quad (5.3)$$

Nesta equação,  $A$  representa a área da superfície delimitada pelo caminho fechado arbitrário que o campo magnético  $B$  atravessa, e essa diferença de fase é determinada unicamente por constantes físicas. Para que se observe um máximo (ou mínimo) no padrão de interferência, a diferença de fase  $\Delta\varphi$  deve ser  $2\pi \cdot n$ , onde  $n$  é um número inteiro. Combinando este resultado com a Equação (5.3), obtém-se uma relação direta entre o campo magnético e a área dos caminhos fechados:

$$B_n = \frac{h}{e} \cdot \frac{n}{A}. \quad (5.4)$$

Essa relação quantiza o valor do campo magnético. Considerando que as oscilações AB exibem máximos e mínimos, podemos derivar uma expressão para o período dessas oscilações, fazendo  $\Delta B = B_{n+1} - B_n$ , o que resulta em:

$$\Delta B = \frac{h}{e} \cdot \frac{1}{A}. \quad (5.5)$$

Dessa forma, esta equação permite prever o período  $\Delta B$  do efeito AB em qualquer sistema físico, bastando conhecer sua geometria. Reciprocamente, é possível obter informações sobre a geometria do material medindo o período de oscilação  $\Delta B$ . A super-rede de moiré, formada pelo empilhamento tipo-H de monocamadas de MoS<sub>2</sub>, induz regiões de confinamento distintas para elétrons e buracos. Conforme demonstrado na Seção 2.3, o

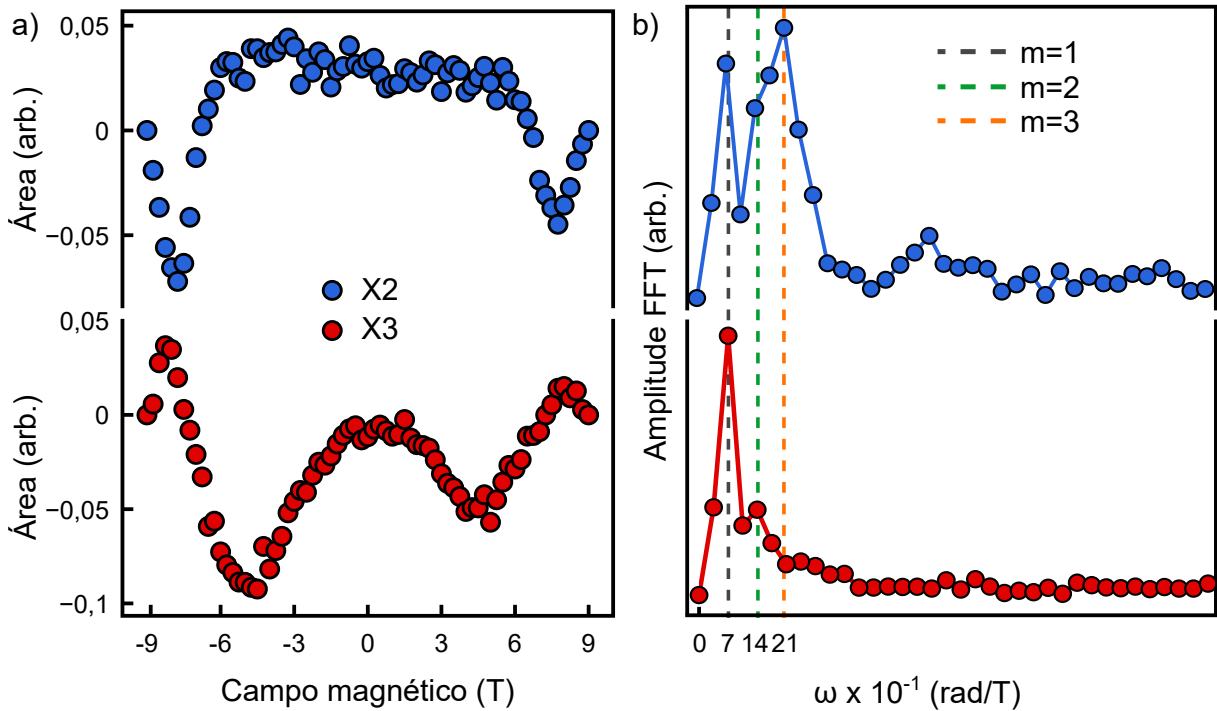


Figura 27 – a) Área ajustada dos picos X2 (em azul) e X3 (em vermelho) em função do campo magnético após a remoção de linha de fundo. b) Transformada de Fourier dos padrões oscilatórios de X2 e X3 em função do período.

elétron é confinado na região AA'. Desse modo, com a aplicação de um campo magnético,

o elétron tende a rotacionar no sentido anti-horário, como ilustrado na Figura 28(a). De forma análoga, o buraco, confinado na região AB', tende a rotacionar no sentido horário devido ao campo aplicado. No referencial do elétron, os triângulos AA' são circundados por triângulos AB', onde nas paredes de domínio entre AA' e AB', o par elétron-buraco permanece ligado por forças coulombianas e move-se em fase. A separação espacial entre o elétron e o buraco gera um dipolo elétrico. O movimento coordenado desse dipolo em um caminho fechado de geometria triangular provoca interferência, resultando no EAB óptico.

Além disso, a geometria de translação da TBM permite que o dipolo elétron-buraco interfira por múltiplos caminhos discretos. A área ( $A_m$ ) definida por cada caminho é um múltiplo inteiro da área da célula unitária de moiré ( $A_1$ ), ou seja,  $A_m = mA_1$ . Combinando essa relação com as equações anteriores, obtemos:

$$\omega_m = m \frac{eA_1}{\hbar} = m\omega_1, \quad (5.6)$$

e

$$A_m = mA_1 = m\omega_1 \frac{\hbar}{e}. \quad (5.7)$$

Essas equações descrevem a frequência angular esperada  $\omega = 2\pi/\Delta B$  para cada caminho, sendo um múltiplo inteiro da frequência fundamental ( $\omega_1$ ) e da área da célula unitária de moiré ( $A_1$ ), sendo que estas foram desenvolvidas a partir de uma interpretação do autor em conjunto com os orientadores deste trabalho. A frequência angular fundamental ( $\omega_1$ ) está associada à absorção de um fluxo quântico pelo dipolo óptico que oscila em torno de  $A_1$ . Portanto, a observação experimental de oscilações AB ópticas em sistemas de moiré deve ser capaz de detectar valores de  $\omega_1$  que são múltiplos um do outro, obedecendo à Equação (5.6). As curvas de Área vs. Campo Magnético, mostradas na Figura 27(a), indicam as oscilações AB por meio de seus máximos e mínimos. A análise de uma Transformada de Fourier (Figura 27(b)) revelou  $\omega_1 = 7$  rad/T e  $\omega_2 = 14$  rad/T para as oscilações do pico X3. O pico X2 também exhibe oscilações AB com a variação do campo magnético, embora menos pronunciadas. A Transformada de Fourier não só confirma  $\omega_1 = 7$  rad/T e  $\omega_2 = 14$  rad/T, mas também aponta para o surgimento de um novo modo  $\omega_3 = 21$  rad/T.

Com o valor de  $\omega_1$  obtido pela Transformada de Fourier, foi possível estimar a área da célula unitária de moiré utilizando a Equação (5.7), resultando em  $A_1 = 460$  nm<sup>2</sup>. Adicionalmente, estimou-se o ângulo de rotação da bicamada a partir da área da célula unitária de moiré, obtendo-se  $\theta^{AB} = 59,4^\circ$ . Este valor é consistente com o encontrado pela técnica experimental SHG,  $\theta^{SHG} = 59,7^\circ$ , dentro da incerteza da medida, como discutido na Seção 4.2.3.

Além dos resultados já discutidos, a consistência do fenômeno oscilatório foi confirmada através de múltiplas seções de medição, incluindo ciclos de carregamento e descarregamento da amostra no sistema de criogenia. Essas diferentes medições sob as

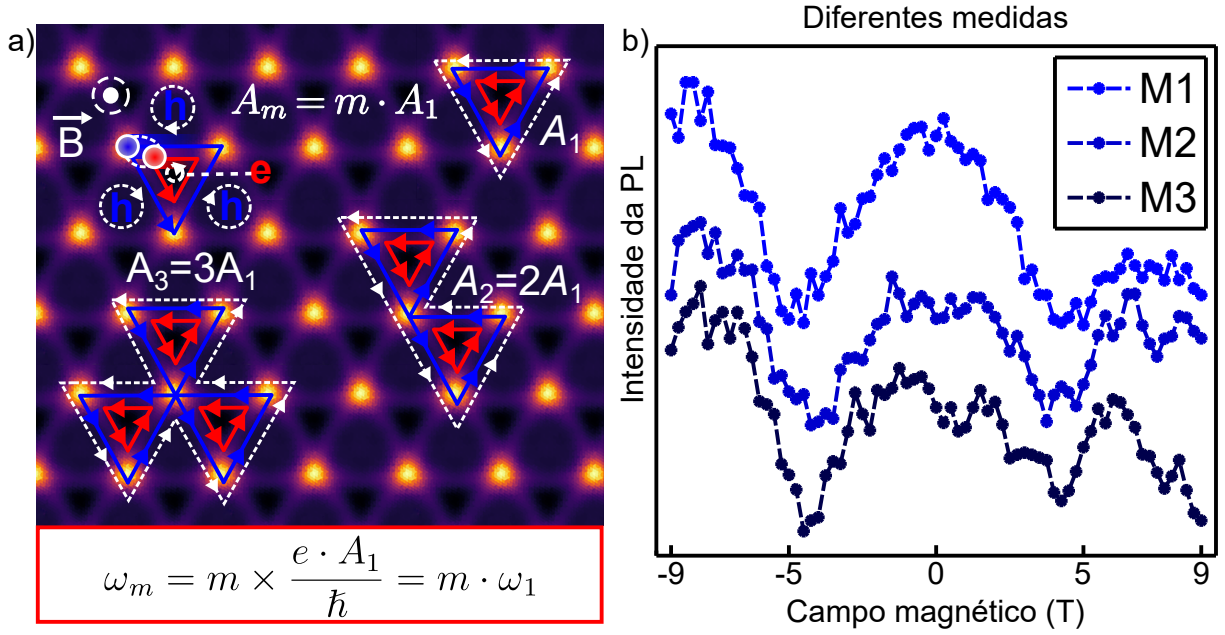


Figura 28 – a) Interpretação do EAB TBM com empilhamento tipo-H. Os triângulos vermelhos e azuis representam as trajetórias dos elétrons e buracos, respectivamente. Os triângulos brancos exibem a trajetória do par elétron-buraco. Adaptado de: (26) b) Curvas de intensidade da PL em função do campo magnético para diferentes medidas no mesmo ponto da amostra, sendo levado em conta neste caso somente o pico X3. Esta figura foi desenvolvida em conjunto com Andreij de Carvalho Gadelha.

mesmas condições físicas, exemplificadas na Figura 28(b), reiteraram a observação das oscilações AB.

Além disso, as medições realizadas a uma temperatura de 20 K, como mostra a Figura 29(a), revelaram um colapso das oscilações com o campo magnético. Esse efeito é esperado em temperaturas mais elevadas, pois o aumento do espalhamento dos pares elétron-buraco pode levar à perda de coerência de fase e ao desconfinamento das partículas do padrão de moiré. Ambos os fatores extinguem a possibilidade de observar o efeito AB.

A Figura 29(b) apresenta medições realizadas em diferentes pontos da amostra. Por meio de análises de P-SHG, observou-se que a amostra possui duas regiões distintas com padrões de moiré formados por ângulos de rotação diferentes:  $\theta_> = 59,7^\circ$  e  $\theta_< = 54,4^\circ$ . Percebe-se que o período de oscilação do pico X3 na região  $\theta_<$  é maior quando comparado à região  $\theta_>$  (onde os dados foram previamente exibidos nesta seção). Essa mudança no período ocorre porque, quanto mais o ângulo entre as camadas se distancia de  $0^\circ$  ou  $60^\circ$ , menor é a área da célula unitária de moiré. Conseqüentemente, o período da oscilação do efeito AB será maior, conforme descrito pela Equação (5.5).

Assim, as oscilações observadas na intensidade das emissões excitônicas provenientes da TBM indicam a viabilidade do efeito AB óptico em bicamadas rotacionadas de MoS<sub>2</sub> e se mostraram consistentes frente a diversas medidas realizadas tanto a o pico X2 quanto para o pico X3. Até onde sabemos, poucos trabalhos abordam o EAB óptico, sendo este provavelmente o primeiro a demonstrar experimentalmente esse fenômeno em TMDs rodados, ou mesmo em TMDs formados a partir de camadas únicas. Além disso, outros

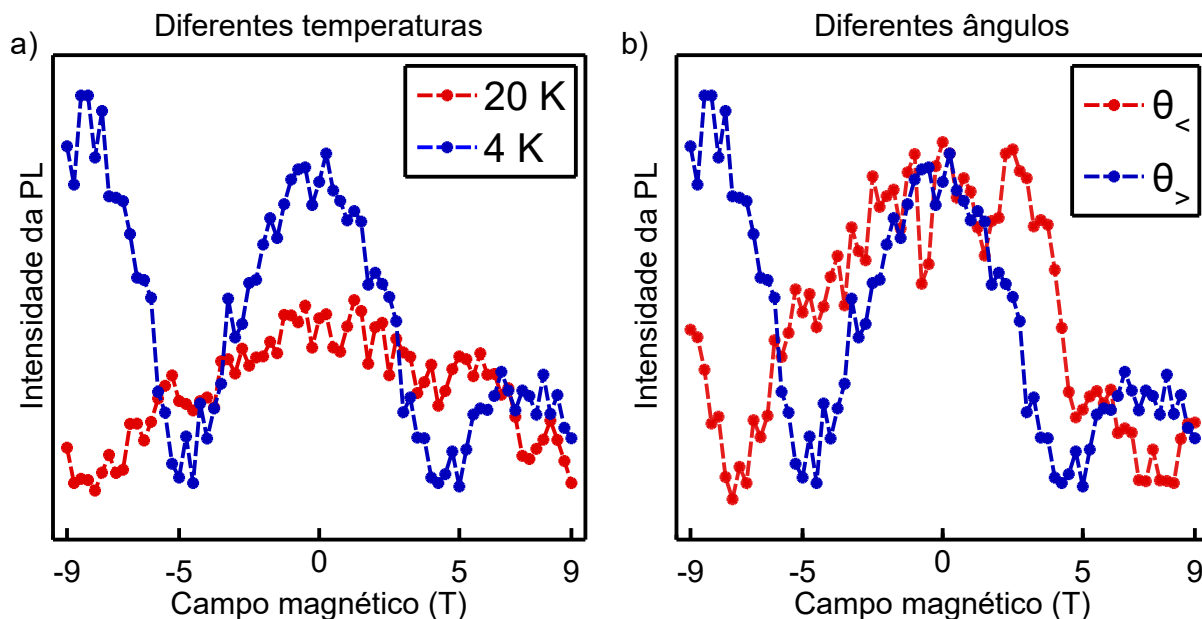


Figura 29 – a) Intensidade da PL em função do campo magnético para temperaturas de 4 e 20 K, exibindo o colapso das oscilações para maiores temperaturas. b) Mesmo que (a) porém em regiões diferentes da mesma amostra, tendo ângulos de empilhamento diferentes.

efeitos foram observados nas medições magneto-ópticas, em particular a polarização inversa entre éxciton e biéxciton, que será discutida na próxima seção.

## 5.5 Polarização inversa de complexos excitônicos

A polarização da emissão excitônica em função do campo magnético é um fenômeno comumente observado em técnicas de espectroscopia. Geralmente, o aumento da intensidade do campo magnético induz a polarização ao elevar a energia de um determinado estado, tornando-o energeticamente desfavorável e, conseqüentemente, reduzindo a intensidade da emissão observada. Em TMDs, o campo magnético induz o efeito Zeeman de vale, resultando na quebra da degenerescência de energia entre os vales K e -K. Isso torna um vale energeticamente mais favorável que o outro, levando a um desequilíbrio na intensidade relativa das emissões provenientes de cada vale.

Complexos excitônicos que contêm mais estados além do éxciton no estado singleto (um elétron e um buraco ligados) podem apresentar uma evolução distinta sob campo magnético em comparação aos éxcitons neutros. Isso ocorre porque a presença de mais partículas envolvidas leva à formação de complexos com diferentes configurações de spin ou vale. Em monocamadas de MoS<sub>2</sub>, os complexos excitônicos geralmente evoluem de forma semelhante com o aumento da intensidade do campo magnético. Contudo, bicamadas rotacionadas com empilhamento tipo-H possuem modificações em sua estrutura de bandas que podem impactar diretamente a resposta óptica ao campo magnético.

Utilizando a metodologia de momentos estatísticos apresentada na Figura 25(b)

para o biexciton, observamos na Figura 30(a) o desvio Zeeman do biexciton, com um fator  $g = 1,74 \pm 0,05$ . Este valor difere significativamente do  $g \approx -2$  encontrado para as emissões excitônicas na Seção 5.3.

Além disso, o mapa de calor na Figura 30(b) demonstra que a polarização do biexciton (em torno de 1,92 eV) e dos complexos excitônicos (em torno de 1,945 eV) é invertida com a aplicação do campo magnético. Notavelmente, tanto para a coleta em  $\sigma^+$  quanto para  $\sigma^-$ , há uma polarização de 100% do biexciton, o que resulta no colapso da sua emissão e na proeminência dos éxcitons.

Os dados apresentados na Figura 30(a) foram considerados apenas para o intervalo de  $-4,5 \leq B \leq 4,5$  T. Fora desse intervalo, a emissão decai para zero, o que causa uma dispersão dos dados à medida que o campo magnético se aproxima de  $\pm 9$  T (sendo simétrico para  $\sigma^+$  e  $\sigma^-$ ). A inversão do fator  $g$  entre os complexos excitônicos, acompanhada da inversão na polarização, pode estar relacionada à presença de estados *dark* na formação dos biéxcitons. Trabalhos de Nagler (104) e Zhipeng Li (105) demonstram efeitos semelhantes em monocamadas de WSe<sub>2</sub> e WS<sub>2</sub>; entretanto, esse efeito ainda não havia sido observado em TMDs baseados em molibdênio.

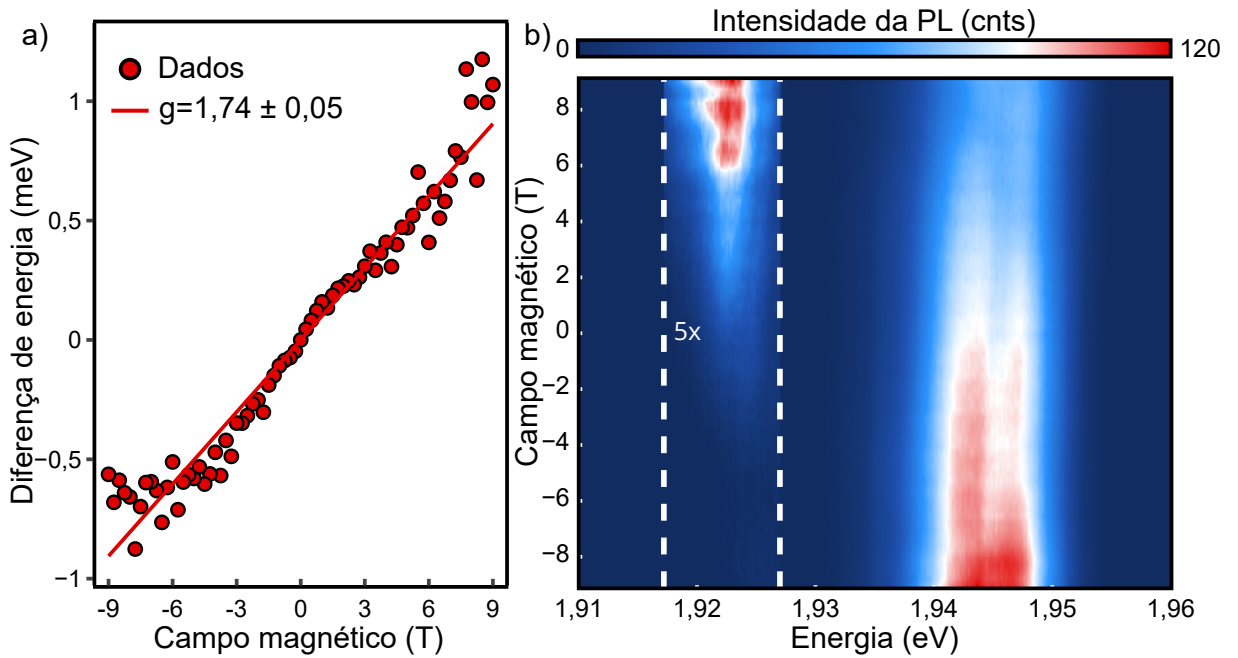


Figura 30 – a) Diferença de energia do pico biexcitônico e ajuste para obtenção do fator  $g$  proveniente do efeito Zeeman. b) Mapa de calor exibindo a polarização inversa entre o éxciton e biexciton. A região demarcada por linhas brancas tracejadas foi multiplicada por 5.

A descrição desse efeito baseia-se nas mudanças observadas no fator  $g$  espectral e no fator  $g$  total. O fator  $g$  espectral é calculado a partir da diferença de energia observada espectroscopicamente ( $E_{\sigma^+} - E_{\sigma^-}$ ), conforme ilustrado na Figura 30(a). Contudo, é contraditório observar experimentalmente que o aumento da energia da emissão também leva a um aumento da intensidade, pois estados de maior energia são geralmente menos favoráveis de serem populados por portadores de carga.

A emissão observada espectroscopicamente provém de estados *bright* excitônicos, o que é evidente para os éxcitons (estados de menor energia exibem maior intensidade de emissão). No entanto, em complexos multiexcitônicos, como biéxcitons e complexos éxciton-trión, ocorre por vezes a formação de pares ligados entre éxcitons *bright* e *dark*, sendo este último o estado mais energeticamente favorável em TMDS baseados em tungstênio, sendo inverso para TMDs baseados em molibdênio (104). Um fator  $g$  total positivo indica que o estado de maior energia espectral (pico da PL emitido com maior energia) na verdade possui menor energia total em comparação a outros estados, resultando em maior intensidade na PL.

Nos trabalhos de Nagler (104) e Li (105), os resultados foram obtidos a partir de TMDs baseados em tungstênio. Nesses materiais, devido ao forte acoplamento spin-órbita, a quebra da degenerescência de energia dos estados de spin da BC é invertida em relação aos TMDs formados por molibdênio. Isso significa que o estado de menor energia da BC é um estado *dark*, o que favorece a formação de complexos excitônicos compostos por um éxciton *bright* e um estado *dark*.

No entanto, o empilhamento de duas monocamadas de MoS<sub>2</sub>, conforme discutido neste trabalho, revelou a complexidade dos estados na estrutura de bandas e a possível formação de um estado *dark* energeticamente mais favorável. Dado que o empilhamento tipo-H resulta no alinhamento dos estados dos pontos K e -K, a configuração dos estados de elétrons e buracos na BC e BV mostra-se complexa. A discussão aprofundada sobre a formação desses estados não é o foco do presente trabalho. Além disso, este estudo demonstrou o surgimento de novas emissões em função do campo magnético tanto para o éxciton quanto para o biéxciton, um problema que será abordado em trabalhos posteriores.

# Conclusão

Nesta dissertação de Mestrado, foi demonstrado a observação óptica do EAB em bicamadas rotacionadas de MoS<sub>2</sub>. Este fenômeno foi atribuído à interferência quântica entre o dipolo elétrico excitônico e o potencial vetor do campo magnético aplicado. As oscilações observadas na intensidade integrada dos espectros de fotoluminescência em função do campo magnético foram consistentes com as duas regiões da amostra que possuíam ângulos de rotação distintos, resultando em períodos de oscilação diferentes, uma vez que a área do padrão de moiré varia conforme o ângulo entre as camadas.

Adicionalmente, as oscilações AB mostraram-se robustas, persistindo em medições realizadas após a remoção e reinserção da amostra no sistema de criogenia. Contudo, com o aumento da temperatura nas medidas de PL de 4 para 20 K, as oscilações colapsaram e o comportamento espectral tornou-se divergente, indicando uma perda de coerência excitônica devido ao maior espalhamento dos portadores.

A interpretação do EAB óptico proposta neste trabalho fundamenta-se na formação de um éxciton com o par elétron-buraco espacialmente separado nas regiões de confinamento da super-rede de moiré. Nessas condições, o éxciton adquire um dipolo elétrico, o que permite a interferência quântica com o potencial vetor do campo magnético.

Outras observações significativas neste trabalho incluem o desdobramento de picos espectrais nas proximidades das energias do éxciton e do biéxciton, o que sugere que as alterações na estrutura de bandas, impostas pela hibridização das duas camadas, podem gerar novos estados *bright* ainda não identificados.

Foi também observada uma polarização inversa do biéxciton em relação ao éxciton, com sua intensidade diminuindo a zero mesmo em baixos campos magnéticos. Este efeito, somado ao fator  $g$  positivo determinado, aponta para a possível formação de estados excitônicos *dark* ligados a estados *bright*, indicando que o estado de menor energia na bicamada rotacionada de MoS<sub>2</sub> é de origem *dark*.

O presente estudo propõe uma nova abordagem para a física de sistemas de super-redes de moiré e uma nova interpretação para o EAB. Cada parâmetro, desde o ângulo de empilhamento até a temperatura, é fundamental na manifestação de fenômenos quânticos complexos. A observação do EAB óptico em um material 2D rotacionado, ainda pouco explorada na literatura, constitui uma evidência experimental robusta do vasto potencial de fenômenos decorrentes da formação dessas super-redes. Esse resultado possibilita avanços na engenharia de super-redes, na qual a manipulação dos ângulos e a exploração da coerência quântica podem impulsionar inovações em optoeletrônica e computação quântica.

Esperamos que este trabalho contribua significativamente para fomentar o estudo de bicamadas rotacionadas com empilhamento do tipo-H, uma área que ainda demanda maior investigação com o uso de técnicas de espectroscopia óptica.

## 6.1 Perspectivas futuras

Como perspectivas futuras deste trabalho destacam-se os seguintes pontos de discussão:

- Identificação das emissões decorrentes da hibridização entre as camadas utilizando dispositivos que permitam a aplicação de *gate*;
- Demonstração teórica dos estados hibridizados na estrutura de bandas e do potencial de confinamento do elétron e buraco na super-rede de moiré;
- Investigações experimentais da intensidade em função da potência com campo magnético aplicado, permitindo observar como os estados dos complexos excitônicos que surgem em maiores campos evoluem com a potência;

# Referências

- 1 FOX, M. *Optical properties of solids*. London, England: Oxford University Press, 2001. (Oxford Master Series in Condensed Matter Physics 3). ISBN 9780198506133. Citado 3 vezes nas páginas [11](#), [15](#) e [18](#).
- 2 XU, M. et al. Graphene-like two-dimensional materials. *Chem. Rev.*, American Chemical Society (ACS), v. 113, n. 5, p. 3766–3798, maio 2013. ISSN 0009-2665,1520-6890. Citado na página [11](#).
- 3 FIORI, G. et al. Electronics based on two-dimensional materials. *Nat. Nanotechnol.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 9, n. 10, p. 768–779, out. 2014. ISSN 1748-3387,1748-3395. Citado na página [11](#).
- 4 BUTLER, S. Z. et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 7, n. 4, p. 2898–2926, abr. 2013. ISSN 1936-0851,1936-086X. Citado na página [11](#).
- 5 LIU, Y.; HUANG, Y.; DUAN, X. Van der waals integration before and beyond two-dimensional materials. *Nature*, nature.com, v. 567, p. 323–333, mar. 2019. ISSN 0028-0836,1476-4687. Citado na página [11](#).
- 6 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. ISSN 0036-8075. Citado na página [11](#).
- 7 UDDIN, M. M. et al. Graphene-like emerging 2D materials: recent progress, challenges and future outlook. *RSC Adv.*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 47, p. 33336–33375, 2023. Citado na página [11](#).
- 8 MAK, K. F. et al. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: a new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, v. 105, n. 13, p. 136805, set. 2010. ISSN 0031-9007,1079-7114. Citado 5 vezes nas páginas [11](#), [14](#), [15](#), [16](#) e [55](#).
- 9 WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KANDA, H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nat. Mater.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 3, n. 6, p. 404–409, jun. 2004. ISSN 1476-1122,1476-4660. Citado na página [11](#).
- 10 NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, jul. 2005. ISSN 0027-8424. Citado na página [11](#).
- 11 GEIM, A. K.; GRIGORIEVA, I. V. Van der waals heterostructures. *Nature*, v. 499, n. 7459, p. 419–425, jul. 2013. ISSN 0028-0836,1476-4687. Citado na página [11](#).
- 12 THAKAR, K.; LODHA, S. Optoelectronic and photonic devices based on transition metal dichalcogenides. *Mater. Res. Express*, IOP Publishing, v. 7, n. 1, p. 014002, jan. 2020. ISSN 2053-1591. Citado na página [11](#).
- 13 MAK, K. F.; SHAN, J. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides. *Nat. Photonics*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 4, p. 216–226, mar. 2016. ISSN 1749-4885. Citado 2 vezes nas páginas [11](#) e [18](#).

- 14 MUELLER, T.; MALIC, E. Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. *Npj 2D Mater. Appl.*, nature.com, v. 2, p. 1–12, set. 2018. ISSN 2397-7132. Citado 2 vezes nas páginas [12](#) e [19](#).
- 15 KRASNOK, A.; LEPESHOV, S.; ALÚ, A. Nanophotonics with 2D transition metal dichalcogenides [invited]. *Opt. Express*, opg.optica.org, v. 26, n. 12, p. 15972–15994, jan. 2018. ISSN 1094-4087. Citado na página [12](#).
- 16 RIVERA, P. et al. Interlayer valley excitons in heterobilayers of transition metal dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 13, n. 11, p. 1004–1015, nov. 2018. ISSN 1748-3387,1748-3395. Citado na página [12](#).
- 17 SOUSA, F. B. et al. Disentangling doping and strain effects at defects of grown MoS<sub>2</sub> monolayers with nano-optical spectroscopy. *Nanoscale*, v. 16, n. 27, p. 12923–12933, jul. 2024. ISSN 2040-3364,2040-3372. Citado na página [12](#).
- 18 ZHANG, X. et al. Tunable photoluminescence of bilayer MoS<sub>2</sub> via interlayer twist. *Opt. Mater.*, v. 94, p. 213–216, ago. 2019. ISSN 0925-3467. Citado na página [12](#).
- 19 ZHANG, Y. et al. Tuning band gaps in twisted bilayer MoS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, American Physical Society, v. 102, n. 23, p. 235418, dez. 2020. ISSN 0163-1829. Citado na página [12](#).
- 20 YANKOWITZ, M. et al. Tuning superconductivity in twisted bilayer graphene. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 363, n. 6431, p. 1059–1064, mar. 2019. ISSN 0036-8075,1095-9203. Citado 2 vezes nas páginas [12](#) e [39](#).
- 21 OH, M. et al. Evidence for unconventional superconductivity in twisted bilayer graphene. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 600, n. 7888, p. 240–245, dez. 2021. ISSN 0028-0836,1476-4687. Citado na página [12](#).
- 22 YOO, H. et al. Atomic and electronic reconstruction at the van der waals interface in twisted bilayer graphene. *Nat. Mater.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 18, n. 5, p. 448–453, maio 2019. ISSN 1476-1122,1476-4660. Citado 2 vezes nas páginas [12](#) e [39](#).
- 23 XU, S. G. et al. Giant oscillations in a triangular network of one-dimensional states in marginally twisted graphene. *Nat. Commun.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 10, n. 1, p. 4008, set. 2019. ISSN 2041-1723,2041-1723. Citado 4 vezes nas páginas [12](#), [13](#), [39](#) e [40](#).
- 24 WANG, L. et al. Correlated electronic phases in twisted bilayer transition metal dichalcogenides. *Nat. Mater.*, v. 19, n. 8, p. 861–866, ago. 2020. ISSN 1476-1122,1476-4660. Citado na página [12](#).
- 25 XU, Y. et al. A tunable bilayer hubbard model in twisted WSe<sub>2</sub>. *Nat. Nanotechnol.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 17, n. 9, p. 934–939, set. 2022. ISSN 1748-3387,1748-3395. Citado na página [12](#).
- 26 NAIK, M. H.; JAIN, M. Ultraflatbands and shear solitons in moiré patterns of twisted bilayer transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 121, n. 26, p. 266401, dez. 2018. ISSN 0031-9007,1079-7114. Citado 3 vezes nas páginas [12](#), [34](#) e [68](#).

- 27 NAIK, M. H. et al. Origin and evolution of ultraflat bands in twisted bilayer transition metal dichalcogenides: Realization of triangular quantum dots. *Phys. Rev. B.*, American Physical Society (APS), v. 102, n. 7, p. 075413, ago. 2020. ISSN 2469-9950,2469-9969. Citado na página 12.
- 28 LI, H. et al. Imaging moiré excited states with photocurrent tunnelling microscopy. *Nat. Mater.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 23, n. 5, p. 633–638, maio 2024. ISSN 1476-1122,1476-4660. Citado na página 12.
- 29 TEODORO, M. D. et al. Aharonov-bohm interference in neutral excitons: effects of built-in electric fields. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society (APS), v. 104, n. 8, p. 086401, fev. 2010. ISSN 0031-9007,1079-7114. Citado 4 vezes nas páginas 13, 34, 38 e 39.
- 30 BEULE, C. D.; DOMINGUEZ, F.; RECHER, P. Aharonov-bohm oscillations in minimally twisted bilayer graphene. *Phys. Rev. Lett.*, v. 125, n. 9, p. 096402, ago. 2020. ISSN 0031-9007,1079-7114. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 41.
- 31 SPLENDIANI, A. et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub>. *Nano Lett.*, v. 10, n. 4, p. 1271–1275, abr. 2010. ISSN 1530-6984,1530-6992. Citado 3 vezes nas páginas 14, 15 e 16.
- 32 MATTHEISS, L. F. Band structures of transition-metal-dichalcogenide layer compounds. *Phys. Rev.*, American Physical Society (APS), v. 8, n. 8, p. 3719–3740, out. 1973. ISSN 0556-2805. Citado na página 15.
- 33 KORMÁNYOS, A. et al.  $K \cdot p$  theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. *2d Mater.*, IOP Publishing, v. 2, n. 2, p. 022001, abr. 2015. ISSN 2053-1583. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 17.
- 34 KOLOBOV, A. V.; TOMINAGA, J. *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides*. 1. ed. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2016. (Springer series in materials science). ISSN 0933-033X. ISBN 9783319314495,9783319314501. Citado na página 15.
- 35 MAK, K. F. et al. Control of valley polarization in monolayer MoS<sub>2</sub> by optical helicity. *Nat. Nanotechnol.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 7, n. 8, p. 494–498, ago. 2012. ISSN 1748-3387,1748-3395. Citado na página 17.
- 36 CHERNIKOV, A. et al. Exciton binding energy and nonhydrogenic rydberg series in monolayer WS(2). *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society (APS), v. 113, n. 7, p. 076802, ago. 2014. ISSN 0031-9007,1079-7114. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- 37 RODE, J. C. et al. Twisted bilayer graphene: Interlayer configuration and magnetotransport signatures: Twisted bilayer graphene: Interlayer configuration and magnetotransport signatures. *Ann. Phys.*, Wiley, v. 529, n. 11, p. 1700025, nov. 2017. ISSN 1521-3889,0003-3804. Citado na página 20.
- 38 RIBEIRO-PALAU, R. et al. Twistable electronics with dynamically rotatable heterostructures. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 361, n. 6403, p. 690–693, ago. 2018. ISSN 0036-8075,1095-9203. Citado na página 20.
- 39 YU, H. et al. Moiré excitons: From programmable quantum emitter arrays to spin-orbit-coupled artificial lattices. *Sci Adv*, v. 3, n. 11, p. e1701696, nov. 2017. ISSN 2375-2548. Citado na página 21.

- 40 YU, H.; LIU, G.-B.; YAO, W. Brightened spin-triplet interlayer excitons and optical selection rules in van der waals heterobilayers. *2d Mater.*, IOP Publishing, v. 5, n. 3, p. 035021, maio 2018. ISSN 2053-1583. Citado na página 21.
- 41 DEVAKUL, T. et al. Magic in twisted transition metal dichalcogenide bilayers. *Nat. Commun.*, v. 12, n. 1, p. 6730, nov. 2021. ISSN 2041-1723. Citado na página 22.
- 42 ROSA, B. L. T. et al. Electrical manipulation of inter-valley trions in twisted MoSe<sub>2</sub> homobilayers at room temperature. *arXiv [cond-mat.mtrl-sci]*, jul. 2024. Citado na página 22.
- 43 HSU, W.-T. et al. Tailoring excitonic states of van der waals bilayers through stacking configuration, band alignment, and valley spin. *Sci Adv*, v. 5, n. 12, p. eaax7407, dez. 2019. ISSN 2375-2548. Citado 4 vezes nas páginas 22, 23, 24 e 63.
- 44 VILLAFañE, V. et al. Twist-dependent intra- and interlayer excitons in moiré MoSe<sub>2</sub> homobilayers. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 130, n. 2, p. 026901, jan. 2023. ISSN 0031-9007,1079-7114. Citado na página 22.
- 45 TRAN, K.; CHOI, J.; SINGH, A. Moiré and beyond in transition metal dichalcogenide twisted bilayers. *2d Mater.*, IOP Publishing, v. 8, n. 2, p. 022002, abr. 2021. ISSN 2053-1583. Citado na página 23.
- 46 GONG, Z. et al. Magnetoelectric effects and valley-controlled spin quantum gates in transition metal dichalcogenide bilayers. *Nat. Commun.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 4, n. 1, p. 2053, jun. 2013. ISSN 2041-1723,2041-1723. Citado na página 23.
- 47 TONG, Q. et al. Topological mosaics in moiré superlattices of van der waals heterobilayers. *Nat. Phys.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 13, n. 4, p. 356–362, abr. 2017. ISSN 1745-2473,1745-2481. Citado na página 24.
- 48 AHARONOV, Y.; BOHM, D. Significance of electromagnetic potentials in the quantum theory. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 115, n. 3, p. 485, ago. 1959. Citado 3 vezes nas páginas 25, 29 e 31.
- 49 BALLENTINE, L. E. *Quantum Mechanics*. <<https://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/9038#t=aboutBook>>. Accessed: 2025-11-23. Citado na página 27.
- 50 BÜTTIKER, M.; IMRY, Y.; LANDAUER, R. Josephson behavior in small normal one-dimensional rings. *Phys. Lett. A*, Elsevier BV, v. 96, n. 7, p. 365–367, jul. 1983. ISSN 0375-9601,1873-2429. Citado na página 28.
- 51 IMRY, Y. Persistent currents in mesoscopic normal metal rings. In: *Quantum Coherence in Mesoscopic Systems*. Boston, MA: Springer US, 1991. p. 221–236. ISBN 9781489937001,9781489936981. Citado na página 28.
- 52 LOSS, D.; GOLDBART, P. Period and amplitude halving in mesoscopic rings with spin. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, American Physical Society (APS), v. 43, n. 16, p. 13762–13765, jun. 1991. ISSN 0163-1829,1095-3795. Citado na página 28.

- 53 MITLER, H. E. Electromagnetic potentials in quantum mechanics. *Phys. Rev.*, American Physical Society (APS), v. 124, n. 3, p. 940–944, nov. 1961. ISSN 0031-899X,1536-6065. Citado na página 30.
- 54 FOWLER, H. A. et al. Electron interferometer studies of iron whiskers. *J. Appl. Phys.*, AIP Publishing, v. 32, n. 6, p. 1153–1155, jun. 1961. ISSN 0021-8979,1089-7550. Citado na página 30.
- 55 CHAMBERS, R. G. Shift of an electron interference pattern by enclosed magnetic flux. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society (APS), v. 5, n. 1, p. 3–5, jul. 1960. ISSN 0031-9007,1079-7114. Citado na página 30.
- 56 AHARONOV, Y.; BOHM, D. Further considerations on electromagnetic potentials in the quantum theory. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 123, n. 4, p. 1511, ago. 1961. Citado na página 31.
- 57 TONOMURA, A. et al. Evidence for aharonov-bohm effect with magnetic field completely shielded from electron wave. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society (APS), v. 56, n. 8, p. 792–795, fev. 1986. ISSN 0031-9007,1079-7114. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- 58 BYERS, N.; YANG, C. N. Theoretical considerations concerning quantized magnetic flux in superconducting cylinders. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society (APS), v. 7, n. 2, p. 46–49, jul. 1961. ISSN 0031-9007,1079-7114. Citado na página 32.
- 59 BLOCH, F. Simple interpretation of the josephson effect. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society (APS), v. 21, n. 17, p. 1241–1243, out. 1968. ISSN 0031-9007,1079-7114. Citado na página 32.
- 60 WEBB, R. A. et al. Observation of  $h/e$  aharonov-bohm oscillations in normal-metal rings. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 54, n. 25, p. 2696–2699, jun. 1985. ISSN 0031-9007,1079-7114. Citado na página 32.
- 61 BAYER, M. et al. Optical detection of the aharonov-bohm effect on a charged particle in a nanoscale quantum ring. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society (APS), v. 90, n. 18, p. 186801, maio 2003. ISSN 0031-9007,1079-7114. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.
- 62 SELLERS, I. R. et al. Aharonov-bohm excitons at elevated temperatures in type-II ZnTe/ZnSe quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society (APS), v. 100, n. 13, p. 136405, abr. 2008. ISSN 0031-9007,1079-7114. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 34.
- 63 KUSKOVSKY, I. L. et al. Optical properties of-doped ZnSe:te grown by molecular beam epitaxy: The role of tellurium. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, American Physical Society (APS), v. 63, n. 15, p. 155205, mar. 2001. ISSN 0163-1829,1095-3795. Citado na página 33.
- 64 MULLER, A. et al. Time-resolved photoluminescence spectroscopy of individual te impurity centers in ZnSe. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, American Physical Society (APS), v. 73, n. 8, p. 081306, fev. 2006. ISSN 1098-0121,1550-235X. Citado na página 33.

- 65 PASHLEY, M. D. et al. Structure of GaAs(2 x 4)-c(2 x 8) determined by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society (APS), v. 60, n. 21, p. 2176–2179, maio 1988. ISSN 0031-9007,1079-7114. Citado na página 33.
- 66 JANSSENS, K. L.; PARTOENS, B.; PEETERS, F. M. Magnetoexcitons in planar type-II quantum dots in a perpendicular magnetic field. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, American Physical Society (APS), v. 64, n. 15, p. 155324, set. 2001. ISSN 0163-1829,1095-3795. Citado na página 33.
- 67 LIN, T.-C. et al. Impacts of structural asymmetry on the magnetic response of excitons and biexcitons in single self-assembled in(ga)as quantum rings. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 80, n. 8, p. 081304, ago. 2009. Citado na página 34.
- 68 GOVOROV, A. O. et al. Polarized excitons in nanorings and the optical aharonov-bohm effect. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 66, n. 8, p. 081309, ago. 2002. Citado 3 vezes nas páginas 34, 36 e 37.
- 69 HU, H. et al. Aharonov-bohm effect of excitons in nanorings. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 63, n. 19, p. 195307, abr. 2001. Citado na página 35.
- 70 SONG, J.; ULLOA, S. E. Magnetic field effects on quantum ring excitons. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 63, n. 12, p. 125302, mar. 2001. Citado na página 35.
- 71 LORKE, A. et al. Spectroscopy of nanoscopic semiconductor rings. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society (APS), v. 84, n. 10, p. 2223–2226, mar. 2000. ISSN 0031-9007,1079-7114. Citado na página 36.
- 72 CAO, Y. et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 556, n. 7699, p. 43–50, abr. 2018. ISSN 0028-0836,1476-4687. Citado na página 39.
- 73 CAO, Y. et al. Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 556, n. 7699, p. 80–84, abr. 2018. ISSN 0028-0836,1476-4687. Citado na página 39.
- 74 HUANG, S. et al. Topologically protected helical states in minimally twisted bilayer graphene. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 121, n. 3, p. 037702, jul. 2018. ISSN 0031-9007,1079-7114. Citado na página 39.
- 75 SUNKU, S. S. et al. Photonic crystals for nano-light in moiré graphene superlattices. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 362, n. 6419, p. 1153–1156, dez. 2018. ISSN 0036-8075,1095-9203. Citado na página 39.
- 76 OOSTINGA, J. B. et al. Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices. *Nat. Mater.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 7, n. 2, p. 151–157, fev. 2008. ISSN 1476-1122,1476-4660. Citado na página 39.
- 77 MARTIN, I.; BLANTER, Y. M.; MORPURGO, A. F. Topological confinement in bilayer graphene. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society (APS), v. 100, n. 3, p. 036804, jan. 2008. ISSN 0031-9007,1079-7114. Citado na página 39.
- 78 JU, L. et al. Topological valley transport at bilayer graphene domain walls. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 520, n. 7549, p. 650–655, abr. 2015. ISSN 0028-0836,1476-4687. Citado na página 39.

- 79 YIN, L.-J. et al. Direct imaging of topological edge states at a bilayer graphene domain wall. *Nat. Commun.*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 11760, jun. 2016. ISSN 2041-1723,2041-1723. Citado na página 39.
- 80 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nat. Mater.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 6, n. 3, p. 183–191, mar. 2007. ISSN 1476-1122,1476-4660. Citado na página 43.
- 81 WAKAFUJI, Y. et al. 3D manipulation of 2D materials using microdome polymer. *Nano Lett.*, American Chemical Society (ACS), v. 20, n. 4, p. 2486–2492, abr. 2020. ISSN 1530-6984,1530-6992. Citado na página 43.
- 82 WAKAFUJI, Y. et al. Evaluation of polyvinyl chloride adhesion to 2D crystal flakes. *Npj 2D Mater. Appl.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 6, n. 1, p. 1–6, jul. 2022. ISSN 2397-7132,2397-7132. Citado na página 44.
- 83 GADELHA, A. C. et al. Twisted bilayer graphene: A versatile fabrication method and the detection of variable nanometric strain caused by twist-angle disorder. *ACS Appl. Nano Mater.*, American Chemical Society (ACS), v. 4, n. 2, p. 1858–1866, fev. 2021. ISSN 2574-0970. Citado na página 44.
- 84 PIZZOCCHERO, F. et al. The hot pick-up technique for batch assembly of van der waals heterostructures. *Nat. Commun.*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 11894, jun. 2016. ISSN 2041-1723,2041-1723. Citado na página 45.
- 85 LEE, C. et al. Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS<sub>2</sub>. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 4, n. 5, p. 2695–2700, maio 2010. ISSN 1936-0851,1936-086X. Citado na página 46.
- 86 LI, H. et al. From bulk to monolayer MoS<sub>2</sub>: Evolution of raman scattering. *Adv. Funct. Mater.*, Wiley, v. 22, n. 7, p. 1385–1390, abr. 2012. ISSN 1616-3028,1616-301X. Citado na página 46.
- 87 LEISGANG, N. M. *Electrical control of excitons in a gated two-dimensional semiconductor*. Tese (Doutorado) — University\_of\_Basel, 2021. Citado na página 48.
- 88 SOUSA, F. B. et al. Nonlinear optical imaging of two-dimensional nanomaterials. *Front. Nanotechnol.*, Frontiers Media SA, v. 7, p. 1537299, jan. 2025. ISSN 2673-3013. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 49.
- 89 ZENG, J. et al. Enhanced second harmonic generation of MoS<sub>2</sub> layers on a thin gold film. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 7, n. 32, p. 13547–13553, ago. 2015. ISSN 2040-3372,2040-3364. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 50.
- 90 PSILODIMITRAKOPOULOS, S. et al. Ultrahigh-resolution nonlinear optical imaging of the armchair orientation in 2D transition metal dichalcogenides. *Light Sci. Appl.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 7, n. 5, p. 18005, maio 2018. ISSN 2095-5545,2047-7538. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 50.
- 91 PSILODIMITRAKOPOULOS, S. et al. Optical versus electron diffraction imaging of twist-angle in 2D transition metal dichalcogenide bilayers. *Npj 2D Mater. Appl.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 5, n. 1, p. 1–9, set. 2021. ISSN 2397-7132,2397-7132. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 50.

- 92 TEBYETEKERWA, M. et al. Mechanisms and applications of steady-state photoluminescence spectroscopy in two-dimensional transition-metal dichalcogenides. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 14, n. 11, p. 14579–14604, nov. 2020. ISSN 1936-0851,1936-086X. Citado 4 vezes nas páginas 55, 56, 57 e 58.
- 93 YOU, Y. et al. Observation of biexcitons in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Nat. Phys.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 11, n. 6, p. 477–481, jun. 2015. ISSN 1745-2473,1745-2481. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 58.
- 94 KIM, J. C.; WAKE, D. R.; WOLFE, J. P. Thermodynamics of biexcitons in a GaAs quantum well. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, American Physical Society (APS), v. 50, n. 20, p. 15099–15107, nov. 1994. ISSN 0163-1829,1095-3795. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 58.
- 95 PEI, J. et al. Many-body complexes in 2D semiconductors. *Adv. Mater.*, Wiley, v. 31, n. 2, p. e1706945, jan. 2019. ISSN 1521-4095,0935-9648. Citado na página 57.
- 96 TONGAY, S. et al. Defects activated photoluminescence in two-dimensional semiconductors: interplay between bound, charged, and free excitons. *Sci. Rep.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 3, n. 1, p. 2657, set. 2013. ISSN 2045-2322,2045-2322. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 58.
- 97 ZENG, C. et al. Observation of split defect-bound excitons in twisted WSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> homostructure. *Appl. Phys. Lett.*, AIP Publishing, v. 117, n. 15, out. 2020. ISSN 0003-6951. Citado na página 58.
- 98 DANDU, M. et al. Electrically tunable localized versus delocalized intralayer moiré excitons and trions in a twisted MoS<sub>2</sub> bilayer. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 16, n. 6, p. 8983–8992, jun. 2022. ISSN 1936-0851,1936-086X. Citado na página 63.
- 99 STIER, A. V. et al. Exciton diamagnetic shifts and valley zeeman effects in monolayer WS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> to 65 tesla. *Nat. Commun.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 7, n. 1, p. 10643, fev. 2016. ISSN 2041-1723,2041-1723. Citado na página 64.
- 100 FÖRSTE, J. et al. Exciton g-factors in monolayer and bilayer WSe<sub>2</sub> from experiment and theory. *Nat. Commun.*, v. 11, n. 1, p. 4539, set. 2020. ISSN 2041-1723. Citado na página 64.
- 101 ROBERT, C. et al. Measurement of conduction and valence bands g-factors in a transition metal dichalcogenide monolayer. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society (APS), v. 126, n. 6, p. 067403, fev. 2021. ISSN 0031-9007,1079-7114. Citado na página 64.
- 102 WANG, T. et al. Giant valley-zeeman splitting from spin-singlet and spin-triplet interlayer excitons in WSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> heterostructure. *Nano Lett.*, American Chemical Society (ACS), v. 20, n. 1, p. 694–700, jan. 2020. ISSN 1530-6984,1530-6992. Citado na página 65.
- 103 ZHANG, L. et al. Highly valley-polarized singlet and triplet interlayer excitons in van der waals heterostructure. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 100, n. 4, p. 041402, jul. 2019. Citado na página 65.

- 104 NAGLER, P. et al. Zeeman splitting and inverted polarization of biexciton emission in monolayer WS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 121, n. 5, p. 057402, ago. 2018. ISSN 0031-9007,1079-7114. Citado 2 vezes nas páginas 70 e 71.
- 105 LI, Z. et al. Revealing the biexciton and trion-exciton complexes in BN encapsulated WSe<sub>2</sub>. *Nat. Commun.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 9, n. 1, p. 3719, set. 2018. ISSN 2041-1723,2041-1723. Citado 2 vezes nas páginas 70 e 71.