

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

CAIQUE SERATI DE BRITO

**MONTAGEM DE UM SISTEMA DE MICRO-PL EM BAIXAS TEMPERATURAS  
PARA O ESTUDO DE SEMICONDUTORES BIDIMENSIONAIS**

SÃO CARLOS - SP  
2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

CAIQUE SERATI DE BRITO

**MONTAGEM DE UM SISTEMA DE MICRO-PL EM BAIXAS TEMPERATURAS  
PARA O ESTUDO DE SEMICONDUTORES BIDIMENSIONAIS**

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

Área de Concentração: Física Aplicada

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Yara Galvão Gobato  
Coorientadora: Dr<sup>a</sup> Ingrid David Barcelos

SÃO CARLOS - SP  
Fevereiro de 2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

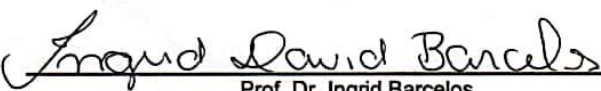
---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Caique Serati de Brito, realizada em 28/02/2020:

  
\_\_\_\_\_  
Prof.ª. Dra. Yara Galvão Gobato  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Ingrid Barcelos  
CNPEM

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Raul Celistrino Teixeira  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcelo Barbosa de Andrade  
IFSC/USP

Dedico este trabalho ao meu avô, Antônio Cerati, *in memoriam*.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço ao meu pai, mãe e irmão por todos os momentos de sufoco e superação que passamos. Sem eles nada disso seria possível.

Agradeço também à Carol, por ser uma pessoa incrível e estar sempre ao meu lado.

Aos meus amigos Renan, Jaguá, Marcão, Rosca e Dani pelas histórias e cafés compartilhados.

À professora Dr<sup>a</sup> Yara G. Gobato pela orientação e ensinamentos ao longo desse trabalho.

À Dr<sup>a</sup> Ingrid Barcelos pela orientação na preparação das amostras, pelas risadas e todo o suporte em Campinas.

Ao Felipe e à Gabi, pelo auxílio com o laser e com os infinitos alinhamentos do sistema de micro-PL.

Ao Dr. Marcelo B. de Andrade pelo auxílio com as medidas de Raman.

Por fim agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento através do processo n<sup>o</sup> 132735/2018-0.

*“You cannot develop a personality with physics alone, the rest of life must be worked in.”*

*Richard P. Feynman*

## RESUMO

Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) são materiais que têm atraído grande atenção nos últimos anos, tanto do ponto de vista de física fundamental, como para uma nova geração de dispositivos optoeletrônicos e spintrônicos. Em particular, tais materiais apresentam propriedades físicas únicas devido à forte interação *spin-orbita* e ao grau de liberdade dos vales. Monocamadas de TMDs (TMDs 2D) do grupo VI são materiais semicondutores de gap direto nos vales  $K^+$  e  $K^-$  da primeira zona de Brillouin. Devido à quebra de simetria de inversão e a forte interação spin-órbita, as bandas de condução e valência apresentam um *splitting* em spin *up* e *down* e regras de seleção de transição ótica que envolvem luz circularmente polarizadas nos vales  $K^+$  ou  $K^-$ .

Foi realizado um estudo das propriedades óticas de heteroestruturas baseadas em monocamadas de TMDs. Recentemente, foi demonstrado que as propriedades óticas e eletrônicas desses sistemas podem ser melhoradas com o uso de materiais isolantes entre substratos de  $\text{SiO}_2$  e monocamadas de TMDs. Neste trabalho, propomos o uso do talco ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) para isolar materiais TMDs bidimensionais de substratos de óxido de silício. O trabalho realizado envolveu: (i) montagem ótica de um novo sistema de micro-PL (micro-fotoluminescência) na UFSCar (ii) a preparação de diversas amostras de monocamadas de  $\text{MoS}_2$ /talco e  $\text{WS}_2$ /talco e (iii) a caracterização destas amostras por espectroscopia Raman e micro-PL. De forma geral, os resultados obtidos mostram que o talco é um material promissor para aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

**Palavras chave:** Materiais 2D. Semicondutores. Micro-fotoluminescência.

## ABSTRACT

Transition metal dicalcogenides (TMDs) are materials that have been attracted great attention in recent years, both from the point of view of fundamental physics and for a new generation of optoelectronic and spintronic devices. In particular, such materials have unique physical properties due to the strong spin-orbit coupling and the valley degree of freedom. Group VI TMD monolayers (2D TMD) are direct band gap semiconductor materials in the  $K^+$  and  $K^-$  valleys of the first Brillouin zone. Due to the breaking of inversion symmetry and the strong spin-orbit coupling, the conduction and valence bands present spin up and down splitting and optical transition selection rules that involve circularly polarized light in the  $K^+$  or  $K^-$  valleys.

In this work, it was performed a study of the optical properties of heterostructures based on TMDs monolayers. Recently, it has been demonstrated that the optical and electrical properties of these systems can be improved with the use of insulating materials between  $\text{SiO}_2$  substrates and TMD monolayers. We propose the use of talc ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) to isolate two-dimensional TMDs materials from silicon oxide substrates. The work carried out involved: (i) optical assembly of a new micro-PL (micro-photoluminescence) system at UFSCar (ii) the preparation of several samples of  $\text{MoS}_2/\text{talc}$  and  $\text{WS}_2/\text{talc}$  monolayers and (iii) the characterization of these samples by Raman spectroscopy and micro-PL. In general, the results obtained show that talc is a promising material for applications in optoelectronic devices.

**Keywords:** 2D materials. Semiconductors. Micro-photoluminescence.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- FIGURA 1:** Tabela periódica com destaque para os metais de transição (em verde) e calcogênios (em laranja) cujas combinações formam TMDs com estrutura lamelar..... 17
- FIGURA 2:** Estrutura cristalina dos diferentes polimorfos: (a) 1T (simetria trigonal contendo uma monocamada por célula unitária, coordenação octaédrica), (b) 2H (simetria hexagonal contendo duas monocamadas por célula unitária, coordenação trigonal prismática) e (c) 3R (simetria romboédrica com três monocamadas por célula unitária). A célula unitária é indicada pela linha vermelha. Os átomos calcogênios (X) estão em amarelo e os metais de transição (M) em azul..... 18
- FIGURA 3:** (a) Vetores da rede direta (a e b) no plano cristalino das monocamadas visto por cima. A base é formada por dois átomos, o amarelo representando o calcogênio (X) e o azul representando o metal de transição (M). (b) Primeira zona de Brillouin e pontos de simetria. .... 19
- FIGURA 4:** Estrutura de bandas do MoS<sub>2</sub>, calculada via DFT, para o *bulk*, 4 camadas, 2 camadas e monocamadas do material. Há uma transição de *gap* indireto para *gap* direto com a redução da dimensionalidade..... 22
- FIGURA 5:** Representação da 1ª zona de Brillouin 2D dos TMDs. Distinção entre os vértices K<sup>+</sup> e K<sup>-</sup> de acordo com o *spin* do vale e quebra de degenerescência nos níveis de energia da banda de valência. .... 23
- FIGURA 6:** Diagrama de sub-bandas de energia nos pontos K<sup>+</sup> e K<sup>-</sup> da zona de Brillouin 2D. (a) TMDs baseados em molibdênio e (b) baseados em tungstênio. As sub-bandas de *spin-up* (*spin-down*) estão denotadas em cinza (preto).  $\Delta_C$  e  $\Delta_V$  indicados correspondem às separações de suas respectivas bandas devido ao acoplamento *spin*-órbita. As transições ópticas dos éxcitons A e B, ativas via luz circularmente polarizada  $\sigma^+$  e  $\sigma^-$  são indicadas em vermelho e azul, respectivamente..... 24
- FIGURA 7:** (a) Representação no espaço real da formação de éxcitons no *bulk* (3D) e em uma monocamada (2D) em um TMD, e efeito da blindagem dielétrica nos dois casos. (b) Impacto da dimensionalidade nas propriedades eletrônicas e excitônicas representadas pela absorção óptica. A transição de 3D para 2D acarreta em um aumento do *gap* de energia, indicado pela seta preta pontilhada, e aumento na energia de ligação do éxciton, indicado pela seta vermelha tracejada. .... 25
- FIGURA 8:** Ilustração esquemática das possíveis configurações dos pares elétron-buraco negativamente carregados (tríon X<sup>-</sup>) em uma monocamada de WS<sub>2</sub> nos pontos K<sup>+</sup> e K<sup>-</sup> da zona de Brillouin 2D. As sub-bandas de *spin-up* (*spin-down*) estão denotadas em vermelho (azul). Os elétrons (buracos) na banda de condução (valência) estão representados pelas esferas laranjas (verdes)..... 27
- FIGURA 9:** Dependência da intensidade de PL (parte superior) e energias do pico de PL (parte inferior) para diferentes espessuras de MoS<sub>2</sub> (1 e 2 camadas) e para MoTe<sub>2</sub> (de 1 a 5 camadas, e *bulk*) ..... 29
- FIGURA 10:** Espectro de fotoluminescência de (a) 2H-WS<sub>2</sub> e (b) 2H-WSe<sub>2</sub> de 1 a 5 camadas. Pico I indica a emissão de *gap* indireto. A intensidade de emissão total se torna significativamente mais fraca com o aumento do número de camadas. (c), (d) Decaimento da eficiência relativa de fotoluminescência com o número de camadas para o WS<sub>2</sub> em (c) e para o WSe<sub>2</sub> em (d). Os valores são relativos à eficiência de fotoluminescência de uma monocamada. Os pontos laranjas indicam os picos referentes aos éxcitons A, em rosa os picos referentes à emissão de *gap* indireto e em azul a emissão total (A+I)..... 30
- FIGURA 11:** Diagrama dos níveis de energia envolvidos durante processo de espalhamento Stokes (a), espalhamento Rayleigh (b) e espalhamento anti-Stokes (c)..... 31

<b>FIGURA 12:</b> Picos típicos de espalhamento Rayleigh e Raman. A intensidade no processo Stokes é tipicamente maior do que no processo anti-Stokes. ....	33
<b>FIGURA 13:</b> Modos normais de vibração nos compostos 2H-MX <sub>2</sub> . $A_{1g}$ , $E_{1g}$ , $E_{2g}^1$ e $E_{2g}^2$ são modos Raman ativos, $A_{2u}^2$ e $E_{1u}^2$ são ativados apenas via radiações infravermelhas. Os círculos em azul representam os átomos de metal de transição (M) e os círculos laranja os átomos calcogênios (X). Os modos $A_{1g}$ e $E_{2g}^1$ destacados pela linha azul tracejada são os principais modos observados no espectro Raman dos TMDs. ....	34
<b>FIGURA 14:</b> Espectro Raman típico do <i>bulk</i> de 2H-MoS <sub>2</sub> em temperatura ambiente. ....	35
<b>FIGURA 15:</b> Espectro Raman do MoS <sub>2</sub> (comprimento de onda de excitação 514.5 nm) para diferentes números de camadas (de 1 a 6 camadas e <i>bulk</i> ) à esquerda. Evolução da frequência dos modos de vibração $E_{2g}^1$ e $A_{1g}$ de acordo com o número de camadas. A linha tracejada em vermelho indica a separação entre os dois picos principais. ....	36
<b>FIGURA 16:</b> Diferença de rugosidade entre substratos. Medida de espectroscopia de força atômica (AFM) em amostras de SiO <sub>2</sub> e h-BN. ....	37
<b>FIGURA 17:</b> (a) Espectro de PL típico para diferentes monocamadas de TMDs em T = 300 K quando depositado diretamente sobre o SiO <sub>2</sub> (acima) e quando encapsulado com h-BN (abaixo). (b) O mesmo que (a) em T = 4 K. ....	38
<b>FIGURA 18:</b> Estrutura cristalina do nitreto de boro hexagonal. ....	39
<b>FIGURA 19:</b> Estrutura cristalina do talco. ....	40
<b>FIGURA 20:</b> Evolução dos espectros Raman e de fotoluminescência do MoS <sub>2</sub> sob tensão uniaxial. (a) Esquema de aparato experimental para aplicação de tensão no filme. Grampos metálicos são utilizados para controlar a deformação do substrato. (b) Representação esquemática da rede cristalina sob aplicação de tensão uniaxial. (c) Espectro Raman de monocamadas de MoS <sub>2</sub> para deformações indo de 0% a 1,6%. Para altas deformações há a quebra de degenerescência do modo $E_{2g}^1$ . (d) Espectro PL de uma monocamada de MoS <sub>2</sub> com deformações de 0% a 1,8%. (e) Espectro PL de uma bicamada de MoS <sub>2</sub> com deformações de 0% a 0,6%. Em (d) e (e) as inserções mostram o comportamento das bandas eletrônicas para mono e bicamadas de MoS <sub>2</sub> com deformações de 0% (linha preta), ~5% (linha marrom) e ~8% (linha vermelha), nelas pode-se observar a mudança de <i>gap</i> direto para <i>gap</i> indireto com o aumento da deformação. ....	42
<b>FIGURA 21:</b> (a) Espectro PL de monocamadas de MoS <sub>2</sub> em filme Gel, poucas camadas de grafeno (FLG – <i>few layered graphene</i> ), nitrato de boro hexagonal (h-BN), ouro, mica e óxido de silício. A linha pontilhada indica os picos A (éxcitons neutros), A <sup>-</sup> (éxcitons carregados) e B (transições excitônicas). (b) Frequências do modo $A_{1g}$ nos diferentes substratos. (c) Diagrama de níveis de energia e efeito da dopagem entre a monocamada de MoS <sub>2</sub> e SiO <sub>2</sub> . ....	44
<b>FIGURA 22:</b> Efeito da blindagem devido a mudança de meio dielétrico. ....	45
<b>FIGURA 23:</b> Esquema do processo de esfoliação mecânica com fita adesiva e transferência para o substrato. Na parte superior a adesão da fita ao material a ser esfoliado, seguida da remoção da fita que leva consigo algumas camadas do material. Na parte inferior a fita com o material esfoliado é pressionada contra o substrato e quando removida parte desse material é transferida ao substrato, completando assim o processo. ....	46

<b>FIGURA 24:</b> Substrato de SiO <sub>2</sub> /Si antes e após a clivagem. ....	47
<b>FIGURA 25:</b> Etapa da transferência do h-BN e talco esfoliados para o substrato de SiO <sub>2</sub> /Si. Para concluir o processo de transferência, a fita deve ser removida. ....	48
<b>FIGURA 26:</b> PDMS comercial, disponível em diferentes especificações. Comercializado pela empresa GEL-PAK. ....	49
<b>FIGURA 27:</b> PDMS cortado e colocado sobre uma lâmina de vidro limpa. ....	49
<b>FIGURA 28:</b> Fitas preparadas com MoS <sub>2</sub> esfoliado. ....	50
<b>FIGURA 29:</b> Fita com o material esfoliado colada sobre o polímero. ....	50
<b>FIGURA 30:</b> Esquema de transferência de materiais 2D. Em (a), o equipamento proposto e em (b) as etapas até a finalização da transferência. ....	51
<b>FIGURA 31:</b> Floco de MoS <sub>2</sub> transferida sobre o PDMS. As diferenças de espessura ao longo do floco podem ser distinguidas pelo contraste óptico. A parte mais transparente, localizada na parte superior direita do floco, corresponde a uma monocamada. Magnificação de 20x. ....	52
<b>FIGURA 32:</b> Floco de talco (verde) transferido sobre o SiO <sub>2</sub> /Si (azul) contendo as marcações em ouro (amarelo) para o mapeamento da amostra. Flocos menores e com diferentes espessuras também podem ser observados. Cada quadrado maior de ouro tem 200 μm de lado. Magnificação de 10x. ....	53
<b>FIGURA 33:</b> Heteroestrutura formada por um floco de MoS <sub>2</sub> sobre talco esfoliado. ....	53
<b>FIGURA 34:</b> Esquema de montagem do sistema de micro-fotoluminescência. ....	54
<b>FIGURA 35:</b> Curva de transmissão espectral da objetiva. A linha contínua descreve a lente utilizada neste trabalho. ....	55
<b>FIGURA 36:</b> Diagrama de feixes de luz. O diagrama representa o uso de lentes convergentes para tornar os feixes de luz emitidos radialmente a partir de uma fonte, paralelos ao eixo óptico principal. A íris propicia uma facilidade experimental para o ajuste das condições necessárias. ....	57
<b>FIGURA 37:</b> Foto obtida pelo sistema de captação de imagem do sistema de micro-PL. A imagem mostra uma monocamada de MoS <sub>2</sub> transferida sobre uma camada espessa de talco. O ponto de incidência do laser também pode ser observado. ....	57
<b>FIGURA 38:</b> A) Criostato JANIS ST-500 e suas partes. A imagem aponta para os seguintes itens: posição de colocação das amostras, janela superior, entrada da linha de transmissão, porta de exaustão e a válvula de evacuação (local de inserção da bomba de vácuo); B) Linha de transmissão de líquidos criogênicos. Uma extremidade é inserida em um reservatório contendo líquido criogênico, e a outra inserida na entrada do criostato. ....	58
<b>FIGURA 39:</b> Adaptação da tampa do botijão. Aspensor conectado à boca. ....	59
<b>FIGURA 40:</b> Aspensor de líquidos criogênicos. ....	59

<b>FIGURA 41:</b> Sistema de microfotoluminescência. O sistema possui dois estágios. O laser se origina no estágio inferior (ao fundo) e é direcionado por espelhos até o estágio superior. Na parte superior o laser é encaminhado para a excitação das amostras e coleção do sinal de PL. A câmera também está situada na parte superior. Na Parte inferior se encontram o sistema de iluminação das amostras, a lente objetiva e o criostato onde a amostra será colocada. Ao fundo, na parte direita da figura, pode-se observar o espectrômetro. ....	60
<b>FIGURA 42:</b> Parte superior da montagem. Para o lado direito o laser é levado à região onde ocorre a excitação da amostra. Um espelho faz com que o laser retorne para o estágio inferior, passando pela objetiva e chegando à amostra. À esquerda o laser é levado para a região de coleção do sinal de PL. Um espelho direciona os feixes para o estágio inferior, e então, direcionados ao espectrômetro. ....	60
<b>FIGURA 43:</b> Visão lateral da montagem. ....	61
<b>FIGURA 44:</b> Conexões do criostato. Mais à direita, o botijão é conectado ao criostato pela linha de transferência. Ao centro, na parte inferior, a bomba de vácuo. Por fim, à direita, o computador e o controlador de temperatura do criostato. ....	61
<b>FIGURA 45:</b> HORIBA LabRam HR Evolution UV-Vis- NIR (200-1200 nm).....	62
<b>FIGURA 46:</b> Espectro Raman das amostras esfoliadas de MoS <sub>2</sub> e transferidas sobre h-BN e talco...	64
<b>FIGURA 47:</b> Espectros de PL (à esquerda) e imagens das amostras de MoS <sub>2</sub> transferidas sobre talco (à direita). ....	65
<b>FIGURA 48:</b> Monocamadas de MoS <sub>2</sub> transferidas sobre h-BN.....	66
<b>FIGURA 49:</b> Espectro de PL das amostras de MoS <sub>2</sub> transferidas sobre h-BN.....	67
<b>FIGURA 50:</b> Monocamada de WS <sub>2</sub> sobre talco e posição do laser incidente. ....	68
<b>FIGURA 51:</b> Espectro de PL de uma monocamada de WS <sub>2</sub> transferida sobre talco em função da temperatura.....	69
<b>FIGURA 52:</b> Espectro de PL da monocamada de WS <sub>2</sub> sobre o talco em 77 K e curvas de ajuste. ....	70

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>17</b>
2.1	Dicalcogenetos de metais de transição	17
2.2	Estrutura de bandas	20
2.3	Regras de seleção para transições ópticas em TMDs 2D	22
2.4	Complexos excitônicos em sistemas 2D	24
2.5	Fotoluminescência nos dicalcogenetos de metais de transição 2D	27
2.6	Espectroscopia Raman	30
2.6.1	Espectroscopia Raman em dicalcogenetos de metais de transição	33
2.7	Substratos atômicamente planos	36
2.7.1	h-BN	38
2.7.2	Talco	39
2.8	Efeitos do substrato	40
2.8.1	Deformações na interface substrato/filme 2D	40
2.8.2	Interações eletrônicas com o substrato	42
<b>3</b>	<b>MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>46</b>
3.1	Preparação das amostras	46
3.2	Montagem do sistema de micro-fotoluminescência	54
3.3	Espectroscopia Raman	62
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>63</b>
4.1	Medidas em temperatura ambiente	63
4.2	Medidas em baixas temperaturas	68
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS</b>	<b>71</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>73</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais lamelares bidimensionais têm sido o principal foco das pesquisas em ciência dos materiais desde a descoberta do grafeno. Cada camada desses materiais consiste em átomos unidos por ligações covalentes, e que se ligam fracamente às camadas adjacentes via interações de van der Waals. Isso torna possível isolar e combinar camadas atômicas de diferentes elementos e criar uma grande variedade de heteroestruturas, uma vez que a condição do casamento dos parâmetros de rede entre duas camadas é relaxada graças à fraca interação entre elas. A esses materiais (ou heteroestruturas), é comumente atribuído o nome de cristais (ou heteroestruturas) de van der Waals [1, 2]. Sabe-se também que as propriedades ópticas, mecânicas e eletrônicas de cristais bidimensionais são diferentes de suas versões tridimensionais (*bulk*), o que impulsiona tanto as pesquisas em física básica para a compreensão dos efeitos da baixa dimensionalidade, como as pesquisas em física aplicada para aplicação e desenvolvimento de novos dispositivos.

Dentre os materiais bidimensionais, uma classe que tem tido bastante destaque é a dos Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMD – *Transition Metal Dichalcogenides*) que podem ser tão finos, transparentes e flexíveis quanto o grafeno [3]. Esses materiais são formados por um átomo de um metal de transição (grupo III ao XII da tabela periódica) e dois átomos da família dos calcogênios (S, Se e Te), e, devido às diversas possibilidades de combinações entre esses elementos, podem apresentar uma vasta gama de propriedades ópticas e eletrônicas. Em particular, aqueles que apresentam propriedades semicondutoras despertam grande interesse na indústria de tecnologia, sendo o Dissulfeto de Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) e o Dissulfeto de Tungstênio ( $\text{WS}_2$ ) os mais explorados até o momento e apontados como materiais promissores para a fabricação de dispositivos optoeletrônicos [4, 5].

O confinamento quântico e a falta de blindagem dielétrica proporcionada pelo *bulk*, têm fortes influências nas propriedades ópticas dos TMDs semicondutores. Diferentemente da sua forma *bulk*, que possui *gap* indireto, TMDs bidimensionais apresentam um *gap* de energia direto em pontos  $K^+$  e  $K^-$  não equivalentes na rede recíproca (vide cap. 2.2) o que, além de resultar em uma forte absorção óptica e recombinações radioativas mais efetivas, também resulta em regras de seleção específicas, que envolvem luz circularmente polarizada para as transições nesses pontos [6–8].

As propriedades ópticas nos TMDs 2D são principalmente atribuídas à formação de complexos excitônicos. A redução da dimensionalidade resulta em uma maior interação entre

as partículas no plano das monocamadas, resultando na formação de éxcitons (par elétron-buraco), tríons (éxcitons positivamente ou negativamente carregados) e até bi éxcitons (dois éxcitons ligados). As diversas recombinações ópticas possíveis desses complexos excitônicos fornecem informações importantes sobre a estrutura eletrônica desses materiais, possibilitando diversas aplicações em dispositivos, e também consideradas como um sistema modelo para estudos relacionados à física de muitos corpos.

Além disso, devido à pequena espessura desses materiais, o substrato tem grande influência na resposta do material a estímulos externos. A posição relativa entre os átomos pode ser alterada dependendo de como é a interface substrato/filme 2D e, por sua vez, isso acarreta mudanças nas propriedades e aplicações do material. Os semicondutores 2D são usualmente preparados sobre  $\text{SiO}_2$ , resultando em vários problemas devido a defeitos e impurezas presentes nesse substrato que resultam em dopagem indesejada e efeitos de localização de éxcitons [9]. Para evitar tais problemas foi demonstrado recentemente que o encapsulamento do material 2D por nitreto de boro hexagonal (h-BN) pode melhorar de maneira significativa as propriedades elétricas e ópticas de sistemas 2D [10]. Apesar dos progressos obtidos, existe também um grande interesse no uso de outros materiais isolantes que podem modular as propriedades de dispositivos baseados em monocamadas de TMDs semicondutores. O talco, um silicato de magnésio hidratado de fórmula química  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , é um mineral abundante que, assim como alguns TMDs e o h-BN, também apresenta estrutura lamelar. O talco é também um material isolante com alto *gap* de energia (5.3 eV), que possui alta estabilidade térmica, é quimicamente inerte e apresenta superfície atômica plana [11, 12]. Estudos de heteroestruturas baseadas em grafeno sobre o talco apontam uma melhoria na mobilidade eletrônica dos portadores de carga ( $\mu \sim 25000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) acrescida de uma dopagem espontânea do tipo *p* devido a esse substrato [12], entretanto, até o momento não existem estudos sobre as propriedades ópticas desse material. Sendo assim, o talco é um material promissor para ser estudado como um substrato alternativo ao h-BN para TMDs-2D.

Neste trabalho propomos investigar as propriedades óticas de monocamadas de  $\text{MoS}_2$  e  $\text{WS}_2$  sobre talco. De forma geral, o trabalho desenvolvido envolveu as seguintes etapas: (i) realizar a montagem de um sistema de micro-fotoluminescência (micro-PL) (ii) preparar amostras de semicondutores bidimensionais e (iii) estudar as suas propriedades óticas. Em particular foram preparadas diversas amostras de monocamadas  $\text{MoS}_2$  e  $\text{WS}_2$  em substratos de  $\text{SiO}_2$ , h-BN e talco, a fim de se investigar os possíveis efeitos desses substratos em sistemas 2D. Foi realizado um estudo sistemático das propriedades óticas destas amostras utilizando as técnicas de micro-Raman e micro-PL. Apresentaremos a seguir: os fundamentos teóricos

(capítulo 2), as técnicas experimentais (capítulo 3) e os resultado obtidos (capítulo 4), assim como conclusões e perspectivas futuras (capítulo 5).



## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 Dicalcogenetos de metais de transição

Os TMDs são materiais que possuem a fórmula genérica  $MX_2$ , com M representando um átomo de metal de transição e X um átomo calcogênio. Dessa forma, existem cerca de 60 combinações estáveis de TMDs, das quais dois terços apresentam estrutura lamelar (formada por camadas). Isso se deve ao fato de que interações entre os átomos em um mesmo plano são de natureza covalente (ligação metal-calcogênio), enquanto a interação entre os planos ocorre por meio de forças de van der Waals, que são consideravelmente mais fracas. Tal característica é o que possibilita que esses materiais sejam esfoliados de modo semelhante ao grafeno [13].

Apesar destes materiais formarem uma família estruturalmente e quimicamente bem definida, eletronicamente eles podem apresentar propriedades distintas de acordo com o metal de transição que os compõe, podendo variar entre propriedades metálicas, semicondutoras ou isolantes. Devido ao potencial tecnológico dos semicondutores, os TMDs que exibem tais propriedades têm atraído cada vez mais a atenção de pesquisadores. Exemplos muito estudados de TMDs semicondutores, são os compostos pelos metais de transição da família 6 da tabela periódica, sendo o  $MoS_2$  e o  $WS_2$  os mais explorados até então.

**FIGURA 1:** Tabela periódica com destaque para os metais de transição (em verde) e calcogênios (em laranja) cujas combinações formam TMDs com estrutura lamelar.

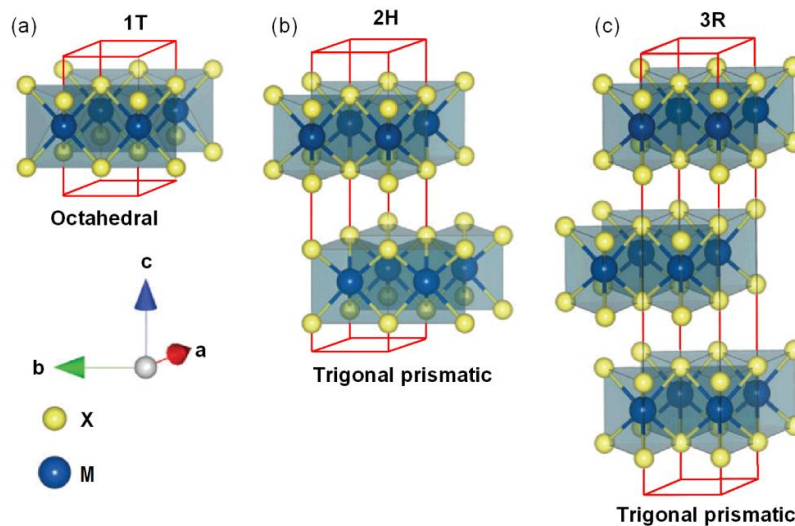
1																	18	
H													B	C	N	O	F	He
Li	Be																	
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg								
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

M = Metal de transição  
X = Calcogênio

FONTE: Figura adaptada de [14].

Devido à estrutura lamelar desses TMDs, a maioria de suas propriedades é anisotrópica, ou seja, as propriedades ao longo dos planos das camadas atômicas e as propriedades fora deles são significativamente diferentes. A estrutura básica para a construção desses cristais, referida como monocamada, consiste em três camadas atômicas: uma camada de átomos de metais de transição sandwichada entre duas camadas de átomos calcogênios. Tipicamente essas monocamadas possuem espessuras da ordem de 6-7Å. O material *bulk* é formado por empilhamentos de várias dessas tri-camadas atômicas unidas entre si por forças de van der Waals. De acordo com a simetria do cristal, esses materiais podem ser classificados em três polimorfos (FIGURA 2): hexagonal (2H), tetragonal (1T) ou ortorrômbica (3R) [13].

**FIGURA 2:** Estrutura cristalina dos diferentes polimorfos: (a) 1T (simetria trigonal contendo uma monocamada por célula unitária, coordenação octaédrica), (b) 2H (simetria hexagonal contendo duas monocamadas por célula unitária, coordenação trigonal prismática) e (c) 3R (simetria romboédrica com três monocamadas por célula unitária). A célula unitária é indicada pela linha vermelha. Os átomos calcogênios (X) estão em amarelo e os metais de transição (M) em azul.



FONTE: Referência [15]

TMDs semicondutores, como por exemplo o MoS<sub>2</sub> e WS<sub>2</sub>, são mais comuns em sua fase 2H. Neste polimorfo, o plano de suas monocamadas apresenta uma estrutura hexagonal, também conhecida como *honey comb*, e os vetores que descrevem a célula unitária são dados por:

$$\vec{a} = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{x} + \frac{1}{2} \hat{y} \right); \vec{b} = a \left( -\frac{\sqrt{3}}{2} \hat{x} + \frac{1}{2} \hat{y} \right); \vec{c} = c \hat{z}$$

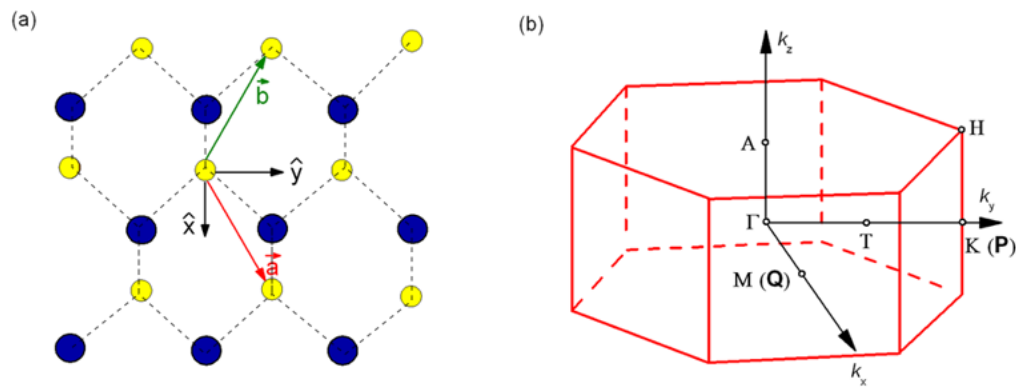
(1)

Onde  $a$  é o parâmetro de rede do cristal. Os vetores da rede recíproca são dados por:

$$\vec{a}^* = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left( \frac{1}{2} \hat{k}_x + \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{k}_y \right); \vec{b}^* = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left( -\frac{1}{2} \hat{k}_x + \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{k}_y \right); \vec{c}^* = \frac{2\pi}{c} \hat{k}_z \quad (2)$$

Sendo assim, a primeira zona de Brillouin tem sua forma representada na FIGURA 3-(b).

**FIGURA 3:** (a) Vetores da rede direta ( $\vec{a}$  e  $\vec{b}$ ) no plano cristalino das monocamadas visto por cima. A base é formada por dois átomos, o amarelo representando o calcogênio (X) e o azul representando o metal de transição (M). (b) Primeira zona de Brillouin e pontos de simetria.



FONTE: Referência [16].

A primeira zona de Brillouin tem papel muito importante na descrição das propriedades ópticas e eletrônicas de um cristal, uma vez que a descrição da estrutura de bandas de um material é feita no espaço recíproco. Existem vários pontos de simetria que são importantes para a estrutura eletrônica dos compostos  $\text{MX}_2$ , a eles são atribuídas características ópticas e eletrônicas de interesse. Os pontos mais notáveis são o centro da zona de Brillouin, representada pelo ponto  $\Gamma$ , e o ponto  $K$ , localizado logo abaixo dos vértices do hexágono e alinhado ao centro. A redução da dimensionalidade tem diversas implicações na estrutura de bandas, em 2D o ponto  $K$  se torna o próprio vértice e ocorre uma quebra de simetria de inversão na estrutura cristalina (que também ocorre para um número ímpar de camadas empilhadas). Dessa forma, as leis de conservação de momento angular e simetria de reversão temporal implicam na distinção entre os pontos  $K^+$  e  $K^-$  alternadamente em cada vértice, cada um apresentando *spins* opostos [17, 18].

## 2.2 Estrutura de bandas

A Equação de Schrödinger nos mostra que, ao confinar o movimento de elétrons a uma região limitada do espaço, como por exemplo em um átomo, os mesmos podem ocupar apenas estados discretos de energia, dizemos então que esses elétrons possuem energia quantizada.

Os elétrons de cada átomo em um sólido estão sujeitos a interações com os átomos vizinhos e, ao aproximarmos um átomo isolado a outros, os níveis de energia de cada um são perturbados levemente pela presença do vizinho, surgindo assim novos estados acessíveis. Isso se deve ao princípio de exclusão de Pauli, que não permite que dois elétrons com os mesmos números quânticos ocupem o mesmo nível de energia. Ao aproximarmos um número  $N$  de átomos, as funções de onda eletrônicas começam a se sobrepor, de modo que cada nível de energia atômico se divide em  $N$  novos estados. Em um cristal, que tem por volta de  $10^{23}$  átomos por  $\text{cm}^3$ , esses níveis são tão próximos uns dos outros que não é mais possível distingui-los, dando origem a um conjunto de níveis de energia praticamente contínuo ao invés dos níveis discretos dos átomos isolados. A faixa de energias que os elétrons podem ter no material é chamada de banda, enquanto o conjunto de energias proibidas é chamado de *gap*.

Dessa forma, através da estrutura de bandas de um material, podemos determinar como os elétrons se comportam dentro dele e, conseqüentemente, podemos prever quais serão suas propriedades. As duas bandas de energia mais importantes são a banda de valência e a banda de condução, e são definidas pela sua posição com relação ao nível de Fermi. Este último está relacionado ao número de ocupação dos elétrons na banda, e pode ser entendido como sendo o mais alto nível de energia ocupado por um elétron a zero Kelvin. Em temperaturas ambientes, o nível de Fermi pode estar localizado no meio do *gap* ou em uma banda de energia. Para a primeira situação, o material pode ser um isolante ou um semicondutor, enquanto no outro caso, o material se comporta como um metal. A banda de energia mais alta completamente ocupada em um cristal, a 0 K, é chamada banda de valência, enquanto a banda de menor de energia com estados acessíveis a 0 K é chamada de banda de condução [19, 20].

Por sua vez, as propriedades ópticas de um cristal estão relacionadas às transições dos elétrons entre as bandas de condução e valência (ou até mesmo estados localizados) mediante a interação com fótons (absorção ou emissão). Para que isso ocorra, algumas regras de seleção precisam ser satisfeitas. Energia e momento angular são exemplos de grandezas que precisam ser conservadas nesse processo, de modo que, para que um elétron seja transferido de uma banda para outra, é necessário que um fóton, ou outro agente externo, forneça energia e momento necessário. Sendo assim, uma descrição no espaço recíproco se torna mais apropriada.

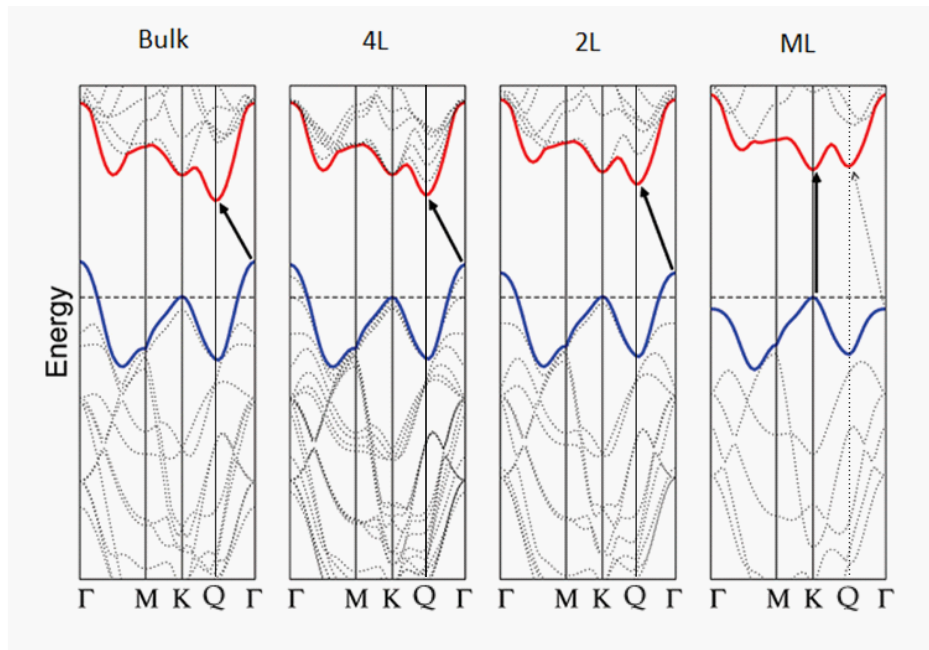
A probabilidade de uma transição radiativa ocorrer está diretamente relacionada com a estrutura de bandas. Se o máximo da banda de valência (MBV) é descrito pelo mesmo vetor de onda do mínimo da banda de condução (MBC) no espaço recíproco, dizemos que o material possui *gap* direto. Nesse caso, as recombinações ópticas entre esses pontos são favorecidas, uma vez que o momento é automaticamente conservado ( $\Delta\vec{k} = 0$ ). Por outro lado, se o MBV e MBC estão em pontos distintos no eixo da abcissa do espaço recíproco, dizemos que o material possui *gap* indireto e essas transições radiativas serão menos eficientes, uma vez que, para que sejam possíveis, precisam se deslocar também no espaço dos momentos, o que ocorre mediante a interação com fônons.

Um fenômeno interessante é observado na estrutura de banda de quase todos os TMDs semicondutores: Quando reduzido a dimensão desses sistemas, ocorre uma transição de *gap* indireto para *gap* direto, havendo uma melhoria na eficiência quântica das transições ópticas.

A FIGURA 4 mostra a estrutura de bandas do MoS<sub>2</sub>, calculada via Teoria do Funcional de Densidade (DFT), para diversas espessuras. Para o *bulk* desses cristais, o MBV e o MBC não correspondem a um mesmo vetor de onda (pontos  $\Gamma$  e Q, respectivamente). Os orbitais que regem os níveis de energia nesses pontos da zona de Brillouin dependem fortemente da interação entre as camadas. Dessa forma, reduzindo a espessura a níveis atômicos, as energias no ponto  $\Gamma$  e Q mudam consideravelmente, enquanto no ponto K elas se mantêm praticamente inalteradas. Ao passo que o material se torna uma monocamada, o MBV e o MBC mudam para o ponto K, resultando em um aumento no *gap* de energia e dando origem a um *gap* direto na monocamada. No MoS<sub>2</sub> o *gap* varia de 1,2 eV no *bulk* para 1,9 eV na monocamada, enquanto que para o WS<sub>2</sub> esse valor é de 1,3 eV no *bulk* e 2,1 eV na monocamada [21]. O *gap* direto das monocamadas de MoS<sub>2</sub> e WS<sub>2</sub> tem energia correspondente ao infravermelho próximo/começo do espectro visível e, portanto, são interessantes para diversas aplicações em fotônica.

Algumas outras propriedades eletrônicas interessantes nesses TMDs surgem devido ao efeito combinado da redução do tamanho na direção perpendicular das monocamadas e a interação entre os orbitais dos elementos pesados em sua composição. Esses efeitos serão discutidos nas sessões a seguir.

**FIGURA 4:** Estrutura de bandas do MoS<sub>2</sub>, calculada via DFT, para o *bulk*, 4 camadas, 2 camadas e monocamadas do material. Há uma transição de *gap* indireto para *gap* direto com a redução da dimensionalidade.



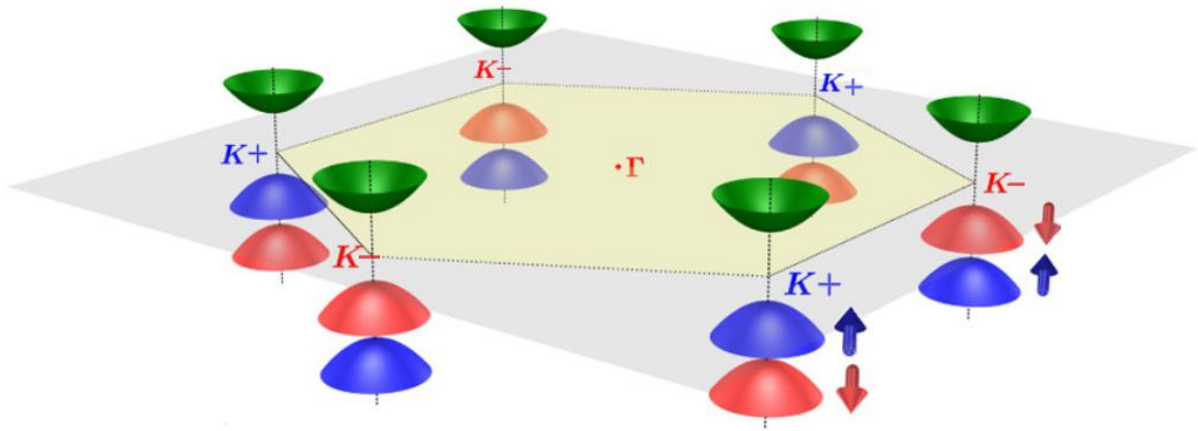
FONTE: Referência [5]

### 2.3 Regras de seleção para transições ópticas em TMDs 2D

A configuração eletrônica dos metais de transição nos revela que os elétrons de valência estão localizados nos orbitais  $d$ , enquanto que, para os calcogênios, os elétrons se localizam principalmente nos orbitais  $p$ . Uma descrição do caráter orbital das bandas em TMDs pode ser encontrada em [22, 23]. Os elétrons de valência dos metais de transição apresentam um grande momento angular que interage com o momento magnético do  $spin$ , dando origem a um forte acoplamento  $spin$ -órbita. Nesse caso, o  $spin$  do elétron interage com o campo magnético gerado pelo momento angular orbital, afetando os níveis de energia na estrutura de bandas.

Nas monocamadas de TMDs, o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência estão localizados nos pontos  $K^+$  e  $K^-$  da zona de Brillouin hexagonal 2D. A falta de simetria de inversão e o forte acoplamento  $spin$ -órbita nessas monocamadas, causam um desdobramento dos níveis de energia, tanto na banda de valência quanto na banda de condução, em duas sub-bandas com  $spins$  opostos e alternados a cada vértice  $K$  ( $K^+$  e  $K^-$ ), como mostra a FIGURA 5. Novamente, das regras de seleção, essa característica permite selecionar em quais vales ocorrerão as transições eletrônicas utilizando luz circularmente polarizada.

**FIGURA 5:** Representação da 1ª zona de Brillouin 2D dos TMDs. Distinguição entre os vértices  $K^+$  e  $K^-$  de acordo com o *spin* do vale e quebra de degenerescência nos níveis de energia da banda de valência.



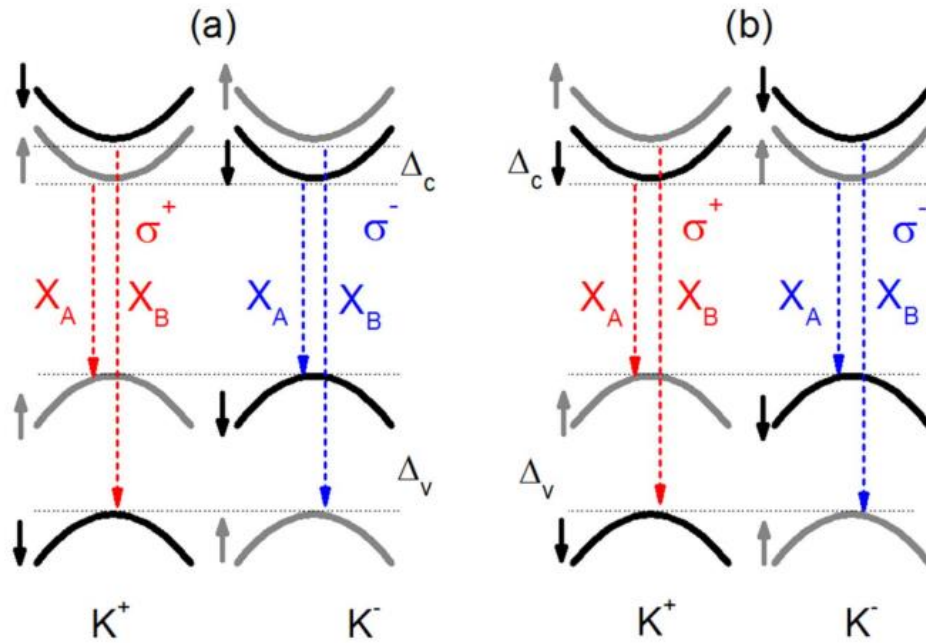
FONTE: Referência [24].

A separação de energia  $\Delta_V$ , na banda de valência, dá origem a duas transições possíveis em cada um dos vales, denominadas  $X_A$  e  $X_B$  (vide FIGURA 6). Essa separação, para os TMDs, varia de acordo com as espécies que os compõem, apresentando os seguintes valores:  $\Delta_V(\text{MoS}_2) = 150 \text{ meV}$  e  $\Delta_V(\text{WS}_2) = 430 \text{ meV}$  [25].

Já a separação  $\Delta_C$  na banda de condução é bem menor, mas pode apresentar dois comportamentos distintos entre monocamadas de diferentes TMDs e levar à formação dos éxcitons do tipo *dark* e *bright* com relação à sub-banda A na banda de valência (correspondente à transição de menor energia possível). Éxcitons do tipo *bright* são “quase” partículas formadas por interação Coulombiana resultando em um par elétron-buraco com *spins* paralelos que podem se recombinar radiativamente, enquanto que os éxcitons do tipo *dark* são formados por um par elétron-buraco de *spins* opostos e sua recombinação óptica é proibida por regras de seleção.

Nos TMDs baseados em molibdênio, há previsões teóricas que indicam  $\Delta_C$  positivo, sendo  $\Delta_C = 3 \text{ meV}$  para o  $\text{MoS}_2$  e  $\Delta_C = 21 \text{ meV}$  para o  $\text{MoSe}_2$ , fazendo com que o éxciton de menor energia possível, seja formado por um par elétron-buraco de *spins* paralelos (*bright*). Em oposição, para TMDs baseados em tungstênio  $\Delta_C$  é teoricamente previsto como sendo negativo, invertendo a ordem das sub-bandas de condução. A separação nesses materiais são de  $\Delta_C = -32 \text{ meV}$  para o  $\text{WS}_2$ , e  $\Delta_C = -37 \text{ meV}$  para o  $\text{WSe}_2$ , de modo que o éxciton de menor energia seja formado por um elétron e um buraco com *spins* opostos [26].

**FIGURA 6:** Diagrama de sub-bandas de energia nos pontos  $K^+$  e  $K^-$  da zona de Brillouin 2D. (a) TMDs baseados em molibdênio e (b) baseados em tungstênio. As sub-bandas de *spin-up* (*spin-down*) estão denotadas em cinza (preto).  $\Delta_c$  e  $\Delta_v$  indicados correspondem às separações de suas respectivas bandas devido ao acoplamento *spin*-órbita. As transições ópticas dos éxcitons A e B, ativas via luz circularmente polarizada  $\sigma^+$  e  $\sigma^-$  são indicadas em vermelho e azul, respectivamente.



FONTE: Referência [26]

## 2.4 Complexos excitônicos em sistemas 2D

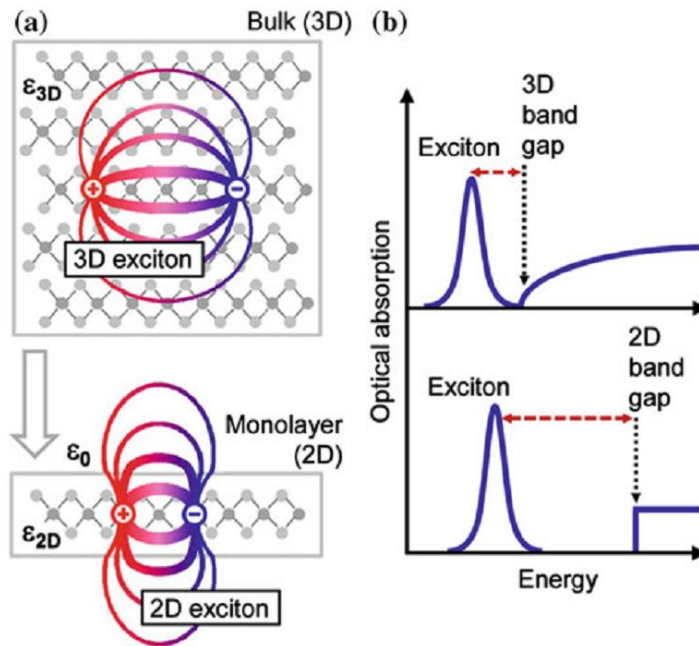
Quando o material absorve um fóton com energia suficiente, um elétron é excitado da banda de valência para a banda de condução, deixando em seu lugar uma “vacância”, chamada de buraco. Essa “vacância” se comporta como uma partícula de maneira muito similar ao elétron, entretanto possui carga positiva e massa efetiva negativa associada a ela. Tanto o elétron quanto o buraco contribuem para as propriedades eletrônicas. Como possuem cargas opostas, podem interagir via forças de Coulomb e essa interação dá origem a um estado ligado, semelhante a um átomo de hidrogênio, chamado éxciton ( $X$ ). Nesse cenário, o comportamento excitônico em um material depende tanto da estrutura de bandas do cristal, quanto do meio dielétrico em que está inserido.

A formação e estabilidade dos éxcitons em um material dependem de seu potencial atrativo (energia de ligação do éxciton), uma vez que podem ser espalhados por outras partículas. Em monocamadas de TMDs, há um forte confinamento dos elétrons na direção planar, resultando no aumento da interação Coulombiana. Além disso, a ausência da blindagem dielétrica que seria proporcionada pelo *bulk* faz com que as linhas de campo elétrico fiquem



mais concentradas ao longo do plano dos átomos como mostra a FIGURA 7-(a). Devido à combinação desses efeitos a energia de ligação dos éxcitons nesses sistemas é bastante forte.

**FIGURA 7:** (a) Representação no espaço real da formação de éxcitons no *bulk* (3D) e em uma monocamada (2D) em um TMD, e efeito da blindagem dielétrica nos dois casos. (b) Impacto da dimensionalidade nas propriedades eletrônicas e excitônicas representadas pela absorção óptica. A transição de 3D para 2D acarreta em um aumento do *gap* de energia, indicado pela seta preta pontilhada, e aumento na energia de ligação do éxciton, indicado pela seta vermelha tracejada.



FONTE: Referência [27]

Foram recentemente reportados na literatura éxcitons com valores de energia de ligação da ordem de 240 meV em monocamadas de MoS<sub>2</sub> [28], o que é muito maior do que a energia de ligação de éxcitons nos semicondutores convencionais (da ordem de 10 meV para poços quânticos baseados em semicondutores III-V). A grande vantagem de materiais com alta energia de ligação de éxcitons é que esses estados excitônicos se mantêm mesmo em temperatura ambiente e com campos elétricos aplicados, possibilitando investigações mais detalhadas acerca desse assunto. Além disso, os éxcitons estão diretamente relacionados com a fotoluminescência nesses materiais: o par-elétron buraco cria um novo nível eletrônico dentro do *gap*, que é responsável pelo efeito.

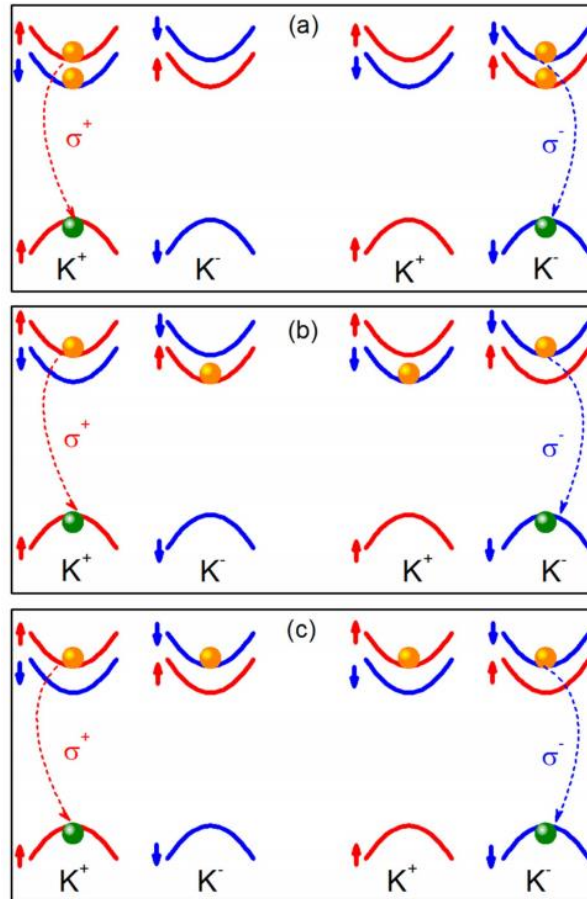
Todavia, alguns assuntos acerca dos efeitos excitônicos em sistemas 2D permanecem em aberto, faltando explicações mais concisas sobre esse fenômeno. O modelo hidrogenóide, que é bastante usual para descrever éxcitons em semicondutores III-V, apresenta desvios dos resultados experimentais nesses sistemas, fato atribuído à não localidade da função dielétrica [27].

Além da complexidade dos éxcitons nesses materiais, altas energias de ligação favorecem a formação de éxcitons carregados, denominados de complexos excitônicos, como por exemplo os tríons, formados por dois buracos e um elétron ( $X^+$ ) ou dois elétrons e um buraco ( $X^-$ ), e complexos excitônicos menos usuais, como os biéxcitons (dois éxcitons ligados). Em particular, as energias de ligação de tríons e biéxcitons em monocamadas de TMDs são da ordem de 20 a 40 meV [29].

É bem estabelecido que o  $WS_2$  possui uma dopagem natural do tipo- $n$ , o que favorece a formação de tríons negativos. Pelo princípio de exclusão de Pauli, os dois elétrons constituintes de um tríon  $X^-$  numa monocamada, ou possuem *spins* opostos ou estão em vales distintos. Numa monocamada de  $WS_2$  isso leva a três possíveis combinações duplamente degeneradas: (a) Tríons intravale – formados por um buraco na banda de valência e um par de elétrons no mesmo vale, nas duas sub-bandas de condução, formando um estado singleto. (b) Tríons entrevale – formados por elétrons em vales diferentes, um na sub-banda superior um outro na sub-banda inferior da banda de condução, formando um estado tripleto. (c) Tríons entrevale – formados por elétrons em vales diferentes, porém, ambos na sub-banda de condução superior, também formando um estado tripleto. A separação de energia entre o estado singleto e tripleto do tríon é da ordem de 7 meV [30]. Essas combinações estão representadas esquematicamente na FIGURA 8.

As contribuições ópticas desses complexos excitônicos podem ser observadas utilizando diferentes técnicas de espectroscopia, entretanto, devido à superposição de diversos efeitos que resultam no alargamento de linha do espectro de PL nesses sistemas, é complicado separar individualmente cada contribuição, e a natureza de alguns desses fenômenos ainda apresenta aspectos não esclarecidos. Portanto, além das possíveis aplicações, a formação de complexos excitônicos robustos torna os TMDs 2D um sistema atrativo para estudos em física de muitos corpos [31].

**FIGURA 8:** Ilustração esquemática das possíveis configurações dos pares elétron-buraco negativamente carregados (tríon  $X^-$ ) em uma monocamada de  $WS_2$  nos pontos  $K^+$  e  $K^-$  da zona de Brillouin 2D. As sub-bandas de *spin-up* (*spin-down*) estão denotadas em vermelho (azul). Os elétrons (buracos) na banda de condução (valência) estão representados pelas esferas laranjas (verdes).



FONTE: Referência [26].

## 2.5 Fotoluminescência nos dicalcogenetos de metais de transição 2D

O processo de interação entre radiação e matéria pode ocorrer de diversas maneiras. A forma mais simples de classificar essas interações é levando em conta os diferentes fenômenos físicos que podem ocorrer, como por exemplo reflexão, propagação e transmissão da radiação incidente. Conforme a luz incide sobre um material, parte será refletida pela superfície, e o restante se propagará pelo material. Caso chegue em outra superfície, poderá ser refletida novamente ou transmitida para o outro lado.

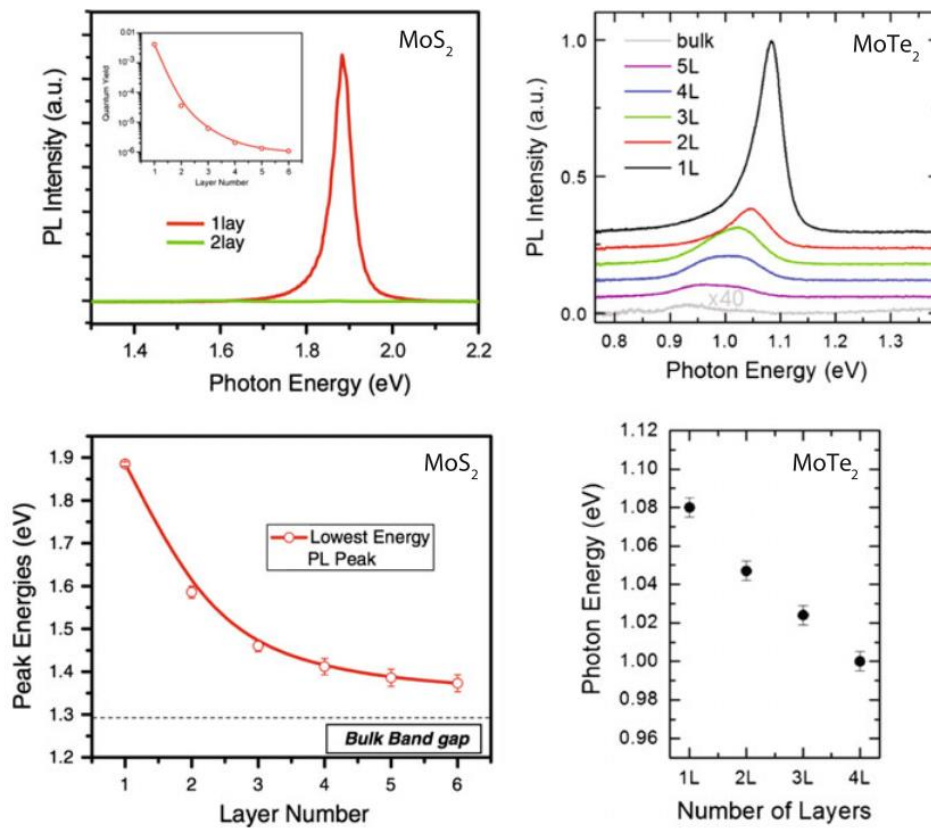
Quando propagando em um meio, existem outros fenômenos ópticos que podem afetar a luz incidente. Exemplos são: refração, espalhamento, absorção, luminescência e efeitos não lineares, que podem alterar a direção, frequência e intensidade do feixe incidente. Esses processos são importantes para a descrição e caracterização das propriedades ópticas

A fotoluminescência, ou PL (do inglês *Photoluminescence*), é um processo no qual um fóton é absorvido por um material, e posteriormente é emitido com energia igual ou inferior a energia de excitação. Quando a energia do fóton absorvido for suficientemente grande ocorrerá a transição para um estado excitado. Existindo vários estados excitados possíveis, os elétrons que forem excitados para níveis de energia mais altos podem relaxar de maneira não radiativa para níveis mais baixos, de modo que, quando o elétron retornar para seu estado fundamental, emitirá uma radiação com energia diferente da qual foi excitado. Dessa forma, a fotoluminescência é a absorção de um fóton com determinada energia, sucedida pela emissão de outro fóton com energia menor. Utilizando esta técnica, podemos obter informações sobre a estrutura cristalina, o grau de impureza, a qualidade das interfaces e, ainda, informações sobre o confinamento quântico dos portadores de carga em amostras semicondutoras [32].

Em semicondutores com um *gap* direto não existe a necessidade da assistência de um fônon para que a transição entre as bandas ocorra, devido a isso, a probabilidade de um elétron na banda de condução se recombinar com a buraco na banda de valência é muito maior do que nos materiais de *gap* indireto, pois as regras de seleção implicam na conservação do vetor de onda. Nos TMDs, a fotoluminescência pode ocorrer por meio da recombinação de éxcitons ao invés da recombinação entre bandas. Devido à interação de Coulomb do par elétron-buraco, um novo estado acessível surge pouco abaixo da banda de condução, sendo esta separação entre o nível excitônico e a banda de condução justamente a energia de ligação desse éxciton.

Em virtude dessas características, a técnica de fotoluminescência é um método não destrutivo bastante útil para explorar as propriedades eletrônicas de materiais bidimensionais. Em particular, como TMDs 2D possuem *gap* direto a fotoluminescência da monocamada é bastante intensa e, portanto, completamente diferente do *bulk* que possui *gap* indireto. Além disso, esta técnica pode ser usada tanto para investigar o número de camadas, quanto para investigar efeitos excitônicos nesses materiais. A FIGURA 9 ilustra a dependência da PL com o número de camadas do MoS<sub>2</sub> e MoTe<sub>2</sub> em 300 K. Observamos um aumento de intensidade e deslocamento do pico de PL para o azul quando temos o material na forma de monocamada.

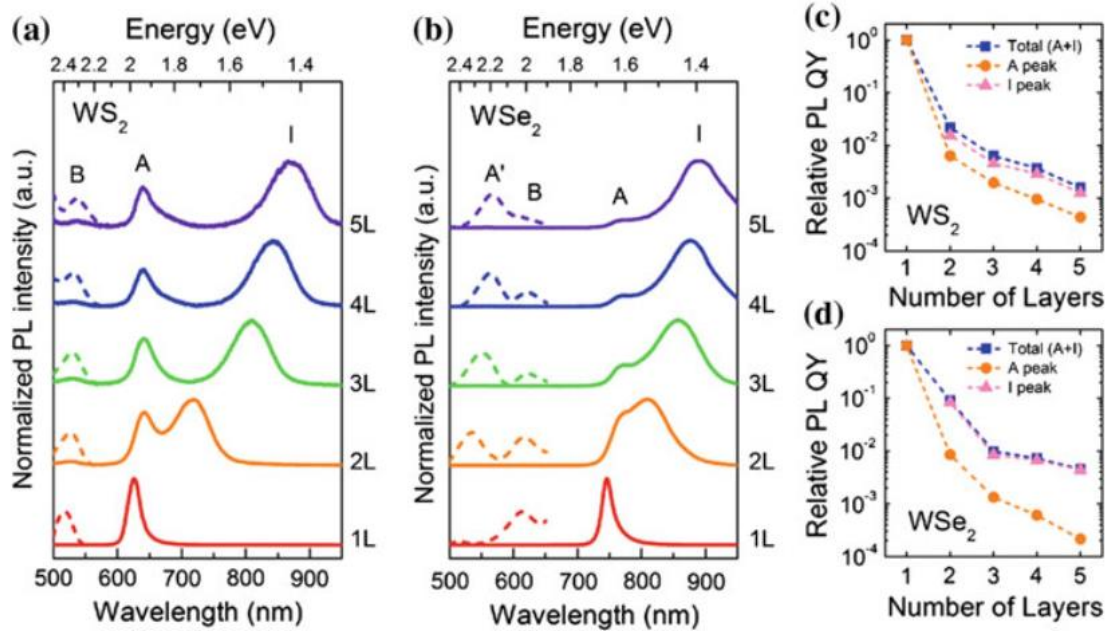
**FIGURA 9:** Dependência da intensidade de PL (parte superior) e energias do pico de PL (parte inferior) para diferentes espessuras de MoS<sub>2</sub> (1 e 2 camadas) e para MoTe<sub>2</sub> (de 1 a 5 camadas, e *bulk*)



FONTE: Figura adaptada de [34, 35].

Qualitativamente, resultados similares foram obtidos para o WS<sub>2</sub> e WSe<sub>2</sub>, onde as emissões de PL obtidas para monocamadas foram da ordem de 100 vezes maior do que o *bulk* para o WSe<sub>2</sub> e 1000 vezes maior para o WS<sub>2</sub> (FIGURA 10) [35]. Ao mesmo tempo, enquanto a diferença entre *bulk* e monocamada é menor do que a observada no MoS<sub>2</sub>, a intensidade de emissão absoluta em monocamadas de WS<sub>2</sub> e no WSe<sub>2</sub> é respectivamente 20 e 40 vezes maior do que em monocamadas de MoS<sub>2</sub> em 300 K devido à natureza distinta desses materiais [36].

**FIGURA 10:** Espectro de fotoluminescência de (a) 2H-WS<sub>2</sub> e (b) 2H-WSe<sub>2</sub> de 1 a 5 camadas. Pico I indica a emissão de *gap* indireto. A intensidade de emissão total se torna significativamente mais fraca com o aumento do número de camadas. (c), (d) Decaimento da eficiência relativa de fotoluminescência com o número de camadas para o WS<sub>2</sub> em (c) e para o WSe<sub>2</sub> em (d). Os valores são relativos à eficiência de fotoluminescência de uma monocamada. Os pontos laranjas indicam os picos referentes aos éxcitons A, em rosa os picos referentes à emissão de *gap* indireto e em azul a emissão total (A+I).



FONTE: Referência [35].

## 2.6 Espectroscopia Raman

Técnicas de espalhamento de luz são ferramentas muito úteis para examinar de uma maneira não destrutiva excitações fundamentais em sólidos (fônons, plasmons, etc). Tipicamente, nessas técnicas, uma luz monocromática com energia bem definida  $E_i$  é incidida sobre o cristal. Essa radiação se propaga pelo sólido e, devido à interação com os elétrons, fônons e outras excitações da rede, é espalhada. Os fótons espalhados podem ter sua energia  $E_s$  conservada em um espalhamento elástico, ou então, ganhar ou perder energia no caso de um espalhamento inelástico. A espectroscopia Raman é uma técnica que visa estudar os fótons espalhados inelasticamente pelo cristal. No caso de um fóton espalhado apresentar maior energia com relação ao fóton incidente, ocorre o chamado espalhamento anti-Stokes. Por outro lado, se o fóton espalhado apresentar menor energia, é chamado de espalhamento Stokes. Se  $E_i = E_s$ , o processo de espalhamento é elástico e é chamado de espalhamento Rayleigh (FIGURA 11). A diferença entre as energias do fóton espalhado e incidente,  $\Delta E = E_i - E_s$ ,

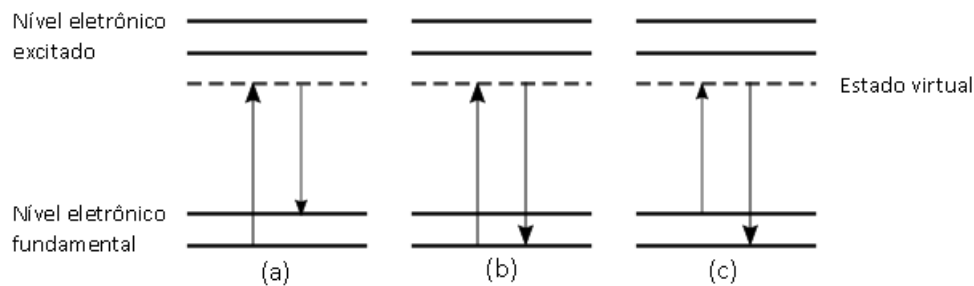
pode ser medida e é comumente chamado de deslocamento Raman. Durante o espalhamento, a energia e o momento total devem ser conservados de modo que:

$$E_i = E_s \pm E_q \quad (3)$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_s \pm \vec{k}_q \quad (4)$$

Onde  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_s$  são os momentos iniciais e finais do fóton espalhado no cristal. Considerando apenas as vibrações da rede (fônons),  $E_q$  e  $\vec{k}_q$  corresponde à energia e momento dos fônons criados e/ou aniquilados durante o processo de espalhamento inelástico.

**FIGURA 11:** Diagrama dos níveis de energia envolvidos durante processo de espalhamento Stokes (a), espalhamento Rayleigh (b) e espalhamento anti-Stokes (c).



FONTE: Elaborada pelo autor.

Diferentemente do processo de fotoluminescência, no espalhamento Raman os estados envolvidos são ditos virtuais, pois eles não necessariamente correspondem a nenhuma excitação ótica de níveis eletrônicos do sistema.

O espalhamento da luz pode ser descrito através da teoria clássica do eletromagnetismo. O campo elétrico  $\vec{\epsilon}$  da radiação incidente, quando atravessa um material, induz uma polarização  $\vec{P}$  no mesmo. A relação entre polarização e campo elétrico é dada por:

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \cdot \vec{\epsilon} \quad (5)$$

Onde  $\vec{\alpha}$  é o tensor de polarizabilidade do cristal. Sendo o campo elétrico uma onda, podemos escrevê-lo na forma:

$$\vec{\epsilon} = \vec{\epsilon}_1 \cos(\omega_i t) \quad (6)$$

A fim de se distinguir entre a polarização estática, proveniente dos átomos em suas posições de equilíbrio, e a polarização resultante da vibração da rede, podemos expandir a polarizabilidade em séries de Taylor:

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \sum_{k=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial q_k} \right) q_k + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial^2 \vec{\alpha}}{\partial q_k^2} \right) q_k^2 + \dots \quad (7)$$

Onde,  $q_k = q_0 \cos(\omega_k t)$  descreve a vibração dos átomos em torno das posições de equilíbrio e  $k$  são os modos normais de vibração. Dessa forma, a polarização expandida em primeira ordem pode ser escrita como:

$$\vec{P} = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{\epsilon}_1 \cos(\omega_i t) + \sum_{k=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial q_k} \right) \cdot \vec{\epsilon}_1 q_0 \cos(\omega_k t) \cos(\omega_i t) \quad (8)$$

Usando as propriedades de cosseno da soma e cosseno da subtração podemos reescrever:

$$\vec{P} = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{\epsilon}_1 \cos(\omega_i t) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial q_k} \right) \cdot \vec{\epsilon}_1 q_0 [\cos(\omega_i t + \omega_k t) + \cos(\omega_i t - \omega_k t)] \quad (9)$$

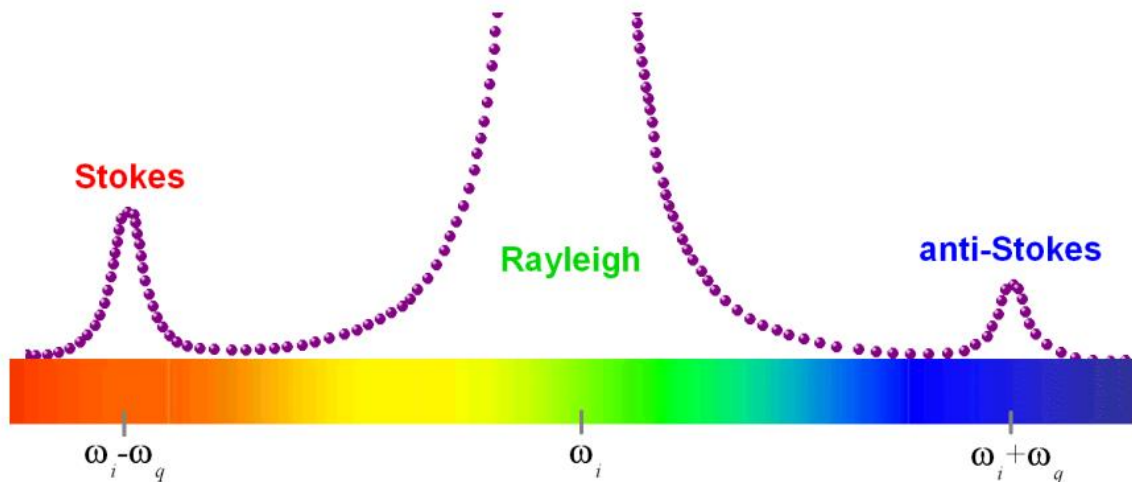
O primeiro termo na equação 9 corresponde à luz elasticamente espalhada (espalhamento Rayleigh), enquanto o termo de primeira ordem são as componentes do espalhamento inelástico, na qual as frequências são deslocadas para frequências maiores (anti-Stokes) ou menores (Stokes) se comparadas com a frequência da luz incidente. Portanto, o termo da somatória descreve classicamente o espalhamento Raman.

No espalhamento inelástico o fóton incidente induz movimento aos elétrons. Em diferentes posições dentro do deslocamento do modo vibracional do átomo, o fóton influencia de modo distinto o movimento dos elétrons, essa ação é medida através da polarizabilidade. Com isso, os modos vibracionais também são chamados de modos normais de vibração e estão conectados diretamente com as propriedades eletrônicas do material investigado.

A teoria clássica também prediz que o espalhamento Raman deve ser mais fraco que o espalhamento Rayleigh. Em uma primeira aproximação, a intensidade relativa dos espalhamentos Stokes e anti-Stokes é determinada pela distribuição de Boltzmann dos fônons. O estado vibracional excitado será ocupado apenas devido a efeitos térmicos, com isso a intensidade do espalhamento Stokes será maior do que o anti-Stokes. A FIGURA 12 ilustra os espalhamentos Rayleigh e Raman, no qual um feixe de luz incidente com frequência  $\omega_i$  gera as componentes Stokes e anti-Stokes, correspondentes à criação e aniquilação de fônons.



**FIGURA 12:** Picos típicos de espalhamento Rayleigh e Raman. A intensidade no processo Stokes é tipicamente maior do que no processo anti-Stokes.



FONTE: Referência [16].

Note também, que o termo da equação 9, referente ao espalhamento inelástico, depende da variação da polarizabilidade, de modo que os picos Raman só serão observados caso o fóton incidente altere a polarizabilidade local do cristal.

### 2.6.1 Espectroscopia Raman em dicalcogenetos de metais de transição.

Para o *bulk* do polimorfo 2H-MX<sub>2</sub>, no qual há  $N = 6$  átomos por célula unitária, existem  $18 (3N)$  modos normais de vibração: 3 acústicos e  $15 (3N - 3)$  ópticos. Fazendo uso da teoria de grupos, os modos vibracionais no centro da zona de Brillouin (ponto  $\Gamma$ ) se transformam de acordo com a seguinte representação irreduzível [37]:

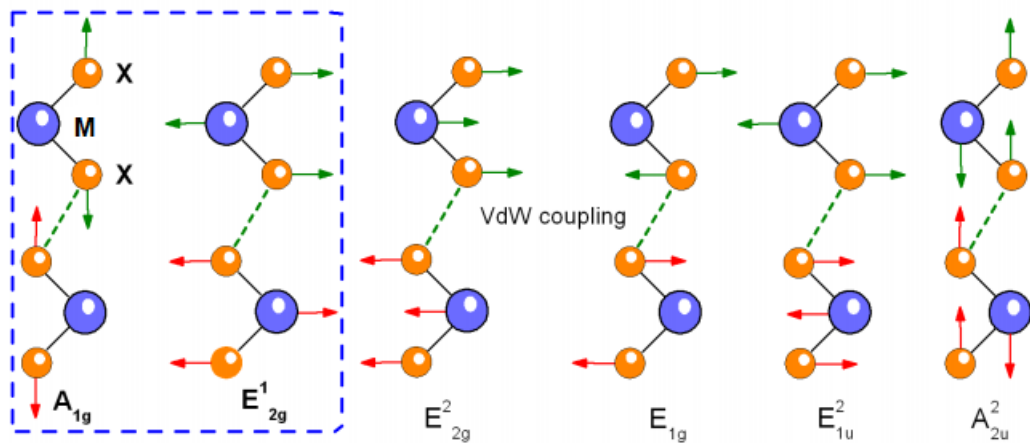
$$\Gamma = 2A_{2u} + 2E_{1u} + 2B_{2g} + 2E_{2g} + A_{1g} + E_{1g} + B_{1u} + E_{2u} \quad (10)$$

Os modos Raman e Infravermelho ativos de materiais do tipo 2H-MX<sub>2</sub> podem ser obtidos a partir da tabela de caracteres do grupo pontual de simetria  $D_{6h}$ . As representações irreduzíveis que se transformam como um termo quadrático de  $x, y, z$  ( $x^2 \pm y^2, z^2, xz, yz$  e  $xy$ ) representam modos Raman ativos, enquanto as que se transformam linearmente ( $x, y, z$ ) representam modos ativos apenas no infravermelho. As demais representações irreduzíveis são opticamente inativas e, portanto, não podem ser detectadas por espectroscopia Raman ou Infravermelho.

Em experimentos Raman, tipicamente são analisados os fótons retro espalhados pelo material. Devido a essa configuração experimental, o modo de vibração  $E_{1g}$ , que é associado apenas ao movimento dos átomos calcogênios no plano atômico, é proibido por regras de

seleção. O modo  $E_{2g}^2$  é um modo compartilhado e se origina do movimento relativo entre átomos de camadas distintas e é observado apenas em baixas frequências ( $< 50 \text{ cm}^{-1}$ ). Como resultado, o espectro Raman de materiais do tipo  $\text{MX}_2$  é dominado pelos dois modos vibracionais restantes: o modo  $E_{2g}^1$ , que corresponde ao movimento no plano atômico dos calcogênios e metais de transição em direções opostas, e o modo  $A_{1g}$ , associado ao movimento dos átomos calcogênios na direção perpendicular ao plano atômico (FIGURA 13).

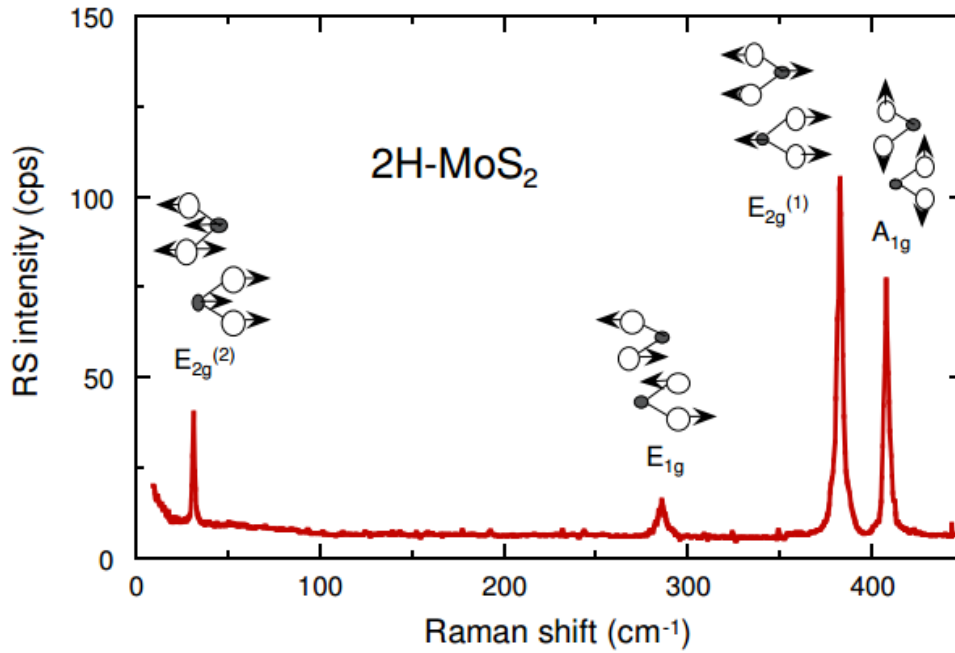
**FIGURA 13:** Modos normais de vibração nos compostos  $2\text{H-MX}_2$ .  $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$ ,  $E_{2g}^1$  e  $E_{2g}^2$  são modos Raman ativos,  $A_{2u}^2$  e  $E_{1u}^2$  são ativados apenas via radiações infravermelhas. Os círculos em azul representam os átomos de metal de transição (M) e os círculos laranja os átomos calcogênios (X). Os modos  $A_{1g}$  e  $E_{2g}^1$  destacados pela linha azul tracejada são os principais modos observados no espectro Raman dos TMDs.



FONTE: Referência [16].

A FIGURA 14 mostra o espectro Raman completo do  $2\text{H-MoS}_2$  *bulk*, excitado por um comprimento de onda de  $515 \text{ nm}$  [38]. O espectro é dominado por dois picos no entorno dos pontos  $383 \text{ cm}^{-1}$  e  $407 \text{ cm}^{-1}$ , que correspondem às frequências dos principais modos Raman ativos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$ . Os dois picos dos modos Raman menos relevantes também podem ser observados.

**FIGURA 14:** Espectro Raman típico do *bulk* de 2H-MoS<sub>2</sub> em temperatura ambiente.



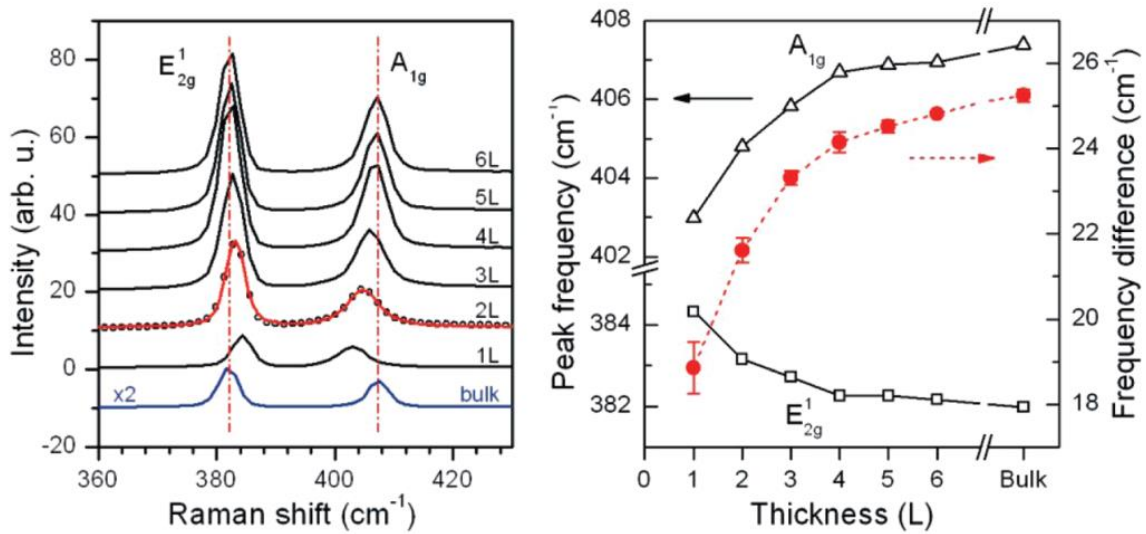
FONTE: Referência [38].

Reduzindo a espessura das amostras até a obtenção de monocamadas, os modos de vibração que dependem da interação entre camadas deixam de existir, com isso o número total de modos vibracionais possíveis em monocamadas é reduzido a nove. Sendo eles:

$$\Gamma = 2A_{2u} + 2E_{2g}^1 + A_{1g} + E_{1g} \quad (11)$$

Novamente, o modo  $A_{2u}$  é ativo apenas por radiações infravermelhas, o modo  $E_{1g}$  é proibido devido à configuração experimental tipicamente utilizada e o modo  $E_{2g}^2$  desaparece, uma vez que depende da interação entre as camadas. Portanto, o espectro Raman nas monocamadas também é dominado pelos modos ativos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$ . Diversos estudos indicam que a frequência do pico de emissão referente a esses dois modos depende fortemente do número de camadas [40–42]. Foi observado que, com o aumento do número de camadas a frequência do modo  $A_{1g}$  aumenta, enquanto a frequência do modo  $E_{2g}^1$  diminui e a intensidade do pico é suavizada. A evolução das frequências destes modos, assim como a separação entre eles pode ser observada na FIGURA 15.

**FIGURA 15:** Espectro Raman do MoS<sub>2</sub> (comprimento de onda de excitação 514.5 nm) para diferentes números de camadas (de 1 a 6 camadas e *bulk*) à esquerda. Evolução da frequência dos modos de vibração  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  de acordo com o número de camadas. A linha tracejada em vermelho indica a separação entre os dois picos principais.



FONTE: Referência [39].

Como pode ser observado, o modo  $A_{1g}$  fora do plano atômico, também vai se estreitando conforme o número de camadas aumenta, o que ocorre devido ao maior número de interações entre as camadas e, conseqüentemente, um aumento das forças restauradoras sobre os átomos graças a essas interações. Por outro lado, no modo  $E_{2g}^1$ , a frequência e a intensidade do pico Raman diminuem com o aumento do número de camadas, tal fato é atribuído ao aumento da blindagem dielétrica gerada pelas camadas adicionais [42]. Portanto, devido ao deslocamento de frequência dos picos  $A_{1g}$  e  $E_{2g}^1$  em sentidos opostos, a separação entre os picos se torna um indicativo para o número de camadas dos TMDs [43].

A separação entre os dois modos Raman dominantes é da ordem de 19-21cm<sup>-1</sup> para monocamadas de MoS<sub>2</sub>. De modo geral, para determinar o número de camadas de forma mais precisa em cada amostra é necessário combinar diferentes técnicas, Raman, PL e/ou microscopia de força atômica (AFM).

## 2.7 Substratos atômicamente planos.

Além dos efeitos devido à redução da dimensionalidade, as propriedades ópticas e eletrônicas desses materiais são fortemente influenciadas pelo substrato no qual é suportado. É esperado que as deformações estruturais desses filmes, bem como interações Coulombianas e/ou cargas localizadas no substrato, alterem consideravelmente sua resposta à incidência de

radiações eletromagnéticas. Uma monocamada de TMD, por sua vez, possui poucos angstroms de espessura (por volta de  $7\text{\AA}$ ), e se adequa facilmente sobre à superfície, gerando tensões superficiais que afetam a posição dos átomos na rede. O pequeno deslocamento dos átomos gera alteração do campo elétrico local e afeta os níveis nas bandas de energia. Como praticamente todos os átomos do cristal estão em contato com o substrato, as monocamadas são fortemente influenciadas pelas irregularidades da superfície e acúmulos de cargas na interface.

Desde o isolamento do grafeno e outros materiais bidimensionais, o Si/SiO<sub>2</sub> tem sido um dos materiais mais utilizados como substrato (principal ou substrato de base). Suas características incluem boa rigidez dielétrica e área de superfície grande para a deposição de materiais bidimensionais. Além disso, a espessura do SiO<sub>2</sub> (geralmente 300 nm) permite a observação óptica de diversos cristais bidimensionais. Por outro lado, o SiO<sub>2</sub> é crescido termicamente sobre o Si, gerando uma superfície rugosa e com muitos defeitos. Essa limitação técnica na qualidade do SiO<sub>2</sub> e outras dificuldades em se produzir boas amostras suspensas, motivaram a busca por novos substratos com superfície atômica plana, livres de defeitos e acúmulos superficiais de cargas.

**FIGURA 16:** Diferença de rugosidade entre substratos. Medida de espectroscopia de força atômica (AFM) em amostras de SiO<sub>2</sub> e h-BN.

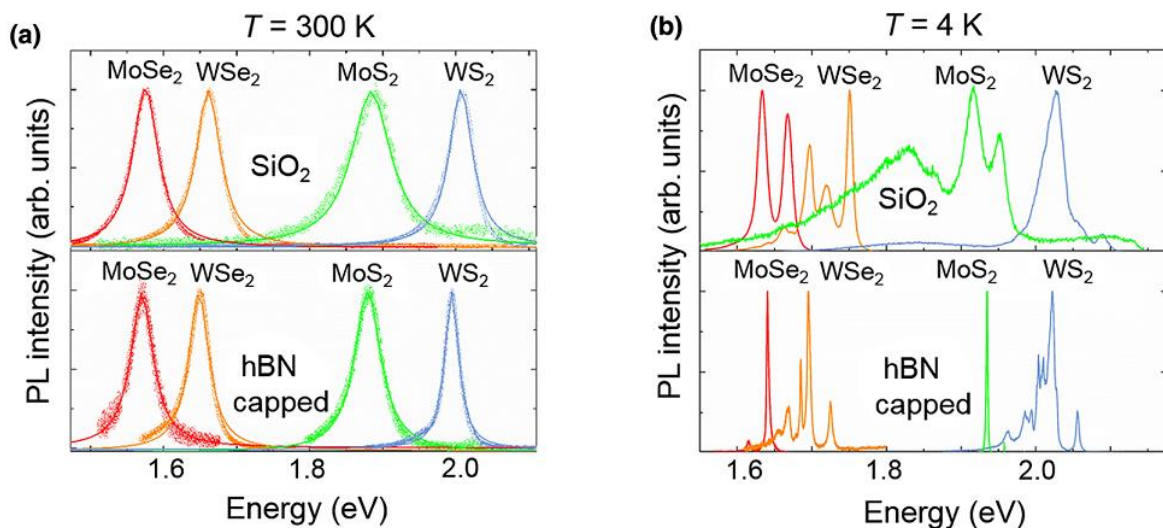


FONTE: Referência [44].

O principal material estudado como substrato alternativo é o nitreto de boro hexagonal (h-BN - *hexagonal Boron Nitride*), um material isolante que possui uma superfície esfoliável, plana e relativamente livre de defeitos [46, 47]. A semelhança entre as estruturas cristalinas do grafeno e do h-BN motivou diversos estudos sobre esse cristal e estimulou o desenvolvimento das heteroestruturas de van der Waals. Recentemente, F. Cadiz e colaboradores [10] realizaram um estudo sobre os efeitos do h-BN, como substrato, nas propriedades ópticas de monocamadas de MoS<sub>2</sub>, e apontaram que a camada inferior de h-BN atua como um espaçador, de modo que a

rugosidade superficial do  $\text{SiO}_2$  não seja reproduzida até a monocamada, além de protegê-la de possíveis transferências de carga e flutuações do campo elétrico local provenientes do substrato. Nesse mesmo artigo, foi reportado que encapsulamento das monocamadas de  $\text{MoS}_2$  com h-BN causa o afinamento das linhas de emissão em medidas de fotoluminescência (PL) e espectroscopia Raman (FIGURA 17). Linhas mais finas permitem distinguir espectralmente as emissões dos vales não idênticos  $\text{K}^+$  e  $\text{K}^-$  e demais contribuições para essas emissões. Isso indica que a proteção às transferências de cargas provenientes do substrato e superfícies atômica e planas são ingredientes chave para se obter amostras estáveis e de alta qualidade.

**FIGURA 17:** (a) Espectro de PL típico para diferentes monocamadas de TMDs em  $T = 300 \text{ K}$  quando depositado diretamente sobre o  $\text{SiO}_2$  (acima) e quando encapsulado com h-BN (abaixo). (b) O mesmo que (a) em  $T = 4 \text{ K}$ .

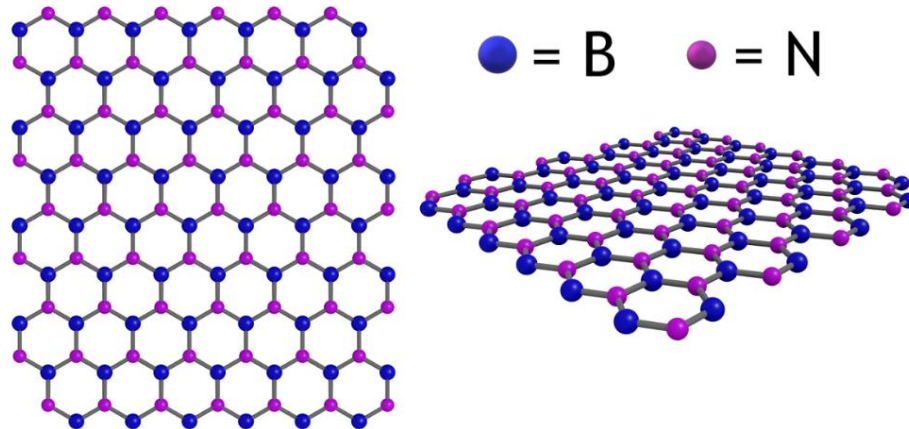


FONTE: Referência [10].

### 2.7.1 h-BN

O nitreto de boro hexagonal é um composto da família III-V, formado por átomos de nitrogênio e boro, e, assim como os TMD's semicondutores, apresenta estrutura hexagonal. Filmes de h-BN têm uma variedade de propriedades atrativas, incluindo estabilidade em alta temperatura (até  $1000^\circ\text{C}$ ), baixa constante dielétrica ( $\epsilon_r \sim 3-4$ ), alta resistência mecânica, grande condutividade térmica, elevada dureza e boa resistência à corrosão [47]. Estudos teóricos e experimentais apontam a existência de um *gap* entre as bandas de condução e valência, que varia entre 5,9 eV para uma monocamada e 5,4 eV para o h-BN *bulk*. Tal propriedade indica diretamente o comportamento isolante deste material.

**FIGURA 18:** Estrutura cristalina do nitreto de boro hexagonal.



FONTE: Referência [48].

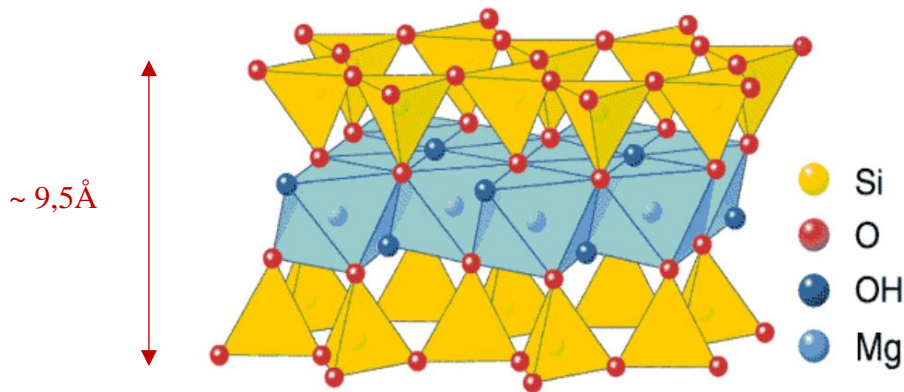
No entanto, a obtenção de cristais de alta qualidade de h-BN é limitada e possui alto custo, o que impede aplicações em larga escala. Isso tem incentivado a busca por novos substratos atômicamente planos, livres de defeitos e economicamente viáveis.

### 2.7.2 Talco

Uma das propostas deste trabalho é estudar um substrato relativamente novo no mundo 2D: o talco. O talco é um material abundante, conhecido popularmente como pedra-sabão, e que possui algumas semelhanças com o h-BN: é um bom isolante, esfoliável, e possui uma superfície atômica plana e livre de defeitos [49], o que o torna um possível candidato à alternativa ao h-BN.

O talco é um silicato de magnésio hidratado cristalino que, em sua forma pura, tem a fórmula química  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  e estrutura triclínica (FIGURA 19). É um mineral muito utilizado para aplicações na indústria de cosméticos, farmacêutica, tintas, papéis, cerâmicas e polímeros. Assim como o grafite, h-BN e alguns TMDs, possui uma estrutura esfoliável. Apesar de ser um dos materiais mais macios conhecidos (1 na escala Mohs), apresenta resistência mecânica próxima à do grafeno para forças aplicadas no plano cristalino. Além disso, a monocamada de talco possui constante dielétrica  $\epsilon_r = 5,8$  e *gap* de energia de 5,3eV [49], o que indica que é um bom isolante.

**FIGURA 19:** Estrutura cristalina do talco.



FONTE: Referência [50].

## 2.8 Efeitos do substrato

Como previamente mencionado, o substrato tem grande influência na resposta do material. A posição relativa entre os átomos pode ser alterada dependendo de como é a interface substrato/filme 2D, por sua vez, isso acarreta mudanças nas propriedades e aplicações do material. Além disso, outros efeitos elétricos e ópticos podem ser observados em filmes finos. A rugosidade, constante dielétrica, impurezas e defeitos no substrato afetam de modo distinto as propriedades dos filmes finos [51]. Estudos recentes revelam que os substratos podem ser utilizados de modo a modular as propriedades mecânicas, elétricas e ópticas de semicondutores 2D. Alguns desses fatores serão descritos a seguir.

### 2.8.1 Deformações na interface substrato/filme 2D.

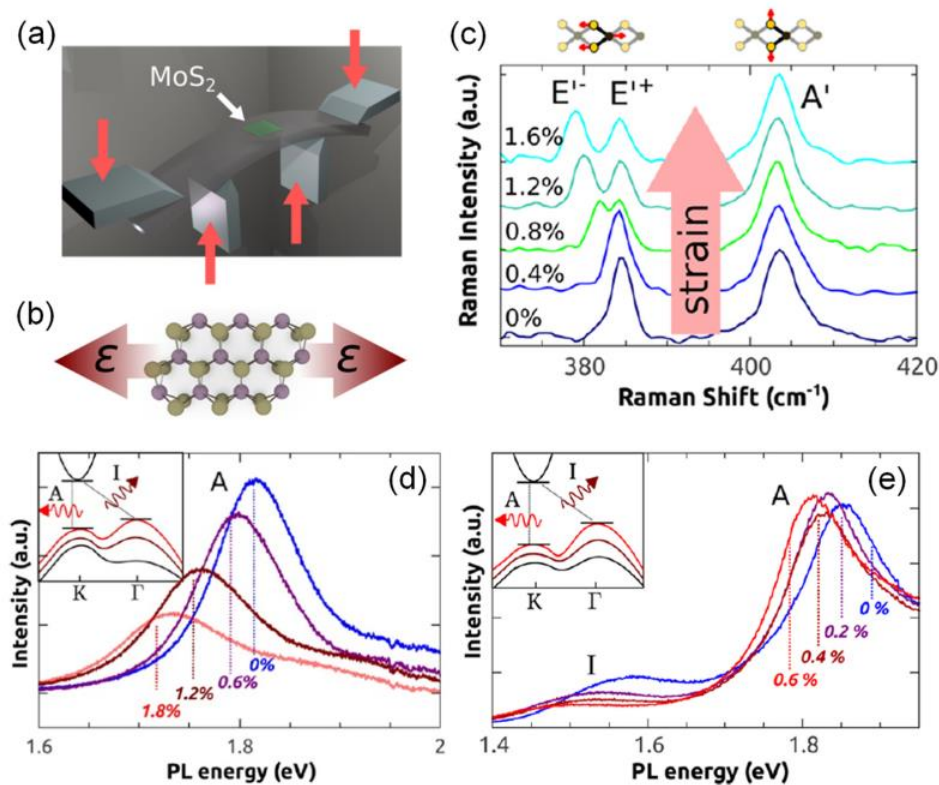
Tensão mecânica é um fator importante na determinação das propriedades físicas de um semicondutor 2D para dispositivos de alto desempenho, especialmente daqueles utilizados em dispositivos flexíveis. Se aplicadas no plano das monocamadas, tensões mecânicas podem modificar fortemente a estrutura de bandas de semicondutores 2D. Em monocamadas de  $\text{MoS}_2$ , por exemplo, há uma transição de *gap* direto para indireto sob tensões que causam deformações superiores a 1%, deslocando o pico de fotoluminescência para energias menores e reduzindo sua intensidade [52]. Além disso, tensões mecânicas afetam diretamente os modos vibracionais da rede: tensões uniaxiais podem suavizar as vibrações da rede cristalina. O modo Raman  $E_{2g}^1$  (referente às vibrações no plano) é sensível a tensões mecânicas, e seu pico apresenta um desvio



para frequências menores conforme a tensão aplicada aumenta. Já o modo  $A_{1g}$  (referente às vibrações fora do plano) se mantém praticamente inalterado.

Existem várias maneiras de se induzir deformações mecânicas nos filmes finos através do substrato. Os TMD's 2D são monocamadas cuja área é muito maior do que a espessura e interagem com o substrato via interações de van der Waals. Uma vez que a interação de van der Waals é proporcional à área de contato entre o semicondutor 2D e o substrato, tais interações podem se tornar fortes o suficiente a ponto de deformar o filme ultrafino. Se essas deformações ocorrem ou não, depende de vários fatores, como as propriedades mecânicas do filme, sua espessura, o estado inicial do filme e, também, da taxa de transferência de tensão entre o substrato e o filme. Em amostras esfoliadas, a não uniformidade do processo pode gerar rugas e ondulações no filme, e, quando transferidas para o substrato, resultam em tensões não uniformes ao longo da interface. No crescimento de cristais via CVD (*Chemical Vapor Deposition*), também pode-se observar o surgimento de deformações internas que, no geral, são associadas à diferença entre os coeficientes de expansão térmica do substrato e do semicondutor 2D durante o processo de resfriamento na câmara de deposição. Tratamentos térmicos nos dispositivos também podem resultar nesse efeito. Defeitos na superfície e eventuais contaminações do substrato também podem resultar em uma deposição não uniforme, o que também faria surgir tensões mecânicas na interface. Alguns dos efeitos das tensões mecânicas na interface substrato/ filme 2D podem ser observados na FIGURA 20 a seguir:

**FIGURA 20:** Evolução dos espectros Raman e de fotoluminescência do MoS<sub>2</sub> sob tensão uniaxial. (a) Esquema de aparato experimental para aplicação de tensão no filme. Grampos metálicos são utilizados para controlar a deformação do substrato. (b) Representação esquemática da rede cristalina sob aplicação de tensão uniaxial. (c) Espectro Raman de monocamadas de MoS<sub>2</sub> para deformações indo de 0% a 1,6%. Para altas deformações há a quebra de degenerescência do modo  $E_{2g}^1$ . (d) Espectro PL de uma monocamada de MoS<sub>2</sub> com deformações de 0% a 1,8%. (e) Espectro PL de uma bicamada de MoS<sub>2</sub> com deformações de 0% a 0,6%. Em (d) e (e) as inserções mostram o comportamento das bandas eletrônicas para mono e bicamadas de MoS<sub>2</sub> com deformações de 0% (linha preta), ~5% (linha marrom) e ~8% (linha vermelha), nelas pode-se observar a mudança de *gap* direto para *gap* indireto com o aumento da deformação.



FONTE: Referência [52]

### 2.8.2 Interações eletrônicas com o substrato.

Em dispositivos eletrônicos, a função trabalho e o nível de Fermi são os principais parâmetros para se determinar a direção e a eficiência da transferência de cargas em uma junção metal-semicondutor ou junção *p-n*. Elétrons se movem do material com maior nível de Fermi para aquele com menor nível de Fermi, a menos que haja um fluxo de elétrons que contrabalanceie o movimento dessas cargas. Neste processo de transferência de cargas, o acúmulo de cargas na superfície do material semicondutor gera um potencial superficial proporcional à função trabalho e age como um efeito de dopagem causada pelo substrato. Em outras palavras, a transferência de cargas entre o TMD e o substrato pode modular a estrutura eletrônica do filme 2D, que tem grande impacto no transporte de cargas e nas propriedades

ópticas, incluindo PL e Raman. Por outro lado, a transferência de cargas pode coexistir com outros efeitos de origem eletrônica, como, por exemplo, a blindagem dielétrica, além de influenciar nas propriedades do material de diversas formas. Isso significa que em muitos casos as mudanças observadas nas propriedades de materiais 2D não necessariamente estão relacionadas a apenas um desses efeitos.

A transferência de cargas induzida pelo substrato exerce uma forte influência sobre a fotoluminescência de monocamadas de MoS<sub>2</sub>, pois modifica os estados excitônicos, resultando em uma maior ocorrência de trions. Devido à maior energia de ligação dos trions, a recombinação deles emite luz com energia menor do que a de éxcitons neutros, levando a uma emissão de fotoluminescência em comprimentos de onda maiores. O menor rendimento quântico dos trions também leva a uma intensidade de PL menor do que a emissão dos éxcitons neutros, alterando o perfil de emissão.

A FIGURA 21 mostra os dados de PL e Raman de uma monocamada de MoS<sub>2</sub> em diferentes substratos. No espectro PL (FIGURA 21-(a)), tanto o comprimento de onda dos picos quanto a intensidade da emissão dependem do substrato. Os picos A (~655nm) e B (~630nm) são devido aos éxcitons neutros e o pico A<sup>-</sup> (~670nm) é associado à emissão do trion X<sup>-</sup>. A razão entre éxcitons e trions é o que determina o aspecto geral da emissão e está relacionada ao nível de dopagem do MoS<sub>2</sub>. No caso do SiO<sub>2</sub> como substrato, a PL é dominada pelos trions X<sup>-</sup>, o que indica uma dopagem do tipo *n* devido ao substrato.

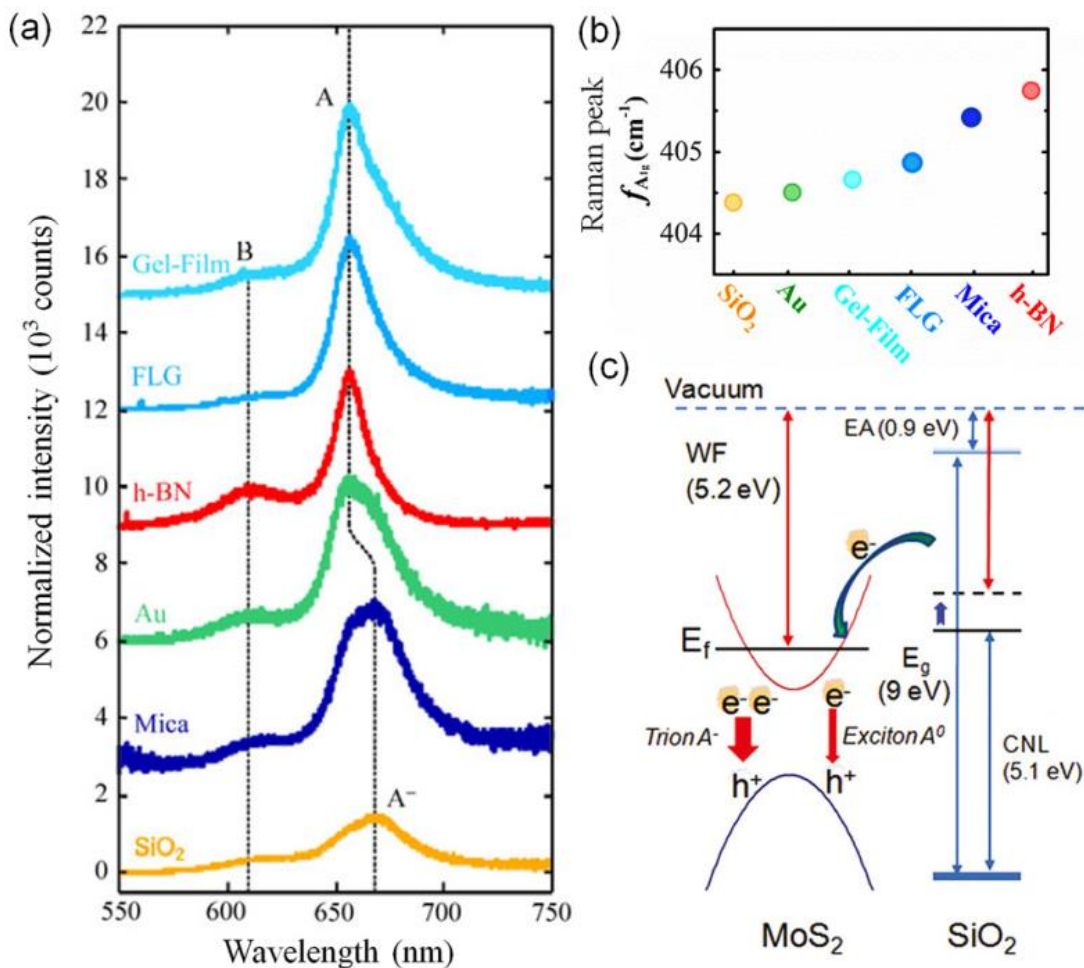
Na espectroscopia Raman, é observado que o modo de vibração  $A_{1g}$  é alterado de acordo com nível de dopagem (FIGURA 21-(b)), enquanto o pico  $E_{2g}^1$  quase não sofre mudanças. O desvio dos picos pode ser atribuído a dois fatores: a dopagem devido ao substrato que afeta a densidade eletrônica no MoS<sub>2</sub> e a mudança nas forças de interação dipolar entre o MoS<sub>2</sub> e os diferentes substratos. A FIGURA 21-(c) mostra um diagrama dos níveis de energia na junção entre o MoS<sub>2</sub> e o SiO<sub>2</sub>. WF representa a função trabalho,  $E_f$  o nível de Fermi, EA a eletro afinidade e CNL o estado em que o SiO<sub>2</sub> se encontra eletricamente neutro. O substrato que apresentar maior diferença entre o nível eletricamente neutro e a função trabalho do TMD, supostamente tende a injetar mais elétrons, por sua vez, o espectro PL exibe um padrão de intensidade relativo à presença de éxcitons carregados.

As interações de Coulomb estão diretamente relacionadas com as constantes dielétricas do meio ao seu redor, esse efeito é conhecido como blindagem dielétrica. A diferença entre a constante dielétrica do material e o seu redor pode resultar em diversas peculiaridades que não

são observadas no *bulk*. Por exemplo, o meio dielétrico ao redor pode blindar as interações de Coulomb e alterar a energia de ligação dos éxcitons, assim como a interação entre os elétrons.

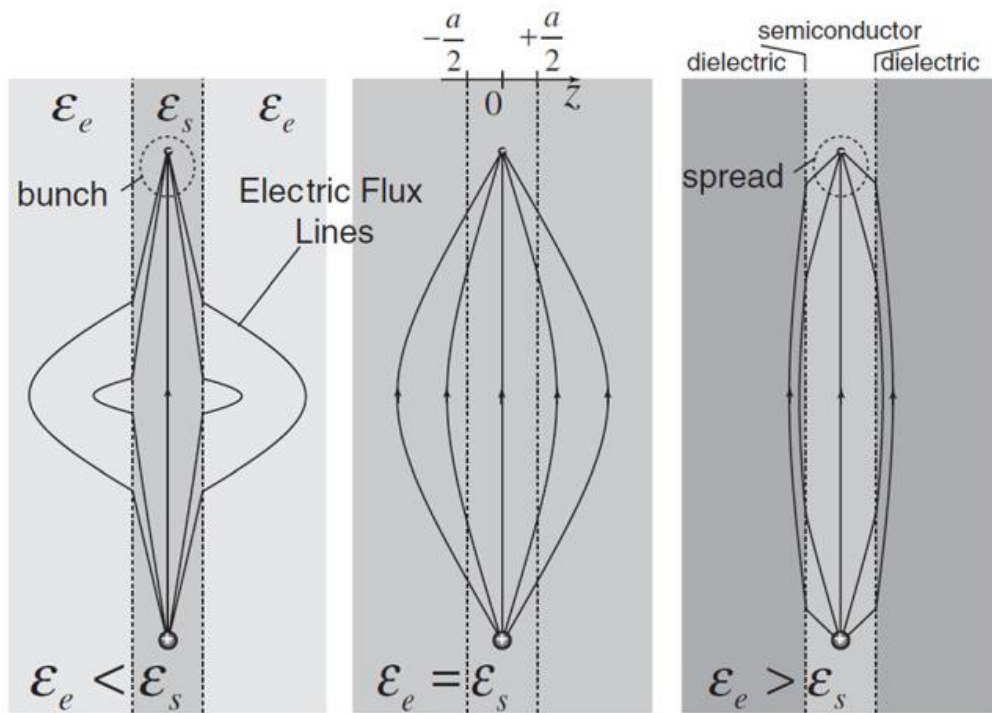
Os efeitos de blindagem são reduzidos se  $\epsilon_e < \epsilon_s$  e aumenta se  $\epsilon_e > \epsilon_s$ , onde  $\epsilon_e$  e  $\epsilon_s$  são, respectivamente, as constantes dielétricas do meio externo e do semiconductor (FIGURA 22). No entanto, estudos mais abrangentes relacionados aos efeitos da blindagem dielétrica nos TMDs devido ao substrato ainda não foram amplamente realizados. Isso se deve parcialmente ao fato de que os efeitos de blindagem dielétrica se misturam ou são mascarados por outros mecanismos mais proeminentes, como a transferência de cargas e tensões mecânicas.

**FIGURA 21:** (a) Espectro PL de monocamadas de MoS<sub>2</sub> em filme Gel, poucas camadas de grafeno (FLG – *few layered graphene*), nitrato de boro hexagonal (h-BN), ouro, mica e oxido de silício. A linha pontilhada indica os picos A (éxcitons neutros), A<sup>-</sup> (éxcitons carregados) e B (transições excitônicas). (b) Freqüências do modo A<sub>1g</sub> nos diferentes substratos. (c) Diagrama de níveis de energia e efeito da dopagem entre a monocamada de MoS<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>.



FONTE: Referência [53].

**FIGURA 22:** Efeito da blindagem devido a mudança de meio dielétrico.



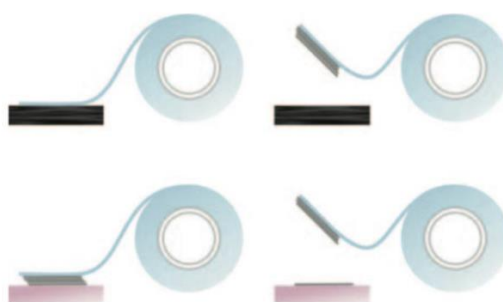
FONTE: Referência [51].

### 3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 Preparação das amostras

As amostras estudadas nesse trabalho foram obtidas via esfoliação mecânica, e foram preparadas no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), sob supervisão da pesquisadora Dr<sup>a</sup>. Ingrid D. Barcelos. As heteroestruturas consistem em monocamadas de MoS<sub>2</sub> e WS<sub>2</sub> depositadas sobre algumas camadas de talco ou h-BN. O método utilizado foi originalmente proposto por A. Geim e K. Novoselov, para a obtenção do grafeno em 2004 [54], e foi aplicado com sucesso para outros materiais lamelares. Este método consiste em utilizar uma fita adesiva especial (desenvolvida de modo a minimizar os resíduos de cola) para separar as camadas dos cristais de van der Waals com a finalidade de se obter poucas ou monocamadas atômicas finas. A fita é colocada sobre a superfície do cristal, e, quando removida, devido à fraca energia de ligação entre as camadas atômicas deste tipo de material (interação de van der Waals), algumas camadas do cristal permanecem aderidas à fita. Repetindo este procedimento com a parte do material remanescente na fita, é possível realizar o isolamento de camadas de diferentes espessuras, e, eventualmente, obter monocamadas atômicas do cristal. Posteriormente, o material esfoliado pode ser transferido para um outro substrato.

**FIGURA 23:** Esquema do processo de esfoliação mecânica com fita adesiva e transferência para o substrato. Na parte superior a adesão da fita ao material a ser esfoliado, seguida da remoção da fita que leva consigo algumas camadas do material. Na parte inferior a fita com o material esfoliado é pressionada contra o substrato e quando removida parte desse material é transferida ao substrato, completando assim o processo.



FONTE: Referência [54].

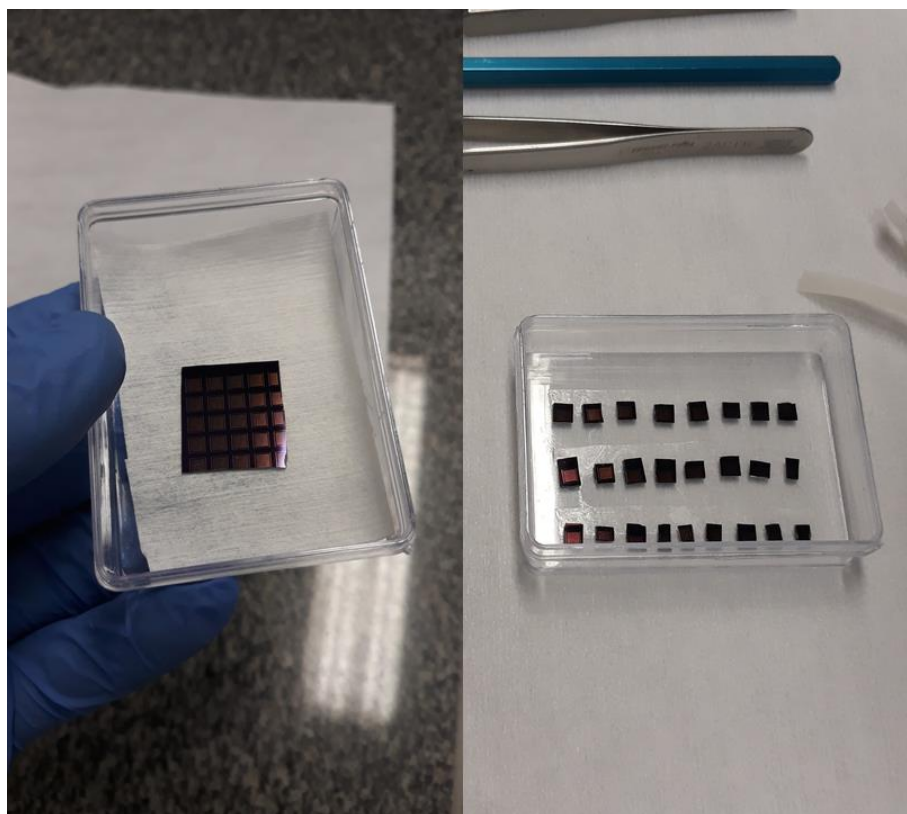
Um pedaço do cristal a ser esfoliado é colocado sobre uma tira de fita adesiva, deixando uma região livre para a manipulação e remoção da fita. Utilizando um outro pedaço de fita (ou até mesmo uma região limpa da mesma fita), pressiona-se uma parte sobre outra na região onde se encontra o cristal, de modo a garantir um bom contato entre a fita e a superfície do material.

As duas partes são então separadas, e o cristal reposicionado sobre uma nova região limpa das fitas. O processo é repetido até cobrir uma boa parte da superfície adesiva. Quanto mais esse processo for repetido, mais finas serão as camadas obtidas. Em contrapartida, isso também resultará na quebra do cristal, formando flocos com áreas cada vez menores.

O baixo rendimento de fabricação das monocamadas obtidas, juntamente com a sua falta de reprodutibilidade (o tamanho, formato e espessura serem imprevisíveis) torna esse método inadequado para implementação industrial. Entretanto, o método de esfoliação mecânica ainda é amplamente utilizado em pesquisa devido à sua acessibilidade e excelente qualidade das amostras produzidas em termos de defeitos estruturais. Ademais é a técnica mais barata de obtenção de cristais bidimensional, podendo ser realizada em temperatura ambiente.

Para se obter as heteroestruturas de van der Waals inicialmente deposita-se o material 2D, neste caso o h-BN e talco, por esfoliação mecânica no topo de um substrato de Si com 300nm de SiO<sub>2</sub>. Este substrato utilizado possuía diversas marcações de ouro, feitas por litografia óptica, com o propósito de auxiliar no mapeamento das amostras. Em seguida foi clivado, resultando em pequenos quadrados de aproximadamente 5 mm de lado, conforme mostra a FIGURA 24.

**FIGURA 24:** Substrato de SiO<sub>2</sub>/Si antes e após a clivagem.



FONTE: Foto tirada pelo autor.

Conforme previamente mencionado, com a finalidade de minimizar a influência de impurezas e defeitos do substrato ( $\text{SiO}_2$ ), cristais de h-BN e talco foram esfoliados e depositados, diretamente da fita, em um substrato de Si/  $\text{SiO}_2$  de 300nm de espessura, como pode ser observado na FIGURA 25.

**FIGURA 25:** Etapa da transferência do h-BN e talco esfoliados para o substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Para concluir o processo de transferência, a fita deve ser removida.



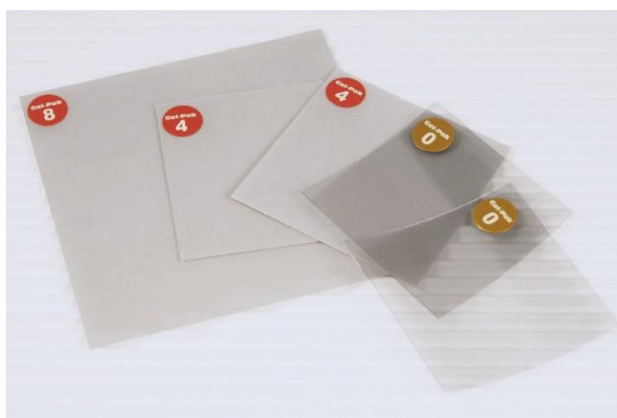
FONTE: Foto tirada pelo autor.

Em uma segunda etapa do processo de construção das heteroestruturas, os TMDS foram esfoliados, e inicialmente depositados sobre um polímero, para depois serem transferidos para o talco ou h-BN. A transferência dos filmes esfoliados para outros substratos usando PDMS (Polidimetilsiloxano) é um método bem estabelecido para o empilhamento de monocamadas e fabricação de heteroestruturas de van der Waals [55]. O procedimento se baseia na viscoelasticidade do PDMS, que se comporta como um sólido elástico em curtos intervalos de tempo, mas como um fluido viscoso em intervalos grandes. Como resultado, o PDMS proporciona uma força de adesão que pode ser cineticamente controlada: quanto maior for a velocidade de remoção dos materiais em sua superfície, maior será a força de adesão. Dessa forma, uma rápida remoção da fita adesiva colocada sobre o PDMS resulta em uma maior adesão do material 2D sobre o polímero, e uma remoção mais lenta pode liberar o material sobre outros substratos. O uso de PDMS proporciona uma forma rápida de transferir materiais 2D sobre praticamente qualquer substrato, além de não afetar as propriedades químicas das monocamadas. Além disso, é um polímero transparente, o que viabiliza a visualização simultânea da monocamada e da posição desejada para sua posterior deposição em outros substratos. E, portanto, devido ao somatório desses fatores optamos por esfoliar e depositar as



monocamadas sobre o PDMS. O PDMS pode ser comercialmente encontrado na forma de um filme, e em diversas especificações, conforme mostra a FIGURA 26. O polímero vem depositado sobre um plástico rígido e transparente, e coberto por uma película protetora.

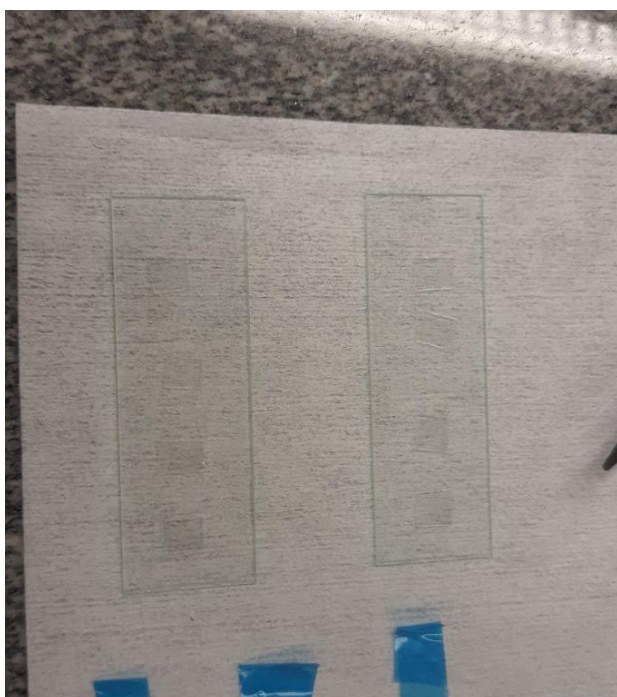
**FIGURA 26:** PDMS comercial, disponível em diferentes especificações. Comercializado pela empresa GEL-PAK.



FONTE: Referência [56].

Inicialmente o PDMS é cortado em pequenos quadrados de 5 a 10mm e as duas camadas superiores (polímero e película protetora) são separadas da parte rígida e cuidadosamente colocadas sobre uma lamina de vidro limpa, para evitar a formação de bolhas, FIGURA 27.

**FIGURA 27:** PDMS cortado e colocado sobre uma lâmina de vidro limpa.



FONTE: Foto tirada pelo autor.

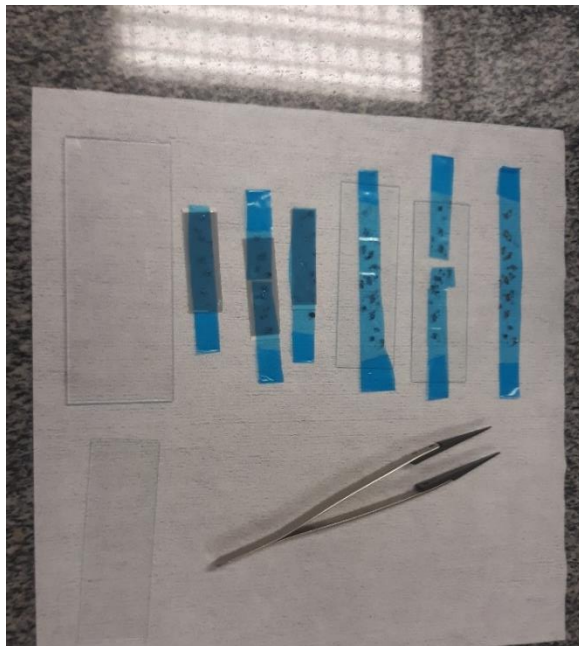
Em seguida, a fita previamente esfoliada (FIGURA 28) com o dicalcoeto de metal de transição é colocada sobre o PDMS (FIGURA 29) e pressionada contra o polímero para um melhor contato entre as partes. Vale a pena ressaltar que pressão excessiva pode resultar em rugas, ou até mesmo, trincas no material.

**FIGURA 28:** Fitas preparadas com MoS<sub>2</sub> esfoliado.



FONTE: Foto tirada pelo autor.

**FIGURA 29:** Fita com o material esfoliado colada sobre o polímero.



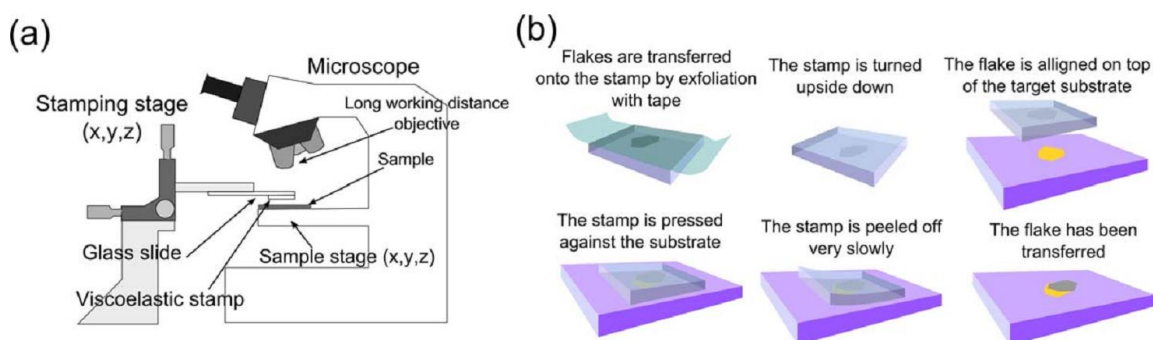
FONTE: Foto tirada pelo autor.

Ao final desta etapa a fita é removida, e parte do material esfoliado é transferido para o polímero. A velocidade de remoção da fita define a quantidade de material transferido: remoções mais rápidas resultarão em mais material transferido, mas também podem resultar no aumento da espessura média dos flocos obtidos.

A esfoliação mecânica produz flocos de diversos tamanhos e espessuras, e flocos atômica e finos são minoria se comparados aos flocos espessos. Existe, portanto, a necessidade de se localizar e identificar as possíveis monocamadas, num processo de mapeamento das amostras. Esse procedimento é realizado observando as amostras em um microscópio óptico. Mono e poucas camadas podem ser distinguidas por sua aparência translúcida e baixo contraste óptico. Materiais com maior absorção de luz no espectro visível, como os TMDs, serão mais visíveis do que matérias com menor absorção, como o h-BN e o talco. Certos tipos de substrato, como por exemplo silício coberto com uma camada de 300 nm de SiO<sub>2</sub>, podem melhorar a visibilidade dos flocos. O contraste óptico é apenas um indicativo quanto ao número de camadas do material, porém medidas de fotoluminescência, espectroscopia Raman e/ou microscopia de força atômica (AFM) são cruciais para a identificação do número de camadas.

Com a finalidade de empilhar o TMD desejado para o topo do outro material 2D formando assim a heteroestrutura, é necessário um sistema contendo duas componentes principais: um conjunto de micromanipuladores para o alinhamento preciso entre a monocamada e o substrato atômica e plano, e um microscópio óptico munido de uma lente objetiva com distância de trabalho grande, como mostra o esquema a seguir:

**FIGURA 30:** Esquema de transferência de materiais 2D. Em (a), o equipamento proposto e em (b) as etapas até a finalização da transferência.

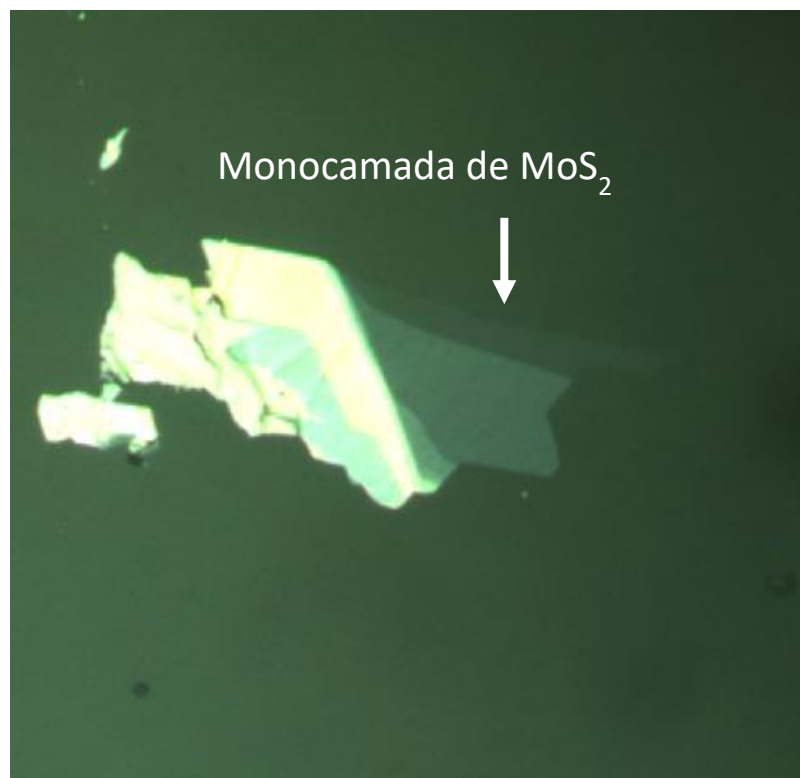


FONTE: Referência [55].

O empilhamento das camadas atômicas foi realizado nas dependências do CNPEM (Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais), usando uma fotoalinhadora e um sistema

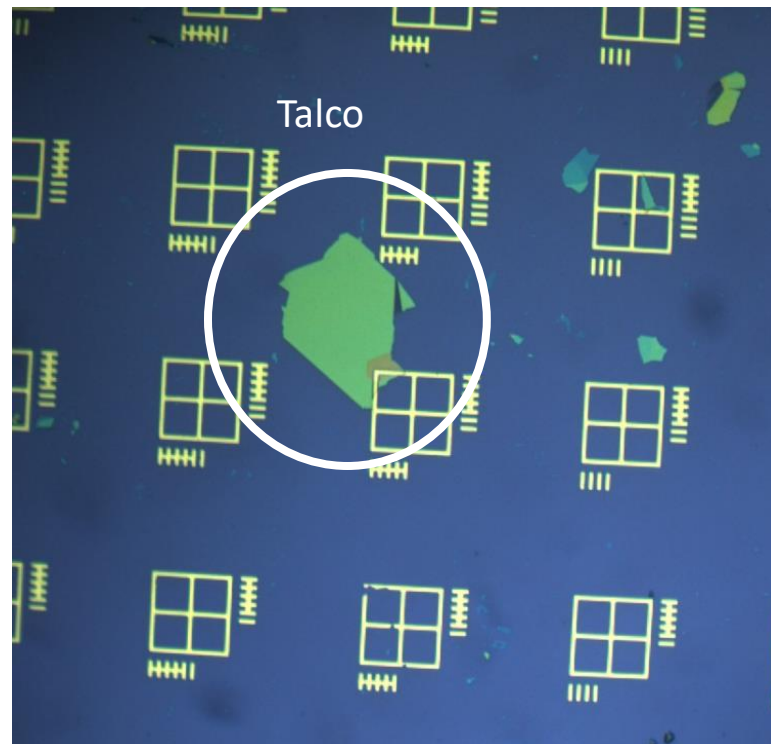
de aquecimento. Devido à transparência do polímero, é possível fazer o alinhamento da monocamada (FIGURA 31) logo acima do substrato esfoliado (talco ou h-BN) (FIGURA 32) sobre o Si/SiO<sub>2</sub>. Posteriormente o substrato é aquecido a 60°C e as duas partes, substrato e polímero colocadas em contato. A temperatura é suficiente para que o polímero fique viscoso, fazendo com que a monocamada seja transferida para o substrato. Por fim, as amostras passaram por um processo de limpeza em duas etapas. A primeira deixando a amostra imersa em acetona por 15 minutos a 50°C. A segunda mergulhando-as em isopropanol e assoprando com gás de nitrogênio para remover os excessos. Ao final do processo de transferência no qual os materiais 2D de interesse são alinhados e colocados um sobre o outro, a heteroestrutura de vdW formada pelo talco (FIGURA 32) e pela monocamada de MoS<sub>2</sub> (FIGURA 31) pode ser observadas na imagem de microscopia óptica da FIGURA 33, após a limpeza.

**FIGURA 31:** Floco de MoS<sub>2</sub> transferida sobre o PDMS. As diferenças de espessura ao longo do floco podem ser distinguidas pelo contraste óptico. A parte mais transparente, localizada na parte superior direita do floco, corresponde a uma monocamada. Magnificação de 20x.



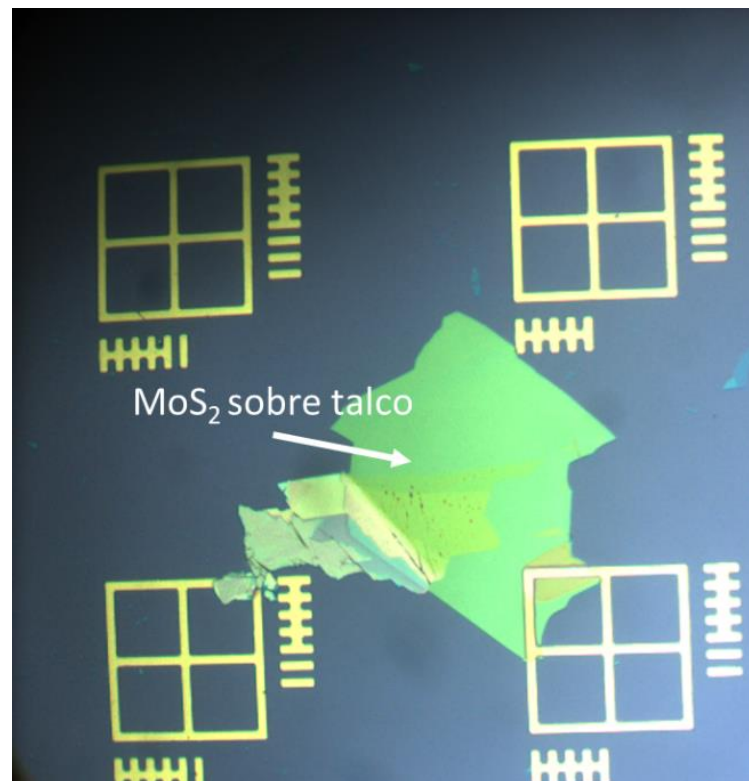
FONTE: Foto tirada pelo autor.

**FIGURA 32:** Floco de talco (verde) transferido sobre o  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (azul) contendo as marcações em ouro (amarelo) para o mapeamento da amostra. Flocos menores e com diferentes espessuras também podem ser observados. Cada quadrado maior de ouro tem  $200\ \mu\text{m}$  de lado. Magnificação de 10x.



FONTE: Foto tirada pelo autor.

**FIGURA 33:** Heteroestrutura formada por um floco de  $\text{MoS}_2$  sobre talco esfoliado.



FONTE: Foto tirada pelo autor.

### 3.2 Montagem do sistema de micro-fotoluminescência

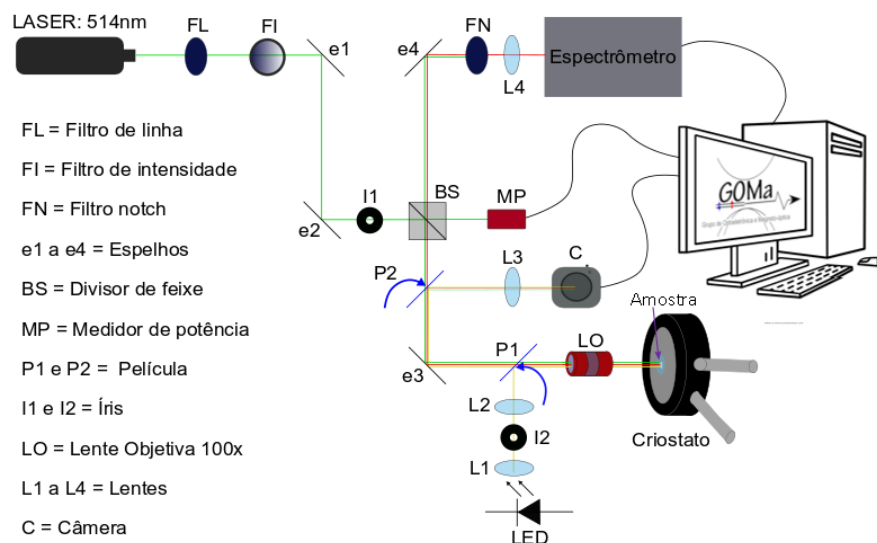
Grande parte deste trabalho consistiu na montagem de um sistema de micro-PL confocal para a caracterização das propriedades ópticas de sistemas bidimensionais. O equipamento foi montado no laboratório do Grupo de Optoeletrônica e Magneto Óptica (GOMa) da UFSCar.

A montagem se assemelha a um *setup* de fotoluminescência convencional, onde utiliza-se um laser com um determinado comprimento de onda para excitar a amostra, e cuja resposta é coletada por um espectrômetro. Filtros ópticos são utilizados para se controlar os parâmetros de excitação e coleção de cada amostra, de modo que a energia de excitação fique bem definida e apenas a emissão de fotoluminescência seja medida pelo espectrômetro. Entretanto, como se tratam de amostras muito pequenas (da ordem de alguns  $\mu\text{m}$  de largura), o sistema deve ser adaptado para que a área de incidência do laser seja reduzida a ponto de abranger apenas as regiões de monocamadas. Para tal, pode ser utilizada uma lente objetiva que focaliza os feixes incidentes apenas em uma pequena região da amostra.

O sistema de aquisição do espectro de PL montado contou com diversos elementos ópticos (espelhos, filtro, lentes e etc.) devidamente posicionados sobre uma mesa óptica, de modo a utilizar um laser para realizar a excitação óptica das amostras e coletar o sinal de PL através de um espectrômetro.

A montagem seguiu o esquema abaixo:

**FIGURA 34:** Esquema de montagem do sistema de micro-fotoluminescência.

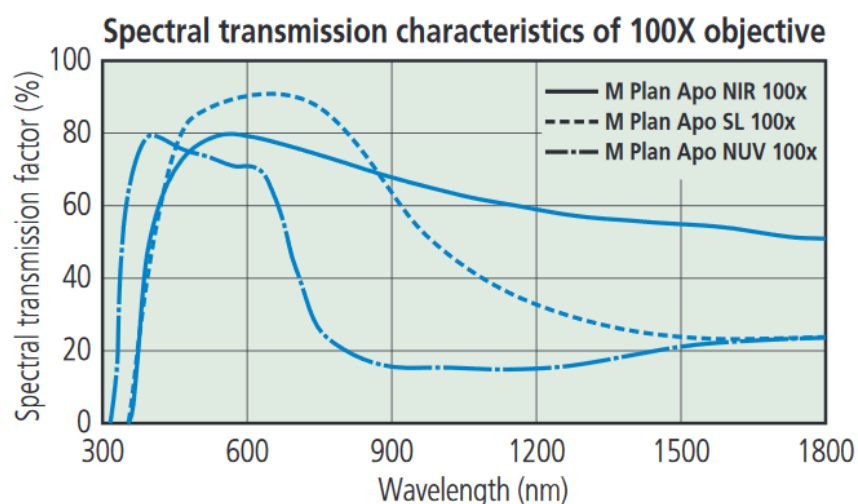


FONTE: Elaborada pelo autor.

Foi utilizado um laser de argônio (Coherent INNOVA 70C) de comprimento de onda 514,5 nm. Inicialmente, o feixe passa por um filtro de linha que seleciona apenas a região do espectro correspondente ao laser, de modo a garantir que a energia de excitação fique bem definida e, logo em seguida, passa por um filtro de intensidade variável que possibilita ajustar a potência do laser incidente na amostra. Um conjunto de espelhos foi utilizado para modificar o caminho óptico do laser a fim de se adequar às instalações do laboratório. O alinhamento é de fundamental importância neste tipo de medida, e algumas íris foram posicionadas ao longo do caminho óptico para facilitar esse processo.

Neste *setup* experimental, os feixes de excitação e coleção são antiparalelos (montagem confocal) em alguns trechos e, portanto, compartilham alguns componentes ópticos. Um cubo divisor de feixe (Thorlabs CCM1-BS013/M) divide igualmente o feixe incidente, de modo que 50% da intensidade é transmitida e 50%. A parte transmitida é captada por um medidor de potência (Thorlabs – PM100 USB), e sua intensidade é lida através de um computador. A parte refletida é direcionada através de um espelho até a objetiva (Mitutoyo 378-864-5 M - Plan Apo NIR 100xHR LWD Objective) de magnificação 100x, para então, incidir sobre a amostra. O suporte da amostra conta com deslocadores com precisão micrométrica para a movimentação nos 3 eixos (x,y e z), permitindo posicioná-la corretamente sobre o laser e também colocá-la no foco da lente.

**FIGURA 35:** Curva de transmissão espectral da objetiva. A linha contínua descreve a lente utilizada neste trabalho.



FONTE: Referência [57, p. 36].

Como parte da intensidade luminosa é perdida ao passar pela objetiva, como mostra a FIGURA 35, uma calibração entre a potência lida no medidor e a potência logo após a lente foi realizada para um melhor controle desse parâmetro.

O diâmetro do laser incidente sobre a amostra, para um feixe gaussiano transmitido pela objetiva, pode ser calculado através da fórmula [57, p. 39]:

$$\varnothing = \frac{4\lambda f}{\pi D} \quad (12)$$

Sendo  $\lambda$  o comprimento de onda do feixe incidente,  $f$  a distância focal da lente e  $D$  o diâmetro do feixe incidente. Segundo o fabricante do laser [58] o diâmetro do feixe é de  $D = 1,5 \text{ mm}$ , e das especificações da objetiva [57, p. 24], a distância focal é  $f = 2 \text{ mm}$ . Com isso podemos estimar que o diâmetro do feixe incidente na amostra pode chegar a  $\varnothing = 0,873 \mu\text{m}$ .

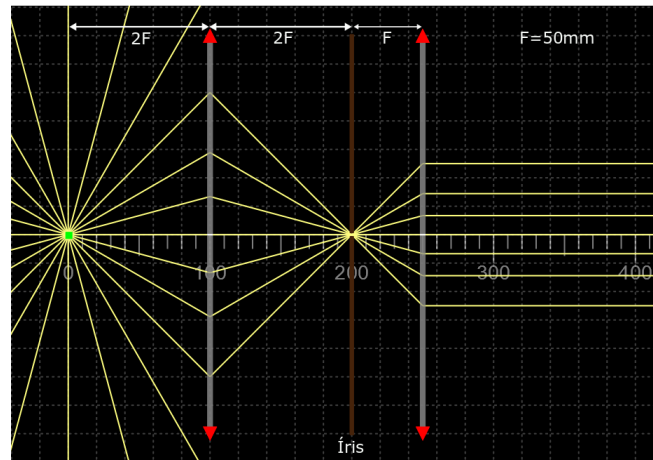
Após a incidência do laser, os elétrons no interior do material são excitados, e as transições eletrônicas resultam na emissão de fótons com energia correspondente à diferença de energia entre os níveis envolvidos. O sinal é coletado por um espectrômetro (um monocromador com grade de difração de 1200 linhas/mm e CCD – Andor DU 420 A-BR-DD) e é composto parte pelo laser refletido e parte pelo sinal de fotoluminescência. O espalhamento do laser é removido por um filtro *super edge* (Semrock LP02-514RE-25) que é um filtro óptico que corta comprimentos de onda inferiores a linha do laser. Além disso, uma lente convergente, focaliza o sinal de PL no espectrômetro acoplado a uma CCD, que mede a intensidade em função do comprimento de onda selecionado pela grade de difração e envia os resultados para o computador.

Também foi desenvolvido um sistema de captação de imagem por uma câmera de microscópio para identificar e garantir a posição correta da incidência do laser sobre as monocamadas. Assim como em um microscópio óptico, para a observação das amostras, é necessária uma fonte de iluminação, que foi montada para esse propósito. Foi utilizado um LED comercial branco ligado a uma fonte de tensão ajustável que controla a intensidade luminosa.

Para a obtenção de uma imagem nítida, é necessário que os feixes de luz branca se propaguem paralelamente ao laser. Tal condição pode ser obtida usando duas lentes convergentes, como mostra o esquema a seguir:



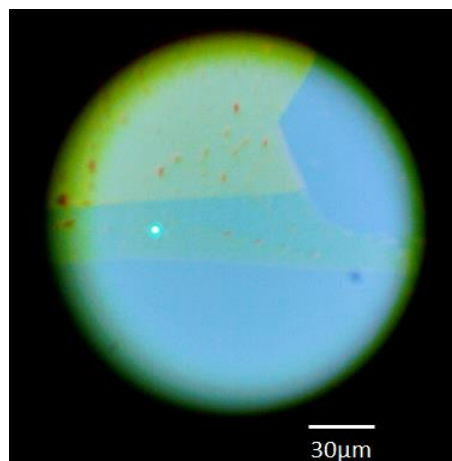
**FIGURA 36:** Diagrama de feixes de luz. O diagrama representa o uso de lentes convergentes para tornar os feixes de luz emitidos radialmente a partir de uma fonte, paralelos ao eixo óptico principal. A íris propicia uma facilidade experimental para o ajuste das condições necessárias.



FONTE: Simulação realizada utilizando o “Ray Optics Simulator” [59].

Posicionando a primeira lente a uma distância de duas vezes a distância focal (ponto antiprincipal), a convergência ocorrerá a essa mesma distância do outro lado da lente. Sendo assim, considerando esse ponto como foco da segunda lente, os feixes serão transmitidos paralelamente ao eixo principal da mesma. Como o alinhamento é um fator crítico, a íris propicia o ajuste das condições para que, ao final, os feixes saiam paralelos.

**FIGURA 37:** Foto obtida pelo sistema de captação de imagem do sistema de micro-PL. A imagem mostra uma monocamada de MoS<sub>2</sub> transferida sobre uma camada espessa de talco. O ponto de incidência do laser também pode ser observado.



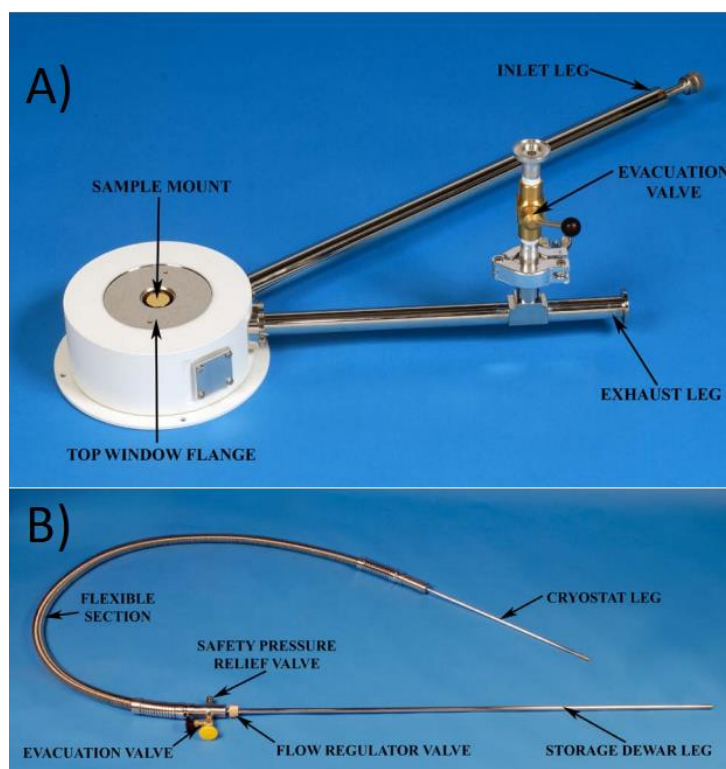
FONTE: Foto tirada pelo autor.

As reflexões da luz branca afetam o sinal medido no espectrômetro. Devido a isso, a montagem foi planejada de tal forma que, durante a aquisição do espectro, o sistema de captação de imagem pudesse ser removido do caminho óptico do laser. Foram utilizados mais dois divisores de feixe, na forma de película (Thorlabs BP145B1- Com razão entre reflexão e

transmissão R/T:45/55), fixados a suportes móveis. O primeiro foi posicionado logo após os feixes de luz branca estarem paralelos, e é responsável por direcionar a parte refletida da luz até a amostra. O segundo é posicionado na coleção, logo antes de chegar ao cubo divisor de feixe, e a fração refletida por essa película é direcionada a uma lente que amplia a imagem que chegará à câmera. Durante a aquisição, as películas são movimentadas para fora do caminho óptico do laser e a luz branca desligada.

A temperatura exerce grande influência sobre materiais semicondutores e explorar essa influência em semicondutores bidimensionais é algo que pode trazer informações importantes sobre os fenômenos que neles ocorrem. Foi implementado ao sistema um criostato de baixa vibração da marca JANIS, modelo ST500 (FIGURA 38), capaz de deixar a amostra em ambientes de alto vácuo e em temperaturas entre 3,5 K e 475 K. Trata-se de um criostato de fluxo contínuo, que pode utilizar tanto hélio quanto nitrogênio líquido, dependendo da necessidade. Um controlador de temperatura (Lakeshore 331) mantém a amostra na temperatura desejada.

**FIGURA 38:** A) Criostato JANIS ST-500 e suas partes. A imagem aponta para os seguintes itens: posição de colocação das amostras, janela superior, entrada da linha de transmissão, porta de exaustão e a válvula de evacuação (local de inserção da bomba de vácuo); B) Linha de transmissão de líquidos criogênicos. Uma extremidade é inserida em um reservatório contendo líquido criogênico, e a outra inserida na entrada do criostato.



FONTE: Referência [60].

Para o funcionamento correto do criostato, foi necessária a adaptação da boca do botijão criogênico para a inserção da linha de transferência. Um aspersor, desenvolvido pela empresa

SEMPERCRIO, foi a alternativa encontrada para que não fosse necessária a aquisição de um novo botijão. Essa peça proporciona o controle da pressão de transferência do líquido criogênico, do botijão para o criostato, de modo que a taxa de transferência se mantenha constante durante o experimento.

**FIGURA 39:** Adaptação da tampa do botijão. Aspensor conectado à boca.



FONTE: Foto tirada pelo autor.

A peça conta com uma entrada compatível com a linha de transmissão, um manômetro, uma válvula de alívio e uma válvula de segurança, além de uma entrada de engate rápido para a inserção de gases caso seja necessário aumentar a pressão no botijão.

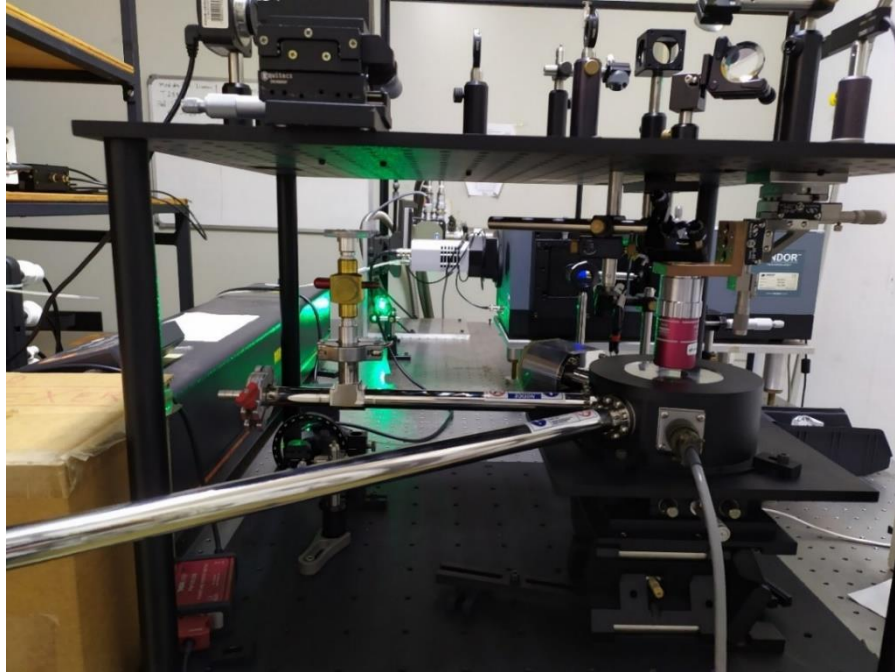
**FIGURA 40:** Aspensor de líquidos criogênicos.



FONTE: Foto tirada pelo autor.

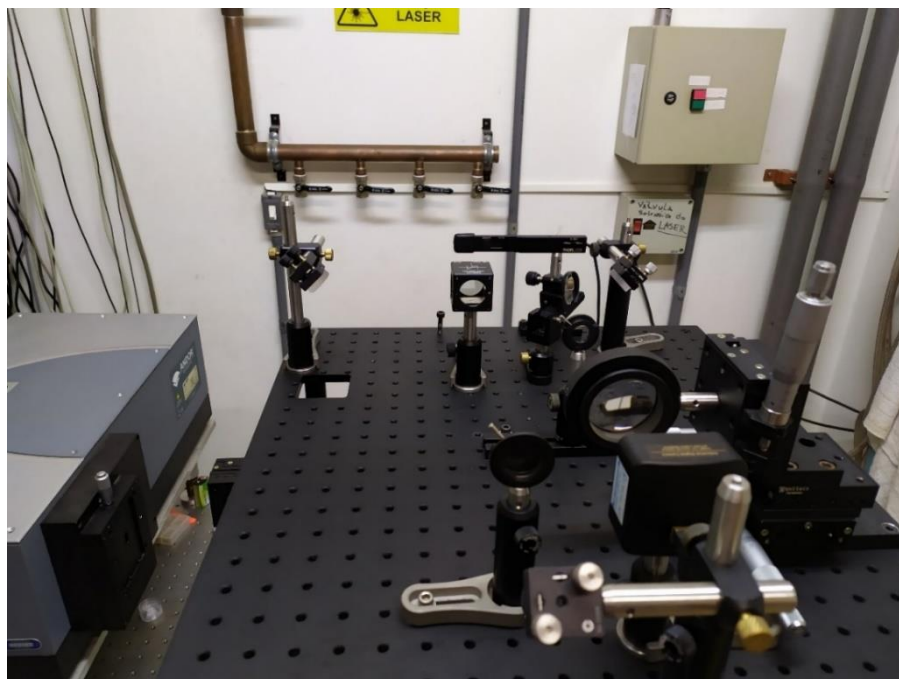
Com isso, temos um equipamento completamente funcional para atuar em todo o espectro visível e em baixas temperaturas. Além das medidas de fotoluminescência, medidas de espectroscopia Raman e de refletância podem ser realizadas neste mesmo *setup*, basta utilizar os filtros adequados. As fotos do sistema de micro-PL montado se encontram a seguir:

**FIGURA 41:** Sistema de microfotoluminescência. O sistema possui dois estágios. O laser se origina no estágio inferior (ao fundo) e é direcionado por espelhos até o estágio superior. Na parte superior o laser é encaminhado para a excitação das amostras e coleção do sinal de PL. A câmera também está situada na parte superior. Na Parte inferior se encontram o sistema de iluminação das amostras, a lente objetiva e o criostato onde a amostra será colocada. Ao fundo, na parte direita da figura, pode-se observar o espectrômetro.



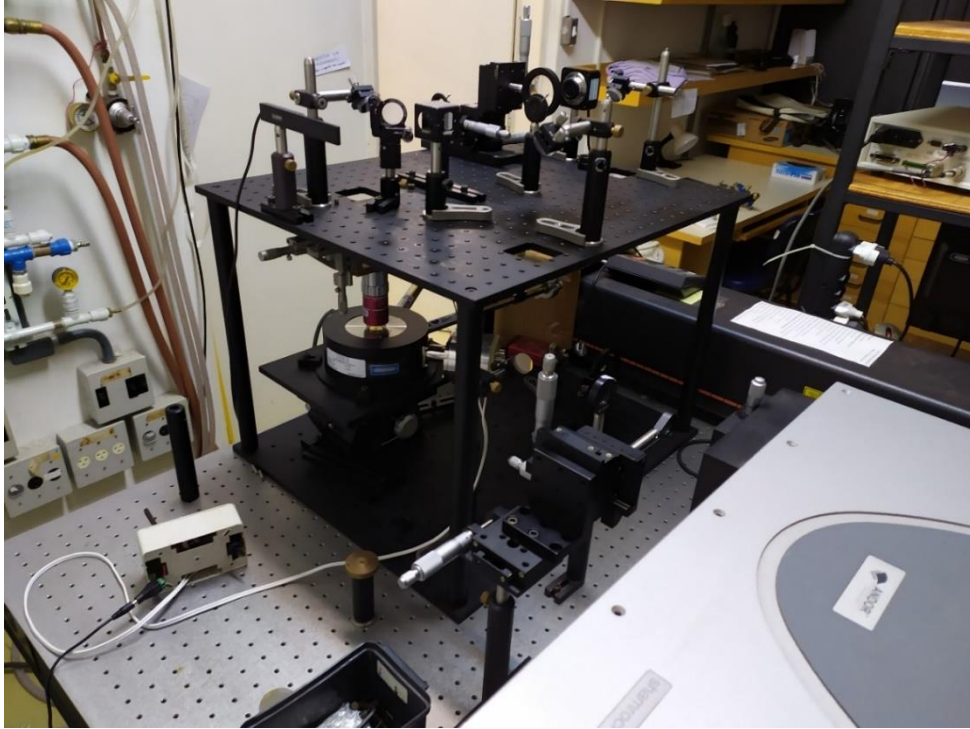
FONTE: Foto tirada pelo autor.

**FIGURA 42:** Parte superior da montagem. Para o lado direito o laser é levado à região onde ocorre a excitação da amostra. Um espelho faz com que o laser retorne para o estágio inferior, passando pela objetiva e chegando à amostra. À esquerda o laser é levado para a região de coleção do sinal de PL. Um espelho direciona os feixes para o estágio inferior, e então, direcionados ao espectrômetro.



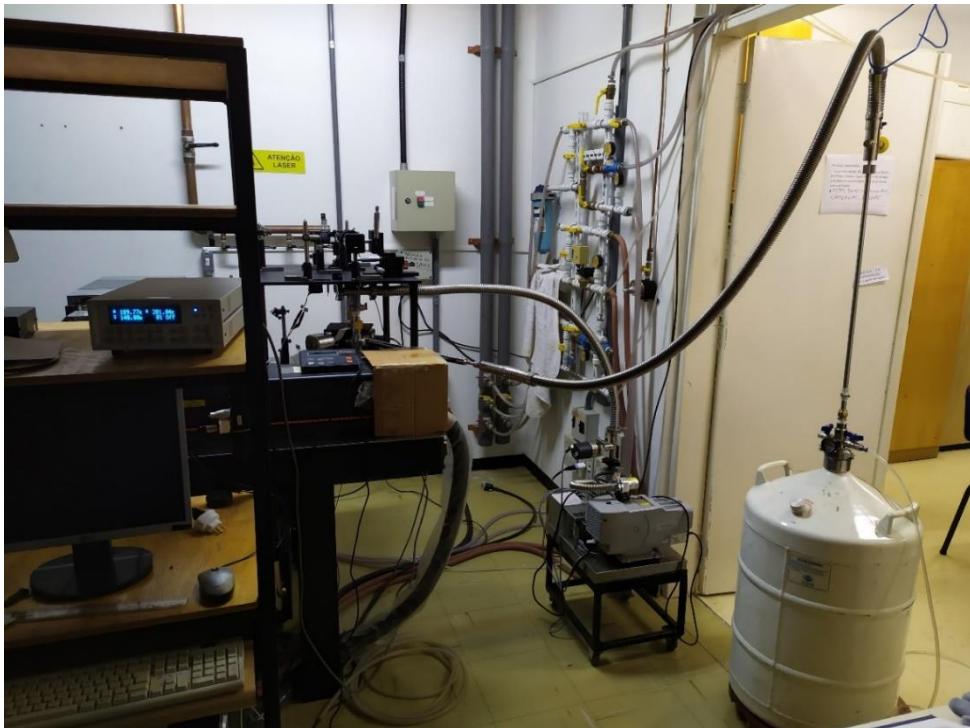
FONTE: Foto tirada pelo autor.

**FIGURA 43:** Visão lateral da montagem.



FONTE: Foto tirada pelo autor.

**FIGURA 44:** Conexões do criostato. Mais à direita, o botijão é conectado ao criostato pela linha de transferência. Ao centro, na parte inferior, a bomba de vácuo. Por fim, à direita, o computador e o controlador de temperatura do criostato.



FONTE: Foto tirada pelo autor.

### 3.3 Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman e PL dessas amostras foram medidos em colaboração com o pesquisador Dr. Marcelo B. de Andrade no Centro de Caracterização de Espécies Minerais (CCEM) no Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP) utilizando o microscópio Raman confocal LabRam HR Evolution UV-Vis-NIR (200-1200 nm) da marca Horiba.

As medidas foram realizadas em temperatura ambiente com um laser de comprimento de onda de  $\lambda = 532$  nm, lente objetiva de 50x e potência em  $250 \mu\text{W}$ . O tempo de aquisição foi de 240s, com duas acumulações em cada medida.

**FIGURA 45:** HORIBA LabRam HR Evolution UV-Vis- NIR (200-1200 nm)



FONTE: Referência [61].

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente trabalho de mestrado contou com duas frentes de atuação no que se diz respeito ao estudo das propriedades ópticas de semicondutores 2D, uma referente à preparação das amostras, e outra referente à montagem do sistema de micro-PL em baixas temperaturas para estudo dos materiais preparados. O desenvolvimento do projeto foi realizado segundo o cronograma abaixo:

**TABELA 1:** Cronograma de desenvolvimento do projeto.

	2018												2019											
	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
	Disciplinas												Qualificação											
Frente 1:				Preparação das amostras: LNLS												PL - Raman: CCEM								
Frente 2:							Montagem do sistema de micro-PL: GOMa Lab						PL (teste do sistema): GOMa Lab			Implementação do Criostato e medidas em baixa temperatura: Goma Lab								

Sendo assim, esta sessão está dividida de acordo com o trabalho desenvolvido em cada uma dessas frentes. A primeira mostra os resultados da preparação de amostras e caracterização básica das monocamadas em temperatura ambiente e a segunda mostra os espectros de fotoluminescência obtidos no sistema montado em baixas temperaturas.

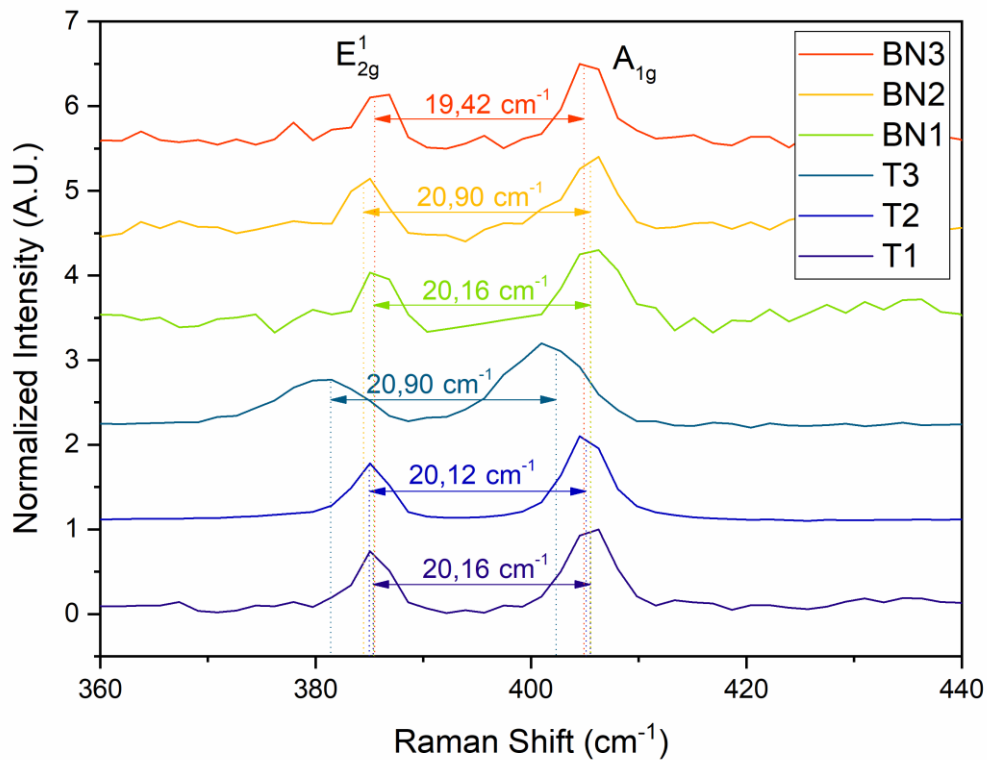
### 4.1 Medidas em temperatura ambiente

Neste trabalho foram preparadas diversas amostras de MoS<sub>2</sub>, transferidas sobre substratos de talco e h-BN com diferentes espessuras. Foi separado um conjunto de seis possíveis monocamadas de MoS<sub>2</sub>, três que foram transferidas sobre h-BN (BN1, BN2 e BN3) e três sobre o talco (T1, T2 e T3), a fim de se atestar a reprodutibilidade das monocamadas e investigar os efeitos do substrato nelas.

Medimos a distância entre os modos Raman  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$ , com comprimento de onda de excitação de  $\lambda = 532$  nm e potência em  $250 \mu\text{W}$ , e obtivemos valores entre  $19$  e  $21 \text{ cm}^{-1}$ , o que condiz com os valores encontrados na literatura para monocamadas. O modo  $E_{2g}^1$  é sensível à

aplicação de tensões, de modo que o deslocamento desse pico indica uma diferença de tensão interfacial entre o substrato e a monocamada, nas diferentes amostras. Já o modo  $A_{1g}$  é sensível a cargas elétricas e, para as amostras de talco (em especial para a amostra T3), o deslocamento do pico para mais baixas energias indica uma espécie de dopagem do tipo  $p$  devido ao substrato.

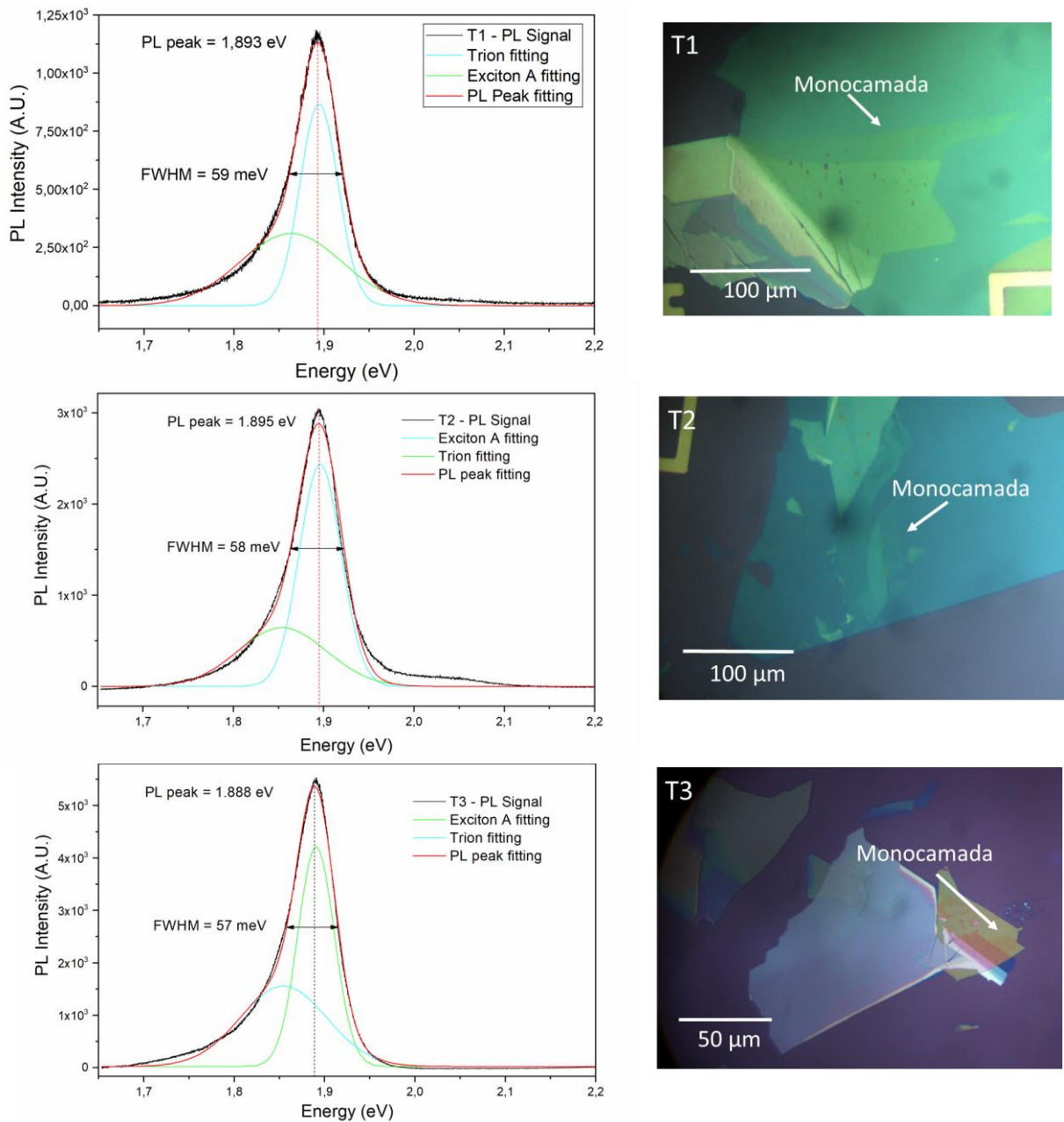
**FIGURA 46:** Espectro Raman das amostras esfoliadas de  $\text{MoS}_2$  e transferidas sobre h-BN e talco.



Para aquisição dos espectros de PL foram utilizadas as mesmas condições de laser, porém o tempo de exposição do sensor foi de 2s, com duas acumulações. As amostras transferidas sobre o talco, apresentaram um sinal intenso de PL, o que corrobora com o resultado da espectroscopia Raman, de que se tratam de monocamadas de  $\text{MoS}_2$ . A assimetria nessas curvas, segundo Christopher e colaboradores [62], é devido à emissão de éxcitons e trions combinados, e que podem ser resolvidas com medidas em baixas temperaturas. Pode se notar um aumento da intensidade da PL da amostra T1 para T3, acompanhado de um afinamento da largura à meia altura (FWHM – Full width at half maximum, comumente chamada de largura de linha). Fato que pode ser atribuído à diferença de espessura do substrato de talco, distinguidos pelo contraste óptico nas imagens. Amostras de talco mais amareladas indicam uma maior espessura.



**FIGURA 47:** Espectros de PL (à esquerda) e imagens das amostras de MoS<sub>2</sub> transferidas sobre talco (à direita).



O sinal de PL pode ser ajustado usando duas curvas gaussianas associadas ao éxciton e ao trión. As separações entre os picos, obtidas através das curvas de ajuste, são mostradas abaixo na tabela 3.

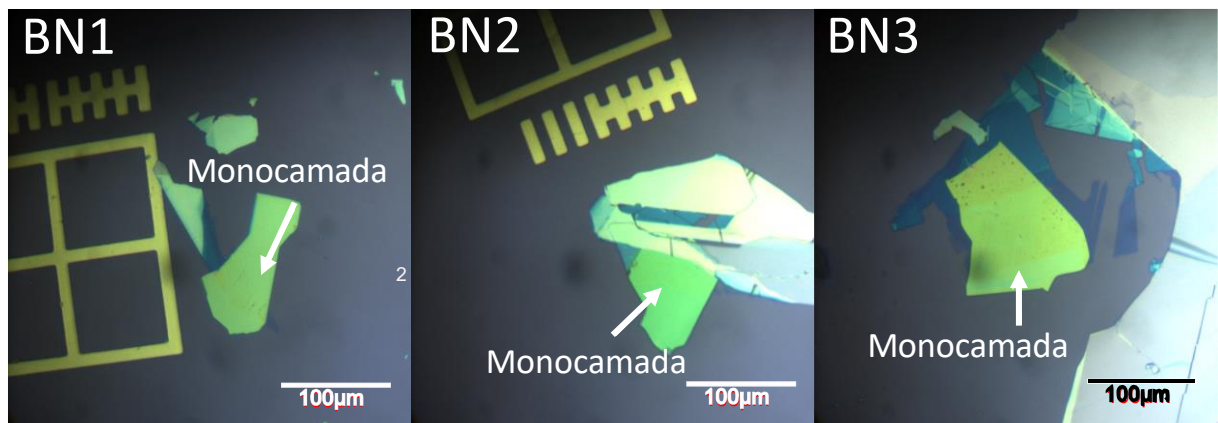
**Tabela 2** - Posição dos picos associados ao éxciton e ao trión, e separação entre eles

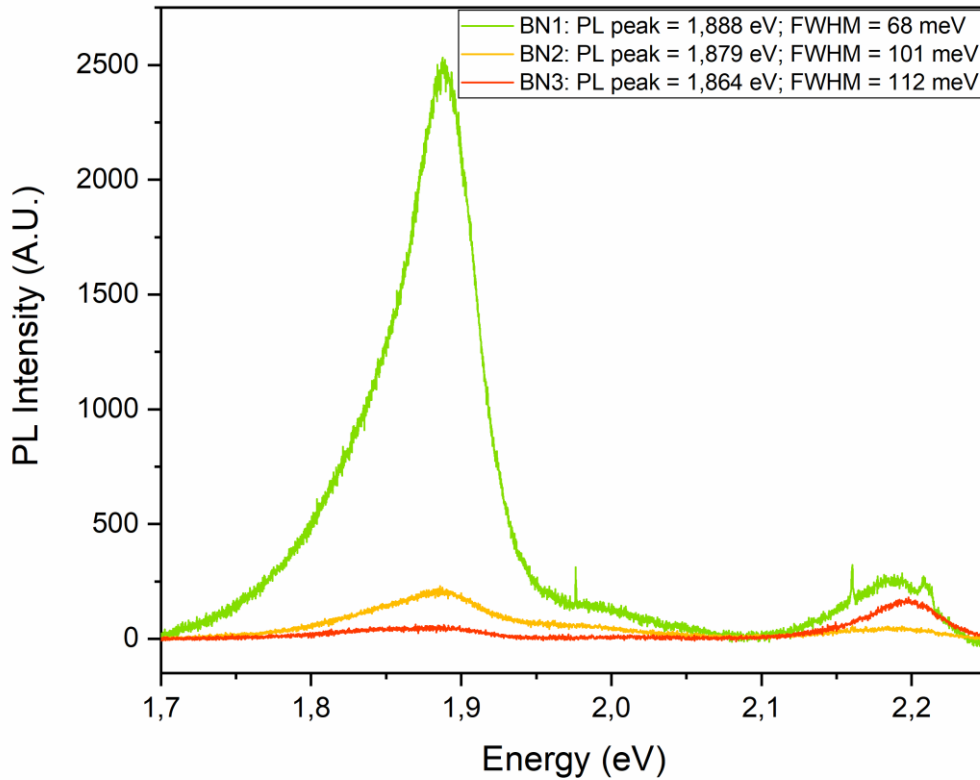
Amostra	Éxciton A (eV)	Trión (eV)	Separação (eV)
T1	1,894	1,863	0,031
T2	1,894	1,864	0,030
T3	1,890	1,854	0,036

Os valores encontrados na literatura são da ordem de 30~34 meV [64–66], o que condiz com os valores obtidos.

Já as amostras de MoS<sub>2</sub> transferidas sobre o h-BN, apesar dos resultados de Raman indicarem monocamadas, apresentaram um sinal bem menos intenso. Embora a amostra BN1 tenha apresentado uma PL com intensidade comparável à das amostras de talco, as demais apresentaram um sinal praticamente inexistente, o que nos leva à qualidade das amostras. As esfoliações de h-BN resultaram em flocos menores, e nas imagens obtidas após a transferência do MoS<sub>2</sub> podemos observar alguns pontos mais escuros, que podem ser pequenas bolhas originadas no momento da transferência. Mesmo esses pontos tendo sido evitados na hora da medida, a tensão realizada pela formação dessas bolhas pode ter influenciado no sinal medido. Usualmente, outros picos em energias abaixo do trión também são observados na PL do MoS<sub>2</sub>, e são associados a estados localizados de éxcitons. Além dos defeitos e impurezas, mencionados no cap. 2.8, moléculas adsorvidas na superfície devido à exposição ao ambiente também podem gerar esses estados localizados com a incidência do laser, resultando em uma larga emissão no espectro. Um segundo pico também pode ser observado em energias maiores, possivelmente relacionado à recombinação do éxciton B.

**FIGURA 48:** Monocamadas de MoS<sub>2</sub> transferidas sobre h-BN.



**FIGURA 49:** Espectro de PL das amostras de MoS<sub>2</sub> transferidas sobre h-BN.

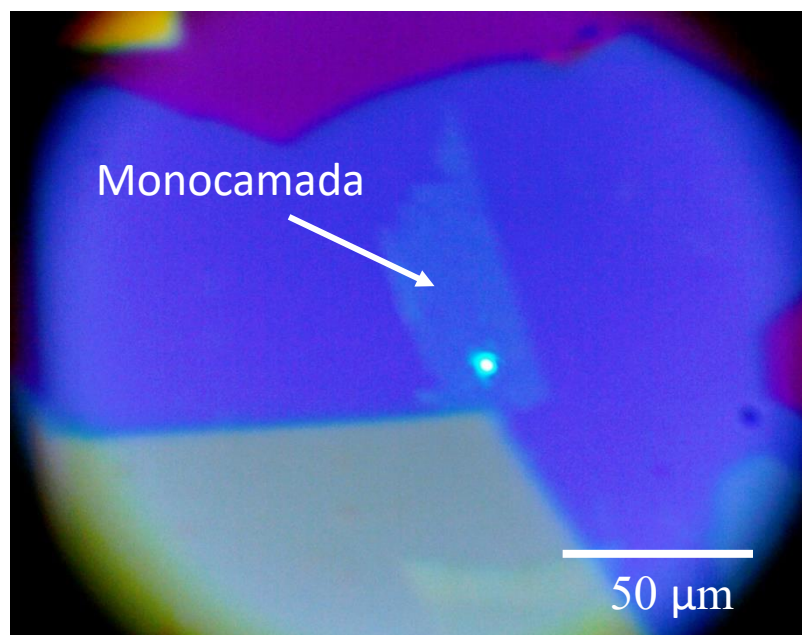
Apesar dos resultados não serem suficientes para uma conclusão definitiva, de modo geral, a largura de linha obtida para as monocamadas de MoS<sub>2</sub> transferidas sobre o talco é menor se comparada às transferidas sobre o h-BN. Para uma comparação mais adequada devemos investir na melhoria da qualidade das amostras transferidas sobre o h-BN. Procedimentos como tratamento térmico e encapsulamento das amostras são reportados na literatura como capazes de melhorar a qualidade das amostras. A intensidade de cada um dos picos varia de maneira distinta com a potência e temperatura, dessa forma, um estudo mais aprofundado variando esses parâmetros serão realizados no futuro. Entretanto, ao que tudo indica, o talco se mostra promissor para explorar a física de sistemas bidimensionais por proporcionar uma maior distinção entre os picos, de modo que estudos mais detalhados em função da potência e temperatura devam ser realizados para discussões mais assertivas.

## 4.2 Medidas em baixas temperaturas

Devido a problemas operacionais o cronograma inicial precisou ser reajustado, sobrando pouco tempo para uma caracterização detalhada dos efeitos do substrato no MoS<sub>2</sub> em baixas temperaturas. Dessa forma, optamos por realizar as primeiras medidas com o criostato usando uma amostra de teste de WS<sub>2</sub>. Em temperatura ambiente, monocamadas de WS<sub>2</sub> apresentam sinal de PL muito mais intenso do que monocamadas MoS<sub>2</sub>, tornando-a uma amostra mais propícia para realização do alinhamento inicial e outros testes. Além da intensidade, enquanto o espectro de monocamadas de MoS<sub>2</sub> usualmente apresenta dois picos bem definidos associados aos éxcitons e tríons, o espectro de monocamadas de WS<sub>2</sub> em baixas temperaturas é relativamente mais complexo, apresentando mais picos. As emissões devido a éxcitons localizados ocorrem na mesma faixa de energia que os tríons e biéxcitons, podendo fornecer informações sobre a formação de complexos excitônicos nesses materiais e como eles se comportam na presença de outros efeitos.

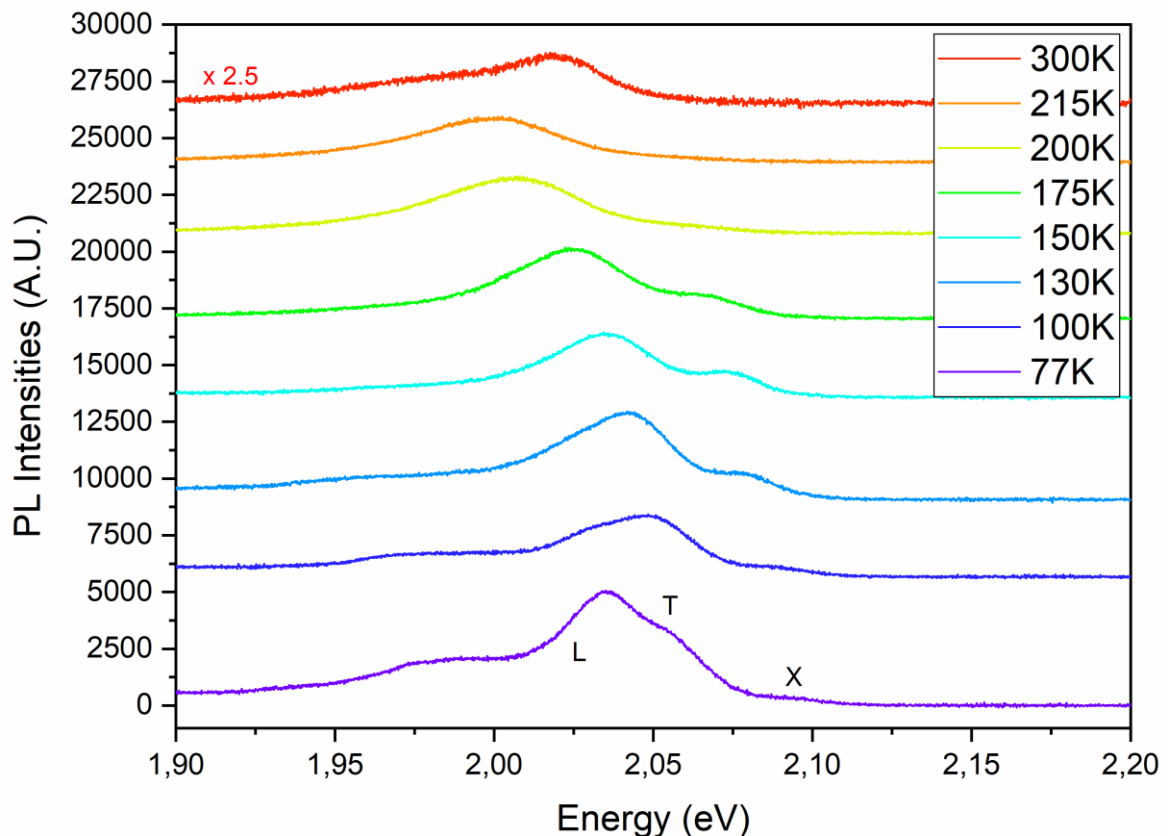
A heteroestrutura utilizada para esse propósito foi obtida via esfoliação mecânica e transferida sobre talco. O laser utilizado para a excitação da amostra possui comprimento de onda  $\lambda = 514,5$  nm. Para essa medida, a potência do laser incidente sobre amostra foi ajustada em 200  $\mu$ W, de modo que a intensidade estimada na amostra foi de 332,6  $\mu$ W/ $\mu$ m<sup>2</sup>, e o tempo de exposição da CCD foi de 2 s, com duas acumulações. Na FIGURA 50, pode-se observar uma imagem da amostra em questão com a posição de incidência do laser.

**FIGURA 50:** Monocamada de WS<sub>2</sub> sobre talco e posição do laser incidente.



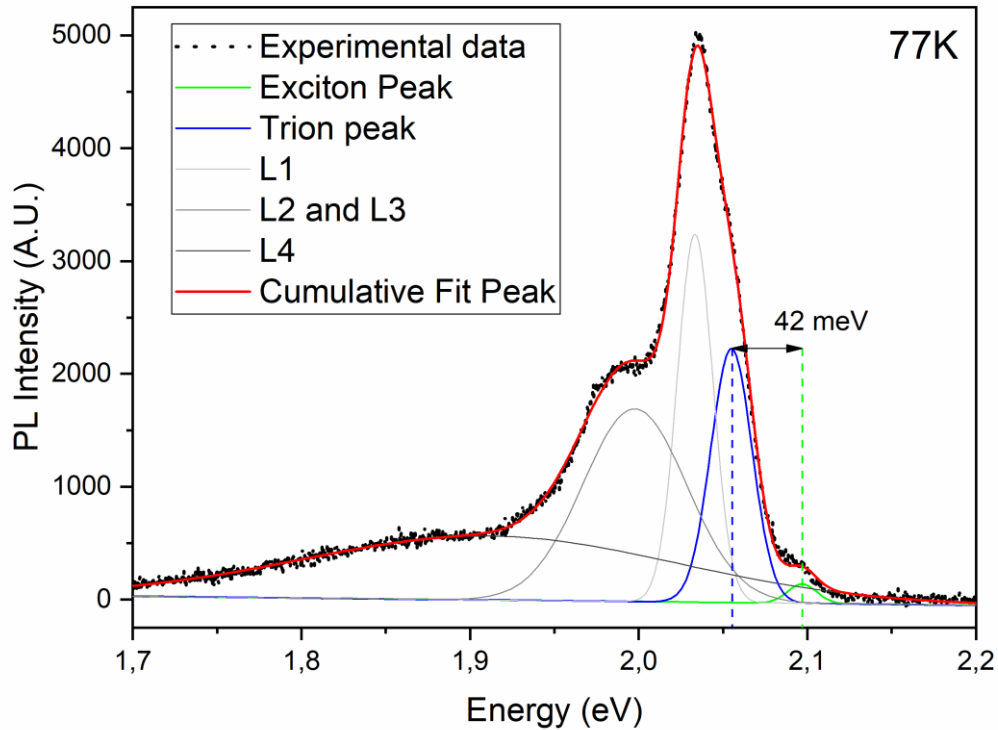
A amostra foi colocada no criostato e resfriada até 77 K utilizando L-N<sub>2</sub>. Espectros de PL de um mesmo ponto foram obtidos em diversas temperaturas, até a temperatura ambiente. Em baixas temperaturas há um aumento da intensidade de PL, além do surgimento de novos picos de emissão. Com a diminuição da temperatura, os picos referentes aos éxcitons e tríons passam a ser mais claramente distinguíveis, até que para temperaturas abaixo de 100 K, outras emissões começam a se destacar em energias mais baixas. Inicialmente, essas emissões foram associadas à formação de biéxcitons, entretanto, Jadczyk e colaboradores propõem que esses picos sejam, na verdade, devido à superposição das contribuições da estrutura fina dos tríons, dos éxcitons localizados e dos biéxcitons [26]. Apesar disso, cada uma dessas estruturas apresenta dependências distintas com a potência do laser incidente e diferentes tempos de relaxação, o que permite diferenciá-las associando ao uso de outras técnicas.

**FIGURA 51:** Espectro de PL de uma monocamada de WS<sub>2</sub> transferida sobre talco em função da temperatura.



Em 77 K, o comportamento da resposta de fotoluminescência claramente retrata um maior número de picos e pôde ser ajustado pela superposição de cinco curvas gaussianas, como mostra a figura a seguir:

**FIGURA 52:** Espectro de PL da monocamada de WS<sub>2</sub> sobre o talco em 77 K e curvas de ajuste.



Pelas curvas de ajuste, foi obtida uma separação de 42 meV entre os dois picos de maior energia, esse valor condiz com outros resultados encontrados na literatura para a separação entre os picos associados ao éxciton e ao trión [26]. As demais curvas são devido à recombinação de outros complexos excitônicos [67–69]. Para temperaturas no entorno de 7 K, há reportado na literatura distinção entre mais linhas de emissão abaixo da energia do trión [26], entretanto a temperatura de 77 K atingida não é suficiente para resolver os picos L2 e L3, que aparecem superpostos nesse resultado. Apesar dos diversos estudos realizados até o momento, a natureza detalhada das bandas de emissão nesses semicondutores ainda vem sendo esclarecida. A complexidade em identificar a origem dos picos nesses materiais via espectroscopia de fotoluminescência se dá pelas diversas transições possíveis em uma mesma faixa de energia do espectro, e que dificilmente são resolvidas entre si [67, 70, 71]. Experimentos envolvendo luz polarizada e campos magnéticos podem ser realizados para facilitar a distinção entre esses picos. A qualidade das amostras e efeitos de interação com o substrato também podem ser investigados para tentar esclarecer esses fatos.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Esse trabalho visou a investigação de propriedades ópticas de semicondutores bidimensionais, mais precisamente, de monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição. O trabalho se dividiu entre um estudo sobre a preparação das amostras e efeitos do substrato em sistemas 2D e, principalmente, na montagem de um sistema de micro-fotoluminescência no laboratório do Grupo de Optoeletrônica e Magneto-Óptica da UFSCar.

No que se diz respeito à preparação das amostras, foi observado que a técnica proposta foi reprodutível e amostras relativamente grandes foram obtidas, indicando boa aplicabilidade do método. Os resultados de PL também indicam uma redução significativa na largura de linha da emissão de fotoluminescência, em temperatura ambiente, do MoS<sub>2</sub> sobre o talco se comparado a amostras depositadas sobre h-BN. Apesar do fraco sinal de PL das amostras transferidas sobre o h-BN, procedimentos como tratamento térmico e encapsulamento das monocamadas são reportados na literatura como sendo capazes de melhorar a qualidade das amostras. Foi também observado que o aumento da resposta óptica depende consideravelmente da espessura do substrato, e que, para as amostras em talco, o sinal de PL foi mais proeminente em um substrato mais espesso. Outro fenômeno observado foi uma mudança notável na posição do pico de fotoluminescência para amostras preparadas sobre talco e h-BN, e que foi associado a uma diferença na tensão axial do MoS<sub>2</sub> dependendo do substrato utilizado. A quantidade de fenômenos observados possibilita, e estimula, um estudo mais aprofundado sobre a qualidade das amostras, de modo que, associado a outras técnicas e combinações com outros materiais podem levantar questionamentos e fornecer resultados interessantes sobre como essas propriedades podem ser manipuladas e, então, aplicadas.

Além disso o setup experimental montado se mostrou completamente funcional para medidas no espectro visível e em baixas temperaturas, obtendo resultados fiéis aos medidos em outros equipamentos comerciais. As emissões características de complexos excitônicos são bem observáveis e condizentes com as encontradas na literatura, de modo que a partir de agora estudos mais detalhados podem ser realizados.

Devido ao tempo relativamente curto para desenvolvimento do mestrado, os efeitos do substrato não foram investigados em baixas temperaturas, mas de modo geral este trabalho possibilita diversos estudos futuros, uma vez que podemos investir tanto na qualidade das amostras, quanto na otimização do sistema de micro-PL, implementando novas técnicas em busca de resultados mais relevantes. O trabalho será complementado com um estudo

sistemático do efeito do substrato nas propriedades ópticas desses sistemas através de medidas de PL em baixa temperatura de todas as amostras.



## 6 REFERÊNCIAS

- [1] BUTLER, S. Z. *et al.*, “Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene”. *ACS Nano*, no. 4, pp. 2898–2926, 2013.
- [2] GEIM, A. K. e GRIGORIEVA, I. V “Van der Waals heterostructures”. *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 419–425, 2013.
- [3] WANG, Q. H. *et al.*, “Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides”. *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, November, pp. 699–712, 2012.
- [4] JARIWALA, D. *et al.*, “Emerging Device Applications for Semiconducting Two Dimensional Transition Metal Dichalcogenides”. *ACS Nano*, no. 2, pp. 1102–1120, 2014.
- [5] SPLENDIANI, A. *et al.*, “Emerging Photoluminescence in Monolayer”. *Nano Lett.*, vol. 10, no. 4, pp. 1271–1275, 2010.
- [6] ZENG, H. *et al.*, “Valley polarization in MoS<sub>2</sub> monolayers by optical pumping”. *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, August, 2012.
- [7] MAK, K. F. *et al.*, “Control of valley polarization in monolayer MoS<sub>2</sub> by optical helicity”. *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, August, pp. 494–498, 2012.
- [8] KIOSEOGLU, G. *et al.*, “Valley polarization and intervalley scattering in monolayer MoS<sub>2</sub>”. *Appl. Phys. Lett.*, vol.101, no. 221907, October, 2012.
- [9] LIPPERT, S. *et al.*, “Influence of the substrate material on the optical properties of tungsten diselenide monolayers Influence of the substrate material on the optical properties of tungsten diselenide monolayers”. *2D Mater.*, vol 4, no. 025045, 2017.
- [10] CADIZ, F. *et al.*, “Excitonic Linewidth Approaching the Homogeneous Limit in MoS<sub>2</sub>-Based van der Waals Heterostructures”. *Phys. Rev. X*, vol. 7, no. 2, p. 021026, 2017.
- [11] BARCELOS, I. D. *et al.*, “Infrared Fingerprints of Natural 2D Talc and Plasmon – Phonon Coupling in Graphene – Talc Heterostructures”. *ACS Photonics*, vol. 5, pp. 1912-1918, 2018.
- [12] MANIA, E. *et al.*, “Spontaneous doping on high quality talc- graphene-hBN van der Waals heterostructures”. *2D Mater.*, vol. 4, 031008, 2017.
- [13] KOLOBOV, A. V.; TOMINAGA, J., *2-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides*. Springer Series in Materials Science: vol. 239. 2016.
- [14] GIBNEY, E., “The super materials that could trump graphene”. *Nature*, vol. 522, no. 7556, pp. 274–276, 2015.
- [15] KUC, A.; HEINE, T., “The electronic structure calculations of two-dimensional transition-metal dichalcogenides in the presence of external electric and magnetic fields”. *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 9, pp. 2603–2614, 2015
- [16] MITIOGLU, A., “**Probing the electronic properties of bulk and monolayer crystals of tungsten dichalcogenides using magneto-spectroscopy**”. 2015. Tese (Doutorado em Ciência dos materiais). Universidade de Toulouse, 2015.

- [17] XU, X. *et al.*, “Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides”. *Nature*, vol. 10, May, 2014.
- [18] CHU, R. *et al.*, “Valley-splitting and valley-dependent inter-Landau-level optical transitions in monolayer MoS<sub>2</sub> quantum Hall systems”. *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 045427, pp. 1–5, 2014.
- [19] KITTEL, C., *Introduction To Solid State Physics*, 8th ed. John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [20] MARDER, M. P., *Condensed Matter Physics*, 2nd ed. John Woley & Sons, Inc, 2010.
- [21] KUC, A.; ZIBOUCHE, N.; HEINE, T., “Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS<sub>2</sub>”. *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 245213, April, pp. 1–4, 2011.
- [22] CAPPELLUTI, E. *et al.*, “Tight-binding model and direct-gap / indirect-gap transition in single-layer and multilayer MoS<sub>2</sub>”. *Phys. Rev. B*, vol. 88, no. 075409, pp. 1–18, 2013.
- [23] MATTHEIS, L. F., “Band Structures of Transition-Metal-Dichalcogenide Layer Compounds”. *Phys. Rev. B*, vol. 8, no. 8, 1973.
- [24] XIAO, D. *et al.*, “Coupled Spin and Valley Physics in Monolayers of MoS<sub>2</sub> and Other Group-VI Dichalcogenides”. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 19, p. 196802, 2012.
- [25] ZHU, Z. Y.; CHENG, Y. C.; SCHWINGENSCHL, U., “Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors”. *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 153402, pp. 1–5, 2011.
- [26] JADCZAK, J. *et al.*, “Probing of free and localized excitons and trions in atomically thin WSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> in photoluminescence and reflectivity experiments”. *Nanotechnology*, vol. 28, no. 395702, 2017.
- [27] CHERNIKOV, A. *et al.*, “Exciton Binding Energy and Nonhydrogenic Rydberg Series in Monolayer WS<sub>2</sub>”. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 113, no. 076802, 2014.
- [28] PARK, S. *et al.*, “Direct determination of monolayer MoS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> exciton binding energies on insulating and metallic substrates”. *2D Mater.*, vol. 5, no. 025003, 2018
- [29] SAHIN, M.; KOC, F., “A model for the recombination and radiative lifetime of trions and biexcitons in spherically shaped semiconductor nanocrystals”. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 113, no. 183103, pp. 1–4, 2013.
- [30] VACLAVKOVA, D. *et al.*, “Singlet and triplet trions in WS<sub>2</sub> monolayer encapsulated in hexagonal boron nitride”. *Nanotechnology*, vol. 29, no. 325705, 2018
- [31] HE, Z. *et al.*, “Biexciton Formation in Bilayer Tungsten Disulfide”. *ACS Nano*, no. 10, pp. 21766–2183, 2016.
- [32] FOX, M., *Optical Properties of Solids - Oxford Master Series in Condensed Matter Physics*, 2nd ed. Oxford University Press, 2010.
- [33] MAK, K. F. *et al.*, “Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-Gap Semiconductor”. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 136805, pp. 2–5, 2010.
- [34] RUPPERT, C.; ASLAN, O. B.; HEINZ, T. F., “Optical Properties and Band Gap of Single- and Few-Layer MoTe<sub>2</sub> Crystals”. *Nano Lett.*, vol. 14, no. 11, pp. 6231–6236, 2014.

- [35] ZHAO, W. *et al.*, “Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>”. *ACS Nano*, vol. 7, no. 1, pp. 791–797, 2013.
- [36] GUTIÉRREZ, H. R. *et al.*, “Extraordinary Room-Temperature Photoluminescence in Triangular WS<sub>2</sub> Monolayers”. *Nano Lett.*, vol. 13, pp. 3447–3454, 2013.
- [37] VERBLE, J. L.; WIETING, T. J., “Lattice mode degeneracy in MoS<sub>2</sub> and other layer compounds”. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 25, no. 6, pp. 3–6, 1970.
- [38] RAMANA, C. V. *et al.*, “Oxidation and metal-insertion in molybdenite surfaces: evaluation of charge-transfer mechanisms and dynamics”. *Geochem. Trans.* vol. 9, no. 8, pp. 1–8, 2008.
- [39] LEE, C. *et al.*, “Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS<sub>2</sub>”. *ACS Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2695–2700, 2010.
- [40] PLECHINGER, G. *et al.*, “Raman spectroscopy of the interlayer shear mode in few-layer MoS<sub>2</sub> flakes”. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 101906, pp. 22–25, 2012.
- [41] STAIGER, M. *et al.*, “Splitting of monolayer out-of-plane A<sub>1</sub> Raman mode in few-layer WS<sub>2</sub>”. *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 195419, pp. 1–8, 2015.
- [42] MOLINA-SÁNCHEZ, A.; WIRTZ, L., “Phonons in single-layer and few-layer MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>”. *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 155413, pp. 1–8, 2011.
- [43] BERKDEMIR, A. *et al.*, “Identification of individual and few layers of WS<sub>2</sub> using Raman Spectroscopy”. *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1755, pp. 1–8, 2013.
- [44] JAIN, N., “**Hexagonal boron nitride: Ubiquitous layered dielectric for two-dimensional electronics**”, 2015, Tese (Doutorado em Ciências), College of nanoscale Science and Engineering, State University of New York, Albany, 2015.
- [45] TANIGUCHI, T.; WATANABE, K., “Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba-BN solvent”. *J. Cryst. Growth*, vol. 303, no. 2, pp. 525–529, 2007.
- [46] WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KANDA, H. “Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal”. *Nat. Mater.*, vol. 3, June, 2004.
- [47] HAUBNER, R. *et al.*, “Boron Nitrides — Properties, Synthesis and Applications”. *Springer-Verlag Berlin Heidelb.*, vol. 102, pp. 1–45, 2002.
- [48] OSSILA, “Hexagonal Boron Nitride, h-BN CAS 10043-11-5.”. Disponível em: <https://www.ossila.com/products/hexagonal-boron-nitride?variant=31336189984864>. Acessado em: 11-Fev-2020.
- [49] ALENCAR, A. B. *et al.*, “Experimental and theoretical investigations of monolayer and fewlayer talc”. *2D Mater.*, vol. 2, no. 1, p. 15004, 2015.
- [50] CAMARA, A. L. da, “**Uso de talco nacional como aditivo adsorvente de piches e materiais pegajosos no processo de fabricação do papel**”. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalurgica e de Minas), Universidade Federal de Minas Gerais, 2003.

- [51] SUN, Y.; WANG, R.; LIU, K., “Substrate induced changes in atomically thin 2-dimensional semiconductors: Fundamentals, engineering, and applications”. *Appl. Phys. Rev.*, vol. 4, no. 011301, 2017.
- [52] CONLEY, H. J. *et al.*, “Bandgap Engineering of Strained Monolayer and Bilayer MoS<sub>2</sub>”. *Nano Lett.*, vol. 13, pp. 3626–3630, 2013.
- [53] BUSCEMA, M. *et al.*, “The effect of the substrate on the Raman and photoluminescence emission of single-layer MoS<sub>2</sub>”. *Nano Res.*, vol. 7, no. 4, pp. 1–11, 2014.
- [54] NOVOSELOV, K. S., “Nobel Lecture - Graphene : Materials in the Flatland”. *Rev. Mod. Phys.*, vol. 83, no. September, pp. 837–849, 2011.
- [55] CASTELLANOS-GOMEZ, A. *et al.*, “Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping”. *2D Mater.*, vol. 1, no. 1, p. 11002, 2014.
- [56] Gel-PAK, “PDMS Gel-Film”. Disponível em: <https://www.gelpak.com/gel-film-e-film/>. Acessado em: 11-Fev-2020.
- [57] Mitutoyo Corporation, “**Mitutoyo Catalog No. E14020.**”.
- [58] COHERENT LaserGroup, “**Innova 70C Series - Technical Data.**” 2000.
- [59] Ray Optics Simulator. "Simulação dos feixes de luz". Disponível em: <https://ricktu288.github.io/ray-optics/simulator/>. Acessado em: 11-Fev-2020.
- [60] J JANIS Research Company, LLC, "*Operating Instructions For the Janis Research Model ST-500 Supertran System*".
- [61] HORIBA Scientific, “LabRAM HR Evolution - HORIBA.”. Disponível em: [https://www.horiba.com/en\\_en/products/detail/action/show/Product/labram-hr-evolution-1083/](https://www.horiba.com/en_en/products/detail/action/show/Product/labram-hr-evolution-1083/). Acessado em: 11-Fev-2020.
- [62] CHRISTOPHER, J. W.; GOLDBERG, B. B., SWAN, A. K., “Long tailed trions in monolayer MoS<sub>2</sub>: Temperature dependent asymmetry and resulting red-shift of trion photoluminescence spectra”. *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–8, 2017.
- [63] SZYNISZEWSKI, M. *et al.*, “Binding energies of trions and biexcitons in two-dimensional semiconductors from diffusion quantum Monte Carlo calculations”. *Phys. Rev. B*, vol. 95, no. 081301, pp. 1–5, 2017.
- [64] ZHANG, C. *et al.*, “Absorption of light by excitons and trions in monolayers of metal dichalcogenide MoS<sub>2</sub>: Experiments and theory”. *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 20, p. 205436, 2014.
- [65] ZHANG, C.; WANG, H.; RANA, F., “Optical Spectroscopy of Excitons and Trions in Single Layer MoS<sub>2</sub>”. *CLEO 2013*, vol. 3, pp. 1–2, 2013.
- [66] MOLAS, M. R. *et al.*, “The optical response of monolayer, few-layer and bulk tungsten disulfide,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 13128, pp. 13128–13141, 2017.
- [67] PLECHINGER, G. *et al.*, “Trion fine structure and coupled spin–valley dynamics in monolayer tungsten disulfide”. *Nat. Commun.*, vol. 7, no. 12715, pp. 1–9, 2016.
- [68] SINGH, A. *et al.*, “Long-Lived Valley Polarization of Intravalley Trions in Monolayer WSe<sub>2</sub>”. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 117, no. 257402, pp. 1–6, 2016.

- [69] KOPERSKI, M. *et al.*, “Optical properties of atomically thin transition metal dichalcogenides : observations and puzzles,” *Nanophotonics*, vol. 6, no. 6, pp. 1289–1308, 2017.
- [70] MOSTAANI E. *et al.*, “Diffusion quantum Monte Carlo study of excitonic complexes in two-dimensional transition-metal dichalcogenides,” *Phys. Rev. B*, vol. 96, no. 075431, pp. 1–24, 2017.