

Propriedades óticas e magneto-óticas de monocamadas de MoWSe₂

César Ricardo Rabahi

Orientadora: Prof. Dr. Yara Galvão Gobato

Coorientadora: Dr. Ingrid David Barcelos

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de pós-graduação de física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em física.

São Carlos, janeiro de 2023

“Quanto mais valorizamos as coisas fora do nosso controle, menos controle temos.” Seneca

Agradecimentos

Aos Meus Pais e irmãos que pelo apoio e amor inconstitucional permitiram não só a realização deste trabalho, mas a construção de quem sou.

A minhas orientadoras Dr^a. Yara Galvão Gobato e Dr^a. Ingrid David Barcelos pelos ensinamentos, conselhos e paciência necessários para a realização deste mestrado.

A minha família; avós, tios e primos que embora muito numerosos sempre estão presentes e unidos.

A meus amigos pelas risadas, conversas e companhia que me permitem o descanso necessário para continuar trabalhando.

Aos meus colegas de laboratório Caique, Daniele e Camila pelos cafés, ensinamentos e ajuda nas longas horas no lab.

Aos Professores Dr. Marcelo Barbosa de Andrade, Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues e Dr. Marcio Daldin Teodoro que disponibilizaram equipamentos e auxiliaram nas medidas durante o mestrado.

Resumo

Semicondutores bidimensionais (2D), como monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição (TMD), têm atraído grande interesse nos últimos anos por causa de seus *band gaps* diretos, propriedades de vale e efeitos excitônicos. Particularmente, as ligas TMD com diferentes composições são sistemas interessantes devido as suas propriedades óticas e possíveis aplicações em optoeletrônica. Embora a engenharia spin-órbita de ligas TMD monocamadas já tenham sido exploradas, a física Zeeman do vale desses sistemas foi pouco estudada. Neste trabalho, apresentamos um estudo detalhado das propriedades de fotoluminescência (PL) e magneto fotoluminescência em baixa temperatura na presença de campo magnético perpendicular (até 9T) em monocamadas (ML) $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ encapsuladas com hBN. A natureza dos picos de emissão, a dependência do campo magnético do grau de polarização e os fatores g são discutidos em detalhes e comparados com resultados anteriores na literatura. Observamos duas bandas largas no espectro de emissão. O pico de maior energia (em torno de 1,69 eV) foi associado a possíveis contribuições não resolvidas de trions *bright*, *darks* e réplicas de fônons de trions *darks*, enquanto que o pico de menor energia em torno de 1,61 eV foi claramente associado à emissão devido a estados localizados. Particularmente, o fator g extraído do pico de emissão do trions mostrou um valor $g \approx -9,1$ que é muito superior as previsões teóricas para trions *brights* mas próximo aos valores de trions *darks* reportados na literatura. Este resultado poderia ser explicado tanto por efeitos de dopagem ou pela contribuição de estados trions *darks*. De forma geral, nossos resultados sugerem que as ligas TMD são sistemas promissores para explorar a física fundamental e para possível aplicação em dispositivos optoeletrônicos.

Abstract

Two-dimensional (2D) semiconductors, such as transition-metal dichalcogenide (TMD) monolayers, have attracted intense interest in the last years because of their direct band gaps, valley properties and excitonic effects. Particularly, TMD alloys with different compositions are interesting systems because of their band properties and possible applications in optoelectronics. Although spin-orbit engineering is already well known in monolayer TMD alloys, the valley Zeeman physics is still unexplored. In this work, we report on a detailed study of low temperature photoluminescence (PL) and magneto-photoluminescence under perpendicular magnetic field (up to 9 T) on a monolayer (ML) $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{Se}_2$ encapsulated with hBN. The nature of the emission peaks, the magnetic field dependence of polarization degree and g-factors are discussed in detail and compared with previous results in the literature. We have observed two bands in the PL spectrum. The higher energy band at around 1.69 eV was associated to possible contributions of bright and dark trions and phonon replicas of dark trions and the lower energy peak at around 1.61 eV was clearly associated to localized states. Particularly, the extracted g-factor of the trion emission peak showed a large value $g \approx -9.1$ which are much higher than theoretical predictions for bright trions but is consistent with the values reported for dark states in the literature. Finally, our results suggest that TMD alloys are promising materials to explore fundamental physics and for possible application in optoelectronic devices.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1: PRINCIPAIS MATERIAIS BIDIMENSIONAIS DIVIDIDOS POR PROPRIEDADES FÍSICAS E CONFIGURAÇÃO CRISTALINA.	13
FIGURA 2: ESQUEMA DA FORMAÇÃO DE UMA HETEROESTRUTURA DE VAN DER WAALS FORMADA POR DIVERSOS MATERIAIS 2D.	14
FIGURA 3: TABELA PERIÓDICA COM POSSÍVEIS ELEMENTOS QUE COMPÕEM OS TMDs DESTACADOS.....	15
FIGURA 4: 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)	16
FIGURA 5: A) DISPOSIÇÃO ATÔMICA DE UM TMD EM UMA CAMADA CRISTALINA. B) CÉLULA UNITÁRIA TRIGONAL PRISMÁTICA TÍPICA DE TMDs C) REPRESENTAÇÃO DA PRIMEIRA ZONA DE BRILLOUIN PARA TMDs	17
FIGURA 6: CÁLCULO TEÓRICO DA DEPENDÊNCIA DO NÚMERO DE CAMADAS E A ESTRUTURA DE BANDAS DO MoS ₂ VIA DFT	19
FIGURA 7: DIFERENÇA NA INTENSIDADE DE EMISSÃO DE MoS ₂ DE 1 E 2 CAMADAS.	19
FIGURA 8: ESPECTRO PL TÍPICO DE MoSe ₂ EM BAIXA TEMPERATURA ILUSTRANDO EMISSÃO DE ÉXCITON(X) E TRION(T).....	21
FIGURA 9: A) ESQUEMA DE UM DISPOSITIVO FET B) IMAGEM ÓTICA DO DISPOSITIVO C) FOTOLUMINESCÊNCIA DO DISPOSITIVO, (D) DEPENDÊNCIA DA EMISSÃO DE DIFERENTES COMPLEXOS EXCITONICOS COM A POTÊNCIA INCIDENTE DO LASER. (E) DEPENDÊNCIA COM GATE ELÉTRICO	22
FIGURA 10: MODOS VIBRACIONAIS PRESENTES EM TMDs	23
FIGURA 11: EFEITO DA ESPESURA EM PICOS RAMAN EM AMOSTRAS DE DIFERENTE ESPESURA DE WSe ₂ . 24	
FIGURA 12: EFEITO DE EXCITAÇÃO RESSONANTE NO ESPECTRO RAMAN DE UMA MONOCAMADA DE MoSe ₂	25
FIGURA 13: ALTERAÇÃO NO PICO RAMAN A' PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES NA LIGA Mo _{1-z} W _z Se ₂ ... 26	
FIGURA 14: TRANSIÇÕES PERMITIDAS PELOS EXTREMOS DE BANDAS DE MONOCAMADAS DE MoSe ₂	27
FIGURA 15: A) ESPECTROS DE PL RESOLVIDOS EM POLARIZAÇÃO CIRCULAR DE MONOCAMADAS DE MoSe ₂ E WSe ₂ EM 4K B) DESENHO ESQUEMÁTICO DE ESTRUTURAS DE BANDA DESSES MATERIAIS.	28
FIGURA 16: AFM COMPARANDO A RUGOSIDADE DO hBN(50PM) COM A RUGOSIDADE DO SiO ₂ (250PM)	30
FIGURA 17: COMPARAÇÃO DO ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA PARA AMOSTRAS DEPOSITADAS SOBRE SUBSTRATO DE SiO ₂ E ENCAPSULADA COM hBN A) TEMPERATURA 300K B) TEMPERATURA 4K	31

FIGURA 18: COMPARAÇÃO DE ESTRUTURAS DE BANDAS ENTRE OS MATERIAIS MoSe_2 , $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ E WSe_2	33
FIGURA 19: ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA DE $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ EM TEMPERATURA AMBIENTE PARA $x=0,2:0,4:0,6:0,8$ (RETIRADO DE HTTPS://WWW.2DSEMICONDUCTORS.COM/MOLYBDENUM-TUNGSTEN-DISELENIDE-MOWSE2/).	33
FIGURA 20: A) DESLOCAMENTO NO PICO DE PL PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DA LIGA $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$. B) AJUSTE EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA A OBTENÇÃO DA EQUAÇÃO (2).	34
FIGURA 21: PL EM 4K PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE METAIS NA LIGA MoWSe_2	35
FIGURA 22: A) ESPECTRO DE PL CIRCULARMENTE POLARIZADO EM 4K DE MONOCAMADAS DE MoSe_2 , MoWSe_2 E WSe_2 B) RESPECTIVAS CONFIGURAÇÕES DE BANDA	36
FIGURA 23: A) FLAKES DE HBN PREVIAMENTE ESFOLIADOS NA FITA AZUL E DEPOSITADOS PARA SUBSTRATO DE SILÍCIO (SiO_2/Si). B) PREPARAÇÃO DO PDMS SOBRE LÂMINA DE VIDRO. C) FLAKES DE TMD ESFOLIADOS E DEPOSITADOS NO PDMS.	38
FIGURA 24: A) MICROSCÓPIO ÓTICO MODELO NIKON ECLIPSE LV100ND USADO PARA IDENTIFICAR E MAPEAR AMOSTRAS. B) IMAGEM ÓTICA HNB NO Si C) IMAGEM ÓTICA DE MONOCAMADA DO MoWSe_2 NO PDMS	39
FIGURA 25: FOTOS DO SISTEMA DE TRANSFERÊNCIA: A) SISTEMA COMPLETO B) ESTÁGIOS DE TRANSFERÊNCIA COM AMOSTRAS ALOCADAS PARA TRANSFERÊNCIA.	40
FIGURA 26:A) POSSÍVEL MONOCAMADA DE MoWSe_2 IDENTIFICADA NO PDMS. B) AMOSTRA É POSICIONADA SOBRE UM FLAKE DE HBN. C) AMOSTRA FINA DE HBN IDENTIFICADA NO PDMS. D) AMOSTRA FINAL ENCAPSULADA.	41
FIGURA 27: IMAGEM DE MICROSCÓPIO ÓTICO DAS AMOSTRAS M1, M2, M3 E M4 DE MoWSe_2 ENCAPSULADAS POR HBN SOBRE SUBSTRATO DE SiO_2	42
FIGURA 28: ESQUEMA DE MONTAGEM DO SISTEMA DE MICROFOTOLUMINECENCIA.	43
FIGURA 29: CRIOSTATO JANIS S500 LINHA DE TRANSFERÊNCIA E SISTEMA MONTADO COM O DEWAR ADAPTADO COM SISTEMA MONTADO PARA TRANSFERÊNCIA.	44
FIGURA 30: RESPOSTA ESPECTRAL DO FILTRO FELH0550.	45
FIGURA 31: FOTOS DO SISTEMA UTILIZADO PARA MEDIDAS DE MAGNETO FOTOLUMINESCÊNCIA EM BAIXA TEMPERATURA ATTO DRY1000.	46
FIGURA 32: FOTO DO SISTEMA LABRAM HR UV-VISÍVEL-NIR UTILIZADO PARA MEDIDAS DE RAMAN E FOTOLUMINESCÊNCIA A TEMPERATURA AMBIENTE. RETIRADO DE HTTP://WWW.BV.FAPESP.BR/PT/AUXILIOS/84919/CENTRO-DE-CARACTERIZACAO-DE-NOVAS-ESPECIES-MINERAIS-ESPECTROSCOPIA-RAMAN-DIFRACAO-POR-RAIOS-X-E-NEUT/	47
FIGURA 33: POSIÇÃO DE MEDIDAS REALIZADAS E RESPECTIVOS ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA EM TEMPERATURA AMBIENTE PARA A AMOSTRA M1	48
FIGURA 34: ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA ANTES E DEPOIS DO PROCEDIMENTO DE TRATAMENTO TÉRMICO DA AMOSTRA M1 NA POSIÇÃO P2.	49

FIGURA 35: IMAGEM DE MICROSCÓPIO ÓTICO DA AMOSTRA M2 COM INDICAÇÃO DE MEDIDAS REALIZADAS E RESPECTIVOS ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA EM TEMPERATURA AMBIENTE PARA A AMOSTRA M2.....	50
FIGURA 36:IMAGEM DE MICROSCÓPIO ÓTICO DA AMOSTRA M3 COM INDICAÇÃO DA POSIÇÃO DE MEDIDAS REALIZADAS E RESPECTIVOS ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA EM TEMPERATURA AMBIENTE PARA A AMOSTRA M3.	50
FIGURA 37:ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA ANTES E DEPOIS DO PROCEDIMENTO DE ANNEALING DA AMOSTRA M3 NA POSIÇÃO P1.....	51
FIGURA 38: IMAGEM DE MICROSCÓPIO ÓTICO DA AMOSTRA M4 COM INDICAÇÃO DA POSIÇÃO DE MEDIDAS REALIZADAS E RESPECTIVOS ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA EM TEMPERATURA AMBIENTE PARA A AMOSTRA M4.	51
FIGURA 39:ESPECTRO RAMAN DA AMOSTRA M3 ANTES E DEPOIS DO TRATAMENTO TÉRMICO.	52
FIGURA 40:VARIAÇÃO DO ESPECTRO DE PL PARA EM DIFERENTES TEMPERATURAS.	53
FIGURA 41: ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA PARA DIFERENTES POTÊNCIAS DE EXCITAÇÃO.	54
FIGURA 42:FITTING LINEAR EM ESCALA LOGARÍTMICA DA VARIAÇÃO DA INTENSIDADE DA FOTOLUMINESCÊNCIA PELA POTÊNCIA DE EXCITAÇÃO.....	55
FIGURA 43: ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA RESOLVIDO EM POLARIZAÇÃO PARA DIFERENTES CAMPOS MAGNÉTICOS NO PICO DE MENOR ENERGIA.	56
FIGURA 44: DIFERENÇA EM ENERGIA DOS PICOS DE EMISSÃO σ^+ E σ^- EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO E FITTING LINEAR (CURVA VERMELHA) USADO PARA O CALCULO DO FATOR G.	57

Lista de Produções bibliográficas

[1] Caique Serati de Brito, Cesar Ricardo Rabahi, Marcio Daldin Teodoro, Douglas F. Franco, Marcelo Nalin, Ingrid D. Barcelos, Yara Galvão Gobato. *Strain engineering of quantum confinement in WSe₂ on nano-roughness glass substrates*. **Applied Physics Letters**, v. 121, n. 7, 2022.

Sumário

1. Introdução.....	12
2. Fundamentos teóricos.....	13
2.1 Materiais Bidimensionais	13
2.2 Dicalcogenetos de Metal de Transição	14
2.2.1 Estrutura cristalina.....	15
2.2.2 Estruturas de bandas.....	17
2.3 Fotoluminescência e Complexos excitônicos	20
2.3.1 Espectroscopia Raman em TMDs	22
2.3.1 Física do vale.....	26
2.4 Efeitos de substratos nas propriedades físicas de TMDs.....	29
2.5 Propriedades óticas de monocamadas de MoSe ₂ e WSe ₂	31
2.5.1 Propriedades óticas de monocamadas de MoWSe ₂	32
3. Materiais e Métodos	37
3.1 Preparação de amostras.....	37
3.1.1 Esfoliação e fabricação de heteroestruturas	37
3.1.3 Tratamento térmico	42
3.2 Micro-Fotoluminescência	42
3.3 Magneto -fotoluminescência.....	45
3.4 Efeito Raman	46
4. Resultados e discussões.....	48
4.1 Medidas a temperatura ambiente	48
4.1.1 Fotoluminescência.....	48
4.1.2 Raman.....	52
4.2 Dependência da temperatura.....	53
4.3 Propriedades óticas em baixa temperatura.....	53
4.3.1 Dependência da potencia.....	53

4.3.2 Magneto-PL.....	55
5. Conclusões	58
6. Referencias.....	59

1. Introdução

Desde a descoberta do grafeno em 2004 (NOVOSELOV *et al.*, 2004), que rendeu o prêmio Nobel a Andre Gaim e Konstantin Novoselov em 2010, houve um interesse crescente em materiais bidimensionais (2Ds) devido a suas propriedades físicas únicas para possíveis aplicações em optoeletrônica, spintrônica e computação quântica. (RANJAN *et al.*, 2020).

Em particular, um grupo de materiais 2Ds que tem sido bastante estudado nos últimos anos é o dos dicalcogenetos de metal de transição (“Transition Metal Dichalcogenides” (TMDs)), que também são materiais que possuem ligações de van der Waals entre os planos e podem ser preparados em poucas camadas atômicas (WANG, QING HUA *et al.*, 2012). Esses materiais podem ser semicondutores 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). Diferentemente da sua forma *bulk*, que possui *gap* indireto, TMDs bidimensionais com estrutura hexagonal apresentam um *gap* de energia direto em pontos K_+ e K_- não equivalentes na rede recíproca (vértices da primeira zona de Brillouin) o que, além de resultar em uma forte absorção óptica e recombinações radioativas mais efetivas (ZHENG *et al.*, 2019), também resulta em regras de seleção específicas, que envolvem luz circularmente polarizada para as transições nesses pontos (MAK *et al.*, 2012).

Ligas compostas pelos metais molibdênio e tungstênio e os calcogênios enxofre e selênio são sistemas também de grande interesse pois são estáveis e possuem características similares aos TMDs (APTE *et al.*, 2018). Por se tratarem de ligas, podem ser preparadas com diferentes concentrações de seus componentes conferindo um grau de liberdade adicional no controle das propriedades óticas destes materiais (OLKOWSKA-PUCKO *et al.*, 2022).

Neste trabalho, propomos o estudo das propriedades magneto-ólicas da liga $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$. Para isso, preparamos amostras de monocamadas $Mo_{0,5}W_{0,5}Se$ encapsuladas com hBN para proteger a monocamada e aprimorar suas propriedades ólicas (CADIZ *et al.*, 2017). As amostras foram estudadas pelas técnicas de espectroscopia Raman, fotoluminescência a temperatura ambiente e em baixa temperatura e na presença de campo magnético.

2. Fundamentos teóricos

2.1 Materiais Bidimensionais

Materiais Bidimensionais (2D) também chamados de materiais lamelares são materiais que possuem camadas com interações fracas de van der Waals entre elas permitindo assim, a obtenção de monocamadas ou poucas camadas atômicas. A redução de dimensionalidade resulta em diversas propriedades físicas únicas. Um exemplo bastante conhecido de material 2D é o grafeno que consiste em uma monocamada do grafite. O grafeno foi isolado pela primeira vez em 2004, é um semimetal que possui átomos de carbonos com ligações covalentes no plano de forma hexagonal, apresenta alta resistência mecânica no plano cristalino devido as ligações covalentes, alta condutividade além de diversas propriedades físicas interessantes.

Existem diversos materiais bidimensionais (Figura 1) que podem ser obtidos em poucas camadas a partir de técnicas de esfoliação mecânica ou crescimento com propriedades físicas únicas.

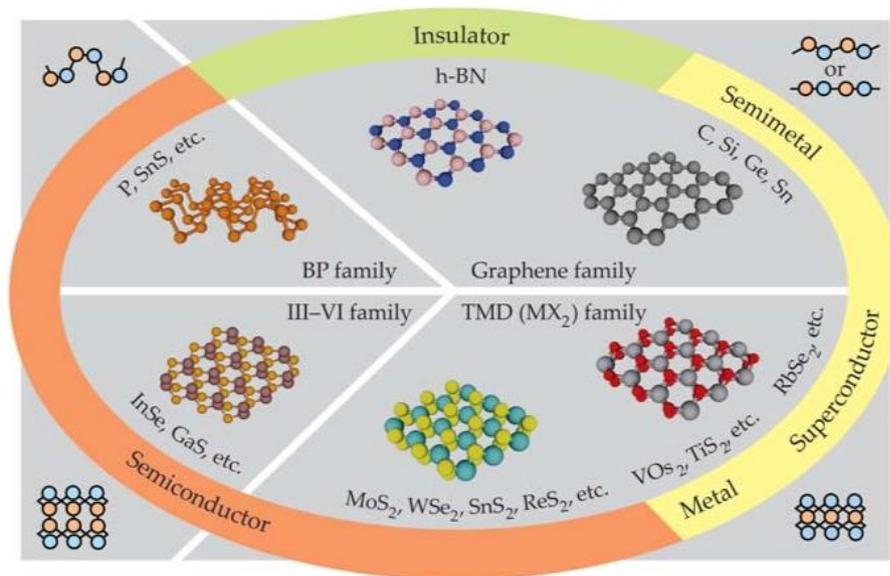


Figura 1: Principais materiais bidimensionais divididos por propriedades físicas e configuração cristalina.

(AJAYAN; KIM; BANERJEE, 2016)

Estes materiais podem ser empilhados, resultando nas chamadas heteroestruturas de van der Waals (Figura 2) resultando em uma combinação das propriedades físicas desses materiais quando isolados ou até mesmo no surgimento de novas propriedades

físicas. É também possível preparar dispositivos baseados em heteroestruturas van der Waals com grande variedade de propriedades físicas.

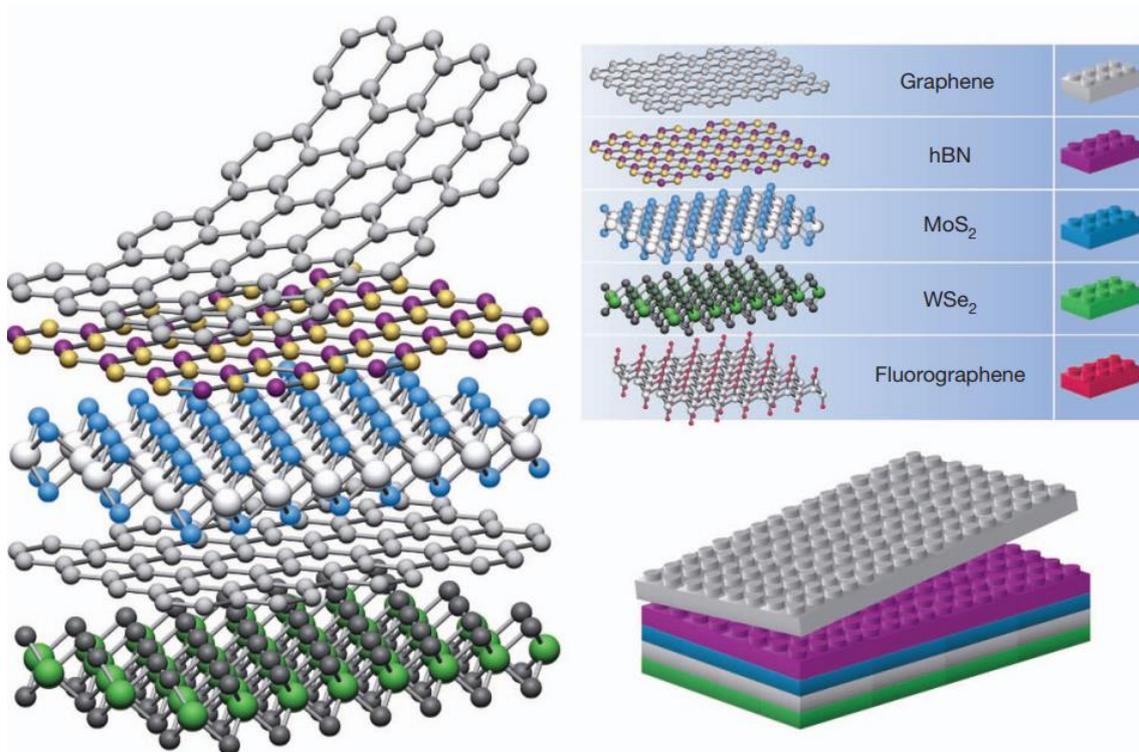


Figura 2: Esquema da formação de uma heteroestrutura de van der Waals formada por diversos materiais 2D.

(GEIM; GRIGORIEVA, 2013)

2.2 Dicalcogenetos de Metal de Transição

Os dicalcogenetos de metal de transição também chamados de TMDs (Transition Metal Dichalcogenides) são materiais 2Ds muito interessantes devido as suas excelentes propriedades óticas e elétricas (MUELLER; MALIC, 2018). Estes materiais são formados por interações covalentes entre os metais e calcogênios e ligações de van der Waals entre os planos cristalinos. Tais materiais possuem usualmente a forma MX₂ onde M é um metal de transição e X é um calcogênio da família 16 da tabela periódica como mostra a figura 3. Dependendo dos átomos e de sua estrutura cristalina, os TMDs podem apresentar características de semicondutores, metais ou semimetais sendo os semicondutores formados pelos metais Mo e W os mais estudados.

MX_2

Calco gênios

Metais de Transição

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H hidrogênio 1,008	2 He hélio 4,0026																
3 Li lítio 6,94	4 Be berílio 9,0122																
11 Na sódio 22,990	12 Mg magnésio 24,305																
19 K potássio 39,098	20 Ca cálcio 40,078(4)	21 Sc escândio 44,956	22 Ti titânio 47,867	23 V vanádio 50,942	24 Cr cromio 51,996	25 Mn manganês 54,938	26 Fe ferro 55,845(2)	27 Co cobalto 58,933	28 Ni níquel 58,693	29 Cu cobre 63,546(3)	30 Zn zinco 65,38(2)	31 Ga gálio 69,723	32 Ge germânio 72,630(8)	33 As arsênio 74,922	34 Se selênio 78,971(8)	35 Br bromo 79,904	36 Kr criptônio 83,798(2)
37 Rb rubídio 85,468	38 Sr estrôncio 87,62	39 Y ítrio 88,906	40 Zr zircônio 91,224(2)	41 Nb nióbio 92,906	42 Mo molibdênio 95,95	43 Tc tecnécio [98]	44 Ru rutênio 101,07(2)	45 Rh ródio 102,91	46 Pd paládio 106,42	47 Ag prata 107,87	48 Cd cádmio 112,41	49 In índio 114,82	50 Sn estanho 118,71	51 Sb antimônio 121,76	52 Te telúrio 127,60(3)	53 I iodo 126,90	54 Xe xenônio 131,29
55 Cs césio 132,91	56 Ba bário 137,33	57-71 Lantanídeos	72 Hf háfio 178,49(2)	73 Ta tântalo 180,95	74 W tungstênio 183,84	75 Re rênio 186,21	76 Os ósio 190,23(3)	77 Ir irídio 192,22	78 Pt platina 195,08	79 Au ouro 196,97	80 Hg mercúrio 200,59	81 Tl tálio 204,38	82 Pb chumbo 207,2	83 Bi bismuto 208,98	84 Po polônio [209]	85 At astato [210]	86 Rn radônio [222]
87 Fr frâncio [223]	88 Ra rádio [226]	89-103 Atinídeos	104 Rf rutherfordio [261]	105 Db dúbnio [268]	106 Sg seabórgio [269]	107 Bh bóhrio [270]	108 Hs hássio [289]	109 Mt meitnério [288]	110 Ds darmstádio [281]	111 Rg roentgênio [281]	112 Cn copernício [285]	113 Nh nihônio [286]	114 Fl fleróvio [289]	115 Mc moscóvio [288]	116 Lv livermório [293]	117 Ts tenessino [294]	118 Og oganesônio [294]
57 La lantânio 138,91	58 Ce cério 140,12	59 Pr praseodímio 140,91	60 Nd neodímio 144,24	61 Pm promécio [145]	62 Sm samário 150,36(2)	63 Eu europio 151,96	64 Gd gadolínio 157,25(3)	65 Tb térbio 158,93	66 Dy disprósio 162,50	67 Ho hólmio 164,93	68 Er érbio 167,26	69 Tm tulio 168,93	70 Yb itérbio 173,05	71 Lu lutécio 174,97			
89 Ac actínio [227]	90 Th tório 232,04	91 Pa protactínio 231,04	92 U urânio 238,03	93 Np netúnio [237]	94 Pu plutônio [244]	95 Am amerício [243]	96 Cm cúrio [247]	97 Bk berquélio [247]	98 Cf califórnio [251]	99 Es einstênio [252]	100 Fm fêrmio [257]	101 Md mendelévio [258]	102 No nobélio [259]	103 Lr laurêncio [262]			

Figura 3: Tabela periódica com possíveis elementos que compõem os TMDs destacados

2.2.1 Estrutura cristalina

Como mencionado anteriormente os materiais TMDs são formados por interações covalentes entre os metais e calcogênios e ligações de van der Waals entre os planos. Em particular, tais sistemas formam monocamadas compostas por planos de átomos calcogênios externos ligados por um plano de metais interno. As monocamadas possuem espessuras da ordem de 6 a 7 Å. De acordo com a simetria do cristal, esses materiais podem ser classificados em três polimorfos: hexagonal (2H), tetragonal (1T) ou ortorrômbica (3R) como indicado na figura 4

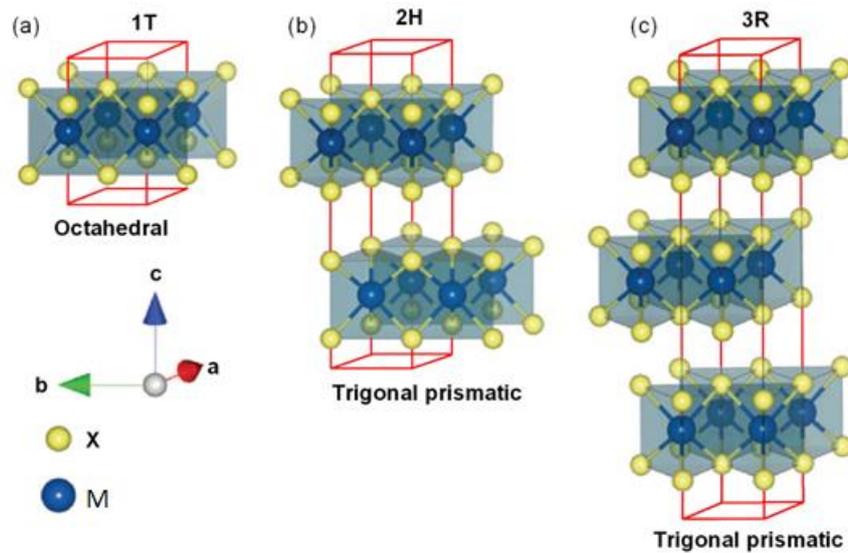


Figura 4: Estrutura cristalina dos diferentes polimorfos: (a) 1T (simetria trigonal contendo uma monocamada por célula unitária, coordenação octaédrica), (b) 2H (simetria hexagonal contendo duas monocamadas por célula unitária, coordenação trigonal prismática) e (c) 3R (simetria romboédrica com três monocamadas por célula unitária)

(KUC; HEINE, 2015)

Dentre as estruturas cristalinas de materiais TMDs, o mais comum é a estrutura trigonal prismática 2H. Esta estrutura cristalina possui simetria hexagonal (“*honeycomb*”) com primeira zona de Brillouin hexagonal com vértices K e K’ e centro do hexágono Γ que são os pontos de simetria mais relevantes para a estrutura de banda destes cristais conforme ilustrado na figura 5.

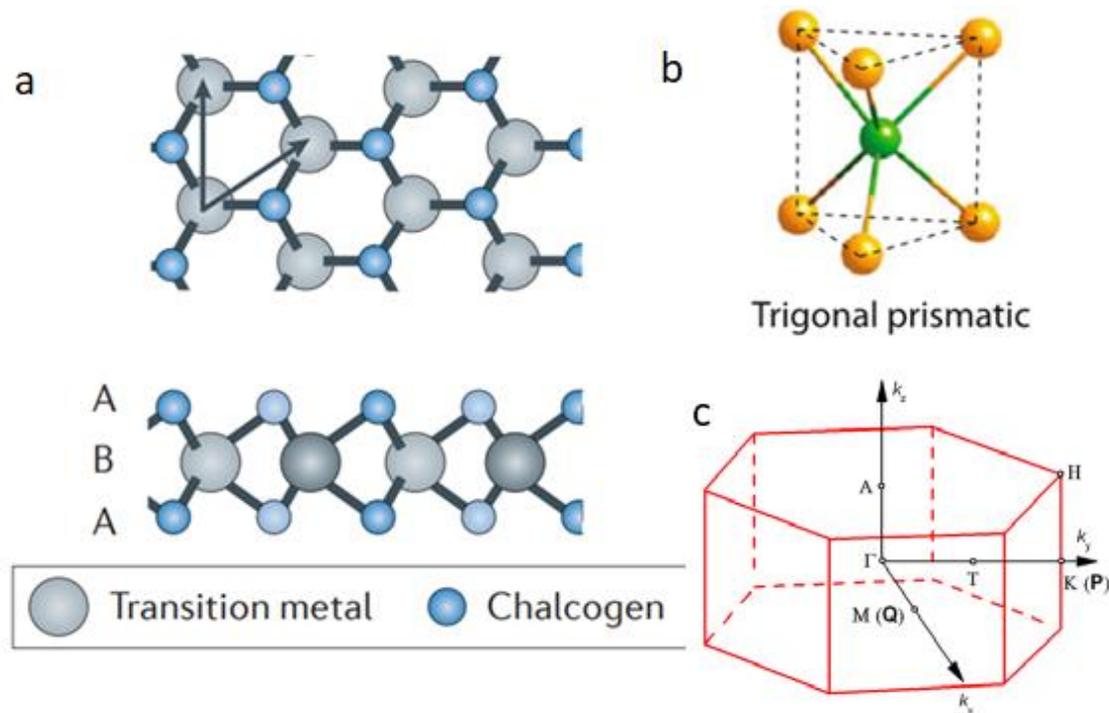


Figura 5: a) Disposição atômica de um TMD em uma camada cristalina. b) Célula unitária Trigonal Prismática típica de TMDs c) Representação da primeira zona de Brillouin para TMDs

(NAGLER *et al.*, 2018)

2.2.2 Estruturas de bandas

A partir da estrutura de bandas de um material, podemos determinar como os elétrons se comportam dentro dele e, conseqüentemente, podemos prever suas propriedades óticas e eletrônicas. Para determinar estas propriedades as bandas de energia mais importantes são a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV). Além das bandas, o nível de Fermi também é importante para definir as propriedades do material, e ele é definido como 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* o que configura um semicondutor ou um isolante, ou em uma banda de energia o que define o material como um metal. De forma geral, o isolante ou o semicondutor é um material que possui a banda de valência completamente preenchida e a banda de condução vazia no zero absoluto (KITTEL, 2005). Em particular, a principal diferença entre material isolante e material semicondutor é o valor do “gap” de energia que para material semicondutor é usualmente inferior ao gap do diamante ($E_g < 5.5$ eV) que corresponde a um material isolante. Portanto, os materiais semicondutores possuem resistividade elétrica inferior aos materiais isolantes. De forma geral, podemos também definir um material

semicondutor como um isolante perfeito no zero absoluto. O metal e semimetal possuem a banda de condução parcialmente preenchida ou superposição de bandas respectivamente e conseqüentemente boa condução elétrica.

As bandas de energias mais relevantes para a definição das propriedades são a banda de valência (BV) que é a banda de energia mais alta completamente ocupada em um cristal, a 0 K, e a banda de menor energia com estados acessíveis a 0 K é chamada de banda de condução (BC). As propriedades ópticas de um cristal são usualmente relacionadas às transições dos elétrons entre as bandas de condução e valência. Para que isso ocorra, algumas regras de seleção precisam ser satisfeitas como a conservação da energia, momento angular e momento linear. A probabilidade de uma transição radiativa ocorrer está diretamente relacionada com a estrutura de bandas. Se o máximo da banda de valência é descrito pelo mesmo vetor de onda do mínimo da banda de condução 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 ($\Delta k^{\vec{}} = 0$). Por outro lado, se os extremos de banda estão em pontos distintos do espaço recíproco, dizemos que o material possui *gap* indireto. E essas transições radiativas serão menos eficientes, uma vez que, para que sejam possíveis necessitam da mediação por fônons o que gera perdas por energia térmica tornando assim a emissão de fótons menos eficiente.

Em materiais TMDs, como o MoS₂, a estrutura de banda usualmente depende do número de planos cristalinos. De forma geral, o material na forma bulk ou em poucas camadas corresponde a um semicondutor de *gap* indireto. A figura 6 ilustra a estrutura de bandas teórica do MoS₂ na forma de *bulk*, poucas camadas e na forma de monocamada. Na forma de monocamada o material corresponde a um semicondutor de *gap* direto e a emissão de luz se torna bastante eficiente conforme ilustra a figura 7.

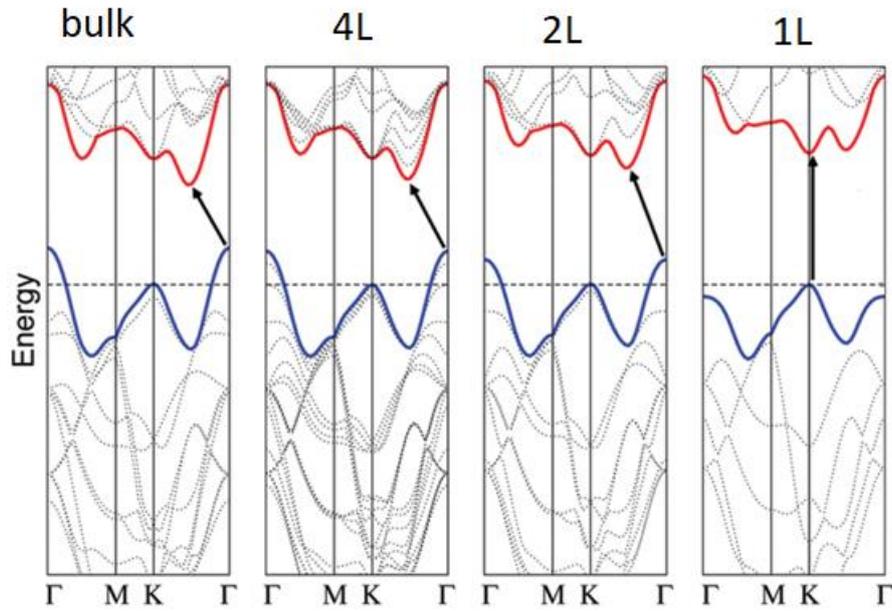


Figura 6: Cálculo teórico da dependência do número de camadas (layers, L) e a estrutura de bandas do MoS₂ via DFT (Density-functional theory).

(SPLENDIANI et al., 2010)

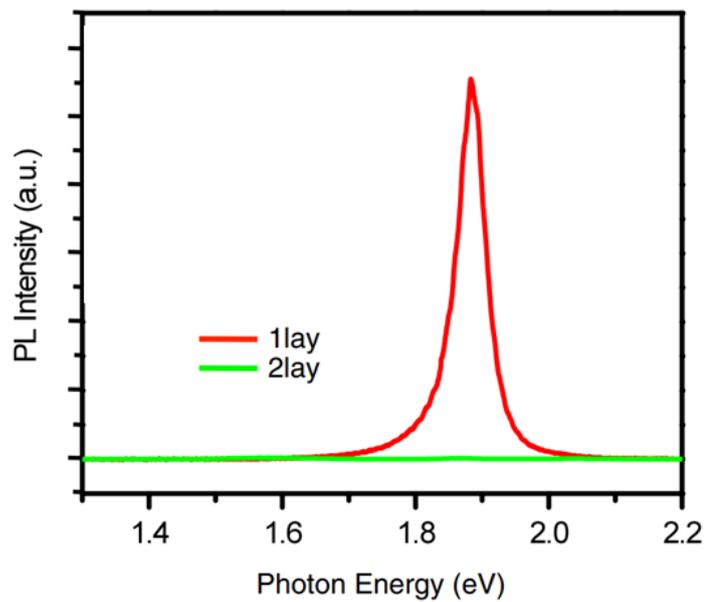


Figura 7: Diferença na intensidade de emissão de MoS₂ de 1 e 2 camadas.

(MAK et al., 2010)

2.3 Fotoluminescência e Complexos excitônicos

É bastante conhecido que a interação entre radiação e matéria ocorre através de diversos fenômenos físicos sendo as mais comuns reflexões, propagação e transmissão da radiação incidente. De forma geral, a luz incidente sobre um material será parcialmente refletida pela superfície, e o restante se propagará pelo material. Ao propagar por um meio, a luz incidente também será afetada por outros fenômenos óticos que são a refração, o espalhamento, a absorção, a luminescência, os efeitos não lineares e etc, que podem alterar a direção, frequência e intensidade do feixe incidente. Esses processos são importantes para a descrição e caracterização das propriedades óticas.

A fotoluminescência, ou PL (*Photoluminescence* em inglês), ocorre através da absorção e emissão de um fóton por um material com energia de *gap* igual ou inferior a energia de excitação. Quando a energia do fóton absorvido for maior do que a energia do *gap* do material 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 inferior a energia do fóton de excitação(MARDER, 2010).

Quando um material absorve um fóton, um elétron da banda de valência pode ocupar a banda de condução, deixando em seu lugar uma “vacância”, denominada de buraco. A banda de valência com elétron faltante pode ser descrita por um modelo de uma partícula (buraco) de maneira muito similar ao elétron. O buraco possui carga positiva e massa efetiva negativa associada a ela. Tanto o elétron quanto o buraco contribuem para as propriedades elétricas do material. Como possuem cargas opostas, podem interagir via interação de Coulomb. Essa interação dá origem a um estado ligado, usualmente tratado por um modelo semelhante ao modelo do átomo de hidrogênio, denominado de éxciton (X). A interação de Coulomb do par elétron-buraco, resulta em um nível excitônico abaixo da banda de condução, sendo esta separação entre o nível excitônico e a banda de condução justamente a energia de ligação desse éxciton.

De forma geral, a fotoluminescência é um método não destrutivo bastante utilizado para caracterização de materiais semicondutores 2Ds. Como mencionado anteriormente, temos um aumento considerável da intensidade de fotoluminescência (PL) de semicondutores TMDs quando o material está na forma de monocamada. Como a

energia de ligação de éxcitons é muito alta (da ordem de 300meV), o espectro de PL de materiais TMDs possui contribuição predominante de recombinação de éxcitons ao invés da recombinação de portadores entre bandas de condução e valência.

Estudos experimentais e teóricos demonstram claramente que as propriedades excitônicas básicas de um semiconductor *bulk* tridimensional diferem fundamentalmente de uma monocamada do mesmo material. A redução de dimensionalidade e alto valor de massa efetiva resultam em alta energia de ligação de éxcitons (da ordem de 300 meV) nesses materiais quando comparado com semicondutores III-V (energia de ligação da ordem de 10meV para poços quânticos de GaAs/GaAlAs) evidenciando a observação de diferentes complexos excitônicos (CHERNIKOV *et al.*, 2014).

A figura 8 ilustra os picos de emissão de éxciton e trion (que ocorre quando o éxciton se liga com outro portador de carga) nos espectros típicos de fotoluminescência em função da temperatura para uma monocamada de MoSe₂. A energia de ligação de trions para uma monocamada de MoSe₂ é tipicamente da ordem de 28meV (que corresponde a separação entre os picos de éxciton e trions).

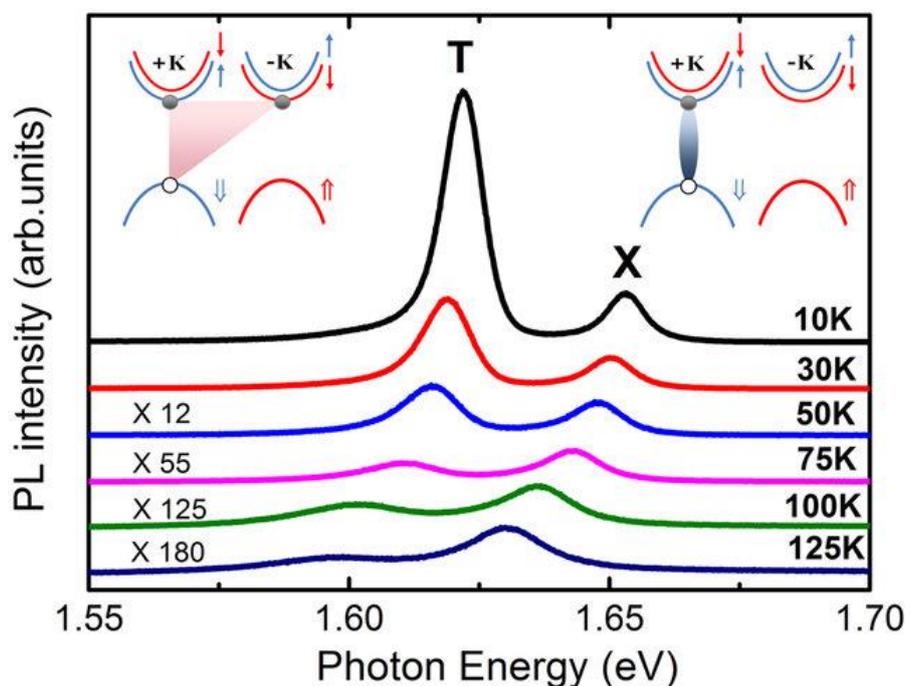


Figura 8: Espectro PL típico de MoSe₂ em baixa temperatura ilustrando emissão de éxciton(X) e trion(T)

(YE *et al.*, 2018)

A partir da fabricação de dispositivos tipo FET (*Field Effect Transistor*) é possível evidenciar de forma controlada a formação destes complexos excitônicos nesses sistemas.

Para tal, através da aplicação de voltagem pode-se controlar a densidade dos portadores de carga no sistema resultando controle por voltagem de *gate* na formação de complexos excitônicos no sistema. A presença destes portadores aumenta a probabilidade de recombinações de complexos excitônicos no material. Na figura 9a-b é apresentado um dispositivo tipo FET no qual é possível controlar eletricamente a dopagem e consequentemente a geração de diversos picos de complexos excitônicos no espectro de fotoluminescência (figura 9c e 9e). Além do estudo de controle da dopagem por voltagem de *gate* elétrico, podemos evidenciar a natureza desses picos por estudos de fotoluminescência em função da potência (lei das potências) conforme ilustrado na figura 9d. De forma geral, para éxcitons livres a dependência da intensidade integrada da fotoluminescência versus potência é linear e a inclinação da reta é da ordem de 1, enquanto para éxcitons localizados é inferior a 1, para trions da ordem de 1.5 e para biéxcitons da ordem de 2.

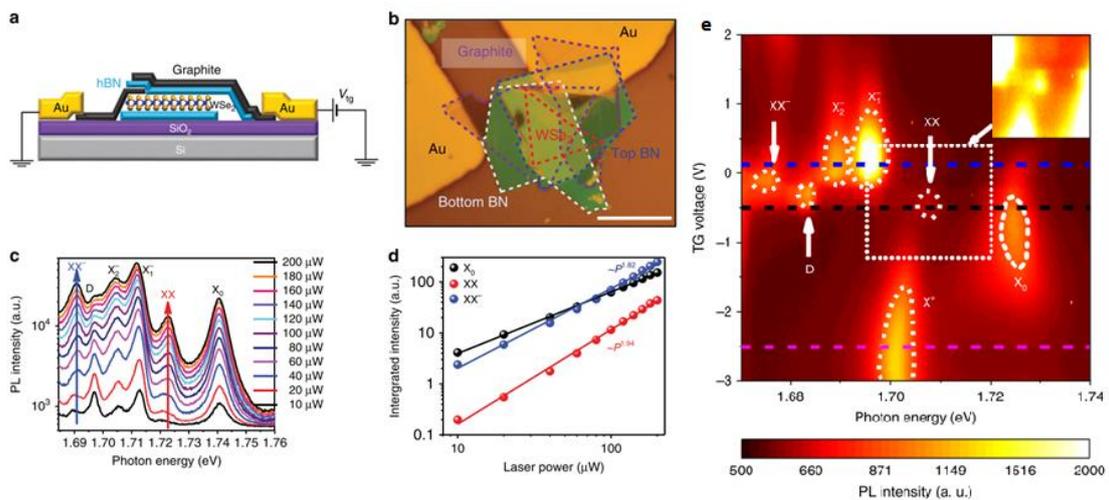


Figura 9: a) Esquema de um Dispositivo FET b) Imagem ótica do dispositivo c) Fotoluminescência do dispositivo, (d) dependência da emissão de diferentes complexos excitônicos com a potência incidente do laser. (e) dependência com gate elétrico

(LI *et al.*, 2018)

2.3.1 Espectroscopia Raman em TMDs

Quando a luz interage com um meio, uma pequena fração da luz recebida é espalhada. Esses processos de espalhamento podem ser elásticos (onde não há mudança de comprimento de onda) ou inelásticos ocasionados pelas vibrações atômicas que produzem mudanças no comprimento de onda. A espectroscopia Raman é a técnica não

destrutiva bastante utilizada para estudar o espalhamento inelástico da luz de um meio, produzido pela interação da luz com a mesma excitação. O que medimos no experimento Raman é a mudança de energia entre a luz incidente e a espalhada inelasticamente. O espalhamento pode resultar em um fóton espalhado com mais energia configurando um espalhamento anti-Stokes ou com menos energia chamado espalhamento Stokes. Estes são simétricos e sua energia corresponde aos fônons gerados ou aniquilados no sistema cristalino e a energia dos fônons por sua vez é determinada pelos modos vibracionais do material irradiado.

Em materiais TMDs devido a semelhança cristalina dos polimorfos 2H, eles apresentam os mesmos modos vibracionais que são divididos em modos vibracionais intraplanares E e modos interplanares A sendo os modos mais ativos A_{1g} e o modo E_{2g}^1 descritos na figura 10. Como a espectroscopia Raman fornece informações sobre os modos vibracionais do material, corresponde, por exemplo, a uma ferramenta importante para verificar se a fase cristalina da amostra foi mantida durante os procedimentos de preparação de amostra.

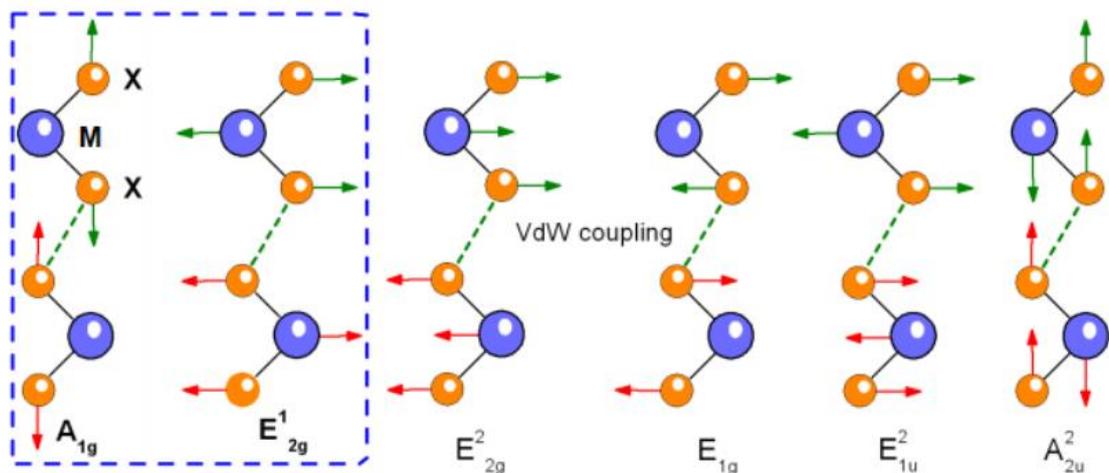


Figura 10: Modos vibracionais presentes em TMDs

(MITIOGLU, 2015)

O espectro Raman em materiais bidimensionais é também influenciado pela variação de espessura deste material devido a interações de van der Waals. Estas forças atuam como amortizadores de vibrações e a redução do número de camadas pode

evidenciar picos não presentes em amostras com várias camadas como podemos observar na figura 11.

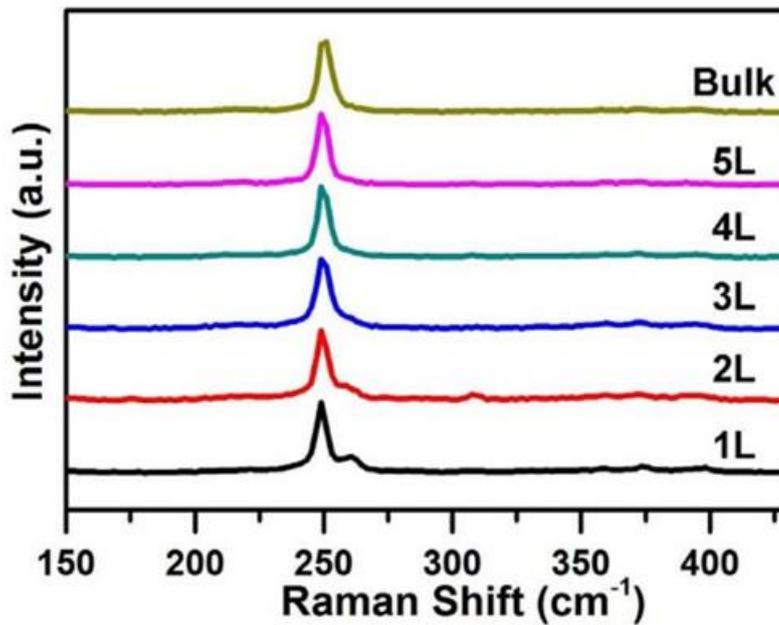


Figura 11: Efeito da espessura em picos Raman em amostras de diferente espessura de WS₂.

(TERRONES *et al.*, 2014).

Outro aspecto que pode ser evidenciado com a espectroscopia Raman é o uso de lasers ressonantes que modificam consideravelmente diversos modos Raman. Por se tratar de semicondutores lasers de energia próxima ao *gap* do material serão melhor absorvidos pelo mesmo, esta absorção altera o espectro vibracional do material podendo evidenciar por exemplo picos não vistos claramente por lasers não ressonantes. A figura 12 ilustra o efeito do Raman ressonante para uma monocamada MoSe₂.

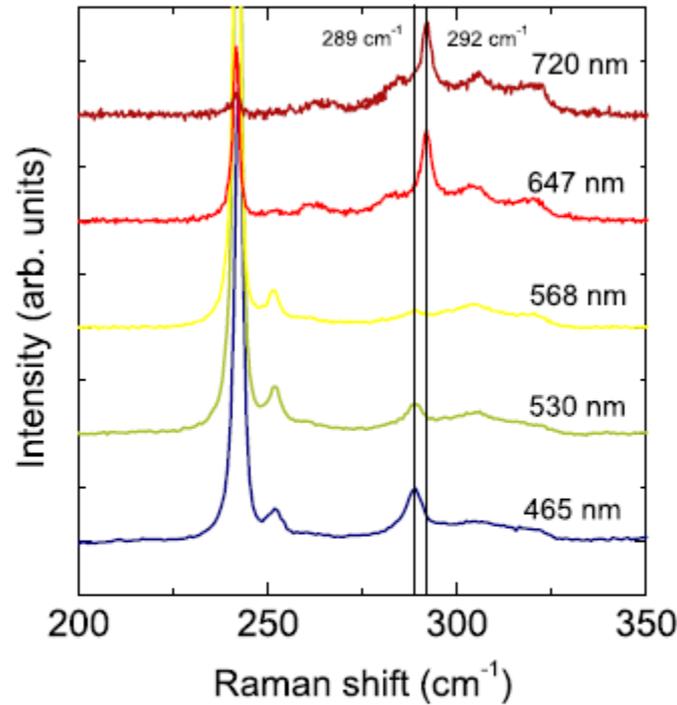


Figura 12: Efeito de excitação ressonante no espectro Raman de uma monocamada de MoSe₂

(SOUBELET *et al.*, 2016)

Em particular, para a liga MoWSe₂ foi observada uma transição no pico A' presente tanto no MoSe₂ em 240,1cm⁻¹ quanto no WSe₂ em 249,6cm⁻¹. Esta transição (figura 13) foi analisada em (ZHANG *et al.*, 2014) e foi obtida uma formula que correlaciona a emissão deste pico com a composição do material dada por:

$$\omega_{liga} = 240,1(1 + 0,057x - 0,023x^2) \quad (1)$$

Onde ω_{liga} é o valor obtido para o pico Raman A' e x é a porcentagem da concentração de Tungstênio na liga. O valor da porcentagem dos metais na liga foi obtido pelo método de EDS (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) durante a microscopia eletrônica de transmissão STEM (*scanning transmission electron microscope*) que permite a avaliação estequiométrica local da amostra.

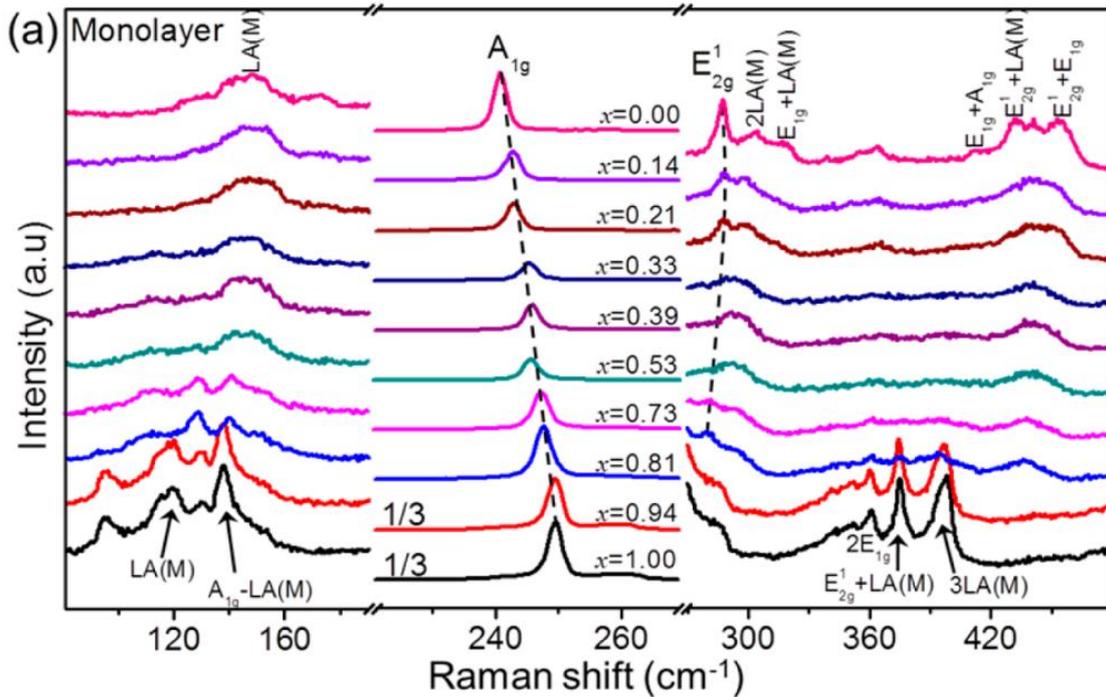


Figura 13: Alteração no pico Raman A' para diferentes concentrações na liga $Mo_{1-x}W_xSe_2$.

(ZHANG *et al.*, 2014)

2.3.1 Física do vale

Devido as regras de seleção de transições óticas (conservação de momento linear e de momento angular) para uma monocamada de um TMD envolvendo luz circularmente polarizada, os vales K e K' da primeira zona de Brillouin não são equivalentes. Em particular os vales K e K' podem ser selecionados usando luz circularmente polarizadas a direita ou a esquerda, sugerindo a possibilidade de manipulação do grau de liberdade do pseudo-spin do vale. Isto é possível devido a regra de seleção associada aos spins dos extremos de banda do material. As transições óticas são caracterizadas pela emissão de luz circularmente polarizada conforme ilustrado na figura 14. No caso de monocamadas de $MoSe_2$ a transição de menor energia ocorre entre bandas de spins de sentidos iguais. Quando isso ocorre o material é denominado de material tipo “*Bright*”. Por outro lado, monocamadas de TMDs são denominados de materiais do tipo “*Dark*” quando seus extremos de banda possuem spins de sentido opostos, que é o caso de monocamadas de WSe_2 .

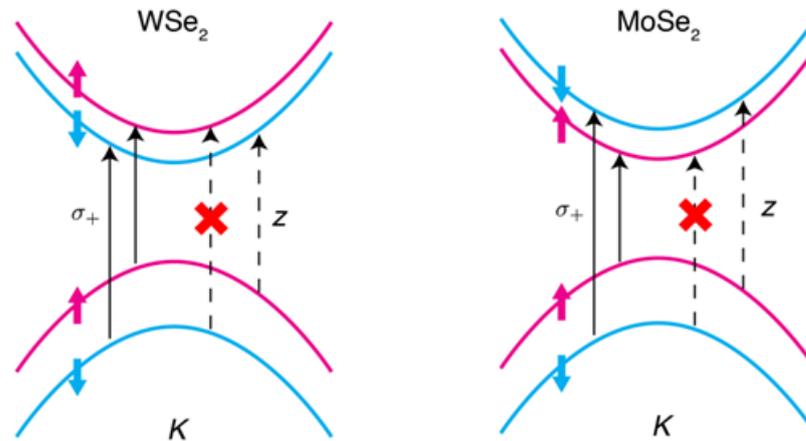


Figura 14: Transições permitidas pelos extremos de bandas de monocamadas de MoSe₂. As flexas solidas indicam as possíveis transições as tracejadas indicam transições onde a regra de seleção do spin não é respeitada.

(ZHOU *et al.*, 2017)

Complexos excitônicos possuem características diferentes dependendo dos spins dos extremos de banda. Em TMDs a proximidade destas bandas também permite que outros portadores de carga também apareçam no sistema em diferentes vales gerando diferentes tipos de trions e biexcitons. A diferente ocupação dos vales K e K' pode ser evidenciada pela diferença na intensidade da PL resolvida em polarização circular. O grau de polarização circular $P = (I^{\sigma^+} - I^{\sigma^-}) / (I^{\sigma^+} + I^{\sigma^-})$ é denominado de polarização do vale e seu valor dependerá dos tempos de recombinação ótica e do *intervalley scattering* que dependem do tipo de material 2D conforme ilustra os espectros resolvidos em polarização circular para monocamadas de MoSe₂ e WSe₂ na figura 15.

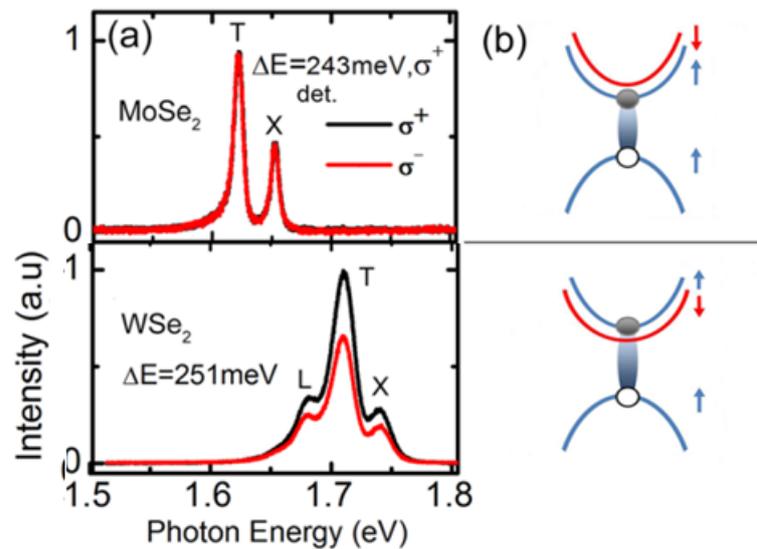


Figura 15: a) Espectros de PL resolvidos em polarização circular de monocamadas de MoSe₂ e WSe₂ em 4K b) desenho esquemático de estruturas de banda desses materiais.

(YE *et al.*, 2017)

Outro fenômeno importante associado aos vales de monocamadas de TMDs é o chamado Efeito Zeeman do vale que corresponde a mudança dos níveis de energia em cada um dos vales K e K' (quebra de degenerescência do vale) quando aplicamos campo magnético perpendicular a monocamada. A diferença de energia ΔE dos níveis nos diferentes vales é dada pela seguinte equação: $\Delta E = g\mu_B B$ e μ_B é o magnéton de Bohr e B é o campo magnético perpendicular e g é o fator g do vale. De forma geral, o fator g do vale depende do spin e momento angular orbital das bandas de condução e de valência envolvidas (T. Worziak *et al.*, 2020). Para excitons/trion brights são esperados valores da ordem de -4 em monocamadas de TMDs. A dopagem (FÖRSTE *et al.*, 2020) e a presença de tensão mecânica (COVRE *et al.*, 2022) podem alterar o valor do fator g. Em particular, estudos recentes evidenciaram que o aumento da dopagem resulta em um aumento importante no fator g do trion. Para éxcitons e trions dark em casos onde ocorre a transição para bandas de spin proibido o valor do fator g é usualmente da ordem de -8.0 para monocamadas WSe (OLKOWSKA-PUCKO *et al.*, 2022).

2.4 Efeitos de substratos nas propriedades físicas de TMDs

As propriedades ópticas e eletrônicas dos materiais 2Ds são fortemente influenciadas pelo tipo de substrato no qual são depositados. Isto pode ocorrer devido as deformações estruturais, transferência de carga e etc.

Uma monocamada de TMD, possui poucos angstroms de espessura (por volta de 7\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. Devido a proximidade, as monocamadas são fortemente influenciadas pelas irregularidades da superfície e acúmulos de cargas na interface.

O substrato de Si/SiO₂ tem sido um dos materiais mais utilizados como substrato para a construção de dispositivos envolvendo materiais bidimensionais. Devido sua boa rigidez dielétrica e área de superfície grande para a deposição de materiais bidimensionais também sua disponibilidade em laboratórios de semicondutores. Por outro lado, o SiO₂ é crescido termicamente sobre o Si, gerando uma superfície rugosa e com muitos defeitos que afetam consideravelmente os materiais 2Ds depositados nesses substratos. Essa limitação técnica na qualidade de materiais 2Ds depositados no SiO₂ motivaram a busca por novos substratos com superfície atômica plana, livres de defeitos e acúmulos superficiais de cargas.

Um dos substratos mais utilizados é o nitreto de boro hexagonal (hBN) que também é um material bidimensional que pode ser facilmente esfoliado usando as mesmas técnicas usadas para os TMDs. O hBN possui diversas vantagens em relação ao substrato de SiO₂. Uma delas é a redução na rugosidade o que faz com que haja uma tensão menor na monocamada estudada. Essa diferença de rugosidade pode ser observada na figura 16.

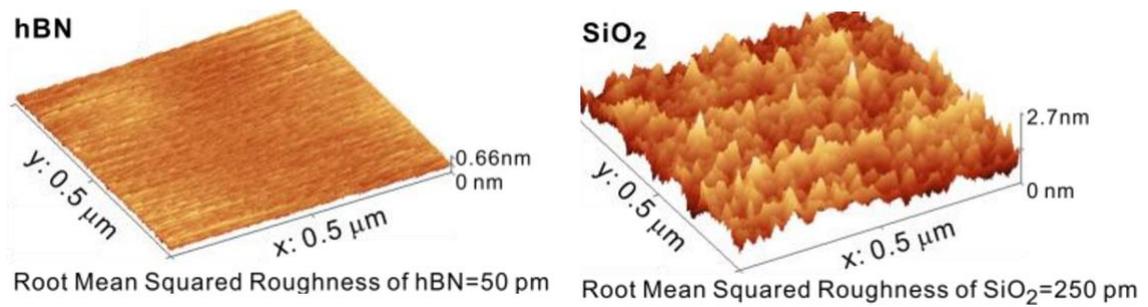


Figura 16: AFM comparando a rugosidade do hBN(50pm) com a rugosidade do SiO₂(250pm)

(WANG, HAN *et al.*, 2011)

O hBN além de ser atômicamente plano também é isolante o que protege a amostra de portadores de carga que podem estar presentes no substrato. Por ser um isolante este material é transparente para os comprimentos de ondas usados para excitar a amostra nas medidas óticas podendo assim ser depositado por cima da amostra. Encapsulando e a protegendo de contaminação e degradação devido ao contato com o ar. Este encapsulamento resulta em uma melhora considerável das propriedades óticas da amostra (aumento da intensidade e redução da largura de linha dos picos de PL) como podemos evidenciar na figura 17. A redução da largura de linha permite evidenciar diversos picos em baixa temperatura associados a emissão de complexos excitônicos *bright* e *dark*. Desta forma, com o objetivo de tentar obter amostras de alta qualidade pretendemos investigar apenas amostras 2D encapsuladas com hBN.

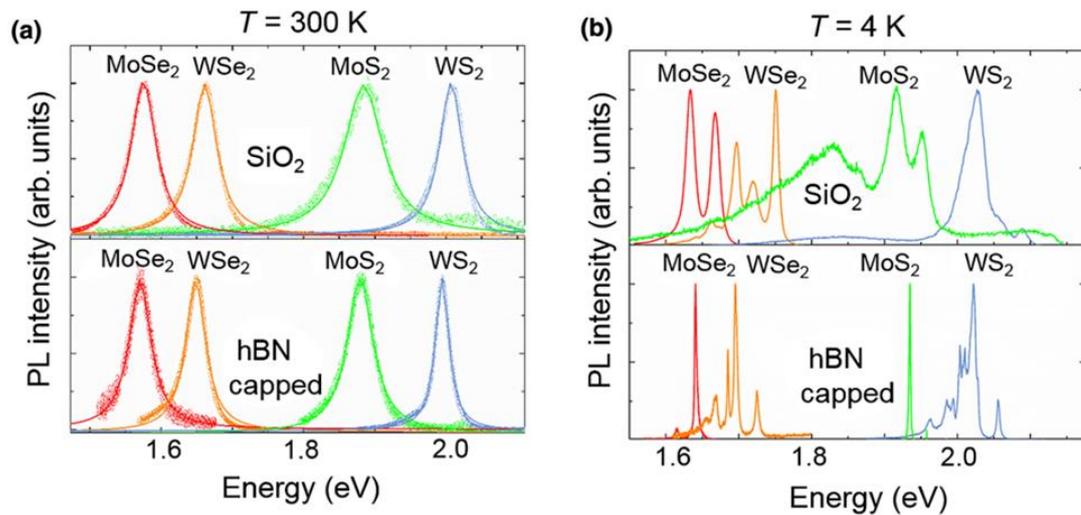


Figura 17: Comparação do espectro de fotoluminescência para amostras depositadas sobre substrato de SiO_2 e encapsulada com hBN a) temperatura 300K b) temperatura 4K

(CADIZ *et al.*, 2017)

2.5 Propriedades óticas de monocamadas de MoSe_2 e WSe_2

Os TMDs mais estudados são os materiais MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 e WSe_2 pois são semicondutores estáveis a temperatura ambiente, são facilmente esfoliados na forma de monocamadas e possuem propriedades óticas interessantes. Conforme mencionado anteriormente tais materiais tem estruturas de bandas e propriedades óticas distintas (HSU *et al.*, 2017), (SIE *et al.*, 2015), (WANG, ZHONGYING; MI, 2017) (NAM; LEE; CHEONG, 2015). Nesta seção, focaremos nas propriedades óticas dos materiais MoSe_2 e WSe_2 .

Como mencionado anteriormente, a redução da espessura do cristal a poucas camadas, as energias no ponto Γ e Q mudam consideravelmente, enquanto no ponto K elas se mantêm praticamente inalteradas. Quando o material está na forma de uma monocamada, os extremos de banda mudam para o ponto K , resultando em um aumento no *gap* de energia e dando origem a um *gap* direto na forma de monocamada, semelhante ao ilustrado anteriormente na Figura 6. Para o MoSe_2 a previsão teórica do *gap* varia de 1,1 eV (1.127nm) no bulk para 1.65eV (751nm) em 4K para monocamada, enquanto que para o WSe_2 esse valor é de 1,2 eV (1033nm) no *bulk* e 1,75eV (708nm) em 4K para monocamada (KUMAR; SCHWINGENSCHLO, 2015) (WANG, GANG *et al.*, 2015). O

gap direto das monocamadas de MoSe₂ e WSe₂ tem energia correspondente na região do infravermelho próximo, portanto, são interessantes para diversas aplicações optoeletrônica nessa região espectral.

Além disso, como mencionado anteriormente devido a diferença entre a estrutura de banda, esses materiais são classificados como materiais tipo “*Bright*” no caso de monocamadas de MoSe₂ e tipo “*Dark*” no caso de monocamadas de WSe₂. Esta diferença de estrutura de bandas é evidenciada nas propriedades óticas destes materiais tais como na dependência da intensidade de PL com a temperatura, no grau de polarização circular, na formação de complexos excitônicos e etc.

2.5.1 Propriedades óticas de monocamadas de MoWSe₂

O disseleneto de molibdênio tungstênio pode ser considerado uma mistura de liga de MoSe₂ e WSe₂ e é também um material estável a temperatura ambiente. Embora não seja tão estudado como outros TMDs, a liga Mo_{1-x}W_xSe₂ e outras ligas vem ganhando atenção pela possibilidade de controlar suas propriedades físicas com a mudança de concentração *x*, alterando as proporções dos metais (engenharia de bandas). Uma destas propriedades seria a mudança nas energias das bandas de condução com diferentes concentrações dos metais da liga alternando o tipo de material tipo “*Dark*” para material tipo “*Bright*” com a redução da concentração de tungstênio e aumento da concentração de molibdênio conforme ilustrado no diagrama da figura 18.

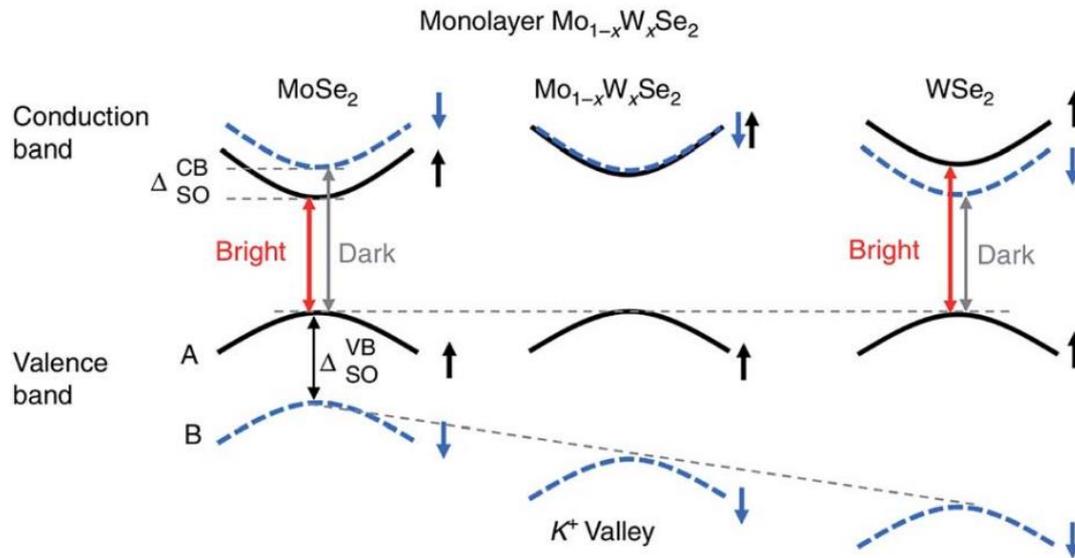


Figura 18: Comparação de estruturas de bandas entre os materiais MoSe₂, Mo_{1-x}W_xSe₂ e WSe₂

(WANG, GANG *et al.*, 2015)

A possibilidade de mudança de estrutura de banda do material atrai interesse pela possibilidade do controle das diversas propriedades óticas desses materiais.

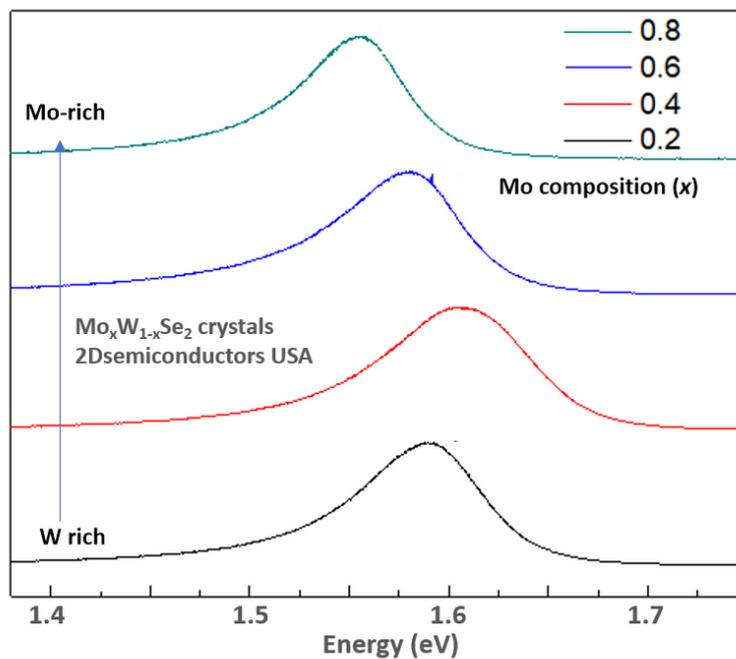


Figura 19: Espectro de Fotoluminescência de $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ em temperatura ambiente para $x=0,2:0,4:0,6:0,8$ (retirado de <https://www.2dsemiconductors.com/molybdenum-tungsten-diselenide-mowse2/>).

A figura 19 ilustra a dependência típica dos espectros de fotoluminescência com a concentração de tungstênio (x) em 300K. Essa figura foi fornecida no site da empresa *2D Semiconductors* fornecedora do cristal utilizado nesse trabalho. Vale notar que esses valores são os nominais fornecidos pela empresa para aferições locais. Valores percentuais dos metais podem divergir. No estudo ilustrado pela figura 13 também foram aferidas medidas de fotoluminescência (figura 20a) correlacionando o valor real da porcentagem dos metais a energia do pico (ZHANG *et al.*, 2014). Foi então proposta a equação (figura 20b):

$$E_{MoW} = xE_W + (1 - x)E_{Mo} - bx(1 - x) \quad (2)$$

Onde E_{MoW} é energia do pico observada na liga, E_W é a energia do pico de uma monocamada de WSe_2 , E_{Mo} é a energia do pico da monocamada de $MoSe_2$ e b é o coeficiente de curvatura associado com a desordem na distribuição de metais em ligas.

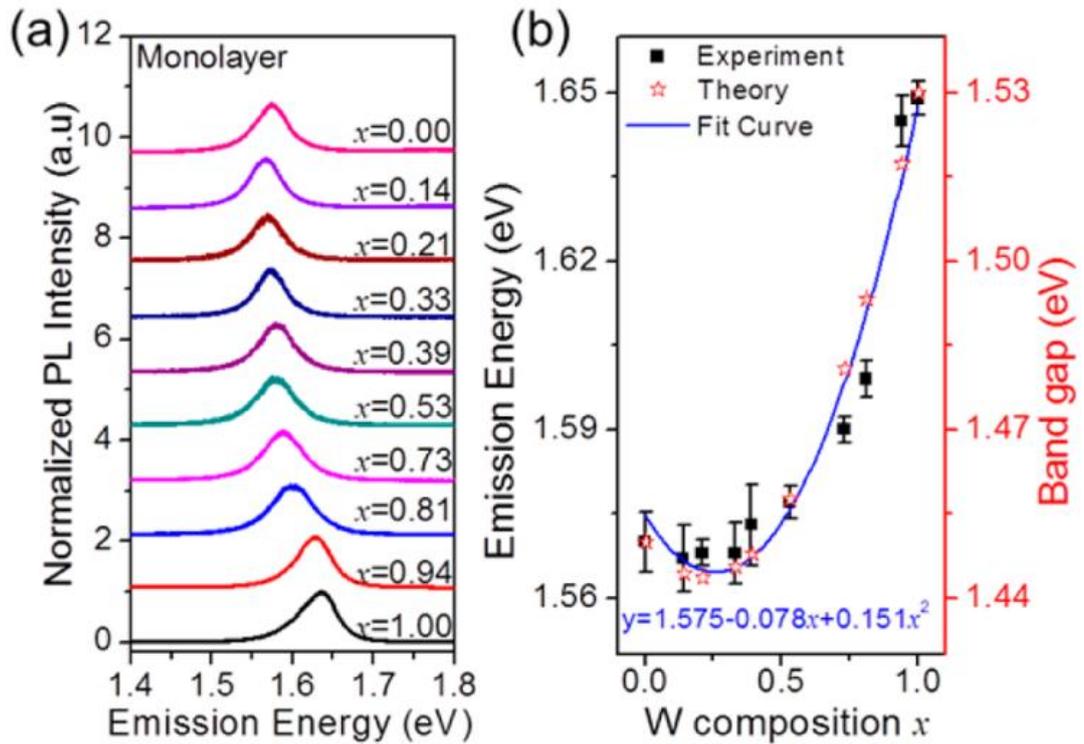


Figura 20: a) Deslocamento no pico de PL para diferentes concentrações da liga $Mo_xW_{1-x}Se_2$. b) Ajuste experimental utilizado para a obtenção da equação (2).

(ZHANG *et al.*, 2014)

Quando os espectros de PL são medidos em baixa temperatura, podemos evidenciar uma diferença significativa na formação dos complexos excitônicos nos materiais com diferentes concentrações x conforme ilustra a figura 21.

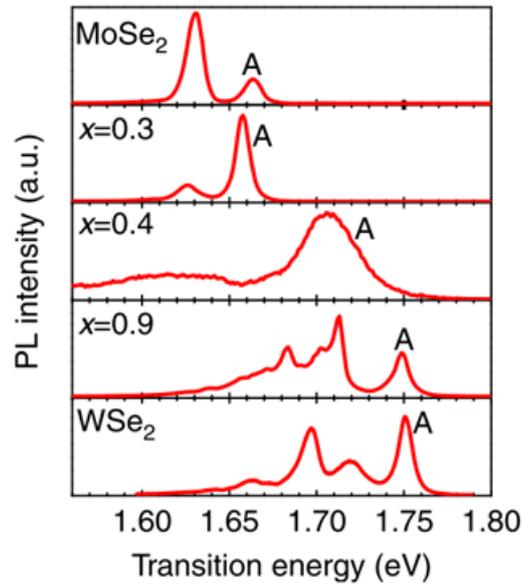


Figura 21: PL em 4K para diferentes concentrações de metais na liga MoWSe₂

(WANG, GANG *et al.*, 2015)

Além disso, podemos também observar diferenças importantes no grau de polarização circular (grau de polarização do vale) em ligas com diferentes composições e conseqüentemente diferentes estruturas de banda. Dependendo da concentração de tungstênio, a liga poderia apresentar uma polarização circular intermediária devido a mudança de tempos de *recombinação* e tempos de *intervalley scattering* que usualmente são muito curtos para monocamadas de MoSe₂. Dependendo da concentração de tungstênio da liga esperamos observar um grau polarização circular diferente conforme ilustrado na figura 22.

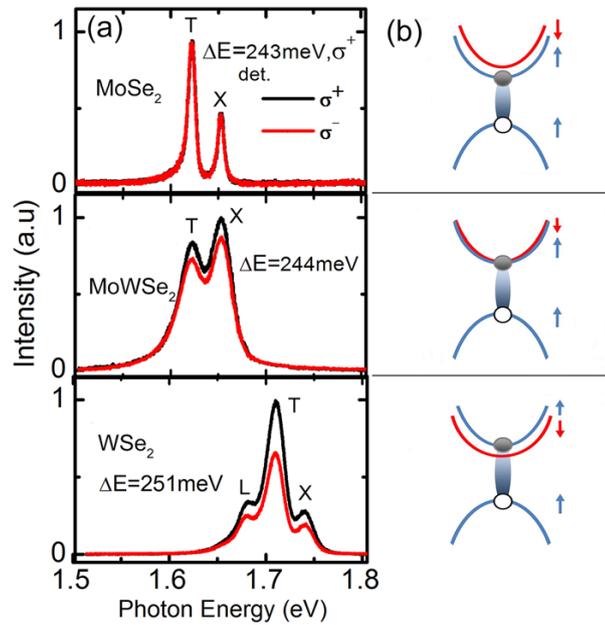


Figura 22: a) Espectro de PL circularmente polarizado em 4K de monocamadas de MoSe₂, MoWSe₂ e WSe₂ b) Respectivas configurações de banda

(YE *et al.*, 2017)

De forma geral, existem poucos trabalhos na literatura relativos a propriedades óticas de ligas 2Ds principalmente na presença de altos campos magnéticos. Além disso, existe também uma grande dificuldade na obtenção de amostras de alta qualidade ótica devido principalmente a possíveis efeitos de desordem da liga conforme será discutido no próximo capítulo.

3. Materiais e Métodos

3.1 Preparação de amostras

Materiais bidimensionais podem ser obtidos de diversas maneiras, as principais são a esfoliação mecânica e métodos de crescimento de cristais como as deposições físicas e químicas de vapor (PVD – *Physical Vapor Deposition* e CVD - *Chemical Vapor Deposition*) (KANG *et al.*, 2015). A esfoliação mecânica consiste na redução do material da sua forma cristalina *bulk* até poucas e uma única camada através da utilização de um material aderente (fita) que separe as camadas. Em contraste, as rotas de crescimento geram monocamadas através do controle da cristalização dos materiais. Apesar de ser uma alternativa mais atrativa para utilização em aplicações pelo baixo custo e a possibilidade de produção em massa, esses métodos geram amostras com muitos defeitos na rede cristalina o que piora a qualidade da emissão ótica.

3.1.1 Esfoliação e fabricação de heteroestruturas

As amostras que foram utilizadas neste projeto foram produzidas no LAM (Laboratório de Amostras Microscópicas) no LNLS/CNPEN coordenado pela Dr. Ingrid Barcelos que co-orienta este trabalho de mestrado. O método de fabricação escolhido para a preparação das amostras foi o de esfoliação mecânica por produzir amostras com uma melhor qualidade para estudos de emissão ótica. O método de esfoliação se beneficia da fraca interação entre as camadas do cristal, e, portanto, os planos cristalinos são facilmente separados. Este processo então é repetido várias vezes, de tal forma que os cristais esfoliados na fita são transferidos para substratos arbitrários.

Neste trabalho estamos interessados em fabricar uma heteroestrutura formada por TMD/hBN/substrato de SiO₂(300nm)/Silício. Para tal, o processo de esfoliação foi realizado duas vezes. Primeiramente os cristais de hBN são esfoliados e transferidas diretamente sobre os substratos de silício para compor a base da heteroestruturas, conforme mostrado na figura 23a. Em seguida, pedaços de PDMS (Polydimethylsiloxane), um material transparente e que perde a aderência quando aquecido, são cortados e posicionado sobre uma lâmina de vidro, conforme mostrado na figura 23b. O TMD de interesse, previamente esfoliado na fita azul, é transferido sobre o PDMS, como mostrado na figura 23c.

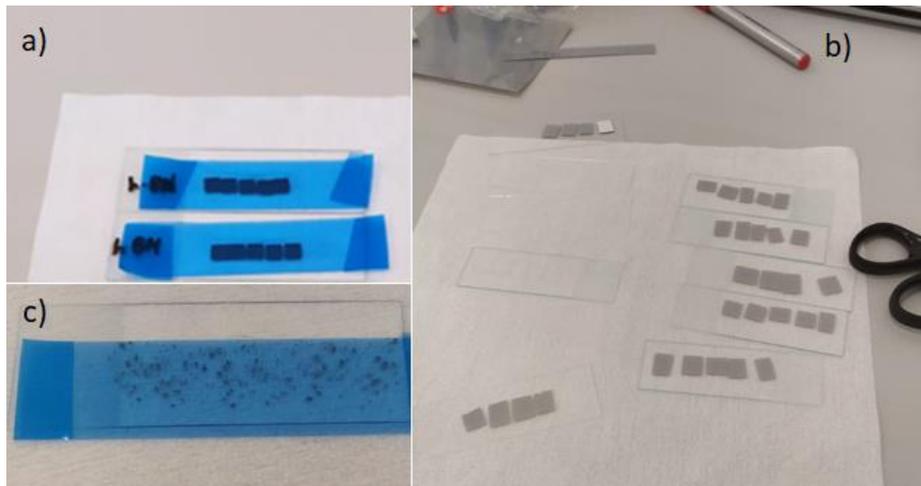


Figura 23: a) Flakes de hBN previamente esfoliados na fita azul e transferidos para substrato de silício (SiO_2/Si). b) Preparação do PDMS sobre lâmina de vidro. c) Flakes de TMD esfoliados e transferidos no PDMS.

Posteriormente, as amostras (hBN/substrato $\text{SiO}_2(300\text{nm})/\text{Si}$ e TMD/PDMS) são observadas em um microscópio óptico (figura 24a). Neste processo é possível a identificação (estimativa) do número de camadas atômicas a partir do contraste ótico e da sua localização espacial para que tais flocos sejam posicionados um sobre o outro durante o processo de transferência. Na figura 24b e 24c são mostrados alguns flakes característicos de hBN $\text{SiO}_2(300\text{nm})/\text{Si}$ e do MoWSe_2 no PDMS, respectivamente.

Conforme mencionado previamente na seção de fundamentos teóricos, a escolha do substrato tem um papel fundamental nas propriedades óticas do TMD posicionado sobre ele. E, portanto, sua escolha é de suma importância. Diversos trabalhos na literatura destacam as principais vantagens de se usar o hBN como material de encapsulamento, tais como: baixa rugosidade que reduz possíveis efeitos de tensão mecânica (MAN *et al.*, 2016); por ser um material isolante protege a amostra de transferências de cargas provenientes do substrato (GRZESZCZYK; OLKOWSKA-PUCKO; NOGAJEWSKI, 2021). Entretanto, para o encapsulamento do TMD são escolhidas amostras mais grossas de hBN em baixo e mais finas em cima para gerar sinais de emissão de melhor qualidade (SCURI *et al.*, 2018).

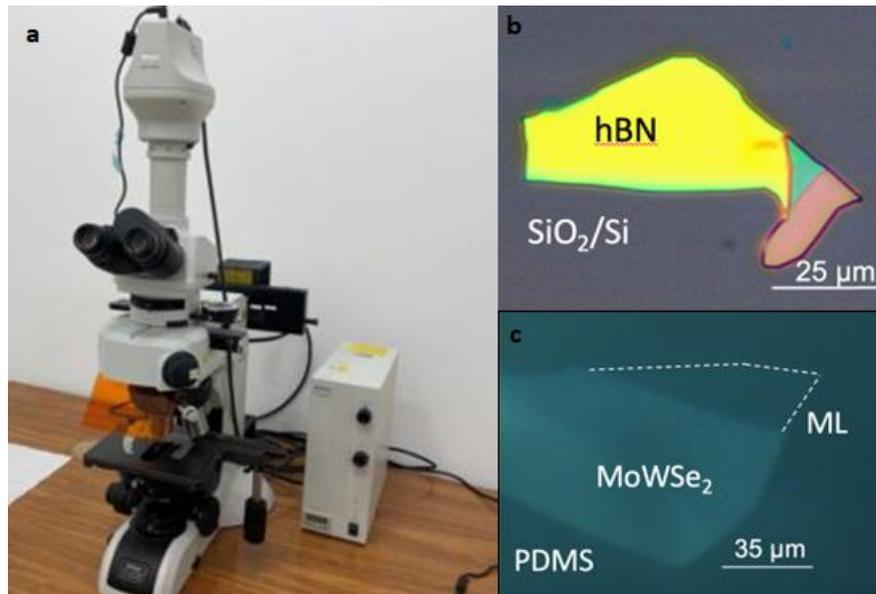


Figura 24: a) Microscópio óptico modelo Nikon Eclipse LV100ND usado para identificar e mapear amostras. b) Imagem ótica hBN no Si c) Imagem ótica de monocamada do MoWSe₂ no PDMS

As amostras, tanto de hBN quanto de MoWSe₂, podem ser posicionadas uma sobre a outra utilizando um sistema de transferência (Figura 25). Este possui dois estágios independentes que possui o ajuste micrométrico que permite o posicionamento dos flakes para a formação das heteroestruturas. Além disso, o sistema conta com um aquecedor ligado a um controlador de temperatura que durante a transferência aquece a amostra a 60°C, fazendo com que o PDMS perca a aderência, permitindo a transferência de cada camada.

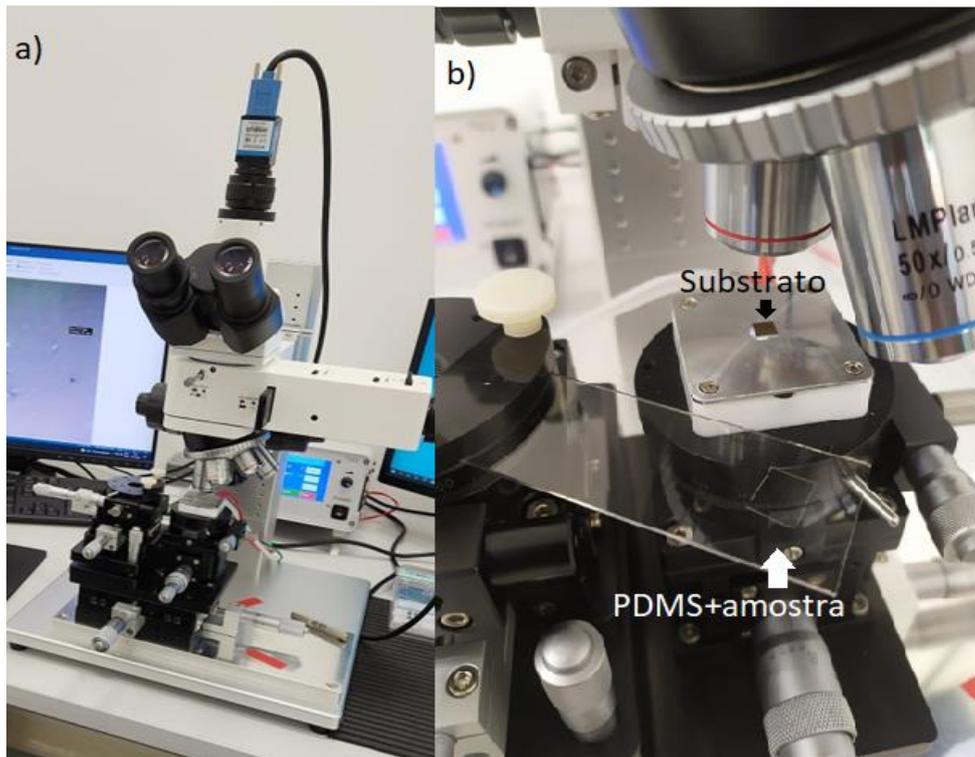


Figura 25: Fotos do sistema de transferência: a) Sistema completo b) Estágios de transferência com amostras alocadas para transferência.

A monocamada de MoWSe_2 no PDMS previamente mapeada na figura 26a, foi posicionada em uma região selecionada do hBN da figura 26b. A heteroestrutura formada por hBN/ MoWSe_2 foi encapsulada por um hBN fino, previamente selecionado (ver figura 26c) e a configuração final pode ser observada na figura 26d.

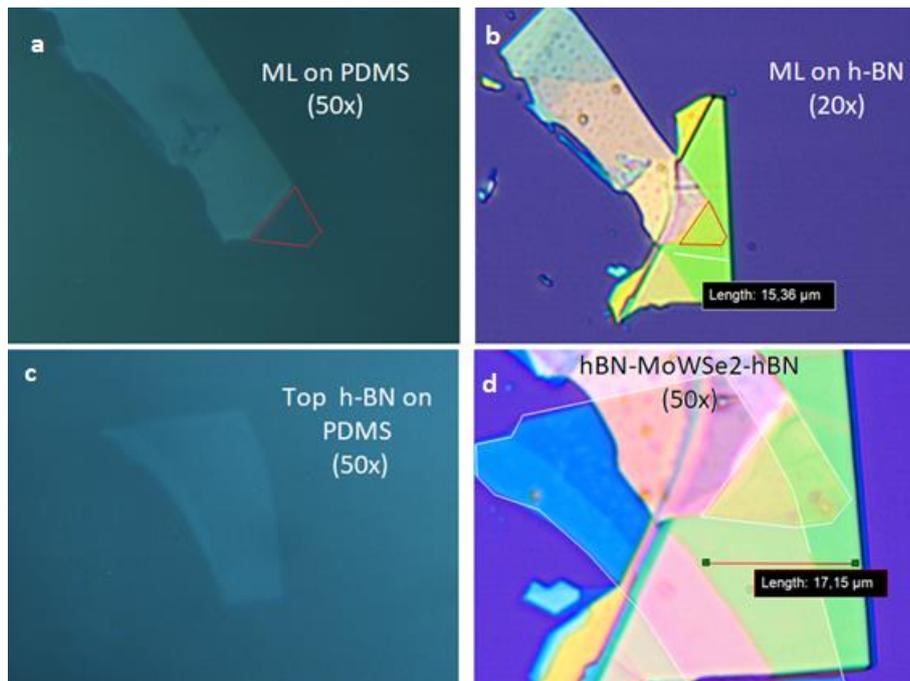


Figura 26: a) Possível monocamada de MoWSe₂ identificada no PDMS. b) Amostra é posicionada sobre um flake de hBN. c) Amostra fina de hBN identificada no PDMS. d) Amostra final encapsulada.

Ao final deste processo, algumas amostras foram produzidas, e como resultado obtivemos 4 amostras de possíveis monocamadas MoWSe₂ encapsuladas por hBN. Assim com base nas imagens iniciais foram destacadas as regiões onde possivelmente a monocamada de MoWSe₂ é encontrada para facilitar futuras medidas óticas. Estas amostras podem ser observadas na figura 27.

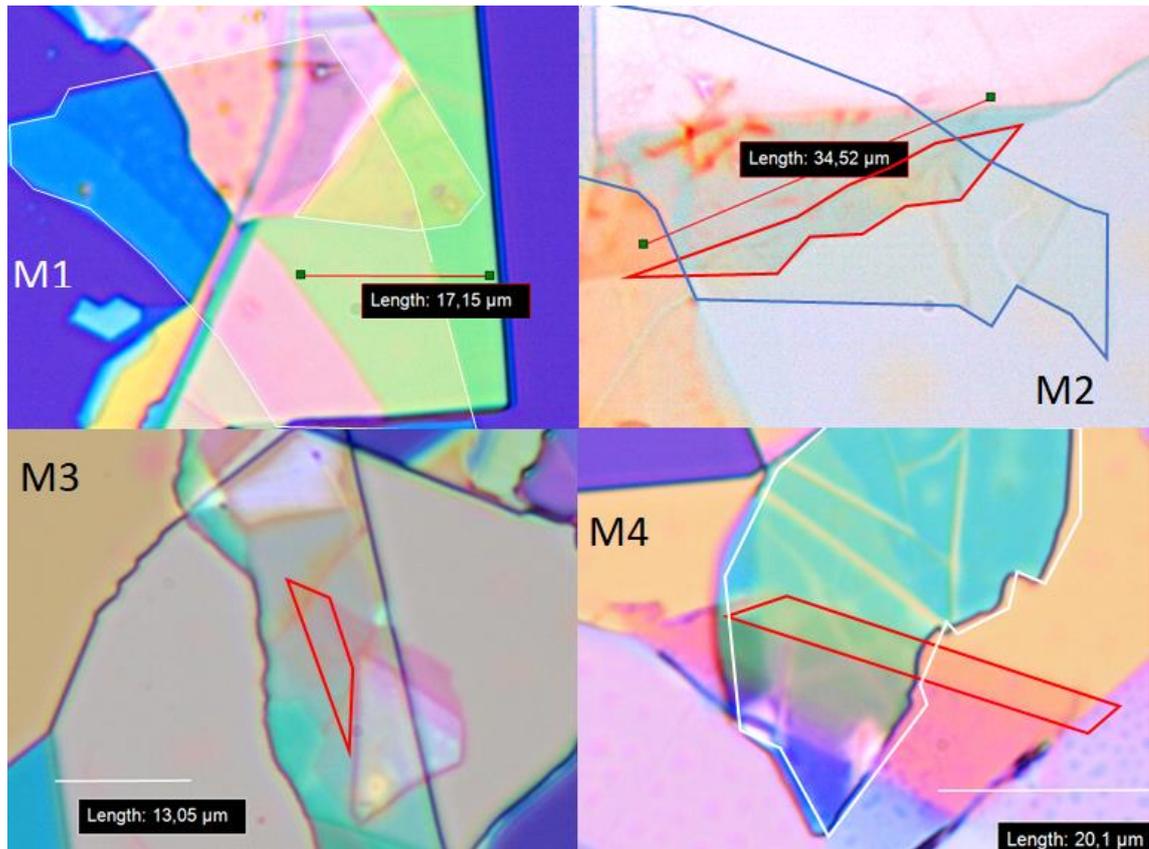


Figura 27: Imagem de microscópio ótico das amostras M1, M2, M3 e M4 de MoWSe2 encapsuladas por hBN sobre substrato de SiO2.

3.1.3 Tratamento térmico

Com o objetivo de otimizar as propriedades óticas das amostras realizamos também um tratamento térmico em alto vácuo. As amostras foram colocadas no criostato que foi bombeado utilizando uma bomba turbomolecular com pressão menor do que 8×10^{-5} mbar. Para o aquecimento das amostras utilizamos uma rampa controlada de 1K/min para aquecer a mesma até a temperatura de 150°C. Esta temperatura foi mantida por 2 horas. Posteriormente o aquecedor foi desligado e a amostra foi resfriada em vácuo até atingir a temperatura ambiente. De forma geral, o tratamento otimiza o acoplamento entre as camadas, reduzir a contaminação do PDMS e também a densidade de bolhas que podem aparecer durante o procedimento de transferência melhorando as propriedades óticas das amostras (YOU *et al.*, 2013).

3.2 Micro-Fotoluminescência

A figura 28 ilustra esquematicamente a montagem ótica para medidas de micro-fotoluminescência (PL). Usualmente utilizamos um laser 532nm para excitar a amostra. O laser é incidido na amostra por um cubo beam-splitter não polarizante e por uma

objetiva de 100x. O sinal de fotoluminescência é coletado por um espelho e focalizado por uma lente em um espectrômetro de 500 cm da Andor acoplado com uma CCD Andor iDus-420.

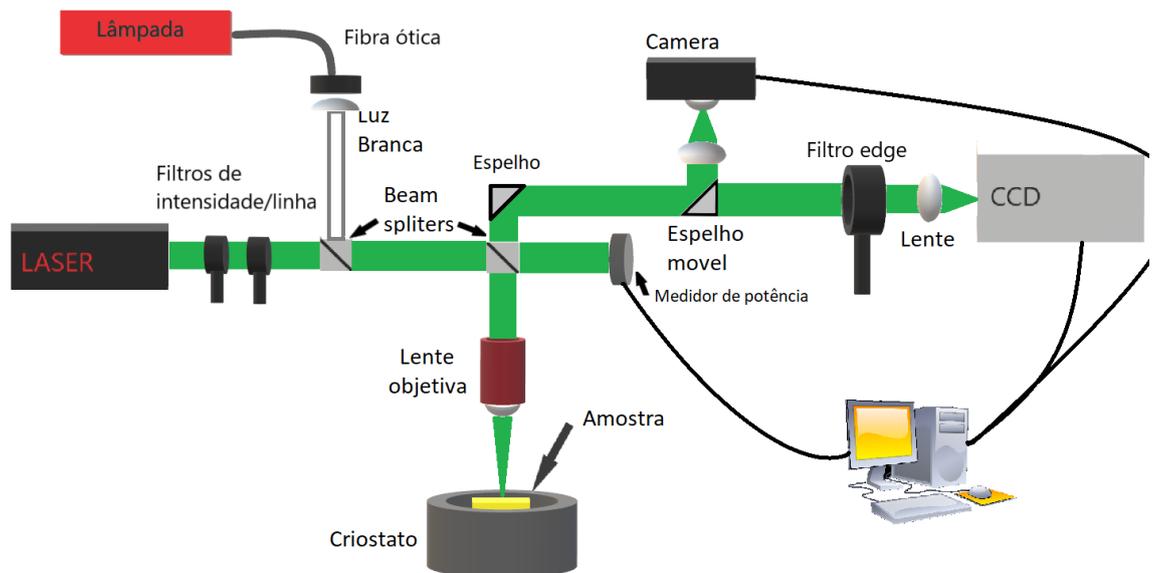


Figura 28: Esquema de montagem do sistema de microfotoluminescência.

Utilizamos um filtro de linha para limpar a linha de laser, eliminando o ruído óptico (plasma, emissão espontânea e etc). Utilizamos também um filtro de intensidade neutra variável que possibilita controlar a potência do laser incidente na amostra. Espelhos são utilizados para guiar o caminho óptico do laser na montagem. Um cubo (beamsplitter não polarizante (divisor de feixe)) divide igualmente o feixe incidente e coletado, de modo que 50% da intensidade é transmitida e 50% é refletida. O feixe do laser transmitido é captado por um medidor de potência (Thorlabs – PM100 USB), e sua intensidade é lida através do computador do laboratório. A parte da luz 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, focalizar sobre a amostra que se encontra no criostato. O criostato utilizado (JANIS, modelo ST500) opera com baixa vibração e possibilita medidas em temperaturas de 3,6K a 475K. Neste experimento utilizamos nitrogênio líquido para realizar medidas até 77K. O procedimento de transferência de nitrogênio líquido é realizado com o auxílio de um Dewar adaptado com um sistema de

válvulas para a pressurização a 5 psi o que permite a circulação do nitrogênio pelo criostato.

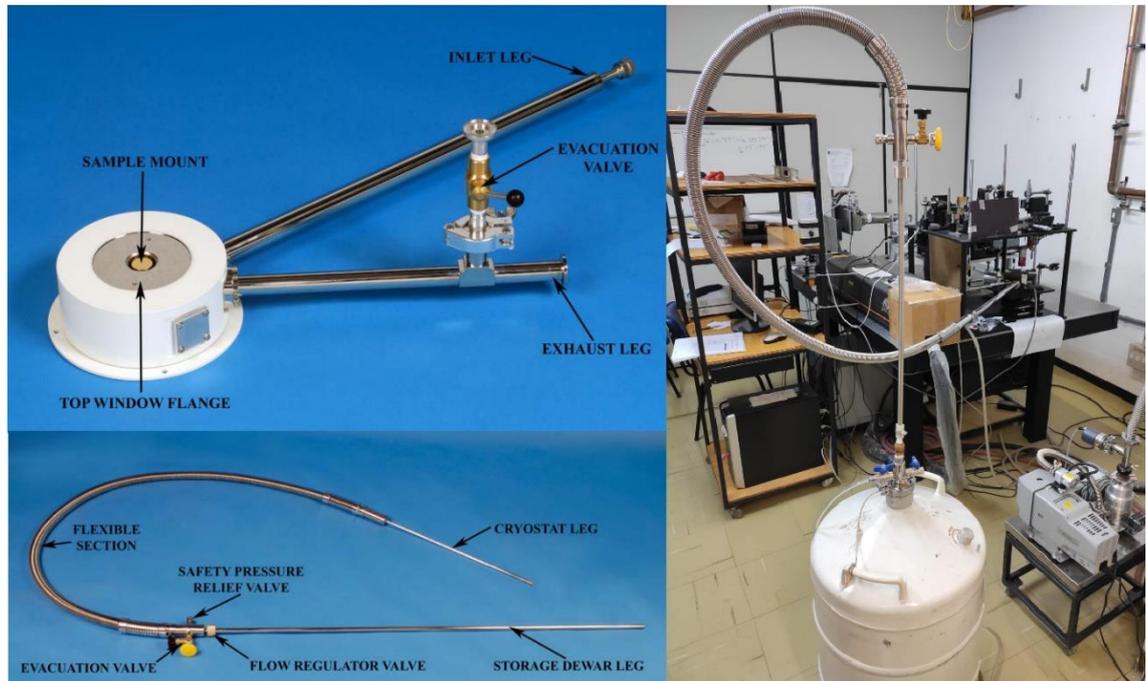


Figura 29: Criostato Janis S500 Linha de transferência e sistema montado com o dewar adaptado com sistema montado para transferência.

Após a incidência do laser, os elétrons da banda de valência são excitados para banda de condução e posteriormente 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 da amostra estudada. O espalhamento do laser é removido por um filtro *edge* (FELH0550- Thorlabs que é um filtro óptico que corta comprimentos abaixo de 550nm resposta espectral ilustrada na figura 30. Além disso, uma lente convergente (plano convexa $f=40\text{mm}$), focaliza o sinal de PL no espectrômetro acoplado a uma CCD, que mede a intensidade em função do comprimento de onda e envia os resultados para o computador.

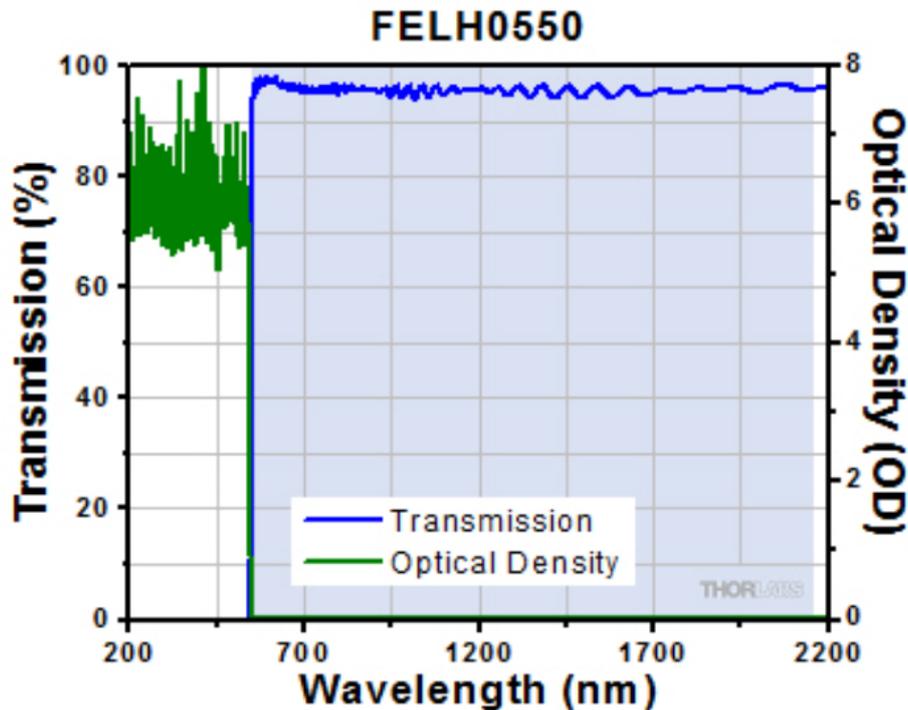


Figura 30: Resposta espectral do filtro FELH0550.

(https://www.thorlabs.com/_FiltersPopup.cfm?PN=FELH0550)

Além do laser, o sistema conta também com uma lâmpada de tungstênio acoplada a uma fibra ótica (Thorlabs SLS201L). Esta é posicionada no foco de uma lente esférica (Thorlabs $f=40\text{mm}$) de modo a deixar sua incidência paralela. O feixe é então posicionado de forma a ficar concêntrico ao feixe do laser para que ambos incidam sobre a amostra. Uma câmera posicionada no sistema e um espelho móvel são usados para ter imagem da posição do laser na amostra garantido assim que o mesmo está excitando a região desejada.

3.3 Magneto-fotoluminescência

Realizamos medidas de fotoluminescência e magneto-fotoluminescência resolvidas em polarização circular em temperaturas 3.6K com campos de até 9T. Essas medidas foram realizadas no laboratório do Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras (GNS) sob a supervisão do Prof. Dr. Marcio Daldin. O equipamento utilizado foi o Attocube AttoDRY 1000 que é um sistema de hélio fechado que opera com temperaturas entre 3,6K e 300K e com campos de até 9T. Para excitação utilizamos um laser de diodo

da Cobolt de comprimento de onda de 532nm e espectrômetro da Andor de 750cm com CCD de silício Andor iDus 420.



Figura 31: Fotos do sistema utilizado para medidas de magneto fotoluminescência em baixa temperatura AttoDRY1000.

Para a realização de medidas com dependência do campo foi adicionado na coleção um polarizador linear e uma lâmina de quarto de onda ($\lambda/4$) na coleção da amostra do sinal. Com isso, o sistema possuía excitação linear e coleção circularmente polarizada.

3.4 Efeito Raman

As medidas de efeito Raman foram realizadas com ajuda do Prof. Dr. Marcelo B. de Andrade do (CCEM) no IFSC-USP para tais medidas foi utilizado o Sistema LabRam HR UV-Visível-NIR (200-2100 nm). Utilizamos um laser de comprimento de onda, 532nm e detector CCD Horiba Symphony II resfriado com nitrogênio líquido. Realizamos simultaneamente medidas Raman e de fotoluminescência em 300K utilizando objetiva de 50x e potência do laser da ordem de $155\mu\text{W}$ e a grade de difração de 600 linhas/mm. A montagem ótica desse sistema é semelhante a montagem de micro-PL do nosso laboratório. No entanto, diversos filtros são adicionados nesse equipamento comercial para remover o laser e permitir medir picos Raman próximos do laser.



Figura 32: Foto do sistema LabRam HR UV-Visível-NIR utilizado para medidas de Raman e Fotoluminescência a temperatura ambiente. Retirado de <http://www.bv.fapesp.br/pt/auxilios/84919/centro-de-caracterizacao-de-novas-especies-minerais-espectroscopia-raman-difracao-por-raios-x-e-neut/>

4. Resultados e discussões

4.1 Medidas a temperatura ambiente

Neste trabalho, foram preparadas diversas amostras candidatas a monocamadas de MoWSe₂. Foram escolhidas as melhores amostras com contraste ótico consistentes a forma de monocamada para serem encapsuladas. Em particular, foram preparadas 4 amostras (M1, M2, M3, M4) candidatas a monocamadas encapsuladas. Para verificar se essas amostras eram monocamadas, realizamos medidas de fotoluminescência em temperatura ambiente. Com isso, foi possível verificar se a amostra era de fato uma monocamada além de determinar a região mais homogênea e propícia para a realização de medidas.

4.1.1 Fotoluminescência

As medidas em 300K foram realizadas no laboratório do Dr. Marcelo Barbosa de Andrade no CCEM no IFSC-USP. Foram registradas as imagens relativas as posições de medidas como indicado nas figuras abaixo. As medidas foram realizadas com os mesmos parâmetros experimentais usando a lente objetiva de 50x e laser 532nm com potência de 1% do equipamento, que corresponde a potência de 155 μ W. Além disso, foi utilizado um tempo de integração de 2 segundos.

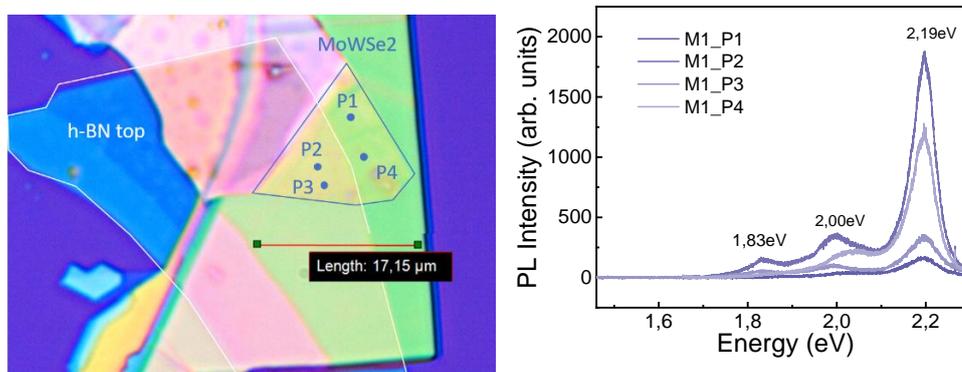


Figura 33: Posição de medidas realizadas e respectivos espectros de fotoluminescência em temperatura ambiente para a amostra M1.

Para amostra M1 observamos apenas picos de maior energia em 1,83eV, 2,00eV e 2,19eV que são mais intensos e bem definidos nos pontos P2 e P3 que se tratam da região que possui a camada de hBN por cima. Não foi observado emissão em torno da energia do éxciton (1.6eV) que seria esperado para amostras de monocamadas. Estas emissões poderiam ser devido a possível contaminação pelo PDMS que corresponde ao

polímero usado na transferência. Para reduzir possíveis resíduos de polímero da amostra, foi também realizado posteriormente o procedimento de tratamento térmico (Procedimento descrito na secção 3.1.3). Após o tratamento térmico foi repetida a medida de fotoluminescência (Figura 34) que ilustra a permanência dos picos mesmo após o procedimento. Esses picos poderiam também ser devido a contribuição de emissão de defeitos no hBN. De forma geral, os dados obtidos para essa amostra indicam que a amostra M1 de MoWSe₂ possui várias camadas (semicondutor de gap indireto).

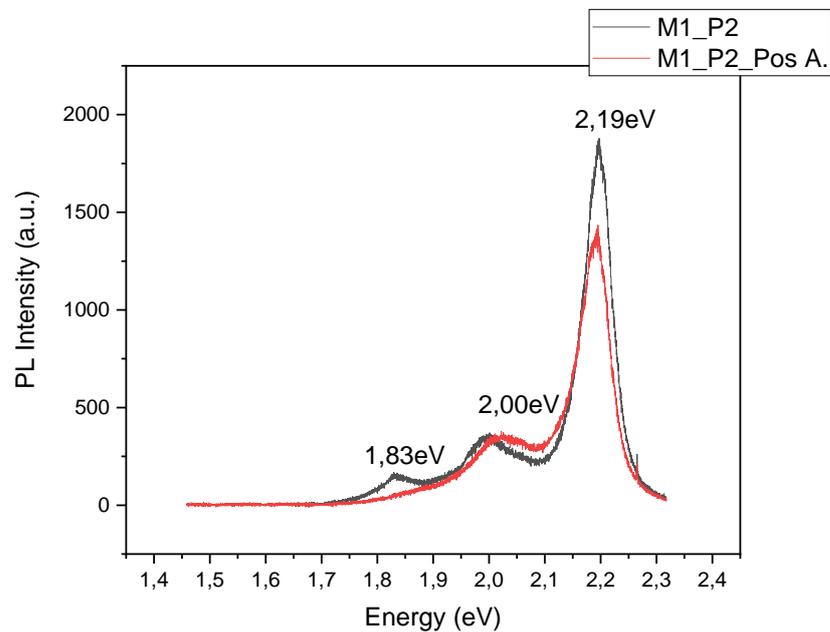


Figura 34: Espectro de fotoluminescência antes e depois do procedimento de tratamento térmico da amostra M1 na posição P2.

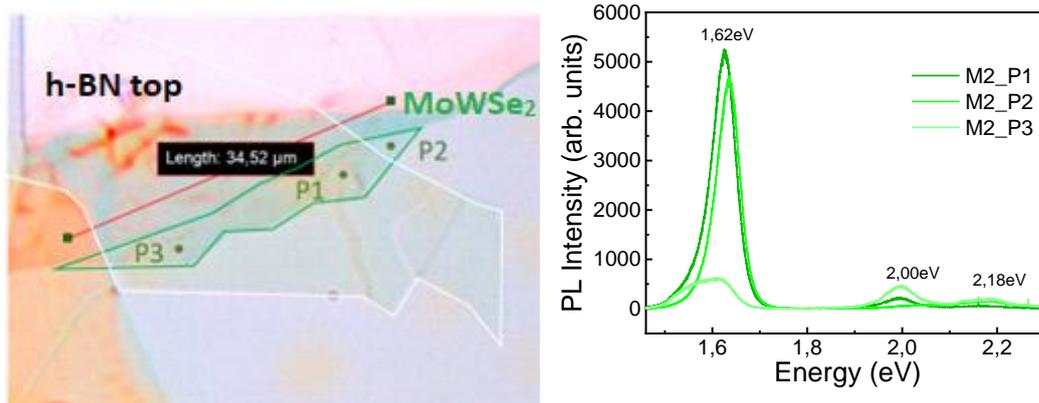


Figura 35: Imagem de microscópio óptico da amostra M2 com indicação de medidas realizadas e respectivos espectros de fotoluminescência em temperatura ambiente para a amostra M2.

A figura 35 ilustra os espectros de fotoluminescência da amostra M2. Nessa amostra foi possível observar uma emissão intensa na região esperada para emissão de monocamada de $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ (pico de energia em 1,62eV). As emissões mais intensas foram observadas nos pontos P1 e P2 e também foram observadas emissões em regiões de maior energia como na amostra M1, mas com intensidade bastante reduzida quando comparada com a emissão da monocamada de $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}$.

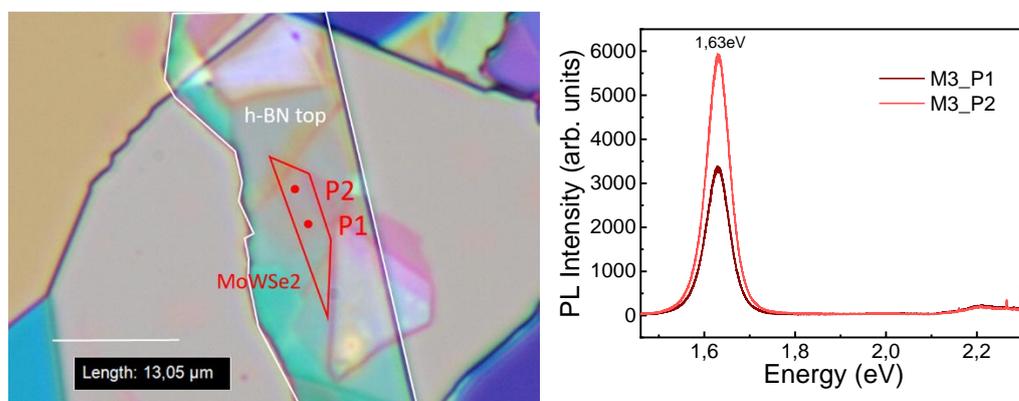


Figura 36: Imagem de microscópio óptico da amostra M3 com indicação da posição de medidas realizadas e respectivos espectros de fotoluminescência em temperatura ambiente para a amostra M3.

A figura 36 ilustra os espectros de fotoluminescência da amostra M3. Para a amostra M3 realizamos medidas em apenas dois pontos da amostra devido ao tamanho reduzido da mesma. Observamos uma emissão intensa característica de uma monocamada em 1,63eV. Por outro lado, não foram observadas emissões em energias mais altas. Observamos apenas uma pequena banda larga em 2,2eV que após o

procedimento de tratamento térmico foi bastante reduzido como podemos observar na figura 37.

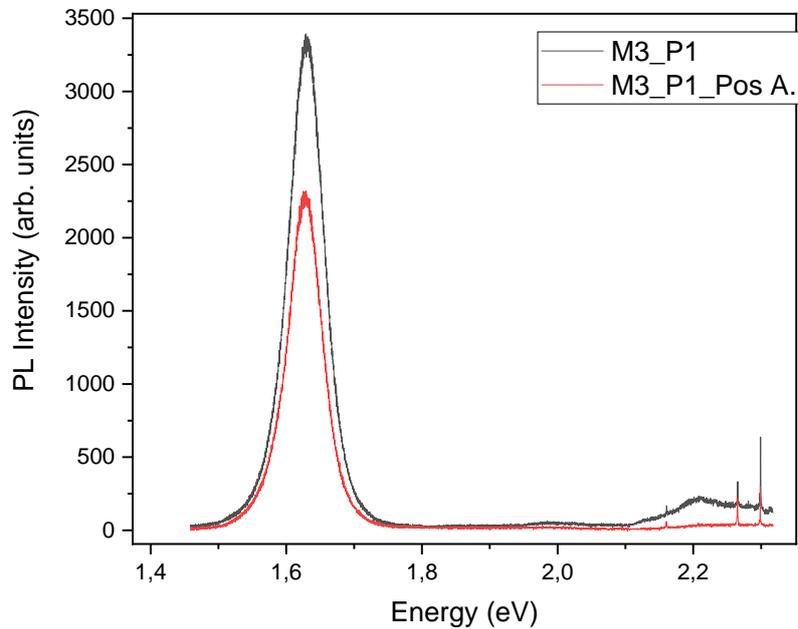


Figura 37: Espectro de fotoluminescência antes e depois do procedimento de annealing da amostra M3 na posição P1

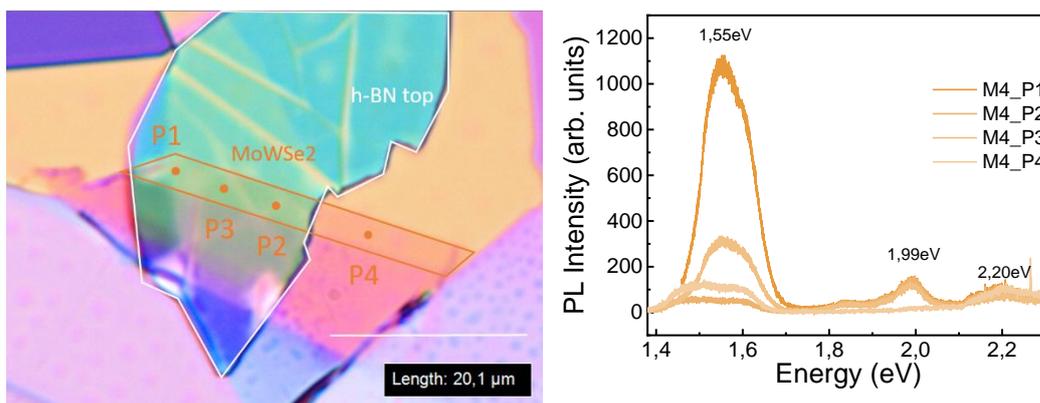


Figura 38: Imagem de microscópio óptico da amostra M4 com indicação da posição de medidas realizadas e respectivos espectros de fotoluminescência em temperatura ambiente para a amostra M4.

A figura 38 ilustra os espectros típicos de fotoluminescência em diversas posições da amostra M4. Observamos um espectro assimétrico com um pico em menor energia da ordem de 1,55eV. Esta redução de intensidade e da energia de emissão poderiam indicar que se trata de uma bicamada de MoWSe₂.

4.1.2 Raman

Com o intuito de garantir que a fase cristalina da monocamada não seja alterada durante o procedimento de tratamento térmico, as medidas de Raman também foram realizadas no CCEM-USP antes e depois do tratamento térmico (figura 39). Em ambas amostras, observamos o pico característico do modo de vibração A' do material em 248cm^{-1} sem alterações importantes na posição do pico e na largura de linha. Observamos também o pico de 520cm^{-1} que corresponde ao pico Raman característico do substrato de silício.

Com esse resultado foi possível substituir o valor da frequência obtida para A' na equação 1 para obter uma estimativa do valor da concentração x. Foi obtido $x=0,91$ muito diferente do valor nominal fornecido pelo fabricante. Substituindo o valor de PL obtido a temperatura ambiente para a amostra M3 na equação 2 (usando $1,65\text{eV}$ para energia do WSe_2 , $1,56\text{eV}$ para energia do MoSe_2 e $0,151$ valor experimental obtido para b) e foi obtido $x=0,91$ confirmando o resultado obtido na equação 1.

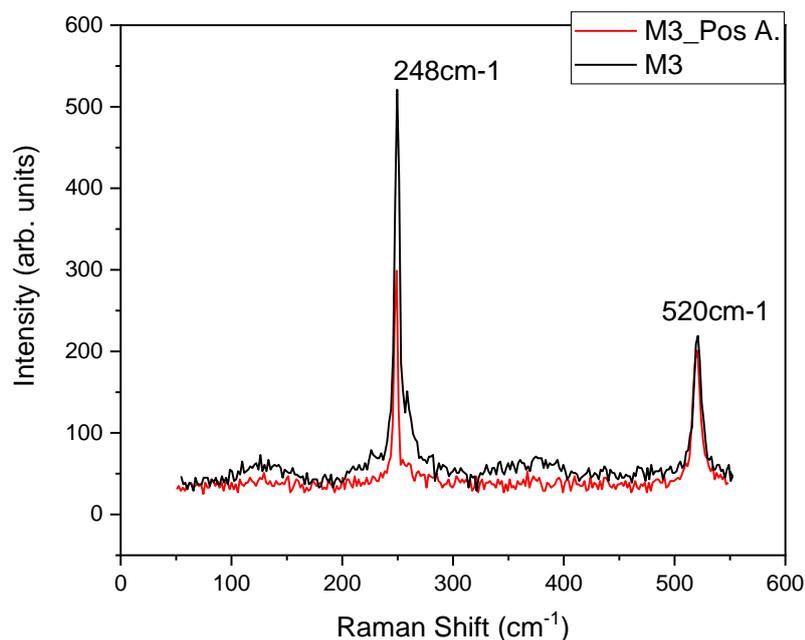


Figura 39: Espectro Raman da amostra M3 antes e depois do tratamento térmico.

4.2 Dependência da temperatura

Para compreender melhor as características foram realizadas medidas de fotoluminescência em algumas temperaturas. Realizamos medidas até 77K (nitrogênio líquido) no laboratório GOMA-UFSCAR. Realizamos também medidas em 4K no laboratório GNS com o auxílio do Prof. Dr. Marcio Daldin. Para comparar os resultados normalizamos os espectros (figura 40). Observamos um aumento na energia de emissão em baixas temperaturas como esperado, devido a variação do gap de energia com o decréscimo da temperatura. Em 4K observamos também uma banda de menor energia provavelmente devido a emissão de estados localizados.

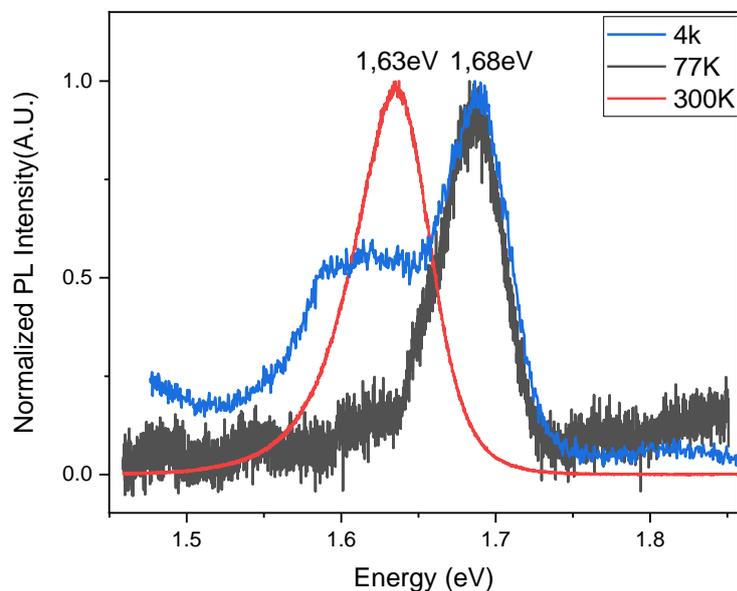


Figura 40: Variação do espectro de PL para diferentes temperaturas.

4.3 Propriedades óticas em baixa temperatura

4.3.1 Dependência da potência

Para entender a natureza dos picos observados em 4K foram realizadas medidas com diferentes potências do laser no intervalo de $0,5\mu\text{W}$ a $100\mu\text{W}$. Observamos uma diferença importante no comportamento dos picos em $1,60\text{eV}$ e $1,69\text{eV}$. Em particular, observamos que a intensidade relativa desses picos depende consideravelmente da potência do laser conforme ilustrado na figura 41.

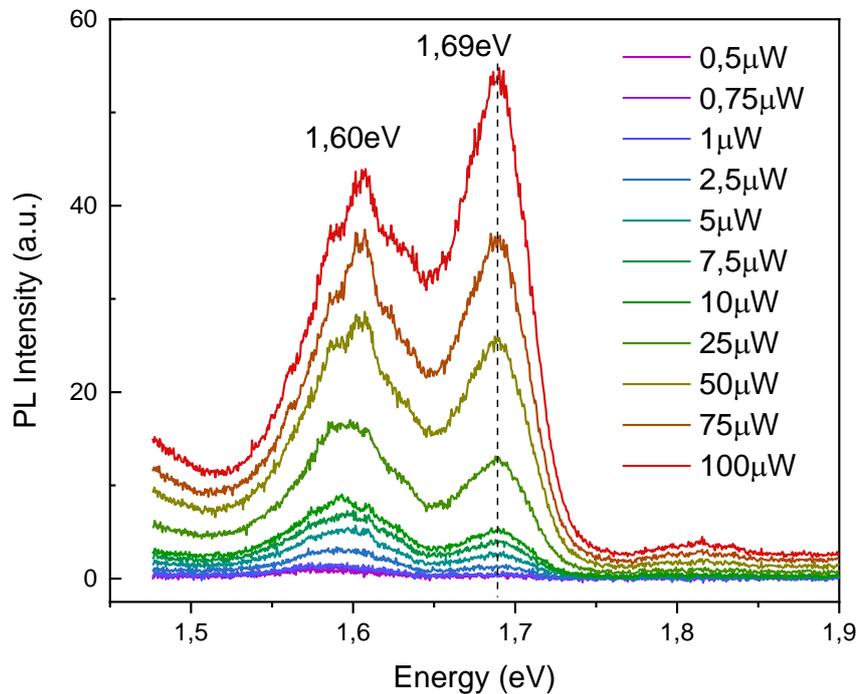


Figura 41: Espectros de fotoluminescência para diferentes potências de excitação.

Para analisar com mais detalhes a natureza destes picos fizemos a deconvolução das bandas através de fittings por funções gaussianas. A figura 42 ilustra a dependência da intensidade integrada versus potência do laser. Observamos uma dependência linear e realizamos ajustes usando a lei das potências $I = P^\alpha$ (SPINDLER *et al.*, 2019). Para o pico em 1,69 eV foi obtido um coeficiente angular $\alpha \approx 1$ característico de emissão de éxcitons. De acordo com trabalhos recentes na literatura o pico em 1,69eV poderia estar associado a formação trions do material (WU *et al.*, 2021). No entanto, essa possível interpretação só poderia ser confirmada por medidas de contraste de refletância em baixas temperaturas. No entanto, para o pico de menor energia (1,6 eV) foi observado um coeficiente angular $\alpha \approx 0,7$ indicando que se trata da emissão relativa a estados localizados (JOSHI *et al.*, 2020).

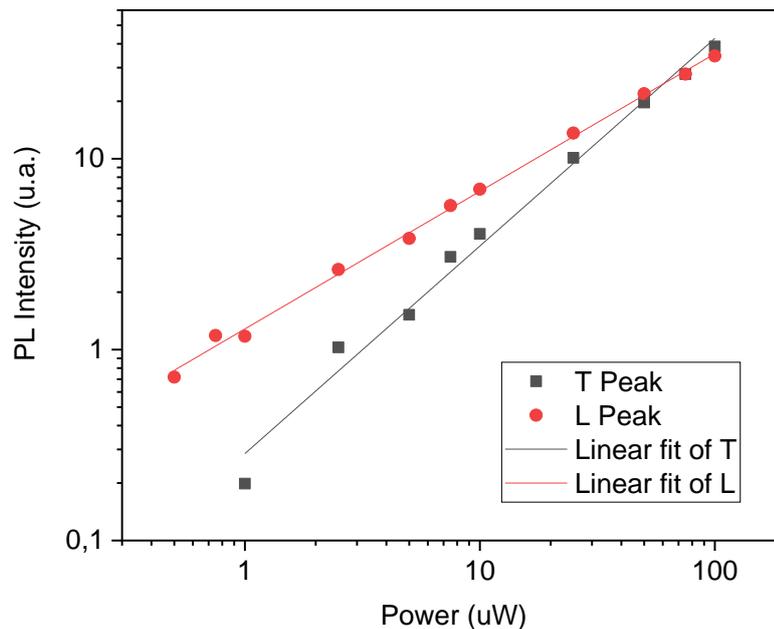


Figura 42: Fitting linear em escala logarítmica da variação da intensidade da fotoluminescência pela potência de excitação.

4.3.2 Magneto-PL

Realizamos também medidas de fotoluminescência resolvida em polarização circular com campo magnético (B) perpendicular (configuração Faraday) em 3.6K. Foram coletados os espectros de fotoluminescência circularmente polarizados a direita (σ^+) e a esquerda (σ^-). Foram aplicados campos entre 9T e -9T variando de 0,25T entre cada medida totalizando 72 espectros. A polarização detectada em campos positivos corresponde a polarização σ^+ . Conforme esperado, observamos que a energia do pico da emissão σ^- aumenta com o aumento de B e diminuiu para σ^+ para o pico de maior energia (figura 43). Para o pico associado com estados localizados não foi possível observar alteração nas posições dos picos.

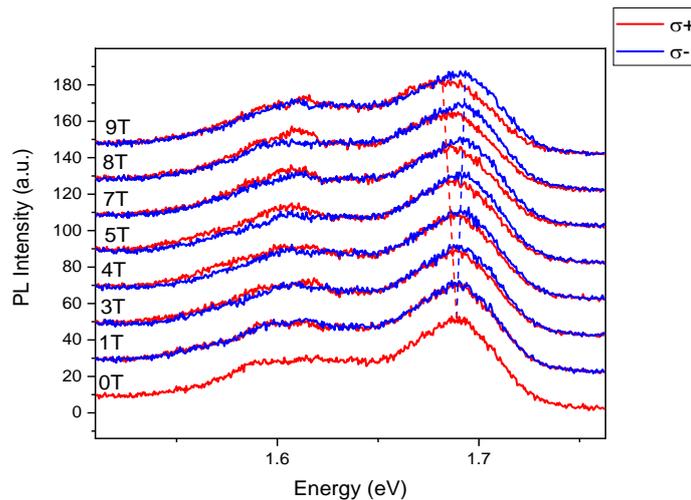


Figura 43: Espectros de fotoluminescência resolvido em polarização para diferentes campos magnéticos no pico de menor energia.

As bandas foram deconvoluídas usando funções gaussianas. Com isso determinamos o *splitting* de energia (ΔE) que é linear com campo (efeito Zeeman do vale). Fizemos os ajustes ΔE versus B usando a expressão: $\Delta E = g\mu_B B$, onde g é o fator g do vale e μ_B é o magnéton de Bohr e B é o campo magnético (figura 44). Em particular, analisamos apenas a banda de maior energia pois a banda de menor energia é muito larga e os picos não eram bem definidos. Obtivemos $g \approx -9,1$ para banda de maior energia. Esse valor é bastante próximo aos valores obtidos em uma referência anterior de $g \approx 8,3$ (WU *et al.*, 2021) onde o valor observado foi associado ao aumento do fator g devido efeitos de dopagem. No entanto, esse valor é também muito próximo do valor esperado para éxcitons/trions dark. De forma geral, para melhor compreensão deste resultado seria necessário realizar um estudo detalhado de PL versus temperatura e também de magneto-PL com campo magnético paralelo. Na presença de campo magnético paralelo esperamos observar um aumento considerável da intensidade de trion/exciton darks (ROBERT *et al.*, 2020) o que poderia evidenciar que este picos correspondem a emissão de estados darks. Como a banda observada é muito larga, é bastante difícil evidenciar as diferentes contribuições para essa banda. Uma possível explicação para a grande largura de linha dessa banda poderia ser devido a desordem da liga. Estudos complementares devem ser realizados no futuro próximo para entender melhor a natureza da dessa emissão como continuidade deste trabalho.

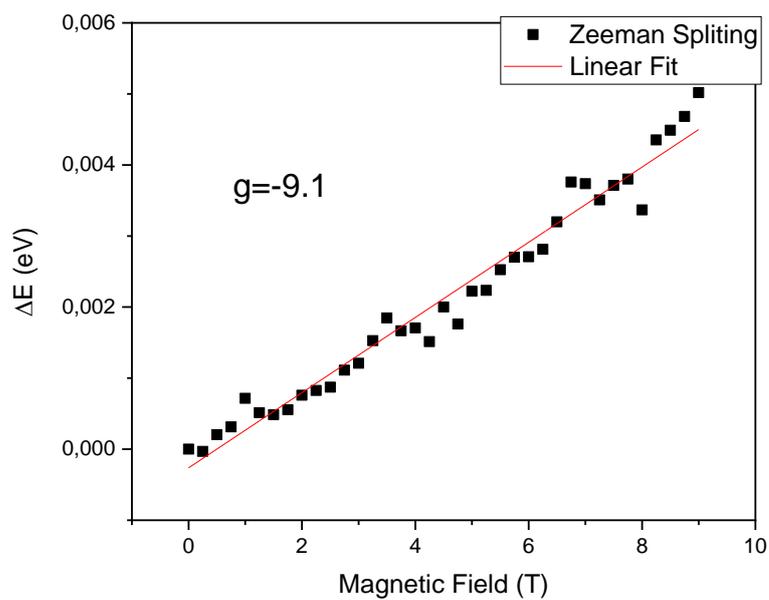


Figura 44: Diferença em energia dos picos de emissão $\sigma+$ e $\sigma-$ em função do campo magnético e fitting linear (curva vermelha) usado para o calculo do fator g.

5. Conclusões

Neste trabalho, preparamos diversas amostras de hBN-Mo_{0,5}W_{0,5}Se₂-hBN por esfoliação mecânica e transferência seca. Realizamos também caracterizações das propriedades óticas (fotoluminescência e Raman) dessas amostras em 300K. Para algumas amostras, observamos uma banda larga e intensa em torno de 1.63 eV que corresponde a pico de PL esperado para amostras de monocamadas de Mo_{0,5}W_{0,5}Se₂. Além disso, investigamos detalhadamente os espectros de fotoluminescência e magneto-fotoluminescência em baixas temperaturas. As medidas de magneto-PL foram realizadas com campo perpendicular a amostra. Em particular, observamos dois picos largos no espectro de fotoluminescência em 3.6K. Com o objetivo de entender a natureza destes picos, investigamos a dependência desses picos em função da potência de laser de excitação. Os resultados obtidos indicam que o pico de maior energia ocorre provavelmente devido a emissão de trions *bright* e *dark*. No entanto, estudos complementares de espectros de PL em função da temperatura, tempo de vida e de magneto-PL na presença de campo paralelo seriam necessários para uma melhor compreensão da natureza do pico de maior de energia. Por outro lado, o pico de menor energia foi claramente evidenciado, por medidas em função da temperatura, e associados a emissão de estados localizados.

Adicionalmente, evidenciamos efeito Zeeman do vale para o pico de maior energia e extraímos também o valor do fator g correspondente. Em particular, para o pico de maior energia, obtivemos um alto valor para o fator $g \approx -9,1$ que poderia ser devido a efeitos de interações Coulomb de muitos corpos induzidas por alta dopagem da amostra ou poderia ser devido a predominância da contribuição de trions *dark* que usualmente possuem altos valores. Em particular, a alta largura de linha dos picos de emissão da amostra poderia estar associada a uma possível desordem da liga o que poderia resultar na quebra das regras de seleção de transições óticas e consequentemente induzir uma emissão intensa de trions *darks*. No entanto, a compreensão da natureza da emissão de maior energia depende da realização de medidas complementares. Desta forma, pretendemos realizar no futuro próximo medidas complementares de refletância em baixa temperatura, estudos detalhados da dependência da PL com a temperatura e a magneto-PL na configuração Voigt (campo magnético paralelo ao plano das amostras). Com estes estudos complementares, pretendemos entender melhor os resultados obtidos para possível publicação futura de resultados obtidos nesse trabalho de mestrado.

6. Referencias

- AJAYAN, Pulickel; KIM, Philip; BANERJEE, Kaustav. Two-dimensional van der Waals materials. *Physics Today*, v. 69, n. 9, p. 38–44, 2016.
- APTE, Amey *et al.* Structural Phase Transformation in Strained Monolayer MoWSe₂ Alloy. *ACS Nano*, v. 12, n. 4, p. 3468–3476, 24 abr. 2018.
- CADIZ, F. *et al.* Excitonic linewidth approaching the homogeneous limit in MoS₂-based van der Waals heterostructures. *Physical Review X*, v. 7, n. 2, p. 1–12, 2017.
- CHERNIKOV, Alexey *et al.* Exciton Binding Energy and Nonhydrogenic Rydberg Series in Monolayer WS₂. v. 076802, n. August, p. 1–5, 2014.
- COVRE, F. S. *et al.* Revealing the impact of strain in the optical properties of bubbles in monolayer MoSe₂. *Nanoscale*, v. 14, n. 15, p. 5758–5768, 2022.
- FÖRSTE, Jonathan *et al.* Exciton g-factors in monolayer and bilayer WSe₂ from experiment and theory. *Nature Communications*, v. 11, n. 1, p. 1–8, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41467-020-18019-1>>.
- GEIM, A. K.; GRIGORIEVA, I. V. *Van der Waals heterostructures*. *Nature*. [S.l.: s.n.], 2013
- GRZESZCZYK, Magdalena; OLKOWSKA-PUCKO, Katarzyna; NOGAJEWSKI, Karol. Nanoscale the carrier concentration in hBN-encapsulated. p. 18726–18733, 2021.
- HSU, Wei Ting *et al.* Evidence of indirect gap in monolayer WSe₂. *Nature Communications*, v. 8, n. 1, p. 1–7, 2017.
- JOSHI, Jaydeep *et al.* Localized Excitons in NbSe₂-MoSe₂Heterostructures. *ACS Nano*, v. 14, n. 7, p. 8528–8538, 2020.
- KANG, Kibum *et al.* High-mobility three-atom-thick semiconducting films with wafer-scale homogeneity. p. 3–7, 2015.
- KITTEL, Charles. *Introduction to Solid State Physics*. 8th editio ed. [S.l.]: Wiley, 2005.
- KUC, Agnieszka; HEINE, Thomas. The electronic structure calculations of two-dimensional transition-metal dichalcogenides in the presence of external electric and magnetic fields. *Chemical Society Reviews*, v. 44, n. 9, p. 2603–2614, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4CS00276H>>.
- KUMAR, S; SCHWINGENSCHLO, U. Thermoelectric Response of Bulk and Monolayer MoSe₂

and WSe 2. 2015.

LI, Zhipeng *et al.* Revealing the biexciton and trion-exciton complexes in BN encapsulated WSe₂. *Nature Communications*, v. 9, n. 1, p. 1–7, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41467-018-05863-5>>.

MAK, Kin Fai *et al.* Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor. v. 136805, n. September, p. 2–5, 2010.

MAK, Kin Fai *et al.* Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical helicity. *Nature Nanotechnology*, v. 7, n. 8, p. 494–498, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2012.96>>.

MAN, Michael K L *et al.* Protecting the properties of monolayer MoS₂ on silicon based substrates with an atomically thin buffer. *Nature Publishing Group*, n. November 2015, p. 1–9, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep20890>>.

MARDER, M. P. *Condensed Matter Physics*. [S.l.]: Wiley, 2010.

MITIOGLU, Anatolie. *Crystals of Tungsten Dichalcogenides Using*. 2015.

MUELLER, Thomas; MALIC, Ermin. Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. *npj 2D Materials and Applications*, v. 2, n. 1, p. 1–12, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41699-018-0074-2>>.

NAGLER, Philipp *et al.* Zeeman Splitting and Inverted Polarization of Biexciton Emission in Monolayer WS₂. *Physical Review Letters*, v. 121, n. 5, 2018.

NAM, Dahyun; LEE, Jae Ung; CHEONG, Hyeonsik. Excitation energy dependent Raman spectrum of MoSe₂. *Scientific Reports*, v. 5, p. 1–6, 2015.

NOVOSELOV, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 22 out. 2004. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/10.1126/science.1102896>>.

OLKOWSKA-PUCKO, Katarzyna *et al.* Excitons and trions in WSe₂ monolayers. p. 1–11, 2022. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/2209.10521>>.

RANJAN, Pranay *et al.* Borophene: New Sensation in Flatland. *Advanced Materials*, v. 32, n. 34, p. 1–13, 2020.

ROBERT, C. *et al.* Measurement of the spin-forbidden dark excitons in MoS₂ and MoSe₂

- monolayers. *Nature Communications*, v. 11, n. 1, p. 1–8, 2020.
- SCURI, Giovanni *et al.* Large Excitonic Reflectivity of Monolayer MoSe₂ Encapsulated in Hexagonal Boron Nitride. *Physical Review Letters*, v. 120, n. 3, 18 jan. 2018.
- SIE, Edbert J. *et al.* Valley-selective optical Stark effect in monolayer WS₂. *Nature Materials*, v. 14, n. 3, p. 290–294, 2015.
- SOUBELET, P. *et al.* Resonance effects in the Raman scattering of monolayer and few-layer MoSe₂. *Physical Review B*, v. 93, n. 15, p. 1–9, 2016.
- SPINDLER, Conrad *et al.* Excitation-intensity dependence of shallow and deep-level photoluminescence transitions in semiconductors. *Journal of Applied Physics*, v. 126, n. 17, 2019.
- SPLENDIANI, Andrea *et al.* Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano Letters*, v. 10, n. 4, p. 1271–1275, 2010.
- TERRONES, H. *et al.* New First Order Raman-active Modes in Few Layered Transition Metal Dichalcogenides. *Scientific Reports*, v. 4, p. 1–9, 2014.
- WANG, Gang *et al.* Spin-orbit engineering in transition metal dichalcogenide alloy monolayers. *Nature Communications*, v. 6, p. 1–7, 2015.
- WANG, Han *et al.* BN/Graphene/BN transistors for RF applications. *IEEE Electron Device Letters*, v. 32, n. 9, p. 1209–1211, 2011.
- WANG, Qing Hua *et al.* Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, v. 7, n. 11, p. 699–712, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2012.193>>.
- WANG, Zhongying; MI, Baoxia. Environmental Applications of 2D Molybdenum Disulfide (MoS₂) Nanosheets. *Environmental Science and Technology*, v. 51, n. 15, p. 8229–8244, 2017.
- WU, Lishu *et al.* Observation of Strong Valley Magnetic Response in Monolayer Transition Metal Dichalcogenide Alloys of Mo_{0.5}W_{0.5}Se₂ and Mo_{0.5}W_{0.5}Se₂/WS₂ Heterostructures. *ACS Nano*, v. 15, n. 5, p. 8397–8406, 25 maio 2021.
- YE, Jialiang *et al.* Exciton valley dynamics in monolayer Mo_{1-x}W_xSe₂ (x = 0, 0.5, 1). *Applied Physics Letters*, v. 111, n. 15, p. 0–5, 2017.
- YE, Jialiang *et al.* Nonlinear dynamics of trions under strong optical excitation in monolayer

MoSe₂. *Scientific Reports*, v. 8, n. 1, p. 1–8, 2018. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-018-20810-6>>.

YOU, Long *et al.* Broad-Range Modulation of Light Emission in Two-Dimensional Semiconductors by Molecular Physisorption Gating. 2013.

ZHANG, Mei *et al.* Two-Dimensional Molybdenum Tungsten Diselenide Alloys : and Electrical Transport. *ACS Nano*, v. 8, n. 7, p. 7130–7137, 2014.

ZHENG, Yu Jie *et al.* Point Defects and Localized Excitons in 2D WSe₂. *ACS Nano*, v. 13, n. 5, p. 6050–6059, 2019.

ZHOU, You *et al.* Probing dark excitons in atomically thin semiconductors via near-field coupling to surface plasmon polaritons. *Nature Nanotechnology*, v. 12, n. 9, p. 856–860, 2017.