



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

CAMILA CAVALINI

**Propriedades Ópticas e Magneto-Ópticas de Heteroestruturas  $\text{WSe}_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$**

SÃO CARLOS - SP  
Fevereiro de 2024



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

**Propriedades Ópticas e Magneto-ópticas de Heteroestruturas  $WSe_2/\beta-Ga_2O_3$**

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

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 2024

## **Agradecimentos**

Gostaria de expressar minha gratidão àqueles que tornaram possível a realização deste trabalho.

Primeiramente, quero dedicar um agradecimento especial aos meus pais, Valdemir e Rosângela, cujo amor incondicional, apoio incansável e crença constante em mim foram fundamentais. Suas palavras de incentivo nos momentos mais desafiadores foram uma luz que guiou meu caminho ao longo desta jornada.

Agradeço também aos meus amigos André e Gustavo, cuja presença e apoio moral foram um verdadeiro suporte durante os períodos mais exigentes desta pesquisa.

Às minhas amigas Leticia e Flávia, quero expressar minha sincera gratidão por estarem sempre ao meu lado, compartilhando tanto os altos como os baixos desta jornada acadêmica. Sua amizade e apoio foram um grande conforto para mim.

À minha amiga Carol, que além de amiga é minha irmã escolhida pela vida, agradeço por sua presença constante, por seu carinho e por ser uma fonte inesgotável de força e inspiração.

À minha amiga Alessandra, cuja ajuda e apoio foram inestimáveis durante este percurso. Suas palavras de encorajamento e momentos de descontração foram essenciais para que eu chegasse até aqui.

Além disso, gostaria de expressar minha gratidão aos meus colegas de laboratório, Caique e César, cujo conhecimento compartilhado e ajuda foram fundamentais para o progresso deste trabalho.

Finalmente, gostaria de dedicar um agradecimento especial às minhas orientadoras, Yara e Ingrid, cuja orientação perspicaz, apoio e compromisso foram fundamentais para o desenvolvimento deste estudo.

A todos vocês, meu mais sincero obrigada.

*"Future's gonna be okay, look at the mirror and I see no pain."*

*Agust D*

## RESUMO

Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) têm sido alvo de estudos intensos nos últimos anos devido às suas propriedades singulares. Em sua configuração tridimensional (3D), são caracterizados como semicondutores de *gap* indireto, mas quando reduzidos a uma camada única (monocamada), tornam-se materiais de *gap* direto. Por outro lado, o óxido de gálio monoclinico ( $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ) tem despertado grande interesse devido às suas notáveis características: um amplo *gap*, variando de 4,6 a 4,9 eV, alta mobilidade eletrônica, ultrapassando os 200  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , e uma elevada resistência a campos elétricos, atingindo aproximadamente 8 MV/cm. Embora não apresente uma estrutura de van der Waals como os TMDs, sua organização cristalina possibilita a esfoliação e a associação com materiais bidimensionais (2D).

Este estudo se concentra na investigação das propriedades ópticas e magneto-ópticas de uma monocamada de disseleneto de molibdênio ( $\text{WSe}_2$ ), um TMD, depositada sobre *flakes* e cristais *bulk* de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , sob a influência de campos magnéticos perpendiculares de até 9T. Além de obter amostras de alta qualidade que mantiveram uma estabilidade temporal notável, identificamos diversos picos de emissão distintos, associados à presença de éxcitons localizados devido a defeitos na estrutura. Realizamos uma análise detalhada da fotoluminescência em temperatura ambiente e baixas temperaturas, e também da magneto-fotoluminescência, incluindo a determinação dos fatores *g* dos picos identificados. Os resultados revelaram a presença de diferentes defeitos influenciando a localização dos éxcitons no  $\text{WSe}_2$ .

Nossos estudos indicam que o  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  é um material dielétrico promissor para materiais bidimensionais (2D), capaz de abrir novas perspectivas na exploração de princípios de física fundamental, com potencial aplicação em optoeletrônica e tecnologias de informação quântica.

**Palavras chave:** TMDs, semicondutores, óxido de gálio monoclinico,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , materiais bidimensionais,  $\text{WSe}_2$ , propriedades ópticas, fotoluminescência, magneto-fotoluminescência, PL.

## ABSTRACT

Transition metal dichalcogenides (TMDs) have been the subject of intense study in recent years due to their unique properties. In their three-dimensional configuration (3D), they are known as indirect bandgap semiconductors, but when reduced to a single layer (monolayer), they become direct bandgap materials. On the other hand, monoclinic gallium oxide ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) has sparked great interest due to its remarkable characteristics: a wide bandgap ranging from 4.6 to 4.9 eV, high electron mobility exceeding 200 cm<sup>2</sup>/Vs, and high resistance to electric fields reaching approximately 8 MV/cm. Although it does not possess a van der Waals structure like TMDs, its crystalline organization enables exfoliation and association with two-dimensional (2D) materials.

This study focuses on investigating the optical and magneto-optical properties of a monolayer of molybdenum diselenide (WSe<sub>2</sub>), a TMD, deposited on flakes and bulk crystals of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, under the influence of perpendicular magnetic fields up to 9T. In addition to obtaining high-quality samples that maintained notable temporal stability, we identified several distinct emission peaks associated with the presence of localized excitons due to defects in the band structure. We conducted a detailed analysis of photoluminescence at room temperature and low temperatures, as well as magneto-photoluminescence, including the determination of the g-factors of the identified peaks. The results revealed the presence of different defects influencing the localization of excitons in WSe<sub>2</sub>.

Our studies indicate that  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is a promising dielectric material for two-dimensional (2D) materials, capable of opening new perspectives in the exploration of fundamental physics principles, with potential applications in optoelectronics and quantum information technologies.

**Keywords:** TMDs, semiconductors, monoclinic gallium oxide,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, two-dimensional materials, WSe<sub>2</sub>, optical properties, photoluminescence, magneto-photoluminescence, PL.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

**Figura 1:** **a)** Esquema da formação de heteroestruturas de van der Waals (esquerda) e representação de monocamadas de  $WSe_2$ ,  $MoS_2$ , h-BN e grafeno (direita). Fonte: Imagem adaptada de [2] **b)** Visão geral da estrutura de banda eletrônica dos TMDs, destacando a variação geral do *band gap*. Fonte: Imagem adaptada de [6] **c)** Diagrama de alinhamento de bandas exibindo as posições absolutas das bordas das bandas e *gaps* de energia para TMDs semicondutores. Fonte: Imagem adaptada de [6] **d)** Esquema de fabricação de um emissor de fótons únicos (SPE) por nanoindentação em uma monocamada de  $WSe_2$ . Fonte: Imagem retirada de [16] **e)** Ilustração esquemática de uma monocamada de  $WSe_2$  sobre um substrato de vidro de borogermanato, cuja nano-rugosidade do vidro é revelada através da imagem de AFM (Microscopia de Força Atômica). Fonte: Imagem retirada de [17] **f)** Passivação em larga escala da monocamada de  $WS_2$  com vidro ultrafino de  $Ga_2O_3$ . Fonte: Imagem retirada de [18] **g)** Vista esquemática 3D da arquitetura de um dispositivo FET: mostrando uma junção p-n formada por  $MoTe_2/Ga_2O_3$  [19] e **h)** de uma heterojunção  $WSe_2/Ga_2O_3$  num substrato de  $SiO_2/Si$ . Fonte: Imagem retirada de [20].....16

**Figura 2.1:** Exemplo de bandas de dois semicondutores: Silício (*gap* indireto) e Arseneto de Gálio (*gap* direto). Fonte: Imagem retirada de [21].....20

**Figura 2.2:** Tabela periódica com destaque para os metais de transição (em azul) e calcogênios (em laranja), cujas combinações formam TMDs na forma  $MX_2$ , com estrutura lamelar. Fonte: Imagem adaptada de [22].....21

**Figura 2.3:** Configuração cristalina dos distintos polimorfos: **a)** 1T (possuindo simetria trigonal, contendo uma monocamada por célula unitária e coordenação octaédrica), **b)** 2H (exibindo simetria hexagonal, com duas monocamadas por célula unitária e coordenação trigonal prismática), e **c)** 3R (caracterizado por simetria romboédrica, apresentando três monocamadas por célula unitária). A célula unitária é delineada pela linha vermelha, com os átomos calcogênios (X) representados em amarelo e os metais de transição (M) em azul. Fonte: Imagem retirada de [23].....22

**Figura 2.4:** Disposição atômica de um TMD em uma camada cristalina, com um contorno em preto destacando uma célula unitária e representação da primeira zona de Brillouin para TMDs. Fonte: Imagem adaptada de [24]. .....23

**Figura 2.5: a)** Cálculo DFT da estrutura de bandas do  $WSe_2$ . Na sua forma *bulk* (3D), o máximo da banda de valência (MBV) e o mínimo da banda de condução (MBC) não estão localizados no mesmo vetor de onda, mas sim em pontos diferentes K e Q. Quando há redução na dimensionalidade (monocamada à direita), os pontos K e Q se aproximam, resultando na coincidência do MBV e do MBC no ponto K da monocamada. Esse efeito leva à formação de um *gap* direto na monocamada. **b)** 1ª zona de Brillouin 2D dos TMDs com os pontos K e K- e os spins dos vales alternados. Fonte: Imagens adaptadas de [25,26].....24

**Figura 2.6:** Formação de éxcitons em *bulk* (3D) e em uma monocamada (2D) de TMD. É importante destacar que a blindagem dielétrica possui um efeito significativo em ambos os casos. **b)** Impacto da dimensionalidade nas propriedades eletrônicas e excitônicas. A transição da dimensionalidade tridimensional para a bidimensional provoca 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: Imagem retirada de [30].....25

**Figura 2.7:** Diagrama de sub-bandas de energia nos pontos K+ e K- da zona de Brillouin 2D. **a)** Esquema para o  $MoSe_2$  (bright material) e **b)**  $MoS_2$ ,  $WSe_2$  e  $WS_2$  (dark materials). 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: Imagem retirada de [31].....25

**Figura 2.8: a)** Éxcitons possíveis no  $WSe_2$  (representados por ovais na imagem). Éxcitons *dark*, proibidos em momento, consistem em elétrons e buracos localizados em vales diferentes no espaço de momento. Éxcitons *dark*, proibidos em spin,

consistem em elétrons e buracos com spins opostos. Esses estados não podem ser acessados por luz devido às regras de seleção já comentadas. Elétrons e buracos em éxcitons localizados são aprisionados em um potencial induzido por impurezas ou tensão local. Fonte: Imagem retirada de [35]. **b)** Espectro PL de monocamada de  $WSe_2$  dopada tipo  $n$ , em 4.2K. No espectro, é possível observar éxcitons e trions *bright* e *dark*, biéxcitons, trion singleto (a transição acontece no mesmo vale) e tripleto (envolve vales diferentes). Fonte: Imagem adaptada de [75].....27

**Figura 2.9:** Esquema das bandas de condução e valência para o  $WSe_2$  sem e com campo magnético perpendicular aplicado. As setas representam a orientação do spin e  $\sigma^+$  e  $\sigma^-$  a polarização para seleção do vale. XA e XB são as transições de menor e maior energia, respectivamente. Fonte: Imagem adaptada de [3].....29

**Figura 2.10:** **a)** Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de um substrato de nanopilares fabricado por litografia de feixe de elétrons. Barra de escala preta, 2  $\mu m$ . **b)** Ilustração do método de fabricação: esfoliação mecânica em PDMS e deposição viscoelástica a seco no substrato padronizado. **c)** AFM de uma monocamada de  $WSe_2$  em um nanopilar. **d)** Imagem de microscopia óptica de campo escuro. **e)** Espectros de PL obtidos mostrando a presença de picos finos em cada localização de nanopilar. **f)** Medidas de correlação de segunda ordem de fótons ( $g(2)$ ). Essa medida é feita para verificar se as emissões são de fato fótons únicos (apenas um fóton é emitido por vez). Fonte: Imagem retirada de [44].....30

**Figura 2.11:** **a)** Ativação de SPEs induzida por deformação em uma monocamada de  $WSe_2$ . **b)** Conjunto de emissores quânticos controlados por em  $WSe_2$  por meio de engenharia de deformação. Fonte: Imagem adaptada de [49].....31

**Figura 2.12:** Célula unitária atômica de  $\beta-Ga_2O_3$ . Fonte: Imagem retirada de [42].....32

**Figura 2.13:** Estrutura de banda simplificada do  $\beta-Ga_2O_3$ . O mínimo da banda de condução ocorre no centro da zona ( $k = 0$ ). O *bandgap* indireto é mostrado. Fonte: Imagem retirada de [52].....33

**Figura 2.14:** a) Processo de esfoliação do  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . b) Espectros Raman para a amostra em sua forma 3D. c) Espectros Raman para a amostra em sua forma esfoliada. Fonte: Imagens adaptadas de [15].....34

**Figura 3.1:** a) Cristal *bulk* (3D) utilizado na esfoliação do  $\text{WSe}_2$ . Fonte: HQ Graphene. b) Cristal *bulk* de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  utilizado tanto na esfoliação quanto como substrato. Fonte: autora. c) Representação de esfoliação mecânica com fita e transferência para o substrato. Inicialmente tem-se o cristal 3D, representado na cor preta, que entra em contato com a fita, deixando algumas camadas na face colante. Em seguida, a fita com as camadas é colocada em contato com o substrato, fazendo a transferência. [55] d) *Flake* de  $\text{WSe}_2$ , obtida através de a), mapeado no PDMS transparente. A parte pontilhada delimita a monocamada. e) *Flake* de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , obtido através de b), num substrato de  $\text{Si/SiO}_2$ . Fonte: autora.....36

**Figura 3.2:** Esquema do sistema de transferência. a) Configuração experimental empregada para o processo de transferência a seco. FONTE: Referência [4]. b) Imagem sistema de transferência LAM. c) Indicação de apetrechos. d) controlador de temperatura do suporte de substrato (imagens tiradas pela autora) .....37

**Figura 3.3:** Esquema de montagem do sistema de micro-fotoluminescência. Fonte: autora.....38

**Figura 3.4:** Curva espectral da CCD iDus-420-ANDOR. A linha em vermelho tracejado BR-DD corresponde a CCD utilizada no laboratório. Fonte: Imagem retirada de [56].....39

**Figura 3.5:** Mesa óptica com setup de  $\mu\text{PL}$  utilizado no laboratório GOMA. Fonte: autora.....40

**Figura 3.6:** a) Esquema simples de montagem MPL com principais componentes. b) Elementos utilizados no caminho óptico de um sistema de MPL. Fonte: autora .....41

<b>Figura 3.7:</b> Curva de transmissão para uma lente N-BK7. Fonte: Imagem adaptada de [56].....	41
<b>Figura 3.8:</b> Picos típicos de espalhamento Rayleigh e Raman. A intensidade no processo Stokes é tipicamente maior do que no processo anti-Stokes. Fonte: imagem retirada de [24].....	43
<b>Figura 3.9:</b> Modos normais de vibração: $A_{1g}$ , $E^1_{1g}$ , $E^1_{2g}$ e $E^2_{2g}$ são modos Raman ativos, $A^2_{2u}$ e $E^2_{1u}$ são ativados apenas via radiações infravermelhas. Os átomos de metal de transição estão representados em azul e átomos de calcogênios estão representados em laranja os. Os modos $A_{1g}$ e $E^1_{2g}$ destacados pela linha azul tracejada são os principais modos observados no espectro Raman de TMDs. Fonte: imagem retirada de [24].....	44
<b>Figura 3.10:</b> Espectros Raman de poucas camadas de $WSe_2$ com diferentes comprimentos de onda de excitação; <b>a)</b> 488nm; <b>b)</b> 514,5nm; <b>c)</b> 633nm; <b>d)</b> 647nm. Fonte: imagem adaptada de [58].....	45
<b>Figura 3.11:</b> Espectro Raman de uma monocamada de $WSe_2$ com identificação de picos. Fonte: imagem retirada de [59].....	45
<b>Figura 3.12:</b> Espectroscopia Raman típica para o $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ com modos de vibração indicados. Fonte: imagem retirada de [76].....	46
<b>Figura 3.13:</b> Equipamento para PL e Raman HORIBA LabRam HR Evolution UV-Vis-NIR (200-1200 nm). Fonte: imagem retirada de [60].....	46
<b>Figura 4.1:</b> <b>a)</b> Monocamada de $WSe_2$ (delimitada pela linha pontilhada), ainda sobre PDMS. <b>b)</b> e <b>c)</b> <i>Flakes</i> de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ esfoliado transferidos num substrato de Si/SiO <sub>2</sub> . Fonte: autora.....	47
<b>Figura 4.2:</b> Espectros Raman a 300 K para o cristal <i>bulk</i> de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (preto) e <i>flake</i> de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ em SiO <sub>2</sub> (vermelho) utilizando uma excitação a laser de 532 nm.....	48

**Figura 4.3:** **a)** Imagem AFM de um *flake* representativo de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  com uma grande varredura de área, e **b)** o perfil de altura correspondente adquirido na linha branca em a) Fonte: autora.....49

**Figura 4.4:** Heteroestruturas de  $\text{WSe}_2$  sobre  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  no substrato de  $\text{SiO}_2$ . O *flake* em verde/ciano corresponde ao óxido de gálio esfoliado e as áreas delimitadas correspondem às monocamadas de  $\text{WSe}_2$ . Fonte: autora. ....49

**Figura 4.5:**  $\text{WSe}_2$  transferido sobre cristal 3D de óxido de Gálio na forma de substrato. A parte pontilhada é uma monocamada de  $\text{WSe}_2$  e a parte branca/azul é sua forma *bulk*. Fonte: autora. ....50

**Figura 4.6:** **a)** Espectro de PL em temperatura ambiente (300 K) das amostras  $\text{WSe}_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (azul) e  $\text{WSe}_2/\text{cristal-}\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (rosa). Potência de 150  $\mu\text{W}$  e excitação de 532 nm. Banda larga com a posição consistente com a literatura. **b)** Espectro de PL em 77 K de  $\text{WSe}_2/\text{cristal-}\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , com excitação de 532 nm, potência de 90  $\mu\text{W}$ . Largura de linha do éxciton de aproximadamente 16 meV e separação entre picos de aproximadamente 40 meV. **c)** Espectro de PL em 77 K de  $\text{WSe}_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , com excitação de 532 nm, potência de 90  $\mu\text{W}$ . Largura de linha do éxciton de aproximadamente 17 meV e separação entre picos de aproximadamente 30 meV .....51

**Figura 4.7:** **a)** Imagem de microscópio óptico de uma heteroestrutura típica de  $\text{WSe}_2/\text{hBN}/\text{SiO}_2$ . **b)** Espectros PL típicos para diferentes posições do laser são mostrados em a), que inclui as regiões de  $\text{WSe}_2/\text{hBN}$  e  $\text{WSe}_2/\text{SiO}_2$ . **c)** Detalhes do pico de PL do éxciton (X) mostrando o ajuste da curva usando uma função gaussiana e o valor extraído da largura total a meia altura (FWHM). **d)** Imagem de microscópio óptico da heteroestrutura de  $\text{WSe}_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . **e)** Espectros PL para as regiões de  $\text{WSe}_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  e  $\text{WSe}_2/\text{SiO}_2$ . **f)** Detalhes do pico de PL do éxciton mostrando os valores de FWHM extraídos para ambas as regiões .....53

**Figura 4.8:** Comparação do espectro de PL em 3.6 K das amostras  $WSe_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (linha vermelha) e  $WSe_2/\text{cristal-}\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (linha preta). Foi utilizada uma potência de 90  $\mu\text{W}$  e excitação de 660 nm, com grade de 150 l/mm .....54

**Figura 4.9:** Mapa de cores da intensidade de  $\mu\text{-PL}$  circularmente polarizada em função do campo magnético perpendicular, utilizando uma excitação a laser polarizada linearmente de 660 nm a 3,6 K, com um espectrômetro de grade de 150 l/mm para as amostras **a)**  $WSe_2/(\text{cristal})\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  e **b)**  $WSe_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  .....55

**Figura 4.10:** **a)** Representação esquemática da heteroestrutura  $WSe_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . **b)** Imagem de microscopia óptica da heteroestrutura. **c)** Imagem de topografia AFM na região do quadrado preto em b), com a linha de perfil AFM correspondente adquirida (linha azul-cerúleo). **d)** Espectros de PL para diferentes posições, P1, P2 e P3 em na figura de microscopia óptica, a 3,6 K. A energia do laser de excitação é 1,88 eV (660 nm) e a potência do laser é 50  $\mu\text{W}$ , e grade de resolução de 600 l/mm.....56

**Figura 4.11:** **a)** Espectro de Fotoluminescência a 3,6 K. **b)** Valores de largura total a meia altura (FWHM) para diferentes energias de pico de PL .....57

**Figura 4.12:** **a)** Imagem de microscópio óptico de outra amostra de  $WSe_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . **b)** Espectro de Fotoluminescência a 3.6 K, com uma excitação a laser de 50  $\mu\text{W}$  e 660 nm. O espectro de PL foi medido ao redor da posição do ponto vermelho em a) .....58

**Figura 4.13:** **a)** Dependência da potência do laser nos espectros de fotoluminescência do  $WSe_2$ . **b)** Intensidade de PL em função da potência do laser para o pico de PL em 1,682 eV .....59

**Figura 4.14:** **a)** Mapa de cores que representa a dependência temporal de emissão de  $\mu\text{-PL}$  na faixa de 1.65-1.70 eV (foco nos picos finos), mostrando efeitos de oscilação e **b)** na região espectral de emissões de éxcitons e trions para outra

posição do laser. **c)** Mapa de cores da intensidade de emissão linearmente polarizada em função do ângulo de polarização no plano.....60

**Figura 4.15:** Mapa de cores da intensidade de PL resolvida circularmente em função do campo magnético fora do plano (perpendicular) positivo e negativo, a 3,6 K .....61

**Figura 4.16: a) e b)** Mapa de cores da intensidade de  $\mu$ -Fotoluminescência resolvida circularmente em função do campo magnético perpendicular, positivo e negativo, respectivamente. Essas medidas de magneto-PL foram realizadas utilizando excitação a laser polarizada linearmente a 3,6 K .....61

**Figura 4.17:** Separação de energia em relação ao campo magnético dos pontos marcados na Figura 4.16-a) . Os fatores  $g$  correspondentes estão indicados nos respectivos gráficos .....62

**Figura 4.18:** Separação de energia em relação ao campo magnético dos pontos marcados na Figura 4.16-b) . Os fatores  $g$  correspondentes estão indicados nos respectivos gráficos .....63

**Figura 4.19:** Energy Splitting do éxciton em relação ao campo magnético e o seu respectivo fator  $g$  .....64

**Figura 4.20:** Tabela contendo os picos de emissão analisados, seus fatores  $g$  e possíveis origens.....64

**Figura 4.21:** Medida de fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL) para os picos de PL em 1,664 eV e 1,682 eV a 3,6 K. As linhas tracejadas representam ajustes exponenciais de dois termos, e a linha cinza representa a função de resposta interna do laser (IRF) .....65

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>19</b>
2.1. Semicondutores	19
2.2. Dicalcogenetos de Metais de Transição	20
2.3. Disseleneto de Tungstênio e Complexos Excitônicos	26
2.6. Óxido de Gálio	32
<b>3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>35</b>
3.1. Preparação de Amostras	35
3.2. Fotoluminescência e Magneto-Fotoluminescência	37
2.3. Raman	42
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>47</b>
<b>5. CONCLUSÕES</b>	<b>67</b>
<b>6. LISTA DE PRODUÇÕES BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>68</b>
<b>7. REFERÊNCIAS</b>	<b>69</b>

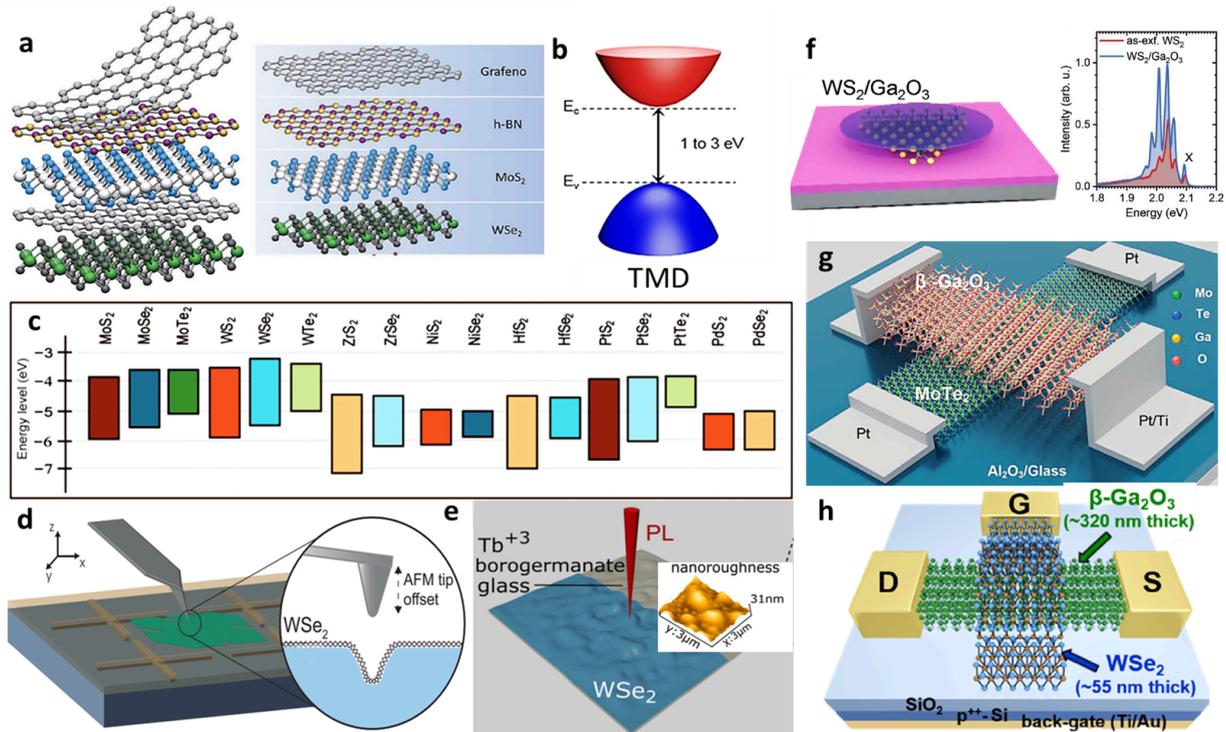
## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o campo de pesquisa sobre materiais de van der Waals (vdW) tem se destacado, impulsionado tanto por seu impacto na física fundamental quanto pelas promissoras aplicações em optoeletrônica, spintrônica e computação quântica [1-5]. Nesses materiais, ligações covalentes fortes proporcionam estabilidade no plano enquanto forças de vdW, relativamente fracas, são suficientes para manter a estrutura do empilhamento. Eles podem ser combinados e empilhados entre si, dando origem às denominadas heteroestruturas de vdW [2], conforme mostrado na Figura 1-a. Nessas heteroestruturas, pode haver uma combinação das propriedades intrínsecas desses materiais, o que abre caminho para a construção de dispositivos com uma grande variedade de propriedades físicas, além do surgimento de novas propriedades [1-3].

Em particular, as heteroestruturas de vdW baseadas em dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) têm despertado considerável interesse, destacando-se pelos fenômenos físicos emergentes, tais como, por exemplo, alta mobilidade eletrônica para o MoS<sub>2</sub> (Dissulfeto de Molibdênio) sobre uma camada de h-BN (Nitreto de Boro hexagonal) [4], padrões Moiré no confinamento excitônico em heteroestruturas de MoSe<sub>2</sub> e WS<sub>2</sub> [5], e pelas potenciais aplicações em dispositivos optoeletrônicos [3-5]. Os TMDs, quando em multicamadas (*bulk*), apresentam-se como semicondutores de *gap* indireto, contrastando com sua forma de monocamadas, na qual são semicondutores de *gap* direto [3]. Alguns desses TMDs semicondutores, como o WSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub> e o MoS<sub>2</sub> apresentam emissão luminosa na faixa do visível (Figuras 1-b e 1-c), o que possibilita diversas aplicações, como por exemplo em LEDs (Diodos emissores de Luz) de alta eficiência [6].

A monocamada dos TMDs semicondutores é caracterizada por dois vales inequivalentes  $\pm K$  e éxcitons robustos, cruciais para aplicações em optoeletrônica [1-3,6]. Além disso, considerando as propriedades optoeletrônicas, na forma de monocamadas, existem alguns fatores que devem ser considerados, como defeitos/dopagem, o substrato, deformações e a sua sensibilidade ao ambiente [7-9]. E, por isso, um assunto de interesse é o estudo da influência dos substratos associado à busca por camadas de proteção (materiais isolantes) que minimizem os efeitos indesejados: transferência de carga, tensão mecânica, entre outros [10,11].

Além disso, mais recentemente há um crescente número de estudos visando a geração de emissores de fótons únicos em monocamadas de TMDs [12]. Esses emissores já foram observados, por exemplo, em sistemas com defeitos, rugas ou substratos específicos, conforme ilustrado nas Figuras 1-d) e 1-e).



**Figura 1:** **a)** Esquema da formação de heteroestruturas de van der Waals (esquerda) e representação de monocamadas de  $WSe_2$ ,  $MoS_2$ , h-BN e grafeno (direita). Fonte: Imagem adaptada de [2] **b)** Visão geral da estrutura de banda eletrônica dos TMDs, destacando a variação geral do *band gap*. Fonte: Imagem adaptada de [6] **c)** Diagrama de alinhamento de bandas exibindo as posições absolutas das bordas das bandas e *gaps* de energia para TMDs semicondutores. Fonte: Imagem adaptada de [6] **d)** Esquema de fabricação de um emissor de fótons únicos (SPE) por nanoindentação em uma monocamada de  $WSe_2$ . Fonte: Imagem retirada de [16] **e)** Ilustração esquemática de uma monocamada de  $WSe_2$  sobre um substrato de vidro de borogermanato, cuja nano-rugosidade do vidro é revelada através da imagem de AFM (Microscopia de Força Atômica). Fonte: Imagem retirada de [17] **f)** Passivação em larga escala da monocamada de  $WS_2$  com vidro ultrafino de  $Ga_2O_3$ . Fonte: Imagem retirada de [18] Vista esquemática 3D da arquitetura de um dispositivo FET: **g)** mostrando uma junção p-n formada por  $MoTe_2/Ga_2O_3$  [19] e **h)** de uma heterojunção  $WSe_2/Ga_2O_3$  num substrato de  $SiO_2/Si$ . Fonte: Imagem retirada de [20].

Nesse contexto, na busca por potenciais substratos, o óxido de gálio na forma monoclinica ( $\beta-Ga_2O_3$ ) tem sido objeto de considerável atenção, devido ao seu *bandgap* ultra largo (UWBG), de aproximadamente 4.8 eV, alto campo elétrico de

ruptura teórica ( $\sim 8$  MV/cm) e elevada constante dielétrica (aproximadamente 10) [13-15]. Esses atributos permitem que ele seja integrado em dispositivos FETs (*field-effect transistor*) com TMDs. Esses dispositivos visam o estudo de transporte e desenvolvimento de dispositivos de alta potência em baixas dimensões, permitindo assim a miniaturização de sistemas eletrônicos de potência integrados, como ilustrados nas Figuras 1-g) e 1-h). Essas características revelaram-se promissoras, manifestando propriedades ópticas e elétricas notáveis. Além disso, o  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> demonstrou eficácia como material de proteção para o WS<sub>2</sub> (Figura 1-f), resultando em uma melhoria significativa em suas propriedades ópticas. Com todos esses aspectos destacados, o  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> emerge como um excelente candidato para aplicação em dispositivos de alta potência e optoeletrônicos.

O trabalho aqui realizado insere-se neste contexto: a proposta dessa dissertação é o estudo das propriedades ópticas de heteroestruturas formada por óxido de gálio com o disseleneto de tungstênio (WSe<sub>2</sub>/ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Essa rota [18-20] já demonstrou ser eficaz como material de proteção para materiais bidimensionais (2Ds), melhorando significativamente suas propriedades ópticas.

Conduzimos uma investigação das propriedades ópticas e magneto-ópticas de monocamadas de WSe<sub>2</sub> sobre cristal *bulk* (WSe<sub>2</sub>/ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e *flakes* bidimensionais cristalinos de óxido de galio monoclinico (WSe<sub>2</sub>/ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>). Realizamos o estudo de espectros de micro-fotoluminescência ( $\mu$ PL) em temperatura ambiente e baixas temperaturas (77 K e 3.6 K). Não apenas uma melhoria na largura de linha do éxciton foi observada, mas também o surgimento de picos finos (larguras de linha de 320  $\mu$ eV a 660  $\mu$ eV em 3.6 K). Para uma caracterização mais aprofundada das amostras, efetuamos medidas de  $\mu$ PL em função da potência do laser de excitação, estabilidade temporal e em relação ao ângulo de polarização. Adicionalmente, as amostras foram submetidas a intensos campos magnéticos (de -9 T a 9 T), permitindo a análise do comportamento dos picos em função do campo magnético e a extração do fator  $g$  do vale, devido ao efeito Zeeman do vale. Nossas observações indicam que o  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não apenas aprimora as propriedades ópticas do WSe<sub>2</sub> em baixas temperaturas, mas também influencia a emissão de picos de PL em energias abaixo do éxciton.

A presente dissertação de mestrado foi organizada em cinco capítulos, com esta introdução sendo apresentada como Capítulo 1. O Capítulo 2 abrange os fundamentos teóricos necessários para compreensão das propriedades dos materiais

utilizados e fenômenos físicos observados na pesquisa. Este capítulo oferece uma breve descrição sobre semicondutores, partindo para os TMDs, especialmente o  $\text{WSe}_2$ , as principais características do  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , e as informações que permitem a compreensão dos complexos excitônicos que ocorrem no  $\text{WSe}_2$ . O Capítulo 3 detalha os métodos experimentais utilizados na realização do trabalho, abordando desde a preparação das amostras analisadas até os métodos de caracterização óptica, como espectroscopia Raman, Fotoluminescência (PL) e Magneto-Fotoluminescência (MPL). A compreensão aprofundada desses métodos é crucial para a compreensão da pesquisa, portanto foram abordados de forma detalhada, inclusive com a descrição de seus aparatos experimentais.

Os resultados obtidos são apresentados no Capítulo 4, que inclui imagens de microscopia óptica das amostras e dados experimentais, como gráficos com espectros de PL em temperatura ambiente e em baixas temperaturas, além de MPL em baixas temperaturas. Observou-se um aprimoramento nas propriedades ópticas de monocamadas de  $\text{WSe}_2$ , e foram analisados os fatores  $g$  do vale dos picos relevantes nos espectros observados. Finalmente, as considerações finais estão descritas no Capítulo 5, onde os resultados preliminares indicam emissões de picos finos associadas a éxcitons localizados relacionados a defeitos pontuais. Essas descobertas abrem perspectivas fascinantes para aplicações em tecnologia de informação quântica.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este capítulo inicia com uma introdução teórica sobre semicondutores, com foco especial nos semicondutores pertencentes à classe dos TMDs. Dentro deste contexto, o  $\text{WSe}_2$  emerge como o foco do trabalho, sendo alvo de uma análise detalhada de sua estrutura de bandas e propriedades ópticas, com ênfase nos efeitos excitônicos que se manifestam na sua monocamada. Além disso, são exemplificados fatores cruciais que influenciam a interação elétron-buraco na monocamada de  $\text{WSe}_2$ , incluindo efeitos do substrato e do campo magnético. Como parte integral deste estudo, há uma discussão sobre as características fundamentais do óxido de gálio, um semicondutor de *gap* ultralargo utilizado como substrato e na interface entre  $\text{WSe}_2$  e o substrato de  $\text{Si/SiO}_2$ . A integração destes dois materiais abre novas perspectivas para aplicações futuras e suas propriedades ópticas serão exploradas ao longo deste trabalho.

### 2.1. Semicondutores

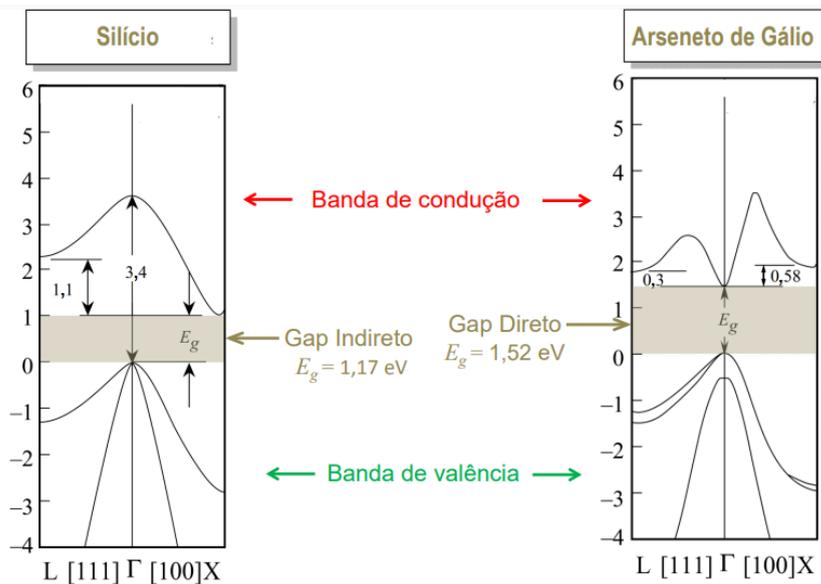
Os sólidos são descritos por bandas de energias resultantes da solução da equação de Schrödinger para um elétron em um potencial periódico. Eles são geralmente classificados como metais, semimetais, isolantes e semicondutores [73].

Os metais caracterizam-se por terem bandas de condução parcialmente preenchidas, indicando a presença de estados disponíveis para a condução elétrica. Os semimetais possuem uma pequena ou nenhuma separação entre suas bandas de valência e condução, o que pode resultar em uma condutividade elétrica intermediária entre a dos metais e a dos semicondutores/isolantes. Por outro lado, semicondutores e isolantes são sólidos cuja banda de valência está completamente preenchida, enquanto a banda de condução permanece totalmente vazia a 0 Kelvin. Em termos gerais, a principal distinção entre isolantes e semicondutores reside no valor do *gap* de energia. Desta forma, os semicondutores exibem características de isolantes perfeitos no limite do zero absoluto [21].

Os semicondutores, comumente categorizados por apresentarem um *gap* de energia inferior ao *gap* do diamante ( $<5.7$  eV), ou pela sua condutividade elétrica situada entre isolantes e condutores ( $10^{-2}$  a  $10^6$   $\Omega\cdot\text{cm}$ ), exibem uma rica diversidade em suas propriedades. Além disso, os semicondutores podem ser caracterizados pelo

tipo de *gap* que possuem, sendo este direto ou indireto [21]. No caso de semicondutores de *gap* direto, os extremos de banda estão localizados no mesmo ponto de simetria da primeira zona de Brillouin. Por outro lado, materiais com *gap* indireto têm extremos de bandas em diferentes pontos, e esta distinção influencia a eficiência das transições ópticas, pois no caso em que o *gap* é indireto, as transições ópticas são menos eficientes devido à necessidade de envolver extremos de banda com pontos distintos, demandando, portanto, a participação de fônons de acordo com as regras de seleção para essas transições, o que as faz ser muito mais custosas e ineficientes para aplicação em dispositivos optoeletrônicos [21].

A Figura 2.1 ilustra a estrutura de banda do Silício e do Arseneto de Gálio, que são semicondutores de *gap* indireto e direto, respectivamente, bastante conhecidos.



**Figura 2.1:** Exemplo de bandas de dois semicondutores: Silício (*gap* indireto) e Arseneto de Gálio (*gap* direto). Fonte: Imagem retirada de [21].

## 2.2. Dicalcogenetos de Metais de Transição

Os TMDs têm a fórmula  $\text{MX}_2$ , na qual M é um metal de transição e X é um calcogênio (Figura 2.2). As interações entre os átomos dentro de um mesmo plano são covalentes, enquanto a interação entre planos ocorre por meio de forças de vdW. Desta forma, devido a ligação fraca entre os planos, esses materiais podem ser facilmente esfoliados em camadas muito finas, ou até uma monocamada da ordem de

6-7Å, e são usualmente denominados de Materiais Bidimensionais (2D) [2,22]. A redução de dimensionalidade acarreta uma diversidade de propriedades físicas singulares que serão discutidas neste capítulo.

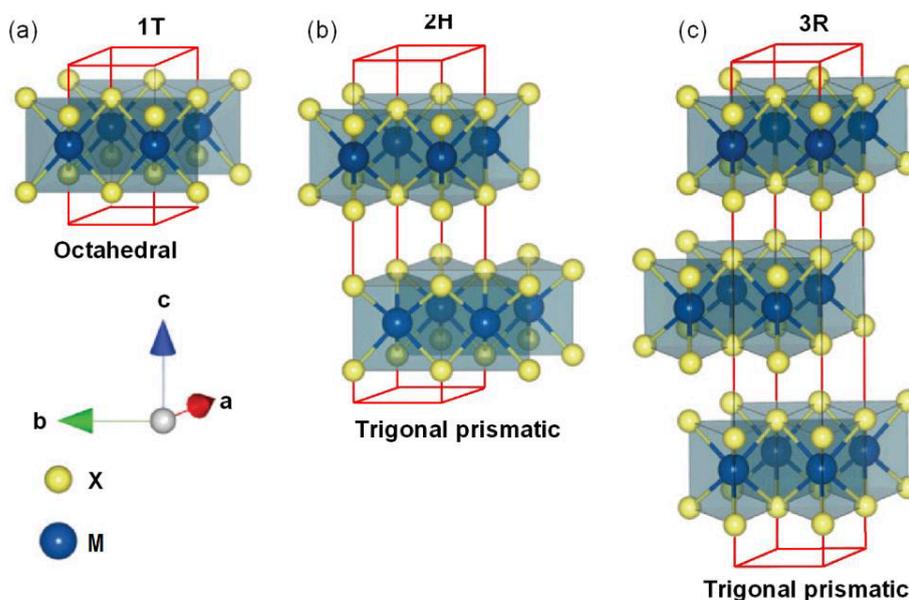
M = Metal de transição  
X = Calcogênio

1											18																																			
H											He																																			
2											13	14	15	16	17	18																														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																													
3											13	14	15	16	17	18																														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																													
4	5	6	7	8	9	10	11	12																																						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																													
5	6	7	8	9	10	11	12							13	14	15	16	17	18																											
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																													
6	7	8	9	10	11	12							13	14	15	16	17	18																												
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																													
7	8	9	10	11	12							13	14	15	16	17	18																													
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg																																				
			<table border="1" style="border-collapse: collapse; text-align: center; width: 100%;"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>														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
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																																

**Figura 2.2:** Tabela periódica com destaque para os metais de transição (em azul) e calcogênios (em laranja), cujas combinações formam TMDs na forma  $MX_2$ , com estrutura lamelar. Fonte: Imagem adaptada de [22].

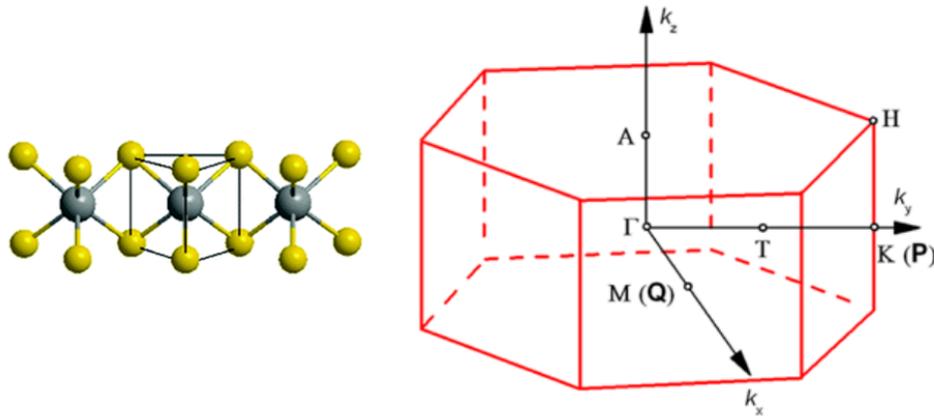
Do ponto de vista eletrônico, os TMDs podem exibir uma variedade de características, dependendo do metal de transição presente, abrangendo propriedades metálicas, semicondutoras ou isolantes. Esses materiais têm grande interesse tanto do ponto de vista de física fundamental como para possíveis aplicações tecnológicas e têm se tornado cada vez mais objeto de interesse na comunidade científica [2,22].

Uma monocamada de TMD (configuração básica para a construção desses cristais), compreende três camadas atômicas, sendo uma camada de átomos de metais de transição intercalada entre duas camadas de átomos calcogênios. O material *bulk* (cristal 3D) é então formado pelo empilhamento de várias dessas monocamadas, unidas por forças de vdW. Essa organização cristalina permite a classificação dos materiais em três polimorfos distintos (Figura 2.3): hexagonal (2H), tetragonal (1T) ou ortorrômbica (3R) [23].



**Figura 2.3:** Configuração cristalina dos distintos polimorfos: **a)** 1T (possuindo simetria trigonal, contendo uma monocamada por célula unitária e coordenação octaédrica), **b)** 2H (exibindo simetria hexagonal, com duas monocamadas por célula unitária e coordenação trigonal prismática), e **c)** 3R (caracterizado por simetria romboédrica, apresentando três monocamadas por célula unitária). A célula unitária é delineada pela linha vermelha, com os átomos calcogênios (X) representados em amarelo e os metais de transição (M) em azul. Fonte: Imagem retirada de [23].

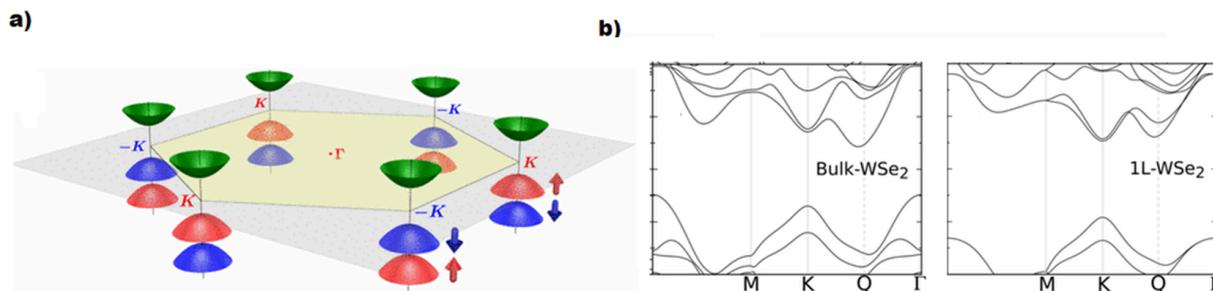
Dentre as estruturas cristalinas de materiais TMDs semicondutores, por exemplo o  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  e  $\text{WS}_2$ , o mais comum é a estrutura trigonal prismática 2H. Esta estrutura cristalina possui simetria hexagonal (*honeycomb*) com primeira zona de Brillouin hexagonal com vértices  $K^+$  e  $K^-$  e centro do hexágono  $\Gamma$  que são os pontos de simetria mais relevantes para a estrutura de banda destes cristais [23,24], como mostrado na Figura 2.4. A primeira zona de Brillouin desempenha um papel crucial na análise das propriedades ópticas e eletrônicas de um cristal, pois a descrição da estrutura de bandas de um material ocorre no espaço recíproco.



**Figura 2.4:** Disposição atômica de um TMD em uma camada cristalina, com um contorno em preto destacando uma célula unitária e representação da primeira zona de Brillouin para TMDs. Fonte: Imagem adaptada de [24].

Para os compostos  $\text{MX}_2$ , diversos pontos de simetria assumem relevância na caracterização das propriedades eletrônicas e ópticas desses materiais. Dois pontos particularmente destacados são o centro da zona de Brillouin, representado pelo ponto  $\Gamma$ , e o ponto K, situado no centro nos vértices do hexágono respectivamente (Figura 2.4). A redução de dimensionalidade, implica em notáveis alterações na estrutura de bandas: em 2D, o ponto K (representado na zona de Brillouin 3D da Figura 2.4) se transforma no próprio vértice, resultando em uma quebra de simetria de inversão na estrutura cristalina (nesse caso, como estudaremos o  $\text{WSe}_2$ , é importante destacar que essa quebra ocorre em relação ao átomo de selênio central de cada camada do material).

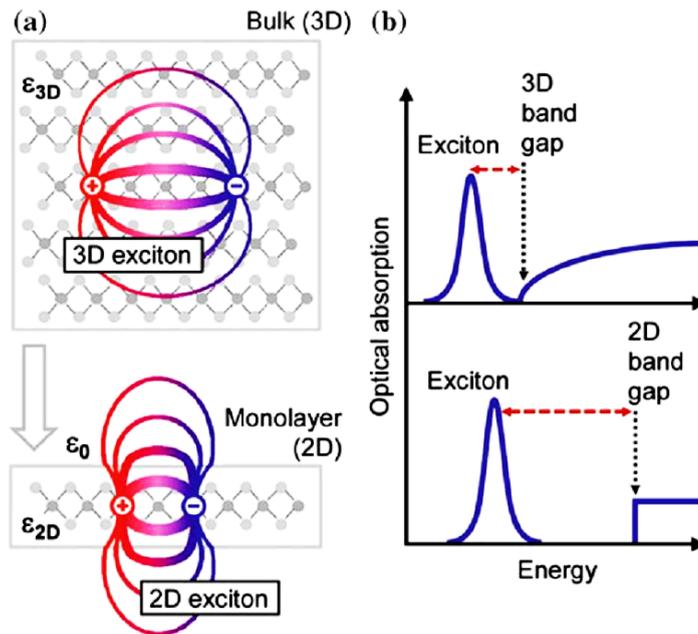
Assim, devido à quebra de simetria de reversão temporal e a um forte acoplamento spin-órbita nessas monocamadas (que ocorre devido à interação entre o momento angular dos elétrons de valência dos metais de transição e o momento magnético do spin), as bandas de valência e condução se dividem em duas sub-bandas com spins opostos tanto em  $\text{K}^+$  como em  $\text{K}^-$ , levando à quebra da degenerescência de spin nas bandas [25-28], como podemos observar na Figura 2.5-a). Essa dinâmica complexa contribui significativamente para as propriedades únicas e versáteis dos TMDs em aplicações eletrônicas e ópticas. A Figura 2.5-b) ilustra as estruturas de bandas calculadas através da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) para o material 3D (*bulk*) e para uma monocamada do TMD  $\text{WSe}_2$ .



**Figura 2.5:** a) 1ª zona de Brillouin de monocamadas de TMDs com os pontos K e K- e os spins dos vales alternados. b) Cálculo DFT da estrutura de bandas do WSe<sub>2</sub>. Na sua forma *bulk* (3D), o máximo da banda de valência (MBV) e o mínimo da banda de condução (MBC) não estão localizados no mesmo vetor de onda, mas sim em pontos diferentes. Quando há redução na dimensionalidade (monocamada à direita), os pontos dos extremos de banda se aproximam, resultando na coincidência do MBV e do MBC no ponto K da monocamada. Esse efeito leva à formação de um *gap* direto na monocamada. Fonte: Imagens adaptadas de [25,26].

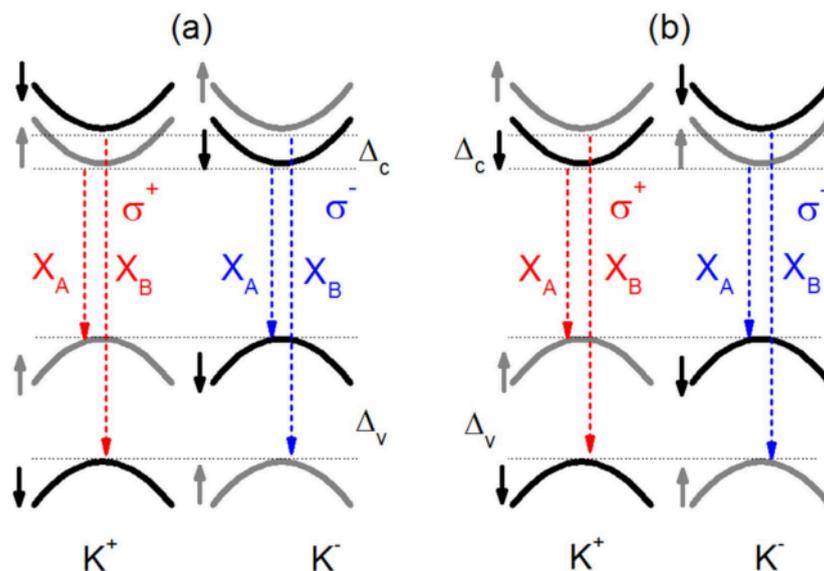
Quando um fóton com energia suficiente é absorvido pelo material, um elétron é impulsionado da banda de valência para a banda de condução, criando uma falta de elétron na banda, conhecido como buraco. O elétron e buraco podem se ligar por interação coulombiana, resultando na formação de um estado ligado semelhante ao átomo de hidrogênio, denominado éxciton (X). As regras de seleção para transições ópticas desses materiais são conservação de momento (K) e conservação de spin. Isso faz com que cada vale K seja selecionado por luz circularmente polarizada. De forma geral, os vales são degenerados, ou seja, possuem o mesmo *gap* de energia, mas não são equivalentes em termos de spin.

Devido ao confinamento 2D, a ausência de blindagem dielétrica (Figura 2.6) e alta massa efetiva, o éxciton em monocamadas de TMDs possui energia de ligações robustas (da ordem de 300 meV) quando comparados com semicondutores tradicionais (da ordem de 10 meV, para poço quântico (QW) GaAs-AlGaAs). Além disso, o éxciton pode se ligar a um elétron ou buraco adicional, também por meio de interação coulombiana, formando um éxciton carregado positivamente (X+) ou negativamente (X-), denominados de trions positivos ou negativos, respectivamente, que têm energia de ligação da ordem de 30 meV nesses materiais. Além disso, nesses sistemas são usualmente formados outros complexos excitônicos como os biéxcitons, que são dois éxcitons ligados por interação coulombiana, etc [27-30].



**Figura 2.6:** a) Formação de éxcitons em *bulk* (3D) e em uma monocamada (2D) de TMD. É importante destacar que a blindagem dielétrica possui um efeito significativo em ambos os casos. b) Impacto da dimensionalidade nas propriedades eletrônicas e excitônicas. A transição da dimensionalidade tridimensional para a bidimensional provoca 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: Imagem retirada de [30].

A Figura 2.7 mostra um esquema das possíveis formações excitônicas.



**Figura 2.7:** Diagrama de sub-bandas de energia nos pontos  $K^+$  e  $K^-$  da zona de Brillouin 2D. a) Esquema para o MoSe<sub>2</sub> (bright material) e b) MoS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> e WS<sub>2</sub> (dark materials). 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: Imagem retirada de [31].

A separação de energia da banda de valência dos TMDs ( $\Delta V$ ) propicia o surgimento de duas transições ópticas em seus respectivos vales, identificadas como  $XA$  e  $XB$ , sendo transições de menor e maior energia, respectivamente. Já a separação de energia da banda de condução ( $\Delta C$ ), é um pouco menor. A separação dessas bandas faz com que haja dois comportamentos distintos nas monocamadas de TMDs: a formação de éxcitons dos tipos *dark* e *bright* em relação à sub-banda que resultaria na transição de energia mínima possível e a conservação de spin nessas transições.

Éxcitons *bright* são pares elétron-buraco resultantes de bandas com spins paralelos que podem se recombinar radiativamente. Por outro lado, éxcitons *dark* resultam da interação entre elétron-buraco que ocorrem em bandas de spins opostos, e sua recombinação óptica é proibida por regras de seleção [31].

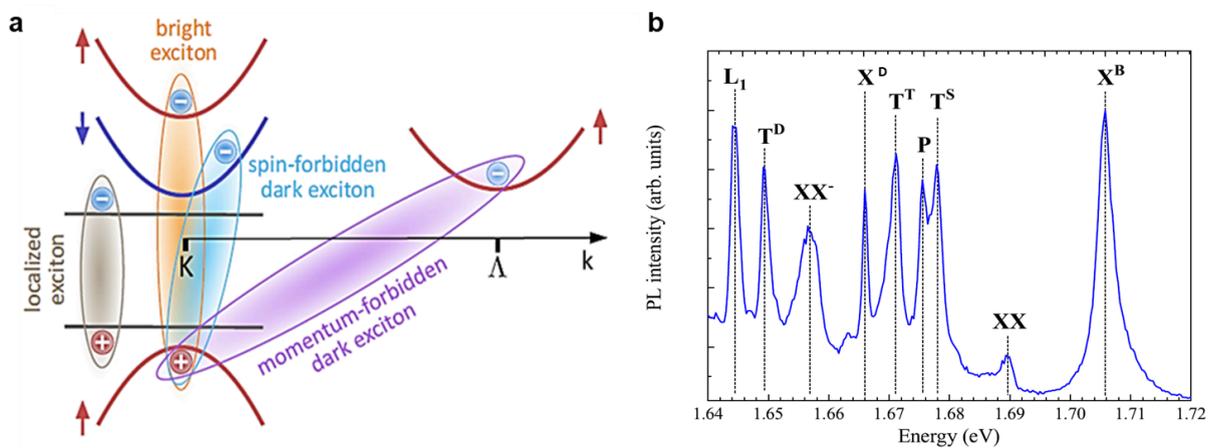
Essas características descritas podem ser influenciadas devido ao substrato que o material na sua forma de monocamada se encontra. As propriedades do substrato, tais como rugosidade, constante dielétrica, impurezas e defeitos, exercem uma influência significativa nas características das propriedades ópticas desses materiais, podendo modificar sua estrutura de bandas. De fato, essas características podem ser exploradas para a alteração das propriedades mecânicas, elétricas e ópticas de materiais semicondutores bidimensionais.

### **2.3. Disseleneto de Tungstênio e Complexos Excitônicos**

O  $WSe_2$  é um material representativo dos TMDs e sua monocamada atômica tem alta eficiência na emissão de PL, além de um grande acoplamento spin-órbita [3,32]. Para o  $WSe_2$ , como já dito anteriormente, a energia de ligação de éxcitons e trions é robusta em sua forma 2D, devido à redução da dimensionalidade e efeito de blindagem, tornando possível observar fenômenos relacionados a éxcitons e trions, mesmo em temperatura ambiente. Suas características excitônicas oferecem uma grande oportunidade para explorar a rica física e aplicações em optoeletrônica e valetrônica. [33]

A monocamada  $\text{WSe}_2$  consiste em uma camada de tungstênio (W) sanduichada por duas camadas de selênio (Se). A resposta de fotoluminescência (PL) (tópico 2.3) é bem conhecida, tanto em temperatura ambiente, como em baixas temperaturas. Sua previsão teórica para o *gap* varia de 1,2 eV (1033 nm) no *bulk* e 1,75 eV (708 nm) em 4 K para a monocamada. O seu *gap* direto tem energia correspondente na região do infravermelho próximo, portanto, é um material interessante para diversas aplicações optoeletrônica nessa região espectral [32,34]. Além disso, a monocamada de  $\text{WSe}_2$  pode apresentar emissão óptica devido a vários complexos excitônicos, como exemplificado na Figura 2.8, tais como éxcitons e trions *bright* e *dark*, biéxcitons, além de outros complexos excitônicos que ainda estão em discussão.

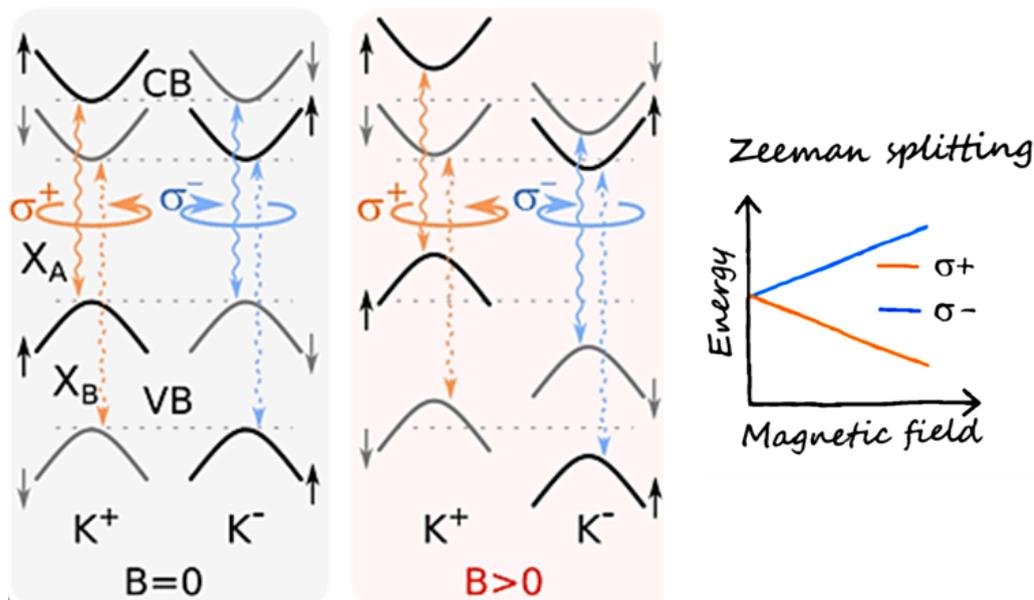
Também é possível observar éxcitons localizados, que são éxcitons que ficam presos em um sítio específico no material, como uma descontinuidade na rede cristalina ou um defeito ou devido ao *strain* local na região da monocamada [35]. Eles apresentam propriedades ópticas distintas dos éxcitons livres, como por exemplo, tempo de vida mais longo.



**Figura 2.8:** a) Éxcitons possíveis no  $\text{WSe}_2$  (representados por ovais na imagem). Éxcitons *dark*, proibidos em momento, consistem em elétrons e buracos localizados em vales diferentes no espaço de momento. Éxcitons *dark*, proibidos em spin, consistem em elétrons e buracos com spins opostos. Esses estados não podem ser acessados por luz devido às regras de seleção já comentadas. Elétrons e buracos em éxcitons localizados são aprisionados em um potencial induzido por impurezas ou tensão local. Fonte: Imagem retirada de [35]. b) Espectro PL de monocamada de  $\text{WSe}_2$  dopada tipo *n*, em 4.2K. No espectro, é possível observar éxcitons e trions *bright* e *dark*, biéxcitons, trion singleto (a transição acontece no mesmo vale) e tripleto (envolve vales diferentes). Fonte: Imagem adaptada de [75].

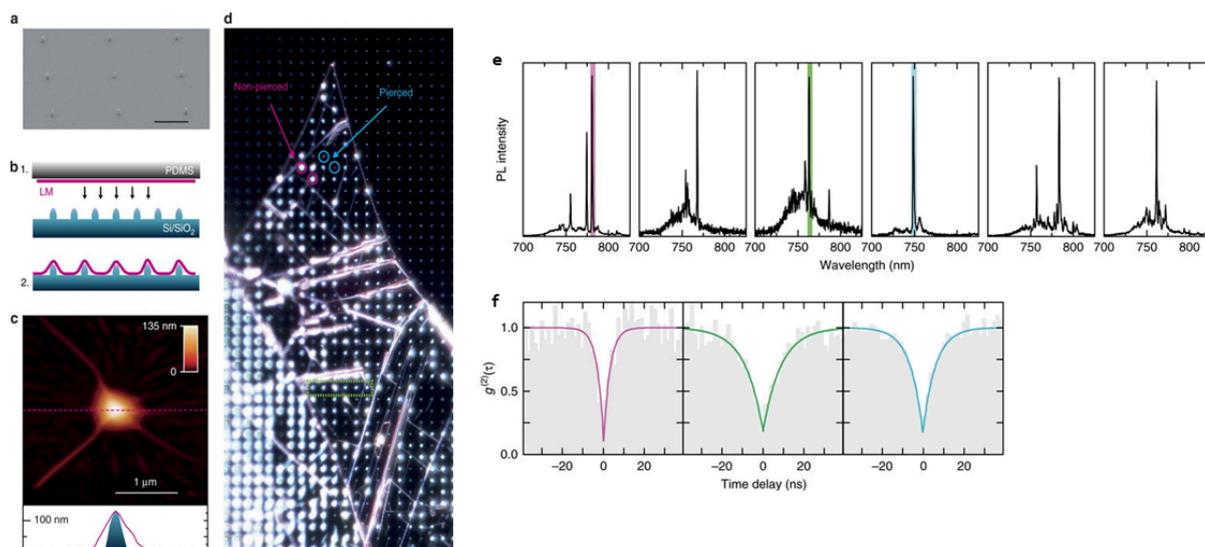
Os éxcitons do tipo *bright* têm momento angular orbital (spin) total zero e usualmente predominam no espectro de emissão, e apresentam um tempo de vida relativamente curto (da ordem de 5 ps). Por outro lado, os éxcitons tipo *dark* têm momento angular orbital total diferente de zero, o que significa que eles não podem ser diretamente excitados. Tais éxcitons são difíceis de serem detectados experimentalmente e têm um tempo de vida mais longo [34]. Usualmente, os éxcitons *dark* são observados quando a polarização da luz é perpendicular ao plano, quando aplicamos campo magnético paralelo ao plano da monocamada ou quando temos algum efeito de desordem. A Figura 2.9-a) ilustra a estrutura de banda típica de monocamadas de  $WSe_2$  no ponto K. Observamos que a transição óptica fundamental é tipo *dark*, enquanto que a transição óptica de maior energia é tipo *bright* [34].

Como mencionado anteriormente, os estados nos vales K e K- são degenerados sob campo magnético zero. Quando aplicamos um campo magnético perpendicular ao plano da monocamada, temos a quebra de degenerescência do vale, resultando em uma divisão do vale (*valley splitting*) como mostrado na Figura 2.9-b). Esse efeito é denominado de efeito Zeeman do Vale e a diferença de energia  $\Delta E$  entre os níveis nos diferentes vales é dada por  $\Delta E = E^{\sigma^+} - E^{\sigma^-} = g\mu_B B$ , onde  $E^{\sigma^+}$  ou  $E^{\sigma^-}$  é a energia de emissão da PL de cada vale K ou K+,  $\mu_B$  é o momento magnético de Bohr,  $g$  é o fator  $g$  efetivo e  $B$  é o campo magnético. Os fatores  $g$  extraídos dos picos de emissão geralmente são chamados de fatores  $g$  do vale e eles dependem da natureza do pico de emissão, geralmente estão em torno de -4 para éxcitons/trions *bright*; -9 para éxcitons/trions *dark* proibidos por spin e -12 para trions *dark* proibidos por momentum [11, 37-43]. Outro sistema bastante estudado são heteroestruturas 2D formadas por TMDs, nesse caso o fator  $g$  do vale do éxciton intercamadas (IE) também depende do ângulo de empilhamento da heteroestrutura (para  $MoSe_2$ - $WSe_2$  é cerca de +6 para ângulo de empilhamento  $0^\circ$  e -16 para ângulo de empilhamento em torno de  $60^\circ$ ). Além disso, para éxcitons localizados devido à deformação local na monocamada de  $WSe_2$ , o fator  $g$  geralmente é -9, o que é consistente com a interpretação da hibridização de níveis de defeito com éxcitons *dark* localizados [47, 68]. Valores mais baixos de fatores  $g$  geralmente estão associados a outras naturezas, como emissões relacionadas a defeitos pontuais em TMDs, como vacâncias de átomos [48].



**Figura 2.9:** Esquema das bandas de condução e valência para o  $WSe_2$  sem e com campo magnético perpendicular aplicado. As setas representam a orientação do spin e  $\sigma^+$  e  $\sigma^-$  a polarização para seleção do vale.  $X_A$  e  $X_B$  são as transições de menor e maior energia, respectivamente. Fonte: Imagem adaptada de [3].

Além dessas características que afetam a emissão da monocamada de TMDs, atualmente há um crescente interesse no desenvolvimento de emissores de fótons únicos (SPE - *single photons emitters*) em materiais bidimensionais como os TMDs [12, 16, 17, 44-48], que podem ser integrados em dispositivos fotônicos [71]. Emissores de fótons únicos baseados em monocamadas de TMDs são geralmente observados em diferentes sistemas com defeitos (impurezas ou lacunas de átomos), rugas (regiões tensionadas) ou utilizando substratos de  $SiO_2$  com nanopilares litograficamente padronizados para criar tensão local (como mencionado anteriormente, o tipo de substrato utilizado tem um impacto importante nas propriedades físicas dos materiais 2Ds). [12, 44-48] Um exemplo está ilustrado na Figura 2.10.

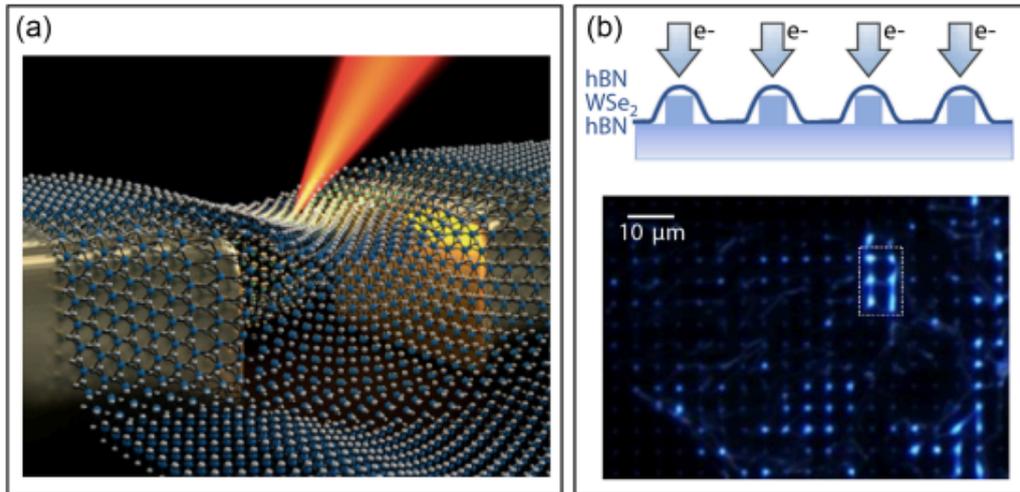


**Figura 2.10:** **a)** Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de um substrato de nanopilares fabricado por litografia de feixe de elétrons. Barra de escala preta, 2  $\mu\text{m}$ . **b)** Ilustração do método de fabricação: esfoliação mecânica em PDMS e deposição viscoelástica a seco no substrato padronizado. **c)** AFM de uma monocamada de  $\text{WSe}_2$  em um nanopilar. **d)** Imagem de microscopia óptica de campo escuro. **e)** Espectros de PL obtidos mostrando a presença de picos finos em cada localização de nanopilar. **f)** Medidas de correlação de segunda ordem de fótons ( $g^{(2)}$ ). Essa medida é feita para verificar se as emissões são de fato fótons únicos (apenas um fóton é emitido por vez). Fonte: Imagem retirada de [44].

Particularmente, a emissão de fótons únicos por emissores localizados em materiais de vdW 2Ds foi relatada pela primeira vez no  $\text{WSe}_2$  [67,72,73]. Os emissores de luz localizados foram encontrados nas bordas do material atômica-mente fino ou em dobras, sugerindo que a tensão mecânica desempenha um papel importante nessas emissões. Pouco depois, eles foram descobertos em outros semicondutores 2Ds, como  $\text{MoSe}_2$  e  $\text{WS}_2$  [45]. Em temperaturas criogênicas, as energias dos SPEs situam-se entre 20 e 200 meV abaixo do éxciton neutro no  $\text{WSe}_2$ , além de que as medidas magneto-ópticas demonstram um grande efeito Zeeman com fatores  $g$  entre 9 e 12.

Enquanto os primeiros relatos sobre SPEs em TMDs mencionavam um posicionamento aparentemente aleatório, preferencialmente nas bordas das monocamadas, as pesquisas subsequentes se concentraram em seu posicionamento sistemático. Para isso, substratos pré-padronizados são usados, por exemplo, para introduzir uma curvatura na monocamada (Figura 2.10-a) ou para a construção de pilares (Figura 2.10-b) [49]. Em particular, há também um grande interesse em usar

diferentes materiais na forma de substrato para aprimorar as propriedades ópticas de materiais bidimensionais, juntamente com várias possibilidades de engenharia e manipulação de defeitos nesses sistemas (Figura 2.11), visando a possível geração de emissores de fótons únicos [48].



**Figura 2.11:** a) Ativação de SPEs induzida por deformação em uma monocamada de WSe<sub>2</sub>. b) Conjunto de emissores quânticos controlados por em WSe<sub>2</sub> por meio de engenharia de deformação. Fonte: Imagem adaptada de [49].

Por outro lado, há a busca por materiais atômica e planamente para o aprimoramento das propriedades ópticas de TMDs, e um material bastante utilizado para isso é o nitreto de boro hexagonal (h-BN), que é um composto que pertence à família III-V formado por átomos de nitrogênio e boro, atraente devido às suas propriedades e principalmente por sua natureza isolante (*gap* entre 5.9 eV para uma monocamada e 5.4 eV para *bulk*). Sua superfície atômica plana evita tensões na monocamada, além de atuar como meio dielétrico, melhorando a resposta óptica dos TMDs [32, 50].

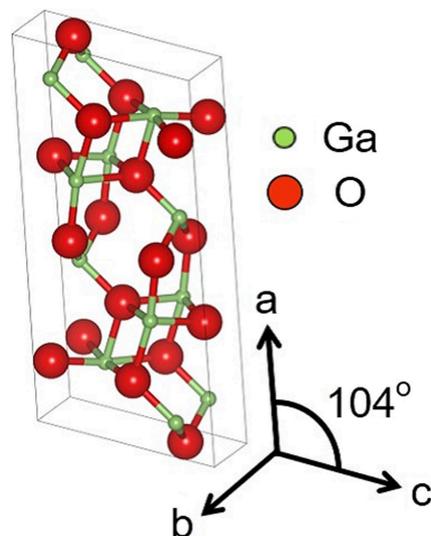
Nesse contexto, pretendemos investigar a influência de outros cristais, tais como do óxido de gálio (tópico 2.6) como material dielétrico de proteção para uma monocamada de TMD, tanto do ponto de vista de física fundamental, pois a alta constante dielétrica pode afetar a energia do éxciton e do trion, como levando em conta as características importantes para possíveis aplicações em eletrônica de alta potência, detectores e também possíveis aplicações na tecnologia da informação quântica.

## 2.6. Óxido de Gálio

Recentemente, uma nova categoria chamada "semicondutor de *gap* ultralargo" (*UWBG*) tem atraído grande atenção devido ao seu forte potencial em fornecer novas oportunidades de pesquisa para diversas aplicações, tais como para eletrônica de alta potência e detectores na região do ultravioleta. [42] Neste trabalho, o material utilizado foi o óxido de gálio.

Existem cinco tipos de polimorfos de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  denotados por  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\epsilon$ , mas a fase  $\beta$  é a forma termodinamicamente estável e as outras são metaestáveis. O  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  tem uma estrutura cristalina no qual o ângulo entre os eixos  $a$  e  $c$  é de cerca de  $104^\circ$ . Um esquema de sua célula unitária está representado na Figura 2.12.

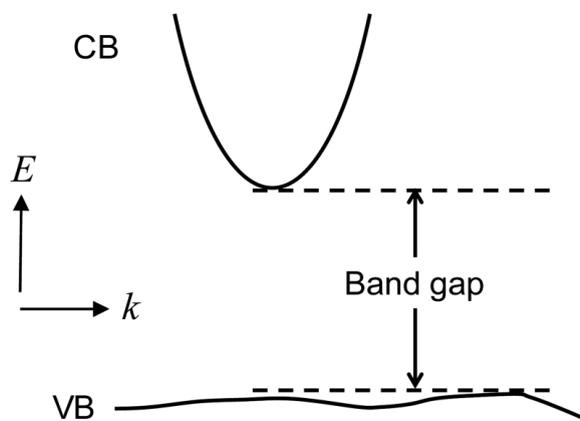
A estrutura cristalina de  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  é monoclinica, composta por dois sítios Ga inequivalentes e três sítios inequivalentes O. Ga(I) e Ga(II) são coordenados tetraedricamente e octaedricamente com O, respectivamente. O(I) e O(II) têm coordenação tripla de Ga, enquanto O(III) tem coordenação quádrupla. Silício (Si), germânio (Ge) e estanho (Sn) são frequentemente utilizados como dopantes doadores para o  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [42]. Em particular, no caso do cristal utilizado neste trabalho, Si é o dopante. Portanto, há uma dopagem do tipo  $n$  ( $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ). O cristal possui também camada superior de menor dopagem ( $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ) e de espessura de aproximadamente 10 microns, totalizando 600 microns de espessura.



**Figura 2.12:** Célula unitária atômica de  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Fonte: Imagem retirada de [42].

Por um longo período, houve uma intensa discussão sobre o *gap* do  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , se ele seria direto ou indireto. Vários estudos foram realizados e um *gap* direto e indireto foram estimados como 4.48 eV e 4.43 eV, respectivamente [52]. Em outras palavras, esses resultados indicam que a diferença de energia entre o *gap* direto e indireto do  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  é negligenciavelmente pequena à temperatura ambiente. [42,51]

O mínimo da banda de condução do  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  se localiza no centro da Zona de Brillouin e sua banda de valência é relativamente plana, como mostrado na Figura 2.13. Seu valor alto de *gap* é fundamental para o seu potencial como material para aplicações em eletrônica de alta potência [52].



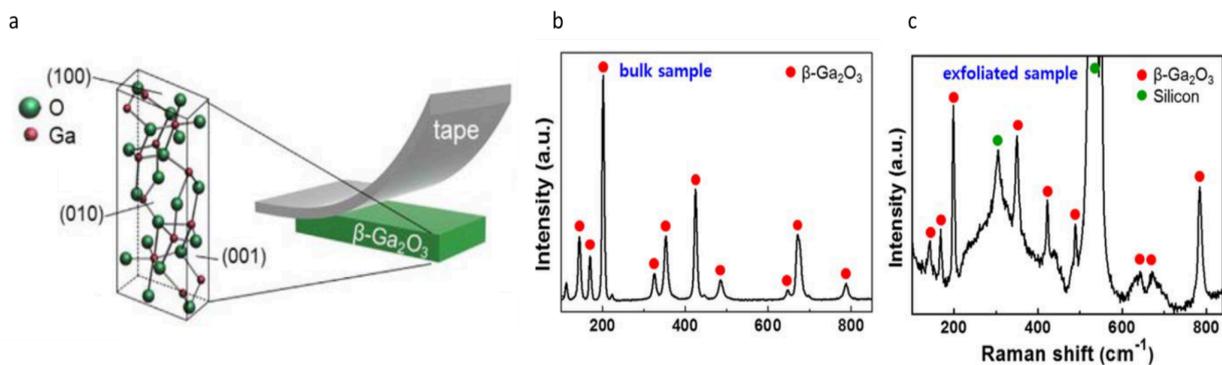
**Figura 2.13:** Estrutura de banda simplificada do  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . O mínimo da banda de condução ocorre no centro da zona ( $k = 0$ ). O *bandgap* indireto é mostrado. Fonte: Imagem retirada de [52].

Vários estudos foram realizados no  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  devido ao seu grande campo elétrico de ruptura, propriedade intrínseca que cada material possui e corresponde ao campo elétrico máximo que a estrutura do material pode suportar antes da ruptura elétrica, que nesse caso, é cerca de 8 MV/cm. O  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  também possui alta mobilidade eletrônica (acima de 200  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  em temperatura ambiente e 5000 a 10000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  para baixas temperaturas) [42,51,52].

Apesar de não ser uma estrutura cristalina envolvendo ligações de vdW, a força atômica no plano forte e força fora do plano fraca, que ocorre devido à grande anisotropia nas constantes de rede, permite que o material seja esfoliado. No entanto, ao utilizar essa técnica de esfoliação mecânica para materiais 2D, é difícil controlar a espessura dos *flakes* transferidos, sendo desafiador obter *flakes* com menos de 100 nm de espessura, sendo de geralmente 150 a 300 nm após ciclos repetidos de

esfoliação. No entanto, o número de camadas pode ser reduzido para até 60 nm usando a técnica de *plasma etching* [68,69].

Assim, o  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  pode ser combinado com materiais bidimensionais (2D), como  $\text{WSe}_2$ , na forma de heteroestrutura (utilizando sua forma esfoliada) ou como substrato (utilizando o cristal no tamanho original). Nesse caso, a face que permite a esfoliação está na direção (100) do plano cristalino, pois é a face cujas interações são mais fracas e a constante de rede é maior [52, 53]. A Figura 2.14 ilustra o processo de esfoliação do material e também espectros Raman típicos, tanto forma esfoliada quanto *bulk*. De forma geral, os resultados abaixo demonstram que a qualidade cristalina não é afetada pela esfoliação do material.



**Figura 2.14:** a) Processo de esfoliação do  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . b) Espectros Raman para a amostra em sua forma 3D. c) Espectros Raman para a amostra em sua forma esfoliada. Fonte: Imagens adaptadas de [15].

A possibilidade de combinação de TMDs com poucas camadas de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  pode resultar na melhoria das propriedades do TMD, aumentando o desempenho do dispositivo e possibilitando o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos 2D. De fato, foi demonstrado que quando poucas camadas de óxido de gálio cristalino são usadas com TMDs, como dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) ou disseleneto de tungstênio ( $\text{WSe}_2$ ), isso resulta em excelentes propriedades ópticas e elétricas [14].

Além disso, vidros ultra finos de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  foram também utilizados com sucesso para encapsular uma monocamada de  $\text{WS}_2$ , resultando em uma melhoria de suas propriedades ópticas [18]. Essa integração de óxido de gálio com TMDs tem um grande potencial, já que o  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  pode ser utilizado tanto para preservar as propriedades eletrônicas dos TMDs, quanto para aprimorar o desempenho de dispositivos [14-18, 42], servindo como motivação para o trabalho.

### 3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, será detalhado o processo de preparação das amostras utilizadas neste estudo, destacando cada etapa realizada. Além disso, serão apresentadas as técnicas de caracterização empregadas, abrangendo a fotoluminescência, magneto-fotoluminescência e espectroscopia Raman. Cada uma dessas técnicas desempenha um papel fundamental na investigação das propriedades ópticas e estruturais das amostras, fornecendo informações importantes para a compreensão dos fenômenos observados. Ao longo deste capítulo, serão discutidos os procedimentos experimentais específicos e as análises realizadas para interpretar os resultados obtidos, que serão descritos no Capítulo 4.

#### 3.1. Preparação de Amostras

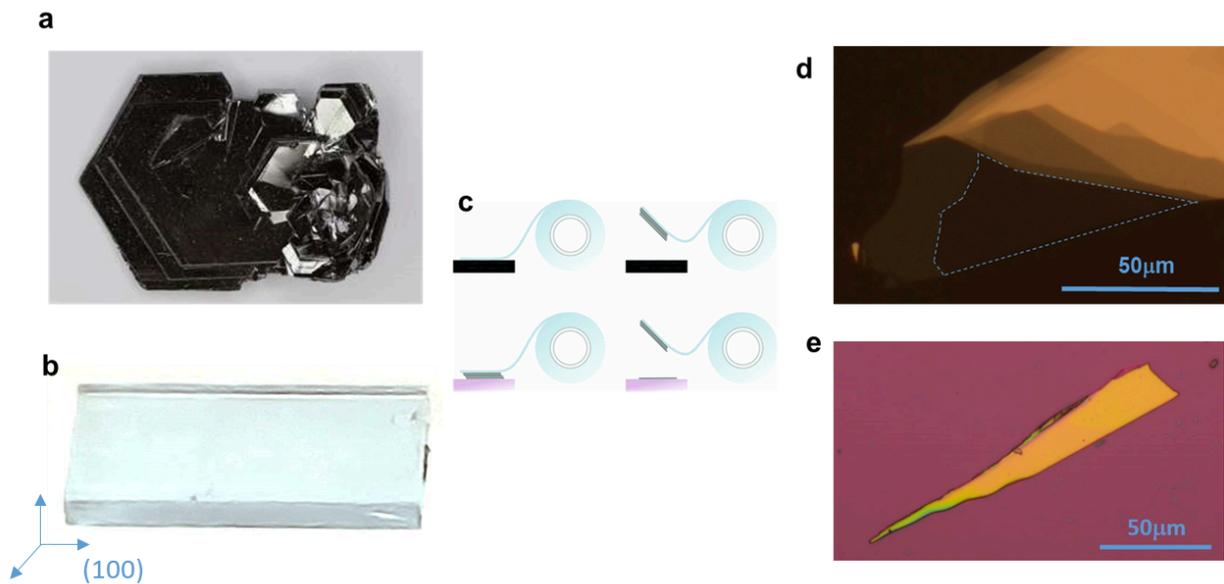
Neste trabalho, foram preparadas diversas amostras contendo *flakes* de monocamadas de  $\text{WSe}_2$  e *flakes* do cristal de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Em particular, utilizamos um cristal de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  comercial (Figura 3.1-b) que possui cerca de 600 microns dopado com Si, com dopagem do tipo  $n$  ( $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ ). O cristal possui também camada superior de menor dopagem ( $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ ) de espessura de aproximadamente 10 microns, que foi crescida por meio de HVPE (*Hydride Vapor Phase Epitaxy*). Adicionalmente, as monocamadas de  $\text{WSe}_2$  foram obtidas através de cristais *bulk* da HQ Graphene (Figura 3.1-a).

A partir dos dois cristais descritos acima, a formação das heteroestruturas é iniciada pela produção de amostras ultrafinas, utilizando o processo de esfoliação seguido do método de transferência a seco. O processo de esfoliação foi realizado com auxílio de uma fita adesiva especial, a fim de evitar que haja resíduos de cola, como representado na Figura 3.1-c): a fita é depositada sobre a superfície do cristal, ainda em sua forma *bulk*. Quando é removida, resquícios do cristal permanecem na face colante da fita (chamados de semente). O procedimento de esfoliação mecânica com a fita é repetido, por exemplo, dobrando a parte ainda limpa da fita e, em seguida, abrindo repetidas vezes, esfoliando novamente o restante do material, o que nos permite obter camadas de diferentes espessuras, incluindo monocamadas.

A fita adesiva contendo os *flakes* esfoliados de  $\text{WSe}_2$  é então colocada em lâminas preparadas com PDMS (Polydimethylsiloxane), que serão utilizadas como um

intermédio para a transferência no substrato final. É importante destacar que é necessário que o substrato onde os *flakes* de  $\text{WSe}_2$  são depositados inicialmente seja transparente, pois se deseja posicionar uma camada sobre a outra pelo método que será detalhado a seguir.

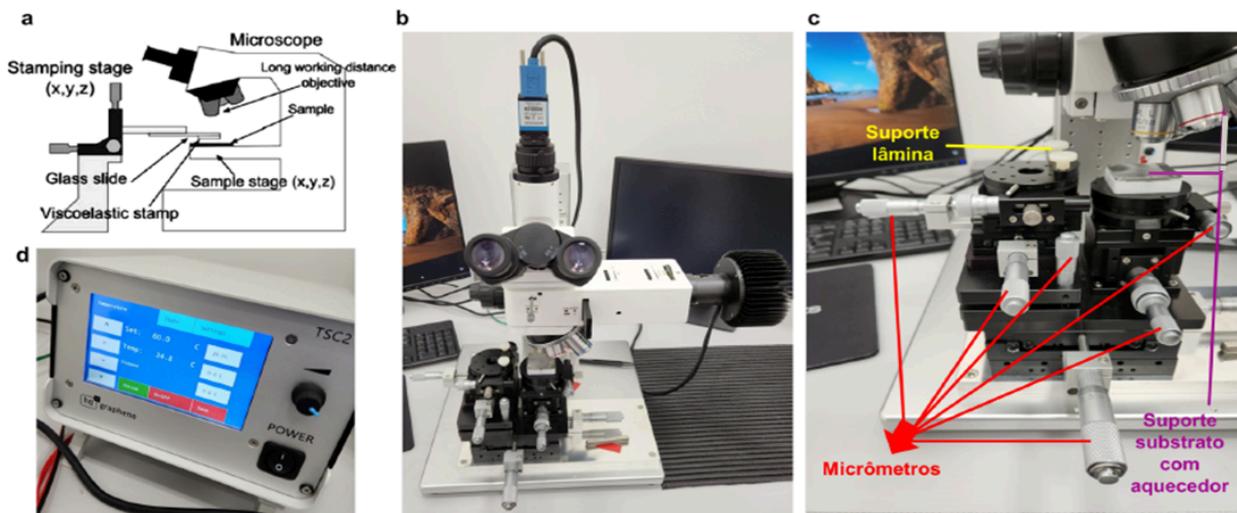
Inicialmente, foram obtidas e mapeadas monocamadas de  $\text{WSe}_2$  no substrato de PDMS (Figura 3.1-d) e *flakes* de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  no substrato de  $\text{SiO}_2$  (Figura 3.1-e). Após a escolha das monocamadas de interesse e os *flakes* de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , o processo de empilhamento para formação das heteroestruturas é iniciado.



**Figura 3.1:** a) Cristal *bulk* (3D) utilizado na esfoliação do  $\text{WSe}_2$ . Fonte: HQ Graphene. b) Cristal *bulk* de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  utilizado tanto na esfoliação quanto como substrato. Fonte: autora. c) Representação de esfoliação mecânica com fita e transferência para o substrato. Inicialmente tem-se o cristal 3D, representado na cor preta, que entra em contato com a fita, deixando algumas camadas na face colante. Em seguida, a fita com as camadas é colocada em contato com o substrato, fazendo a transferência. [55] d) *Flake* de  $\text{WSe}_2$ , obtida através de a), mapeado no PDMS transparente. A parte pontilhada delimita a monocamada. e) *Flake* de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , obtido através de b), num substrato de  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  após a face da fita ser colada no mesmo. Fonte: autora.

Para isso, foi utilizado o sistema de transferência presente no Laboratório de Amostras Microscópicas (LAM), no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), sob supervisão da pesquisadora Dr<sup>a</sup>. Ingrid D. Barcelos. A Figura 3.2 ilustra imagens do sistema de transferência utilizado e um esquema representativo. Esse sistema consiste num microscópio óptico equipado com lentes objetivas de grande distância focal de trabalho, suporte para lâmina juntamente com um micrômetro para ajuste de

posição, e suporte com fixação para o substrato, também com micromanipulador. Ligado ao suporte para o substrato, há uma placa resistiva que aquece, para que a membrana de PDMS permita a transferência das monocamadas.



**Figura 3.2:** Esquema do sistema de transferência. **a)** Configuração experimental empregada para o processo de transferência a seco. **b)** Imagem sistema de transferência LAM. **c)** Indicação de aparelhos. **d)** controlador de temperatura do suporte de substrato (imagens tiradas pela autora).

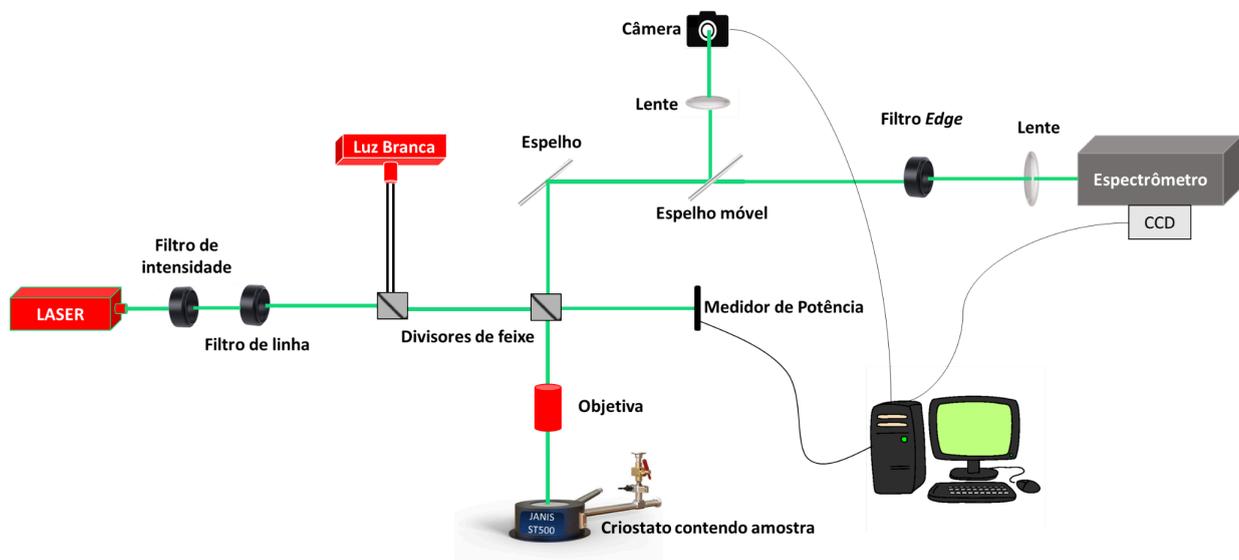
O processo se resume da seguinte forma: inicialmente, a lâmina com a membrana (PDMS) contendo a monocamada de  $WSe_2$  é colocada no seu devido suporte, com o PDMS virado no sentido “para baixo”. Posteriormente o substrato de  $SiO_2/Si$  contendo o *flake* de  $\beta-Ga_2O_3$  é colocado no seu suporte e é fixado com sucção de vácuo. Posteriormente, a monocamada de  $WSe_2$  é alinhada com o *flake* de  $\beta-Ga_2O_3$  e então inicia-se o processo de aquecimento. Utilizando os micrômetros, após atingir  $60^\circ C$ , o substrato é direcionado para cima até que encoste na membrana de PDMS. Imediatamente após, o suporte é abaixado e é verificado se a transferência foi concluída com sucesso.

### 3.2. Fotoluminescência e Magneto-Fotoluminescência

A Fotoluminescência (PL) é um fenômeno óptico não destrutivo de grande significância no âmbito científico e tecnológico que abrange diversas disciplinas. Este fenômeno, trata-se de um processo que ocorre quando materiais são submetidos à excitação óptica e envolve absorção como emissão de luz.

No processo de absorção, elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução, resultando na ausência de elétrons na banda de valência, dando origem aos buracos. Os elétrons que possuem estado de maior energia retornam ao seu estado fundamental, resultando na emissão de um fóton, cuja energia é igual ou inferior àquela correspondente à excitação original. Como as amostras estudadas são de dimensões microscópicas utilizamos uma montagem óptica com resolução microscópica.

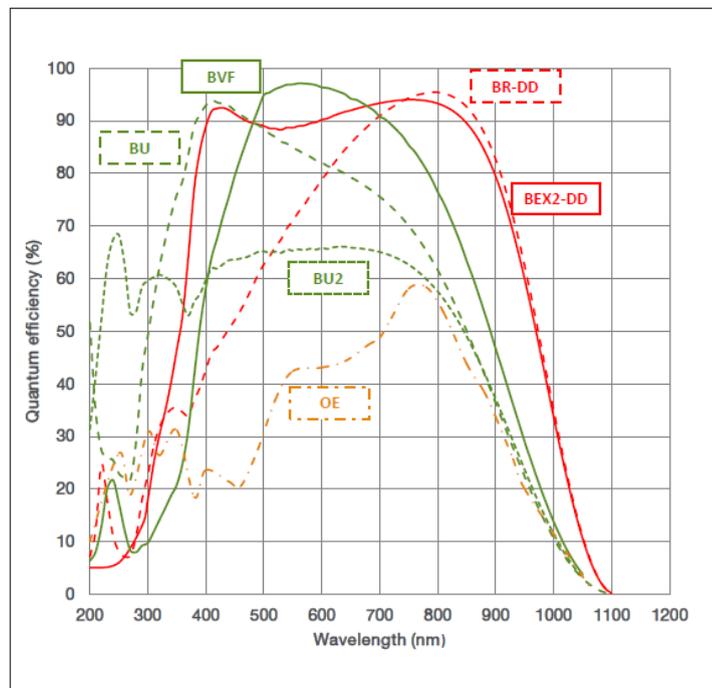
A Figura 3.3 apresenta um desenho esquemático da montagem de  $\mu$ -PL do Grupo de Optoeletrônica e Magneto Óptica (GOMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).



**Figura 3.3:** Esquema de montagem do sistema de micro-fotoluminescência. Fonte: autora.

Um laser de comprimento de onda 532 nm (2.33 eV) incide em um filtro de intensidade variável que permite o ajuste da potência do laser e, posteriormente, em um filtro de linha para filtragem da linha do laser. O feixe de luz atravessa dois cubos de divisores de feixe (Thorlabs CCM1-BS013/M). O primeiro cubo é usado para incidir luz branca na amostra e posteriormente gerar imagem. O segundo cubo reflete a luz para uma objetiva de 100x (Mitutoyo modelo 378-864-5 M - Plan Apo NIR 100xHR LWD Objective) que irá focalizar o laser na amostra (tamanho do *spot* do laser da ordem de 1 micron). Parte da luz transmitida (50%) é usada para medir a potência do laser (Thorlabs – PM100 USB) que incide na amostra. A amostra é colocada no interior de um criostato de baixa vibração da JANIS (modelo ST500).

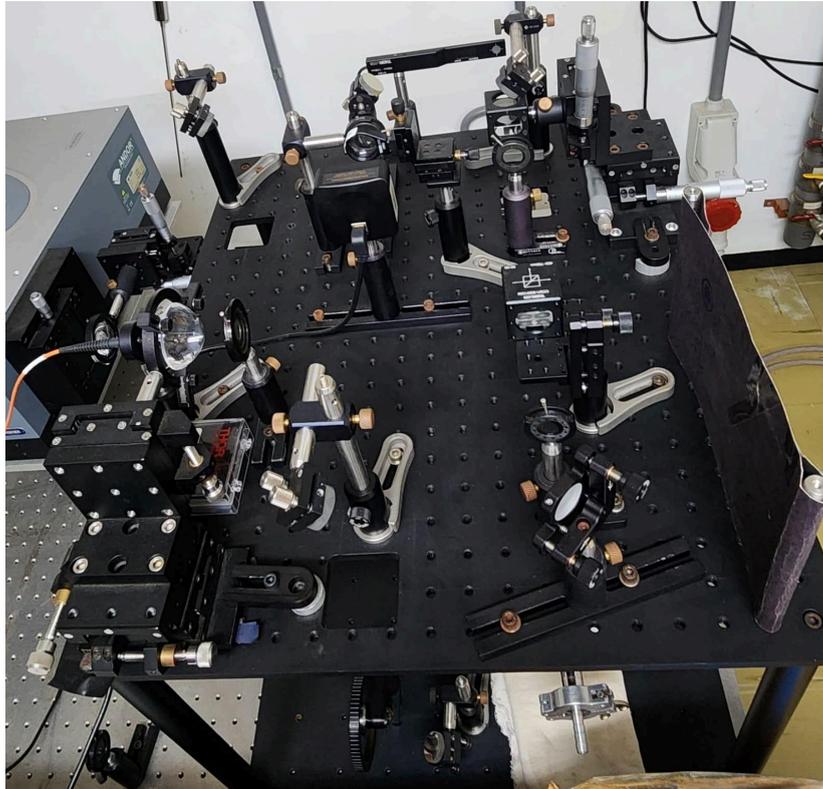
A emissão da amostra atravessa o divisor de feixe e é direcionada por um espelho até um filtro *edge*, que extinguirá o sinal do laser e permitirá apenas a passagem do sinal de PL de interesse. A emissão óptica é focalizado por uma lente convergente (plano convexa foco 40mm), em um espectrômetro monocromador ANDOR Shamrock 500 com rede de difração de 1200 linhas/mm acoplado a uma CCD (iDus-420-ANDOR), com resposta espectral mostrada na Figura 3.4, permitindo assim realizar medidas do espectro de PL. É importante destacar que a intensidade luminosa é reduzida após atravessar a objetiva ( $P_{amostra}/P_{objetiva} = 54\%$ ). Portanto, foi efetuado um procedimento de calibração do sistema para estabelecer uma relação entre a potência medida no medidor e a potência imediatamente após a passagem pela objetiva.



**Figura 3.4:** Curva espectral da CCD iDus-420-ANDOR. A linha em vermelho tracejado BR-DD corresponde a CCD utilizada no laboratório. Fonte: Imagem retirada de [56].

Como mencionado acima, utilizamos uma luz branca na montagem, tanto para observação da imagem óptica da amostra, como para definir a posição do laser na mesma. Ela consiste em uma lâmpada de tungstênio acoplada a uma fibra óptica (Thorlabs SLS201L), posicionada no foco de uma lente esférica (Thorlabs foco 40mm), deixando sua incidência paralela e concêntrica ao feixe do laser para que ambos incidam sobre a objetiva. Seu caminho óptico é controlado por um espelho

móvel que o direciona para uma câmera ligada ao computador. A Figura 3.5 apresenta uma foto dos componentes ópticos presentes no laboratório.



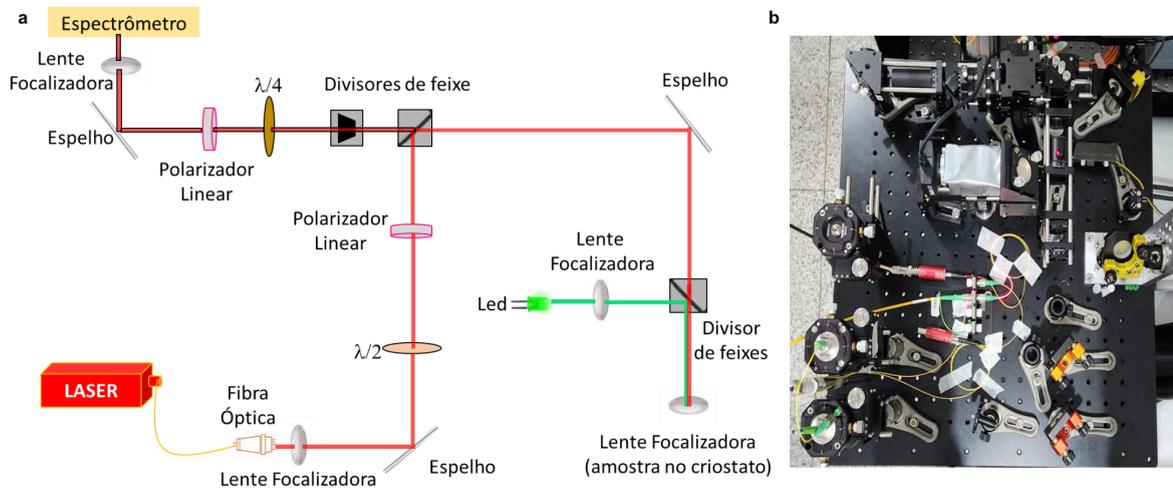
**Figura 3.5:** Mesa óptica da montagem de  $\mu$ -PL do laboratório GOMA. Fonte: autora.

Esta montagem permite realizar medidas de microPL até 77 K, utilizando nitrogênio líquido. O criostato de baixa vibração Janis ST-500 utilizado opera com baixa vibração e possibilita medidas em temperaturas de 3.6 K a 475 K. Com o objetivo de viabilizar a circulação do nitrogênio pelo criostato, utilizamos um *Dewar* de nitrogênio modificado, equipado com um sistema de válvulas que possibilita a pressurização a 5 psi para a transferência do nitrogênio líquido.

Além da técnica de PL, realizamos também medidas de MPL. A configuração experimental se assemelha àquela ilustrada na Figura 3.3, com a exceção de que agora um campo magnético é aplicado. Este campo magnético pode ser direcionado de forma paralela (configuração Voigt), ou perpendicular (configuração Faraday) à amostra, dependendo do interesse do pesquisador. Nesse caso, a configuração utilizada foi a Faraday. Além disso, é possível aplicar campos magnéticos tanto positivos quanto negativos.

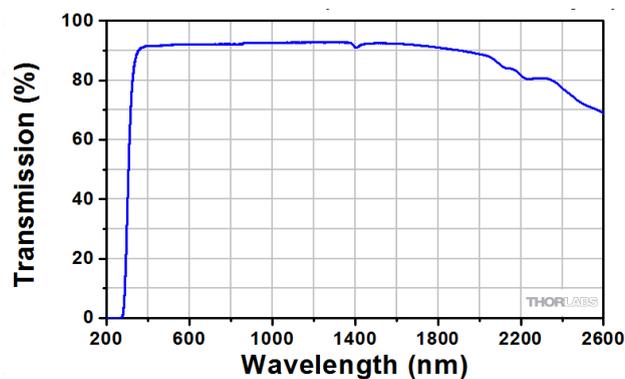
A Figura 3.6 ilustra o esquema de montagem óptica utilizada no laboratório do Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras (GNS) sob a supervisão do Prof. Dr.

Marcio Daldin. Utilizando esse sistema, foram realizadas medidas de PL e MPL em 3.6K e campos magnéticos de até 9T.



**Figura 3.6:** a) Esquema simples de montagem MPL com principais componentes. b) Elementos utilizados no caminho óptico de um sistema de MPL. Fonte: autora.

O laser (660nm - Toptica) com polarização linear é inicialmente transmitido por uma fibra óptica, acoplada a uma lente focalizada e é direcionado para a montagem experimental, onde será conduzido através de uma série de elementos ópticos. Esses elementos incluem espelhos e uma lâmina  $\lambda/2$  (Thorlabs, range espectral de 735 nm a 985 nm), que desempenha a função de girar a polarização do feixe para que ela corresponda à orientação do polarizador linear localizado logo em seguida. À seguir, o feixe é encaminhado através de componentes ópticos até ser focalizado com a ajuda de uma lente esférica (BK7 cuja transmissão é na casa de 350 nm a 2000 nm com 90%, curva espectral ilustrada no Figura 3.7) com uma abertura numérica (NA) de 0.68, na amostra localizada no criostato.



**Figura 3.7:** Curva de transmissão para uma lente N-BK7. Fonte: Imagem adaptada de [56].

O sinal de PL da amostra é coletado pela mesma lente esférica e, a partir daí, direcionado para um sistema de detecção. Esse sistema de detecção é composto por uma lâmina  $\lambda/4$  (Thorlabs, range espectral 690 nm a 1200 nm), para que a componente circular da emissão seja selecionada, e um segundo polarizador linear que se comporta como um analisador, permitindo a análise da polarização da luz emitida pela amostra. Em seguida, a luz é encaminhada para o espectrômetro.

Além desse trajeto principal, existe também um canal de inspeção que inclui uma fonte de luz LED responsável por iluminar a amostra para gerar imagem desta. A luz coletada por esse processo é direcionada para uma câmera, o que permite a escolha do ponto de medição mais adequado para análise da monocamada. O equipamento utilizado foi o Attocube AttoDRY 1000, que consiste num sistema de refrigeração de hélio fechado e um espectrômetro da ANDOR Shamrock 750 com CCD de silício (Andor Idus 420, range espectral 200 – 1000 nm).

Além disso, foram realizadas medidas de fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL) em colaboração com a Universidade Sungkyunkwan (SKKU), na Coreia do Sul, pela aluna de doutorado Eunji Lee, sob supervisão do Prof. Dr. Jeongyong Kim. Para sua realização, a amostra foi excitada utilizando um laser pulsado de 488 nm (BDL-488, Becker-Hickl GmbH) com uma largura de pulso de aproximadamente 70 ps e uma taxa de repetição de 80 MHz. A amostra foi colocada em um criostato Montana Cryostation s50. A luz do laser foi focalizada usando uma lente objetiva de 60x, 0.7NA. O sinal de PL foi coletado pela mesma lente objetiva e, em seguida, direcionado por meio de uma fibra óptica com um diâmetro de núcleo de 105  $\mu\text{m}$  para o espectrômetro de 50 cm e a grade de 1200 l/mm equipada com um fotodetector multicanal (PML-16-C-GASP, Becker-Hickl GmbH). O sistema de contagem de fótons únicos correlacionados no tempo (Simple-Tau 150, Becker-Hickl GmbH) foi usado para sincronizar o laser e o fotodetector a fim de obter o perfil temporal da decaimento da PL.

### **2.3. Raman**

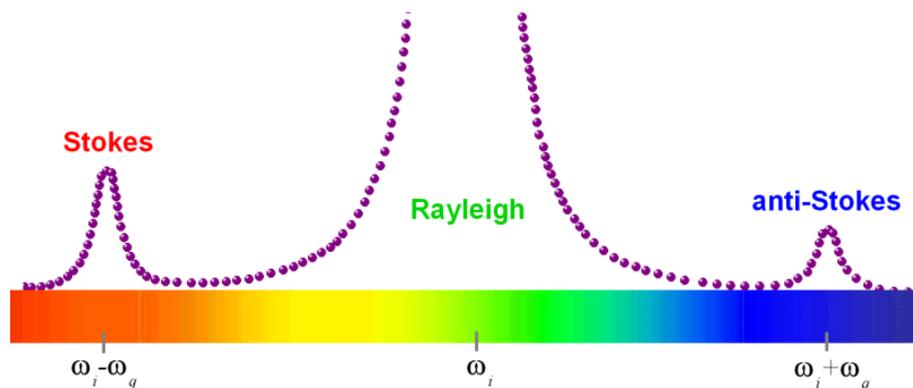
A espectroscopia Raman, uma técnica poderosa no estudo de materiais, envolve a incidência de uma luz monocromática de energia definida sobre um cristal.

O fenômeno ocorre quando essa radiação interage com elétrons, fônons e outras excitações da rede, resultando no espalhamento de fótons. Este efeito pode ser elástico, inelástico ou Rayleigh, dependendo das mudanças de energia [24].

Na busca por compreender os fótons espalhados inelasticamente, a espectroscopia Raman focaliza o estudo desses eventos no cristal. Quando um fóton espalhado possui energia maior que o incidente, é denominado espalhamento anti-Stokes. Ao contrário, se a energia é menor, chama-se espalhamento Stokes. Já no caso em que a energia do fóton incidente é igual à energia do fóton espalhado, o processo é elástico e conhecido como espalhamento Rayleigh.

Ao contrário da fotoluminescência, no espalhamento Raman, os estados envolvidos são virtuais, não correspondendo necessariamente a excitações ópticas dos níveis eletrônicos. No espalhamento inelástico, os modos vibracionais, também conhecidos como modos normais de vibração, estão diretamente conectados às propriedades eletrônicas do material investigado [24, 57-58].

A ocupação do estado vibracional excitado ocorre devido a efeitos térmicos, resultando em uma intensidade do espalhamento Stokes maior que o anti-Stokes. A Figura 3.8 esquematiza os espalhamentos Rayleigh e Raman, onde um feixe de luz incidente com frequência  $\omega_i$  gera as componentes Stokes e anti-Stokes, representando a criação e aniquilação de fônons. Essa abordagem oferece uma visão detalhada e valiosa das propriedades vibracionais e eletrônicas dos materiais analisados [57,58].

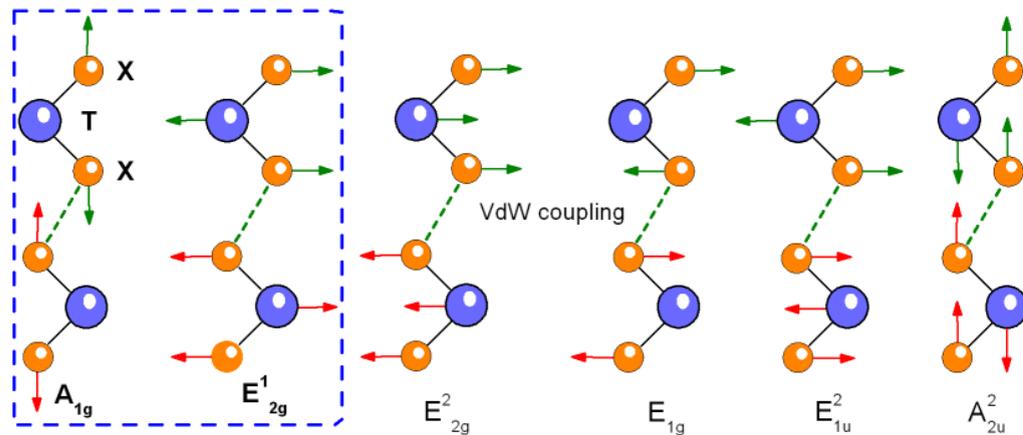


**Figura 3.8:** Picos típicos de espalhamento Rayleigh e Raman. A intensidade no processo Stokes é tipicamente maior do que no processo anti-Stokes. Fonte: imagem retirada de [24].

Nos materiais TMDs, a semelhança cristalina dos polimorfos 2H resulta na presença de modos vibracionais semelhantes, notavelmente divididos em modos

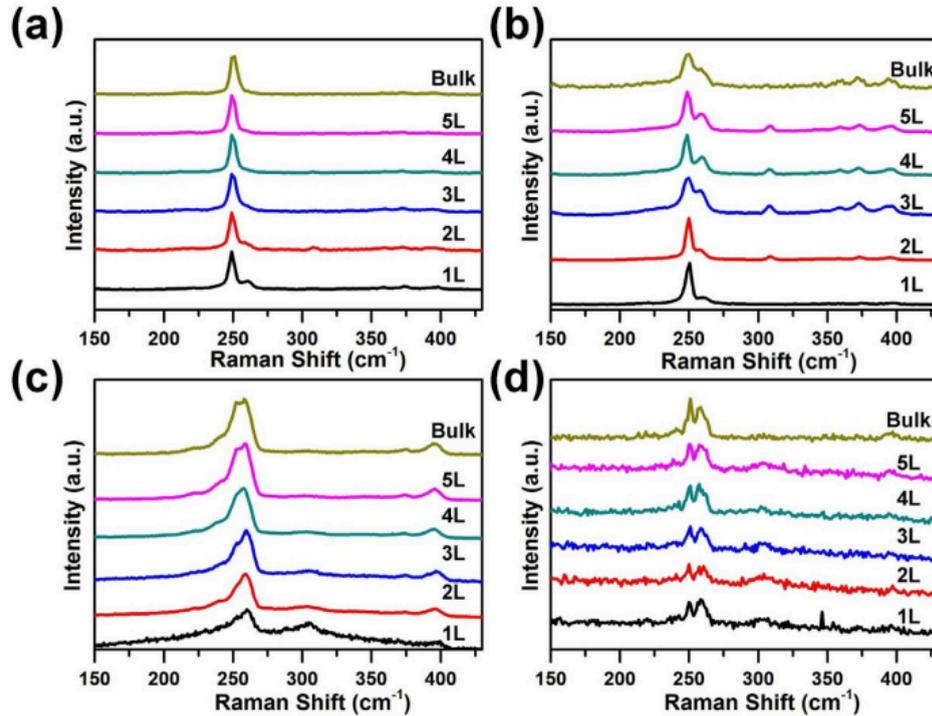
intraplanares  $E$  e modos interplanares  $A$ , como representado na Figura 3.9.

Nessa configuração, o modo de vibração  $E_{1g}$ , associado ao movimento exclusivo dos átomos calcogênios no plano atômico, é proibido pelas regras de seleção. O modo  $E^2_{2g}$ , derivado do movimento relativo entre átomos de camadas distintas, é observado apenas em frequências baixas ( $<50\text{ cm}^{-1}$ ). Portanto, o espectro Raman de materiais do tipo  $\text{MX}_2$  é dominado pelos modos vibracionais  $E^1_{2g}$  e  $A_{1g}$ , representando movimentos nos planos atômicos opostos e direção perpendicular ao plano atômico, respectivamente [24, 57,58].

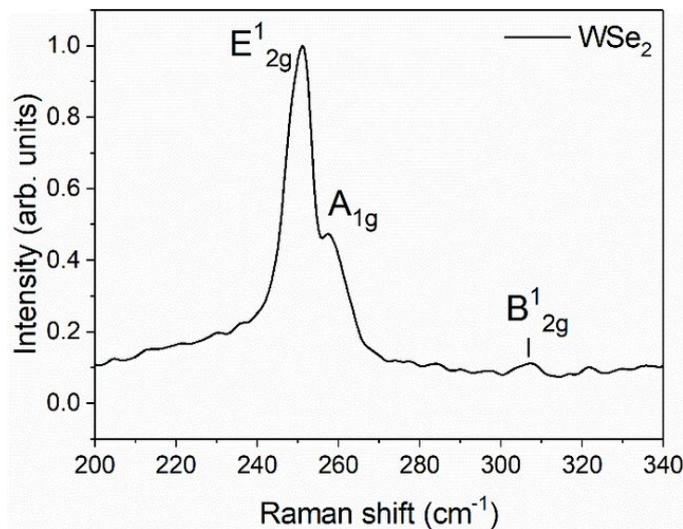


**Figura 3.9:** Modos normais de vibração:  $A_{1g}$ ,  $E^1_{1g}$ ,  $E^1_{2g}$  e  $E^2_{2g}$  são modos Raman ativos,  $A^2_{2u}$  e  $E^2_{1u}$  são ativados apenas via radiações infravermelhas. Os átomos de metal de transição estão representados em azul e átomos de calcogênios estão representados em laranja os. Os modos  $A_{1g}$  e  $E^1_{2g}$  destacados pela linha azul tracejada são os principais modos observados no espectro Raman de TMDs. Fonte: imagem retirada de [24].

O espectro Raman em materiais 2D é sensível à variação de espessura do material devido às interações de van der Waals. Essas forças atuam como amortecedores de vibração, e a redução do número de camadas revela picos não presentes em amostras mais espessas. Foi observado que, com o aumento do número de camadas a frequência do modo  $A_{1g}$  aumenta, enquanto a frequência do modo  $E^1_{2g}$  diminui e a intensidade do pico é suavizada, mais detalhes sobre esse estudo podem ser encontrados nas referências 57 e 58. A Figura 3.10 ilustra um espectro Raman para diferentes espessuras de  $\text{WSe}_2$  e a Figura 3.11 contém a identificação dos picos presentes numa monocamada de  $\text{WSe}_2$ .



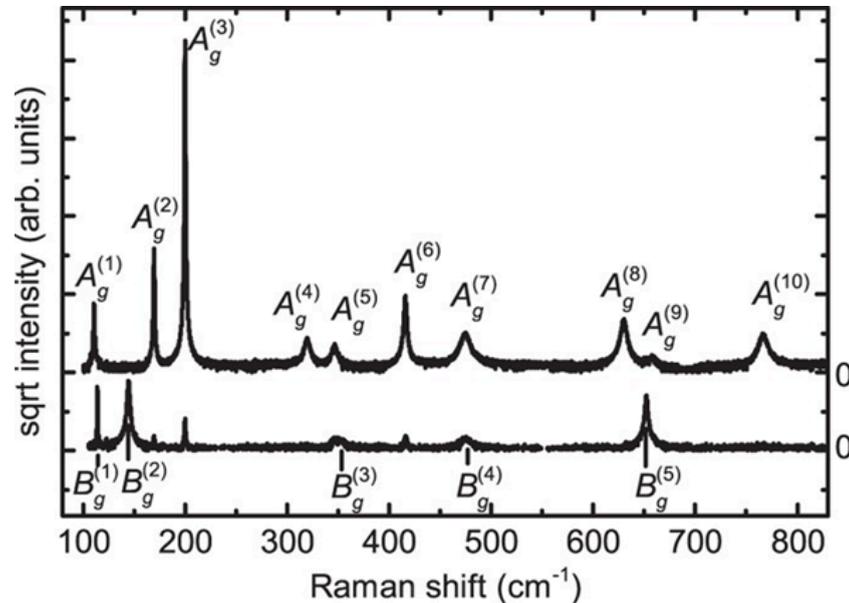
**Figura 3.10:** Espectros Raman de poucas camadas de WSe<sub>2</sub> com diferentes comprimentos de onda de excitação; a) 488 nm; b) 514,5 nm; c) 633 nm; d) 647 nm. Fonte: imagem adaptada de [58].



**Figura 3.11:** Espectro Raman de uma monocamada de WSe<sub>2</sub> com identificação de picos. Fonte: imagem retirada de [59].

A espectroscopia Raman, ao fornecer informações detalhadas sobre os modos vibracionais desses materiais, desempenha um papel crucial na verificação da manutenção da fase cristalina durante os procedimentos de preparação de amostras.

Com isso, a espectroscopia Raman também fornece informações sobre a qualidade cristalina do óxido de gálio. A Figura 3.12 mostra um espectro típico de uma espectroscopia Raman para o  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .



**Figura 3.12:** Espectroscopia Raman típica para o  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  com modos de vibração indicados. Fonte: imagem retirada de [76].

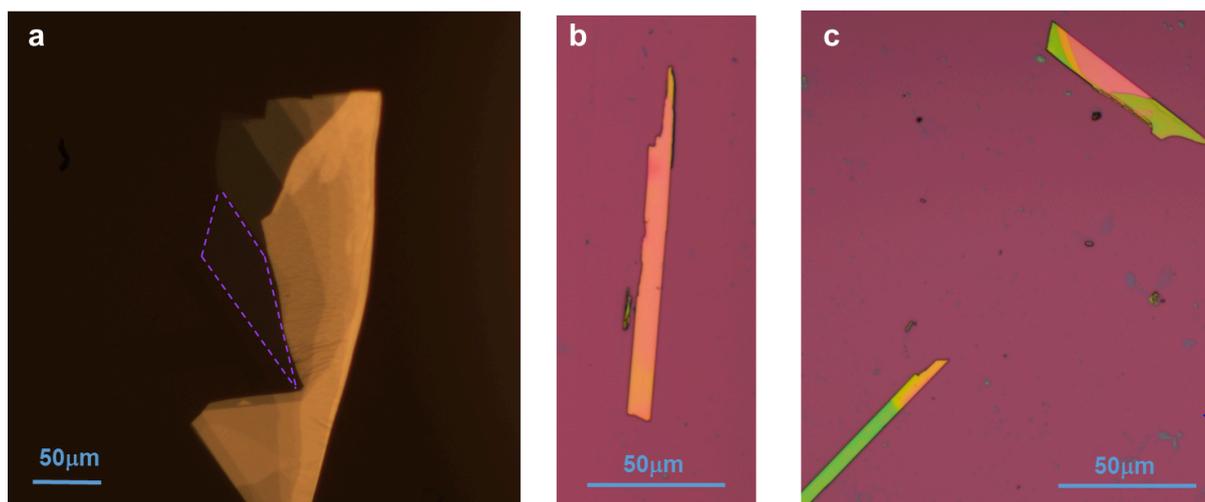
Neste trabalho, os espectros de Raman das amostras foram medidos em colaboração com o pesquisador Dr. Marcelo B. de Andrade no Centro de Caracterização de Espécies Minerais (CCEM) no Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP), utilizando o microscópio Raman confocal LabRam HR Evolution UV-Vis-NIR (200-1200 nm) da marca Horiba, com excitação no comprimento de onda de  $\lambda = 532$  nm, como ilustrado na Figura 3.13.



**Figura 3.13:** Equipamento para PL e Raman HORIBA LabRam HR Evolution UV-Vis- NIR (200-1200 nm). Fonte: imagem retirada de [60].

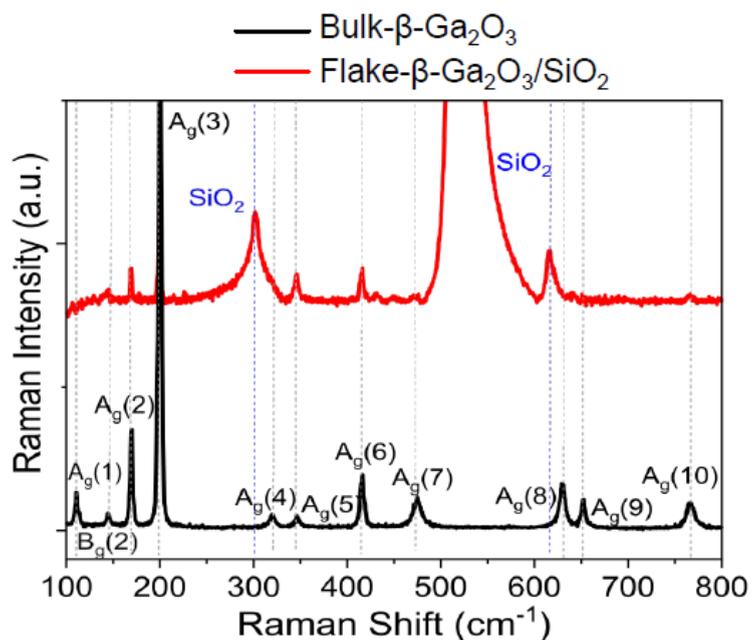
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme previamente descrito no tópico 3.1 do capítulo 3, heteroestruturas formadas por monocamadas de  $\text{WSe}_2$  e *flakes* de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  foram preparadas utilizando o método de esfoliação mecânica seguido por empilhamento a partir de um sistema de transferência a seco. A Figura 4.1-a ilustra uma monocamada típica de  $\text{WSe}_2$  e a Figura 4.1-b e c) ilustra alguns exemplos de *flakes* de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  esfoliados em  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ .



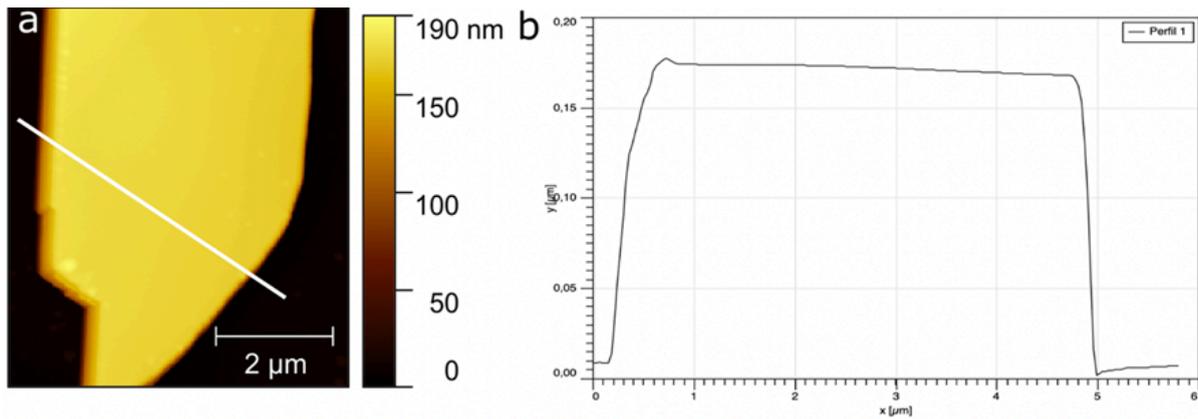
**Figura 4.1:** a) Monocamada de  $\text{WSe}_2$  (delimitada pela linha pontilhada), ainda sobre PDMS. b) e c) *Flakes* de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  esfoliado transferidos num substrato de  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ . Fonte: autora.

Para verificar se a qualidade cristalina do óxido de gálio é afetada pela esfoliação, realizamos medidas de espectroscopia Raman. A Figura 4.2 ilustra os resultados típicos de Raman obtidos para o  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (picos em 110, 114, 144, 169, 200, 320, 346, 416, 475, 629, 652 e  $766\text{ cm}^{-1}$ ) em sua forma *bulk* e para *flakes* de cristais esfoliados sobre um substrato de  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ . Os resultados mostram que as camadas esfoliadas preservam excelentes propriedades cristalinas e nenhuma perturbação importante pelo processo de esfoliação do cristal *bulk* de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  foi observada no espectro Raman. A natureza dos modos de vibração observados depende da faixa de frequência: para  $\omega < 210\text{ cm}^{-1}$ , eles estão associados à vibração de baixa frequência e ao movimento de translação das cadeias tetraédricas ( $\text{GaO}_4$ ) - octaédricas ( $\text{Ga}_2\text{O}_6$ ); para  $300\text{ cm}^{-1} < \omega < 500\text{ cm}^{-1}$ , são atribuídos à deformação do tetraedro e do octaedro; finalmente, para a região  $\omega > 500\text{ cm}^{-1}$ , está relacionada ao estiramento e flexão de alta frequência dos tetraedros [70].



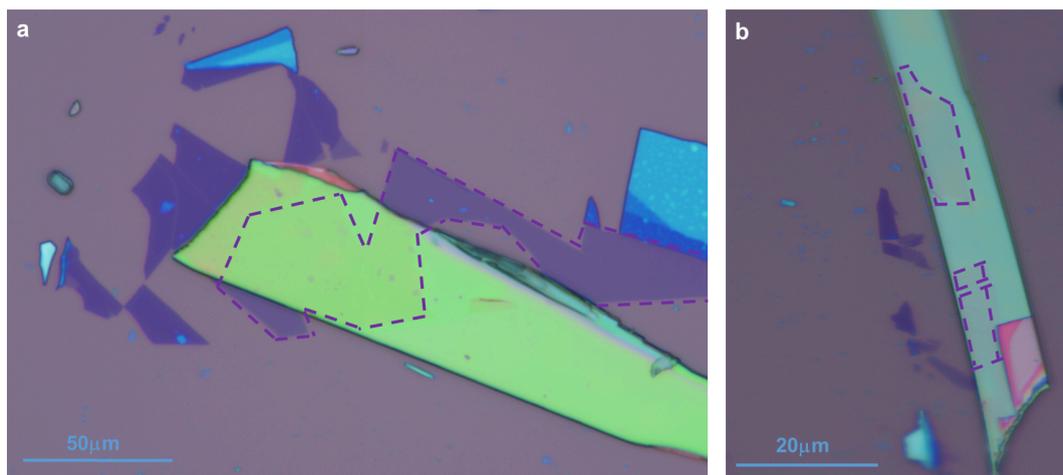
**Figura 4.2:** Espectros Raman a 300 K para o cristal *bulk* de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (preto) e *flake* de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em SiO<sub>2</sub> (vermelho) utilizando uma excitação a laser de 532 nm.

Foram também realizadas medidas de AFM (Microscopia de Força Atômica) em colaboração com a Dra. Ingrid David Barcelos, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), para analisar a rugosidade do  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Na Figura 4.3-a), apresentamos a morfologia da superfície de um *flake* esfoliado de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, capturada por uma imagem AFM. O perfil de altura do *flake*, com 171 nm de espessura, está evidenciado na linha branca em b). A análise AFM evidencia uma baixa rugosidade superficial RMS (root-mean-square) inferior a 1 nm em uma área de varredura de 1,7  $\mu$ m, comparável a estudos anteriores. [62-64]



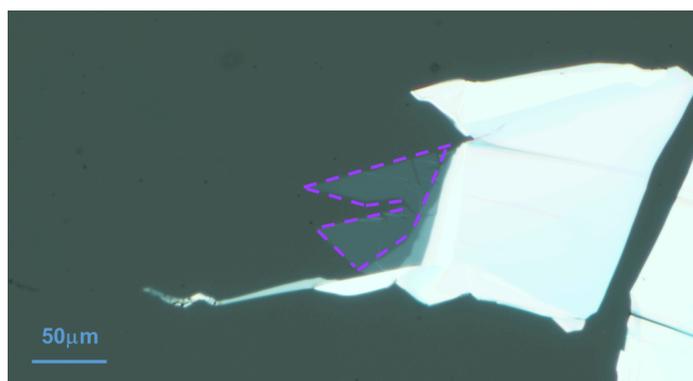
**Figura 4.3:** a) Imagem AFM de um *flake* representativo de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  com uma grande varredura de área, e b) o perfil de altura correspondente adquirido na linha branca em a). Fonte: autora.

A Figura 4.4 mostra imagens obtidas por microscópio óptico de duas amostras típicas de monocamada  $\text{WSe}_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  estudadas neste trabalho .



**Figura 4.4:** Heteroestruturas de  $\text{WSe}_2$  sobre  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  no substrato de  $\text{SiO}_2$ . O *flake* em verde/ciano corresponde ao óxido de gálio esfoliado e as áreas delimitadas correspondem às monocamadas de  $\text{WSe}_2$ . Fonte: autora.

Além das heteroestruturas de  $\text{WSe}_2$  sobre *flakes* de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , preparamos também uma amostra de monocamada de  $\text{WSe}_2$  sobre o cristal *bulk* (3D) de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , como ilustra a Figura 4.5, a fim de verificar se as propriedades ópticas dos materiais se alterariam devido a esfoliação do óxido de gálio.



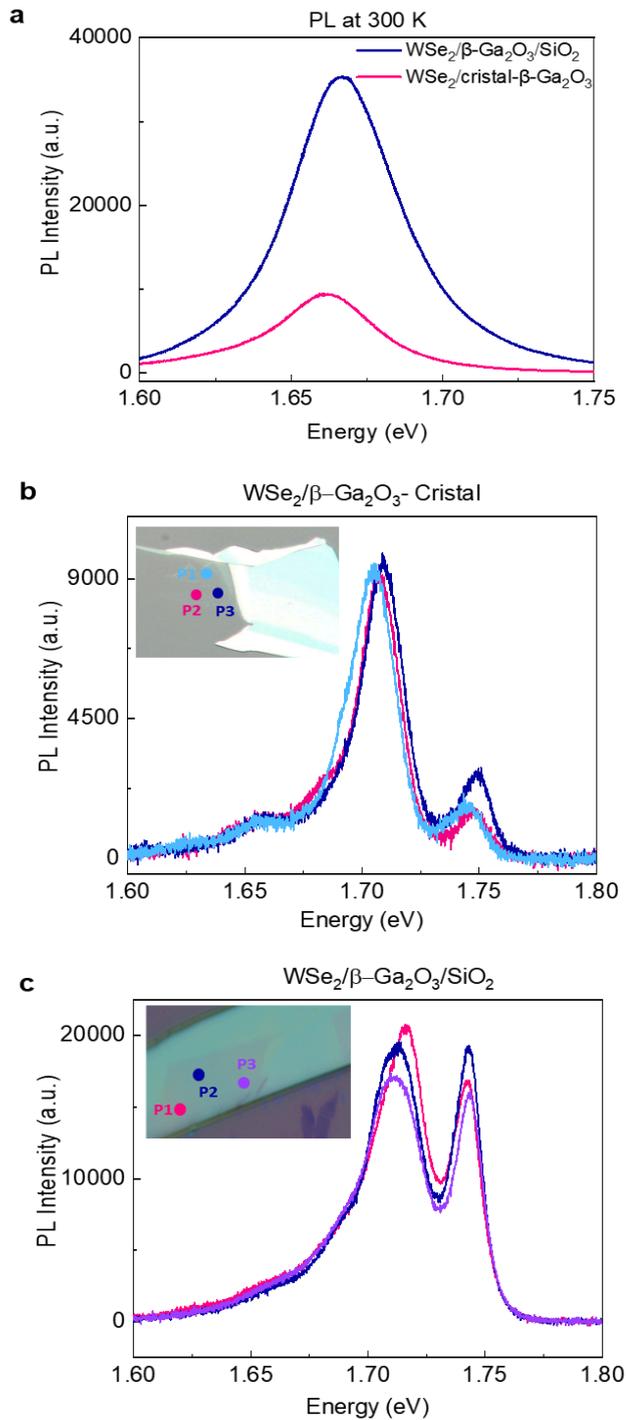
**Figura 4.5:** WSe<sub>2</sub> transferido sobre cristal 3D de óxido de Gálio na forma de substrato. A parte pontilhada é uma monocamada de WSe<sub>2</sub> e a parte branca/azul é sua forma *bulk*. Fonte: autora.

Posteriormente às transferências, todas as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de 4 horas a 150°C no vácuo ( $<8 \times 10^{-5}$  mbar), a fim de remover contaminações. Após todos os processos descritos, as amostras de WSe<sub>2</sub>/β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> e WSe<sub>2</sub>/cristal-β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram submetidas às análises que serão descritas a seguir.

Foram realizadas medidas de fotoluminescência (PL) nestas amostras, de em temperatura ambiente e em 77 K (Figura 4.6), no laboratório do Grupo de Óptica e Magneto-Óptica (GOMA) do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), utilizando o *setup* descrito no tópico 3.2. Medidas em diferentes posições foram analisadas e pudemos observar que a posição dos picos do trion (aproximadamente 1,71 eV) e do éxciton (aproximadamente 1,75 eV) não variam significativamente, sugerindo uma homogeneidade na superfície das amostras, além de posições de picos correspondentes com a literatura. Essas medidas correspondem a caracterizações básicas que foram usadas para selecionar as amostras de maior qualidade, levando em conta a intensidade do sinal e a homogeneidade das amostras.

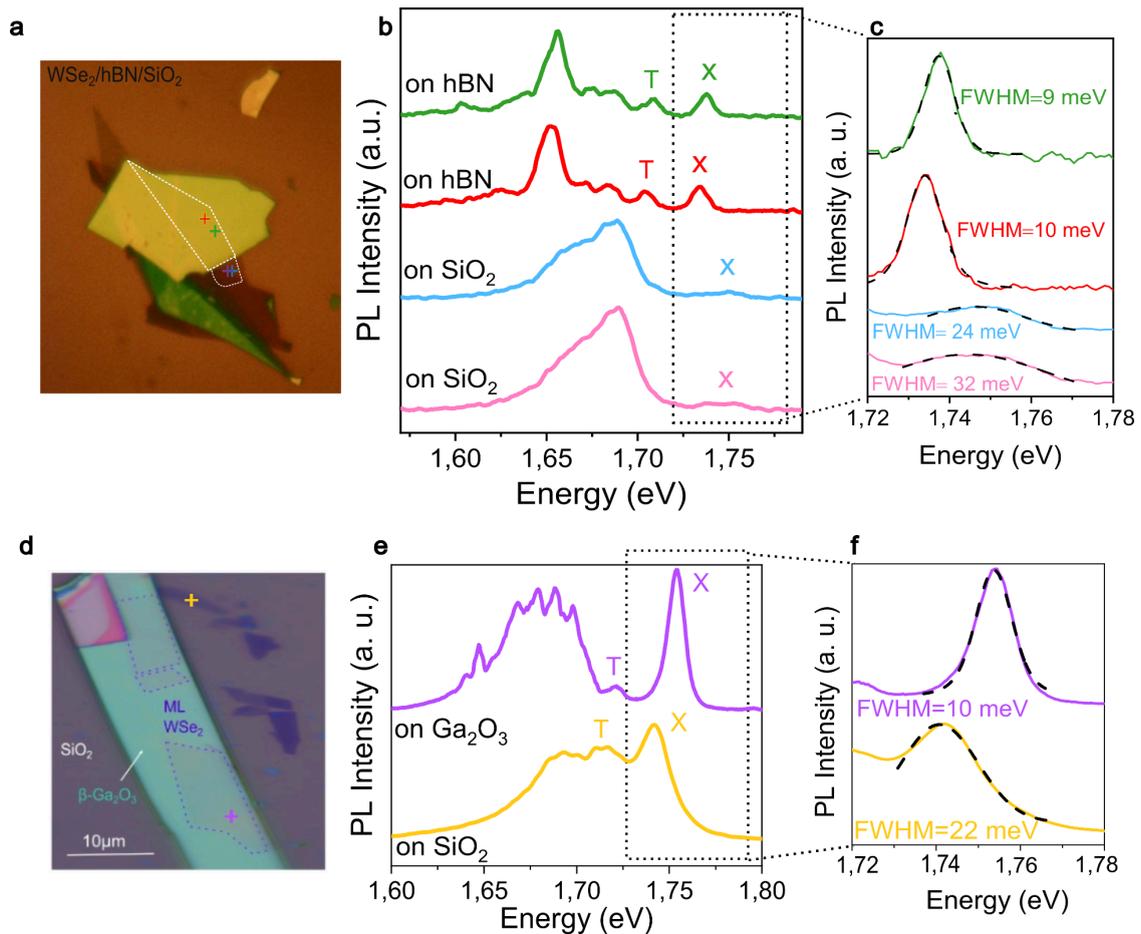
Também observamos que a intensidade relativa do pico do éxciton é fortemente afetada pela densidade de dopagem do substrato β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A monocamada de WSe<sub>2</sub> sobre o *flake* de β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está usualmente em contato com uma região fortemente dopada do tipo *n* ( $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) em comparação com a monocamada sobre o cristal na sua forma *bulk* onde a superfície é pouco dopada ( $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ). Isso se deve à distribuição específica da dopagem no cristal original. O processo de esfoliação no plano (100) pode ocorrer preferencialmente na região mais

fortemente dopada, uma vez que a camada superior com dopagem menor possui apenas 10 microns de espessura, enquanto a maior parte do cristal possui uma dopagem mais elevada. Essa diferença de dopagem tipo  $n$  na superfície do  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  tem um impacto importante na dopagem efetiva do  $\text{WSe}_2$ . De forma geral, o  $\text{WSe}_2$  é dopado tipo  $p$ . Desta forma uma dopagem maior tipo  $n$  da superfície do  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  pode reduzir a dopagem efetiva tipo  $p$  do  $\text{WSe}_2$ .



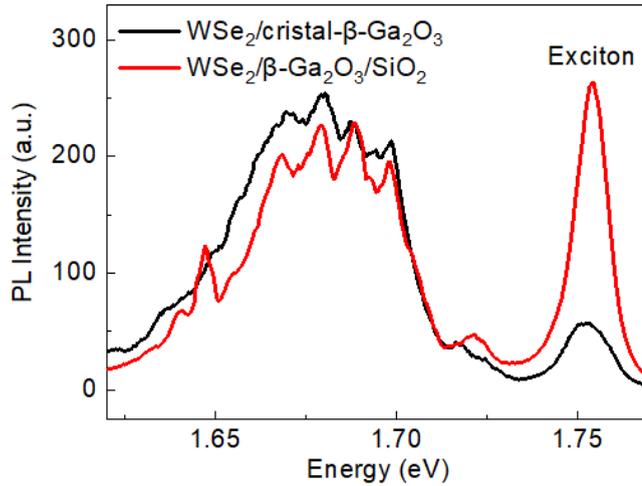
**Figura 4.6:** **a)** Espectro de PL em temperatura ambiente (300 K) das amostras  $WSe_2/\beta-Ga_2O_3/SiO_2$  (linha azul) e  $WSe_2/cristal-\beta-Ga_2O_3$  (linha rosa). Potência de 150  $\mu W$  e excitação de 532 nm. Posição do pico consistente com a literatura. **b)** Espectro de PL em 77 K de diferentes posições na amostra  $WSe_2/cristal-\beta-Ga_2O_3$ , como mostrado na imagem de microscopia óptica no *inset*, com excitação de 532 nm, potência de 90  $\mu W$ . Largura de linha do éxciton de aproximadamente 16 meV e separação entre picos de aproximadamente 40 meV. **c)** Espectro de PL em 77 K de diferentes posições na amostra  $WSe_2/\beta-Ga_2O_3/SiO_2$ , como mostrado na imagem de microscopia óptica no *inset*, com excitação de 532 nm, potência de 90  $\mu W$ . Largura de linha do éxciton de aproximadamente 17 meV e separação entre picos de aproximadamente 30 meV.

Além disso, com o objetivo de comparar a qualidade óptica das amostras de  $WSe_2$  sobre  $\beta-Ga_2O_3$  com amostras  $WSe_2$  sobre hBN, foi preparada uma amostra referência de  $WSe_2$  em substratos de hBN (nitreto de boro hexagonal) e  $SiO_2$  usando o mesmo método de transferência a seco e o mesmo método de preparação. A Figura 4.7 mostra os espectros típicos de PL para as regiões de  $WSe_2/hBN$ ,  $WSe_2/SiO_2$  e  $WSe_2/\beta-Ga_2O_3$ . É possível uma pequena variação na posição do pico do éxciton com relação a energia, devido ao substrato que a monocamada de  $WSe_2$  se encontra ( $SiO_2$ , hBN ou  $\beta-Ga_2O_3$ ). Embora a largura de linha da PL (FWHM) dependa da posição do laser, observamos que para o  $WSe_2/SiO_2$ , a FWHM geralmente fica em torno de 20 meV enquanto que para as regiões de  $WSe_2/hBN$  e  $WSe_2/\beta-Ga_2O_3$ , os valores de FWHM são comparáveis e em torno de 10 meV. Esses resultados indicam que o  $\beta-Ga_2O_3$  esfoliado é um material promissor para isolar a monocamada de  $WSe_2$  do  $SiO_2$  e conseqüentemente evitar efeitos relacionados ao substrato.



**Figura 4.7:** **a)** Imagem de microscópio óptico de uma heteroestrutura típica de  $\text{WSe}_2/\text{hBN}/\text{SiO}_2$ . **b)** Espectros PL típicos para diferentes posições do laser são mostrados em a), que inclui as regiões de  $\text{WSe}_2/\text{hBN}$  e  $\text{WSe}_2/\text{SiO}_2$ . **c)** Detalhes do pico de PL do éxciton (X) mostrando o ajuste da curva usando uma função gaussiana e o valor extraído da largura total a meia altura (FWHM). **d)** Imagem de microscópio óptico da heteroestrutura de  $\text{WSe}_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . **e)** Espectros PL para as regiões de  $\text{WSe}_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  e  $\text{WSe}_2/\text{SiO}_2$ . **f)** Detalhes do pico de PL do éxciton mostrando os valores de FWHM extraídos para ambas as regiões.

Com a finalidade de compreender melhor as propriedades excitônicas dessas amostras, realizamos medidas em 3.6 K (Figura 4.8).

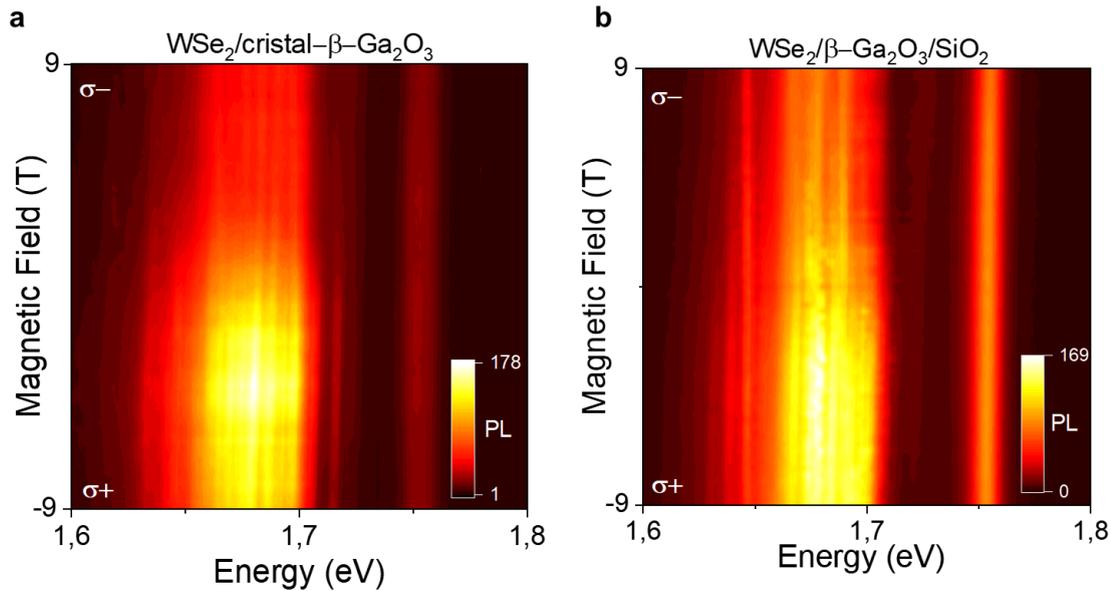


**Figura 4.8:** Comparação do espectro de PL em 3.6 K das amostras  $\text{WSe}_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (linha vermelho) e  $\text{WSe}_2/\text{cristal-}\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (linha preto). Foi utilizada uma potência de  $90 \mu\text{W}$  e excitação de  $660 \text{ nm}$ , com grade de  $150 \text{ l/mm}$ .

Em mais detalhes, os espectros de PL mostrados na Figura 4.8 foram observados diversos picos nítidos a 3.6 K. Também observamos que a intensidade relativa do pico do éxciton é afetada pela densidade de dopagem do substrato  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (como já discutido na Figura 4.6). A observação de um pico do éxciton mais intenso para amostras  $\text{WSe}_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  indica uma redução efetiva da dopagem do  $\text{WSe}_2$ .

Na amostra  $\text{WSe}_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , o pico de éxciton neutro centrado em torno de  $1.75 \text{ eV}$  e possui uma largura de linha total a meia altura (FWHM) típica de cerca de  $9.7 \text{ meV}$ , sendo comparável a largura de linha das amostras  $\text{WSe}_2/\text{hBN}$ , como já mostrado na Figura 4.7.

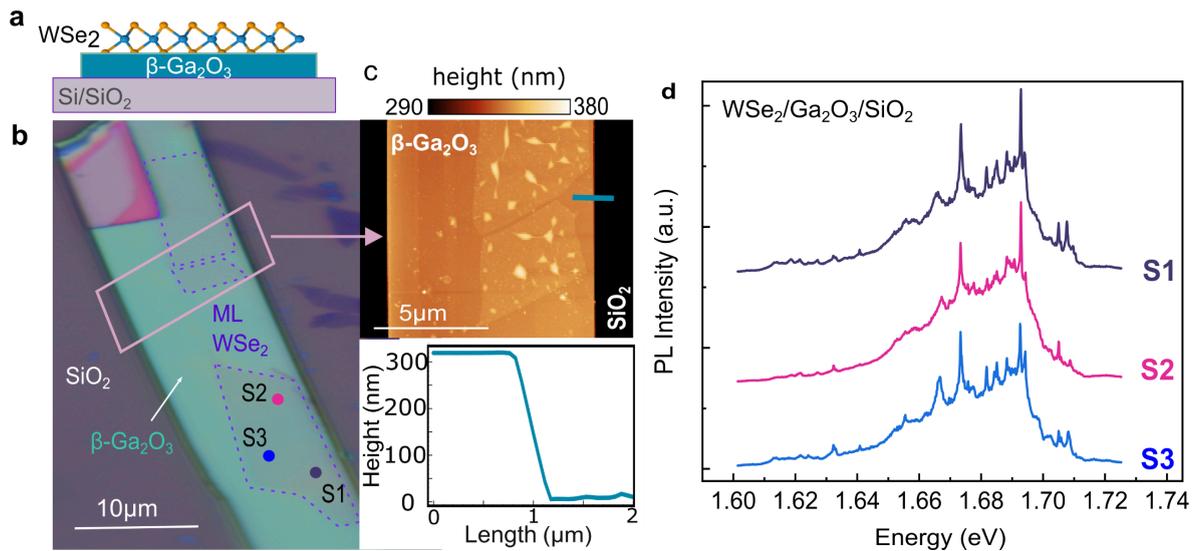
Aprofundando o estudo, com intenção de explorar a origem dos picos finos observados, foram realizadas medidas de MPL em função do campo magnético em ambas as amostras, como mostrado na Figura 4.9. De forma geral, observamos que a posição dos picos varia de forma linear com o campo magnético com uma forte polarização em  $\sigma^+$  associada e ocupação térmica dos vales caracterizada pelo aumento da intensidade do sinal de PL nos campos negativos.



**Figura 4.9:** Mapa de cores da intensidade de  $\mu$ -PL circularmente polarizada em função do campo magnético perpendicular, utilizando uma excitação a laser polarizada linearmente de 660 nm a 3.6 K, com um espectrômetro de grade de 150 l/mm para as amostras **a)**  $WSe_2/(\text{cristal})\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  e **b)**  $WSe_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

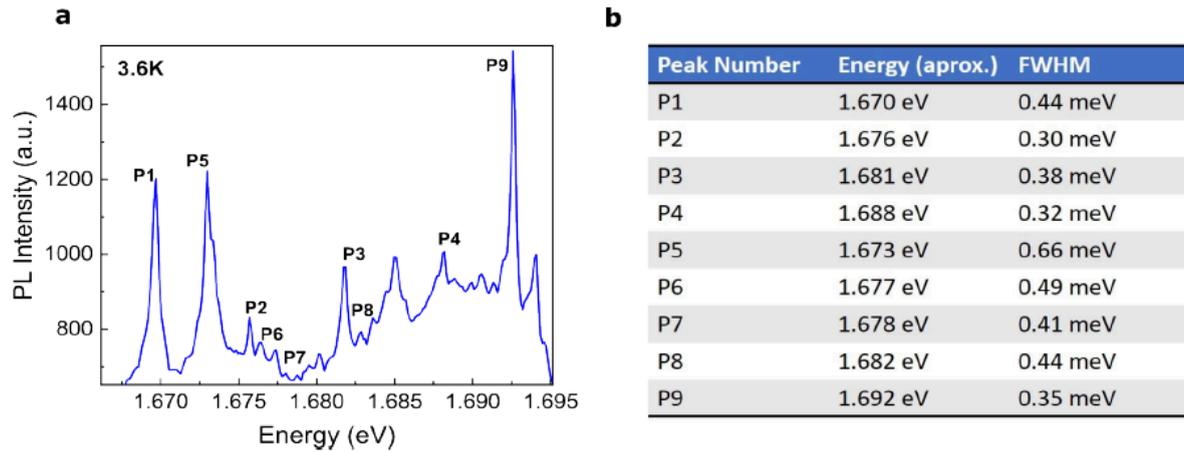
Considerando os resultados até agora apresentados, o foco do estudo foi direcionado para a amostra com o *flake* esfoliado de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , devido a miniaturização intrínseca ao âmbito da nanotecnologia, dado o maior interesse a diminuição da dimensionalidade para aplicações em dispositivos futuros. Conseqüentemente, estudamos detalhadamente as propriedades ópticas e magneto-ópticas das amostras  $WSe_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (Figura 4.10).

A morfologia da superfície da amostra em questão foi detalhadamente investigada por meio de AFM. A Figura 4.10-c) mostra a imagem de topografia de AFM na região do quadrado rosa na Figura 4.10-b). Verificamos que o *flake* de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  possui uma espessura de cerca de 340 nm, e o perfil da linha correspondente (quadrado rosa na Figura 4.10-b)) da altura do  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  é mostrado na Figura 4.10-c). O  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  apresenta superfície atômica plana em áreas extensas (rms de aproximadamente 7 nm), o que é uma propriedade crucial para obter amostras de alta qualidade. Em geral, nossos resultados indicam que os cristais de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  esfoliados possuem uma superfície consideravelmente plana, em concordância com resultados anteriores relatados na literatura [47].



**Figura 4.10:** a) Representação esquemática da heteroestrutura  $\text{WSe}_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . b) Imagem de microscopia óptica da heteroestrutura. c) Imagem de topografia de AFM na região do quadrado rosa em b), com a linha de perfil AFM correspondente adquirida (linha azul-cerúleo). d) Espectros de PL para diferentes posições S1, S2 e S3, mostradas na imagem de microscopia óptica, a 3,6 K. A energia do laser de excitação é 1,88 eV (660 nm) e a potência do laser é 50  $\mu\text{W}$ , e grade de resolução de 600 l/mm.

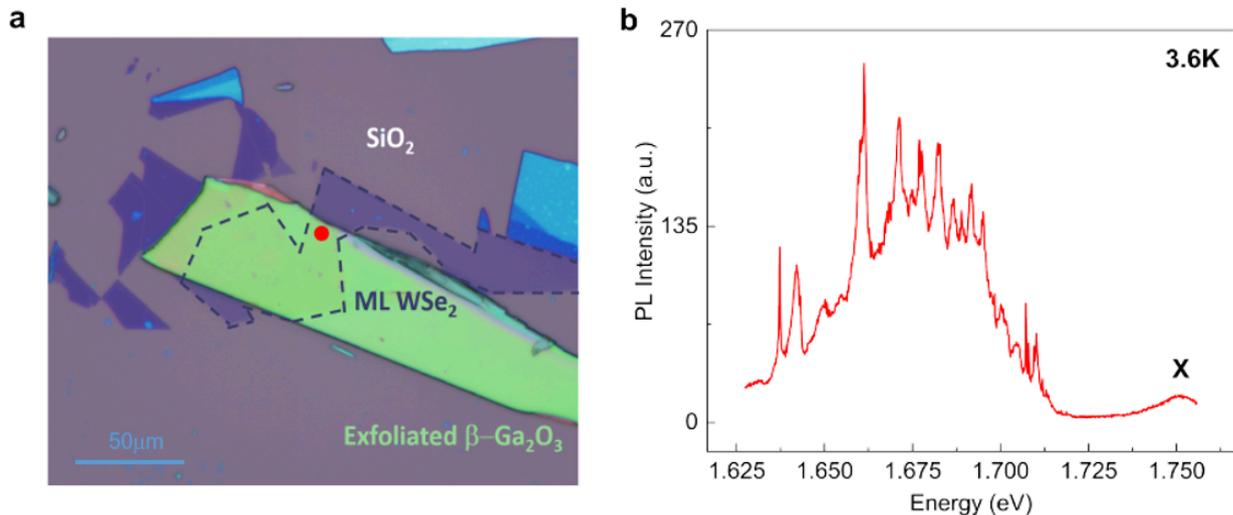
A figura Figura 4.10-d) ilustra também os espectros de PL medidos em diferentes posições na amostra (pontos S1, S2 e S3 na imagem de microscopia óptica), utilizando laser de excitação de 660 nm. Observamos várias emissões nítidas de PL em energias mais baixas, com valores de FWHM na faixa de 320-660  $\mu\text{eV}$  a 3.6 K (destacados na Figura 4.11). Esses picos são semelhantes aos picos nítidos observados anteriormente em *flakes* de  $\text{WSe}_2$  sobre nano-pilares, como mostrado no tópico 1.3. Geralmente, os espectros de PL dependem da posição do laser devido às deformações da monocamada de  $\text{WSe}_2$  que mudariam de acordo com a posição em análise, mas nesse caso há picos independentes.



**Figura 4.11:** a) Espectro de Fotoluminescência a 3,6 K. b) Valores de largura total a meia altura (FWHM) para diferentes energias de pico de PL.

Os picos finos do espectro de PL são geralmente associados a éxcitons localizados devido a localização de éxciton *darks* devido a tensão mecânica local ou estados de defeitos que geralmente estão relacionados a vacâncias de Selênio [17, 47, 65, 67].

No entanto, é importante destacar que na Fig. 4.10 vários picos finos de PL foram observados em energias semelhantes para diferentes posições do laser, o que indica que esses picos não poderiam estar relacionados a efeitos locais de deformação, podendo ser atribuídos a éxcitons localizados por defeitos. Por outro lado, observamos também que alguns picos dependem da posição do laser e parecem relacionados à presença de deformação local. Esses picos de PL finos foram também observados em outras amostras de  $WSe_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , como mostrado na Figura 4.12.



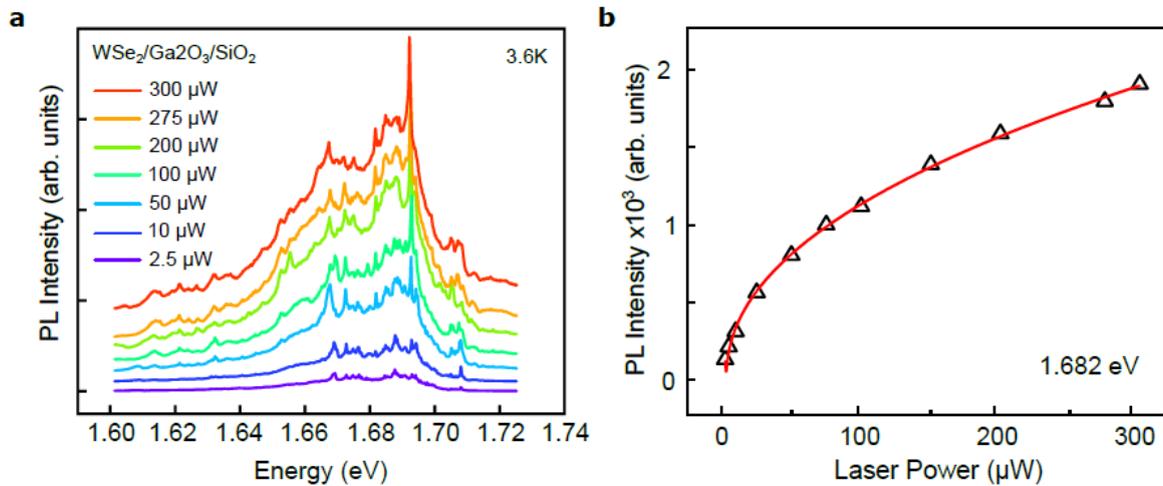
**Figura 4.12:** a) Imagem de microscópio óptico de outra amostra de  $\text{WSe}_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . b) Espectro de Fotoluminescência a 3.6 K, com uma excitação a laser de  $50 \mu\text{W}$  e  $660 \text{ nm}$ . O espectro de PL foi medido ao redor da posição do ponto vermelho em a).

Uma hipótese para a origem dos picos finos na amostra poderia estar relacionada ao tipo de defeitos presentes no  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Por exemplo, eles podem estar relacionados à presença de oxigênio intersticial na monocamada de  $\text{WSe}_2$  proveniente do  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , que poderia ter sido inserido durante o tratamento térmico após a preparação da amostra ou a defeitos pontuais típicos dos  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

De fato, a presença de oxigênio intersticial no  $\text{WSe}_2$  poderia resultar nos éxcitons localizados, como relatado anteriormente [46]. No entanto, outros defeitos pontuais, como a vacância de Selênio, ou defeitos do  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , poderiam também contribuir para a observação de éxcitons localizados no  $\text{WSe}_2$ . Desta forma, estudos adicionais seriam necessários para entender detalhadamente a natureza dos picos observados. De forma geral, nossos resultados de PL indicam a contribuição de éxcitons localizados com diferentes naturezas.

Para confirmar a hipótese de éxcitons localizados, foram realizadas medidas de PL em função da potência do laser (Figura 4.13). Essa medida é importante, pois leva em conta que os éxcitons são localizados devido à defeitos e impurezas no cristal, e à medida que a potência de excitação é aumentada, observa-se um aumento correspondente no número de portadores gerados. Contudo, ao continuar esse aumento na potência, dado que o número de defeitos é finito, alcança-se um ponto de saturação onde não há mais disponibilidade para o confinamento dos éxcitons nos estados de defeito. Em outras palavras, independentemente do aumento

adicional na potência, a intensidade permanecerá constante para a energia específica do éxciton confinado.



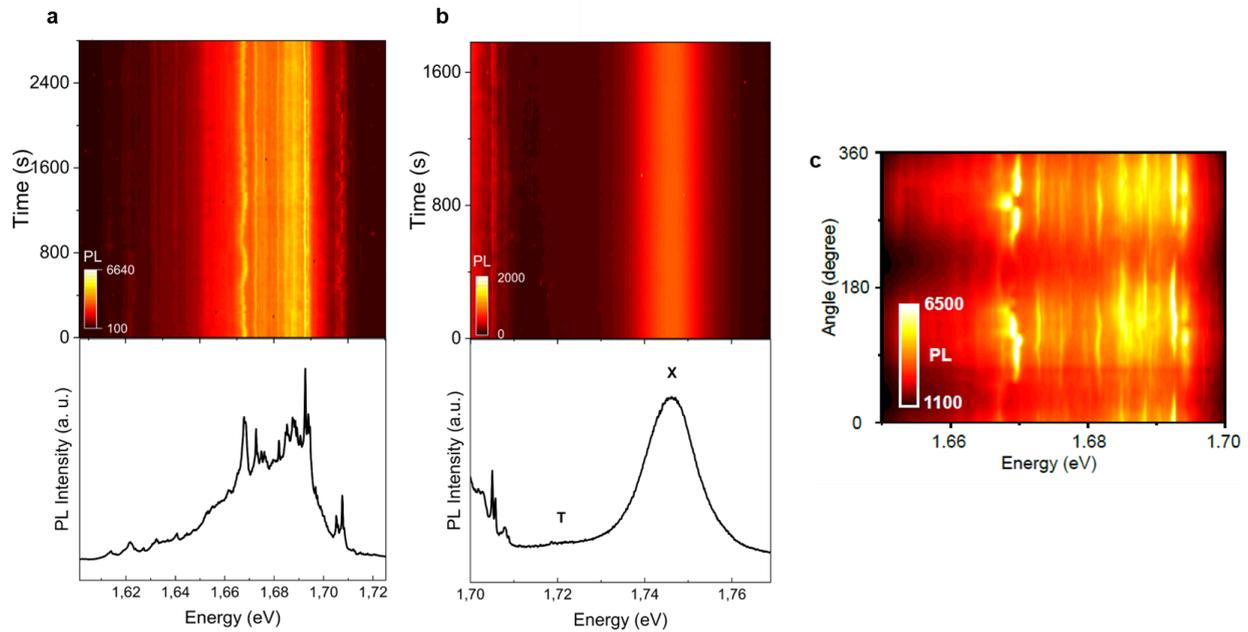
**Figura 4.13:** a) Dependência da potência do laser nos espectros de fotoluminescência de WSe<sub>2</sub>. b) Intensidade de PL em função da potência do laser para o pico de PL em 1,682 eV.

De forma geral, observamos que, para todos os picos de emissão, a intensidade de PL aumenta com o aumento da potência do laser (para potências mais baixas) e satura para potências mais altas, conforme esperado para emissões localizadas. A Figura 4.13-b) ilustra a dependência da intensidade de PL em função da potência do laser para um pico típico de emissão em 1.682 eV. Observamos claramente um comportamento sub-linear para intensidades de laser mais baixas e uma saturação com o aumento da potência do laser, conforme esperado para emissões de éxcitons localizados.

Para investigar a estabilidade desses picos de emissão, também foram realizadas medidas de PL ao longo do tempo. A Figura 4.14-a) e b) ilustra o mapa de cores da intensidade de PL em função do tempo. Um pequeno efeito de oscilação é observado na região dos picos finos e provavelmente está relacionado à flutuação do campo elétrico local nas proximidades dos éxcitons localizados. Portanto, todos os picos observados apresentam boa estabilidade ao longo do tempo e nenhum efeito de foto-dopagem foi observado.

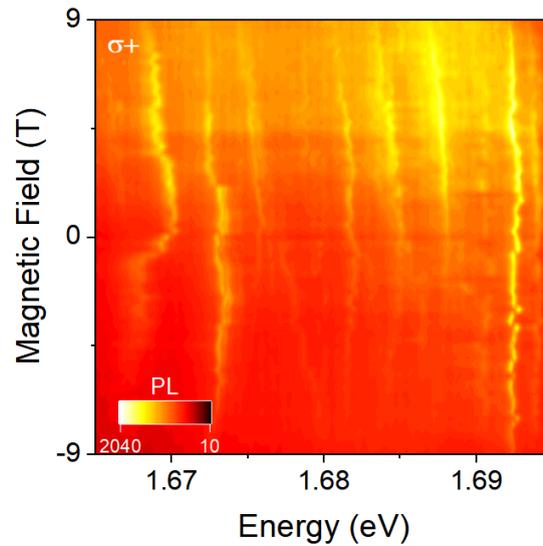
A fim de verificar se essas emissões ópticas são anisotrópicas, realizamos medidas de PL resolvidas em polarização linear. A Figura 4.14-c) ilustra o mapa de cores da intensidade de emissão linearmente polarizada em função do ângulo de polarização no plano. É importante destacar que todos esses picos finos são

claramente polarizados linearmente, em concordância com estudos anteriores na literatura [12, 16, 17, 44-48].



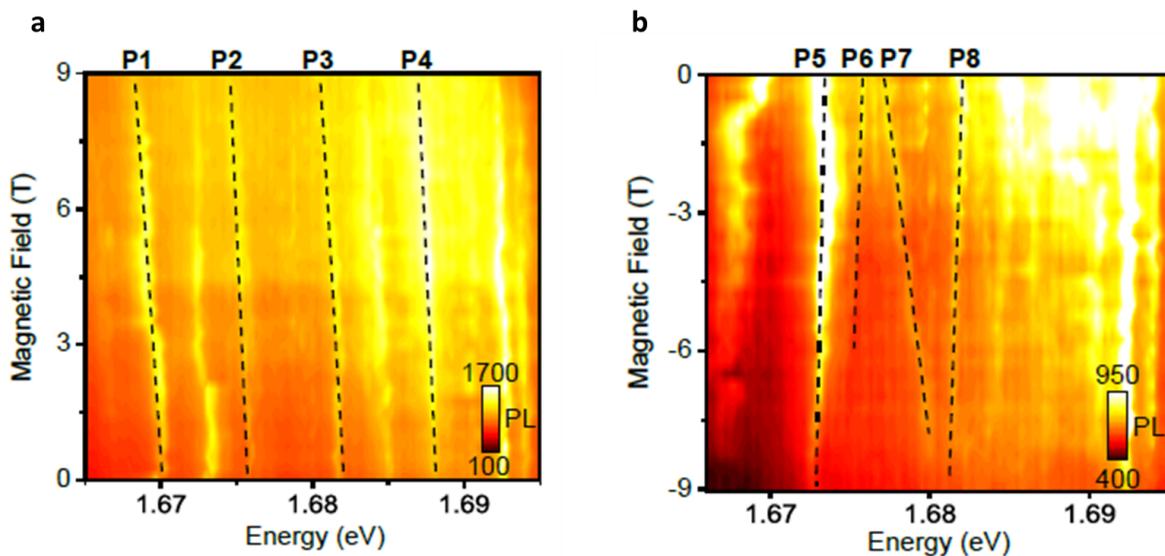
**Figura 4.14:** **a)** Mapa de cores que representa a dependência temporal de emissão de  $\mu$ -PL na faixa de 1.65-1.70 eV (foco nos picos finos), mostrando efeitos de oscilação e **b)** na região espectral de emissões de  $\text{excitons}$  e  $\text{trions}$  para outra posição do laser. **c)** Mapa de cores da intensidade de emissão linearmente polarizada em função do ângulo de polarização no plano.

Com o objetivo de resolver melhor os picos finos, realizamos as mesmas medidas de magneto-PL da Figura 4.9-b), usando uma grade de difração de maior resolução (600 l/mm) no intervalo de energia de interesse. A Figura 4.15 mostra o mapa de cores da intensidade de PL resolvida circularmente em função do campo magnético fora do plano, de -9 T até 9 T, a 3.6 K.



**Figura 4.15:** Mapa de cores da intensidade de PL resolvida circularmente em função do campo magnético fora do plano (perpendicular) positivo e negativo, a 3.6 K.

A Figura 4.16-a) mostra o mapa de cores da intensidade de PL em função do campo magnético. O laser de excitação estava polarizado linearmente, e a detecção de PL é circularmente polarizada em  $\sigma^+$  para campos positivos. A parte esquerda (Figura 4.16-a)) e direita (Figura 4.16-b)) correspondem aos espectros de PL resolvidos circularmente  $\sigma^+$  e  $\sigma^-$  para campos magnéticos positivos e negativos sendo os mesmos dados Figura 4.15, mas com escalas de intensidade diferentes, respectivamente.



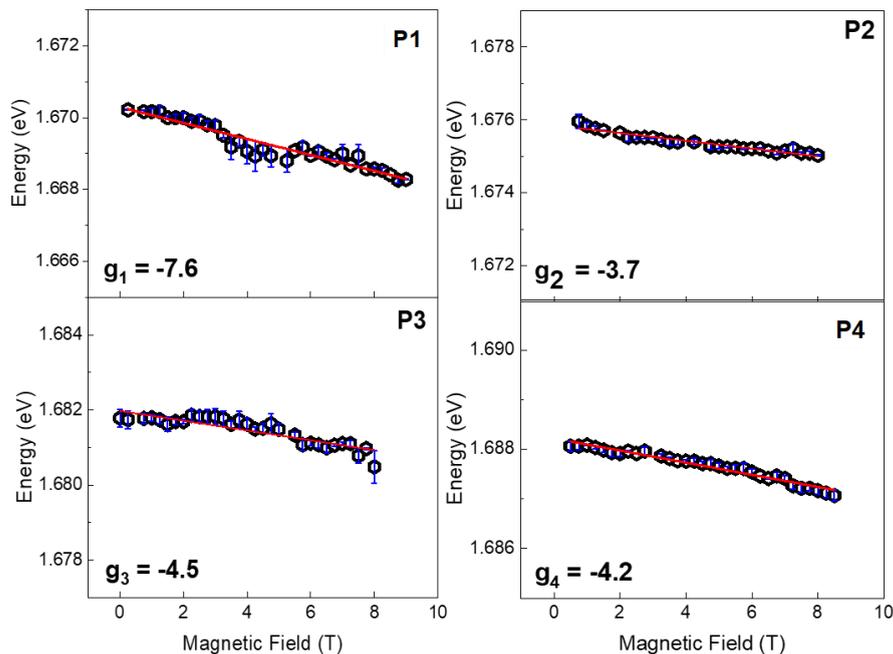
**Figura 4.16:** a) e b) Mapa de cores da intensidade de  $\mu$ -Fotoluminescência resolvida circularmente em função do campo magnético perpendicular, positivo e negativo, respectivamente.

Essas medidas de magneto-PL foram realizadas utilizando excitação a laser polarizada linearmente a 3,6 K.

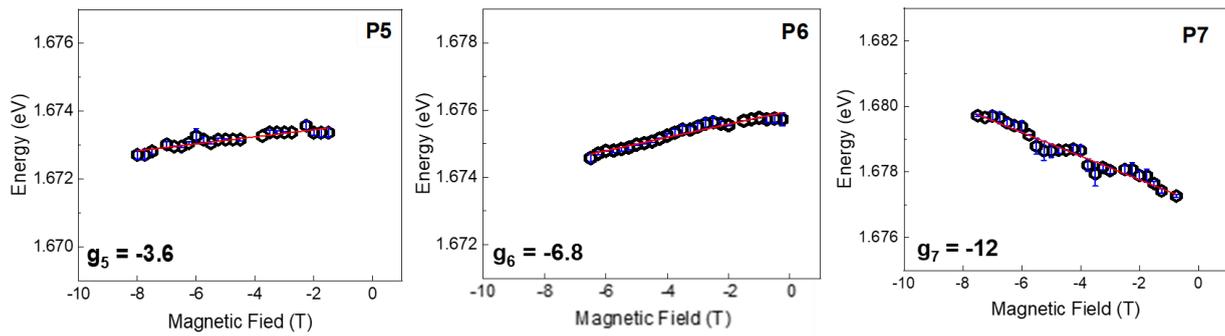
Observamos uma dependência linear do picos de emissão com o aumento do campo magnético, semelhante a trabalhos anteriores na literatura [17] devido ao efeito Zeeman do vale. Além disso, observamos que a maioria dos picos de emissão apresentam uma intensidade de PL mais elevada sob campo magnético positivo e, portanto, são fortemente polarizados em  $\sigma+$ , como dito anteriormente (Figura 4.15) devido a ocupação térmica dos vales  $K$  e  $K'$ .

Observamos também que alguns picos de emissão não mostram uma dependência com o aumento do campo magnético, indicando uma natureza diferente de éxcitons localizados.

A Figura 4.17 mostra as posições dos picos de PL intitulados como P1, P2, P3 e P4 na Figura 4.16-a), e a Figura 4.18 mostra as posições dos picos de PL intitulados como P5, P6 e P7 na Figura 4.16-b) em função do campo magnético.



**Figura 4.17:** Separação de energia em relação ao campo magnético dos pontos marcados na Figura 4.16-a) . Os fatores g correspondentes estão indicados nos respectivos gráficos.

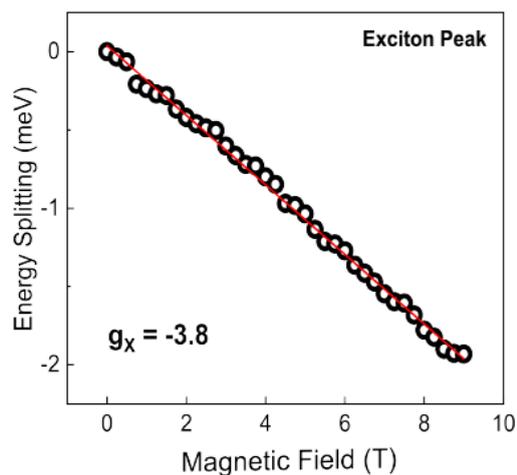


**Figura 4.18:** Separação de energia em relação ao campo magnético dos pontos marcados na Figura 4.16-b) . Os fatores  $g$  correspondentes estão indicados nos respectivos gráficos.

Na presença de um campo magnético perpendicular, acontece o efeito Zeeman do Vale, como discutido no tópico 1.3 e a energia de cada estado excitônico se desloca através da equação  $E_i(B) = E_i(0) \pm g_i \mu_B B / 2$ , onde  $\mu_B$  é o momento magnético de Bohr,  $B$  é a intensidade do campo magnético,  $i = 1, 2, 3, \dots$  e o sinal  $\pm$  depende do grau de liberdade do vale, associado à polarização circular  $\sigma_{\pm}$ , e o termo linear corresponde ao deslocamento Zeeman, com um fator  $g$ , efetivo de Landé.

Aqui, negligenciamos o deslocamento diamagnético (pois ele é uma ordem de grandeza menor do que os deslocamentos Zeeman), podendo utilizar a equação descrita no tópico 1.3, com a diferença de um fator 2.

Esses valores de fator  $g$  estão diretamente relacionados aos momentos angulares dos estados de banda de valência e condução envolvidos na transição do éxciton. Os fatores  $g$  do vale extraídos são obtidos ajustando a curva linear representada nos gráficos acima. A maioria dos fatores  $g$  extraídos dos picos de emissão mais intensos tem valores da ordem de  $-4$  (P2, P3, P4 e P5), que são semelhantes aos valores relatados na literatura para *bright* éxcitons livres em monocamadas de TMDs. Além disso, o fator  $g$  extraído do *bright* éxciton neutro na heteroestrutura  $WSe_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  também é  $\approx -4$  (Figura 4.19), como esperado.



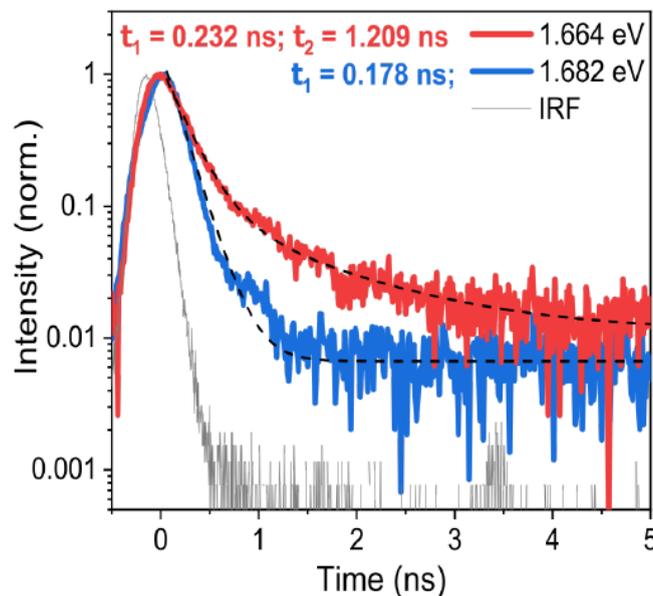
**Figura 4.19:** Variação de energia ( $\Delta E = g\mu_B B$ , sendo  $\mu_B$  o magneton de Bohr e  $B$  o campo magnético) do éxciton em relação ao campo magnético e o seu respectivo fator  $g$ .

É importante destacar que valores semelhantes de fatores  $g$  foram observados para éxcitons localizados em monocamadas de  $\text{MoSe}_2$ . Portanto, nossos resultados indicam que os picos observados estão relacionados a *bright* éxcitons localizados em  $\text{WSe}_2$ . A tabela presente na Figura 4.20 mostra um resumo dos dados obtidos com relação ao fator  $g$  e as possíveis origens dos picos a eles associados.

Pico	Fator $g$	Associado a
P1	-7.6	éxciton <i>dark</i> por deformação local
P2	-3.7	éxciton <i>bright</i> por defeito pontual
P3	-4.5	éxciton <i>bright</i> por defeito pontual
P4	-4.2	éxciton <i>bright</i> por defeito pontual
P5	-3.6	éxciton <i>bright</i> por defeito pontual
P6	-6.8	éxciton <i>dark</i> por deformação local
P7	-12	éxciton <i>dark</i> por deformação local

**Figura 4.20:** Tabela contendo os picos de emissão analisados, seus fatores  $g$  e possíveis origens.

A fim de analisar o comportamento dos picos de emissão com relação ao seu tempo de decaimento, foram também realizadas medidas de TRPL na amostra  $WSe_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , como ilustrado na Figura 4.21. Para isso, a amostra foi excitada utilizando um laser pulsado de 488 nm com uma largura de pulso de aproximadamente 70 ps e uma taxa de repetição de 80 MHz, a fim de obter o perfil temporal da decaimento da PL. Para a amostra  $WSe_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , o pico de PL em torno de 1.682 eV teve apenas um tempo de decaimento de cerca de 178 ps. Para o pico de PL em 1.664 eV, obtivemos dois componentes de tempo de decaimento, sendo aproximadamente 232 ps e 1.209 ns. De modo geral, os picos demonstraram tempos de decaimento rápidos de aproximadamente 200 ps e parecem consistentes com essa interpretação de localização de éxcitons *brights*.



**Figura 4.21:** Medida de fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL) para os picos de PL em 1,664 eV e 1,682 eV a 3,6 K. As linhas tracejadas representam ajustes exponenciais de dois termos, e a linha cinza representa a função de resposta interna do laser (IRF). O tempo de vida mais curto que pode ser medido com essa técnica é por volta de 100 ps.

A componente de tempo mais longa (1.209 ns) e a observação de valores de fator  $g$  mais elevados, cerca de  $\approx -7$  (picos P1 e P6) e  $\approx -12$  (pico P7), indicam a presença de éxcitons localizados de natureza diferente na heteroestrutura. Esses picos localizados provavelmente são devidos a uma combinação de defeitos, éxcitons

*dark* e efeitos de deformação, sendo similares aos picos de PL relatados anteriormente na literatura [65-67].

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram investigadas as propriedades ópticas e magneto-ópticas de uma monocamada de  $\text{WSe}_2$  em *flakes* e cristais *bulk* de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  sob campos magnéticos elevados. Nossos resultados mostraram que o  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  melhora a largura de linha da emissão do éxciton da monocamada de  $\text{WSe}_2$ , tanto na sua forma de cristal *bulk*, quanto em *flakes* esfoliados. O enfoque central da pesquisa recaiu sobre a amostra  $\text{WSe}_2/(\text{flakes})\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , onde foi evidenciada a geração de emissões de éxcitons localizados em energias mais baixas em relação a posição do pico do éxciton neutro.

Investigamos detalhadamente os espectros de magneto-fotoluminescência sob campos magnéticos perpendiculares elevados (de -9 T a 9 T). Observamos que vários picos de PL têm fatores  $g$  do vale próximos a -4, o que corresponde a um resultado incomum para éxcitons localizados em monocamadas de  $\text{WSe}_2$ . Esses picos foram associados a éxcitons *bright* localizados por defeitos pontuais.

Adicionalmente, alguns picos de PL apresentaram valores de fator  $g$  mais elevados, cerca de -7 e -12, associados a éxcitons *dark* localizados por deformação mecânica local, que dependem da posição na amostra, associados a presença de bolhas [61]. Assim, esses resultados evidenciam a contribuição de éxcitons localizados com diferentes naturezas nas propriedades ópticas do  $\text{WSe}_2$  sobre *flakes* de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . No entanto, pesquisas adicionais seriam necessárias para entender a natureza desses defeitos e sua relação com picos de emissão observados.

Em geral, nossas descobertas abrem novas possibilidades para modificar as propriedades ópticas de uma monocamada de  $\text{WSe}_2$  usando diferentes substratos, como o  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Desta forma, nossos resultados sugerem que heteroestruturas compostas por monocamadas de TMDs e *flakes* de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  são sistemas promissores para optoeletrônica e também para a geração de emissores semelhantes a pontos quânticos para tecnologia da informação quântica, abrindo grande perspectiva para estudos futuros nesses sistemas.

## 6. LISTA DE PRODUÇÕES BIBLIOGRÁFICAS

1 - C. Cavalini. et al. Revealing localized excitons in  $WSe_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Appl. Phys. Lett. 1 April 2024; 124 (14): 142104.

2 - C. S. de Brito. et al. Charge Transfer and Asymmetric Coupling of  $MoSe_2$  Valleys to the Magnetic Order of CrSBr. Nano Letters, v. 23, n. 23, p. 11073–11081, 29 nov. 2023.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. H. C. Neto, “2D materials and van der Waals heterostructures,” *Science* 353 (2016).
- [2] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, “Van der Waals heterostructures,” *Nature* 499, 419–425 (2013).
- [3] A. Arora, “Magneto-optics of layered two-dimensional semiconductors and heterostructures: Progress and prospects,” *Journal of Applied Physics* 129, 120902 (2021).
- [4] CUI, X. et al. Multi-terminal transport measurements of MoS<sub>2</sub> using a van der Waals heterostructure device platform. *Nature Nanotechnology*, v. 10, n. 6, p. 534–540, 27 abr. 2015.
- [5] Y GALVÃO GOBATO et al. Distinctive g-Factor of Moiré-Confined Excitons in van der Waals Heterostructures. *Nano Letters*, v. 22, n. 21, p. 8641–8646, 24 out. 2022.
- [6] LEE, J. et al. Two-Dimensional Semiconductor Optoelectronics Based on van der Waals Heterostructures. *Nanomaterials*, v. 6, n. 11, p. 193, 27 out. 2016.
- [7] F. S. Covre, P. E. Faria, V. O. Gordo, C. S. de Brito, Y. V. Zhumagulov, M. D. Teodoro, O. D. Couto, L. Misoguti, S. Pratavieira, M. B. Andrade, P. C. Christianen, J. Fabian, F. Withers, and Y. G. Gobato, “Revealing the impact of strain in the optical properties of bubbles in monolayer MoSe<sub>2</sub>,” *Nanoscale* 14, 5758–5768 (2022).
- [8] M. He, P. Rivera, D. V. Tuan, N. P. Wilson, M. Yang, T. Taniguchi, K. Watanabe, J. Yan, D. G. Mandrus, H. Yu, H. Dery, W. Yao, and X. Xu, “Valley phonons and exciton complexes in a monolayer semiconductor,” *Nature Communications* 11, 1–7 (2020).
- [9] P. E. F. Junior, K. Zollner, T. Woźniak, M. Kurpas, M. Gmitra, and J. Fabian, “First-principles insights into the spin-valley physics of strained transition metal dichalcogenides monolayers,” *New Journal of Physics* 24, 083004 (2022).
- [10] F. J. R. Costa, T. G.-L. Brito, I. D. Barcelos, and L. F. Zagonel, “Impacts of dielectric screening on the luminescence of monolayer wse<sub>2</sub>,” *Nanotechnology* 34, 385703 (2023).
- [11] G. A. Prando, M. E. Severijnen, I. D. Barcelos, U. Zeitler, P. C. Christianen, F. Withers, and Y. G. Gobato, “Revealing Excitonic Complexes in Monolayer WS<sub>2</sub> on Talc Dielectric,” *Physical Review Applied* 16, 064055 (2021).
- [12] S. I. Azzam, K. Parto, and G. Moody, “Prospects and challenges of quantum

emitters in 2D materials,” *Applied Physics Letters* 118, 240502 (2021).

[13] A. J. Green, J. Speck, G. Xing, P. Moens, F. Allerstam, K. Gumaelius, T. Neyer, A. Arias-Purdue, V. Mehrotra, A. Kuramata, K. Sasaki, S. Watanabe, K. Koshi, J. Blevins, O. Bierwagen, S. Krishnamoorthy, K. Leedy, A. R. Arehart, A. T. Neal, S. Mou, S. A. Ringel, A. Kumar, A. Sharma, K. Ghosh, U. Singiseti, W. Li, K. Chabak, K. Liddy, A. Islam, S. Rajan, S. Graham, S. Choi, Z. Cheng, and M. Higashiwaki, “ $\beta$ -Gallium oxide power electronics,” *APL Materials* 10, 29201 (2022).

[14] F. Zhou, H. Gong, M. Xiao, Y. Ma, Z. Wang, X. Yu, L. Li, L. Fu, H. H. Tan, Y. Yang, F. F. Ren, S. Gu, Y. Zheng, H. Lu, R. Zhang, Y. Zhang, and J. Ye, “An avalanche-and-surge robust ultrawide-bandgap heterojunction for power electronics,” *Nature Communications* 14, 1–10 (2023).

[15] S. Pearton, S. Oh, S. Kim, J. Kim, and F. Ren, “Exfoliated and bulk  $\beta$ -gallium oxide electronic and photonic devices,” *Science Talks* 1, 100001 (2022).

[16] A. N. Abramov, I. Y. Chestnov, E. S. Alimova, T. Ivanova, I. S. Mukhin, D. N. Krizhanovskii, I. A. Shelykh, I. V. Iorsh, and V. Kravtsov, “Photoluminescence imaging of single photon emitters within nanoscale strain profiles in monolayer WSe<sub>2</sub>,” *Nature Communications* 14, 1–7 (2023).

[17] C. S. de Brito, C. R. Rabahi, M. D. Teodoro, D. F. Franco, M. Nalin, I. D. Barcelos, and Y. G. Gobato, “Strain engineering of quantum confinement in WSe<sub>2</sub> on nano-roughness glass substrates,” *Applied Physics Letters* 121 (2022).

[18] MATTHIAS WURDACK et al. Ultrathin Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glass: A Large-Scale Passivation and Protection Material for Monolayer WS<sub>2</sub>. *Advanced Materials*, v. 33, n. 3, 4 dez. 2020.

[19] CHOI, W. et al. Ambipolar Channel p-TMD/n-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Junction Field Effect Transistors and High Speed Photo-sensing in TMD Channel. *Advanced Materials*, v. 33, n. 38, p. 2103079–2103079, 2 ago. 2021.

[20] KIM, J. et al. Heterostructure WSe<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Junction Field-Effect Transistor for Low-Dimensional High-Power Electronics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 10, n. 35, p. 29724–29729, 10 ago. 2018.

[21] ASSALI, Lucy v. Introdução à Física do Estado Sólido. [S. l.], 2018. Disponível em:[https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4337945/mod\\_resource/content/1/Est\\_Sol\\_semicondutores\\_2018\\_limpa\\_new\\_np.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4337945/mod_resource/content/1/Est_Sol_semicondutores_2018_limpa_new_np.pdf).

[22] GIBNEY, E. 2D or not 2D. *Nature*, v. 522, n. 7556, p. 274–276, 2015.

- [23] KOLOBOV, A. V.; TOMINAGA, J., 2-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. Springer Series in Materials Science: vol. 239. 2016.
- [24] 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.
- [25] ROLDÁN, R. et al. Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides MX<sub>2</sub> (M=Mo, W and X= S, Se). *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 526, n. 9-10, p. 347–357, 2014.
- [26] 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.
- [27] XU, X. et. al., "Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides". *Nature*, vol. 10, May, 2014.
- [28] 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.
- [29] Z. He et al., "Biexciton Formation in Bilayer Tungsten Disulfide," *ACS Nano*, vol. 10, no. 2, pp. 2176–2183, 2016.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] KUMAR, S; SCHWINGENSCHLO, U. Thermoelectric Response of Bulk and Monolayer MoSe<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>. [s. l.], 2015.
- [33] YAN, T. et al. Photoluminescence properties and exciton dynamics in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, v. 105, n. 10, p. 101901, 8 set. 2014.
- [34] WANG, Q. H. et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 11, p. 699–712, 2012.
- [35] MUELLER, T.; MALIC, E. Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. *npj 2D Materials and Applications*, v. 2, n. 1, 10 set. 2018.

- [36] LI, Z. et al. Emerging photoluminescence from the dark-exciton phonon replica in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Nature Communications*, v. 10, n. 1, 6 jun. 2019.
- [37] LIU, H. J. et al. Molecular-beam epitaxy of monolayer and bilayer WSe<sub>2</sub>: a scanning tunneling microscopy/spectroscopy study and deduction of exciton binding energy. *2D Materials*, v. 2, n. 3, p. 034004, 25 jun. 2015.
- [38] X. Marie, et al. "Exciton complexes in two-dimensional transition metal dichalcogenides" *Physical Review B* (2018).
- [39] Z. Sun, et al. "Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors" *2D Materials and Applications* (2018).
- [40] MAK, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J., & Heinz, T. F. (2010). Atomically thin MoS<sub>2</sub>: a new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*, 105(13), 136805.
- [41] KOMSA, H. P., & Krasheninnikov, A. V. (2015). Electronic structures and optical properties of realistic transition metal dichalcogenide heterostructures from first principles. *Physical Review B*, 91(12), 125304.
- [42] HIGASHIWAKI, M.  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material properties, growth technologies, and devices: a review. *AAPPS Bulletin*, v. 32, n. 1, 17 jan. 2022
- [43] ZHANG, C., Johnson, A., Hsu, C. L., Li, L. J., Shih, C. K., & Lin, S. (2015). Probing the role of interlayer coupling and coulomb effects on electronic structure in few-layer MoSe<sub>2</sub> nanostructures. *Nano letters*, 15(10), 6586-6592.
- [44] C. PALACIOS-BERRAQUERO, D. M. Kara, A. R. Montblanch, M. Barbone, P. Latawiec, D. Yoon, A. K. Ott, M. Loncar, A. C. Ferrari, and M. Atatüre, "Large-scale quantum-emitter arrays in atomically thin semiconductors," *Nature Communications* 8, 1–6 (2017).
- [45] S. M. DE VASCONCELLOS, D. Wigger, U. Wurstbauer, A. W. Holleitner, R. Bratschitsch, and T. Kuhn, "Single-Photon Emitters in Layered Van der Waals Materials," *physica status solidi (b)* 259, 2100566 (2022).
- [46] Y. J. ZHENG, Y. Chen, Y. L. Huang, P. K. Gogoi, M. Y. Li, L. J. Li, P. E. Trevisanutto, Q. Wang, S. J. Pennycook, A. T. Wee, and S. Y. Quek, "Point Defects and Localized Excitons in 2D WSe<sub>2</sub>," *ACS Nano* 13, 6050–6059 (2019).
- [47] K. PARTO, S. I. Azzam, K. Banerjee, and G. Moody, "Defect and strain engineering of monolayer WSe<sub>2</sub> enables site-controlled single-photon emission up to 150 K," *Nature Communications* 2021 12:1 12, 1–8 (2021).

- [48] A. HÖTGER, T. Amit, J. Klein, K. Barthelmi, T. Pelini, A. Delhomme, S. Rey, M. Potemski, C. Faugeras, G. Cohen, D. Hernangómez-Pérez, T. Taniguchi, K. Watanabe, C. Kastl, J. J. Finley, S. Refaely-Abramson, A.W. Holleitner, and A. V. Stier, “Spin-defect characteristics of single sulfur vacancies in monolayer MoS<sub>2</sub>,” *npj 2D Materials and Applications* 7, 1–9 (2023).
- [49] MICHAELIS DE VASCONCELLOS, S. et al. Single-Photon Emitters in Layered Van der Waals Materials. *physica status solidi (b)*, v. 259, n. 4, p. 2100566, 18 fev. 2022]
- [50] 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.
- [51] T. ONUMA, S. Saito, K. Sasaki, T. Masui, T. Yamaguchi, T. Honda, M. Higashiwaki, Valence band ordering in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> studied by polarized transmittance and reflectance spectroscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.* 54(11), 112601 (2015).
- [52] MCCLUSKEY, M. D. Point defects in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics*, v. 127, n. 10, p. 101101, 14 mar. 2020.
- [53] LIU, X., Cui, Y., Zhang, S., Liu, Z., Wang, Y., & Zhang, C. (2022). A comparison study of four types of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lateral power devices with different drift layers. *Semiconductor Science and Technology - SCTalk*, 1, 100001.
- [54] F. ZHOU, H. Gong, M. Xiao, Y. Ma, Z. Wang, X. Yu, L. Li, L. Fu, H. H. Tan, Y. Yang, F. F. Ren, S. Gu, Y. Zheng, H. Lu, R. Zhang, Y. Zhang, and J. Ye, “An avalanche-and-surge robust ultrawide-bandgap heterojunction for power electronics,” *Nature Communications* 14, 1–10 (2023).
- [55] NOVOSELOV, Konstantin S. Graphene: Materials in the flatland. *Nobel Lectures in Physics 2006-2010*, pp. 106-131, World Scientific Publishing Co., 2014. ISBN: 978-981-4602-31-5.
- [56] ANDOR. Scientific Cameras, Microscopy Systems & Spectrographs - Andor - Oxford Instruments. Disponível em: <<https://andor.oxinst.com/>>.
- [57] TERRONES, H. et al. New First Order Raman-active Modes in Few Layered Transition Metal Dichalcogenides. *Scientific Reports*, v. 4, p. 1–9, 2014.
- [58] 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.

- [59] SIERRA-CASTILLO, A. et al. Synthesis and Characterization of Highly Crystalline Vertically Aligned WSe<sub>2</sub> Nanosheets. *Applied Sciences*, v. 10, n. 3, p. 874, 27 jan. 2020.
- [60] 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: 15-Dez-2023.
- [61] DARLINGTON, T. et al. Imaging strain-localized excitons in nanoscale bubbles of monolayer WSe<sub>2</sub> at room temperature. *Nature Nanotechnology*, v. 15, n. 10, p. 854–860, 13 jul. 2020.
- [62] KIM, J.; KIM, J. Monolithically Integrated Enhancement-Mode and Depletion-Mode  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MESFETs with Graphene-Gate Architectures and Their Logic Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 12, n. 6, p. 7310–7316, 3 jan. 2020.
- [63] MONTES, J. et al. Demonstration of mechanically exfoliated  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN p-n heterojunction. *Applied Physics Letters*, v. 114, n. 16, p. 162103, 22 abr. 2019.
- [64] ZHANG, Y. et al. Thickness-dependent thermal conductivity of mechanically exfoliated  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films. *Applied Physics Letters*, v. 116, n. 20, 18 maio 2020.
- [65] P. H. LOPEZ, S. Heeg, C. Schattauer, S. Kovalchuk, A. Kumar, D. J. Bock, J. N. Kirchhof, B. Höfer, K. Greben, D. Yagodkin, L. Linhart, F. Libisch, and K. I. Bolotin, “Strain control of hybridization between dark and localized excitons in a 2D semiconductor,” *Nature Communications* 13, 1–9 (2022).
- [66] L. LINHART, M. Paur, V. Smejkal, J. Burgdörfer, T. Mueller, and F. Libisch, “Localized Intervalley Defect Excitons as Single-Photon Emitters in WSe<sub>2</sub>,” *Physical Review Letters* 123, 146401 (2019).
- [67] M. KOPERSKI, K. Nogajewski, A. Arora, V. Cherkez, P. Mallet, J. Y. Veullen, J. Marcus, P. Kossacki, and M. Potemski, “Single photon emitters in exfoliated WSe<sub>2</sub> structures,” *Nature Nanotechnology* 2015 10:6 10, 503–506 (2015).
- [68] Mechanical Exfoliation of Large Area (100)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Onto Arbitrary Substrates for High Power Devices. *ECS Meeting Abstracts*, 2017.
- [69] KWON, Y. et al. Tuning the thickness of exfoliated quasi-two-dimensional  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flakes by plasma etching. *Applied Physics Letters*, v. 110, n. 13, p. 131901, 27 mar. 2017.

- [70] ABDULAZIZ ALMALKI et al. Investigation of deep defects and their effects on the properties of NiO/ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunction diodes. *Materials today electronics*, v. 4, p. 100042–100042, 1 jun. 2023.
- [71] PEYSKENS, FRÉDÉRIC, et al. "Integration of single photon emitters in 2D layered materials with a silicon nitride photonic chip." *Nature communications* 10.1 (2019): 4435.
- [72] Single photons for all. *Nature Nanotechnology*, v. 10, n. 6, p. 481, jun. 2015.
- [73] SRIVASTAVA, A., SIDLER, M., ALLAIN, A. et al. Optically active quantum dots in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Nature Nanotech* 10, 491–496 (2015).
- [74] KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. Hoboken, Nj: Wiley, 2005.
- [75] MOLAS, M. R. et al. Probing and Manipulating Valley Coherence of Dark Excitons in Monolayer WSe<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*, v. 123, n. 9, 30 ago. 2019.
- [76] KRANERT, C., Sturm, C., Schmidt-Grund, R. et al. Raman tensor elements of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Sci Rep* 6, 35964 (2016).