

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Letícia Mara Vieira Ildefonso

Síntese por CVD de WS_2 e WSe_2 e quantificação de defeitos estruturais via
Espectroscopias Raman e de Fotoluminescência

Juiz de Fora
2023

Ildefonso, Letícia.

Síntese por CVD de WS₂ e WSe₂ e quantificação de defeitos estruturais via Espectroscopias Raman e de Fotoluminescência / Letícia Mara Vieira Ildefonso. – 2023.

98 f. : il.

Orientador: Benjamin Fragneaud

Coorientadora: Indhira Oliveira Maciel

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós Graduação em Física, 2023.

1. Física da Materia Condensada. 2. Materiais Bidimensionais. 3. Dicalcogenetos de Metais de Transição. I. Fragneaud, Benjamin. II. Maciel, Indhira. III. Título.

Letícia Mara Vieira Ildefonso

Síntese por CVD de WS_2 e WSe_2 e quantificação de defeitos estruturais via Espectroscopias Raman e de Fotoluminescência

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física.

Orientador: Prof. Dr. Benjamin Fragneaud

Coorientadora: Profa. Dra. Indhira Oliveira Maciel

Juiz de Fora

2023

Letícia Mara Vieira Ildefonso

"Síntese por CVD de WS₂ e WSe₂ e quantificação de defeitos estruturais via Espectroscopias Raman e de Fotoluminescência"

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física.

Aprovada em 24 de fevereiro de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Benjamin Fragneaud - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof.^a Dr.^a Indhira Oliveira Maciel - Co-orientadora

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Bráulio Soares Archanjo

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - Inmetro

Prof.^a Dr.^a Ingrid David Barcelos

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS

Prof.^a Dr.^a Zélia Maria da Costa Ludwig

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 26/01/2023.



Documento assinado eletronicamente por **Benjamin Fragneaud, Professor(a)**, em 24/02/2023, às 10:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **braulio soares archanjo, Usuário Externo**, em 24/02/2023, às 10:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **INGRID DAVID BARCELOS, Usuário Externo**, em 24/02/2023, às 10:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Zelia Maria da Costa Ludwig, Professor(a)**, em 24/02/2023, às 10:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Indhira Oliveira Maciel, Professor(a)**, em 24/02/2023, às 11:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1127467** e o código CRC **290B5839**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Euclides e Marileia, a minha querida irmã, Lara, e a todos meus familiares, que acompanharam toda minha jornada, e sempre me ajudaram a superar todos os desafios, me apoiaram e vibraram com cada conquista.

Aos meus orientadores, Benjamin Fragneaud e Indhira Maciel, pela confiança, disponibilidade e comprometimento com nossa pesquisa. Ao professor Bráulio Archanjo por toda disponibilidade. Aos professores Welber Quirino, Cristiano Legnani e Daniel Massote pelo apoio e cordialidade. A todos os professores da graduação da UFSJ e do mestrado que tive o privilégio de conhecer e aprender, em especial aos grandes físicos que me fizeram sempre evoluir como cientista e como pessoa, que me incentivaram a sempre continuar: professores Edson Dias, Ana Cláudia Carvalho e Juan Campoy.

Às minhas amigas, Isadora, Larissa, Heloísa, Bárbara, Ana Vitória, meus sinceros agradecimentos por estarem sempre me ouvindo (mesmo sem entender nada do que eu faço). Aos grandes amigos que fiz durante a graduação, João Paulo, Samuel, Yoshi, Felipe, Anna Caroline, Igor, obrigada por todas as conversas (e fofocas) na rampa e na cantina tomando um café. E a todos os amigos do grupo Nano, Anne, Alaor, Wellerson, Camila, Marina, Nathália, Juliany, Giovanni, Yago, Iuri e o equilibrado Nayton, pelos surtos leves por me fazer uma pesquisadora mais assídua.

À coordenação do programa, aos técnicos e a todos os funcionários da universidade, que sempre buscaram manter a ordem e funcionamento dos laboratórios, com comprometimento e carinho.

Às agências de fomento, Capes, Fapemig e Cnpq, pelo auxílio financeiro concedido as pesquisas. Ao INMETRO, ao Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, e ao Laboratório de Microscopia MEV e MET da UFJF, sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

RESUMO

Nos últimos anos, os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) têm sido vastamente estudados devido às suas surpreendentes propriedades optoeletrônicas. Recentemente, o estudo de defeitos nesses materiais possibilita a aplicação em dispositivos semicondutores, já que sítios de defeito perturbam a rede cristalina localmente, levando a uma espécie de engenharia de estrutura de banda. Neste trabalho, sintetizamos monocamadas de WS_2 e WSe_2 via deposição química a vapor (CVD), e estudamos os tamanhos e morfologias desses materiais em função da quantidade de H_2 presente nas sínteses. Realizamos o estudo de defeitos pontuais em monocamadas de WS_2 , bombardeando os cristais por um feixe de íons de He. Verificamos a existência de algumas bandas Raman e novas transições eletrônicas, presentes nos espectros de fotoluminescência, ativadas por defeitos. O mesmo modelo de defeito pontual que permite prever o grau de cristalinidade do grafeno e TMD de molibdênio foi empregado para visualizar quando WS_2 começa a se tornar amorfo. Assim, este trabalho possibilita a identificação de defeitos em TMDs de tungstênio, que é um material promissor a ser utilizado na indústria de semicondutores.

Palavras-chave: Materiais 2D. Dicalcogenetos de Metais de Transição. Espectroscopia Raman. Espectroscopia de Fotoluminescência. Defeitos Estruturais.

ABSTRACT

The last few years, transition metal dichalcogenides (TMDs) have been widely studied due to their unusual optoelectronic properties. Recently, the study of defects in these materials allows the application in semiconductor devices, since defects can disturb the crystal lattice locally, leading to some kind of electronic band engineering. In this work, we synthesized monolayers of WS₂ and WSe₂ by chemical vapor deposition (CVD), and studied the sizes and shapes of these materials as a function of the amount of H₂ present in the synthesis. We carried out a study of punctual defects in monolayers of WS₂, by bombarding the crystals with a He focused ion beam. We verified the existence of some Raman bands and new electronic transitions, present in the photoluminescence spectra, activated by defects. The same punctual defect model that allows predicting the crystallinity of graphene and molybdenum TMD was employed to visualize when WS₂ begins to become amorphous. Thus, this work enables the identification of defects in tungsten TMDs, which seems to be a promising material for the semiconductor industry.

Keywords: Transition Metal Dichalcogenides. Raman Spectroscopy. Photoluminescence Spectroscopy. Structural Defects.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 2.1 – Estrutura atômica de monocamada dos TMDs. Os átomos amarelos nas extremidades correspondem aos calcogenetos ($X = S, Se$), e os átomos cinza no centro representam os metais ($M = Mo, W$). *a*) e *b*) visão lateral e *c*) visão de cima de uma monocamada. 23
- Figura 2.2 – Polimorfos possíveis para as monocamadas de TMDs. Visões lateral e superior das formas 2H, com coordenação trigonal prismática, e 1T, com coordenação octaédrica e seus respectivos empilhamentos verticais. Bordas em *armchair* e zigue-zague indicadas para a visão superior da estrutura 2H. 24
- Figura 2.3 – Visão superior (losangos pretos) e lateral (retângulos vermelhos) das células unitárias *parabulks* de TMDs com simetria 2Ha, 2Hc e 1T. 24
- Figura 2.4 – Célula unitária primitiva do politipo 2Hc (*a*) Vetores unitários da rede real. (*b*) Vetores da rede recíproca e pontos de alta simetria da zona de Brillouin. 25
- Figura 2.5 – Estruturas de banda eletrônica de $MoS_2, MoSe_2, WS_2$ e WSe_2 , para *a*) monocamadas e *b*) bulk, obtidos via DFT. 27
- Figura 2.6 – (*a*) Evolução dos *bandgaps* em função do número de camadas para o MoS_2 , obtidos via cálculo de primeiros princípios. (*b*) Posição do topo/fundo da banda de valência/condução (VB/CB, respectivamente) nos pontos da primeira ZB. (*c*) Indicação dos pontos de alta simetria da zona de Brillouin. 28
- Figura 2.7 – Espectros de fotoluminescência de amostras de mono e multicamadas de WSe_2 29

Figura 2.8	–	Configurações de spin em torno dos pontos K e K de monocamadas de (a) MoX_2 e (b) WX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). A cor vermelha (azul) indica o estado de spin para cima (para baixo).	31
Figura 2.9	–	Configurações de spin dos éxcitons óticamente acessíveis e inacessíveis em monocamadas de WX_2 . (a) Éxciton fotocriado, (b) Éxciton proibido pela conservação de spin, (c) Éxciton proibido pela conservação de momento, (d) Éxcitons A e B fotocriados.	31
Figura 2.10	–	Espectros de fotoluminescência de cristais de (a) 2H- WS_2 e (b) 2H- WSe_2 , variando de 1 a 5 camadas. Os picos de absorção de luz A' e B, cujas magnitudes foram amplificadas de 100 a 1000 vezes para facilitar a visualização, são mostrados pelas linhas pontilhadas.	32
Figura 2.11	–	Espectros de reflectância diferencial de cristais de (a) 2H- WS_2 e (b) 2H- WSe_2 , variando de 1 a 5 camadas.	32
Figura 2.12	–	Éxcitons A (azul) e tríons A^- (verde) em espectros de absorção de cristais de MoS_2 medidos a (a) 5K e (b) 90K. Em (c) temos um esquema da formação de um tríon negativo.	33
Figura 2.13	–	Esquemas de interação da luz com a matéria. No diagrama de transições quânticas, as setas em verde representam a luz incidente. E_R é a energia do fóton espalhado de Rayleigh, E_S é energia espalhada Stokes, E_{AS} , energia espalhada Anti-Stokes, e E_{vib} representa a energia de transição vibracional molecular (ou cristalina). É possível observar a diferença entre os fenômenos de espalhamento Raman e de luminescência.	34
Figura 2.14	–	(a) Espalhamento de primeira ordem no ponto Γ da 1ZB. Espalhamentos de segunda ordem (b) intra- e (c) inter-vale no ponto K da 1ZB. . .	37
Figura 2.15	–	Representação dos principais modos Raman para TMDs de simetria 2H.	39
Figura 2.16	–	Dispersão de fônons e densidade de estados para monocamadas (à esquerda) e <i>bulk</i> (à direita) para WS_2	39
Figura 2.17	–	Espectros Raman de monocamadas de WS_2 e WSe_2 medidos com um laser de comprimento de onda de 488 nm.	40
Figura 2.18	–	(a) Frequências e (b) razões de intensidade Raman dos modos A_{1g} , E_{2g} e 2LA(M) para o WS_2 , usando três linhas de laser diferentes.	41
Figura 2.19	–	(a) Espectros Raman de monocamadas de WS_2 e WSe_2 com diferentes comprimentos de onda de excitação. (b) Espectros de bicamadas de WSe_2 obtidos com comprimentos de ondas de 457.9 e 647.1 nm. As curvas vermelha e azul representam as bandas de primeira e segunda ordem, respectivamente.	42

Figura 2.20	–	Espectros Raman de 1 camada a <i>bulk</i> de (a) WS ₂ , medido com comprimento de onda de 473 nm, e (b) WSe ₂ , medido com comprimento de onda de 633 nm, ambos obtidos com configurações de polarização paralela ($Z(XX)\bar{Z}$) e cruzada ($Z(XY)\bar{Z}$).	43
Figura 3.1	–	Diferentes tipos de defeitos em materiais 2D. (a) Vacâncias, (b) desordem, (c) dopantes substitucionais, (d) bordas, (e) contornos de grãos, (f) interfaces e (g) heterojunções.	45
Figura 3.2	–	Formação de defeitos unidimensionais do tipo 5-7 em linha para (a) grafeno, (b) linha de vacâncias de calcogênios em TMDs. (c) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de campo claro e (d) sobreposição codificada por cores das imagens em campo escuro em cristais de MoS ₂	46
Figura 3.3	–	Formação de defeitos do tipo Stone-Wales nas redes de (a) grafeno e (b) TMDs.	47
Figura 3.4	–	(a) Evolução da razão de intensidade I_D/I_G em função da distância entre defeitos (L_d) sobre diferentes energias de excitação. (b) Trajetória de amorfização de um estado ordenado (linha contínua preta) e um estado amorfo (linha contínua vermelha).	48
Figura 3.5	–	Alteração de propriedades vibracionais ao introduzir defeitos. Em (a) mostra-se o deslocamento que os picos Raman de primeira ordem do MoS ₂ sofrem e (b) a evolução dos espectros à medida que se aumenta a concentração de defeitos. Em (c) tem-se a evolução dos espectros de monocamadas de MoSe ₂ à medida que se coloca mais defeitos na rede.	50
Figura 3.6	–	Estrutura de banda eletrônica calculada por DFT e sua correspondente densidade de estados de monocamadas de (a) MoS ₂ e (b) WS ₂ com supercélulas de 5x5, cada uma contendo uma vacância de enxofre. A interseção das regiões amarelo e branco representa a nova energia de Fermi. . .	51
Figura 3.7	–	Espectros de fotoluminescência medidos com (a) diferentes potências de laser e (b) diferentes temperaturas de monocamadas de MoS ₂ . (c) Intensidade da PL dos éxcitons ligados (X_b) e livres (X_0). (d) Espectros de fotoluminescência de WS ₂ com laser polarizado circularmente, a 4 K. Os espectros pretos e vermelhos representam excitações co-circulares e contra-circulares, respectivamente. (e) Espectros de PL à temperatura ambiente para diferentes voltagens de porta.	52
Figura 3.8	–	(a) Espectros de PL de monocamadas de WSe ₂ com diferentes densidades de irradiação de elétrons. (b) Intensidade do pico X_b em função da potência do laser e densidade de defeitos. (c) Comparação dos espectros de PL de amostras pura e com defeitos.	53

Figura 4.1	–	Efeito da temperatura no tamanho e número de camadas de WSe ₂ crescidos por CVD. Imagens de microscopia óptica de cristais crescidos a (a) 850 °C, (b) 900 °C, (c) 1050 °C. (d) Correlação do tamanho médio dos cristais e número de camadas com a temperatura de síntese.	56
Figura 4.2	–	Imagens de microscopia óptica que ilustram o efeito do fluxo de H ₂ na morfologia de cristais de WSe ₂	57
Figura 4.3	–	Imagens de microscopia óptica de cristais de MoS ₂ obtidas variando a razão de NaNO ₃ como precursor.	58
Figura 4.4	–	Fotografias do sistema montado para a síntese de TMDs. (a) Imagem do sistema completo. (b) Fluxímetros utilizados para controlar os fluxos de gás utilizados durante a síntese. (c) Fornos elétricos que são usados para aquecer o sistema, onde as setas vermelhas indicam a direção dos fluxos de gases, e a indicação dos fornos 1 e 2 seguindo a direção do fluxo. (d) Sistema de ímãs que introduzem e retiram os tubos com calcogênios para dentro do forno 1. (e) Enxofre em pó dentro do forno 1 (a montagem para o selênio é idêntica). (f) Substratos de silício posicionados dentro do forno 2.	59
Figura 4.5	–	Montagem dos substratos de silício usados para a alocação do precursor e deposição de materiais. (a) Ilustração de cada item que compõe a montagem. (b)-(d) Fotografias do tubo montado.	60
Figura 4.6	–	Imagens de microscopia óptica de síntese de WSe ₂ , utilizando os primeiros parâmetros testados. 2mg de WO ₃ e 200mg de Se em pó, 460 sccm e 15 sccm de fluxo de Ar e H ₂ , respectivamente.	61
Figura 4.7	–	Imagens de microscopia óptica de síntese de WSe ₂ , utilizando parâmetros reajustados. 10mg de WO ₃ , 10mg de NaNO ₃ , 400mg de Se em pó, 290 sccm e 15 sccm de fluxo de Ar e H ₂ , respectivamente, e com a montagem do substrato de silício em cima da fonte de metal.	61
Figura 5.1	–	Imagens de microscopia óptica de cristais de WSe ₂ crescidos por CVD utilizando (a) 3, (b) 7, (c) 11, (d) 17, (e) 21 e (f) 29 sccm de fluxos de H ₂	64
Figura 5.2	–	Espectros Raman de monocamadas de WSe ₂ na região entre 200 e 410 cm ⁻¹ , onde estão concentrados os principais picos característicos desse material. O espectro da esquerda foi realizado com energia de 1,96 eV, e o da direita com energia de 2,33 eV.	65
Figura 5.3	–	Imagens de microscopia óptica de cristais de WS ₂ crescidos por CVD utilizando (a) 0, (b) 3, (c) 7, (d) 11, (e) 17 e (f) 37 sccm de fluxos de H ₂	66

Figura 5.4	–	Imagens de microscopia eletrônica de varredura de monocamadas de (a-b) WS ₂ , crescidas com o mesmo fluxo de H ₂ mas com sais diferentes, e (c-d) WSe ₂ crescidas com mesmo sal, NaNO ₃ , porém com fluxos de H ₂ diferentes.	67
Figura 5.5	–	Espectros Raman de monocamadas de WS ₂ na região entre 2 e 430 cm ⁻¹ , onde estão concentrados os principais picos característicos desse material. O espectro da esquerda foi realizado com energia de 1,96eV, e o da direita com energia de 2,33 eV.	68
Figura 5.6	–	(a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um cristal de WSe ₂ , onde-se pode identificar a região de mono (mais claro) e bicamada (mais escuro) do material. (b) e (c) mostram espectros Raman realizados com energias de excitação de 2,33 e 1,96 eV de cristais mono e bicamadas de WSe ₂ e WS ₂ , respectivamente.	69
Figura 5.7	–	Espectros de fotoluminescência realizados com laser de 2.33eV de cristais mono (pontos pretos) e bicamadas (pontos vermelhos) de WSe ₂ e WS ₂	69
Figura 5.8	–	Imagens de microscopia óptica de monocamadas de WS ₂ bombardeadas com íons de He. Todas as barras de escala representam 10μ.	70
Figura 5.9	–	Espectro Raman de uma amostra de WS ₂ , logo após o crescimento, excitada com um laser de 532 nm. O espectro principal mostra toda a faixa de frequência estudada neste trabalho. Nele, é possível observar a intensidade e a posição dos dois modos de primeira ordem, E' ₁ e A' ₁ em comparação com outras contribuições ao longo do espectro. O <i>inset</i> mostra com mais detalhes modos relacionados a processos de segunda ordem que aparecem entre 170 e 230 cm ⁻¹	71
Figura 5.10	–	Espectros Raman de monocamadas de WS ₂ bombardeadas com diferentes doses, normalizados pelo pico do silício. Os picos coloridos estão em destaque para facilitar a visualização dos modos que aumentam de intensidade em maiores concentrações de defeitos. Tais modos são: LA(M), 193 cm ⁻¹ , E" ₂ (M), 2LA(M) e A' ₁	72
Figura 5.11	–	Área abaixo da curva dos picos (a) E' ₁ , (b) 386 cm ⁻¹ , (c) 2ZA(M) e (d) A' ₁ (M)-LA(M) normalizados pela área do pico do Si em função da distância entre defeitos.	73
Figura 5.12	–	Área abaixo da curva dos picos LA(M), 193 cm ⁻¹ , E" ₂ (M), que já eram conhecidos como picos ativados por defeitos. Os espectros foram normalizados pela área do pico E' ₁ , em função da distância entre defeitos. Os pontos abertos representam os dados experimentais e as linhas contínuas são curvas do ajuste de modelo de defeitos pontuais.	74

Figura 5.13	– Área abaixo da curva dos modos 2LA(M) e A'_1 , que apresentam um comportamento inesperado de se comportarem como defeito. Os espectros foram normalizados pela área do pico E'_1 em função da distância entre defeitos. Os pontos abertos representam os dados experimentais e as linhas contínuas são curvas do ajuste de modelo de defeitos pontuais. . . .	75
Figura 5.14	– Espectro Raman de monocamada sem bombardeamento de WS_2 , evidenciando a região entre 300 e 425 cm^{-1} , onde estão localizados os novos picos ativos por defeitos D_1 e D_2	76
Figura 5.15	– Espectro de fotoluminescência de monocamada de WS_2 crescida por CVD, sem bombardeamento. A emissão dominante é referente ao éxciton neutro X_0 , em 1,96 eV.	77
Figura 5.16	– (a) Espectros de fotoluminescência de monocamadas de WS_2 bombardeadas para diferentes valores de distância entre defeitos. Além das contribuições do éxciton X_0 e tríon X_t , é possível visualizar o surgimento de outras duas bandas de emissão referentes à introdução de defeitos na rede, X_{D_1} e X_{D_2} . (b) Intensidade relativa dos picos referente aos éxcitons X_0 , X_t , X_{D_1} e X_{D_2} . A normalização foi realizada sobre a área total de cada espectro de PL.	78
Figura 5.17	– (a) Estruturas de banda eletrônica para supercélulas (a) 7x7 e (b) 3x3 de WS_2 , com uma vacância de enxofre cada. (c) Posição dos picos nos espectros de PL referente a emissão dos éxcitons X_0 , X_{D_1} e X_{D_2} em função da distância entre defeitos. (d) Energia de <i>gap</i> das transições dos mesmos éxcitons mostrados em (c) obtidas teoricamente via DFT.	79
Figura A.1	– Super células de tamanho (a) 7x7 e (b) 3x3 de monocamada de WS_2 , com uma vacância de enxofre (círculo pontilhado vermelho), que simula concentrações de defeitos diferentes.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de rede para alguns TMDs MX_2 de simetria 2Hc. a representa a distância atômica $M - M$, u a distância interna de M ao plano X, e c a distância entre os planos M.	26
Tabela 2 – Valores de <i>bandgap</i> para alguns TMDs, em eV.	28
Tabela 3 – Parâmetros de fluxo de H_2 utilizados e os resultados obtidos para o crescimento de WSe_2	63
Tabela 4 – Parâmetros de fluxo de H_2 utilizados e os resultados obtidos para o crescimento de WS_2	66
Tabela 5 – Constantes obtidas a partir do ajuste do modelo de defeito pontual para cinco picos ativados por defeitos.	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1ZB	Primeira zona de Brillouin
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
CVD	Deposição Química a Vapor
DFT	Teoria do Funcional Densidade
DRS	Espectroscopia de Reflectância Diferencial
HS	Heteroestrutura
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PDM	Modelo de Defeitos Pontuais
PL	Fotoluminescência
SCCM	Centímetro cúbico por minuto
SOI	Interação Spin-Órbita
TB	Tight-Binding
TMD	Dicalcogenetos de metais de transição

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO	22
2.1	ESTRUTURA CRISTALINA DOS TMDs	23
2.2	PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS TMDs	25
2.3	PROPRIEDADES ÓTICAS DOS TMDs	27
2.3.1	Análise da transição eletrônica de <i>bulk</i> para 2D nos TMDs	28
2.3.2	Espectroscopia de PL e spintrônica	30
2.3.3	Absorção óptica e formação de éxcitons carregados: tríons	31
2.4	PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DOS TMDs	33
2.4.1	Espalhamento Raman	33
2.4.2	Espectroscopia Raman em TMDs	38
3	DEFEITOS EM TMDs	44
3.1	TIPOS DE DEFEITOS	45
3.2	IMPACTO DOS DEFEITOS NAS PROPRIEDADES DOS TMDs	47
3.2.1	Defeitos e propriedades vibracionais em materiais 2D	47
3.2.2	Defeitos e fotoluminescência em materiais 2D	49
4	SÍNTESE DE TMDs	54
4.1	MÉTODO DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA A VAPOR	55
4.2	MONTAGEM EXPERIMENTAL DO SISTEMA CVD	58
4.3	OTIMIZAÇÃO DAS SÍNTESES DE TMDs A BASE DE TUNGSTÊNIO	60
5	RESULTADOS	63
5.1	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESPECTROSCÓPICA DE CRISTAIS DE WSe ₂ E WS ₂ CRESCIDOS POR CVD	63
5.2	ESTUDO DE DEFEITOS ESTRUTURAIS EM CRISTAIS DE WS ₂ VIA ESPECTROSCOPIA RAMAN E FOTOLUMINESCÊNCIA	70

5.2.1	Impacto de defeitos nos espectros Raman de WS ₂	70
5.2.2	Impacto de defeitos nos espectros de fotoluminescência de WS ₂	77
6	CONCLUSÃO	81
	REFERÊNCIAS	83
	APÊNDICE A – TEORIA DO FUNCIONAL DENSIDADE	96
A.1	DEFINIÇÕES E APROXIMAÇÕES	96
A.2	CÁLCULOS DE ESTRUTURA DE BANDA ELETRÔNICA DE WS ₂	97

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os desenvolvimentos tecnológicos na indústria de semicondutores e nanotecnologia fizeram com que os materiais bidimensionais se tornassem cada vez mais importantes. Os materiais a base de carbono, como por exemplo o grafeno, são os materiais 2D mais estudados nesses últimos 20 anos. Inicialmente, o grafeno foi concebido teoricamente em 1954 e obtido, via esfoliação mecânica, pela primeira vez em 2004 [1]. Uma propriedade importante dessa monocamada é a alta mobilidade dos portadores de cargas, que faz com que o grafeno seja indispensável em aplicações eletrônicas, como em sensores [2], sistemas de armazenamento de energia [3], tintas condutivas para dispositivos flexíveis [4], entre outros. Entretanto, por ser um material condutor, sua aplicação na fabricação em dispositivos optoeletrônicos é bastante restrita.

Devido a sua natureza semicondutora e suas regras de seleção óptica, os dicalcogenetos de metais de transição (TMD, do inglês *transition metal dichalcogenides*) têm atraído muita atenção da comunidade acadêmica, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, já que são fortes candidatos para serem associados ao desenvolvimento de tecnologias aproveitando as propriedades spintrônicas ou valetrônicas [5].

As monocamadas desses materiais possuem *bandgap* direto na região do visível do espectro eletromagnético, localizado no ponto K da primeira zona de Brillouin [6]. Materiais de *gap* direto são muito utilizados em dispositivos optoeletrônicos. Mas existe a possibilidade de se manipular a natureza do *gap* ao variar o número de camadas desses materiais, já que sua estrutura de banda eletrônica muda a depender se o TMD em questão é monocamada ou tridimensional (*bulk*). Em geral, multicamadas possuem *bandgap* indireto, enquanto as monocamadas possuem *gap* direto [7].

A quebra da simetria de inversão espacial gera forte acoplamento spin-órbita e spin-vale [8], sendo responsáveis por propriedades ópticas importantes. Além disso, o confinamento quântico e a reduzida blindagem dielétrica permitem a formação de éxcitons fortemente ligados. Em alguns casos, biéxcitons e tríons também podem ser criados e observados [9], mesmo em temperatura ambiente, decorrentes da recombinação elétron-buraco, justamente por possuírem energias de ligação elevadas. Além disso, a partir do acoplamento spin-vale, surge um novo grau de liberdade denominado pseudospin de vale, que pode ser acessado por meio de luz circularmente polarizada. A partir dessa propriedade, podem surgir aplicações relacionadas à computação quântica, associadas ao armazenamento e processamento de informações [10, 11].

As propriedades ópticas e eletrônicas de monocamadas de TMDs são bastante vulneráveis à mudanças de temperatura [12], pressão [13] e deformação [14]. E devido a sua forte interação com a luz, a presença de defeitos, como bordas, vacâncias, dopagens e heterojunções [15, 16] podem levar a alterações nas propriedades fonônicas, como mudanças no espectro Raman e o aparecimento de novos modos associados a presença de defeitos.

Quanto à síntese destes materiais, tanto o grafeno quanto os TMDs podem ser obtidos por meio de esfoliação mecânica dos seus respectivos materiais tridimensionais. Mas para estudos que visem a aplicação das monocamadas em tecnologia, é necessário controlar a pureza, forma e tamanho dos cristais. Para isso, um método bastante comum é o crescimento via deposição química a vapor (CVD, do inglês *chemical vapor deposition*). Com o ajuste de parâmetros como temperatura, massa dos precursores, etc., essa técnica permite a obtenção de cristais com alta qualidade e dimensões consideráveis.

Temos como objetivo neste trabalho estudar propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e fonônicas de TMDs a base de tungstênio. Para isso, utilizamos o método de CVD para crescer monocamadas de WS_2 e WSe_2 sobre um substrato de Si/SiO₂ dentro de um sistema de fornos com temperaturas e atmosferas controladas. Devido à grande dificuldade em sintetizar TMDs de tungstênio, foi proposta uma rota de síntese que utiliza sais como catalisadores. Tem-se, então, um novo parâmetro no estudo das sínteses de TMDs. Um dos parâmetros estudados foi o efeito do fluxo de H₂ utilizado na reação, já que a quantidade de gás redutor altera a estrutura dos materiais.

Após o processo de fabricação, essas monocamadas foram caracterizadas com microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para visualizar a morfologia e tamanho dos cristais. Com o intuito de estudar o impacto de defeitos estruturais sobre as propriedades ópticas e fônicas desses materiais, utilizamos um feixe de íons de hélio para criar defeitos de forma controlada em WS_2 . Utilizando as espectroscopias Raman e de fotoluminescência, procuramos uma forma de quantificar os defeitos em TMDs. Com isso, identificamos novos modos Raman de segunda ordem ativados por defeitos pontuais. Também observamos o surgimento de novas bandas nos espectros de fotoluminescência

associadas a estados de energia relativos à presença de defeitos na rede. Verificamos que estas novas bandas seguem a mesma tendência do modelo de defeitos pontuais aplicado a banda D do grafeno [17], ou seja, os picos de defeitos encontrados aumentam de intensidade em função da densidade de defeitos.

Nesta dissertação, os capítulos 2 e 3 possuem natureza introdutória e estão voltados para o estudo geral da estrutura e propriedades eletrônicas, ópticas e fonônicas dos TMDs mais conhecidos - MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 e WSe_2 - e em como alguns tipos de defeitos na rede cristalina alteram estas propriedades. O capítulo 4 aborda temas relacionados aos métodos de obtenção de TMDs, especialmente o método de CVD, que foi o utilizado neste trabalho. Por fim, nos capítulos 5 e 6 são apresentados os resultados e conclusões obtidos tanto do processo de síntese quanto dos estudos de defeitos em monocamadas de WS_2 .

CAPÍTULO 2

DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) são materiais que possuem propriedades mecânicas e eletrônicas com diversas aplicações. TMDs em sua forma tridimensional têm sido usados há muito tempo. Em geral, a maioria destas aplicações antigas são para lubrificantes secos [18]. Produções mais recentes mostram que monocamadas de TMDs tornaram-se uma escolha popular para a fabricação de dispositivos em nanoescala, sendo utilizados principalmente no campo optoeletrônico, como em dispositivos fotovoltaicos e fotocondutores [19]. É possível também a fabricação de células solares [20] a partir da combinação de diferentes tipos de TMDs que, devido às suas estruturas de banda, oferecem uma solução para um maior intervalo espectral de absorção da luz solar.

Estudos sobre a produção dos TMDs já existiam desde a segunda metade do século XX, quando foi relatada, em 1966, a fabricação de cristais de MoS_2 com poucas camadas [21]. Em 1986, já existiam publicações sobre a produção de monocamadas desse mesmo material pelo método de esfoliação [22]. Entretanto, somente após a esfoliação do grafeno, em 2004 [1], a comunidade científica passou a olhar com maior interesse para a física subjacente aos materiais bidimensionais. Uma outra classe importante de materiais pode ser produzida pelo empilhamento ou encontro de dois ou mais materiais 2D. São as heteroestruturas (HSs), podendo ser verticais ou laterais, a depender de como se dá o encontro das interfaces [23].

O presente capítulo tem por objetivo introduzir conceitos e informações que contribuem para um melhor entendimento das propriedades gerais de TMDs e suas HSs.

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA DOS TMDs

A estrutura dos TMDs tem como fórmula geral MX_2 , onde cada camada do material é constituída por três planos atômicos. O plano central é formado por metais de transição (M) e fica entre outros dois planos formados por calcogenetos (X). Os TMDs possuem estrutura laminar muito semelhante à do grafite, contendo ligações covalentes (fortes) entre os átomos em cada camada, enquanto que interações de van der Waals (fracas) são responsáveis pelas ligações entre as camadas. Apesar de serem encontrados de forma natural, a maioria desses materiais são sintéticos. A Figura 2.1 ilustra os TMDs, representando como são as ligações dos átomos desses materiais. Tais aspectos estruturais são os mesmos para todos os TMDs que serão estudados nesse trabalho.

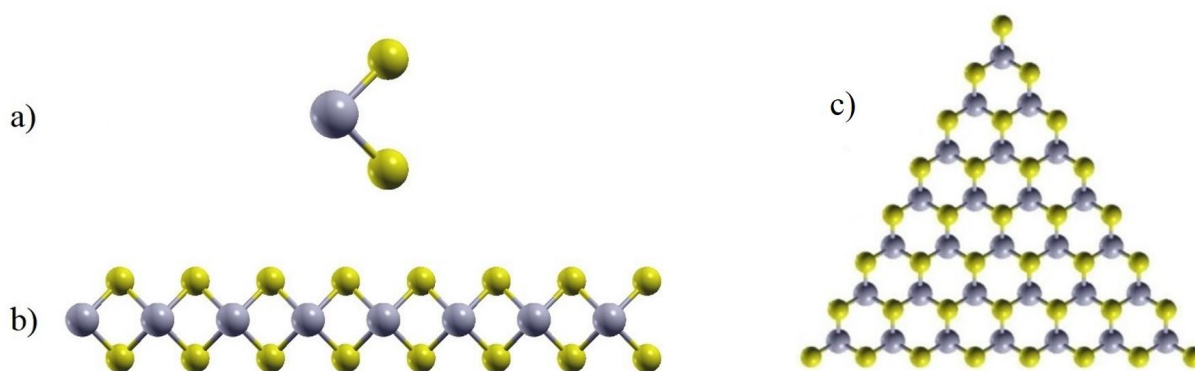


Figura 2.1 - Estrutura atômica de monocamada dos TMDs. Os átomos amarelos nas extremidades correspondem aos calcogenetos ($X = S, Se$), e os átomos cinza no centro representam os metais ($M = Mo, W$). *a)* e *b)* visão lateral e *c)* visão de cima de uma monocamada. Fonte: Elaborada pela própria autora usando software XCrySDen.

Nesta estrutura, cada camada possui uma espessura de 6 a 7 Å [24], com um plano hexagonal compacto de átomos de metal entre dois planos de calcogenetos. A estrutura cristalina dos TMDs é classificada conforme as simetrias associadas ao sequenciamento das camadas e a geometria de coordenação do metal de transição. Os principais polimorfos que representam os cristais físicos de TMDs são: 1T, 2H e 3R.

Os números 1, 2 e 3 indicam o número de camadas na célula unitária e as letras indicam o sistema cristalino (T: tetragonal, H: hexagonal, R: romboédrico) [25]. Essas variações na coordenação do metal podem levar a grandes diferenças nas propriedades dos TMDs 2D. A forma 1T apresenta comportamento metálico, com orbitais d parcialmente preenchidos, as formas 2H e 3R comportam-se como semicondutores, com orbitais d plenamente preenchidos [26]. A Figura 2.2 mostra os dois possíveis estados de coordenação local dos átomos dentro da célula unitária.

O *bulk* é formado a partir do empilhamento dessas monocamadas, nomeadas 1H (trigonal prismática) e 1T (coordenação octaédrica). A Figura 2.3 mostra as células unitárias nos planos dos TMDs para as configurações 2Ha, 2Hc e 1T. A célula unitária

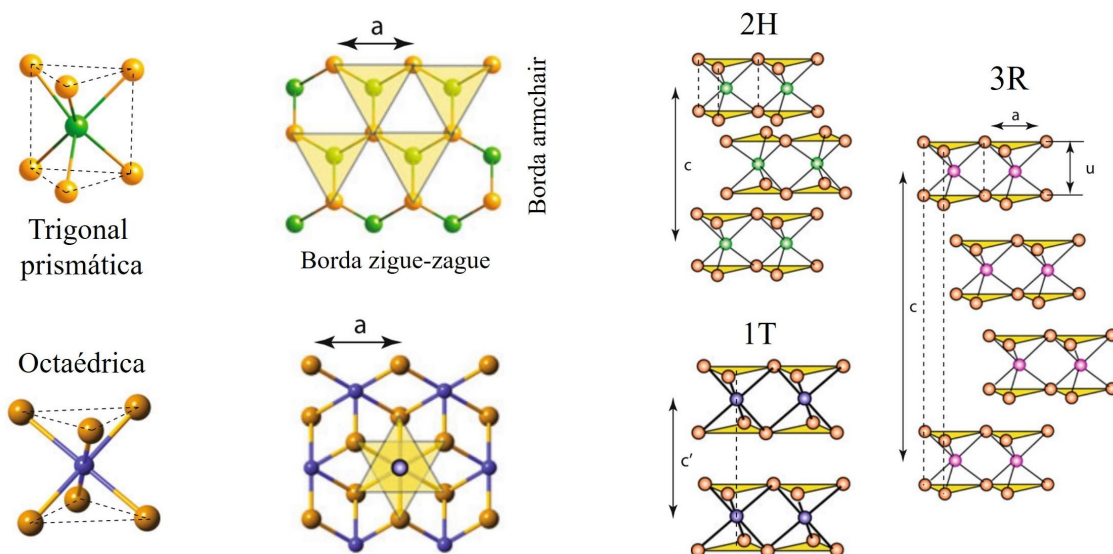


Figura 2.2 - Polimorfos possíveis para as monocamadas de TMDs. Visões lateral e superior das formas 2H, com coordenação trigonal prismática, e 1T, com coordenação octaédrica e seus respectivos empilhamentos verticais. Bordas em *armchair* e zigue-zague indicadas para a visão superior da estrutura 2H. Fonte: Adaptado de Kolobov and Tominaga [27].

primitiva dos politipos 2Ha ou 2Hc compreende seis átomos: dois átomos de metal de transição e quatro calcogenetos. O politipo 1T tem três átomos, dois calcogenetos e um átomo de metal de transição.

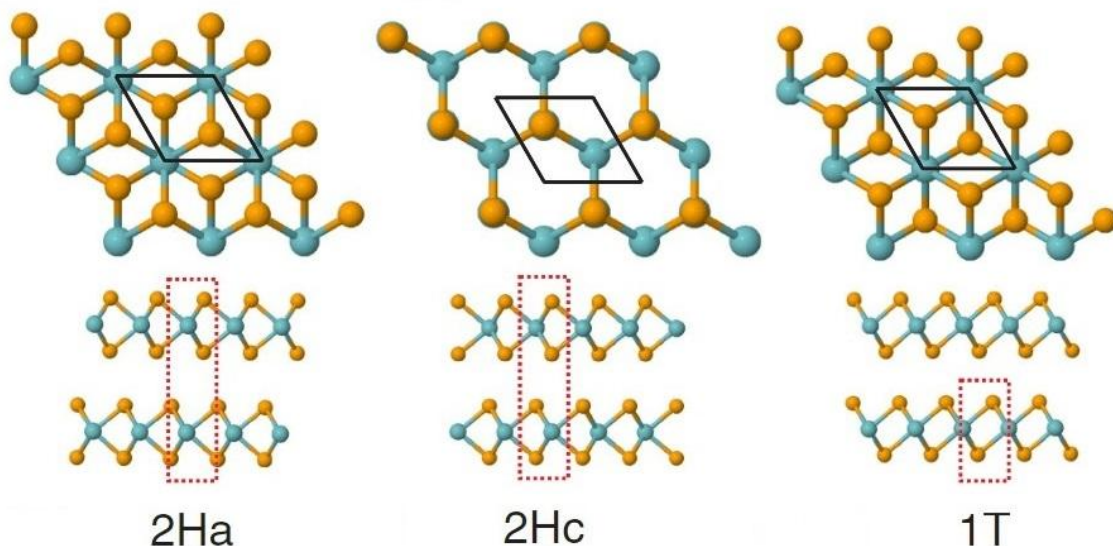


Figura 2.3 - Visão superior (losangos pretos) e lateral (retângulos vermelhos) das células unitárias *parabulks* de TMDs com simetria 2Ha, 2Hc e 1T. Fonte: Adaptado de Ribeiro-Soares [25].

A fase 2H é mais estável que a 1T, e de maior interesse para nossa pesquisa, em razão de sua natureza semicondutora. Os TMDs estudados neste trabalho possuem configuração 2Hc. Na Figura 2.4(a) são mostrados os vetores primitivos da rede 2D real (\vec{a}_1

e \vec{a}_2), que são descritos pela equação 2.1. Os pontos de alta simetria do espaço recíproco estão mostrados na Figura 2.4(b), onde Γ , K, K' e M são os pontos de alta simetria, T, T' e Σ são as linhas de alta simetria. Os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 , que são os vetores da rede recíproca, estão descritos pela equação 2.2. É importante observar que esta também é a ZB do politipo 1T, e é a mesma do grafeno, que possui a mesma simetria bidimensional dos TMDs.

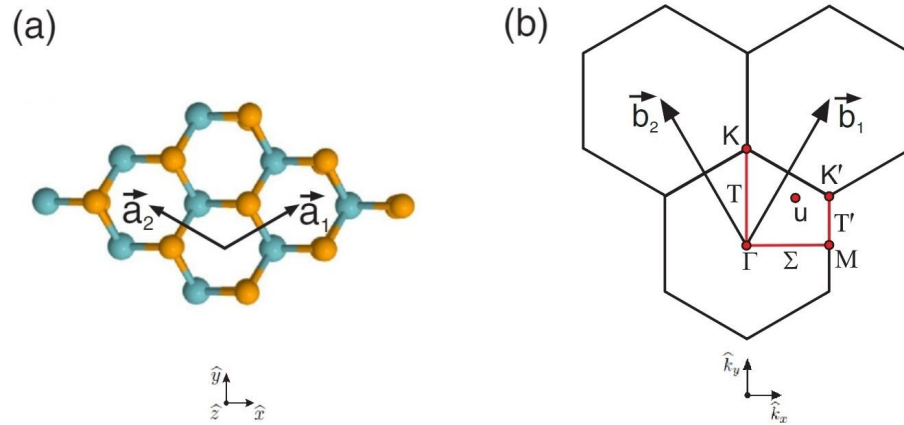


Figura 2.4 - Célula unitária primitiva do politipo 2Hc (a) Vetores unitários da rede real. (b) Vetores da rede recíproca e pontos de alta simetria da zona de Brillouin. Fonte: Adaptado de Ribeiro-Soares [25].

Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 em coordenadas cartesianas são:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y}) \quad (2.1)$$

e como $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, tem-se que as coordenadas de \vec{b}_1 e \vec{b}_2 no espaço recíproco são:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{\sqrt{3}}{3}\hat{k}_x + \hat{k}_y \right), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}\hat{k}_x + \hat{k}_y \right) \quad (2.2)$$

Esses vetores valem tanto para TMDs com poucas camadas quanto para a versão *bulk*. No caso dos materiais 3D existe o vetor primitivo \vec{c} que diz respeito ao tamanho de cada camada do material. Na tabela 1 são mostrados os parâmetros de rede a e c para alguns TMDs com simetria 2Hc.

2.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS TMDs

Os TMDs são um complexo de metal de transição, onde os orbitais d do átomo metálico são os que estão envolvidos nas ligações químicas. Além de determinar a estrutura cristalina do material, devido à geometria de suas ligações com os calcogênios, os metais de transição são responsáveis por determinar as suas propriedades eletrônicas.

	a	u	c
MoS ₂	3.160	1.586	6.140
WS ₂	3.153	1.571	6.160
MoSe ₂	3.288	1.664	6.451
WSe ₂	3.260	1.657	6.422

Tabela 1 – Parâmetros de rede para alguns TMDs MX_2 de simetria 2Hc. a representa a distância atômica $M - M$, u a distância interna de M ao plano X, e c a distância entre os planos M. Todos os valores estão em Å [28].

A distribuição eletrônica dos calcogênios apresenta na sua camada de valência uma configuração do tipo s^2p^4 . Essa configuração pode ser reescrita como $s^2p_x^1p_y^1p_z^2$, ou seja, existem dois orbitais p com elétrons desemparelhados e um orbital cheio. É de se esperar que esses átomos realizem duas ligações covalentes em moléculas e demais estruturas, porém os orbitais eletrônicos da camada de valência dos calcogênios podem se hibridizar tanto entre os orbitais s e p quanto com o orbital vazio d , formando um orbital do tipo sp^3 ou sp^3d^2 , como ocorre também no hexafluoreto de enxofre (SF_6), permitindo um maior número de ligações [29]. No caso dos TMDs cada calcogênio realiza três ligações e os elétrons de um par solitário delimitam a superfície das camadas, gerando as interações de van der Waals entre elas [30].

A maioria dos estudos teóricos é baseada em cálculos de primeiros princípios. Uma teoria muito utilizada em simulações computacionais para obter a estrutura eletrônica de diversos materiais é a Teoria do Funcional Densidade (DFT, sigla em inglês para *density functional theory*) desenvolvida por Hohenberg, Kohn e Sham [31].

A DFT é uma aproximação que possibilita resolver sistemas com muitos elétrons baseada na distribuição da densidade eletrônica do material. Problemas que tradicionalmente eram tratados por métodos *ab initio*, Hartree-Fock e pós-Hartree-Fock são agora tratados utilizando-se a DFT, que possibilita, em alguns casos, melhores acordos com os dados experimentais disponíveis. Parte desse atrativo da DFT está no fato de que sistemas de tamanho moderadamente grande ($N_{\text{átomos}} \geq 20$) podem ser estudados com precisão química aceitável a um custo computacional que, em algumas vezes, corresponde a uma fração daqueles obtidos utilizando-se métodos correlacionados tradicionais, como a teoria de perturbação [32]. Com isso, é possível obter informações de elétrons em camadas específicas do material. Mais detalhes sobre os métodos computacionais utilizados nas simulações via DFT podem ser vistos no Apêndice A.

Além da DFT, esforços significativos também foram feitos para desenvolver modelos de Tight-Binding (TB) [33], que foram usados com sucesso, por exemplo, para previsão e estudos de interações spin-valet, transição de *gap* indireto para direto e estados de defeito em monocamadas de TMDs.

A estrutura de banda eletrônica dos TMDs apresenta características similares. Em

geral, o *gap* eletrônico é indireto em *bulk*. À medida que se diminui o número de camadas, há um aumento do *gap* indireto ao ponto deste ser maior que a diferença de energia entre as bandas de valência e condução no ponto K da zona de Brillouin. Com isso, uma monocamada desses materiais apresenta *gap* direto localizado no ponto K. As estruturas de bandas para alguns TMDs mais comuns nas versões *bulk* e monocamada podem ser vistas na Figura 2.5.

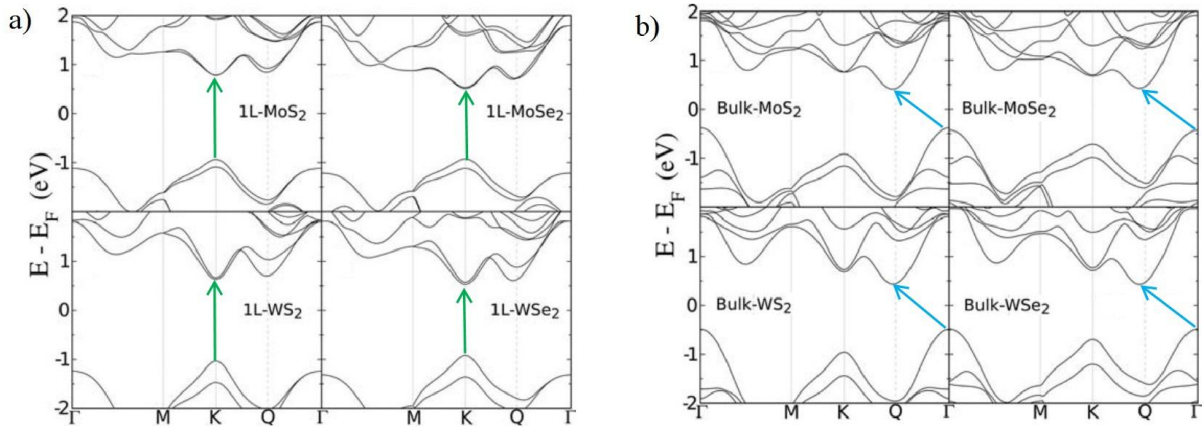


Figura 2.5 - Estruturas de banda eletrônica de MoS₂, MoSe₂, WS₂ e WSe₂, para a) monocamadas e b) bulk, obtidos via DFT. Fonte: Adaptado de Roldán [28].

A mudança na estrutura de banda ocorre devido a um confinamento quântico que leva a mudanças na hibridização dos orbitais moleculares. Os estados próximos ao ponto K (fronteira da zona de Brillouin) são formados principalmente pelos orbitais *d* dos metais de transição, que são os elementos que ficam no plano central das camadas de TMDs. Com isso, eles são pouco afetados pelo empilhamento em camadas, fazendo com que o valor do *gap* no ponto K seja praticamente constante. Em contrapartida, os estados no ponto Γ (centro da zona de Brillouin) são formados por orbitais antiligantes *p_z* do calcogênio e *d* do metal, que sofrem com o acoplamento entre camadas [34]. Ao diminuir a interação entre duas camadas, a energia desses estados também diminui. A Figura 2.6 mostra a variação do *gap* em função do número de camadas para o MoS₂, obtidos via cálculo de primeiros princípios. Este comportamento é esperado não apenas para o disseleneto de molibdênio, mas para todos os TMDs do tipo MoX₂ e WX₂.

A tabela 2 mostra valores de *gap*, em eV, de TMDs tridimensionais (*bulk*) e em monocamadas.

2.3 PROPRIEDADES ÓTICAS DOS TMDs

A espectroscopia de fotoluminescência (PL) é uma ferramenta bastante versátil para explorar as propriedades optoeletrônicas de semicondutores 2D. Algumas características dos TMDs têm sido estudadas usando a espectroscopia de PL, tais como formação de éxcitons, biéxcitons e tríons [37], estabilidade (temperatura, ar, luz, campo magnético,

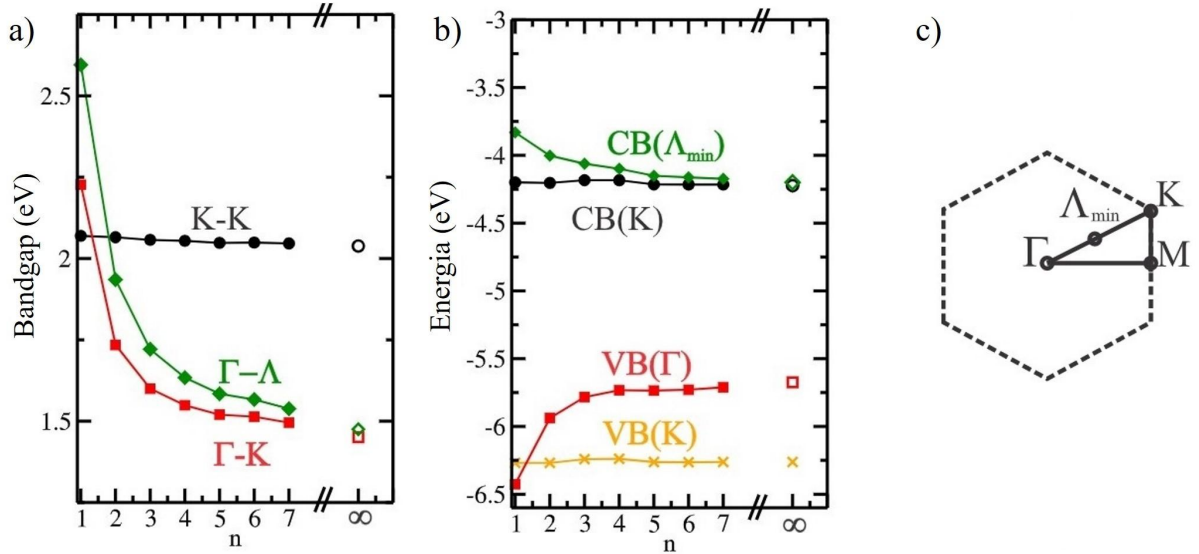


Figura 2.6 - (a) Evolução dos *bandgaps* em função do número de camadas para o MoS₂, obtidos via cálculo de primeiros princípios. (b) Posição do topo/fundo da banda de valência/condução (VB/CB, respectivamente) nos pontos da primeira ZB. (c) Indicação dos pontos de alta simetria da zona de Brillouin. Fonte: Adaptado de Padilha [35].

		Mo	W	Ti	Zr	Hf	Nb	Ta	Pd	Pt
S	1L	1.8 – 2.1	1.8 – 2.1	0.7	1.2	1.3	metal	metal	1.2	1.9
	<i>Bulk</i>	1.0 – 1.3	1.3 – 1.4	0.3	1.6	1.6	metal	metal	1.1	1.8
Se	1L	1.4 – 1.7	1.5 – 1.7	0.5	0.7	0.7	metal	metal	1.1	1.5
	<i>Bulk</i>	1.1 – 1.4	1.2 – 1.5	metal	0.8	0.6	metal	metal	1.3	1.4
Te	1L	1.1 – 1.3	1.0 – 1.1	0.1	0.4	0.3	metal	metal	0.3	0.8
	<i>Bulk</i>	1.0 – 1.2	metal	metal	metal	metal	metal	metal	0.2	0.8

Tabela 2 – Valores de *bandgap* para alguns TMDs, em eV [36].

etc.), defeitos [38], densidade de dopagem, dependência de voltagem, heteroestruturas (comportamento, tipo e qualidade) [39], desempenho de dispositivos (LEDs, células solares, fotodetectores) [40], etc. Sabe-se que o aumento no *bandgap* e a transição de *gap* indireto para direto resultam em mudanças na posição e intensidade da PL do material. A PL é um processo no qual um material absorve fótons originários de alguma radiação incidente, como por exemplo um laser. Com isso, os elétrons do material vão do seu estado fundamental para algum estado excitado de maior energia. Parte da energia absorvida será dissipada na rede cristalina por meio de fônons e posteriormente estes elétrons voltarão ao seu estado fundamental de energia, emitindo um fóton durante seu decaimento [41].

2.3.1 Análise da transição eletrônica de *bulk* para 2D nos TMDs

Materiais de *gap* indireto, caso dos 2H-TMDs na versão *bulk*, possuem espectros PL pouco intensos devido à pouca rentabilidade quântica (número de fótons emitidos por número de fótons absorvidos). Já o espectro de PL de monocamadas desses materiais

apresenta intensidade muito maior quando comparada com o sinal de bi- e multicamadas. Um dos motivos deste comportamento é porque a recombinação e emissão radiativa é muito mais eficiente na transição direta, que ocorre nos pontos K da zona de Brillouin (*gap* direto) [42]. A Figura 2.7 mostra a mudança nos espectros de fotoluminescência de mono e multicamadas de WSe₂, onde observa-se que a intensidade da PL para a monocamada é maior que a intensidade da PL para amostras com mais de uma camada.

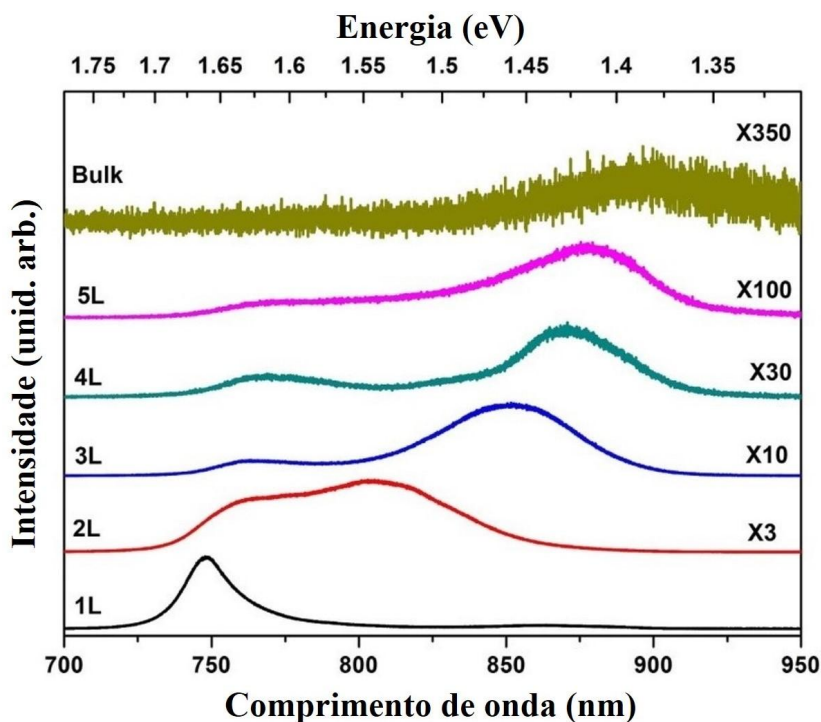


Figura 2.7 - Espectros de fotoluminescência de amostras de mono e multicamadas de WSe₂. Fonte: Adaptado de Terrones [43].

É importante evidenciar a diferença entre *gap* eletrônico e *gap* óptico. Até aqui, definimos *gap* como a diferença de energia entre o valor máximo da banda de valência e o valor mínimo da banda de condução. Esse valor é chamado de *gap* eletrônico. Em medidas ópticas, é necessário considerar o efeito excitônico. A absorção de um fóton leva um elétron para um estado de maior energia na banda de condução. Por consequência, cria-se um buraco na banda de valência. A atração entre o elétron excitado e a vacância deixada na banda de valência formam uma quasipartícula (estado ligado devido a interações Coulombianas), que possui carga neutra, chamada de éxciton. Assim, em medições ópticas, o *gap* óptico é a energia necessária para se criar um éxciton. Em geral, os *gaps* eletrônicos e ópticos possuem valores diferentes. Essa diferença corresponde à energia de ligação do éxciton [27, 44, 45].

Em materiais com constante dielétrica pequena, elétron e buraco estarão fortemente ligados e com deslocalização da ordem de uma célula unitária. Esses éxcitons são denominados éxcitons de Frenkel e possuem energia de ligação da ordem de $0,1 \sim 1\text{eV}$,

sendo geralmente encontrados em cristais iônicos. Em materiais com constante dielétrica alta, os efeitos de blindagem enfraquecem a interação coulombiana entre elétron e buraco, aumentando significativamente o raio dos éxcitons. Esses éxcitons são denominados éxcitons de Wannier-Mott e possuem energia de ligação por volta de $0,01eV$ [27, 41]. Nos semicondutores convencionais, devido à fraca interação coulombiana entre elétron e buraco, ocorre a formação de éxcitons de Wannier-Mott.

No caso das monocamadas de TMDs, os pares elétron-buraco possuem deslocalização elevada (típica de éxcitons de Wannier-Mott), porém possuem forte interação coulombiana (típica de éxcitons de Frenkel). Isto porque, apesar da constante dielétrica elevada dos TMDs, responsável pela deslocalização, o confinamento quântico da monocamada anula os efeitos da blindagem, aumentando a energia de ligação do éxciton [28, 46]. Outra diferença importante entre a formação de éxcitons em monocamadas de TMD e em semicondutores convencionais com *bandgap* é que, em semicondutores, geralmente, os éxcitons são criados no centro da primeira zona de Brillouin (ponto Γ). Nos TMDs, a geração das quasipartículas acontece nos pontos K e K' da zona de Brillouin, abrindo caminho para a manipulação do grau de liberdade de vale correspondente e o desenvolvimento de *valleytronics* [47, 48].

2.3.2 Espectroscopia de PL e spintrônica

Geralmente, os espectros de PL dos TMDs apresentam dois picos. Estes recebem o nome de A e B, que correspondem a duas transições eletrônicas diretas no ponto K. A presença desses dois picos ocorre devido ao forte acoplamento spin-órbita presente nos TMDs. A interação spin-órbita (SOI) é um efeito relativístico originário do acoplamento do spin \mathbf{s} com o momento \mathbf{p} de uma partícula sob a ação de um campo elétrico \mathbf{E} , descrita pelo hamiltoniano $\hat{H}_{so} = -\mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p} \times \mathbf{E}/2mc^2)$, onde $\boldsymbol{\sigma}$, μ_B , m e c são matrizes de spin de Pauli, o magneton de Bohr, a massa efetiva da partícula e a velocidade da luz, respectivamente. Na ausência da simetria de inversão, a SOI quebra a degenerescência de estados eletrônicos nos pontos K da zona de Brillouin. [49, 50]. Essa quebra de degenerescência é da ordem de 150-190 meV para os TMDs de molibdênio e cerca de 450 meV para os TMDs a base de tungstênio[7, 51].

A conservação de spin é um dos requisitos para que haja fotocriação de éxcitons. Dependendo do metal que compõe a monocamada de TMD (Mo ou W), teremos configurações de spin opostas na banda de condução, como pode ser visto na Figura 2.8. Nos materiais a base de molibdênio, o ramo inferior da banda de condução possui o mesmo spin que o ramo superior da banda de valência, de modo que o estado excitônico de menor energia é óticamente acessível. Em contrapartida, nos TMDs de tungstênio, os ramos inferior da banda de condução e superior da banda de valência têm spins opostos [49, 53, 54].

A figura 2.9 mostra uma representação das configurações de spin dos éxcitons

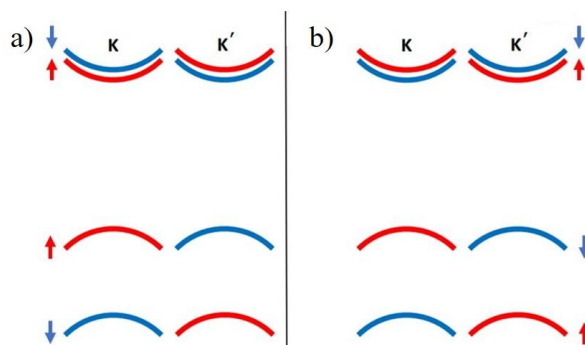


Figura 2.8 - Configurações de spin em torno dos pontos K e K de monocamadas de (a) MoX_2 e (b) WX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). A cor vermelha (azul) indica o estado de spin para cima (para baixo). Fonte: Adaptado de Riche [52].

opticamente acessíveis e a formação dos éxcitons B.

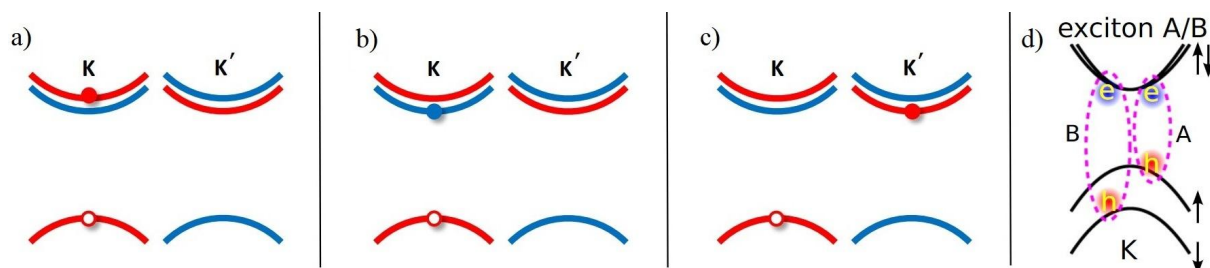


Figura 2.9 - Configurações de spin dos éxcitons opticamente acessíveis e inacessíveis em monocamadas de WX_2 . (a) Éxciton fotocriado, (b) Éxciton proibido pela conservação de spin, (c) Éxciton proibido pela conservação de momento, (d) Éxcitons A e B fotocriados. Fonte: Adaptado de Riche [52] e Kylänpää [55].

2.3.3 Absorção óptica e formação de éxcitons carregados: tríons

Nos espectros da Figura 2.10 é possível observar os picos A, B e I para os TMDs a base de tungstênio estudados neste trabalho. Os picos A e B próximos a 1,95 e 2,40 eV para o WS_2 , 1,65 e 2,05 eV para WSe_2 , respectivamente, correspondem aos éxcitons formados no ponto K. O pico I corresponde à transição indireta que ocorre entre os pontos Γ -A da ZB, e sua energia varia de acordo com o número de camadas.

A espectroscopia de reflectância diferencial (DRS) é uma técnica de caracterização óptica que permite a medição de transições eletrônicas entre as bandas de valência e condução em semicondutores [57]. Para camadas atômicas finas, suportadas por um substrato transparente, os espectros de DRS fornecem uma medida eficaz de absorvância. Esses espectros podem ser divididos em uma região com baixa energia, que é denominada por transições excitônicas em um fundo de absorção relativamente baixo e uma região de forte absorção com energias mais altas. Para as monocamadas de TMDs, os picos de absorção referentes aos éxcitons A e B (A' e B'), originários das transições de *gap* direto

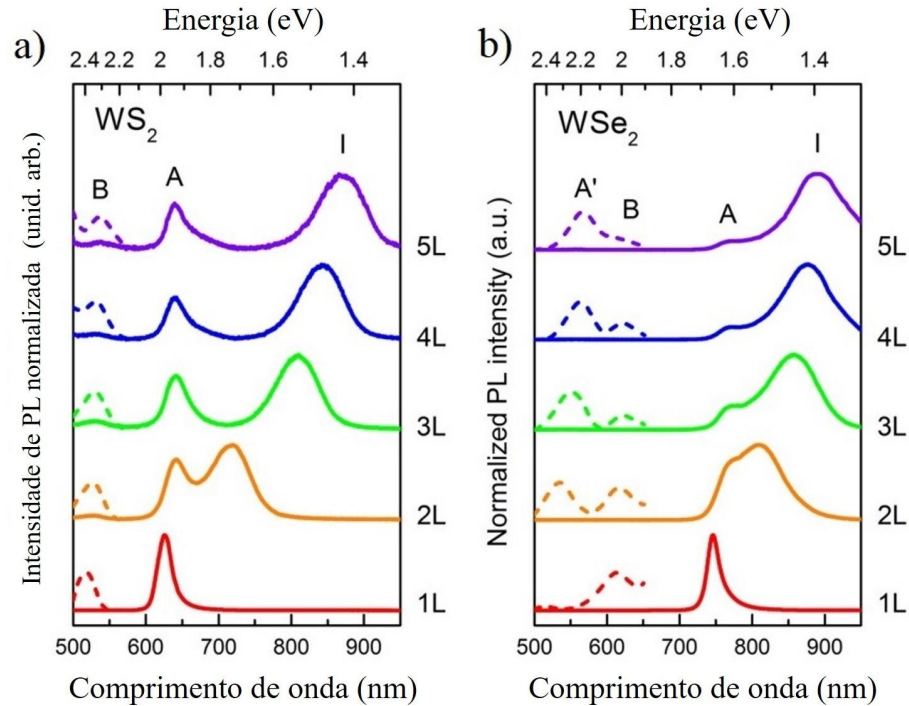


Figura 2.10 - Espectros de fotoluminescência de cristais de (a) 2H-WS₂ e (b) 2H-WSe₂, variando de 1 a 5 camadas. Os picos de absorção de luz A' e B, cujas magnitudes foram amplificadas de 100 a 1000 vezes para facilitar a visualização, são mostrados pelas linhas pontilhadas. Fonte: Adaptado de Zhao [56].

spin-split no ponto K (K') são facilmente observados, como pode ser visto na Figura 2.11. Em energias maiores, a forte absorção é associada a alta densidade de estados na linha $\Gamma - K$ da zona de Brillouin [58].

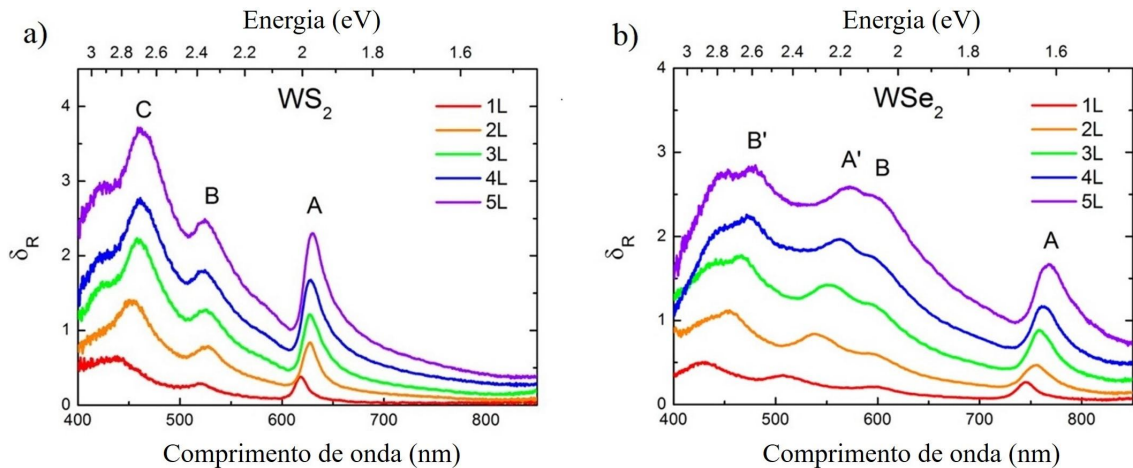


Figura 2.11 - Espectros de reflectância diferencial de cristais de (a) 2H-WS₂ e (b) 2H-WSe₂, variando de 1 a 5 camadas. Fonte: Adaptado de Zhao [56].

Os TMDs absorvem cerca de 15% da luz incidente quando iluminados com a energia de ressonância do éxciton A. Considerando sua espessura atômica, isso é uma ordem de grandeza maior que a absorção de outros semicondutores, como GaAs e Si. Essa

alta absorção pode ser usada para dispositivos fotovoltaicos de alta performance, quando combinados a outros nanomateriais, como o grafeno [59].

Além dos éxcitons, é possível a formação de outros estados nos TMDs. Um deles são os chamados trions, que são estados ligados formados pela atração de três partículas e com carga negativa ou positiva, como pode ser visto na Figura 2.12. Essas partículas são os elétrons e os buracos, que se formam durante a excitação dos semicondutores. Assim os trions são vistos como éxcitons carregados. Quando há um elétron a mais, tem-se um trión negativo, e quando há um excesso de buraco, tem-se um trión positivo [60]. Portanto, os trions não podem ser criados diretamente a partir da incidência do laser. Eles dependem da formação de éxcitons e necessitam da existência de portadores de carga (elétrons ou buracos) excedentes. Tais portadores podem ser introduzidos por dopagem química, eletroquímica, de tensão de porta (*gate voltage*), residual ou fotodopagem [52].

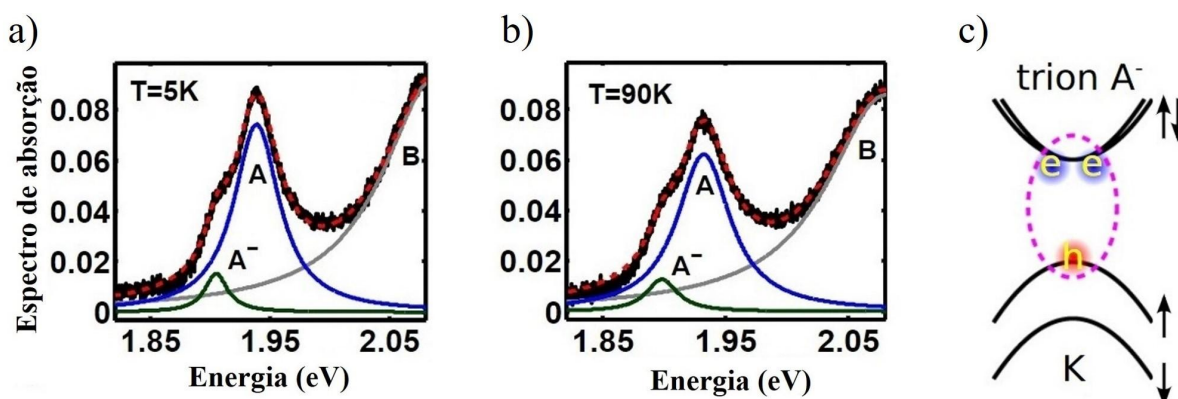


Figura 2.12 - Éxcitons A (azul) e trions A^- (verde) em espectros de absorção de cristais de MoS_2 medidos a (a) 5K e (b) 90K. Em (c) temos um esquema da formação de um trión negativo. Fonte: Adaptado de Kylänpää [55] e Zhang [61].

2.4 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DOS TMDs

Fótons incidindo sobre a matéria podem interagir de diversas formas, podendo ser refletidos, absorvidos ou espalhados. Esses espalhamentos podem ser elásticos (espalhamento Rayleigh), onde os fótons incidentes e espalhados possuem a mesma energia, ou inelásticos (espalhamento Raman), quando o fóton espalhado apresenta energia diferente da incidente. A espectroscopia Raman tornou-se uma ferramenta poderosa para obter informações sobre as propriedades vibracionais dos materiais 2D, já que esta é uma técnica não destrutiva e com quase nenhuma preparação de amostra necessária.

2.4.1 Espalhamento Raman

Quando um campo eletromagnético, com frequência no domínio visível, atinge uma amostra, grande parte da luz é refletida. Porém, uma pequena parcela é espalhada com

frequência diferente da incidente. Esse efeito recebe o nome de espalhamento Raman. Esse processo pode ser classificado de duas maneiras: Stokes e Anti-Stokes. O espalhamento Raman Stokes ocorre quando a frequência da radiação espalhada é menor que a frequência incidente, devido à absorção de uma parte da energia do campo eletromagnético que é transformada em energia de vibração no meio. O espalhamento Anti-Stokes ocorre quando a frequência espalhada é maior que a incidente, ou seja, o meio cede energia para o campo. Na Figura 2.13 podem ser visto os esquemas de transições quânticas para os espalhamentos elásticos e inelásticos, e também a diferença entre os fenômenos de espalhamento e de luminescência. Apesar da espectroscopia Raman e de fotoluminescência serem baseadas em processos de interação da radiação com a matéria, na espectroscopia Raman estamos interessados em estudar os modos de vibração (fônons) do meio, enquanto na PL estudamos a emissão de radiação do material.

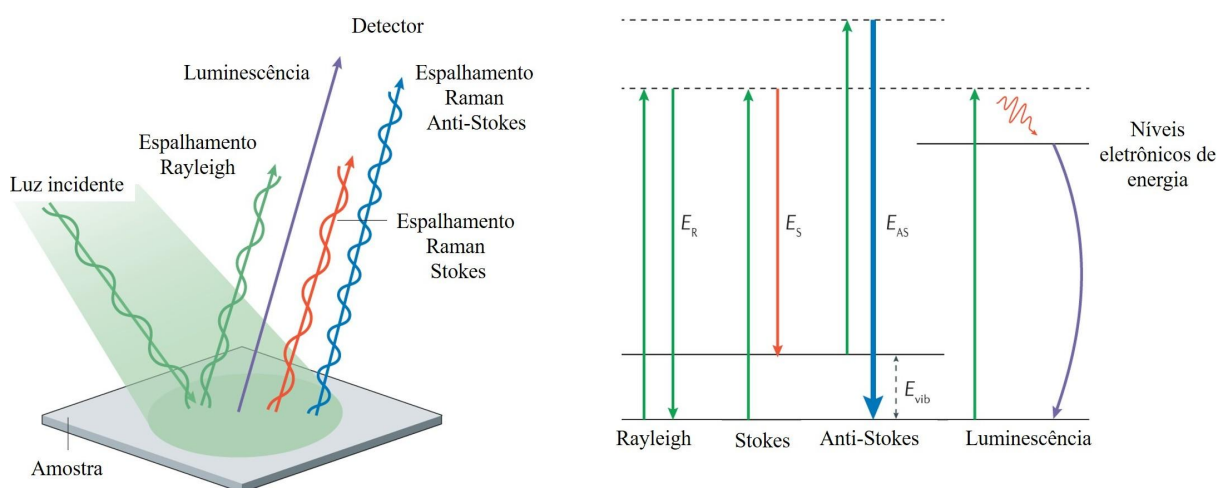


Figura 2.13 - Esquemas de interação da luz com a matéria. No diagrama de transições quânticas, as setas em verde representam a luz incidente. E_R é a energia do fóton espalhado de Rayleigh, E_S é energia espalhada Stokes, E_{AS} , energia espalhada Anti-Stokes, e E_{vib} representa a energia de transição vibracional molecular (ou cristalina). É possível observar a diferença entre os fenômenos de espalhamento Raman e de luminescência. Fonte: Adaptado de Mosca [62].

Os átomos da rede cristalina vibram em torno de suas posições de equilíbrio devido à agitação térmica. Assim, quando um campo eletromagnético incidente interage com as moléculas do material, a radiação gera momentos de dipolo oscilantes que induzem uma polarização. Classicamente, o vetor de polarização induzida $\vec{P}(r, t)$ quando um campo elétrico $\vec{E}(r, t)$ incide sobre o cristal é

$$\vec{P}(r, t) = \epsilon_0 \chi \vec{E}(r, t), \quad (2.3)$$

onde ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo e χ a susceptibilidade elétrica do meio. No geral, as moléculas não respondem da mesma maneira ao estímulo do campo elétrico. Então o vetor de polarização vai se comportar diferentemente para cada momento de

dipolo das moléculas. Nesse sentido, as vibrações dos átomos mudam a susceptibilidade do material, levando a dependência com os modos normais de vibração (Q_k). Podemos, neste caso, reescrever o tensor da susceptibilidade dielétrica em uma série de Taylor de ordem dois [63].

$$\chi_{ij} = \chi_{ij}^0 + \sum_k \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \dots \quad (2.4)$$

Supondo que uma fonte de luz monocromática seja usada, o campo elétrico e os modos normais de vibração podem ser descritos como ondas planas usuais:

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{r}, t) &= \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \\ Q_k(\vec{r}, t) &= Q_0 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_q t) \end{aligned} \quad (2.5)$$

onde \vec{k}_i e \vec{q} , ω_i e ω_q , \vec{E}_0 e Q_0 são dos vetores de onda, frequências e amplitudes da radiação incidente e dos modos vibracionais, respectivamente. Através das equações 2.4 e 2.5, a equação de polarização pode ser reescrita como:

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij}^0 E_j \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) + \epsilon_0 E_j \sum_k \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_{0k} \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_q t). \quad (2.6)$$

Usando a regra de produto de cossenos, no segundo termo do lado direito, temos:

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij}^0 E_j \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) + \frac{1}{2} \epsilon_0 E_j \sum_k \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \left\{ \cos[(\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \omega_q) t] + \cos[(\vec{k}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \omega_q) t] \right\}. \quad (2.7)$$

De fato, a equação 2.7 mostra que temos três campos elétricos de saída. O primeiro termo depois da igualdade corresponde a um campo oscilando em fase com o campo incidente, este está associado ao espalhamento Rayleigh. No segundo termo do lado direito, há dois argumentos de cosseno diferentes. Um com frequência de saída maior que a incidente $\omega_{AS} \equiv \omega_i + \omega_q$ e vetor de onda $\vec{k}_{AS} \equiv \vec{k}_i + \vec{q}$, que correspondendo ao processo Anti-Stokes, e outra com frequência menor que a incidente $\omega_S \equiv \omega_i - \omega_q$ e vetor de onda $\vec{k}_S \equiv \vec{k}_i - \vec{q}$, que correspondem ao processo Stokes [64].

O termo envolvendo derivadas parciais do tensor de susceptibilidade mostra que existe espalhamento Raman somente se essa derivada, para um dado modo de vibração k , é diferente de zero. Em outras palavras, para ocorrer espalhamentos Raman, precisam existir deslocamentos em torno da posição de equilíbrio para que haja flutuações na susceptibilidade elétrica. Este termo é chamado de tensor Raman (R_{ij}^k) e é bastante útil quando se leva em consideração a polarização das luzes incidente e espalhada.

Embora o modelo clássico explique o efeito Raman e também possamos descrever o surgimento dos modos vibracionais das moléculas a partir da radiação incidente, esses modos vibracionais são fônons na rede cristalina e necessitam de explicações de natureza quântica [64]. A natureza quântica das oscilações afetam a intensidade dos picos Raman observados, e podem explicar o porquê dos deslocamentos Stokes serem mais intensos. O tratamento matemático adequado deste fenômeno está relacionado com a formulação de espalhamento quântico dependente do tempo [63, 65]. O efeito Raman pode ser descrito como uma dispersão inelástica de um fóton devido à criação ou aniquilação de um fônon. A descrição clássica apresentada até aqui não diz nada a respeito da intensidade da luz espalhada, pois ignora o comportamento dos fônons. A intensidade das linhas dos processos Raman dependem da criação e aniquilação dos estados do oscilador harmônico que descrevem os fônons. Os elementos de matriz para a criação (Stokes) e aniquilação (Anti-Stokes) de um fônon são dados, respectivamente, por:

$$\begin{aligned} I(\omega_i - \omega_q) &\propto |\langle n_k + 1 | q | n_k \rangle|^2 \\ I(\omega_i + \omega_q) &\propto |\langle n_k - 1 | q | n_k \rangle|^2. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Quando apenas um fônon é envolvido no espalhamento, o processo é chamado de espalhamento Raman de primeira ordem. Porém, em algumas situações, existe a colaboração de outros fônons, e o processo não é tão trivial. Essas condições são possíveis quando a energia de excitação utilizada é maior que o *bandgap* do material e em frequências específicas. Esse regime é chamado de espalhamento Raman ressonante. Sob regimes ressonantes, outros modos aparecem no espectro concedendo informações sobre as propriedades vibracionais dos materiais. Esses picos estão relacionados a espalhamentos envolvendo dois ou mais fônons. Nesses casos, os espalhamentos Raman de segunda ordem são mais complexos, pois as regras de seleção são relaxadas e fônons com vários vetores de onda são observados. Quando há vários átomos na célula unitária, a distribuição de fônons pode ser mais complicada de ser interpretada, já que vários eventos de espalhamento envolvendo diferentes fônons podem ocorrer [41, 66]. A princípio, as restrições geradas pelas conservações de energia e momento para os fônons que participam do espalhamento podem ser escritas como:

$$\begin{aligned} \hbar\omega_{\text{espalhado}} &= \hbar\omega_i + \sum_k \pm \hbar\omega_{qk} \\ \vec{k}_{\text{espalhado}} &= \vec{k}_i + \sum_k \pm \vec{q}_k, \end{aligned} \quad (2.9)$$

onde o somatório em k refere-se aos fônons envolvidos no espalhamento. O sinal positivo está relacionado à criação de fônons (Stokes), e o sinal negativo à aniquilação de fônons (Anti-Stokes). As energias da luz incidente e da luz espalhada, que estão relacionadas com a frequência e conseqüentemente com o vetor de onda ($|k_i| = 2\pi/\lambda$), são muito maiores do que a energia do fônon. Portanto, podemos considerar que $|k_{\text{espalhado}}| \approx |k_i|$. Para

as energias de excitação do visível, $|k_{\text{espalhado}}|$ e $|k_i|$ possuem valor de aproximadamente 10^5 cm^{-1} , que é muito menor quando comparado com as dimensões da primeira zona de Brillouin ($\pi/a \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$), assim $\vec{q} \approx 0$. Essa regra de seleção é típica para espalhamentos de primeira ordem, que restringe as possíveis excitações de fônons ao redor do centro da zona de Brillouin (ponto Γ).

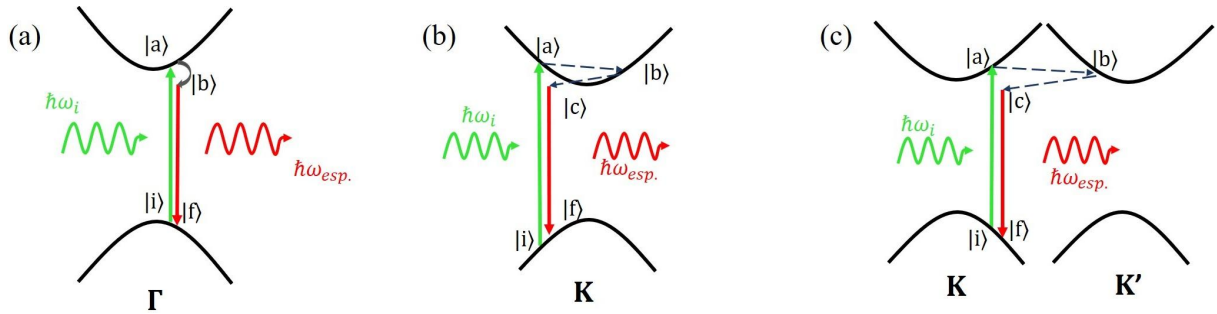


Figura 2.14 - (a) Espalhamento de primeira ordem no ponto Γ da 1ZB. Espalhamentos de segunda ordem (b) intra- e (c) inter-vale no ponto K da 1ZB. Fonte: Elaborado pela própria autora.

Para processos de segunda ordem, fônons distantes do centro da ZB são permitidos. Nesse caso, existem diversas formas de espalhamento envolvendo dois fônons. Para os processos de segunda ordem, a restrição de conservação de momento é

$$\sum_k \pm \vec{q}_k \approx 0. \quad (2.10)$$

Assim, no espalhamento de segunda ordem não há restrições na magnitude do vetor de onda, contanto que a soma dos vetores dos fônons envolvidos seja nula. Conforme representado na Figura 2.14(b-c), dependendo do módulo de \vec{q} , o elétron pode ser transferido para o outro lado do mesmo vale ou para outro vale no ponto K' . O elétron é então espalhado novamente criando um fônon de vetor $-\vec{q}$. Finalmente o par elétron-buraco se recombinam emitindo um fóton de energia $E_{\text{espalhado}} = E_i - \hbar\omega_q$.

Esses processos são intensificados quando a energia de excitação é próxima da energia de transição óptica, o que intensifica os processos de recombinação elétron-buraco. Para processos de primeira ordem, a intensidade do espalhamento Raman Stokes, para um determinado fônon de energia $\hbar\omega_S$ quando a radiação de excitação está em ressonância com um determinado estado $|a\rangle$, que é um autoestado dos Hamiltonianos de interação elétron-laser ($H_{\text{elétron-laser}}$) e elétron-fônon ($H_{\text{elétron-fônon}}$), é dado por:

$$I_{\text{um-fônon}} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| \frac{\langle 0 | H_{\text{elétron-laser}} | a \rangle \langle a | H_{\text{elétron-fônon}} | a \rangle \langle a | H_{\text{elétron-laser}} | 0 \rangle}{[E_0 - \hbar\omega_{\text{laser}} - i\Gamma_a] [E_0 - \hbar\omega_{\text{laser}} - i\Gamma_a + \hbar\omega_{\text{fônon}}]} + C \right|^2, \quad (2.11)$$

onde Γ_a é a constante de amortecimento para a ressonância, que está relacionada com o tempo de vida dos estados intermediários [67] e a constante C está relacionada com

as contribuições de espalhamento não-ressonante. Para processos de segunda ordem, a intensidade do espalhamento é mais complexa, já que envolve outros dois estados intermediários ($|b\rangle$ e $|c\rangle$) e suas respectivas energias e constantes de amortecimentos [68, 69]:

$$I_{\text{dois-fônons}} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| \sum_{b,c} \frac{\langle 0|H_{\acute{e}-L}|a\rangle \langle a|H_{\acute{e}-F}|b\rangle \langle b|H_{\acute{e}-F}|c\rangle \langle c|H_{\acute{e}-L}|0\rangle}{[E_0 - E_b - i\Gamma_a][E_0 - E_b - i\Gamma_b][E_0 - E_c - i\Gamma_c]} + C \right|^2, \quad (2.12)$$

onde, a notação dos hamiltoniano de interação elétron-laser e elétron fônon foram simplificadas para $H_{\acute{e}-L}$ e $H_{\acute{e}-F}$, respectivamente. Se o estado intermediário $|a\rangle$ é um estado de Bloch [41, 65], a conservação de momento é preservada. Os estados de Bloch são autofunções do operador de simetria translacional do cristal. Esses estados satisfazem a periodicidade do cristal em questão. Como o operador de simetria comuta com os hamiltonianos, eles terão autoestados em comum. Os autovalores correspondentes são obtidos resolvendo a equação de Schodinger usando as funções de onda de Bloch. Entretanto, para um estado intermediário que não é de Bloch, as regras de seleção de momento são relaxadas e, conseqüentemente, fora fônons fora do centro da ZB podem existir [41, 65]. Ainda existe a possibilidade de um elétron ser espalhado elasticamente por um defeito pontual, que transfere o momento \vec{q} de forma que o elétron é enviado para um estado eletrônico real de vetor de onda $\vec{k} + \vec{q}$.

2.4.2 Espectroscopia Raman em TMDs

A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização estrutural de sólidos e moléculas, que está estritamente relacionada com as propriedades vibracionais dos materiais [70]. Um espectro Raman de um material mostra um gráfico da intensidade da luz espalhada em função da diferença entre a frequência da radiação incidente pela espalhada. Essa diferença é o deslocamento Raman, que comumente é dado em número de onda (cm^{-1}).

Os modos normais de vibração de um cristal são classificados utilizando representações de grupo de ponto ao qual cada material pertence. Nos TMDs, a simetria muda de acordo com o empilhamento, estrutura e número de camadas, alterando então a representação de grupo de ponto [71]. A estrutura cristalina 2H dos TMDs do tipo MX_2 ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $X = \text{S}, \text{Se}$) pertencem à simetria de grupo pontual D_{6h} . Existem 18 modos vibracionais no centro da ZB, [42]

$$\Gamma_{2H} = A_{1g} + 2A_{2u} + 2B_{2g} + B_{1u} + E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + 2vE_{2u}, \quad (2.13)$$

porém, apenas quatro são ativos Raman na configuração de retroespalhamento: A_{1g} , E_{1g} , E_{2g}^1 e E_{2g}^2 , e estão representados na Figura 2.15. Esses modos podem ser facilmente excitados usando comprimentos de ondas na região do visível.

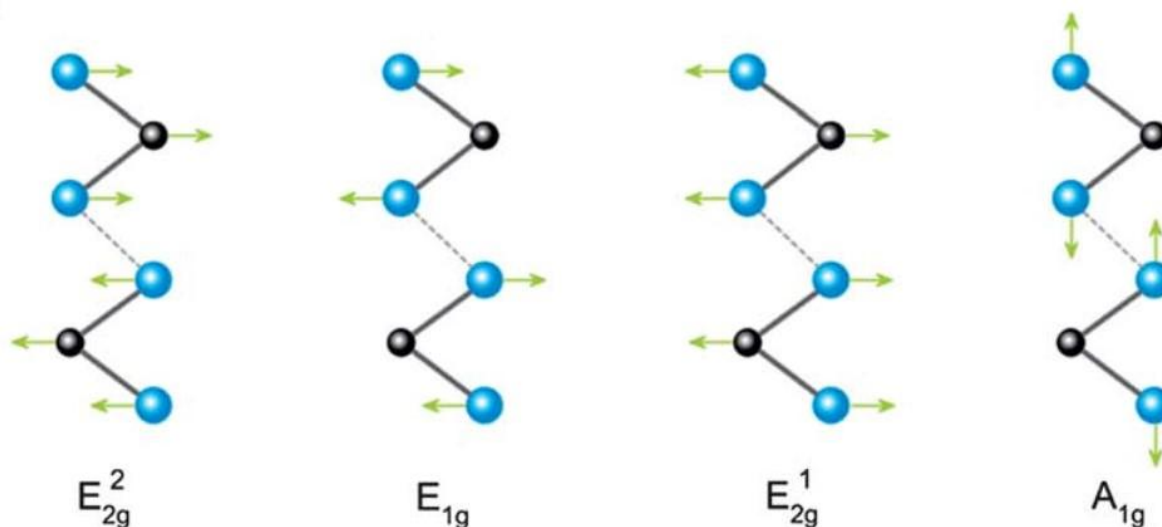


Figura 2.15 - Representação dos principais modos Raman para TMDs de simetria 2H. Fonte: Adaptado de Zhao [72].

Monocamadas recebem uma nomenclatura de 1H-MX₂ e estão no grupo D_{3h} de simetria, e possuem nove modos vibracionais e seis representações irredutíveis, dois modos acústicos, um infravermelho e três modos Raman. Os modos vibracionais de monocamadas e *bulk* estão relacionados, exceto para os modos que envolvem camadas adjacentes. Na Figura 2.16 podemos ver a comparação dos modos normais de vibração entre monocamadas e *bulk* através da dispersão de fônons para o WS₂. Em ambos vê-se os três modos acústicos: longitudinal acústico (LA), transversal acústico (TA) e acústico para fora do plano (ZA). No *bulk* de WS₂, modos ópticos de baixa frequência estão presentes: E_{2g}^2 e B_{2g} . Um detalhe de extrema importância para esse material, que merece ser mencionado, é a existência dos modos de *bulk* E_{2g}^1 e E_{1u} que se juntam para formar o modo E'_1 nas monocamadas [73, 74].

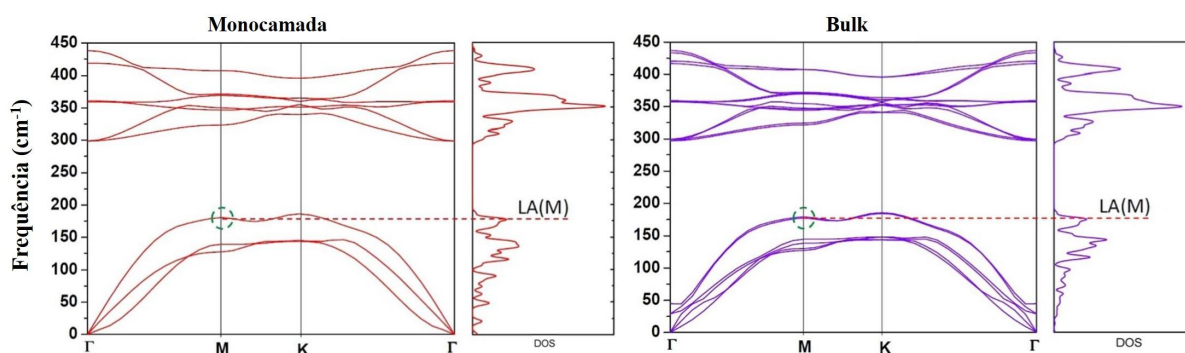


Figura 2.16 - Dispersão de fônons e densidade de estados para monocamadas (à esquerda) e *bulk* (à direita) para WS₂. Fonte: Adaptado de Berkdemir [75].

Na figura 2.17 pode ser visualizados os espectros de monocamadas de WS₂ e WSe₂, onde os pontos são dados experimentais medidos com um laser de excitação de 488 nm. As curvas azul e vermelha representam as contribuições Raman de primeira e segunda ordem,

respectivamente, de cada material. O espectro tratado é representado pela curva cinza. Em ambos pode-se observar os principais modos de vibração característicos dos TMDs. No caso do WS_2 , os picos de primeira ordem A'_1 e E'_1 estão localizados em 420 e 360 cm^{-1} , respectivamente, e existe uma grande contribuição do pico 2LA(M) , que é um processo de dupla ressonância envolvendo dois fônons longitudinais acústicos no ponto M da 1ZB. Já para o WSe_2 , os picos de primeira ordem são degenerados em frequência, em 250 cm^{-1} , e a contribuição do 2LA(M) aparece em menor intensidade em aproximadamente 260 cm^{-1} .

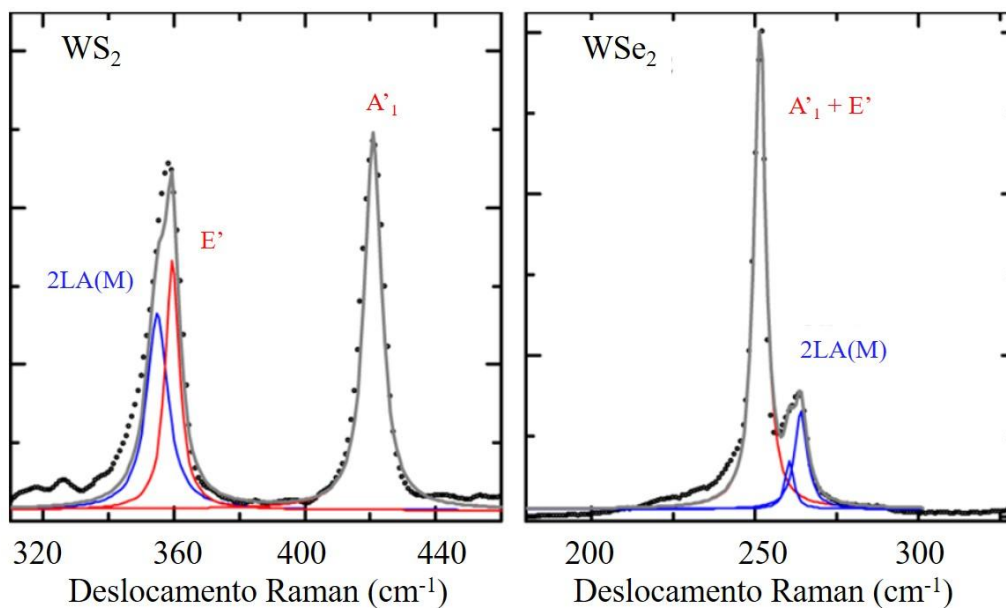


Figura 2.17 - Espectros Raman de monocamadas de WS_2 e WSe_2 medidos com um laser de comprimento de onda de 488 nm . Fonte: Adaptado de del Corro [76].

Para energias de excitação fora da ressonância, os espectros de monocamadas e *bulk* são parecidos. A principal diferença está na posição e intensidade relativa dos picos de primeira ordem (A_{1g} e E_{2g} no *bulk*, A'_1 e E'_1 em camadas ímpares). Esses picos sofrem alterações nas suas posições devido a interação de van der Waals quando há empilhamento de camadas. Na Figura 2.18(a), é mostrado o comportamento da posição dos picos principais do WS_2 . Com o aumento do número de camadas, o pico referente ao modo A_{1g} desloca para maiores energia, enquanto os picos E_{2g} e 2LA(M) se deslocam para o sentido oposto. Outra maneira de avaliar os espectros Raman para essa amostra é analisando as razões de intensidade dos picos. A Figura 2.18(b) mostra a razão dos modos encontrados no espectro de WS_2 com relação ao modo A_{1g} . De maneira geral nos TMDs, a tendência dos modos é diminuir de intensidade com relação a um dos picos de primeira ordem com o aumento do número de camadas. Dessa forma, o espectro Raman fornece uma estimativa do número de camadas de um material, porém, outras técnicas complementares devem ser usadas para determinar essa característica [77].

O efeito de separação e intensidade relativa entre os picos pode ser observado

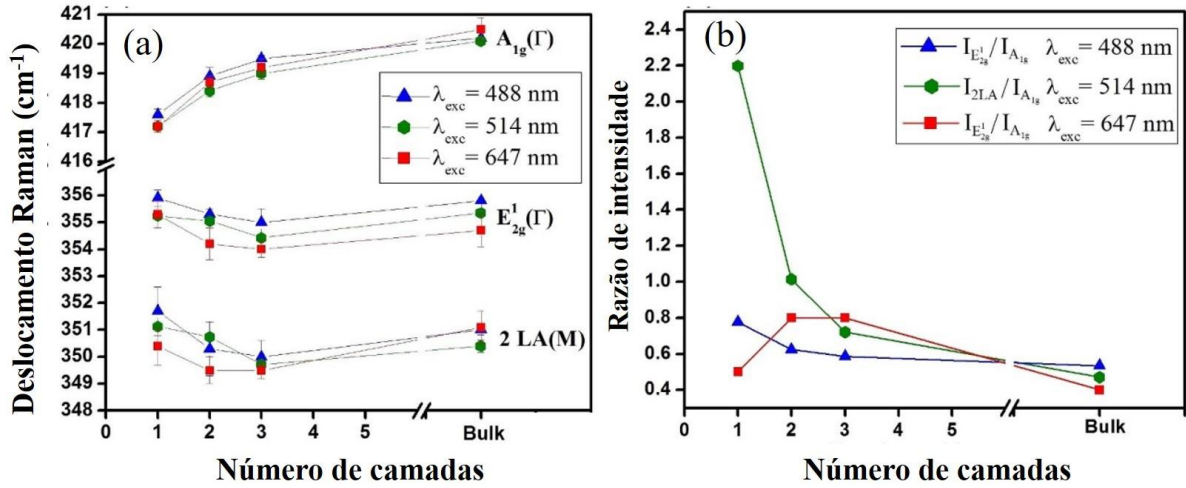


Figura 2.18 - (a) Frequências e (b) razões de intensidade Raman dos modos A_{1g} , E_{2g} e $2LA(M)$ para o WS_2 , usando três linhas de laser diferentes. Fonte: Adaptado de Berkdemir [75].

para qualquer energia de excitação. Entretanto, estudos aprofundados sobre a influência do empilhamento de camadas no espectro Raman são realizados com energias longe da ressonância. Devido aos efeitos excitônicos presentes nos TMDs, quando a energia do laser utilizado para a excitação do material for próxima à sua transição eletrônica, alguns picos associados a processos de dupla ressonância que envolvem fônons longe do centro da ZB têm suas intensidades aumentadas consideravelmente [28], como pode ser visto na Figura 2.19. A energia de ressonância depende do *gap* de cada material. Para amostras de MoS_2 , $MoSe_2$ e WSe_2 , os lasers de comprimento de onda na região do vermelho (610 a 650 nm) são utilizados para obter um espectro ressonante, já para WS_2 os lasers que vão da região do verde até o vermelho (514 a 633 nm) resultam em espectros ressonantes [76].

Na Figura 2.19(a), o efeito de ressonância fica evidente. No espectro obtido com a linha de laser de 457.9 nm, apenas os picos de primeira ordem (A'_{1g} e E'_{1g}) do WSe_2 estão evidentes. Entretanto, quando o experimento é realizado com uma linha de laser ressonante, outras contribuições aparecem de forma significativa, inclusive os modos $E(K)$, $E(M)$ e $A(M)$ que estão relacionados com processos de segunda-ordem, envolvendo fônons na fronteira da 1ZB que necessitam de defeitos para satisfazer a conservação de momento.

Além das características mencionadas até aqui, devido as regras de seleção discutidas na seção anterior (2.4.1), a observação de alguns modos Raman depende da polarização da onda incidente e espalhada. Os versores da polarização das ondas incidente e espalhada, contidos no plano x, podem ser escritos como $\hat{e}_i = (\cos \theta, \sin \theta, 0)$ e $\hat{e}_s = (1, 0, 0)$, onde θ é o ângulo entre eles. Pelas regras de seleção, a intensidade dos modos ativos Raman é $I \propto |\hat{e}_s \cdot \mathbf{R} \cdot \hat{e}_i|^2$, onde \mathbf{R} é o tensor Raman. Assim, alguns modos podem depender ou não do ângulo entre a radiação incidente e espalhada [79, 80, 81]. Na Figura 2.20 vemos os espectros de WS_2 e WSe_2 em duas configurações de polarização de entrada e

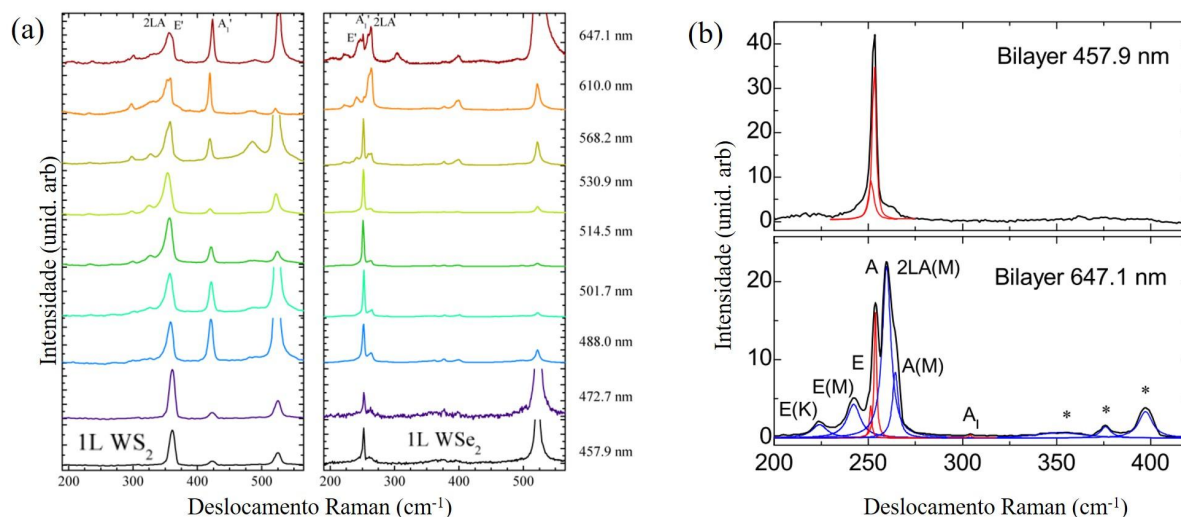


Figura 2.19 - (a) Espectros Raman de monocamadas de WS_2 e WSe_2 com diferentes comprimentos de onda de excitação. (b) Espectros de bicamadas de WSe_2 obtidos com comprimentos de ondas de 457.9 e 647.1 nm. As curvas vermelha e azul representam as bandas de primeira e segunda ordem, respectivamente. Fonte: Adaptado de del Corro [76, 78].

saída diferentes, XX e XY. Para o WS_2 , dependendo da polarização, o modo A_{1g} tem sua intensidade zerada, enquanto o modo E_{2g} não sofre nenhuma influência. O mesmo ocorre nos espectros WSe_2 , onde o modo de vibração no plano E_{2g} aparece em maior intensidade com polarização cruzada (XY), enquanto o modo de vibração fora do plano A_{1g} é visível na configuração XX de polarização.

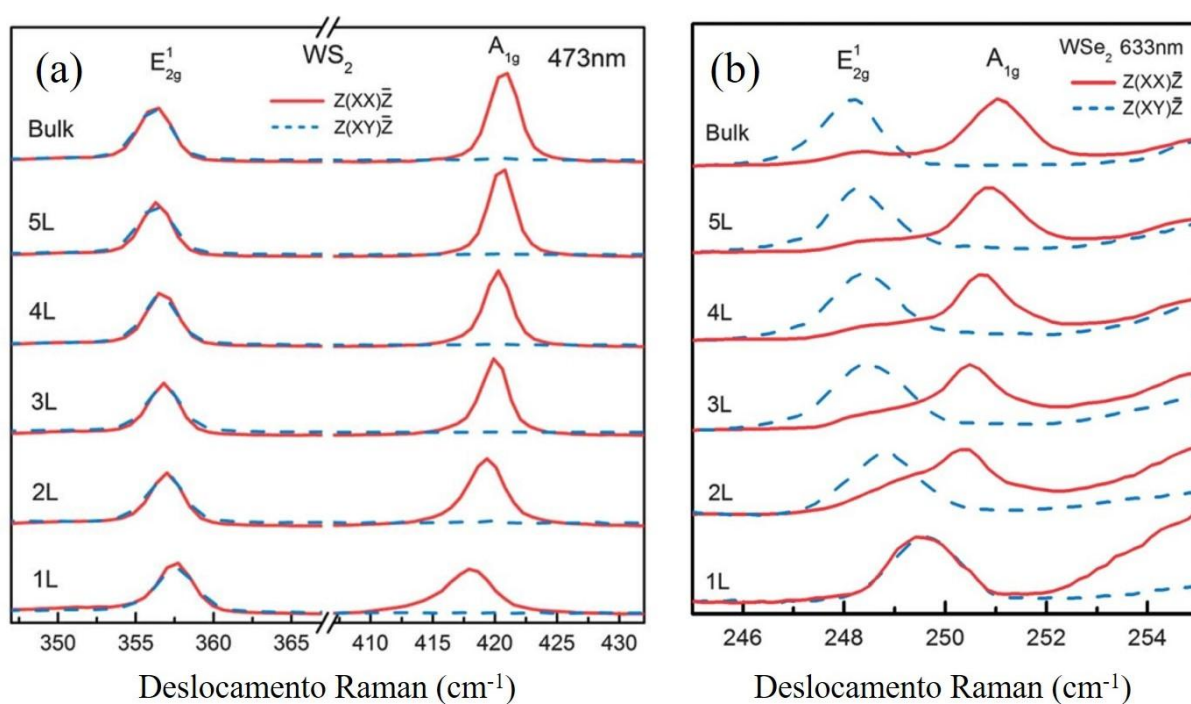


Figura 2.20 - Espectros Raman de 1 camada a *bulk* de (a) WS_2 , medido com comprimento de onda de 473 nm, e (b) WSe_2 , medido com comprimento de onda de 633 nm, ambos obtidos com configurações de polarização paralela ($Z(XX)\bar{Z}$) e cruzada ($Z(XY)\bar{Z}$). Fonte: Adaptado de Zhao [72].

CAPÍTULO 3

DEFEITOS EM TMDs

Assim como outros materiais, as estruturas dos materiais 2D sempre possuem diferentes tipos de defeitos, como por exemplo vacâncias, dopagens, bordas, fronteiras de grãos, entre outros, como pode ser visto na Figura 3.1.

A presença de defeitos na rede tem forte influência nas propriedades dos materiais. Em eletrônica, a mobilidade dos portadores de carga do grafeno depende fortemente da quantidade de defeitos. Como já foi demonstrado na literatura, uma pequena quantidade de defeitos em grafeno esfoliado mecanicamente pode limitar sua mobilidade de carga [83]. Da mesma forma acontece em monocamadas dos TMDs, que têm suas propriedades eletrônicas e optoeletrônicas restringidas devido a defeitos estruturais. Por exemplo, vacâncias de enxofre em MoS₂ introduzem novos estados na estrutura de banda que resultam em novas transições à temperatura ambiente [84]. Quanto às propriedades mecânicas, as fronteiras de grão no grafeno podem aumentar ou diminuir a tensão na rede, dependendo do arranjo desses defeitos [85]. E já foi demonstrado também que a condutividade térmica desse material pode ser significativamente reduzida mesmo em baixas concentrações de defeitos [86].

Em contrapartida ao que foi dito até aqui, se a localização desses defeitos for controlada, a presença deles pode ser útil para aplicações, como em dispositivos spintrônicos e diodos de junção p-n [87]. Através de engenharia de defeitos, pode-se introduzir um *bandgap* no grafeno para permitir sua utilização em alguns tipos de transistores [88]. Nos TMDs, defeitos em linha podem atuar como faixas metálicas unidimensionais [89]. A irradiação de íons pode ser usada para realizar dopagens [90]. Fronteiras de grão influenciam o comportamento da eletroluminescência [91] e defeitos estruturais podem

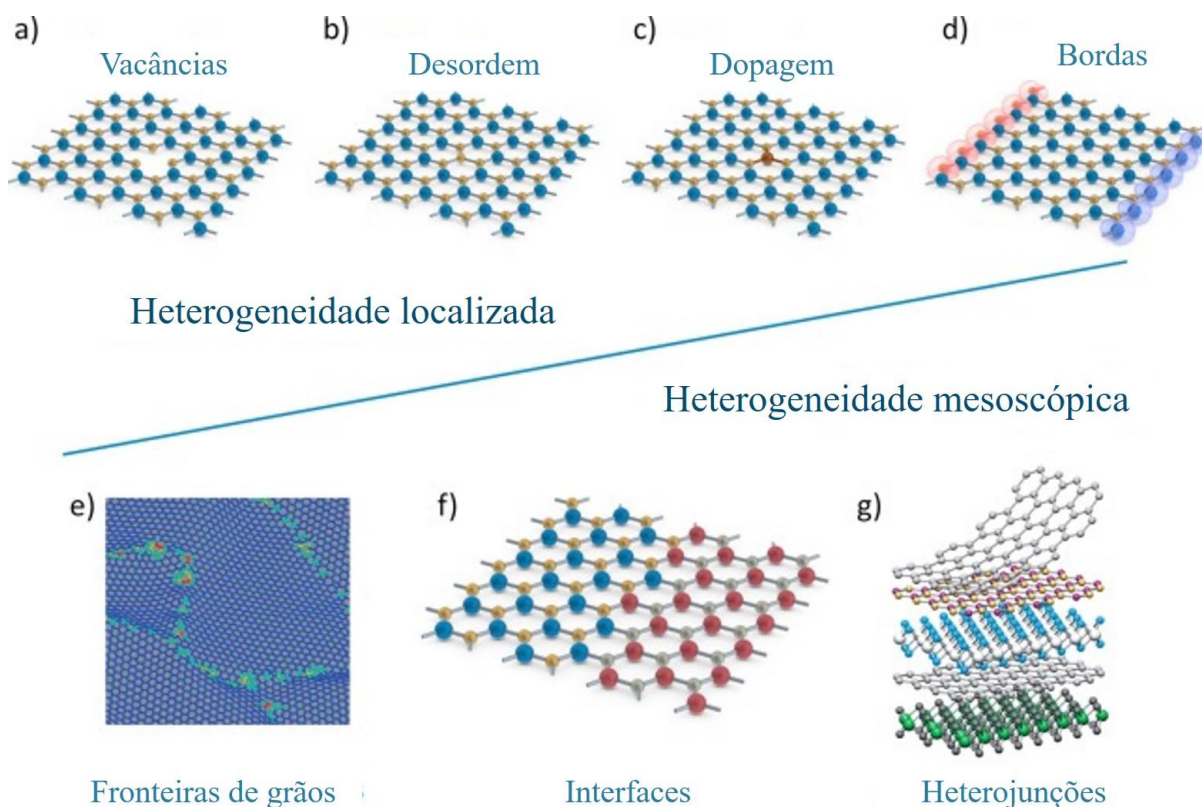


Figura 3.1 - Diferentes tipos de defeitos em materiais 2D. (a) Vacâncias, (b) desordem, (c) dopantes substitucionais, (d) bordas, (e) contornos de grãos, (f) interfaces e (g) heterojunções. Fonte: Adaptado de Hus and Li [82].

umentar a fotoluminescência de monocamadas de MoS_2 [92]. Todas essas possibilidades de alterações nas propriedades de monocamadas de TMDs faz com que os estudos de defeitos sejam uma etapa importante no campo de pesquisa em materiais 2D.

Geralmente, os tipos de defeitos são classificados de acordo com sua dimensionalidade, isto é: zero-dimensionais (vacâncias, desordem e dopagem), e unidimensionais (como defeitos em linha, fronteiras de grão e bordas). Neste capítulo, abordaremos alguns tipos de defeitos e seus efeitos principalmente nas propriedades ópticas e fonônicas dos TMDs.

3.1 TIPOS DE DEFEITOS

Esse tipo de defeito é um dos mais estudados dentre os defeitos 0D. Nele, as configurações defeituosas aparecem quando faltam um ou mais átomos vizinhos. Nos TMDs, podem haver vacâncias de um átomo de calcogênio (S ou Se) ou do metal (Mo ou W). Entretanto, alguns tipos de defeitos são instáveis, resultando em reconstituições da rede. Uma vez que tem-se uma vacância do átomo de metal, os átomos de calcogênio ao redor estão propensos a se perderem também, já que átomos de Mo ou W raramente são vistos sozinhos [89].

Impurezas substitucionais: Átomos diferentes podem ser incorporados na rede

de materiais 2D como impurezas substitutivas. Em geral, dopantes podem dar maior estabilidade à rede, devido a ligações covalentes. Ao substituir um átomo de carbono por metais de transição, átomos de boro ou nitrogênio, pode-se mover a posição do nível de Fermi e alterar a estrutura eletrônica do grafeno [93, 94]. Defeitos substitucionais também são encontrados em TMDs, como a introdução de átomos de N, P, F, Cl e Br, alterando principalmente a densidade local de estados [95].

Defeitos em linha: No grafeno, dois defeitos de pares 5-7 são mais estáveis e tornam-se defeitos em linha [96]. Em TMDs, vacâncias de calcogeneto são encontradas sob irradiação de feixe de elétrons, e tendem a se aglomerar em linha, como mostrado na Figura 3.2(b). Geralmente, vacâncias simples (ou duplas) de linha são observadas experimentalmente alinhadas ao longo da direção zigue-zague dos materiais [97].

Fronteiras de grão: Filmes de materiais 2D crescidos por CVD são, geralmente, policristais. No grafeno, as fronteiras de grão não são retas e os defeitos não costumam ser periódicos [85]. Já nos TMDs, várias estruturas de discordância constituem esse tipo de defeito. Os mais convencionais topologicamente são os anéis 5-7, mas também pode-se ter anéis 4-4, 4-6, 4-8 e 6-8. Um tipo de fronteira de grão muito comum em TMDs são as chamadas fronteiras gêmeas (*twin boundaries*), que podem ser visualizadas na Figura 3.2 (d). Nesses cristais, podemos ter ilhas policristalinas com as bordas gêmeas inclinadas ou espelhadas. Um limite inclinado é comumente formado a partir da linha de anéis 5-7, enquanto que os limites gêmeos espelhados podem ser observados como anéis 4-8 [98].

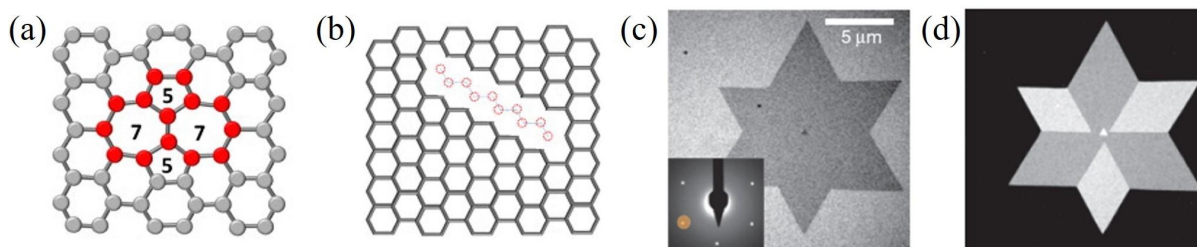


Figura 3.2 - Formação de defeitos unidimensionais do tipo 5-7 em linha para (a) grafeno, (b) linha de vacâncias de calcogênios em TMDs. (c) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de campo claro e (d) sobreposição codificada por cores das imagens em campo escuro em cristais de MoS₂. Fonte: Adaptado de Lee [99] e Chen [100].

Defeitos Stone-Wales: Em sistemas de carbono hibridizado sp^2 , pode acontecer uma reconstrução da rede do grafeno, alternando a rede entre pentágonos, hexágonos e heptágonos, como pode ser visto na Figura 3.3(a). Esses defeitos podem ser formados pelo resfriamento rápido de altas temperaturas ou sob irradiação de feixe de elétrons [88]. Nos TMDs, devido à natureza polar das ligações químicas com simetria trigonal, os defeitos Stone-Wales acontecem de forma diferente. Neles, o defeito é formado por uma rotação de 60° de três ligações centradas em um átomo de metal em TMDs deficientes de 1 átomo [101], conforme mostrado na Figura 3.3(b).

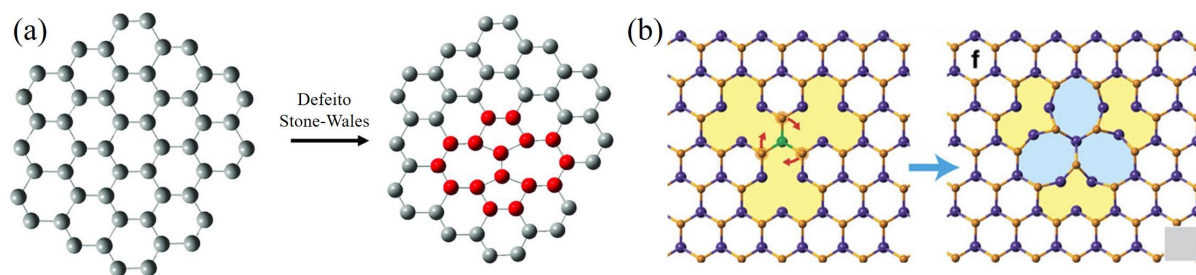


Figura 3.3 - Formação de defeitos do tipo Stone-Wales nas redes de (a) grafeno e (b) TMDs. Fonte: Adaptado de Merlen [102] e Lin [101].

Bordas: Diferentes tipos de terminações de bordas podem existir nos materiais 2D, o que determina diretamente na morfologia e propriedades de cada material. Em TMDs, a forma das monocamadas evolui da forma dodecagonal para a forma hexagonal e depois para a forma triangular, com bordas podendo variar entre zigue-zague/armchair e zigue-zague puro [103]. Durante um crescimento, parâmetros como temperatura e quantidade de H_2 faz com que cristais triangulares e hexagonais sejam cultivados, o que faz com que nem todas as bordas desses materiais sejam ordenadas microscopicamente, consistindo em segmentos de zigue-zague e armchair. Geralmente, as propriedades eletrônicas e magnéticas são diferentes para cada tipo de borda em materiais 2D [89, 104].

3.2 IMPACTO DOS DEFEITOS NAS PROPRIEDADES DOS TMDs

As espectroscopias Raman e de fotoluminescência são amplamente utilizadas como meios de caracterização de defeitos em materiais 2D, já que são duas técnicas não destrutivas. A partir de ambas, pode-se determinar o número de camadas, entender a estrutura de banda eletrônica, estudar os efeitos de tensão e perturbação nos materiais. Na última década, esses dois métodos têm sido frequentemente utilizados para estudar a natureza e o número de defeitos em grafeno e TMDs.

3.2.1 Defeitos e propriedades vibracionais em materiais 2D

Já é bastante conhecido e estudado o efeito de defeitos nos espectros Raman em redes de grafeno [17, 106, 107]. Cançado et. al [17] demonstraram que, com o aumento do número de defeitos, produzidos pelo bombardeio de íons de argônio, a relação da intensidade entre as bandas D e G em função da distância média entre defeitos (L_d) passa por dois estágios, como mostrado na Figura 3.4(a). Segundo Cançado, I_D é quase proporcional ao número total de defeitos detectados pelo *spot* do laser, enquanto I_G é proporcional a área total sondada pelo laser. No caso do grafeno, a relação de intensidade atinge um valor máximo para $L_d \sim 3$ nm. No segundo estágio, com um número muito grande de defeitos, I_D diminui em relação a I_G , o que indica um grau de desordem tendendo a amorfização da amostra. A Figura 3.4(b) plota $E_L^4(I_D/I_G)$ em função de L_d , onde E_L

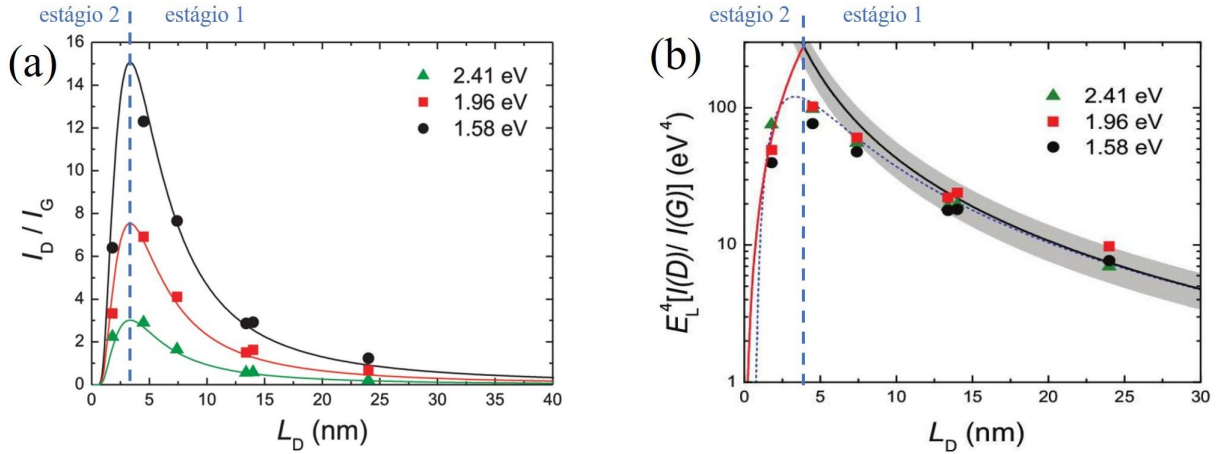


Figura 3.4 - (a) Evolução da razão de intensidade I_D/I_G em função da distância entre defeitos (L_d) sobre diferentes energias de excitação. (b) Trajetória de amorfização de um estado ordenado (linha contínua preta) e um estado amorfo (linha contínua vermelha). Fonte: Adaptado de Cançado [17] e Ferrari [105].

é a energia de excitação do laser. Para um regime de baixa densidade de defeitos (linha preta), a densidade de defeitos é [17, 108]

$$n_D^2 \left(\text{cm}^{-2} \right) = 7.3 \times 10^{-9} E_L^4 \left(\text{eV}^4 \right) \frac{I(D)}{I(G)}, \quad (3.1)$$

que está de acordo com $n_D^2 = 1/(\pi L_D^2)$ encontrado por Ferrari et. al [105]. Para um regime de alta densidade de defeitos (linha vermelha), a densidade de defeitos passa a ser [105, 108]

$$n_D^2 \left(\text{cm}^{-2} \right) = \frac{5.9 \times 10^{14}}{E_L^4 \left(\text{eV}^4 \right)} \left[\frac{I(D)}{I(G)} \right]^{-1}. \quad (3.2)$$

Portanto, a quantidade de defeitos no grafeno pode ser efetivamente estimada via espectroscopia Raman, o que auxilia nos estudos de desempenho elétrico do grafeno, já que defeitos servem como centros de dispersão e/ou captura de portadores de carga [108].

Como discutido no capítulo 2, a espectroscopia Raman também pode ser usada para obter informações sobre as propriedades vibracionais dos TMDs. Em monocamadas de MoS₂ por exemplo, dois picos Raman são proeminentes: A'_1 e E'_1 . No ponto Γ , o ramo óptico fora do plano (ZO) dá origem ao modo de vibração A'_1 . A degenerescência dos ramos ópticos longitudinal (LO) e transversal (TO) é quebrada no centro da 1ZB devido à leve polaridade do MoS₂. No entanto, apenas um pico é detectável devido à pequena diferença em energia, menor que 3 cm^{-1} [109]. Quando defeitos são introduzidos nesse material, algumas alterações podem aparecer no espectro. As posições dos picos ativos em Raman podem sofrer deslocamentos, alguns picos aumentam de intensidade e picos ativados por defeitos podem aparecer. Defeitos por vacâncias no MoS₂ introduzidas

por feixe de elétrons mostram um deslocamento do pico A'_1 para maiores energias e E'_1 para menores energias, mostrado na Figura 3.5(a), acompanhado pelo alargamento de ambos [110]. Com o aumento da concentração de vacâncias, há menos ligações Mo-S, que estão envolvidas nas vibrações no plano, e assim a constante de força restauradora dessa vibração é enfraquecida, resultando no deslocamento para menores energias do pico E'_1 . Já nas vibrações fora do plano, o átomo de Mo é estático no sistema primitivo, porém este pode vibrar para fora do plano na ausência de S, o que fortalece a constante de força restauradora e resulta no desvio para maiores energias do pico A'_1 [111].

A Figura 3.5(b) mostra a evolução dos espectros Raman de monocamadas de MoS_2 em função de L_d . Nesse caso, os defeitos de vacância foram criados por meio de bombardeamento de íons de Mn [110]. Observa-se que vários picos ativados por defeitos aparecem nos espectros. Esses picos envolvem fônons na borda da 1ZB que podem ser ativados pelo espalhamento do fônon pelo defeito, permitindo que as regras de seleção Raman sejam satisfeitas. O pico que mais se destaca está localizado aproximadamente em 230 cm^{-1} , que foi atribuído ao espalhamento Raman induzido por desordem de fônons LA no ponto M.

Similarmente, em monocamadas de MoSe_2 , além do deslocamento do pico A'_1 , na Figura 3.5(c) podemos ver a evolução dos espectros à medida que se aumenta o número de defeitos, criados a partir do bombardeamento de íons de He. Maia et. al [15] mostraram que, com a presença de defeitos, surgem três novos modos ativos Raman, que estão associados a processos de dupla ressonância. Coincidentemente, o pico denominado D_2 , em alusão à banda D do grafeno, é degenerado em frequência com o modo de vibração no plano E'_1 , que é um modo de primeira ordem. A Figura 3.5(d) mostra o comportamento dos três picos ativados por defeitos, D_1 , D_2 e D_3 , normalizados pelo pico do substrato de Si. A trajetória de amorfização utilizada foi a mesma que descreve o comportamento da banda D do grafeno para defeitos pontuais proposto por Cançado [17].

Além dos defeitos de vacância, tem se estudado a substituição de oxigênio em monocamadas de WSe_2 . A substituição de O pode restaurar parcialmente a ligação, mas não as posições dos picos Raman do sistema original, e assim é tratada como uma vacância pelos deslocamentos dos picos Raman. No WSe_2 , aparece um pico em aproximadamente 260 cm^{-1} , que corresponde ao ramo óptico de simetria A no ponto M, que se torna ativo devido a distúrbios estruturais [78].

3.2.2 Defeitos e fotoluminescência em materiais 2D

Além de causar alterações nas propriedades vibracionais nos TMDs, a presença de vacâncias introduz densidades de estados de defeitos dentro do *bandgap*. A Figura 3.6 mostra a estrutura de banda de monocamadas de MoS_2 e WS_2 com vacâncias de enxofre. O fundo da banda de condução é composto majoritariamente pelos orbitais *d* dos metais,

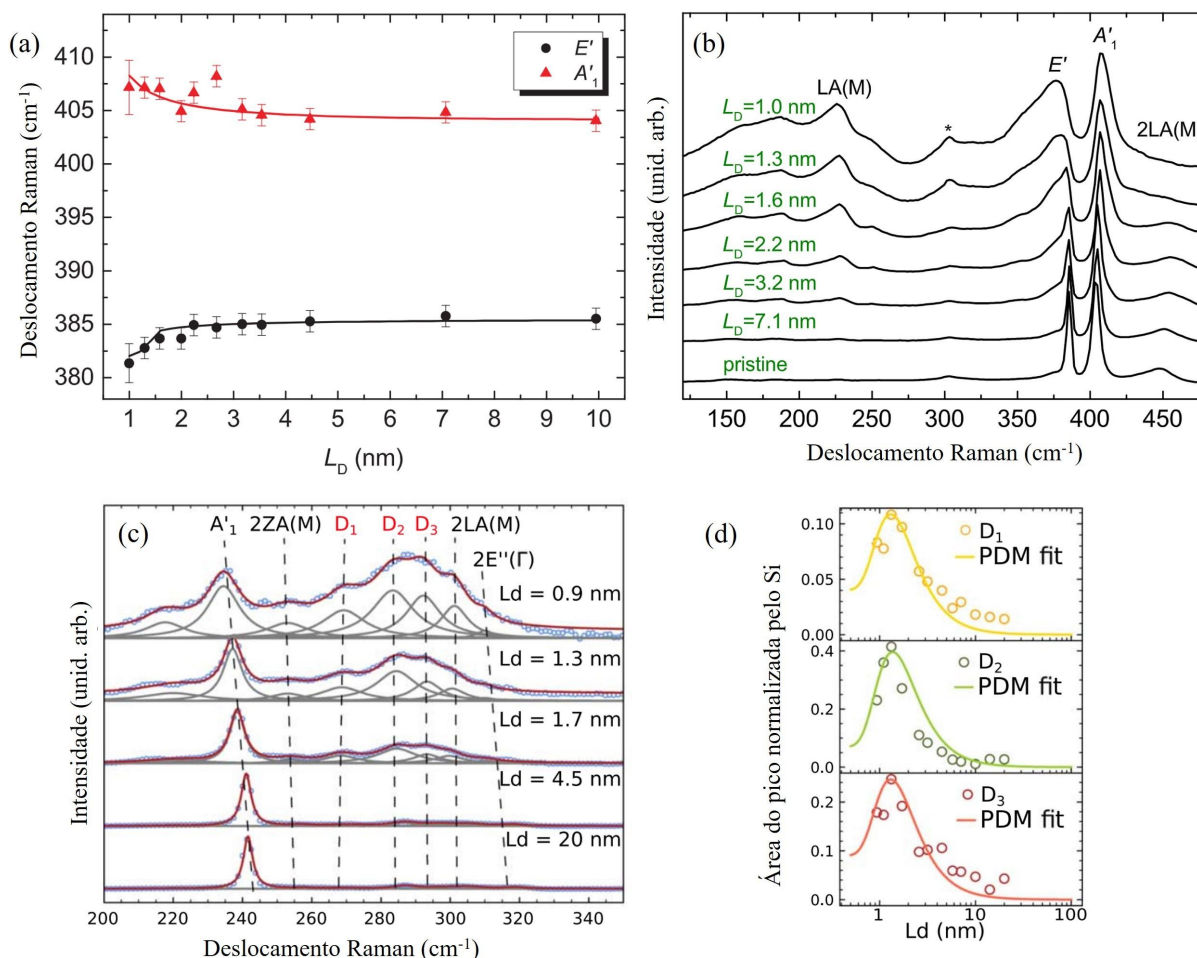


Figura 3.5 - Alteração de propriedades vibracionais ao introduzir defeitos. Em (a) mostra-se o deslocamento que os picos Raman de primeira ordem do MoS₂ sofrem e (b) a evolução dos espectros à medida que se aumenta a concentração de defeitos. Em (c) tem-se a evolução dos espectros de monocamadas de MoSe₂ à medida que se coloca mais defeitos na rede. Fonte: Adaptado de Mignuzzi [110] e Maia [15].

e o topo da banda de valência é originário da hibridização entre orbitais d do metal e p do calcogênio. Ao se introduzir defeitos do tipo vacância, estados intermediários podem ser formados [84]. À temperatura ambiente, monocamadas possuem PL muito intensa devido às transições de *bandgap* direto e, como discutido no capítulo anterior, a interação de Coulomb entre um elétron e um buraco cria uma quasipartícula denominada éxciton. Quando tem-se outra partícula na ligação, mais um elétron ou mais um buraco, temos um tríon, que nada mais é que um éxciton carregado. Em baixas temperaturas, além dos éxcitons e tríons, há outro pico na PL atribuído à emissão de éxcitons ligados a estados intermediários (estados localizados) dentro do *bandgap* [112], e estes são chamados de biéxcitons.

Os biéxcitons possuem quatro características principais. A primeira delas é que sua intensidade depende não linearmente da potência do laser, até sua saturação em altas potências. As emissões relacionadas a biéxcitons desaparecem com o aumento da

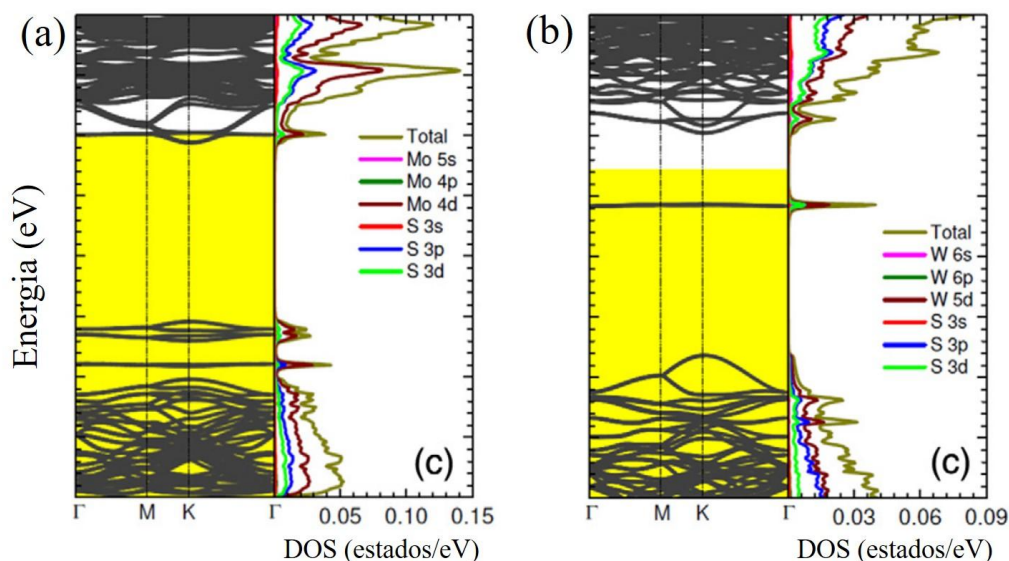


Figura 3.6 - Estrutura de banda eletrônica calculada por DFT e sua correspondente densidade de estados de monocamadas de (a) MoS₂ e (b) WS₂ com supercélulas de 5x5, cada uma contendo uma vacância de enxofre. A interseção das regiões amarelo e branco representa a nova energia de Fermi. Fonte: Adaptado de Salehi [113].

temperatura, além de dependerem da polarização circular e da voltagem elétrica aplicada. A Figura 3.7(a) mostra espectros de PL de MoS₂, medidos a 77 K, onde observam-se as emissões dos éxcitons X₀ e X_b. A dependência não linear da intensidade dos biéxcitons e seu fenômeno de saturação com a potência do laser (Figura 3.7c) pode ser explicada pela existência de estados de defeitos com muitos éxcitons formados em altas potências de excitação [114]. O aumento de intensidade da emissão está relacionado ao preenchimento da banda dos estados localizados, o que explica o deslocamento do pico X_b para maiores energias. Em altas temperaturas, sua intensidade cai rapidamente, conforme mostrado na Figura 3.7(b). Os éxcitons não são fortemente ligados aos estados de defeito, e essa interação é rompida pelo aumento de energia térmica [115, 108]. As emissões de éxcitons e tríons dependem da polarização do laser, como mostra a Figura 3.7(d). Uma possível explicação estaria relacionada com a transferência parcial da polarização de vale dos pares elétron-buraco gerados opticamente para os elétrons ou buracos localizados [8, 116]. A dependência da voltagem elétrica nos espectros de PL é mostrada na Figura 3.7(e). Com a tensão de porta variando de 60 a -60V, além da intensidade do pico X₀ aumentar e a intensidade do pico X₀⁻ diminuir, observa-se uma mudança nas bandas de defeitos X_b.

A partir da intensidade do pico do éxciton X_b podemos quantificar a quantidade de defeitos em TMD. A Figura 3.8 mostra os resultados de PL para amostras de WSe₂ bombardeadas com feixe de elétrons [118]. Como pode ser visto em (a), a emissão de biéxcitons é bastante intensa para altas densidades de defeitos, enquanto que com poucos defeitos, a maior contribuição é referente ao éxciton neutro. Como discutido anteriormente,

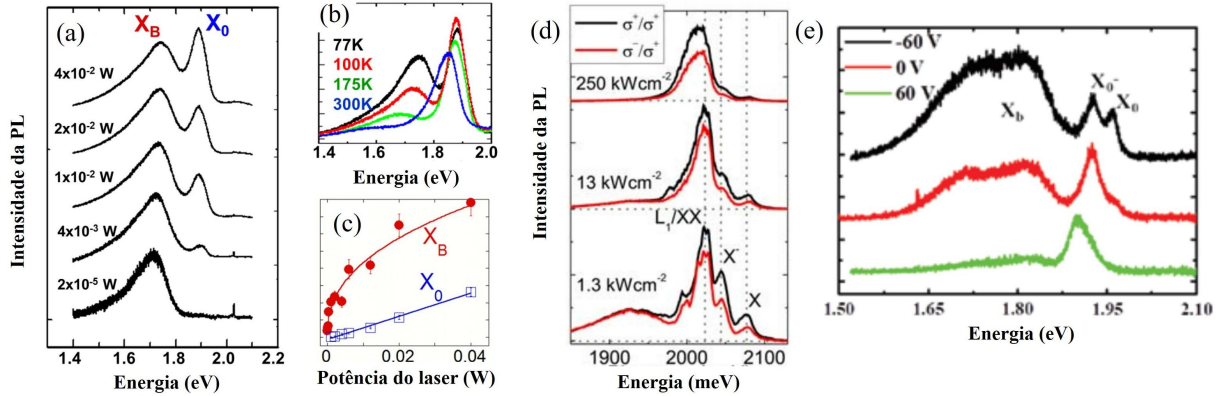


Figura 3.7 - Espectros de fotoluminescência medidos com (a) diferentes potências de laser e (b) diferentes temperaturas de monocamadas de MoS₂. (c) Intensidade da PL dos éxcitons ligados (X_b) e livres (X_0). (d) Espectros de fotoluminescência de WS₂ com laser polarizado circularmente, a 4 K. Os espectros pretos e vermelhos representam excitações co-circulares e contra-circulares, respectivamente. (e) Espectros de PL à temperatura ambiente para diferentes voltagens de porta. Fonte: Adaptado de Tongay [112] e Plechinger [117].

a intensidade de X_b varia também em função da potência do laser, conforme mostrado em (b). A intensidade saturada da emissão de X_b é maior com o aumento da densidade do feixe de elétrons, ou seja, densidades maiores de defeitos na rede. Wu et. al [118] calculou a razão entre I_{X_b}/I_{X_0} , semelhante à caracterização de defeitos em grafeno pela razão de intensidade dos picos Raman D e G, e obteve uma relação linear entre as intensidades dos picos de PL, o que pode auxiliar na caracterização e monitoramento da presença de defeitos em monocamadas de WSe₂.

Dentro deste contexto, nesta dissertação estamos interessados em estudar e quantificar defeitos estruturais em monocamadas de WS₂, crescidas pelo método de CVD. Para construir defeitos propositalmente na rede, as amostras foram bombardeadas com íons de He, com diferentes tipos de dosagens. As espectroscopias Raman e de PL foram utilizadas para estudar o comportamento de modos Raman ativados por defeitos e o surgimento de novas bandas de PL que estão relacionadas a estados localizados dentro do *bandgap*, similarmente ao que foi discutido até aqui neste capítulo. Os resultados obtidos para os cristais de WS₂ bombardeados podem ser encontrados na seção 5.2 deste texto.

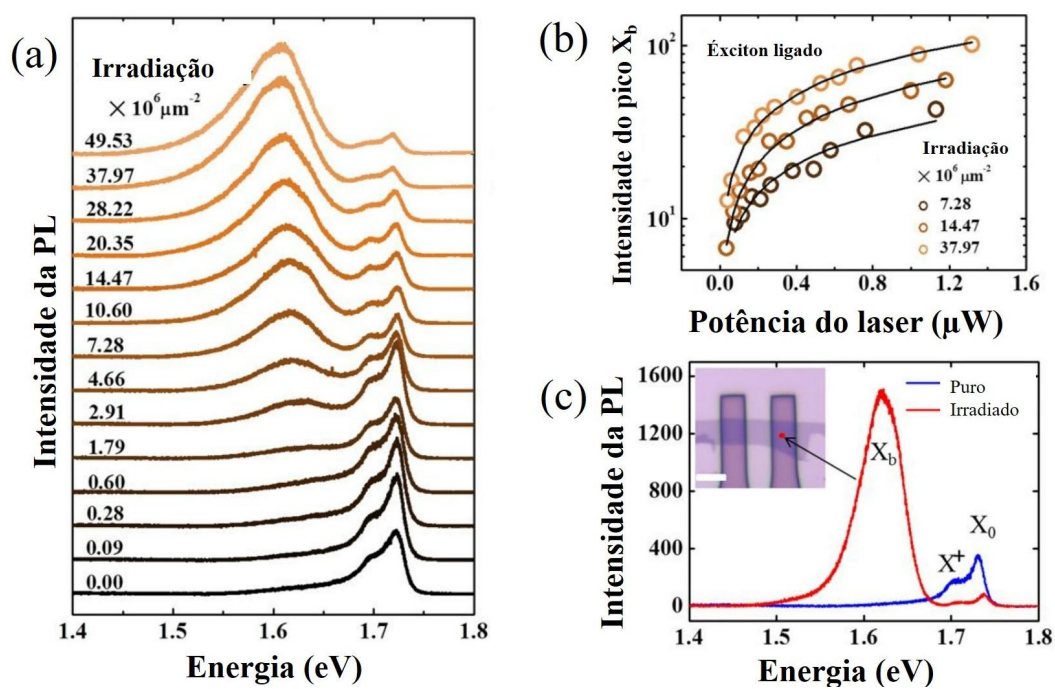


Figura 3.8 - (a) Espectros de PL de monocamadas de WSe₂ com diferentes densidades de irradiação de elétrons. (b) Intensidade do pico X_b em função da potência do laser e densidade de defeitos. (c) Comparação dos espectros de PL de amostras pura e com defeitos. Fonte: Adaptado de Wu [118].

CAPÍTULO 4

SÍNTESE DE TMDs

Como já mencionamos no capítulo anterior, as propriedades dos TMDs estão intimamente relacionadas com a estrutura do material, sua espessura, morfologia, fase, interfaces, presença de defeitos, entre outros fatores [30]. A alteração de alguma dessas características modifica substancialmente suas propriedades eletrônicas. Por exemplo: a produção de TMDs de alta qualidade e livre de defeitos aumenta a mobilidade de portadores de carga, que por sua vez influencia na eficiência de dispositivos optoeletrônicos [119]. Em contrapartida, estruturas com quantidades de defeitos controlados do tipo zero dimensionais são interessantes para a indústria de dispositivos de informação quântica fotônica, já que a concentração de defeitos pode alterar a razão de intensidade da emissão dos éxcitons A e B dos TMDs, como já foi extensivamente estudado na literatura [120, 121].

Os processos de síntese de materiais de baixa dimensionalidade podem ser classificados em duas categorias: top-down (de cima para baixo), quando parte-se do material *bulk* e se retira poucas camadas; e bottom-up (de baixo para cima), quando a amostra 2D é crescida a partir da deposição gradativa do TMD em um substrato. Um exemplo de método top-down é via esfoliação mecânica, que é uma técnica capaz de produzir estruturas 2D com alto grau de pureza e cristalinidade. Entretanto, este não é um meio que permite a produção de materiais em larga escala [27, 122]. Como visto no capítulo 2, os TMDs possuem estrutura laminar, ou seja, podemos ver um material *bulk* como várias monocamadas empilhadas fracamente ligadas por interações de van der Waals, assim, torna-se possível a descamação da amostra tridimensional. Em resumo, o método de esfoliação consiste em retirar manualmente as camadas de TMDs tridimensionais com o auxílio de uma fita adesiva adequada e transferir o material obtido para algum substrato, após esse processo a fita é removida de modo que restará no substrato amostras de mono

(ou poucas camadas) de TMDs [119, 122]. Os métodos bottom-up são capazes de produzir amostras com maior área lateral e elevado grau de pureza, fatores importantes para futuras aplicações de TMDs. Abordaremos neste trabalho um dos métodos mais utilizados para o crescimento de materiais bidimensionais, o método de Deposição Química a Vapor (CVD, do inglês *chemical vapor deposition*).

4.1 MÉTODO DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA A VAPOR

O método de síntese dos materiais estudados neste trabalho é o método de CVD, que é de extrema importância na obtenção de materiais 2D, como o grafeno [123], nanotubos de carbono [124], diversos TMDs [125] e suas heteroestruturas [126]. Esse método possibilita tanto o crescimento de amostras com diferentes características físicas quanto a produção em larga escala, com variabilidade de tamanho e alta qualidade. O processo de crescimento por CVD consiste na quebra das moléculas precursoras, que estão na fase vapor, dentro de um ambiente com atmosfera controlada, em temperaturas altas. As moléculas interagem nesse meio e a deposição dos materiais desejados ocorre em um substrato predeterminado. O crescimento está altamente relacionado com alguns parâmetros cruciais, incluindo o tipo de precursor, temperatura, substrato, pressão, fluxo de gás e mecanismos de nucleação.

Os precursores servem como reagentes no processo. Geralmente, a alta pureza dos precursores é necessária para evitar contaminantes prejudiciais e reações indesejadas. O tipo de precursor varia com o material 2D a ser sintetizado. No caso do grafeno, fontes gasosas como o CH_4 são comumente utilizadas. Esse tipo de precursor é conveniente pois o controle do fluxo de gás é fácil e preciso, o que permite controlar a estrutura e morfologia da amostra. Já as fontes sólidas são mais utilizadas para o crescimento de TMDs. Nesse caso, óxido de metais de transição (MoO_3 ou WO_3) servem como fonte de metal, e S ou Se em pó agem como fonte de calcogeneto.

De maneira geral, a temperatura pode afetar as reações químicas dos precursores e a taxa de deposição do material no substrato, determinando assim a uniformidade do produto. Nos crescimentos de TMDs, a temperatura desempenha um papel mais importante do que nas sínteses de grafeno, pois uma pequena mudança na temperatura da fonte leva a grandes mudanças na pressão de vapor dos precursores, que conseqüentemente afeta o crescimento dos TMDs. A importância deste parâmetro no tamanho, número de camadas e forma dos cristais já foi sistematicamente estudada na literatura [127, 128].

O substrato é o local onde o material é depositado no processo de CVD, mas além disso, ele também possui outras funções. Alguns substratos catalíticos de níquel e cobre são comumente usados para facilitar o crescimento de monocamadas de grafeno, devido a suas diferentes solubilidades com o carbono. Já substratos inertes como mica [129] e poliimida [130] são usados para crescimento de TMDs, e para a fabricação de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, os substratos geralmente utilizados são de Si/SiO₂ [127].

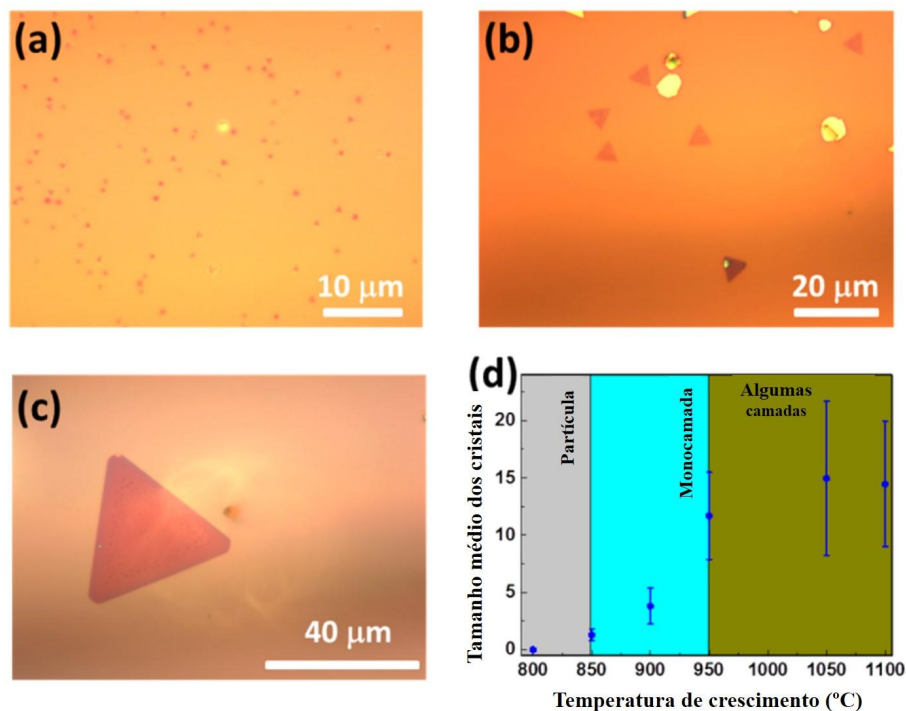


Figura 4.1 - Efeito da temperatura no tamanho e número de camadas de WSe_2 crescidos por CVD. Imagens de microscopia óptica de cristais crescidos a (a) $850\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $900\text{ }^\circ\text{C}$, (c) $1050\text{ }^\circ\text{C}$. (d) Correlação do tamanho médio dos cristais e número de camadas com a temperatura de síntese. Fonte: Adaptado de Liu [127].

A pressão em uma câmara CVD pode variar desde algumas atmosferas a vários militorr, e isso influencia tanto o comportamento do fluxo de gás, quanto a evaporação dos precursores. Em baixa pressão, o fluxo e velocidade são aumentados, enquanto a concentração do precursor diminui. Assim, com baixa concentração e alta velocidade de massa do precursor, a reação fica mais controlável, tornando o crescimento de filmes contínuos de TMDs facilitado [131, 132].

Para o crescimento de materiais 2D, os fluxos de gás de arraste e redutor são cruciais para o controle da densidade de nucleação. Além de servir de agente carreador dos precursores para o local de deposição, os gases ajudam na redução do óxido do metal de transição em subprodutos, os quais reagem com o vapor de calcogeneto para formar os TMDs. A unidade usual utilizada para medir os fluxos de gases é centímetros cúbicos por minutos (sccm, do inglês, *Standard Cubic Centimeters per Minute*). O ideal é que, durante a deposição, o fluxo de gás seja laminar, a fim de obter uma atmosfera constante e controlada [133]. Zhang et al. [134] traçaram uma estratégia para o crescimento de diferentes heteroestruturas controlando precisamente o fornecimento de precursor com a ajuda dos fluxos de gás.

Outro ponto importante no crescimento controlado de materiais 2D é a compreensão dos mecanismos de nucleação. Mudar a composição dos reagentes pode melhorar a

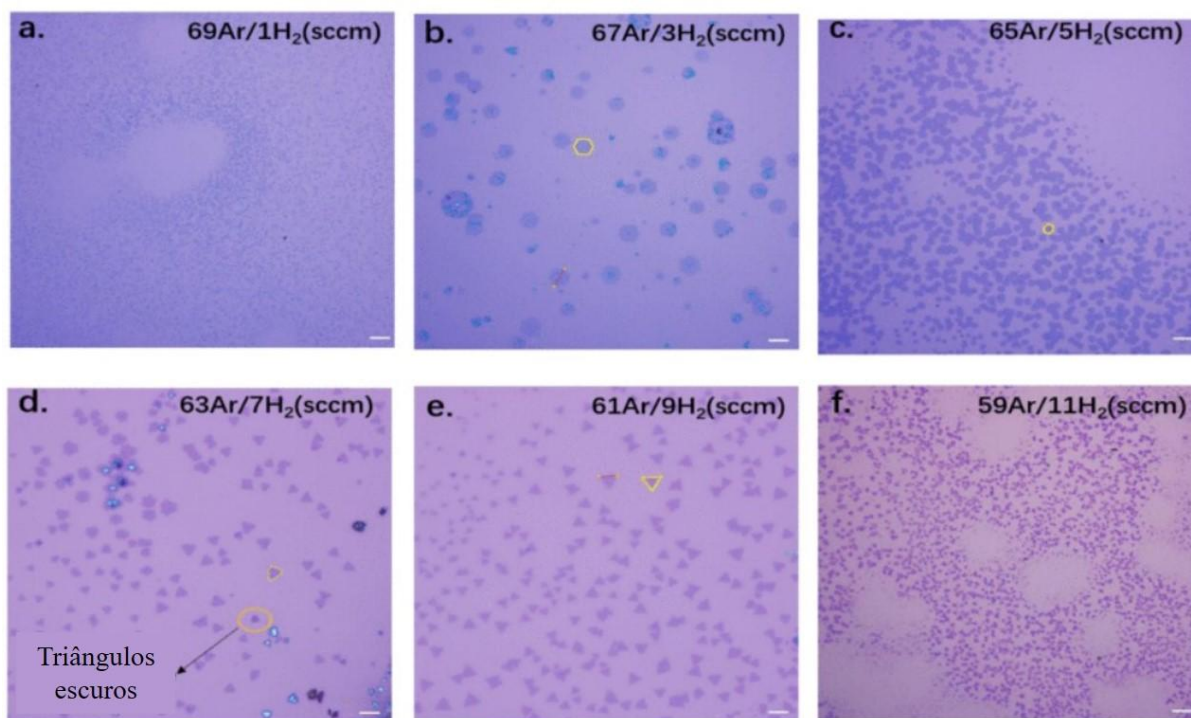
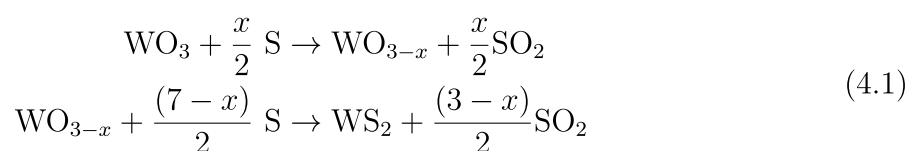


Figura 4.2 - Imagens de microscopia óptica que ilustram o efeito do fluxo de H_2 na morfologia de cristais de WSe_2 . Todas as imagens possuem escalas de $20\mu m$. Fonte: Adaptado de Xichao Di [135].

sublimação e difusão dos precursores [136]. Além disso, podemos alterar também a energia de superfície do substrato, que no geral precisa ser baixa, para melhorar a deposição dos materiais [137]. No crescimento de WS_2 por exemplo, quando se aquece os precursores (óxido de molibdênio e enxofre em pó), as taxas de sublimação e difusão influenciam no tamanho do domínio, espessura e morfologia dos cristais crescidos. A reação normalmente acontece em duas etapas, onde primeiramente o WO_3 é reduzido para WO_{3-x} , que então se difunde no substrato e reage com o vapor de enxofre para crescer domínios de WS_2 [138], como mostrado na equação 4.1.



O uso de precursores sólidos dificulta o controle das taxas de sublimação e difusão. Entretanto, diversos trabalhos na literatura [128, 139, 140] sugerem que sais podem reagir com os precursores de óxidos metálicos para formar produtos intermediários que diminuem os pontos de fusão desses reagentes, facilitando a sublimação do metal, e acelerando assim a nucleação e reação. Na Figura 4.3, podemos ver a dependência desse parâmetro no crescimento de cristais de MoS_2 . Usando, por exemplo, o $NaCl$ como sal catalisador, os passos de crescimento podem ser descritos como [138]:

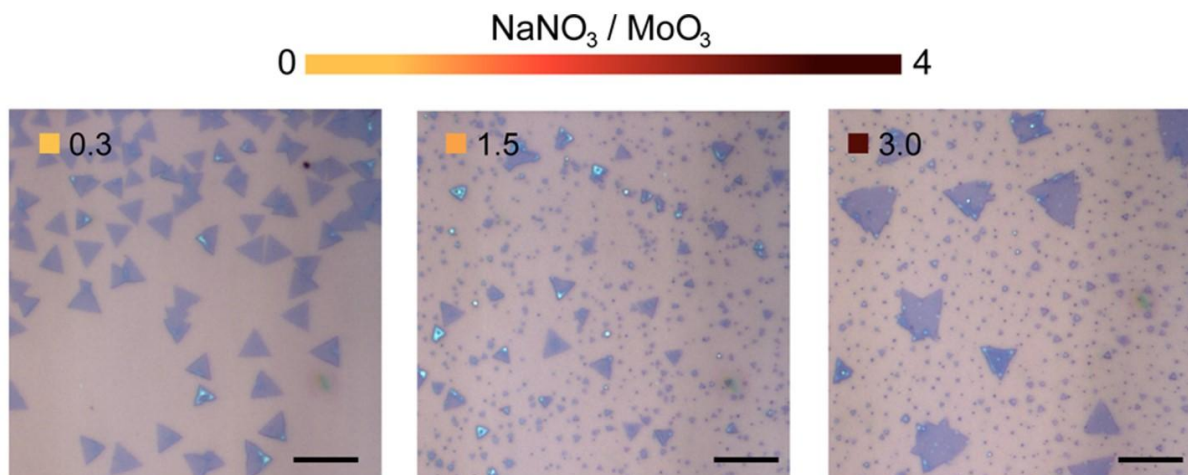
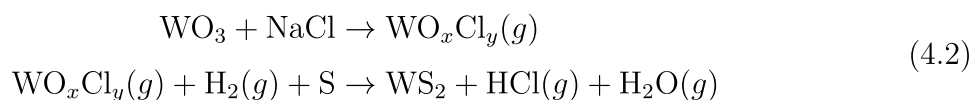


Figura 4.3 - Imagens de microscopia óptica de cristais de MoS_2 obtidas variando a razão de NaNO_3 como precursor. Todas as imagens possuem escalas de $10\mu\text{m}$. Fonte: Adaptado de Safeer [128].

4.2 MONTAGEM EXPERIMENTAL DO SISTEMA CVD

Nesta seção, descreveremos detalhadamente a montagem do sistema de CVD que utilizamos para as sínteses de WS_2 e WSe_2 , que pode ser visto na Figura 4.4. As sínteses são realizadas dentro de um tubo de quartzo, mantido a pressão atmosférica, aquecido em duas zonas por fornos independentes, onde são evaporados os precursores necessários para o crescimento. Dentro do forno 1, é colocado o calcogeneto em pó (enxofre ou selênio). No forno 2 acontece a evaporação do óxido de metal misturado com sal catalisador e a deposição dos materiais desejados. Como os dois fornos podem ser aquecidos separadamente, é possível controlar a taxa de aquecimento para que os precursores cheguem à temperatura de síntese simultaneamente, já os calcogenetos possuem temperatura de evaporação muito mais baixa que o óxido de metal.

Dentro do tubo de quartzo, é mantida uma atmosfera de gás de argônio, que é um gás inerte e tem a função de carregar as moléculas dos materiais precursores. O fluxo de argônio é mantido durante todas as etapas síntese: aquecimento, reação e resfriamento. Um fluxo de gás de hidrogênio é acionado no momento em que os precursores atingem a temperatura ideal para que a reação aconteça. Nesse momento, o sistema é mantido por 18 minutos em uma temperatura fixa para que ocorra o crescimento dos TMDs. O H_2 age como gás redutor do óxido de metal, que modifica a estequiometria da reação e consequentemente a estrutura dos materiais crescidos.

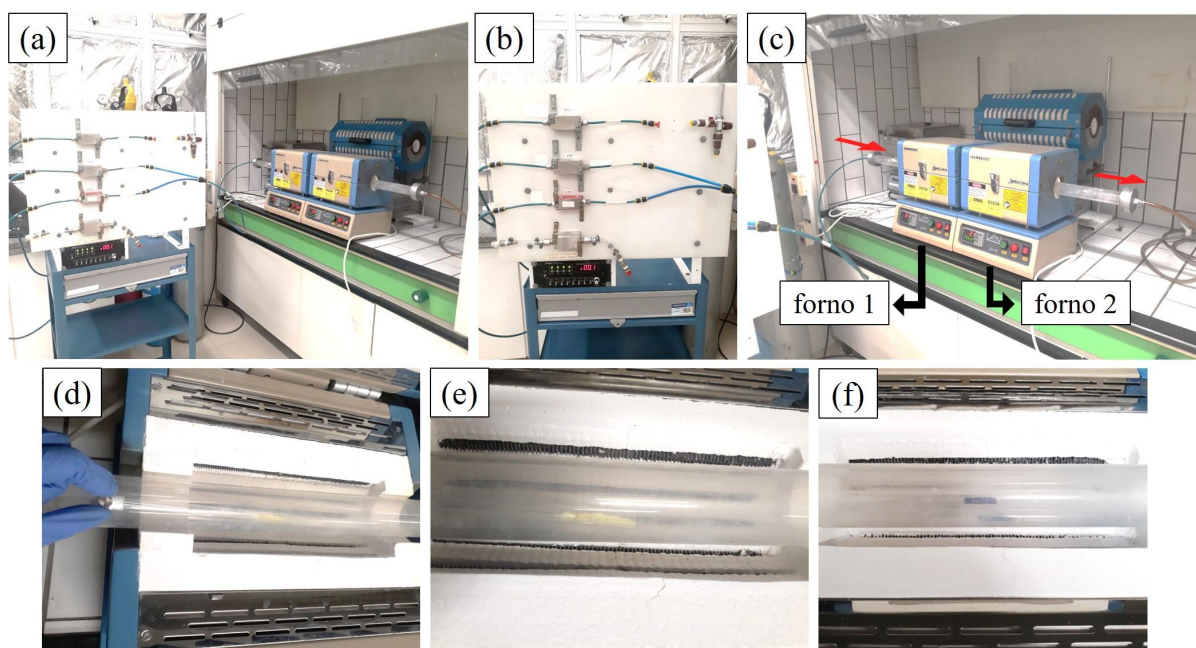


Figura 4.4 - Fotografias do sistema montado para a síntese de TMDs. (a) Imagem do sistema completo. (b) Fluxímetros utilizados para controlar os fluxos de gás utilizados durante a síntese. (c) Fornos elétricos que são usados para aquecer o sistema, onde as setas vermelhas indicam a direção dos fluxos de gases, e a indicação dos fornos 1 e 2 seguindo a direção do fluxo. (d) Sistema de ímãs que introduzem e retiram os tubos com calcogênios para dentro do forno 1. (e) Enxofre em pó dentro do forno 1 (a montagem para o selênio é idêntica). (f) Substratos de silício posicionados dentro do forno 2. Fonte: Própria autora.

Como mencionado, o forno 1 é o responsável pela evaporação dos calcogênios. Após a pesagem da quantidade apropriada, os reagentes em pó são transferidos para pequenos tubos de quartzo que são introduzidos para dentro do forno, com o auxílio de ímãs, apenas quando a temperatura ideal é atingida. Isso permite controlar o momento certo onde a reação entre os precursores se inicia e termina. Na segunda zona de aquecimento (forno 2), é realizada a evaporação do óxido de tungstênio misturado com o catalisador a ser utilizado, e a deposição dos materiais crescidos. Primeiramente, WO_3 e o sal são pesados, diluídos em álcool isopropílico e levados a um ultrassom de ponta, para que a mistura fique mais homogênea e as partículas maiores sejam quebradas. Após esse processo, a solução, com a quantidade ideal de massa (óxido + sal), é colocada sobre um substrato de silício. Um substrato limpo, onde ocorrerá o crescimento, é colocado (virado para baixo) acima do precursor de metal, o mais próximo possível dele ($\sim 2\text{mm}$) mas sem encostar, como pode ser visto na imagem 4.5. Esse grupo é colocado dentro de pequenos tubos de quartzo que ficam dentro do forno 2 durante todo o processo. Essa montagem cuidadosa é vital para as sínteses de TMDs a base de tungstênio. O WO_3 possui uma temperatura de fusão muito maior do que a do MoO_3 , isso faz com que a temperatura de síntese de TMDs do tipo WX_2 seja, geralmente, muito mais elevada. Entretanto, os sistemas de aquecimento possuem limitações, e trabalhar com temperaturas muito altas pode danificar

tanto os substratos de silício quanto os tubos de quartzo. Assim, ao montar o sistema com o silício para baixo, bem próximo à fonte de metal, o vapor de gás fica confinado naquela região, fazendo com que seja possível trabalhar com temperaturas moderadas.

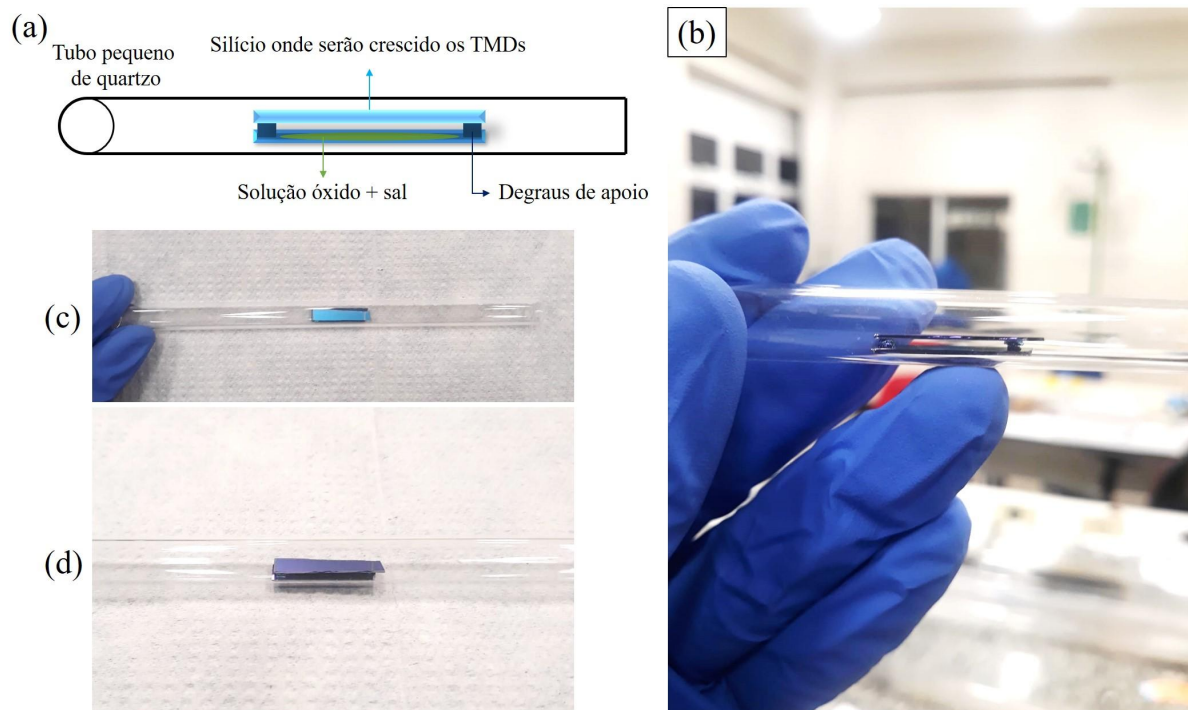


Figura 4.5 - Montagem dos substratos de silício usados para a alocação do precursor e deposição de materiais. (a) Ilustração de cada item que compõe a montagem. (b)-(d) Fotografias do tubo montado. Fonte: Própria autora.

4.3 OTIMIZAÇÃO DAS SÍNTESES DE TMDs A BASE DE TUNGSTÊNIO

Em outros trabalhos do grupo, as sínteses de TMDs a base de molibdênio já haviam sido otimizadas. Entretanto, TMDs de tungstênio ainda não haviam sido crescidos no nosso laboratório. Com isso, alguns parâmetros teriam que ser reavaliados, como por exemplo a temperatura, massa dos precursores e fluxos de gás. Como os calcogênios são os mesmos em ambos os casos, escolheu-se não alterar a temperatura do forno 1. Sendo assim, nas sínteses de WS_2 a temperatura de evaporação do enxofre foi de $240^{\circ}C$, e nas sínteses de WSe_2 a temperatura de evaporação do selênio foi de $420^{\circ}C$. Já para o forno 2, de acordo com dados da literatura, fixamos a temperatura de síntese desses materiais em $950^{\circ}C$ [127].

Inicialmente, foram testados os parâmetros de crescimento de $MoSe_2$ na tentativa de sintetizar WSe_2 . Utilizando 2 mg de óxido e 200 mg de selênio para as massas dos precursores, e 460 sccm e 15 sccm de fluxo de gás de Ar e H_2 , respectivamente, não constou nenhuma marca de crescimento no substrato, como pode ser visto na Figura 4.6.

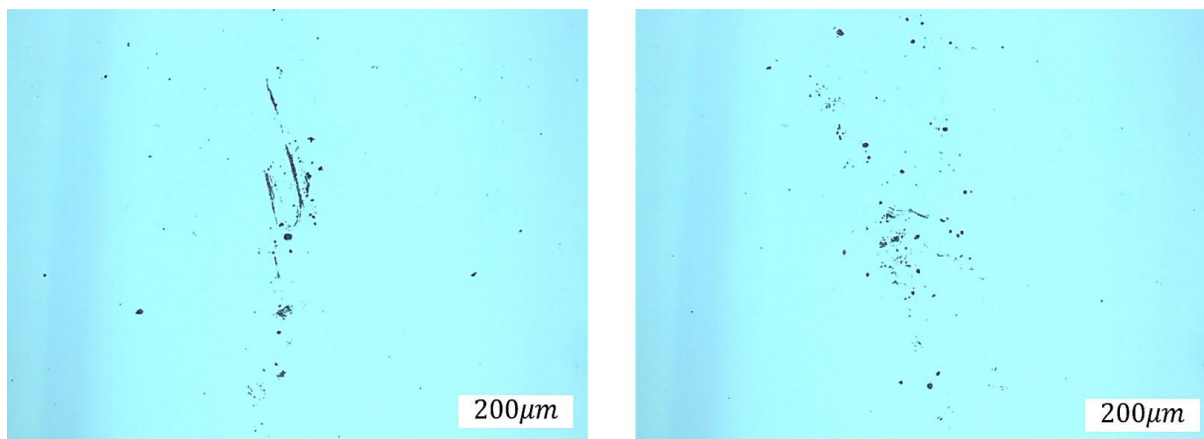


Figura 4.6 - Imagens de microscopia óptica de síntese de WSe_2 , utilizando os primeiros parâmetros testados. 2mg de WO_3 e 200mg de Se em pó, 460 sccm e 15 sccm de fluxo de Ar e H_2 , respectivamente. Fonte: Própria autora.

Após este primeiro teste, algumas mudanças foram necessárias. A primeira delas foi alterar a forma como o sistema era montado. Anteriormente, em nosso laboratório, as sínteses de TMDs aconteciam com o substrato de deposição ao lado da fonte de metal. Mas a distância entre a fonte e o substrato dificultava o crescimento desses materiais. Para resolver este problema, a montagem passou a ser feita de acordo com a Figura 4.5, que já foi detalhada. Outro parâmetro que foi introduzido nas sínteses de TMDs de W foi a adição de $NaNO_3$ como catalisador. Como discutido na seção anterior, o uso de sal diminui o ponto de fusão do precursor e facilita a sublimação do metal. Além disso, dobramos a quantidade de calcogênio para aumentar a selenização do WO_3 , e aumentamos drasticamente a concentração de H_2 na atmosfera para auxiliar na redução do óxido.

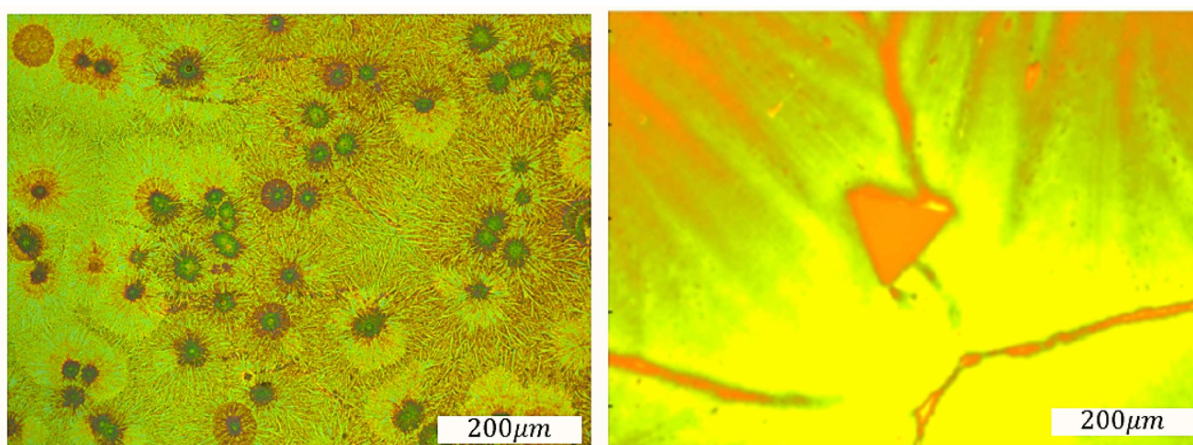


Figura 4.7 - Imagens de microscopia óptica de síntese de WSe_2 , utilizando parâmetros reajustados. 10mg de WO_3 , 10mg de $NaNO_3$, 400mg de Se em pó, 290 sccm e 15 sccm de fluxo de Ar e H_2 , respectivamente, e com a montagem do substrato de silício em cima da fonte de metal. Fonte: Própria autora.

Com as mudanças realizadas, houve deposição de material em excesso, e crescimento

de TMDs apenas na forma de *bulk*. Outro ponto negativo é que, apesar de ter resolvido o problema da evaporação de W, a alta concentração de sal faz com que o tubo de quartzo e o substrato de Si/SiO₂ comecem a reagir com os produtos da reação como pode ser visualizado nas imagens de microscopia óptica da Figura 4.7, onde o substrato está totalmente danificado.

Após diversos testes variando-se todos os parâmetros mencionados, constatou-se que a proporção ideal de sal é de 10% do valor em massa de WO₃. Assim, neste trabalho, utilizamos 30 mg em massa da solução de WO₃+sal e 400 mg de calcogênio (selênio ou enxofre). As temperaturas foram mantidas em 420 °C para as sínteses com selênio e 240 °C para o enxofre no forno 1, e 950 °C no forno 2. O fluxo de argônio permaneceu em 290 sccm, e o fluxo de H₂ foi variado entre 0 e 30 sccm para alterar a forma e tamanho dos cristais. Além disso, percebeu-se que o tipo de sal utilizado como catalisador também altera a morfologia dos materiais crescidos. Mais detalhes serão discutidos no Capítulo 5.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESPECTROSCÓPICA DE CRISTAIS DE WSe₂ E WS₂ CRESCIDOS POR CVD

Após o processo de otimização das sínteses descrito na seção 4.3 foram mantidas as temperaturas do forno 1 em 420 °C para as sínteses com Se e 240 °C para sínteses com S, e 950 °C para o forno 2. As massas de calcogênio foram de 400 mg, tanto para Se quanto para S, e 30 mg de WO₃+sal. O catalisador inicialmente utilizado foi o nitrato de sódio (NaNO₃). O fluxo de Ar foi fixado em 290 sccm e o fluxo de H₂ variou de 0 a 37 sccm. As amostras foram caracterizadas por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman e de fotoluminescência. A tabela 3 mostra os valores utilizados para o fluxo de H₂ e os resultados obtidos para o crescimento de WSe₂. Imagens de microscopia óptica de alguns cristais obtidos com esses parâmetros podem ser vistos na Figura 5.1.

Fluxo de H ₂ (sccm)	Cristais de WSe ₂ crescidos
0	Sem deposição de materiais
3	Triângulos de canto curvo, triângulos retos e estrelas
7	Triângulos retos mono e multicamadas
11	Pouca deposição de materiais, cristais dendríticos
17	Cristais grandes dendríticos
21	Triângulos truncados, triângulos convexos e alguns hexágonos
29	Triângulos truncados, triângulos de canto curvo e hexágonos
37	Cristais dendríticos quebrados, multicamadas

Tabela 3 – Parâmetros de fluxo de H₂ utilizados e os resultados obtidos para o crescimento de WSe₂.

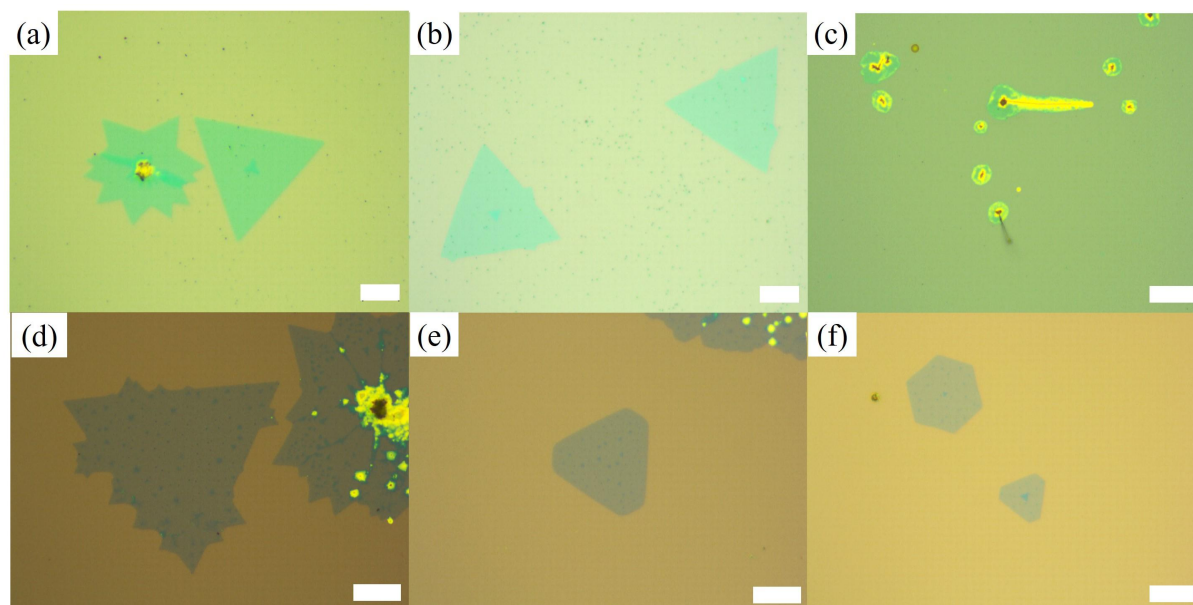


Figura 5.1 - Imagens de microscopia óptica de cristais de WSe_2 crescidos por CVD utilizando (a) 3, (b) 7, (c) 11, (d) 17, (e) 21 e (f) 29 sccm de fluxos de H_2 . Todas as escalas das imagens são de $20\mu\text{m}$. Fonte: Própria autora.

Apesar da variação do fluxo de H_2 modificar as formas dos cristais crescidos, a mudança desse único parâmetro não é suficiente para crescer estruturas que comumente são vistas na literatura, como por exemplo triângulos côncavos, flocos de neve, estrelas de Davi, fitas, etc. Devido às problemáticas em sintetizar TMDs de tungstênio, não testamos temperaturas de síntese variadas, que potencialmente produziriam efeitos na forma dos cristais, já que a alta temperatura faz o sal reagir com os tubos de quartzo. Quanto à concentração de sal, proporções menores diminuem drasticamente a quantidade de materiais produzidos, o que não é o ideal, e aumentar a quantidade de sal pode trazer problemas ao substrato de Si. Para obter os parâmetros que foram utilizados neste trabalho, foram necessárias aproximadamente 80 sínteses com parâmetros diferentes, e a partir disso foi escolhido apenas um parâmetro para mapear, que nos resultou em basicamente triângulos de formas diferentes.

Para avaliar a qualidade dos cristais obtidos, experimentos de espectroscopia Raman foram realizados utilizando duas linhas de laser: 633 nm (1,96 eV) e 532 nm (2,33 eV). Para os experimentos usando o laser de 633 nm o espectrômetro utilizado foi um Senterra Bruker, e um Wittec Alpha 300 A/R foi utilizado para coletar as medidas usando o laser de 532 nm. Dois espectros típicos de monocamadas de WSe_2 para essas duas energias de excitação podem ser vistos na Figura 5.2. Em ambos aparecem três contribuições importantes entre 250 e 260 cm^{-1} . A primeira e mais importante é referente aos dois modos de primeira ordem A'_1 e E'_1 , que são modos de vibração fora do plano e no plano, respectivamente, que para monocamadas de WSe_2 são degenerados e aparecem em 250 cm^{-1} . Os outros dois picos que aparecem de maneira bem relevante nessa região são

referentes a espalhamentos de segunda ordem. O pico em 255 cm^{-1} é referente ao processo que envolve dois fônons longitudinais acústicos no ponto M da primeira zona de Brillouin. Já o pico em 260 cm^{-1} recebe atribuição de A(M), que é um modo de vibração assistido por apenas um fônons que ocorre na fronteira da zona de Brillouin, está relacionado com a presença de defeitos na rede cristalina, isto para garantir a lei de conservação do momento.

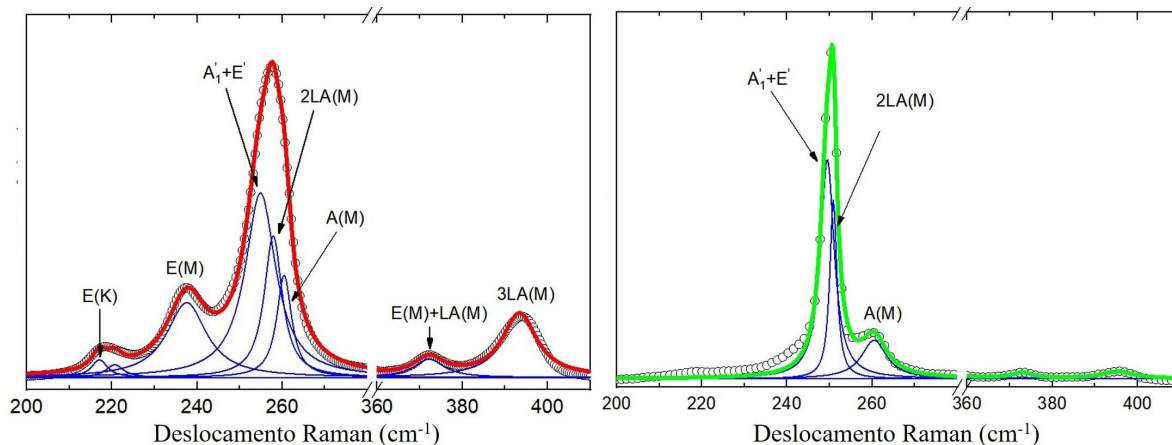


Figura 5.2 - Espectros Raman de monocamadas de WSe₂ na região entre 200 e 410 cm^{-1} , onde estão concentrados os principais picos característicos desse material. O espectro da esquerda foi realizado com energia de 1,96 eV, e o da direita com energia de 2,33 eV. Fonte: Própria autora.

Outras contribuições podem ser vistas, principalmente do espectro utilizando o laser vermelho. Isso ocorre porque, para essa energia de excitação, estamos mais próximos das condições de ressonância do material, já que o *gap* do WSe₂ é aproximadamente 1,6 eV. Isso faz com que os processos Raman de segunda ordem se intensifiquem. Com isso, ainda há diversas discussões na literatura sobre a origem de alguns picos. Em 218 e 238 cm^{-1} , aparecem dois modos E de vibração nos pontos K e M da 1ZB, respectivamente. Uma pequena contribuição em 220 cm^{-1} ainda está sendo discutida na literatura e não recebeu nenhuma atribuição. O mesmo ocorre para os picos em 374 e 395 cm^{-1} , que também são referentes a processos de ordem superior, sendo o primeiro dois fônons distintos (E e LA), porém mesmo momento, e o segundo um processo envolvendo 3 fônons LA, ambos no ponto M. Alguns destes picos aparecem também no espectro extraído com o laser verde, porém suas intensidades são tão pequenas quando comparadas com os picos principais que são frequentemente ignorados.

A partir da síntese de WSe₂ otimizada e mapeada, foi crescido também WS₂, usando os mesmos parâmetros e montagem já descritos anteriormente. A tabela 4 resume os resultados obtidos para a variação de fluxo, e na Figura 5.3 podem ser vistas imagens de microscopia óptica de cristais de WS₂.

Assim como para as sínteses de WSe₂, nos crescimentos de WS₂ houve pouca mudança da forma geral dos cristais. Para a maioria dos fluxos utilizados houve crescimento

Fluxo de H ₂ (sccm)	Cristais de WS ₂ crescidos
0	Pouca deposição de materiais, triângulos retos e truncados
3	Triângulos de canto curvo, triângulos truncados e hexágonos
7	Cristais grandes, triângulos retos e de canto curvo
11	Triângulos de canto curvo, triângulos convexos
17	Muitos triângulos retos e de canto curvo pequenos
21	Triângulos retos isolados
29	Cristais dendríticos multicamadas
37	Filme multicamadas

Tabela 4 – Parâmetros de fluxo de H₂ utilizados e os resultados obtidos para o crescimento de WS₂.

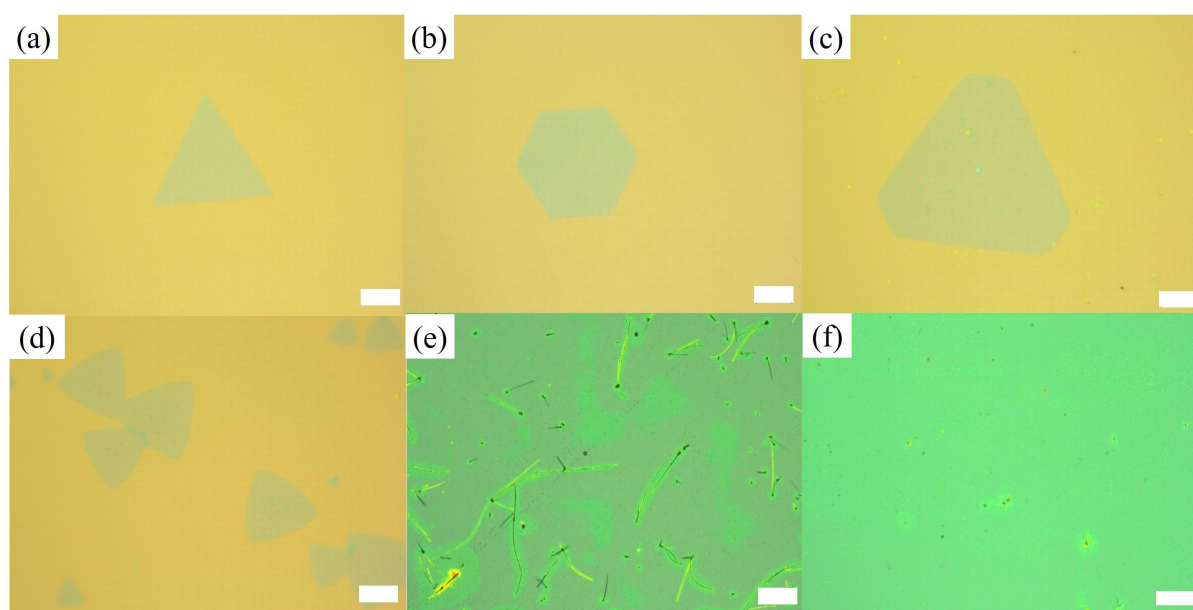


Figura 5.3 - Imagens de microscopia óptica de cristais de WS₂ crescidos por CVD utilizando (a) 0, (b) 3, (c) 7, (d) 11, (e) 17 e (f) 37 sccm de fluxos de H₂. As escalas das imagens de (a-d) são de 20 μ m e (e-f) são de 100 μ m. Fonte: Própria autora.

de triângulos e suas variações. A maior diferença entre as sínteses dos dois materiais é que, para o WS₂, há um número muito maior de cristais crescidos. Isso ocorre porque dissulfetos (de molibdênio ou tungstênio) são mais estáveis que disselenetos, já que o processo de sulfurização de um metal acontece mais facilmente do que o processo de selenização. Essa facilidade em sulfurização também ficou evidente em nossos crescimentos porque foi possível crescer filmes de WS₂, que podem ser utilizados diretamente em aplicações eletrônicas.

Como discutido anteriormente para o WSe₂, uma maneira de conseguir crescer monocamadas com formas variadas seria alterando a temperatura de síntese ou alterando a proporção e tipo de catalisador. Nenhuma das duas opções foi mapeada. Entretanto algumas sínteses usando KBr como catalisador foram realizadas. Na Figura 5.4, vemos

imagens de MEV, obtidas usando o microscópio FEI, modelo Quanta 250, do Laboratório Microscopia MEV e MET da UFJF, de monocamadas de WS_2 e WSe_2 , que ilustram o efeito da mudança desses parâmetros. Nas imagens (a) e (b) temos dois cristais de WS_2 , que foram crescidos utilizando o mesmo fluxo de H_2 , 3 sccm, mesma proporção sal/óxido, 0,1, mas o catalisador utilizado em (a) foi o NaNO_3 , enquanto que em (b) foi testado o brometo de potássio (KBr). Nesse caso, houve a repetição de algumas características, como o número de camadas e o tamanho, mas a forma do cristal se alterou. Nas imagens (c) e (d), as imagens MEV exemplificam a influência do fluxo de H_2 no crescimento dos cristais. Nesse caso, manteve-se o mesmo catalisador, mas em (c) o fluxo foi de 29 sccm e em (d) de 3 sccm. Isso reproduz a forma dos cristais, mas altera seus tamanhos. Estes resultados preliminares indicam que, caso seja necessária a síntese de materiais com formas diferentes, pequenas alterações nesses parâmetros influenciam diretamente no resultado obtido. O mapeamento completo da influência de cada parâmetro de síntese (temperatura, fluxo de gás, concentração e tipo de catalisador), pode ser explorado em trabalhos futuros.

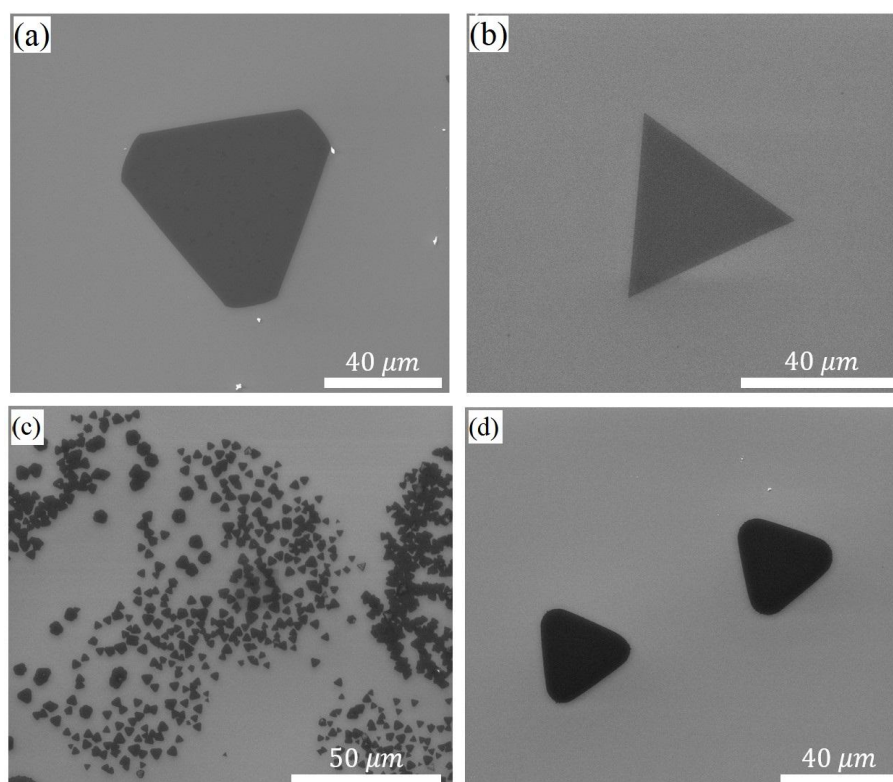


Figura 5.4 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de monocamadas de (a-b) WS_2 , crescidas com o mesmo fluxo de H_2 mas com sais diferentes, e (c-d) WSe_2 crescidas com mesmo sal, NaNO_3 , porém com fluxos de H_2 diferentes. Fonte: Própria autora.

Na Figura 5.5, vemos dois espectros Raman de monocamadas de WS_2 , um usando o laser de 633 nm e outro com 532 nm. Em ambos, entre 280 e 350 cm^{-1} , aparecem picos relacionados a processos de segunda ordem, de intensidade equivalente. Suas origens e atribuições serão discutidas em detalhes posteriormente. O importante de se ressaltar aqui

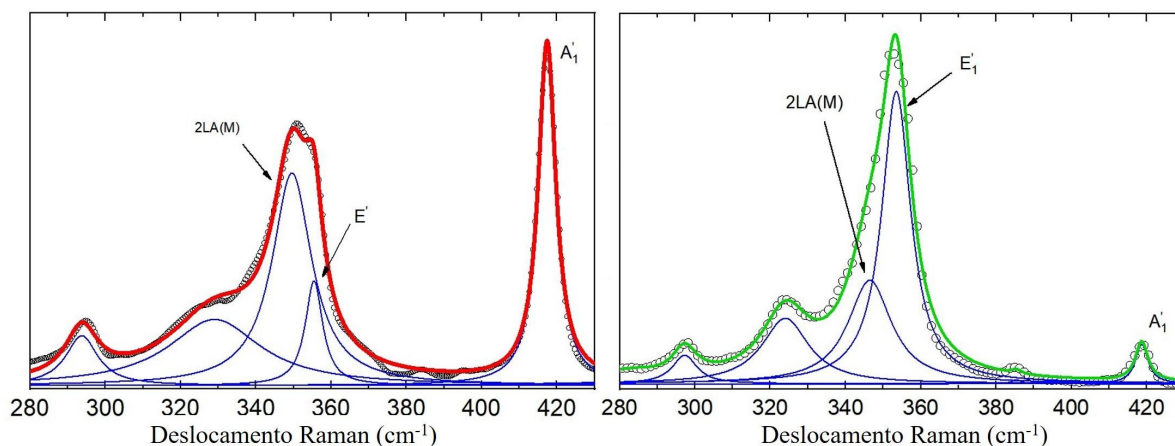


Figura 5.5 - Espectros Raman de monocamadas de WS_2 na região entre 2 e 430 cm^{-1} , onde estão concentrados os principais picos característicos desse material. O espectro da esquerda foi realizado com energia de $1,96 \text{ eV}$, e o da direita com energia de $2,33 \text{ eV}$. Fonte: Própria autora.

é que, quando se usa o laser de 633 nm , estamos excitando com mesma energia do *gap* do material ($1,96 \text{ eV}$), com isso, há uma forte luminescência na região onde aparecem os picos Raman, o que dificulta o tratamento dos espectros. Além disso, as intensidades dos dois modos de primeira ordem A'_1 e E'_1 , e do pico $2LA(M)$ aparecem diferentes em cada caso. No espectro utilizando o laser vermelho, o A'_1 e o $2LA(M)$ ficam mais intensos, enquanto que no espectro com o laser verde, a maior contribuição é referente ao E'_1 .

Além de analisar a morfologia dos cristais, a microscopia eletrônica de varredura ajuda a identificar algumas diferenças nas propriedades eletrônicas do material. Como a coloração das imagens acontece de acordo com a condutividade do material, uma imagem de TMDs que apresenta tonalidades diferentes pode significar que há regiões onde o cristal possui número de camadas diferentes, já que o empilhamento de camadas muda o *gap* do material e sua mobilidade de carga, como discutido no capítulo 2.

Na Figura 5.6(a), vemos uma imagem de MEV onde é possível verificar o empilhamento de 2 camadas de WSe_2 que ocorre na região central do cristal (parte mais escura). Isto também é confirmado pelos espectros Raman (5.6(b)) dessa amostra. Para o WSe_2 , observa-se um aumento de intensidade dos picos do espectro de bicamadas para experimentos realizados com o laser de 633 nm , enquanto o espectro de bicamadas medido com o laser de 532 nm é menos intenso que o de monocamadas. O espectro de absorção do WSe_2 exibe um pico na região de $2,4 \text{ eV}$ (próxima a energia do laser verde) referente a emissão do éxciton A' . Trabalhos na literatura que estudam o perfil de excitação Raman mostram que para energias próximas as energias do par de éxciton (A' , B') esse material possui um forte acoplamento elétron-fônon para os picos Raman de primeira ordem, fazendo com que o espectro de monocamadas seja mais intenso. A mesma explicação pode ser usada para entender o porquê do espectro de bicamada de WS_2 ser menos intenso para lasers na

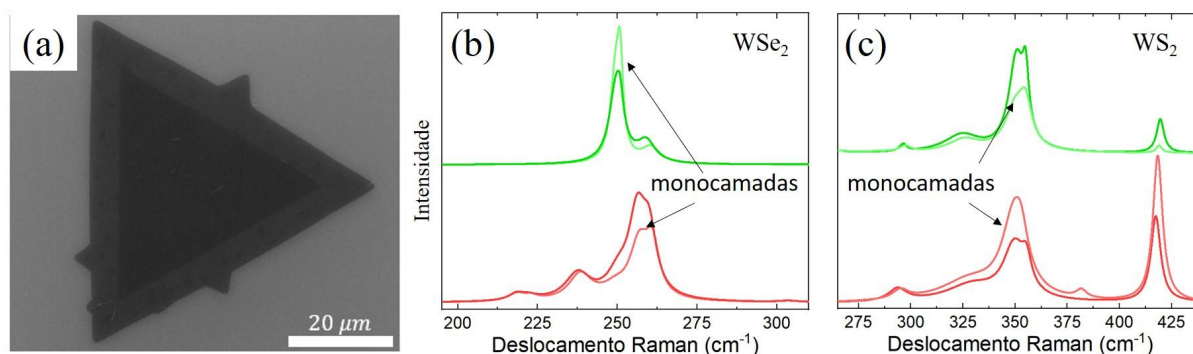


Figura 5.6 - (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um cristal de WSe_2 , onde-se pode identificar a região de mono (mais claro) e bicamada (mais escuro) do material. (b) e (c) mostram espectros Raman realizados com energias de excitação de 2,33 e 1,96 eV de cristais mono e bicamadas de WSe_2 e WS_2 , respectivamente. Fonte: Própria autora.

região do vermelho (5.6(c)). Além disso, espectros de monocamadas de WS_2 coletados com o laser vermelho exibem uma forte luminescência da mesma região dos picos Raman, o que faz com que o pico do substrato de silício seja menos intenso que os picos Raman. Além da espectroscopia Raman, a PL também pode indicar a quantidade de camadas de uma amostra. Isso pode ser verificado nos espectros de PL, que foram realizados usando energia de excitação de 2,33 eV, que pode ser visto na Figura 5.7, onde o espectro das monocamadas é muito mais intenso que as bicamadas, devido à mudança de *gap* direto para indireto quando há mais de uma camada e outros motivos que foram discutidos na seção 2.3.1.

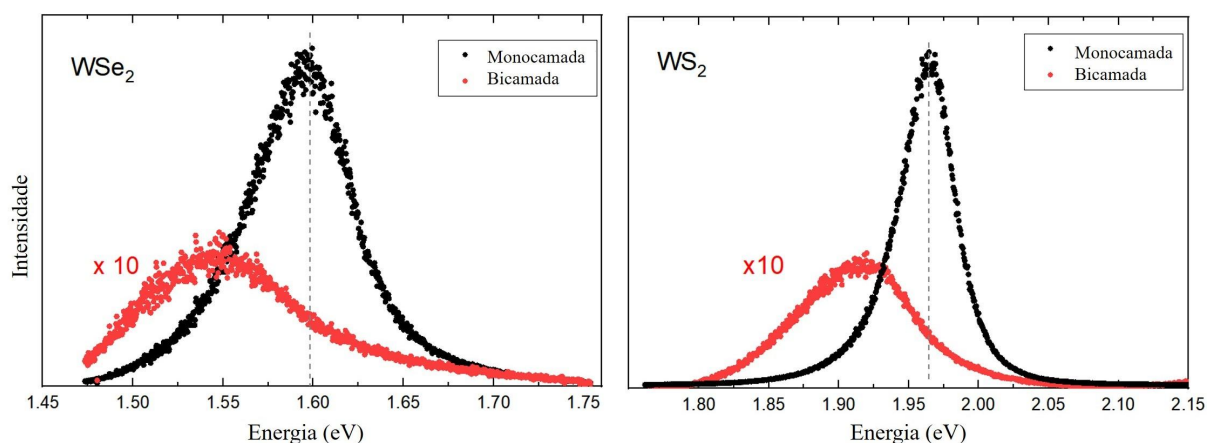


Figura 5.7 - Espectros de fotoluminescência realizados com laser de 2.33eV de cristais mono (pontos pretos) e bicamadas (pontos vermelhos) de WSe_2 e WS_2 . Fonte: Própria autora.

5.2 ESTUDO DE DEFEITOS ESTRUTURAIS EM CRISTAIS DE WS₂ VIA ESPECTROSCOPIA RAMAN E FOTOLUMINESCÊNCIA

Para o estudo de defeitos estruturais em monocamadas de WS₂, bombardeamos as amostras com íons de hélio e analisamos o comportamento dos espectros Raman e de fotoluminescência em função do número de defeitos inseridos propositalmente. Para isso, utilizou-se o microscópio Zeiss Orion de feixe de hélio, da Divisão de Materiais do INMETRO. A tensão de aceleração dos íons foi de 30 kV, com corrente de 3,91 pA. As doses de bombardeamento escolhidas foram baseadas em trabalhos anteriores onde também foi realizada a implantação de defeitos em grafeno e MoSe₂ [141, 15], que variam de 10¹³ a 10¹⁶ íons/cm², que cobre desde a implementação de uma concentração baixa de defeitos até a pulverização do material. Na figura 5.8 são mostradas micrografias de três amostras bombardeadas com doses diferentes de íons. Os experimentos de espectroscopia Raman e fotoluminescência de amostras bombardeadas foram realizados usando um laser de 532 nm (2,33 eV) com potência de 0,2 mW, no espectrômetro da Witec, em modo de retroespalhamento.

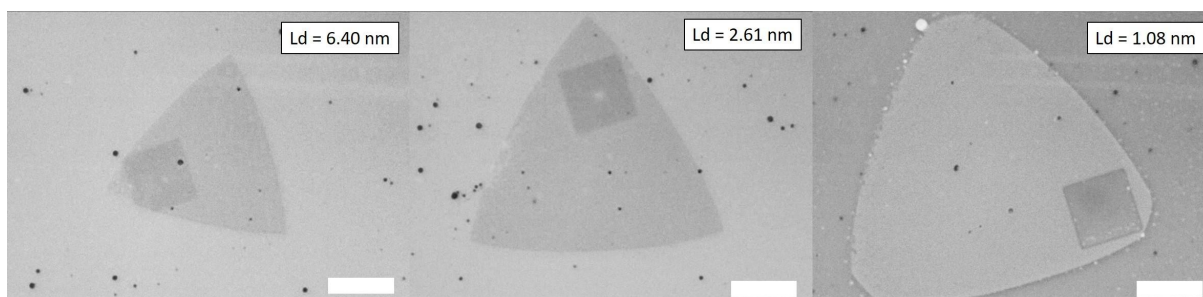


Figura 5.8 - Imagens de microscopia óptica de monocamadas de WS₂ bombardeadas com íons de He. Todas as barras de escala representam 10 μ . Fonte: Própria autora.

5.2.1 Impacto de defeitos nos espectros Raman de WS₂

A Figura 5.9 mostra com detalhes um espectro Raman de uma amostra sem bombardeamento. Os picos que aparecem em 175 e 324 cm⁻¹, denominados como os modos de vibração LA(M) e E₂(M), respectivamente, não aparecem em estruturas sem defeitos, já que modos de vibração que ocorrem em pontos na fronteira da zona de Brillouin, envolvendo apenas um fônon, só satisfazem as condições de conservação de momento se houver espalhamento por defeitos, como discutido no capítulo 2. Apesar de serem amostras sem bombardeamento, mesmo amostras crescidas por CVD possuem defeitos estruturais, devido à desordem, fronteiras de grão e etc. Além disso, quando os experimentos são realizados com energias na região do espectro visível de cor verde (ao redor de 2,3 eV), estamos realizando experimentos de Raman ressonante, e isso amplifica os processos de segunda ordem. Os principais modos de vibração que caracterizam monocamadas de

WS₂ são vistos na região entre 350 e 420 cm⁻¹ do espectro exibido na Figura 5.9. As posições dos picos referentes ao modo 2LA(M), em 350 cm⁻¹, ao modo de vibração no plano E'₁, em 355 cm⁻¹, e ao modo de vibração fora do plano A'₁, em 418 cm⁻¹, são bastante consistentes com diversos trabalhos apresentados na literatura [43, 142, 76]. Percebem-se também diversas outras contribuições entre as frequências de 240 e 300 cm⁻¹, que estão relacionadas a processos de segunda ordem ou ordens superiores [75], sendo o mais visível entre eles o processo de dupla ressonância que envolve dois fônons transversais acústicos, para fora do plano, que ocorrem no ponto M da zona de Brillouin, 2ZA(M).

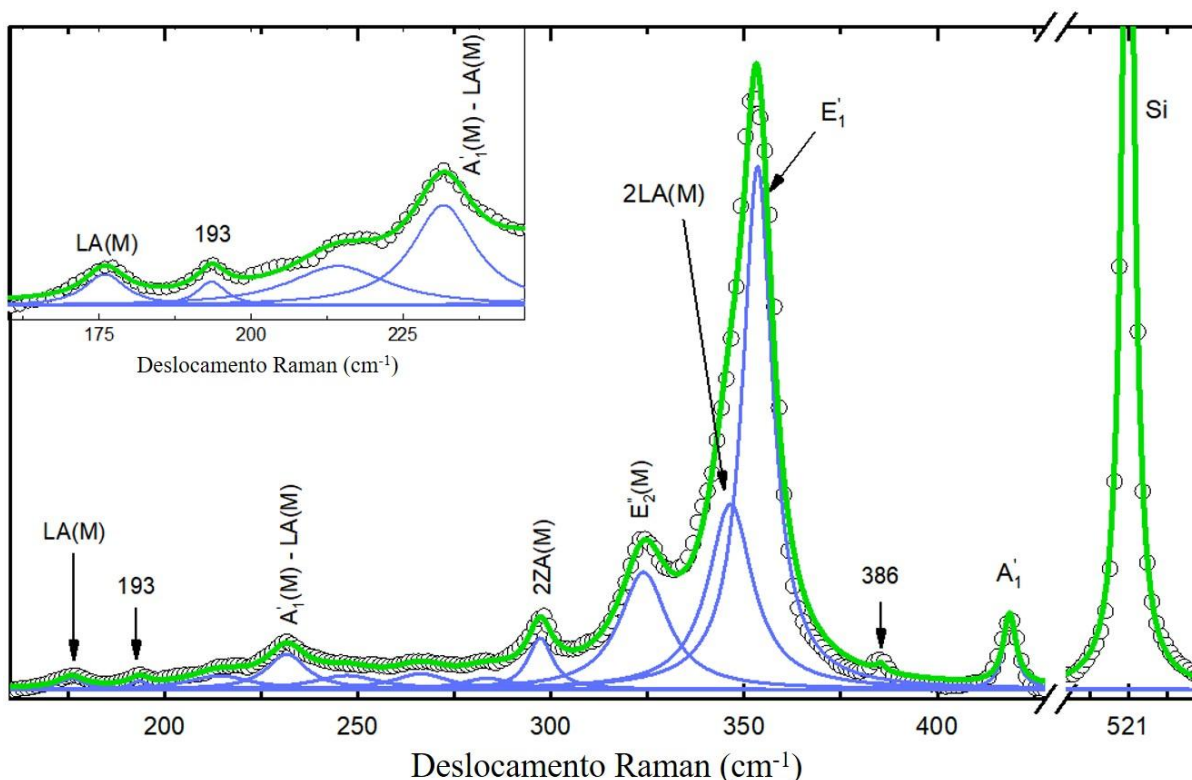


Figura 5.9 - Espectro Raman de uma amostra de WS₂, logo após o crescimento, excitada com um laser de 532 nm. O espectro principal mostra toda a faixa de frequência estudada neste trabalho. Nele, é possível observar a intensidade e a posição dos dois modos de primeira ordem, E'₁ e A'₁ em comparação com outras contribuições ao longo do espectro. O *inset* mostra com mais detalhes modos relacionados a processos de segunda ordem que aparecem entre 170 e 230 cm⁻¹. Fonte: Própria autora.

Uma maneira de avaliar a qualidade do material é analisar o espectro Raman em relação a seu grau de cristalinidade. Esse estudo já é bastante conhecido para o grafeno, onde a intensidade de modos ativados por defeitos (banda D) tende a aumentar à medida que a concentração de defeitos também aumenta, até um limite onde o grafeno se torna amorfo [17].

É de se esperar que os picos LA(M), a banda em 193 cm⁻¹ e E'₂(M), que aparecem no espectro de monocamadas de WS₂, que são bandas que dependem de defeitos na rede,

tenham comportamento parecido com a banda D do grafeno e bandas de defeito detectadas em monocamadas de MoSe₂ [15]. A Figura 5.10 mostra o comportamento dos espectros Raman de WS₂ bombardeados em função da distância entre defeitos (L_d), que é calculada em função do número de íons ejetados (κ) e o número de íons que colidem com a superfície por unidade de área (σ) [141], dada pela relação 5.1.

$$L_d = \frac{1}{\sqrt{\kappa\sigma}} \quad (5.1)$$

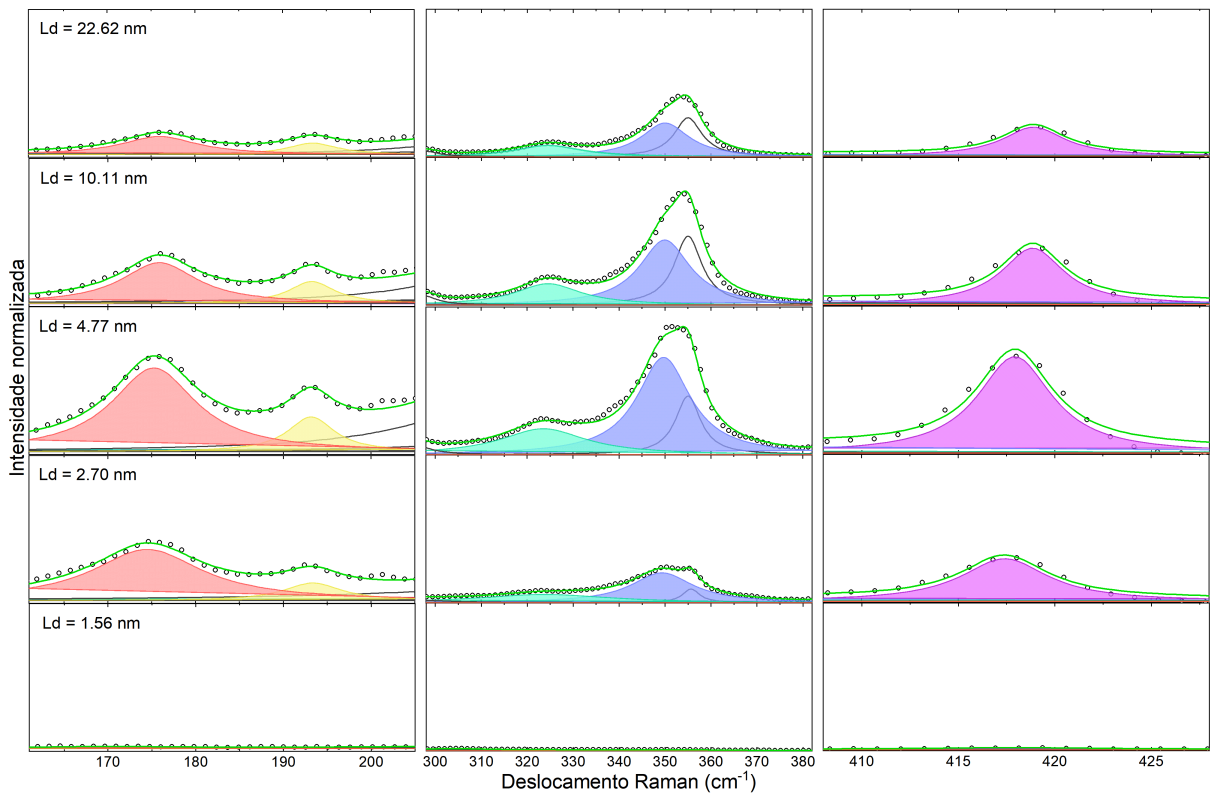


Figura 5.10 - Espectros Raman de monocamadas de WS₂ bombardeadas com diferentes doses, normalizados pelo pico do silício. Os picos coloridos estão em destaque para facilitar a visualização dos modos que aumentam de intensidade em maiores concentrações de defeitos. Tais modos são: LA(M), 193 cm^{-1} , E'₂(M), 2LA(M) e A'₁. Fonte: Própria autora.

À medida que introduzimos defeitos, a amplitude das bandas principais que caracterizam o material, como por exemplo os modos E'₁, A'₁, 2LA(M), deveriam decair, já que estamos *deteriorando* a rede cristalina, como já discutido na literatura como, por exemplo, nas bandas G e 2D do grafeno [143] ou no caso de outros TMDs [15, 144, 110]. Esse comportamento de decaimento da intensidade dos picos pode ser visualizado na Figura 5.11, que é bastante visível principalmente para o modo E'₁ (5.11(a)) quando normalizado em relação ao silício. Apesar do decaimento para os outros picos não ser tão intenso quanto para o E'₁, pois a área destes picos é bem menos intensa e por consequência teremos a

influência de ruídos sobre os dados, as setas em vermelho ajudam a visualizar a tendência de comportamento das áreas.

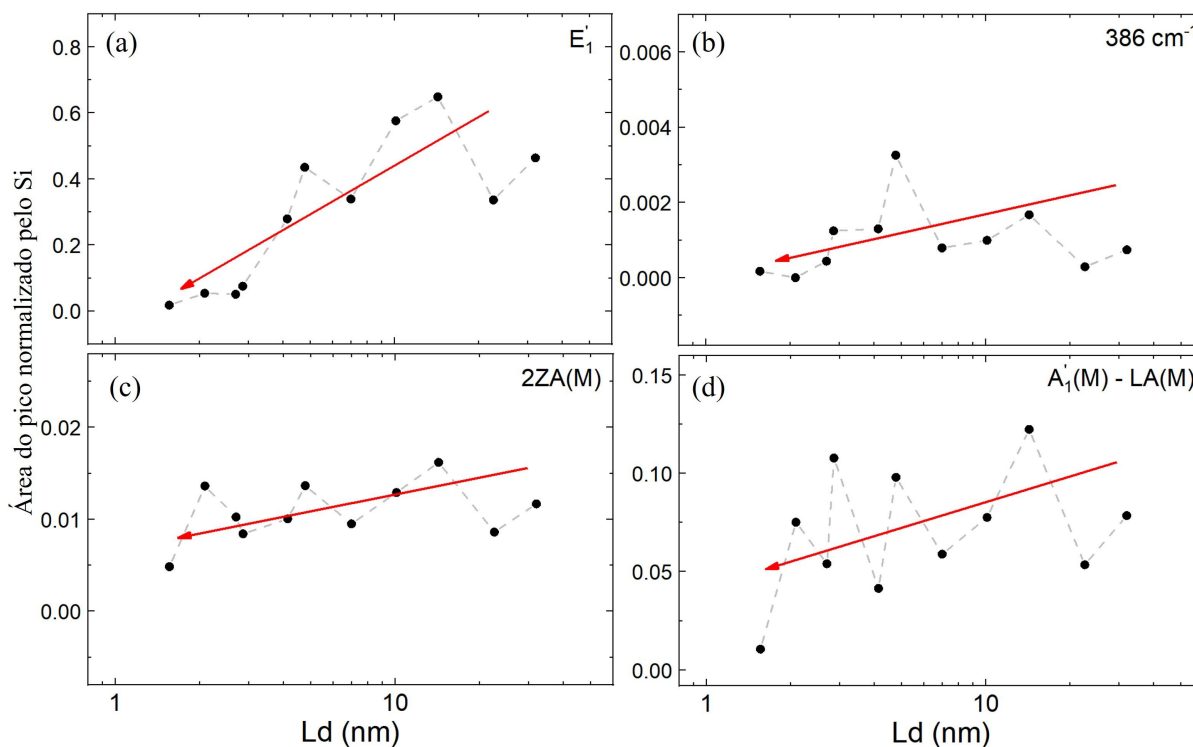


Figura 5.11 - Área abaixo da curva dos picos (a) E'_1 , (b) 386 cm^{-1} , (c) $2ZA(M)$ e (d) $A'_1(M)-LA(M)$ normalizados pela área do pico do Si em função da distância entre defeitos. Fonte: Própria autora.

Entretanto, ao analisar a mudança nos espectros Raman apresentados na Figura 5.10, é bem perceptível o aumento das áreas que estão coloridas. Algumas delas eram esperadas, como é o caso dos picos em 175 , 193 e 324 cm^{-1} , que são modos ativados por defeitos. A Figura 5.12 mostra a área desses três picos ativados por defeitos, normalizados pela área do E'_1 . Nela, os espectros foram normalizados em relação ao pico de primeira ordem E'_1 , já que este apresenta o decaimento esperado para os picos característicos do material, e isso ajuda a visualizar o comportamento das amplitudes das outras bandas.

Para analisar este comportamento, ajustamos nossos dados com um modelo de defeitos pontuais (PDM), que foi empregado com sucesso para estudar a intensidade da banda D do grafeno em função do número de defeitos [17]. Observa-se que a área de cada um desses picos cresce até atingir um valor máximo (quando L_D é aproximadamente $2,04\text{ nm}$), até que a distância entre defeitos seja tão pequena que o material não possua mais um arranjo cristalino, a ponto de que não tenhamos mais sinal Raman. A curva que descreve esse modelo é dada pela equação 5.2. Nela, a área do pico de defeito (A_{D_n}) é escrita em função da distância entre defeitos (L_d), do raio danificado na estrutura devido a colisão com os íons de He (r_s), do comprimento de correlação do elétron no material (l_e), que está relacionado ao tempo de vida do éxciton no material, e a constantes de

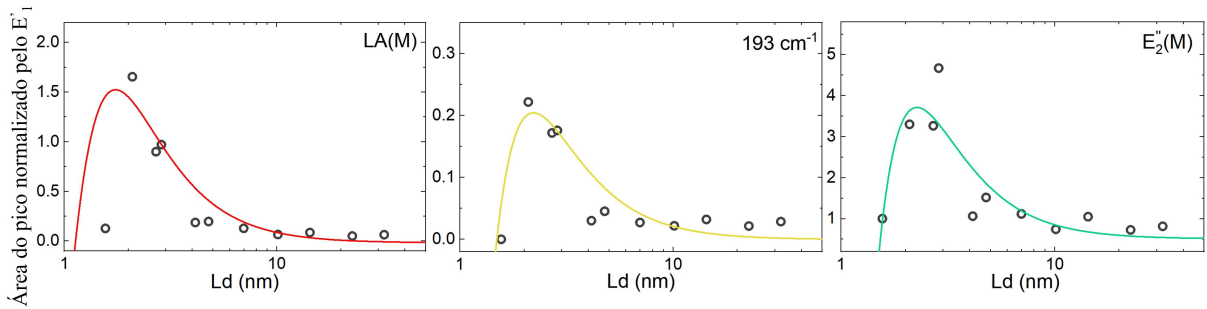


Figura 5.12 - Área abaixo da curva dos picos LA(M), 193 cm^{-1} , $E_2'(M)$, que já eram conhecidos como picos ativados por defeitos. Os espectros foram normalizados pela área do pico E_1' , em função da distância entre defeitos. Os pontos abertos representam os dados experimentais e as linhas contínuas são curvas do ajuste de modelo de defeitos pontuais. Fonte: Própria autora.

amplitude do ajuste C_S e C_A , que dependem do tipo de defeito que é causado devido ao bombardeamento e no quão fácil é ativar cada modo de vibração especificamente.

$$\frac{A_{D_n}}{A_{E_1'}} = C_S \left(1 - \exp \left(-\frac{\pi r_s^2}{L_d^2} \right) \right) + \frac{2\pi}{L_d^2} C_A l_e (l_e + r_s) \exp \left(-\frac{\pi r_s^2}{L_D^2} \right) \quad (5.2)$$

Além dos três picos de defeitos com comportamento mostrado na Figura 5.12, observaram-se comportamentos similares para o modo $2LA(M)$, em 350 cm^{-1} , e A_1' em 418 cm^{-1} . Este comportamento não é esperado para picos de primeira ordem ou que envolvem dois fônons. Trabalhos recentes na literatura, baseados em dados experimentais e cálculos teóricos sugerem que, nas regiões de 350 e 416 cm^{-1} , onde estão localizados os modos $2LA(M)$ e A_1' , podem existir outros dois modos de vibração [145, 146]. O primeiro seria um pico em 345 cm^{-1} , e o segundo em 415 cm^{-1} , que chamaremos de D_1 e D_2 , respectivamente. A presença desses dois novos modos explicaria o fato de que os picos $2LA(M)$ e A_1' , que não deveriam aumentar de intensidade, estejam se comportando como picos de defeito. A Figura 5.13 mostra a intensidade relativa desses dois picos em função do L_D e o ajuste com o modelo PDM.

Apesar desses indícios, o processo de deconvolução para ajuste de curvas não é trivial. Devido ao aumento da concentração de defeitos, os modos $2LA(M)$ e A_1' tendem a diminuir de intensidade, como dito anteriormente, enquanto as contribuições de D_1 e D_2 , que aparecem nestas faixas de frequências, ficam cada vez mais relevantes. Então, mesmo acrescentando os picos referentes a D_1 e D_2 , como pode ser visto no espectro da Figura 5.14, ainda não foi possível estudá-los separadamente. Primeiramente porque não sabemos qual a taxa de decaimento dos picos $2LA(M)$ e A_1' , e segundo porque as atribuições de D_1 e D_2 precisam ser avaliadas cuidadosamente, já que existe uma grande densidade de estados vibracionais nessa região. Assim, o espectro mostrado na Figura 5.14 é uma primeira proposta de ajuste que inclui os picos de D_1 e D_2 .

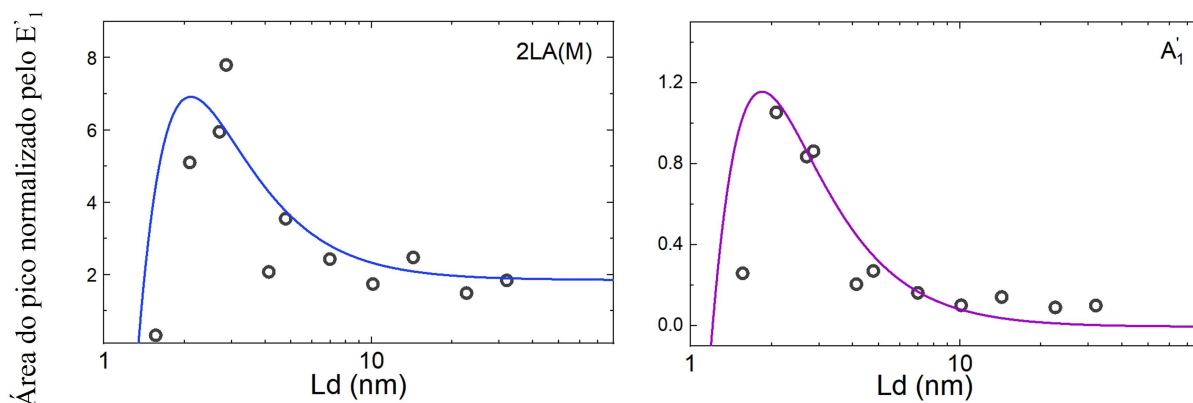


Figura 5.13 - Área abaixo da curva dos modos 2LA(M) e A'_1 , que apresentam um comportamento inesperado de se comportarem como defeito. Os espectros foram normalizados pela área do pico E'_1 em função da distância entre defeitos. Os pontos abertos representam os dados experimentais e as linhas contínuas são curvas do ajuste de modelo de defeitos pontuais. Fonte: Própria autora.

Apesar de explicar a tendência do comportamento dos picos ativados por defeito, o modelo PMD não se ajusta perfeitamente aos dados experimentais. Um ponto a ser discutido aqui é a maneira como o L_d é calculado. Ele é inversamente proporcional à seção de choque dos íons de He com o WS_2 . Os valores da dosagem (σ) foram ajustados a partir de trabalhos realizados anteriormente em grafeno [141] e $MoSe_2$ [15]. Apesar da estrutura cristalina dos três materiais serem similares, os átomos que os compõem são diferentes. Para determinar com mais precisão a distância entre defeitos, o ideal é utilizar outros meios de caracterização, como por exemplo microscopia eletrônica de transmissão.

Mas isso é mais complicado em termos práticos, o que torna o estudo Raman de defeitos interessante pela sua simplicidade. Assim, pode ser que seja necessário reajustar os valores teóricos que utilizamos para calcular a dosagem de íons. Além disso, o modelo de defeitos pontuais é um modelo fenomenológico, que não leva em consideração o tipo de defeito causado (vacância de S ou de W, ou desordem), e foi proposto a partir de experimentos com íons de argônio e gálio, que não muito mais pesados que íons de He utilizados neste trabalho. Isso implica que o impacto dos íons na superfície do WS_2 é menor, e que a efetiva degradação da amostra possa ter sido realizada a partir de mecanismos mais complexos, como por exemplo interação com átomos do substrato.

Ainda assim, foi possível estimar o valor de duas constantes importantes que aparecem no modelo e dizem respeito à natureza do material, r_s e l_e . Na Tabela 5, pode-se visualizar os parâmetros de ajuste da curva para cada pico ativado por defeito. Para obter os valores para o raio de deformação e para o comprimento de correlação do elétron, foi realizado um primeiro ajuste sem restrições sobre a curva do PDM, e calculou-se a média dos valores obtidos. Na sequência, um segundo ajuste foi realizado com esses dois parâmetros (r_s e l_e) fixados. O valor encontrado para o raio de deformação da rede é de

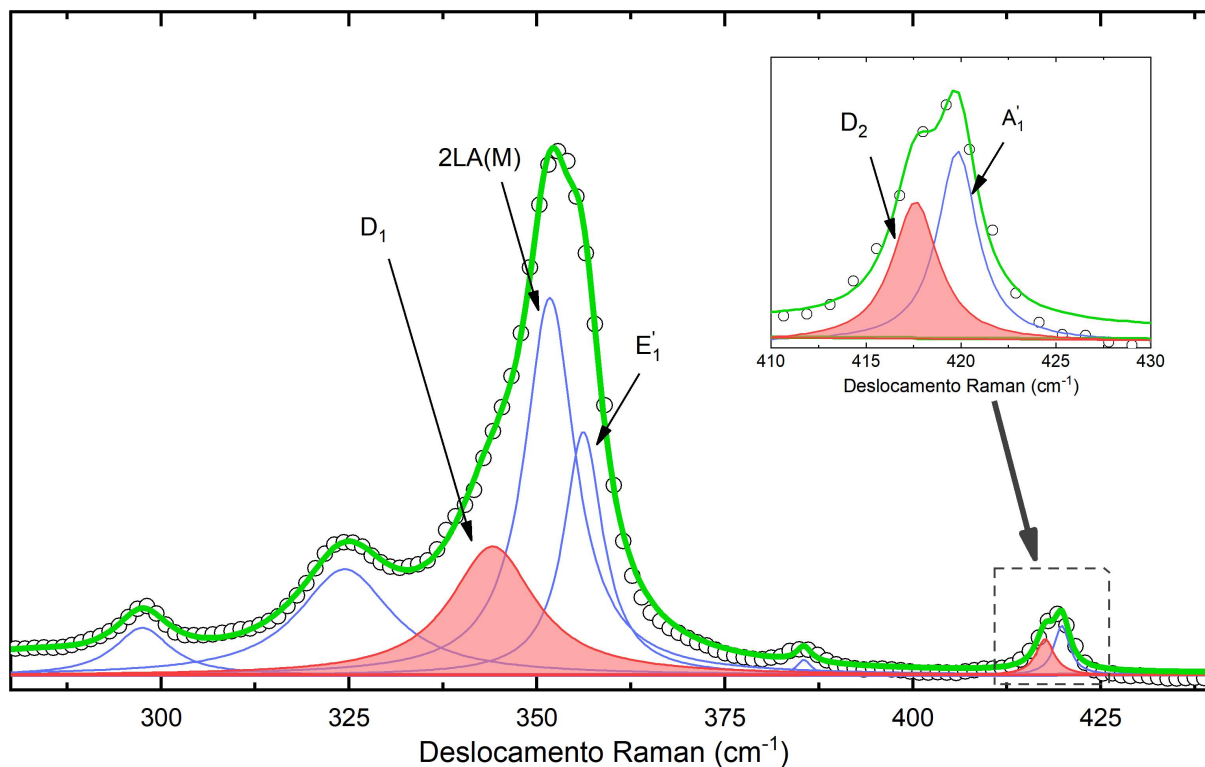


Figura 5.14 - Espectro Raman de monocamada sem bombardeamento de WS₂, evidenciando a região entre 300 e 425 cm⁻¹, onde estão localizados os novos picos ativos por defeitos D₁ e D₂. Fonte: Própria autora.

Pico	C_s	C_a	$r_s(nm)$	$l_e(nm)$
LA(M)	-12	10	0.63	0.40
193cm ⁻¹	-5	3	0.63	0.40
E'' ₂ (M)	-87	56	0.63	0.40
2LA(M)	-100	67	0.63	0.40
A' ₁	-12	9	0.63	0.40

Tabela 5 – Constantes obtidas a partir do ajuste do modelo de defeito pontual para cinco picos ativados por defeitos.

0,63 nm, que é bastante condizente com valores encontrados para o grafeno (1 nm [17] e 0,8 nm [141], para bombardeamento com íons de Ga e He, respectivamente) e para o MoSe₂ (0,8 nm [15]). O motivo do r_s ser um pouco menor pode ser explicado pelo fato de que o átomo de W é muito maior que átomos de C e de Mo, portanto, pode ser que seja mais difícil para um átomo de He entrar na rede, e a vacância deixada pelo átomo de S é menor que a deixada pelo Se. Em relação ao l_e , o valor obtido de 0,40 nm é bem menor que o encontrado anteriormente para o grafeno (3,1 nm [17, 141]), que pode ser explicado pelo fato de que TMDs possuem menos mobilidade de carga que materiais de carbono. Este valor de l_e também é menor que o encontrado para o MoSe₂ (0,5 nm [15]). Já que o tempo de vida do éxciton em temperatura ambiente no WS₂ é menor que o tempo de vida no MoSe₂ [147, 148], então a distância com que um elétron no estado excitado enxerga

um defeito na rede para ser espalhado é menor. Os valores obtidos em cada caso para C_S e C_A dependem do processo Raman e dos fônons envolvidos, e em como cada fônon é espalhado pelos defeitos.

5.2.2 Impacto de defeitos nos espectros de fotoluminescência de WS_2

Além da espectroscopia Raman, outra maneira de caracterizar essas amostras é utilizando a espectroscopia de fotoluminescência. A Figura 5.15 mostra um espectro de PL de uma amostra de WS_2 crescida por CVD sem bombardeamento, onde o pico mais intenso em 1,96 eV é referente ao éxciton A (X_0). Tem-se também a contribuição relevante do trión (X_t) em 1,93 eV, que geralmente é visto à temperatura ambiente em monocamadas desse material.

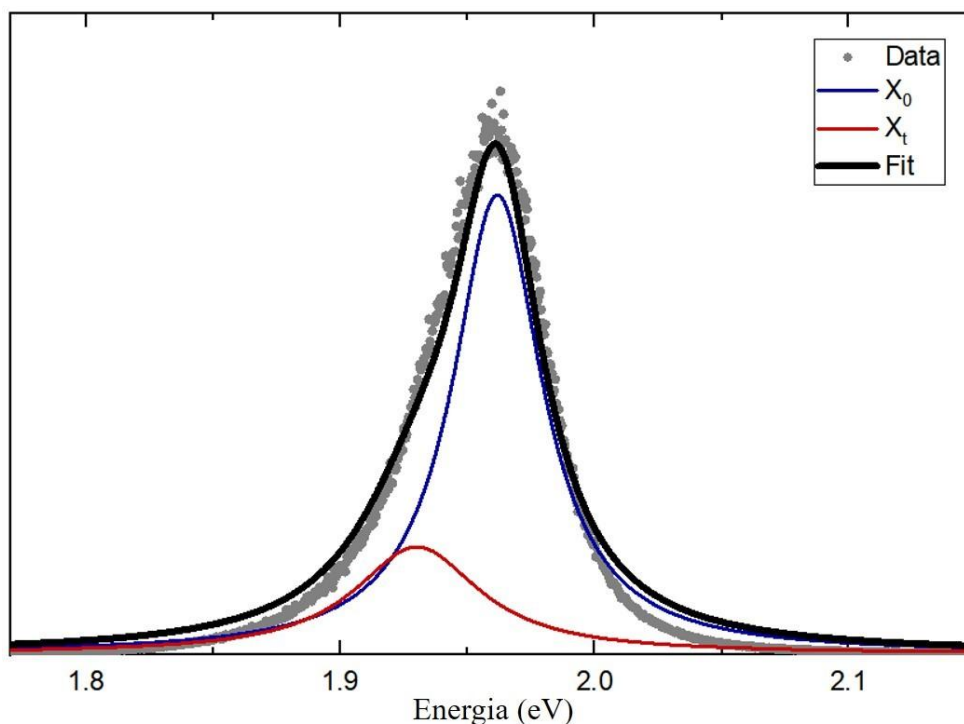


Figura 5.15 - Espectro de fotoluminescência de monocamada de WS_2 crescida por CVD, sem bombardeamento. A emissão dominante é referente ao éxciton neutro X_0 , em 1,96 eV. Fonte: Própria autora.

Assim como feito nos estudos dos espectros Raman, medimos a PL das mesmas amostras bombardeadas com íons de He. A evolução dos espectros de PL em função do número de defeitos pode ser vista na Figura 5.16(a), onde a distância entre defeitos varia de aproximadamente 32 a 2 nm. Nestes espectros é importante se mencionar que a intensidade total da PL cai abruptamente à medida que a concentração de defeitos aumenta. A perda de sinal era esperada, pois a criação de defeitos na rede afeta muito a estrutura de banda eletrônica do material, como veremos a seguir, alterando suas propriedades ópticas e fônicas. Além da queda de intensidade, acontece um deslocamento da posição dos picos

X_0 e X_t de 1,96 e 1,93 para 2,04 e 1,99 eV, respectivamente, progressivamente, à medida que a distância entre defeitos diminui. Isso pode indicar que, independentemente da dose, estamos causando sempre o mesmo tipo de defeito na rede.

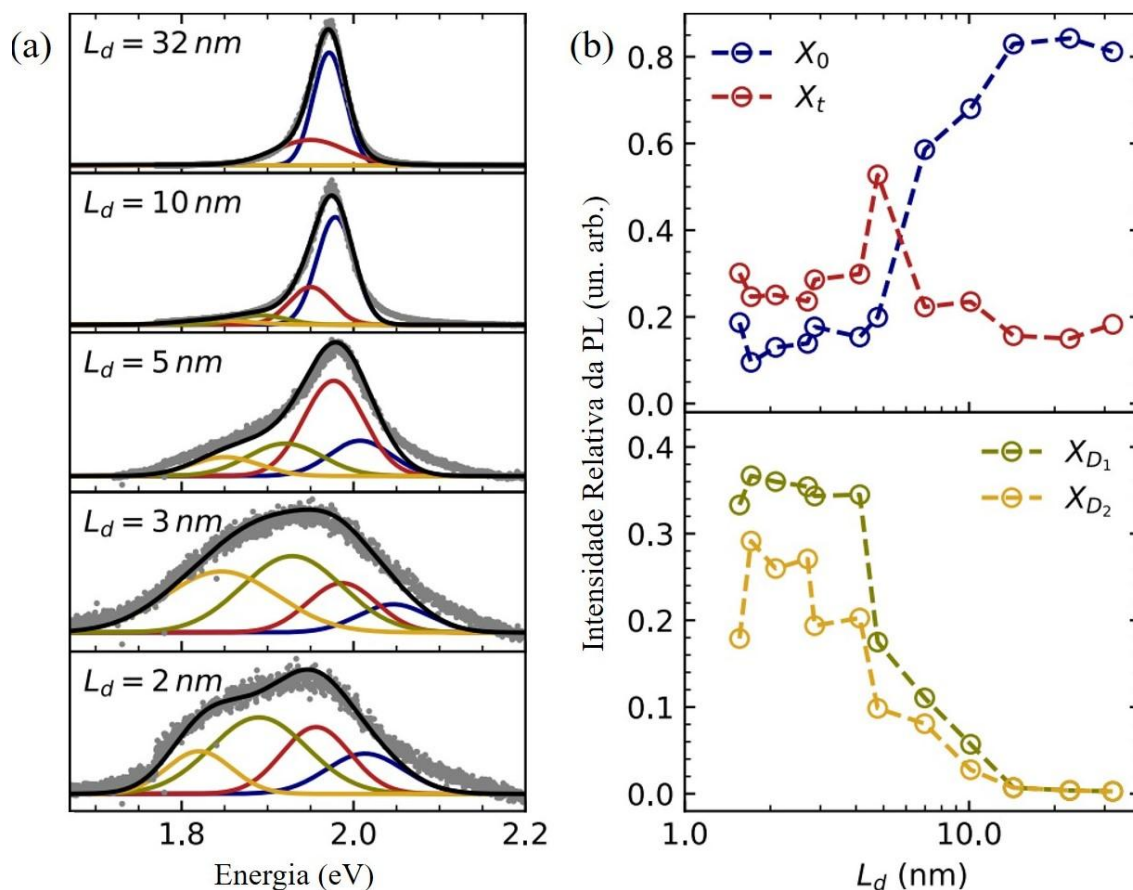


Figura 5.16 - (a) Espectros de fotoluminescência de monocamadas de WS_2 bombardeadas para diferentes valores de distância entre defeitos. Além das contribuições do éxciton X_0 e trión X_t , é possível visualizar o surgimento de outras duas bandas de emissão referentes à introdução de defeitos na rede, X_{D_1} e X_{D_2} . (b) Intensidade relativa dos picos referente aos éxcitons X_0 , X_t , X_{D_1} e X_{D_2} . A normalização foi realizada sobre a área total de cada espectro de PL. Fonte: própria autora.

Na Figura 5.16(b) vemos a intensidade de cada pico normalizado pela área total do espectro de PL. Assim como ocorreu nos processos Raman, as bandas que caracterizam o material (X_0 e X_t) decaíram abruptamente à medida que a concentração de defeitos aumentou. A partir de uma certa dose do bombardeamento, aproximadamente em 5 nm, a contribuição do pico do trión se torna mais relevante do que o pico do X_0 , já que existe uma supressão da emissão excitônica neutra devido a formação de defeitos, somada ao fato de surgirem outros novos picos que podem ser atribuídos ao surgimento de novas bandas eletrônicas vinculadas a defeitos. Neste mesmo ponto, as novas transições ao redor de 1,89 e 1,83 eV, denominados aqui como X_{D_1} e X_{D_2} , respectivamente, ficam cada vez mais relevantes no espectro. O aparecimento destas duas novas emissões são consequência

do surgimento de estados no meio do gap eletrônico que permitem a formação de éxcitons nessa faixa de energia.

Para prevenir a análise subjetiva dos dados, os ajustes de Raman e PL foram tratados com uma rotina escrita em Python, onde o mesmo número de pontos e configurações de picos foram utilizados para ajustar todos os espectros. Assim, a partir destas análises, pode-se fazer uma relação entre os efeitos vistos nos espectros Raman e nos mencionados aqui para a PL. Pelos dados de PL, fica evidente que existe um momento de transição, onde as transições do exciton X_0 e trión se tornam menos relevantes que as emissões dos biéxcitons. Este mesmo ponto de transição também pode ser observado nos espectros Raman, porém de maneira muito mais sutil. Entretanto, se retornarmos às Figuras 5.12 e 5.13, vemos que a área dos picos relacionados a defeitos aumenta abruptamente também ao redor de $L_d \sim 5$ nm, indicando que pode existir um ponto crítico onde as propriedades do WS_2 estão se alterando significativamente.

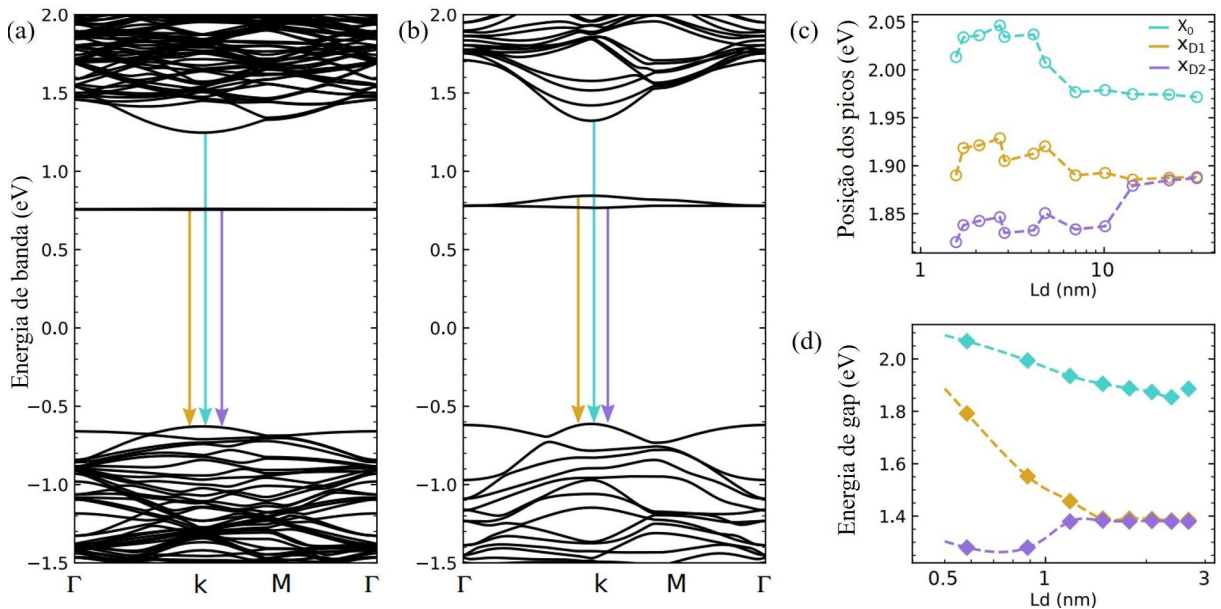


Figura 5.17 - (a) Estruturas de banda eletrônica para supercélulas (a) 7x7 e (b) 3x3 de WS_2 , com uma vacância de enxofre cada. (c) Posição dos picos nos espectros de PL referente a emissão dos éxcitons X_0 , X_{D1} e X_{D2} em função da distância entre defeitos. (d) Energia de *gap* das transições dos mesmos éxcitons mostrados em (c) obtidas teoricamente via DFT. Fonte: própria autora.

Para entender o surgimento das bandas de defeitos nos espectros de PL, foram realizados cálculos de primeiros princípios por DFT, utilizando o software SIESTA, onde foram montadas supercélulas de monocamadas de WS_2 , de tamanhos variando de 2x2 até 9x9. Em cada estrutura foi criada uma vacância de S. Assim, cada amostra contém uma concentração de defeitos diferente. Mais detalhes sobre os métodos computacionais utilizados podem ser vistos no Apêndice A. No capítulo 3, já havíamos mencionado a possibilidade do aparecimento de estados localizados no bandgap do material devido à

presença de defeitos na rede. O que foi visto nas simulações é que para o WS_2 , com vacâncias de enxofre, surgem duas bandas eletrônicas, que inicialmente possuem a mesma energia, mas se separam à medida que a concentração de defeito aumenta, como pode ser visualizado na Figura 5.17(a) e (b), onde as estruturas de banda eletrônica foram obtidas para supercélulas 7×7 e 3×3 , respectivamente. A posição dos picos nos espectros de PL indicam as energias das transições eletrônicas que ocorrem entre estes estados e a banda de valência. Na Figura 5.17(c), podemos visualizar o comportamento da posição dos picos do exciton neutro X_0 e dos dois biéxcitons observados. Como já mencionado anteriormente, o pico de X_0 se desloca para maiores energias, e os picos de X_{D_1} e X_{D_2} se separam em altas concentrações de defeitos, corroborando assim com os resultados teóricos que estão mostrados na Figura 5.17(d).

Análises similares serão realizadas posteriormente para entender a origem dos modos de defeitos no espectro Raman. Através de novas estruturas de fônons que levam em consideração defeitos pontuais na rede, poderemos visualizar em quais pontos podemos excitar um elétron e assim supor o ramo óptico que origina os modos Raman ativados por defeitos.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO

Neste trabalho foram estudadas algumas propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e fonônicas dos dicalcogenetos de metais de transição a base de tungstênio. O objetivo principal era desenvolver uma rota de síntese para o WS_2 e WSe_2 e utilizar algumas técnicas de caracterização, como microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopias Raman e de fotoluminescência, para determinar o tipo de material obtido nas sínteses, tamanho e morfologia, número de camadas, estrutura eletrônica e defeitos na rede cristalina.

A primeira parte do trabalho consistiu na obtenção de cristais de WS_2 e WSe_2 utilizando o método de deposição química a vapor, que permite o crescimento de materiais com alto grau de pureza, diferentes tipos de morfologias e tamanhos. Visto que esses materiais ainda não haviam sido produzidos no laboratório, foi necessário otimizar os parâmetros de síntese, como temperatura, tempo de crescimento, fluxos de gases, massas dos precursores, tipo e proporção de catalisadores.

O crescimento de monocamadas de TMDs de W se mostrou bastante complicada, principalmente devido ao fato de que o óxido de tungstênio, precursor utilizado como fonte de metal, possui temperatura de fusão elevada, dificultando sua evaporação em pressões atmosféricas. Para contornar este problema, foi necessário alterar a montagem do sistema CVD para que todo o vapor de W ficasse confinado o mais próximo possível do substrato de crescimento, além de adicionar sais catalisadores para facilitar a sublimação do metal. Foi realizado um ajuste nos gases que fazem a atmosfera do sistema para que haja mais H_2 , que age como gás redutor do óxido. Após vários testes, foi estabelecido que os parâmetros ideais são 400 mg de calcogênio (selênio ou enxofre), 30 mg de óxido de

tungstênio misturado com NaNO_3 (sendo 10% de sal), com temperatura de crescimento de $950\text{ }^\circ\text{C}$, 290 sccm de Ar, e realizou-se um mapeamento do fluxo de H_2 entre 0 e 30 sccm para cada material. Assim, para ambos os materiais, obteve-se majoritariamente cristais triangulares, hexagonais e dendríticos, de tamanhos que variam entre 5 e $60\text{ }\mu\text{m}$. Apesar de ter sido estabelecida a rota de síntese proposta, há a possibilidade de explorar, em trabalhos futuros, o efeito de outros parâmetros, especialmente temperatura e tipo de catalisador, que alterem a forma e tamanho das monocamadas desses TMDs.

Após a caracterização dos TMDs via espectroscopias Raman e de fotoluminescência, verificando que as monocamadas crescidas possuem alta qualidade e espectros condizentes com outros trabalhos na literatura, foi realizado também um estudo de defeitos estruturais em monocamadas de WS_2 . Para isso, foi feito bombardeamento com íons de He, com várias dosagens, que produziu diferentes concentrações de defeitos na rede cristalina deste material. Observou-se que alguns picos no espectro Raman aumentam de intensidade, e aparecem bandas novas no espectro de PL, à medida que se aumenta o número de defeitos. Esses efeitos estão associados a modos Raman ativados por defeitos, e a aparição de novos estados intermediários a estrutura de banda que permitem as transições eletrônicas observadas na PL.

Os resultados de fotoluminescência foram corroborados com situações teóricas via DFT, onde monocamadas de WS_2 foram construídas com tamanhos variando de 2×2 até 9×9 , cada uma contendo uma vacância de enxofre. Com isso, tem-se uma simulação de diferentes concentrações de defeitos. A partir das estruturas de banda com defeitos, foram encontrados dois novos estados eletrônicos que se comportam de maneira semelhante aos picos de emissão dos biéxcitons observados na PL. Já para se estudar a origem dos novos modos Raman encontrados, simulações parecidas estão sendo realizadas, onde a partir da dispersão de fônons poderemos supor os ramos ópticos que originam os modos D_1 e D_2 .

A partir dos resultados obtidos nesta dissertação, outros trabalhos estão sendo explorados, como por exemplo o efeito de diferentes catalisadores no crescimento de TMDs de molibdênio e tungstênio, produção de heteroestruturas (verticais e laterais) pelo método de CVD e/ou por mecanismos de transferências. Além disso, a conclusão deste trabalho permitiu o início de novos estudos de defeitos estruturais unidimensionais, produzidos por litografia de feixe de íons de He, onde estamos estudando a anisotropia de alguns modos Raman.

REFERÊNCIAS

- 1 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D.-e. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004. Citado nas páginas 19 e 22.
- 2 Y. Liu, X. Dong, and P. Chen, “Biological and chemical sensors based on graphene materials,” *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 6, pp. 2283–2307, 2012. Citado na página 19.
- 3 R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, and B. Scrosati, “The role of graphene for electrochemical energy storage,” *Nature materials*, vol. 14, no. 3, pp. 271–279, 2015. Citado na página 19.
- 4 W. Yang and C. Wang, “Graphene and the related conductive inks for flexible electronics,” *Journal of materials chemistry C*, vol. 4, no. 30, pp. 7193–7207, 2016. Citado na página 19.
- 5 J. R. Schaibley, H. Yu, G. Clark, P. Rivera, J. S. Ross, K. L. Seyler, W. Yao, and X. Xu, “Valleytronics in 2d materials,” *Nature Reviews Materials*, vol. 1, no. 11, pp. 1–15, 2016. Citado na página 19.
- 6 R. Lv, J. A. Robinson, R. E. Schaak, D. Sun, Y. Sun, T. E. Mallouk, and M. Terrones, “Transition metal dichalcogenides and beyond: synthesis, properties, and applications of single-and few-layer nanosheets,” *Accounts of chemical research*, vol. 48, no. 1, pp. 56–64, 2015. Citado na página 19.
- 7 K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, “Atomically thin mos 2: a new direct-gap semiconductor,” *Physical review letters*, vol. 105, no. 13, p. 136805, 2010. Citado nas páginas 19 e 30.
- 8 A. M. Jones, H. Yu, N. J. Ghimire, S. Wu, G. Aivazian, J. S. Ross, B. Zhao, J. Yan, D. G. Mandrus, D. Xiao, *et al.*, “Optical generation of excitonic valley coherence in monolayer wse₂,” *Nature nanotechnology*, vol. 8, no. 9, pp. 634–638, 2013. Citado nas páginas 20 e 51.

- 9 M. S. Kim, S. J. Yun, Y. Lee, C. Seo, G. H. Han, K. K. Kim, Y. H. Lee, and J. Kim, "Biexciton emission from edges and grain boundaries of triangular ws₂ monolayers," *ACS nano*, vol. 10, no. 2, pp. 2399–2405, 2016. Citado na página 20.
- 10 T. Mueller and E. Malic, "Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors," *npj 2D Materials and Applications*, vol. 2, no. 1, pp. 1–12, 2018. Citado na página 20.
- 11 W. Choi, N. Choudhary, G. H. Han, J. Park, D. Akinwande, and Y. H. Lee, "Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications," *Materials Today*, vol. 20, no. 3, pp. 116–130, 2017. Citado na página 20.
- 12 R. Yan, J. R. Simpson, S. Bertolazzi, J. Brivio, M. Watson, X. Wu, A. Kis, T. Luo, A. R. Hight Walker, and H. G. Xing, "Thermal conductivity of monolayer molybdenum disulfide obtained from temperature-dependent raman spectroscopy," *ACS nano*, vol. 8, no. 1, pp. 986–993, 2014. Citado na página 20.
- 13 A. P. Nayak, T. Pandey, D. Voiry, J. Liu, S. T. Moran, A. Sharma, C. Tan, C.-H. Chen, L.-J. Li, M. Chhowalla, *et al.*, "Pressure-dependent optical and vibrational properties of monolayer molybdenum disulfide," *Nano letters*, vol. 15, no. 1, pp. 346–353, 2015. Citado na página 20.
- 14 M. Ghorbani-Asl, S. Borini, A. Kuc, and T. Heine, "Strain-dependent modulation of conductivity in single-layer transition-metal dichalcogenides," *Physical Review B*, vol. 87, no. 23, p. 235434, 2013. Citado na página 20.
- 15 F. C. O. Maia, I. O. Maciel, D. V. P. Massote, B. S. Archanjo, C. Legnani, W. G. Quirino, V. C. G. de Oliveira, and B. Fregneaud, "Defect activated optical raman modes in single layer mose₂," *Nanotechnology*, vol. 32, no. 46, p. 465302, 2021. Citado nas páginas 20, 49, 50, 70, 72, 75 e 76.
- 16 L. Wu, C. Cong, J. Shang, W. Yang, Y. Chen, J. Zhou, W. Ai, Y. Wang, S. Feng, H. Zhang, *et al.*, "Raman scattering investigation of twisted ws₂/mos₂ heterostructures: interlayer mechanical coupling versus charge transfer," *Nano Research*, vol. 14, no. 7, pp. 2215–2223, 2021. Citado na página 20.
- 17 L. G. Cançado, A. Jorio, E. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. d. O. Moutinho, A. Lombardo, T. Kulmala, and A. C. Ferrari, "Quantifying defects in graphene via raman spectroscopy at different excitation energies," *Nano letters*, vol. 11, no. 8, pp. 3190–3196, 2011. Citado nas páginas 21, 47, 48, 49, 71, 73 e 76.
- 18 R. Holinski and J. Gänshelmer, "A study of the lubricating mechanism of molybdenum disulfide," *Wear*, vol. 19, no. 3, pp. 329–342, 1972. Citado na página 22.
- 19 H. Fang, S. Chuang, T. C. Chang, K. Takei, T. Takahashi, and A. Javey, "High-performance single layered wse₂ p-fets with chemically doped contacts," *Nano letters*, vol. 12, no. 7, pp. 3788–3792, 2012. Citado na página 22.
- 20 N. Flöry, A. Jain, P. Bharadwaj, M. Parzefall, T. Taniguchi, K. Watanabe, and L. Novotny, "A wse₂/mose₂ heterostructure photovoltaic device," *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 12, p. 123106, 2015. Citado na página 22.

- 21 R. Frindt, "Single crystals of mos₂ several molecular layers thick," *Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. 4, pp. 1928–1929, 1966. Citado na página 22.
- 22 P. Joensen, R. Frindt, and S. R. Morrison, "Single-layer mos₂," *Materials research bulletin*, vol. 21, no. 4, pp. 457–461, 1986. Citado na página 22.
- 23 D. Jariwala, T. J. Marks, and M. C. Hersam, "Mixed-dimensional van der waals heterostructures," *Nature materials*, vol. 16, no. 2, pp. 170–181, 2017. Citado na página 22.
- 24 M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, and H. Zhang, "The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets," *Nature chemistry*, vol. 5, no. 4, pp. 263–275, 2013. Citado na página 23.
- 25 J. Ribeiro-Soares, R. Almeida, E. B. Barros, P. T. Araujo, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, and A. Jorio, "Group theory analysis of phonons in two-dimensional transition metal dichalcogenides," *Physical Review B*, vol. 90, no. 11, p. 115438, 2014. Citado nas páginas 23, 24 e 25.
- 26 N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Física do estado sólido*. Cengage Learning, 2011. Citado na página 23.
- 27 A. V. Kolobov and J. Tominaga, *Two-dimensional transition-metal dichalcogenides*, vol. 239. Springer, 2016. Citado nas páginas 24, 29, 30 e 54.
- 28 R. Roldán, J. A. Silva-Guillén, M. P. López-Sancho, F. Guinea, E. Cappelluti, and P. Ordejón, "Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides mx₂ (m= mo, w and x= s, se)," *Annalen der Physik*, vol. 526, no. 9-10, pp. 347–357, 2014. Citado nas páginas 26, 27, 30 e 41.
- 29 P. Atkins, L. Jones, and L. Laverman, *Princípios de Química-: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. Bookman Editora, 2018. Citado na página 26.
- 30 Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, "Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides," *Nature nanotechnology*, vol. 7, no. 11, pp. 699–712, 2012. Citado nas páginas 26 e 54.
- 31 P. Hohenberg, W. Kohn, and L. Sham, "The beginnings and some thoughts on the future," in *Advances in Quantum Chemistry*, vol. 21, pp. 7–26, Elsevier, 1990. Citado na página 26.
- 32 N. H. Morgon and K. R. Coutinho, "Métodos de química teórica e modelagem molecular," 2007. Citado nas páginas 26 e 96.
- 33 C. Goringe, D. Bowler, and E. Hernandez, "Tight-binding modelling of materials," *Reports on Progress in Physics*, vol. 60, no. 12, p. 1447, 1997. Citado na página 26.
- 34 B. Peng, H. Zhang, H. Shao, Y. Xu, X. Zhang, and H. Zhu, "Thermal conductivity of monolayer mos₂, mose₂, and ws₂: interplay of mass effect, interatomic bonding and anharmonicity," *RSC advances*, vol. 6, no. 7, pp. 5767–5773, 2016. Citado na página 27.

- 35 J. Padilha, H. Peelaers, A. Janotti, and C. Van de Walle, “Nature and evolution of the band-edge states in mos 2: From monolayer to bulk,” *Physical Review B*, vol. 90, no. 20, p. 205420, 2014. Citado na página 28.
- 36 X. Duan, C. Wang, A. Pan, R. Yu, and X. Duan, “Two-dimensional transition metal dichalcogenides as atomically thin semiconductors: opportunities and challenges,” *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 24, pp. 8859–8876, 2015. Citado na página 28.
- 37 M. Tebyetekerwa, J. Zhang, Z. Xu, T. N. Truong, Z. Yin, Y. Lu, S. Ramakrishna, D. Macdonald, and H. T. Nguyen, “Mechanisms and applications of steady-state photoluminescence spectroscopy in two-dimensional transition-metal dichalcogenides,” *ACS nano*, vol. 14, no. 11, pp. 14579–14604, 2020. Citado na página 27.
- 38 T. Verhagen, V. L. Guerra, G. Haider, M. Kalbac, and J. Vejpravova, “Towards the evaluation of defects in mos 2 using cryogenic photoluminescence spectroscopy,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 5, pp. 3019–3028, 2020. Citado na página 28.
- 39 W. Jie, Z. Yang, G. Bai, and J. Hao, “Luminescence in 2d materials and van der waals heterostructures,” *Advanced Optical Materials*, vol. 6, no. 10, p. 1701296, 2018. Citado na página 28.
- 40 Y.-H. Chang, W. Zhang, Y. Zhu, Y. Han, J. Pu, J.-K. Chang, W.-T. Hsu, J.-K. Huang, C.-L. Hsu, M.-H. Chiu, *et al.*, “Monolayer mose2 grown by chemical vapor deposition for fast photodetection,” *ACS nano*, vol. 8, no. 8, pp. 8582–8590, 2014. Citado na página 28.
- 41 C. Kittel, *Introdução À Física Do Estado Sólido*. Grupo Gen-LTC, 2000. Citado nas páginas 28, 30, 36 e 38.
- 42 X. Zhang, X.-F. Qiao, W. Shi, J.-B. Wu, D.-S. Jiang, and P.-H. Tan, “Phonon and raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material,” *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 9, pp. 2757–2785, 2015. Citado nas páginas 29 e 38.
- 43 H. Terrones, E. D. Corro, S. Feng, J. Poumirol, D. Rhodes, D. Smirnov, N. Pradhan, Z. Lin, M. Nguyen, A. Elías, *et al.*, “New first order raman-active modes in few layered transition metal dichalcogenides,” *Scientific reports*, vol. 4, no. 1, pp. 1–9, 2014. Citado nas páginas 29 e 71.
- 44 A. Thilagam, “Exciton complexes in low dimensional transition metal dichalcogenides,” *Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 5, p. 053523, 2014. Citado na página 29.
- 45 A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, O. B. Aslan, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, and T. F. Heinz, “Exciton binding energy and nonhydrogenic rydberg series in monolayer ws 2,” *Physical review letters*, vol. 113, no. 7, p. 076802, 2014. Citado na página 29.
- 46 K. Noori, N. L. Q. Cheng, F. Xuan, and S. Y. Quek, “Dielectric screening by 2d substrates,” *2D Materials*, vol. 6, no. 3, p. 035036, 2019. Citado na página 30.

- 47 G. Moody, C. Kavir Dass, K. Hao, C.-H. Chen, L.-J. Li, A. Singh, K. Tran, G. Clark, X. Xu, G. Berghäuser, *et al.*, “Intrinsic homogeneous linewidth and broadening mechanisms of excitons in monolayer transition metal dichalcogenides,” *Nature communications*, vol. 6, no. 1, pp. 1–6, 2015. Citado na página 30.
- 48 S. Shree, M. Semina, C. Robert, B. Han, T. Amand, A. Balocchi, M. Manca, E. Courtade, X. Marie, T. Taniguchi, *et al.*, “Exciton-phonon coupling in mose2 monolayers,” *arXiv preprint arXiv:1804.06340*, 2018. Citado na página 30.
- 49 X. Xu, W. Yao, D. Xiao, and T. F. Heinz, “Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides,” *Nature Physics*, vol. 10, no. 5, pp. 343–350, 2014. Citado na página 30.
- 50 H. Yuan, M. S. Bahramy, K. Morimoto, S. Wu, K. Nomura, B.-J. Yang, H. Shimotani, R. Suzuki, M. Toh, C. Kloc, *et al.*, “Zeeman-type spin splitting controlled by an electric field,” *Nature Physics*, vol. 9, no. 9, pp. 563–569, 2013. Citado na página 30.
- 51 A. Ramasubramaniam, “Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides,” *Physical Review B*, vol. 86, no. 11, p. 115409, 2012. Citado na página 30.
- 52 F. E. Riche, “Propriedades óticas e dinâmica de vale de estados excitônicos em monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição,” 2020. Citado nas páginas 31 e 33.
- 53 T. Cao, G. Wang, W. Han, H. Ye, C. Zhu, J. Shi, Q. Niu, P. Tan, E. Wang, B. Liu, *et al.*, “Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide,” *Nature communications*, vol. 3, no. 1, pp. 1–5, 2012. Citado na página 30.
- 54 H. Zeng, G.-B. Liu, J. Dai, Y. Yan, B. Zhu, R. He, L. Xie, S. Xu, X. Chen, W. Yao, *et al.*, “Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides,” *Scientific reports*, vol. 3, no. 1, pp. 1–5, 2013. Citado na página 30.
- 55 I. Kylänpää and H.-P. Komsa, “Binding energies of exciton complexes in transition metal dichalcogenide monolayers and effect of dielectric environment,” *Physical Review B*, vol. 92, no. 20, p. 205418, 2015. Citado nas páginas 31 e 33.
- 56 W. Zhao, Z. Ghorannevis, L. Chu, M. Toh, C. Kloc, P.-H. Tan, and G. Eda, “Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of ws2 and wse2,” *ACS nano*, vol. 7, no. 1, pp. 791–797, 2013. Citado na página 32.
- 57 C. Shwe and M. Gal, “Characterisation of semiconductors by differential reflectance spectroscopy,” *Australian journal of physics*, vol. 44, no. 6, pp. 705–718, 1991. Citado na página 31.
- 58 H.-L. Liu, C.-C. Shen, S.-H. Su, C.-L. Hsu, M.-Y. Li, and L.-J. Li, “Optical properties of monolayer transition metal dichalcogenides probed by spectroscopic ellipsometry,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 20, p. 201905, 2014. Citado na página 32.
- 59 M. Bernardi, M. Palummo, and J. C. Grossman, “Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials,” *Nano letters*, vol. 13, no. 8, pp. 3664–3670, 2013. Citado na página 33.

- 60 M. Van der Donck, M. Zarenia, and F. Peeters, “Excitons, trions, and biexcitons in transition-metal dichalcogenides: magnetic-field dependence,” *Physical Review B*, vol. 97, no. 19, p. 195408, 2018. Citado na página 33.
- 61 C. Zhang, H. Wang, W. Chan, C. Manolatu, and F. Rana, “Absorption of light by excitons and trions in monolayers of metal dichalcogenide mos 2: Experiments and theory,” *Physical Review B*, vol. 89, no. 20, p. 205436, 2014. Citado na página 33.
- 62 S. Mosca, C. Conti, N. Stone, and P. Matousek, “Spatially offset raman spectroscopy,” *Nature Reviews Methods Primers*, vol. 1, no. 1, pp. 1–16, 2021. Citado na página 34.
- 63 J. M. F. Bassalo, *Eletrodinâmica clássica*. Editora Livraria da Física, 2007. Citado nas páginas 35 e 36.
- 64 A. Jorio, M. S. Dresselhaus, R. Saito, and G. Dresselhaus, *Raman spectroscopy in graphene related systems*. John Wiley & Sons, 2011. Citado nas páginas 35 e 36.
- 65 J. J. Sakurai and J. Napolitano, *Mecânica quântica moderna*. bookman, 2013. Citado nas páginas 36 e 38.
- 66 J. T. Devreese, A. B. Kunz, and T. C. Collins, *Elementary Excitations in Solids, Molecules, and Atom: Part B*, vol. 2. Springer Science & Business Media, 2013. Citado na página 36.
- 67 J.-U. Lee and H. Cheong, “Resonance raman effects in transition metal dichalcogenides,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 49, no. 1, pp. 66–75, 2018. Citado na página 37.
- 68 B. R. Carvalho, Y. Wang, S. Mignuzzi, D. Roy, M. Terrones, C. Fantini, V. H. Crespi, L. M. Malard, and M. A. Pimenta, “Intervalley scattering by acoustic phonons in two-dimensional mos2 revealed by double-resonance raman spectroscopy,” *Nature communications*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2017. Citado na página 38.
- 69 B. R. de Carvalho, “Raman spectroscopy in mos2-type transition-metal dichalcogenides,” 2017. Citado na página 38.
- 70 M. Calandra, “Chemically exfoliated single-layer mos 2: Stability, lattice dynamics, and catalytic adsorption from first principles,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 24, p. 245428, 2013. Citado na página 38.
- 71 J. Ribeiro-Soares, R. Almeida, E. B. Barros, P. T. Araujo, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, and A. Jorio, “Group theory analysis of phonons in two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *Physical Review B*, vol. 90, no. 11, p. 115438, 2014. Citado na página 38.
- 72 W. Zhao, Z. Ghorannevis, K. K. Amara, J. R. Pang, M. Toh, X. Zhang, C. Kloc, P. H. Tan, and G. Eda, “Lattice dynamics in mono-and few-layer sheets of ws 2 and wse 2,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 20, pp. 9677–9683, 2013. Citado nas páginas 39 e 43.
- 73 X.-M. Zhao, H.-y. Liu, A. F. Goncharov, Z.-W. Zhao, V. V. Struzhkin, H.-K. Mao, A. G. Gavriluk, and X.-J. Chen, “Pressure effect on the electronic, structural, and vibrational properties of layered 2 h- mote 2,” *Physical Review B*, vol. 99, no. 2, p. 024111, 2019. Citado na página 39.

- 74 Q.-H. Tan, Y.-J. Sun, X.-L. Liu, Y. Zhao, Q. Xiong, P.-H. Tan, and J. Zhang, "Observation of forbidden phonons, fano resonance and dark excitons by resonance raman scattering in few-layer ws₂," *2D Materials*, vol. 4, no. 3, p. 031007, 2017. Citado na página 39.
- 75 A. Berkdemir, H. R. Gutiérrez, A. R. Botello-Méndez, N. Perea-López, A. L. Elías, C.-I. Chia, B. Wang, V. H. Crespi, F. López-Urías, J.-C. Charlier, *et al.*, "Identification of individual and few layers of ws₂ using raman spectroscopy," *Scientific reports*, vol. 3, no. 1, pp. 1–8, 2013. Citado nas páginas 39, 41 e 71.
- 76 E. del Corro, A. Botello-Méndez, Y. Gillet, A. L. Elias, H. Terrones, S. Feng, C. Fantini, D. Rhodes, N. Pradhan, L. Balicas, *et al.*, "Atypical exciton–phonon interactions in ws₂ and wse₂ monolayers revealed by resonance raman spectroscopy," *Nano letters*, vol. 16, no. 4, pp. 2363–2368, 2016. Citado nas páginas 40, 41, 42 e 71.
- 77 C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone, and S. Ryu, "Anomalous lattice vibrations of single-and few-layer mos₂," *ACS nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2695–2700, 2010. Citado na página 40.
- 78 E. Del Corro, H. Terrones, A. Elias, C. Fantini, S. Feng, M. A. Nguyen, T. E. Mallouk, M. Terrones, and M. A. Pimenta, "Excited excitonic states in 1l, 2l, 3l, and bulk wse₂ observed by resonant raman spectroscopy," *Acs Nano*, vol. 8, no. 9, pp. 9629–9635, 2014. Citado nas páginas 42 e 49.
- 79 Y. Zhao, S. Han, J. Zhang, and L. Tong, "Helicity-resolved resonant raman spectroscopy of layered ws₂," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 52, no. 2, pp. 525–531, 2021. Citado na página 41.
- 80 Y. Ding, W. Zheng, Z. Lin, R. Zhu, M. Jin, Y. Zhu, and F. Huang, "Raman tensor of layered ws₂," *Science China Materials*, vol. 63, no. 9, pp. 1848–1854, 2020. Citado na página 41.
- 81 M. Jin, W. Zheng, Y. Ding, Y. Zhu, W. Wang, and F. Huang, "Raman tensor of wse₂ via angle-resolved polarized raman spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 48, pp. 29337–29342, 2019. Citado na página 41.
- 82 S. M. Hus and A.-P. Li, "Spatially-resolved studies on the role of defects and boundaries in electronic behavior of 2d materials," *Progress in Surface Science*, vol. 92, no. 3, pp. 176–201, 2017. Citado na página 45.
- 83 Z. Ni, L. Ponomarenko, R. Nair, R. Yang, S. Anissimova, I. Grigorieva, F. Schedin, P. Blake, Z. Shen, E. Hill, *et al.*, "On resonant scatterers as a factor limiting carrier mobility in graphene," *Nano letters*, vol. 10, no. 10, pp. 3868–3872, 2010. Citado na página 44.
- 84 H. Qiu, T. Xu, Z. Wang, W. Ren, H. Nan, Z. Ni, Q. Chen, S. Yuan, F. Miao, F. Song, *et al.*, "Hopping transport through defect-induced localized states in molybdenum disulphide," *Nature communications*, vol. 4, no. 1, pp. 1–6, 2013. Citado nas páginas 44 e 50.
- 85 G.-H. Lee, R. C. Cooper, S. J. An, S. Lee, A. Van Der Zande, N. Petrone, A. G. Hammerberg, C. Lee, B. Crawford, W. Oliver, *et al.*, "High-strength

- chemical-vapor-deposited graphene and grain boundaries,” *science*, vol. 340, no. 6136, pp. 1073–1076, 2013. Citado nas páginas 44 e 46.
- 86 W. Zhao, Y. Wang, Z. Wu, W. Wang, K. Bi, Z. Liang, J. Yang, Y. Chen, Z. Xu, and Z. Ni, “Defect-engineered heat transport in graphene: a route to high efficient thermal rectification,” *Scientific reports*, vol. 5, no. 1, pp. 1–11, 2015. Citado na página 44.
- 87 A. Nipane, D. Karmakar, N. Kaushik, S. Karande, and S. Lodha, “Few-layer mos2 p-type devices enabled by selective doping using low energy phosphorus implantation,” *ACS nano*, vol. 10, no. 2, pp. 2128–2137, 2016. Citado na página 44.
- 88 F. Banhart, J. Kotakoski, and A. V. Krashenninnikov, “Structural defects in graphene,” *ACS nano*, vol. 5, no. 1, pp. 26–41, 2011. Citado nas páginas 44 e 46.
- 89 W. Zhou, X. Zou, S. Najmaei, Z. Liu, Y. Shi, J. Kong, J. Lou, P. M. Ajayan, B. I. Yakobson, and J.-C. Idrobo, “Intrinsic structural defects in monolayer molybdenum disulfide,” *Nano letters*, vol. 13, no. 6, pp. 2615–2622, 2013. Citado nas páginas 44, 45 e 47.
- 90 E. Kim, C. Ko, K. Kim, Y. Chen, J. Suh, S.-G. Ryu, K. Wu, X. Meng, A. Suslu, S. Tongay, *et al.*, “Site selective doping of ultrathin metal dichalcogenides by laser-assisted reaction,” *Advanced Materials*, vol. 28, no. 2, pp. 341–346, 2016. Citado na página 44.
- 91 Y. Rong, Y. Sheng, M. Pacios, X. Wang, Z. He, H. Bhaskaran, and J. H. Warner, “Electroluminescence dynamics across grain boundary regions of monolayer tungsten disulfide,” *ACS nano*, vol. 10, no. 1, pp. 1093–1100, 2016. Citado na página 44.
- 92 H. Nan, Z. Wang, W. Wang, Z. Liang, Y. Lu, Q. Chen, D. He, P. Tan, F. Miao, X. Wang, *et al.*, “Strong photoluminescence enhancement of mos2 through defect engineering and oxygen bonding,” *ACS nano*, vol. 8, no. 6, pp. 5738–5745, 2014. Citado na página 45.
- 93 L. Ci, L. Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Y. Li, A. Srivastava, Z. Wang, K. Storr, L. Balicas, *et al.*, “Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains,” *Nature materials*, vol. 9, no. 5, pp. 430–435, 2010. Citado na página 46.
- 94 Z. Zafar, Z. H. Ni, X. Wu, Z. X. Shi, H. Y. Nan, J. Bai, and L. T. Sun, “Evolution of raman spectra in nitrogen doped graphene,” *Carbon*, vol. 61, pp. 57–62, 2013. Citado na página 46.
- 95 H.-P. Komsa, J. Kotakoski, S. Kurasch, O. Lehtinen, U. Kaiser, and A. V. Krashenninnikov, “Two-dimensional transition metal dichalcogenides under electron irradiation: defect production and doping,” *Physical review letters*, vol. 109, no. 3, p. 035503, 2012. Citado na página 46.
- 96 B. W. Jeong, J. Ihm, and G.-D. Lee, “Stability of dislocation defect with two pentagon-heptagon pairs in graphene,” *Physical Review B*, vol. 78, no. 16, p. 165403, 2008. Citado na página 46.

- 97 H.-P. Komsa, S. Kurasch, O. Lehtinen, U. Kaiser, and A. V. Krasheninnikov, "From point to extended defects in two-dimensional mos 2: Evolution of atomic structure under electron irradiation," *Physical Review B*, vol. 88, no. 3, p. 035301, 2013. Citado na página 46.
- 98 X. Zou, Y. Liu, and B. I. Yakobson, "Predicting dislocations and grain boundaries in two-dimensional metal-disulfides from the first principles," *Nano letters*, vol. 13, no. 1, pp. 253–258, 2013. Citado na página 46.
- 99 S.-M. Lee, J.-H. Kim, and J.-H. Ahn, "Graphene as a flexible electronic material: mechanical limitations by defect formation and efforts to overcome," *Materials Today*, vol. 18, no. 6, pp. 336–344, 2015. Citado na página 46.
- 100 S. Chen, J. Gao, B. M. Srinivasan, G. Zhang, M. Yang, J. Chai, S. Wang, D. Chi, and Y.-W. Zhang, "Revealing the grain boundary formation mechanism and kinetics during polycrystalline mos2 growth," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 11, no. 49, pp. 46090–46100, 2019. Citado na página 46.
- 101 Y.-C. Lin, T. Björkman, H.-P. Komsa, P.-Y. Teng, C.-H. Yeh, F.-S. Huang, K.-H. Lin, J. Jadczyk, Y.-S. Huang, P.-W. Chiu, *et al.*, "Three-fold rotational defects in two-dimensional transition metal dichalcogenides," *Nature communications*, vol. 6, no. 1, pp. 1–6, 2015. Citado nas páginas 46 e 47.
- 102 A. Merlen, J. G. Buijnsters, and C. Pardanaud, "A guide to and review of the use of multiwavelength raman spectroscopy for characterizing defective aromatic carbon solids: From graphene to amorphous carbons," *Coatings*, vol. 7, no. 10, p. 153, 2017. Citado na página 47.
- 103 D. Cao, T. Shen, P. Liang, X. Chen, and H. Shu, "Role of chemical potential in flake shape and edge properties of monolayer mos2," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 8, pp. 4294–4301, 2015. Citado na página 47.
- 104 Y. Li, Z. Zhou, S. Zhang, and Z. Chen, "Mos2 nanoribbons: high stability and unusual electronic and magnetic properties," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 49, pp. 16739–16744, 2008. Citado na página 47.
- 105 A. C. Ferrari and D. M. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene," *Nature nanotechnology*, vol. 8, no. 4, pp. 235–246, 2013. Citado na página 48.
- 106 L. G. Cançado, M. G. Da Silva, E. H. M. Ferreira, F. Hof, K. Kampioti, K. Huang, A. Pénicaud, C. A. Achete, R. B. Capaz, and A. Jorio, "Disentangling contributions of point and line defects in the raman spectra of graphene-related materials," *2D Materials*, vol. 4, no. 2, p. 025039, 2017. Citado na página 47.
- 107 M. M. Lucchese, F. Stavale, E. M. Ferreira, C. Vilani, M. V. d. O. Moutinho, R. B. Capaz, C. A. Achete, and A. Jorio, "Quantifying ion-induced defects and raman relaxation length in graphene," *Carbon*, vol. 48, no. 5, pp. 1592–1597, 2010. Citado na página 47.
- 108 Z. Wu and Z. Ni, "Spectroscopic investigation of defects in two-dimensional materials," *Nanophotonics*, vol. 6, no. 6, pp. 1219–1237, 2017. Citado nas páginas 48 e 51.

- 109 C. Rice, R. Young, R. Zan, U. Bangert, D. Wolverson, T. Georgiou, R. Jalil, and K. Novoselov, "Raman-scattering measurements and first-principles calculations of strain-induced phonon shifts in monolayer mos 2," *Physical Review B*, vol. 87, no. 8, p. 081307, 2013. Citado na página 48.
- 110 S. Mignuzzi, A. J. Pollard, N. Bonini, B. Brennan, I. S. Gilmore, M. A. Pimenta, D. Richards, and D. Roy, "Effect of disorder on raman scattering of single-layer mo s 2," *Physical Review B*, vol. 91, no. 19, p. 195411, 2015. Citado nas páginas 49, 50 e 72.
- 111 W. M. Parkin, A. Balan, L. Liang, P. s. Masih Da, M. Lamparski, C. H. Naylor, J. A. Rodríguez-Manzo, A. T. C. Johnson, V. Meunier, and M. Drndić, "Raman shifts in electron-irradiated monolayer mos2," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 10, no. 4, pp. 4134–42, 2016. Citado na página 49.
- 112 S. Tongay, J. Suh, C. Ataca, W. Fan, A. Luce, J. S. Kang, J. Liu, C. Ko, R. Raghunathanan, J. Zhou, *et al.*, "Defects activated photoluminescence in two-dimensional semiconductors: interplay between bound, charged and free excitons," *Scientific reports*, vol. 3, no. 1, pp. 1–5, 2013. Citado nas páginas 50 e 52.
- 113 S. Salehi and A. Saffarzadeh, "Atomic defect states in monolayers of mos2 and ws2," *surface science*, vol. 651, pp. 215–221, 2016. Citado na página 51.
- 114 T. Schmidt, K. Lischka, and W. Zulehner, "Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors," *Physical Review B*, vol. 45, no. 16, p. 8989, 1992. Citado na página 51.
- 115 S. Rudin, T. Reinecke, and B. Segall, "Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors," *Physical Review B*, vol. 42, no. 17, p. 11218, 1990. Citado na página 51.
- 116 J. Huang, T. B. Hoang, and M. H. Mikkelsen, "Probing the origin of excitonic states in monolayer wse2," *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, pp. 1–7, 2016. Citado na página 51.
- 117 G. Plechinger, P. Nagler, J. Kraus, N. Paradiso, C. Strunk, C. Schüller, and T. Korn, "Identification of excitons, trions and biexcitons in single-layer ws2," *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, vol. 9, no. 8, pp. 457–461, 2015. Citado na página 52.
- 118 Z. Wu, Z. Luo, Y. Shen, W. Zhao, W. Wang, H. Nan, X. Guo, L. Sun, X. Wang, Y. You, *et al.*, "Defects as a factor limiting carrier mobility in wse2: A spectroscopic investigation," *Nano Research*, vol. 9, no. 12, pp. 3622–3631, 2016. Citado nas páginas 51, 52 e 53.
- 119 Z. Cai, B. Liu, X. Zou, and H.-M. Cheng, "Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures," *Chemical reviews*, vol. 118, no. 13, pp. 6091–6133, 2018. Citado nas páginas 54 e 55.
- 120 Y.-M. He, G. Clark, J. R. Schaibley, Y. He, M.-C. Chen, Y.-J. Wei, X. Ding, Q. Zhang, W. Yao, X. Xu, *et al.*, "Single quantum emitters in monolayer semiconductors," *Nature nanotechnology*, vol. 10, no. 6, pp. 497–502, 2015. Citado na página 54.

- 121 K. M. McCreary, A. T. Hanbicki, S. V. Sivaram, and B. T. Jonker, “A-and b-exciton photoluminescence intensity ratio as a measure of sample quality for transition metal dichalcogenide monolayers,” *Apl Materials*, vol. 6, no. 11, p. 111106, 2018. Citado na página 54.
- 122 H. Li, J. Wu, Z. Yin, and H. Zhang, “Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer mos2 and wse2 nanosheets,” *Accounts of chemical research*, vol. 47, no. 4, pp. 1067–1075, 2014. Citado nas páginas 54 e 55.
- 123 J. Plutnar, M. Pumera, and Z. Sofer, “The chemistry of cvd graphene,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, no. 23, pp. 6082–6101, 2018. Citado na página 55.
- 124 M. Ahmad and S. R. P. Silva, “Low temperature growth of carbon nanotubes—a review,” *Carbon*, vol. 158, pp. 24–44, 2020. Citado na página 55.
- 125 S.-Y. Kim, J. Kwak, C. V. Ciobanu, and S.-Y. Kwon, “Recent developments in controlled vapor-phase growth of 2d group 6 transition metal dichalcogenides,” *Advanced Materials*, vol. 31, no. 20, p. 1804939, 2019. Citado na página 55.
- 126 J. Li, X. Yang, Y. Liu, B. Huang, R. Wu, Z. Zhang, B. Zhao, H. Ma, W. Dang, Z. Wei, *et al.*, “General synthesis of two-dimensional van der waals heterostructure arrays,” *Nature*, vol. 579, no. 7799, pp. 368–374, 2020. Citado na página 55.
- 127 B. Liu, M. Fathi, L. Chen, A. Abbas, Y. Ma, and C. Zhou, “Chemical vapor deposition growth of monolayer wse2 with tunable device characteristics and growth mechanism study,” *ACS nano*, vol. 9, no. 6, pp. 6119–6127, 2015. Citado nas páginas 55, 56 e 60.
- 128 S. H. Safeer, M. V. Moutinho, A. R. Barreto, B. S. Archanjo, O. G. Pandoli, M. Cremona, M. E. Huguenin Maia da Costa, F. L. Freire, and V. Carozo, “Sodium-mediated low-temperature synthesis of monolayers of molybdenum disulfide for nanoscale optoelectronic devices,” *ACS Applied Nano Materials*, vol. 4, no. 4, pp. 4172–4180, 2021. Citado nas páginas 55, 57 e 58.
- 129 Q. Ji, Y. Zhang, T. Gao, Y. Zhang, D. Ma, M. Liu, Y. Chen, X. Qiao, P.-H. Tan, M. Kan, *et al.*, “Epitaxial monolayer mos2 on mica with novel photoluminescence,” *Nano letters*, vol. 13, no. 8, pp. 3870–3877, 2013. Citado na página 55.
- 130 Y. Gong, B. Li, G. Ye, S. Yang, X. Zou, S. Lei, Z. Jin, E. Bianco, S. Vinod, B. I. Yakobson, *et al.*, “Direct growth of mos2 single crystals on polyimide substrates,” *2D Materials*, vol. 4, no. 2, p. 021028, 2017. Citado na página 55.
- 131 A. L. Elías, N. Perea-López, A. Castro-Beltrán, A. Berkdemir, R. Lv, S. Feng, A. D. Long, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, *et al.*, “Controlled synthesis and transfer of large-area ws2 sheets: from single layer to few layers,” *ACS nano*, vol. 7, no. 6, pp. 5235–5242, 2013. Citado na página 56.
- 132 Y. Yu, C. Li, Y. Liu, L. Su, Y. Zhang, and L. Cao, “Controlled scalable synthesis of uniform, high-quality monolayer and few-layer mos2 films,” *Scientific reports*, vol. 3, no. 1, pp. 1–6, 2013. Citado na página 56.
- 133 S. Bhaviripudi, X. Jia, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, “Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst,” *Nano letters*, vol. 10, no. 10, pp. 4128–4133, 2010. Citado na página 56.

- 134 Z. Zhang, P. Chen, X. Duan, K. Zang, J. Luo, and X. Duan, "Robust epitaxial growth of two-dimensional heterostructures, multiheterostructures, and superlattices," *Science*, vol. 357, no. 6353, pp. 788–792, 2017. Citado na página 56.
- 135 X. Di, F. Wang, J. Wei, B. Zhang, X. Lin, and K. Zhang, "Synthesis of wse 2 by chemical vapor deposition and influence of hydrogen on morphology," in *2019 China Semiconductor Technology International Conference (CSTIC)*, pp. 1–3, IEEE, 2019. Citado na página 57.
- 136 J. Zhou, J. Lin, X. Huang, Y. Zhou, Y. Chen, J. Xia, H. Wang, Y. Xie, H. Yu, J. Lei, *et al.*, "A library of atomically thin metal chalcogenides," *Nature*, vol. 556, no. 7701, pp. 355–359, 2018. Citado na página 57.
- 137 L. Tang, T. Li, Y. Luo, S. Feng, Z. Cai, H. Zhang, B. Liu, and H.-M. Cheng, "Vertical chemical vapor deposition growth of highly uniform 2d transition metal dichalcogenides," *ACS nano*, vol. 14, no. 4, pp. 4646–4653, 2020. Citado na página 57.
- 138 L. Tang, J. Tan, H. Nong, B. Liu, and H.-M. Cheng, "Chemical vapor deposition growth of two-dimensional compound materials: controllability, material quality, and growth mechanism," *Accounts of Materials Research*, vol. 2, no. 1, pp. 36–47, 2020. Citado na página 57.
- 139 X. Ling, Y.-H. Lee, Y. Lin, W. Fang, L. Yu, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, "Role of the seeding promoter in mos2 growth by chemical vapor deposition," *Nano letters*, vol. 14, no. 2, pp. 464–472, 2014. Citado na página 57.
- 140 Y. Li, S. Hao, J. G. Distefano, A. A. Murthy, E. D. Hanson, Y. Xu, C. Wolverton, X. Chen, and V. P. Dravid, "Site-specific positioning and patterning of mos2 monolayers: The role of au seeding," *ACS nano*, vol. 12, no. 9, pp. 8970–8976, 2018. Citado na página 57.
- 141 B. S. Archanjo, B. Fragneaud, L. Gustavo Cançado, D. Winston, F. Miao, C. Alberto Achete, and G. Medeiros-Ribeiro, "Graphene nanoribbon superlattices fabricated via he ion lithography," *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 19, p. 193114, 2014. Citado nas páginas 70, 72, 75 e 76.
- 142 H.-L. Liu, T. Yang, Y. Tatsumi, Y. Zhang, B. Dong, H. Guo, Z. Zhang, Y. Kumamoto, M.-Y. Li, L.-J. Li, *et al.*, "Deep-ultraviolet raman scattering spectroscopy of monolayer ws2," *Scientific reports*, vol. 8, no. 1, pp. 1–10, 2018. Citado na página 71.
- 143 J. Ribeiro-Soares, M. Oliveros, C. Garin, M. David, L. Martins, C. Almeida, E. Martins-Ferreira, K. Takai, T. Enoki, R. Magalhães-Paniago, *et al.*, "Structural analysis of polycrystalline graphene systems by raman spectroscopy," *Carbon*, vol. 95, pp. 646–652, 2015. Citado na página 72.
- 144 Z. He, R. Zhao, X. Chen, H. Chen, Y. Zhu, H. Su, S. Huang, J. Xue, J. Dai, S. Cheng, *et al.*, "Defect engineering in single-layer mos2 using heavy ion irradiation," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 10, no. 49, pp. 42524–42533, 2018. Citado na página 72.

- 145 J. Yoo, K. Yang, B. W. Cho, K. K. Kim, S. C. Lim, S. M. Lee, and M. S. Jeong, “Identifying the origin of defect-induced raman mode in ws2 monolayers via density functional perturbation theory,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 126, no. 8, pp. 4182–4187, 2022. Citado na página 74.
- 146 B. G. Jeong, C. Lee, S. H. Kim, S. J. Yun, D. H. Kim, J. Lee, D. Lee, K. K. Kim, S. C. Lim, and M. S. Jeong, “Correlation of defect-induced photoluminescence and raman scattering in monolayer ws2,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 126, no. 16, pp. 7177–7183, 2022. Citado na página 74.
- 147 L. Yuan and L. Huang, “Exciton dynamics and annihilation in ws 2 2d semiconductors,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 16, pp. 7402–7408, 2015. Citado na página 76.
- 148 C. Robert, D. Lagarde, F. Cadiz, G. Wang, B. Lassagne, T. Amand, A. Balocchi, P. Renucci, S. Tongay, B. Urbaszek, *et al.*, “Exciton radiative lifetime in transition metal dichalcogenide monolayers,” *Physical review B*, vol. 93, no. 20, p. 205423, 2016. Citado na página 76.
- 149 R. G. Parr and W. Yang, “Density-functional theory of the electronic structure of molecules,” *Annual review of physical chemistry*, vol. 46, no. 1, pp. 701–728, 1995. Citado na página 96.
- 150 J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996. Citado na página 96.
- 151 J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Perdew, burke, and ernzerhof reply,” *Physical Review Letters*, vol. 80, no. 4, p. 891, 1998. Citado na página 96.
- 152 M. Arrigoni and G. K. Madsen, “Comparing the performance of lda and gga functionals in predicting the lattice thermal conductivity of iii-v semiconductor materials in the zincblende structure: The cases of alas and bas,” *Computational Materials Science*, vol. 156, pp. 354–360, 2019. Citado na página 97.
- 153 A. Jain and A. J. McGaughey, “Effect of exchange–correlation on first-principles-driven lattice thermal conductivity predictions of crystalline silicon,” *Computational Materials Science*, vol. 110, pp. 115–120, 2015. Citado na página 97.
- 154 W. O. Santos *et al.*, “Propriedades eletrônicas, ópticas e vibracionais de nanoestruturas tmds rux2 (x= s, se e te) via dft.,” 2021. Citado na página 97.

APÊNDICE A – TEORIA DO FUNCIONAL DENSIDADE

A.1 DEFINIÇÕES E APROXIMAÇÕES

O uso da densidade eletrônica - $\rho(r)$ - como variável básica na descrição de um sistema eletrônico remonta ao início do século XX, quando Drude aplicou a teoria dos gases a um metal, considerado como um gás homogêneo de elétrons, para desenvolver a sua teoria sob condução térmica e elétrica. Desde então vários modelos - Drude, Sommerfeld, Thomas, Fermi, Dirac - foram propostos e aperfeiçoados. Em 1926, Schrodinger propôs uma equação para determinar informações fundamentais de um sistema através de funções de onda. Porém, em sistemas de muitos corpos, não é possível obter soluções analíticas. O uso de $\rho(r)$ como uma variável foi rigorosamente legitimada com a publicação de dois teoremas de Hohenberg e Kohn, que fornecem os fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade moderna, que é um método de modelagem computacional usado em ciências de materiais para obter soluções aproximadas da equação de Schrodinger. O desenvolvimento da metodologia computacional para fazer cálculos DFT leva as equações matemáticas semelhantes às equações Hartree-Fock-Roothan. Diferentemente de outros métodos, a DFT relaciona-se com a solução exata do problema de muitos elétrons [149, 32].

Para se obter a densidade eletrônica do sistema, torna-se necessário o conhecimento da energia de troca e correlação. As propostas baseadas em dados experimentais são conhecidas com métodos semi-empíricos, e as propostas teóricas são baseadas em cálculos de primeiros princípios. Para estudar semicondutores, a aproximação de densidade local (LDA) e a parametrização Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) da aproximação de gradiente generalizado (GGA) são as escolhas mais comuns de funcionais de troca-correlação e demonstraram ser capazes prever com precisão as propriedades desses materiais [150, 151]. A LDA é conhecida por superestimar as energias de ligação e subestimar os parâmetros

celulares, enquanto o PBE tende a supercompensar a energia de ligação do LDA e superestimar os parâmetros celulares. Do ponto de vista das constantes de força interatômica dos materiais, a influência desses funcionais nos valores calculados tem comportamento oposto. LDA prevê ligações mais rígidas, enquanto o GGA geralmente fornece títulos mais suaves. Entretanto, existem trabalhos na literatura que mostram que as duas aproximações estão de acordo com resultados experimentais, com variação de até 10% [152, 153].

Além disso, com o intuito de tornar os cálculos da estrutura eletrônica mais simples, foi elaborada a ideia de escrever pseudopotenciais, cuja hipótese física consiste no fato que é oportuno dividir os estados eletrônicos presentes nos átomos em dois tipos: os de caroço e os de valência. Os estados de caroço são fortemente ligados e mais próximos aos núcleos, e permanecem quase imutáveis quando o átomo é colocado em diferentes ambientes. Assim, esses estados podem ser excluídos dos cálculos de estrutura eletrônica. Mas os estados de valência são responsáveis pelas ligações químicas. Com isso, a intenção é substituir o forte potencial iônico e potencial causado pelos elétrons de caroço por um pseudo-potencial atuando em pseudo-funções de onda de valência. Assim, o pseudopotencial deve representar bem o comportamento dos elétrons fora da região de caroço [154].

A.2 CÁLCULOS DE ESTRUTURA DE BANDA ELETRÔNICA DE WS₂

Para estudar a estrutura eletrônica de monocamadas de WS₂, utilizamos o software SIESTA. Para a discretização do espaçamento real utilizamos 450 Ry, e todas as geometrias foram convergidas sob critérios de tolerância de força de 0,01 eV/Å. As energias totais foram convergidas para 0,001 eV/átomo. Todos os cálculos foram realizados usando a aproximação GGA, com parametrização PBE, para o funcional de troca-correlação.

Para simular as estruturas com defeitos, a fim de comparar com os resultados experimentais de PL, foram montadas super células de 2x2 até 9x9, com uma vacância de enxofre para cada geometria, assim como nos exemplos mostrados na Figura A.1. Após retirar um átomo de S, as estruturas foram novamente convergidas e as novas estruturas de banda eletrônica foram obtidas.

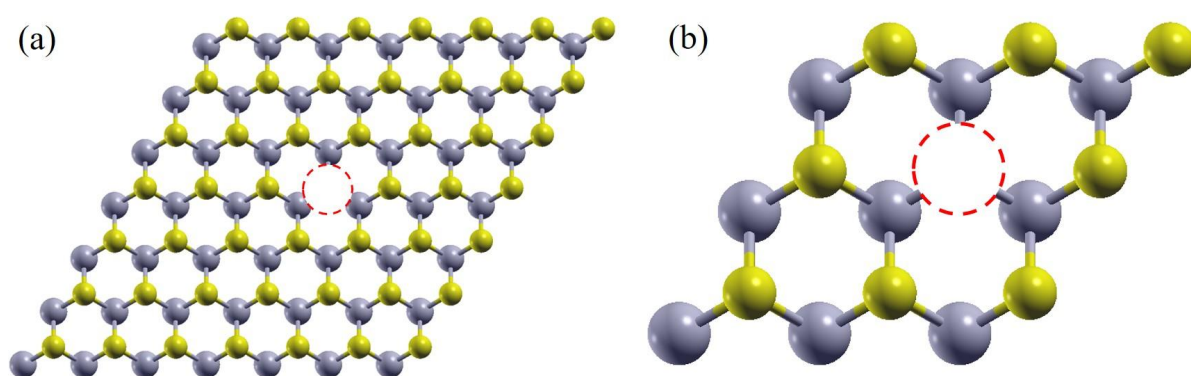


Figura A.1 - Super células de tamanho (a) 7x7 e (b) 3x3 de monocamada de WS₂, com uma vacância de enxofre (círculo pontilhado vermelho), que simula concentrações de defeitos diferentes. Fonte: Elaborado pela própria autora.