



Universidade Federal do Piauí
Centro de Ciências da Natureza
Departamento de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Thaís Cristina Viana de Carvalho

Estudo de propriedades vibracionais e eletrônicas de monocamada de WSe_2 suspenso e suportado variando temperatura.

Teresina - PI
2020

Thais Cristina Viana de Carvalho

Estudo de propriedades vibracionais e eletrônicas de monocamada de WSe_2 suspenso e suportado variando temperatura.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Piauí como requisito para obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientador: Bartolomeu Cruz Viana Neto

Teresina - PI
2020

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial de Ciências da Natureza - CCN

C331e Carvalho, Thaís Crsitina Viana de.
Estudo de propriedades vibracionais e eletrônicas de monocamada de WSe_2 suspenso e suportado variando temperatura / Thaís Cristina Viana de Carvalho. – Teresina: 2020
60 f. il. color

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-graduação em Física, 2020.

Orientador: Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto.

1. Matéria Condensada. 2. Espectroscopia Raman. 3. Metal de Transição Dicalcogenato – WSe_2 . I. Título.

CDD 530.41

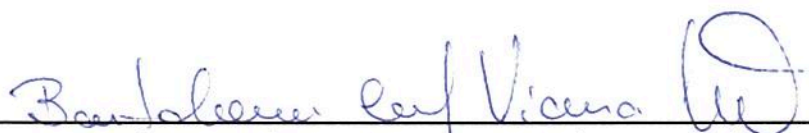
Bibliotecária: Caryne Maria da Silva Gomes CRB3-1461

Estudo de propriedades vibracionais e eletrônicas de monocamada de WSe₂ suspenso e suportado variando temperatura

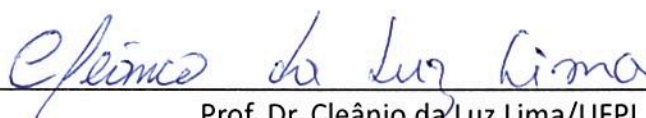
Thaís Cristina Viana de Carvalho

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Natureza - CCN/UFPI.

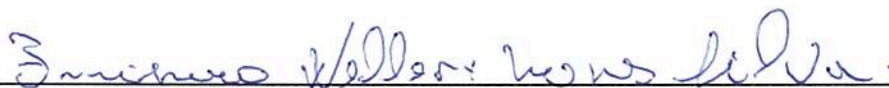
Comissão Julgadora:



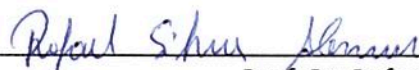
Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto (Orientador)



Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima/UFPI



Prof. Dr. Francisco Wellery Nunes Silva/IFMA



Prof. Dr. Rafael Silva Alencar/UFPA

Aprovada em 07/02/2020

Agradecimentos

Agradeço:

ao professor Bartolomeu Cruz Viana Neto pela orientação e todo apoio durante esse período.

aos meus familiares principalmente meus pais e irmãos.

aos meus amigos por todos os momentos divertidos e pelas discussões enriquecedoras.

ao Sebastião Júnior por estar presente, sempre que possível, dando todo suporte.

aos colegas do grupo de pesquisa pelas valiosas discussões durante as reuniões semanais.

aos professores do departamento de Física que contribuíram na minha formação através de seus ensinamentos.

às funcionárias da pós-graduação Eugênia (secretária) e Rute (auxiliar) por toda agilidade e disposição em ajudar no que fosse necessário.

aos professores que se disponibilizaram em fazer parte da banca o professor Cleânio e a professora Gardênia (internos ao programa), em especial, ao professor Rafael (externo ao programa) por suas significativas contribuições para esse trabalho e ao professor Francisco Wellery (externo ao programa).

à central analítica do Dep. de Física da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) pela realização das medidas de microscopia de força atômica (AFM) e pelas medidas de fotoluminescência.

à todos professores e alunos que constituem o quadro de autores do artigo publicado por ajudarem na discussão do texto e na realização de alguns experimentos.

à FAPEPI, CNPq e CAPES pela concessão das bolsas e pelo financiamento da pesquisa.

Resumo

Nesse trabalho, realizou-se estudos de monocamada de WSe_2 , crescido por CVD e transferido para um substrato perfurado de SiO_2/Si , em dependência com a temperatura e potência de excitação através das técnicas de espectroscopia Raman e fotoluminescência. A morfologia da amostra foi analisada por AFM que revelou a existência de resíduos poliméricos e por conta disso a altura do *flake* foi de 1,63 nm o esperado para a monocamada de $\text{WSe}_2 \sim 1$ nm. O modo Raman A_{1g} (fora do plano) por ser o mais intenso foi o objeto das investigações desse trabalho, observou-se que com o aumento de temperatura no intervalo de 98-513 K, o modo A_{1g} deslocou-se linearmente para menores números de onda, e através da inclinação do gráfico da Número de Onda *vs.* Temperatura obteve-se o coeficiente de temperatura de primeira ordem β de -0,0044 e -0,0064 cm^{-1}/K para a monocamada de WSe_2 suspenso e suportado, respectivamente. O alto valor do coeficiente β para a amostra suportada, em relação à amostra suspensa, está relacionado ao aumento da anarmonicidade devido ao espalhamento de fônon com a superfície rugosa do substrato de Si. Os parâmetros de Grüneisen foram obtidos através dos coeficientes de temperatura, coeficiente de expansão térmica e o modo A_{1g} , para a monocamada suspensa e suportada e os valores foram de 0,73 e 1,06, respectivamente. Essas análises revelaram a influência do substrato de Si nas propriedades térmicas da monocamada de WSe_2 , que pode ser útil no desenvolvimento de dispositivos à base de materiais 2D atômica-mente finos. Estudos de fotoluminescência em dependência com a temperatura e potência de excitação buscou-se entender as propriedades de emissão de fótons e dinâmica de éxciton. Verificou-se um pico de emissão de fotoluminescência de éxciton localizados entre 1,64 e 1,69 eV do gráfico da Energia *vs.* Temperatura, que possui uma forma assimétrica. Além disso, foi observado emissão por éxciton que pode estar relacionado a efeitos indesejados como resíduos poliméricos deixados após as etapas de transferência, a própria rugosidade do substrato entre outros, vistos através dos deslocamentos para menores valores de energia nos espectros. Portanto o entendimento das complexas propriedades excitônicas da monocamada de WSe_2 são de grande interesse para se alcançar novos dispositivos optoeletrônicos.

Palavras chave: WSe_2 , monocamada, suspenso, propriedades térmicas.

Abstract

In this work were performed on the WSe₂ monolayer, grown by CVD and transferred to a SiO₂/Si substrate, temperature-dependent and photoluminescence properties, by Raman and PL spectroscopy. The morphology of the sample was confirmed by AFM revealing the existence of polymeric residues and the flake height was 1,63 nm, while the expected for the WSe₂ monolayer \sim 1 nm. The Raman A_{1g} (out-of-plane) mode was the subject of the investigations of this work, it was observed that with the temperature increase in the range of 98-513 K, the A_{1g} phonon wavenumber is linearly red-shifted, and by the slope Wavenumber *vs.* Temperature the first-order temperature coefficient β of -0,0044 and -0,0064 cm⁻¹/K for suspended and supported, respectively. The high value of the coefficient β for the supported sample, compared to the suspended sample, is related to the increase of phonon anharmonicity due to the phonon scattering with the rough surface of Si substrate. Grüneisen parameters were obtained by temperature coefficients, thermal expansion coefficient and vibration mode A_{1g}, for the suspended and supported monolayer and the values were 0,73 and 1,06, respectively. These analyzes revealed the influence of Si substrate on the thermal properties of the monolayer WSe₂ and may be useful in the development of atomically-thin 2D material-based devices. Temperature and excitation power-dependent PL studies are carried out to understand the properties of exciton emissions and exciton dynamics. There was a PL emission peak of localized excitons between 1,64 and 1,69 eV from the Energy *vs.* Temperature graph, which has an asymmetric line shape. Furthermore, exciton emission was observed that may be related to undesirable effects, such as polymeric residues left after the transfer steps, substrate roughness, among others, seen through the changes to lower energy values in the spectra. Therefore understanding the complex excitonic properties of the monolayer WSe₂ is of great interest to achieve new optoelectronic devices.

Lista de Figuras

3.1	Ilustração do método de esfoliação líquida. Figura adaptada da referência [23].	7
3.2	Fluxograma com as etapas do processo de esfoliação líquida. Figura adaptada da referência [23].	8
3.3	Estrutura cristalina dos TMDs na fase octaédrica (O_h) ou trigonal anti-prismática. (a) vista superior, onde os átomos amarelos representam os calcogênio e os átomos em cinza representa os metais de transição. (b) vista lateral dos planos atômicos. (c) célula unitária.	10
3.4	Estrutura cristalina dos TMDs na fase trigonal prismática. (a) vista superior, onde os átomos amarelos representam os calcogênio e os átomos em cinza representam os metais de transição. (b) vista lateral dos planos atômicos. (c) célula unitária.	11
3.5	Esquema dos processos de espalhamento Stokes e anti-Stokes. (a) a radiação incidente causa excitação a um nível virtual j e em seguida ocorre reemissão de um fóton com energia menor (Stokes) ou maior (Anti-Stokes). [35].	14
5.1	Imagem óptica do WSe_2 suspenso e suportado no substrato de SiO_2 . (a) matriz onde se encontra a região de interesse adquirida a partir da lente objetiva $20\times$ do espectrômetro Raman. (b) amostra suspensa no orifício de $\sim 5 \mu m$ indicado pelo círculo tracejado (vermelho) e amostra suportada no substrato de SiO_2 indicado pela seta (vermelha) adquirida pela lente objetiva de $50\times$ do espectrômetro Raman. (c) orifício $\sim 5 \mu m$ de diâmetro adquirida pela lente objetiva de $100\times$ do espectrômetro Raman	23
5.2	Espectro Raman à temperatura ambiente e fotoluminescência para a monocamada de WSe_2 . (a) e (c) espectro Raman para amostra suspensa e suportada, respectivamente, onde os modos em destaque A_{1g} e $2LA(M)$ são característicos do WSe_2 . (b) e (d) espectros fotoluminescência mostram os valores aproximados de energia para a monocamada suspensa e suportada, respectivamente.	24

5.3	(a) perfil de altura AFM adquirido ao longo da linha tracejada (branca) mostrado na imagem interna. (b) imagem AFM da monocamada de WSe ₂	26
5.4	Espectros Raman normalizados da monocamada de WSe ₂ medido para temperaturas no intervalo de 98-513 K: (a) suspenso, (c) suportado, (b) e (d) ajuste linear.	28
5.5	Espectros de fotoluminescência para temperatura no intervalo de 10-310 K para o WSe ₂ suspenso. (a) Espectros de fotoluminescência normalizados (b) espectros tirados a 130 e 190 K (c) Energia de formação de éxciton <i>vs.</i> temperatura . . .	33
5.6	Espectros de fotoluminescência para diferentes potências de excitação para o WSe ₂ suspenso. (a) Intensidade FL <i>vs.</i> Energia (eV) com a potência variando no intervalo de [0,021 – 2,2] mW. (b) FL intensidade <i>vs.</i> Potência de Excitação (mW). (c) Fotoluminescência Normalizado <i>vs.</i> Energia (eV). (d) Energia (eV) <i>vs.</i> Potência de Excitação (mW).	34
5.7	Gráficos de fotoluminescência para diferentes potências de excitação para o WSe ₂ suportado. (a) Intensidade FL <i>vs.</i> Energia (eV) com a potência variando no intervalo de [0,021 – 2,2] mW. (b) Intensidade FL <i>vs.</i> Potência de Excitação (mW). (c) Fotoluminescência Normalizado <i>vs.</i> Energia (eV). (d) Energia (eV) <i>vs.</i> Potência de Excitação(mW).	35

Lista de Tabelas

- 5.1 Modo A_{1g} à $T = 0 K$ (ω_0) e o coeficiente de primeira ordem de temperatura (β) da monocamada e do *bulk* de WSe_2 suspenso e suportado. O parâmetro isobárico de Grüneisen γ do modo A_{1g} foi calculado de acordo com a equação 5,6, usando em primeira aproximação o coeficiente de expansão alfa do *bulk* de WSe_2 . [28, 46] 30

Sumário

1	Introdução	1
2	Objetivos	4
2.1	Objetivo geral	4
2.2	Objetivos específicos	4
3	Revisão Bibliográfica	5
3.1	Metais de transição dicalcogenado (TMDs)	5
3.2	Métodos de produção de materiais 2D	6
3.2.1	Esfoliação mecânica	6
3.2.2	Esfoliação líquida	7
3.2.3	Deposição Química de Fase Vapor (CVD)	8
3.3	Modelo estrutural dos TMDs	9
3.4	Parâmetro de Grüneisen	12
3.5	Fundamentos básicos da espectroscopia Raman	13
3.5.1	Modelo Quântico	13
3.5.2	Modelo Clássico	14
3.6	Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)	15
3.7	Microscopia de Força Atômica (AFM)	17
3.7.1	Princípio de funcionamento	17
4	Metodologia	19
4.1	Preparação da monocamada de WSe ₂	19
4.2	Espectrômetro Raman	19
4.3	Microscópio de Força Atômica	20
4.4	Medidas de Fotoluminescência (FL)	21

SUMÁRIO	13
<hr/>	
5 Resultados e discussão	22
5.1 Caracterização da monocamada de WSe ₂	22
5.2 Espectroscopia Raman dependente da temperatura	27
5.3 Espectroscopia de Fotoluminescência dependente da temperatura e da potência de excitação	32
6 Conclusões e Perspectivas	37
A Artigos publicados	39
Referências Bibliográficas	39

Capítulo 1

Introdução

A partir de estudos realizados com o grafeno, várias portas se abriram para investigação de outros materiais bidimensionais (2D), como nitreto de boro hexagonal (hBN), metais de transição dicalcogenados (TMDs), fosforenos, entre outros. Essa classe de materiais atraiu interesse muitos cientistas por suas diversas propriedades óticas, eletrônicas e magnéticas. [1–3]

Algumas características dos TMDs como monocamadas ligadas por interação de van der Waals (vdW), alta mobilidade eletrônica, a nanoestrutura 2D, a transição de *gap* indireto (*bulk*) para direto (monocamada) propicia várias aplicações eletrônicas e optoeletrônicas desde fotodetectores até emissores de luz. Em razão disso, estudar as propriedades térmicas e vibracionais, é muito importante já que estas aplicações estão relacionadas à uma eficiente dissipação térmica e condutividade térmica. Inclusive, as propriedades vibracionais das monocamadas desses sistemas são importantes para entender as propriedades de transporte eletrônico, as interações elétron-fônon e efeitos anarmônicos na energia potencial da rede [4].

A fórmula química dos TMDs é MX_2 onde M representa um metal de transição (grupo IVB-VIIB; M= Mo, W, Re...) enquanto X representa um calcogênio (grupo VIA; X= Se, S, Te) [5]. Os materiais 2D com uma monocamada de átomos representam um controle final da dimensão do material na direção vertical. Por exemplo, as monocamadas de disulfeto de molibdênio (MoS_2), com *gap* direto de 1,8 eV, oferecem uma perspectiva de miniaturização da

ciência e tecnologia de semicondutores até uma escala verdadeiramente atômica [6].

Devido ao rápido progresso da pesquisa com o grafeno vários experimentos foram realizados em outros cristais 2D. Dentre eles estão os materiais em camadas (*layered materials-LMs*), estudados em *bulk* e monocamadas. Os LMs incluem um grande número de sistemas com propriedades interessantes como: os semimetais NiTe_2 e VSe_2 ; os semicondutores WS_2 , WSe_2 , MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , TaS_2 , RhTe_2 e PdTe_2 ; os isolantes h-BN, e HfS_2 ; os supercondutores NbS_2 , NbSe_2 , NbTe_2 , e TaSe_2 ; além de Bi_2Se_3 e Bi_2Te_3 , que mostram propriedades termoelétricas e podem ser isolantes topológicos [7].

Os óxidos metálicos e os metais dicalcogenados têm uma estrutura de camadas, cujos átomos nas camadas são mantidos por ligações covalentes enquanto as interações de van der Waals mantêm as camadas juntas. Entre os LMs, o MoS_2 está sendo bastante estudado por causa de suas propriedades eletrônicas e ópticas, tais como forte fotoluminescência, eletroluminescência e polarização de spin [7].

De maneira similar ao grafite e ao grafeno, as propriedades dos LMs dependem fortemente do número de camadas (N). Como tem sido reportado na literatura, o grande desafio encontra-se em produzir amostras com um número de camadas cada vez menor [8]. Dentre os métodos de obtenção mais utilizados para essa finalidade são: clivagem micromecânica, crescimento epitaxial, deposição química à vapor (CVD) e esfoliação líquida [5]. Estas técnicas produzem não apenas camadas atômicas unitária, mas todos os tipos de *flakes* com poucas camadas até o *bulk*.

Além disso, técnicas rápidas e não ambíguas para determinação do número de camadas e outras propriedades dessas amostras são essenciais para acelerar os métodos de pesquisa e exploração. Atualmente as técnicas mais utilizados são: microscopia de força atômica (AFM), que é a forma mais direta de identificar o número de camadas; espectroscopia Raman e imagens Raman, que tem se mostrado um forte candidato para caracterização rápida e não destrutiva das amostras, para determinação do número de camadas e propriedades térmicas de vários sistemas 2D [9].

O disseleneto de tungstênio (WSe_2) possui *gap* com a característica de transição de *gap* indireto para direto à medida que o cristal é reduzido do *bulk* para monocamada [10]. As monocamadas de WSe_2 são representantes da classe dos TMDs atômicamente finos que possuem propriedades interessantes, tais como: intensa fotoluminescência, confinamento quântico e grande acoplamento *spin-orbita* induzido por "*spin-splitting*" [11].

O estudo do WSe_2 monocamada suspenso e suportado no substrato perfurado de silício (Si/SiO_2) ainda não havia sido reportado na literatura, portanto, de maneira conveniente escolheu-se investigar suas propriedades térmicas através das técnicas de espectroscopia Raman e fotoluminescência pois o deslocamento das bandas de espectroscopia Raman e fotoluminescência nos fornecem informações sobre as propriedades térmicas e eletrônicas de materiais 2D. Assim como, obter a morfologia da monocamada do WSe_2 .

Capítulo 2

Objetivos

2.1 Objetivo geral

Obter as propriedades térmicas de monocamadas de WSe_2 suspensas e suportadas em substrato de Si/SiO_2 , através da técnica de espectroscopia Raman e analisar a relação dos modos vibracionais e picos de fotoluminescência com a variação da temperatura.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a morfologia do WSe_2 - monocamada por AFM;
- Obter o coeficiente de variação do modo vibracional A_{1g} com a temperatura para o WSe_2 - monocamada suspenso e suportado;
- Determinar o parâmetro de Grüneisen a partir dos parâmetros termodinâmicos como, o coeficiente de dilatação térmica e o coeficiente de temperatura de primeira ordem;
- Verificar o efeito do substrato de Si/SiO_2 nos resultados dos parâmetros termodinâmicos;
- Investigar as propriedades eletrônicas do WSe_2 - monocamada por fotoluminescência.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

3.1 Metais de transição dicalcogenado (TMDs)

O grafeno foi obtido em 2004, por pesquisadores de Manchester, Inglaterra, [6] por separação mecânica de folhas únicas a partir do grafite, após isso muitos outros materiais 2D ganharam notoriedade pelos cientistas. O grafeno consiste de uma monocamada plana de átomos de carbono organizados em células hexagonais, essa estrutura lhe confere várias propriedades interessantes, como alta condutividade elétrica e térmica, transparência óptica, alta resistência mecânica, flexibilidade inerente e grande área superficial [12, 13].

Essas propriedades tornam o grafeno promissor em aplicações como materiais polímero-compósito, fotoeletrônicos, transistores de efeito de campo, sistemas eletromecânicos, sensores e sondas, armazenamento de hidrogênio e sistemas de energia eletroquímica [12, 14]. Porém, o grafeno é um semimetal com *gap* nulo e para obter propriedades diferenciadas além do grafeno, trabalhos teóricos e experimentais investigaram a possibilidade de encontrar novos materiais 2D semicondutores como GaN, MoS₂, BN, GaS, GaSe e InSe [15].

Entre estes materiais em camadas os TMDs-2D semicondutores têm atraído muita atenção devido suas propriedades optoeletrônicas. Estão classificados em três grupos: (1) metal monocalcogenado como SnS, SnSe, GaS, etc.; (2) metal dicalcogenado como SnS₂, MoSe₂, WS₂

e WSe_2 ; (3) metal de transição tricalcogenado como TiS_3 [16].

Os TMDs-2D geralmente são denotados por MX_2 , onde M são átomos de transição dos grupos 4-10 (Ti, V, Co, Ni, Nb, Mo, Hf, Ta e W) e X são átomos de calcogênio (S, Se e Te). Esses compostos com a estrutura MX_2 são constituídos por camadas com formação do tipo X-M-X, há três camadas de átomos em que duas são átomos de calcogênio com dois planos de redes hexagonais separados por um plano de átomos de metal. Há duas formas de combinar os elementos de calcogênio e metal na forma MX_2 , na fase trigonal prismática e na fase octaédrica, são referidas como monocamada 2H e 1T- MX_2 , respectivamente [17].

3.2 Métodos de produção de materiais 2D

A descoberta do grafeno em 2004 por Novoselov e Geim mostrou que é possível esfoliar materiais 2D estáveis com propriedades físicas, alta mobilidade eletrônica, efeito hall quântico, grande área superficial, transparência óptica, etc [14, 18]. Nas últimas décadas cada vez mais tem se voltado atenção aos materiais 2D devido suas excelentes propriedades elétricas, ópticas, térmicas e mecânicas [13].

Para descrever as mudanças nas propriedades em dependência com a camada é essencial explorar métodos de síntese para obtenção de materiais 2D de camada única e poucas camadas, como esfoliação mecânica, esfoliação líquida, CVD, etc [17].

3.2.1 Esfoliação mecânica

A esfoliação mecânica trata-se de um método simples para obter *flakes* de uma ou poucas camadas, podendo não degradar a estrutura cristalina e ainda manter as propriedades do material. A esfoliação mecânica foi empregada pela primeira vez por Novoselov e Geim para esfoliar grafite em grafeno de camada única. O grafeno consiste de uma folha de carbono com espessura de apenas um átomo que se estende em duas dimensões esse material é representante da classe dos materiais 2D [12, 13, 19].

A versatilidade e o baixo custo deste método torna-o altamente popular, com capacidade de produzir materiais 2D extremamente conveniente para pesquisa fundamental. Mesmo assim, esse método é limitado à pesquisa de laboratório e parece impossível ampliar a produção em escala industrial. Embora, o grande tamanho e a alta qualidade dos *flakes* ultrafinos possam ser obtidos por esse método, ele é útil apenas para sólidos com camadas ligadas por forças de vdW. Portanto, *flakes* de sólidos iônicos em camadas e materiais que não possuem camadas não podem ser obtidos por esse método [20].

Nesse método faz-se uso de fita adesiva aplicada à superfície do grafite, repetindo-se esse processo inúmeras vezes a camada gráfitica se tornará um grafeno de camada única [21].

3.2.2 Esfoliação líquida

Esse método foi inicialmente empregado para obtenção de grafeno a partir de grafite e posteriormente usado para produção de outros TMDs. Para isso utiliza-se ultrassom em uma dispersão em solvente do material que será esfoliado, de tal modo a separar suas camadas devido as fracas interações de vdW, em seguida aplica-se o processo de centrifugação a fim de separar o material em uma e/ou poucas camadas [17, 22, 23].

A Figura 3.1 ilustra o material de mono e poucas camadas disperso em um solvente.

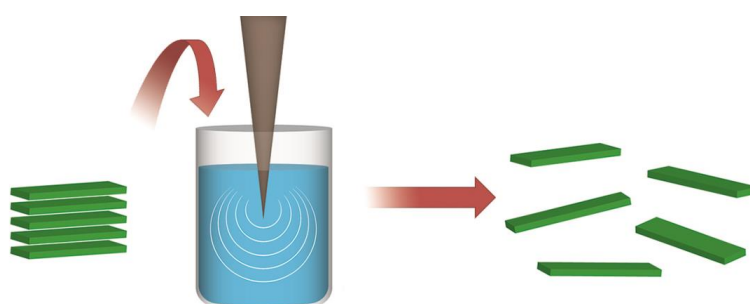


Fig. 3.1: Ilustração do método de esfoliação líquida. Figura adaptada da referência [23].

Para melhor entendimento dessa técnica a Figura 3.2 mostra um fluxograma com as principais etapas do processo de esfoliação líquida.

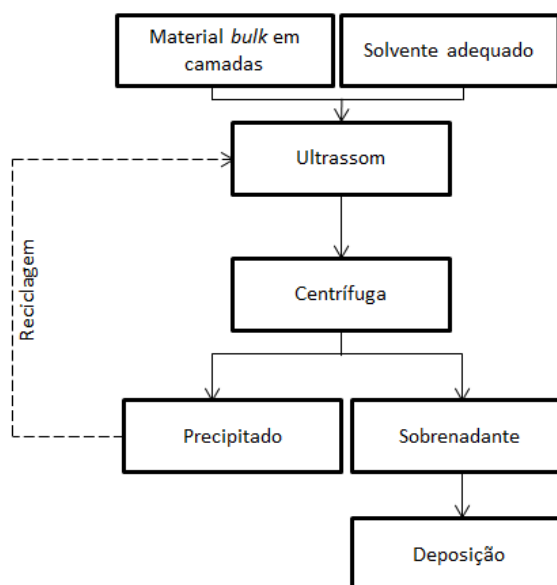


Fig. 3.2: Fluxograma com as etapas do processo de esfoliação líquida. Figura adaptada da referência [23].

3.2.3 Deposição Química de Fase Vapor (CVD)

A técnica de deposição química de fase vapor mais conhecida por CVD consiste em um processo de síntese química em alta temperatura na qual um material desejado é depositado em substratos. Essa técnica é empregada para produzir filmes finos de uma ampla gama de materiais dentre eles metais, semicondutores e isolantes. Essa técnica tem se mostrado promissora por gerar camadas de TMDs de alta qualidade e pureza, espessura controlável e com excelentes cristalinidade, pelo ajuste dos parâmetros [24].

Amit Pawbake e colaboradores [25] descrevem um típico experimento por CVD de crescimento de única e poucas camadas de WSe_2 . Pó de Selênio (Se), dentro de uma barca de alumina, é colocado na primeira zona do tubo de quartzo e pó de WO_3 à 15 cm de distância em uma barca de alumina (segunda zona) contendo também o substrato de SiO_2/Si invertido para que no momento da reação ocorra a deposição sobre ele. Na primeira zona do forno alcança-se temperaturas de 120° para evaporar o pó Se e na segunda zona alcança-se temperaturas de 750° . Rampa de aquecimento de $10^\circ/\text{min}$ em 10 min. E fluxo do gás argônio de 50 SCCM.

A síntese de TMDs por CVD vêm sendo bastante utilizada por pesquisadores. Liu e colaboradores [26] sintetizaram monocamadas de WSe₂ por esse método e conseguiram obter amostras em forma de triângulos com espessura de $\sim 0,9$ nm em seguida realizaram medidas de espectroscopia Raman e fotoluminescência para comprovar a natureza da monocamada.

3.3 Modelo estrutural dos TMDs

Os TMDs do grupo VI-B como MoS₂, MoSe₂, WS₂ e WSe₂ pertencentes ao grupo espacial D_{6h}⁴ (P63/mmc) em sua forma *bulk*, e as monocamadas pertencentes ao grupo espacial P6m2, são amplamente estudados.

A Figura 3.3 (a) mostra a visão superior da rede hexagonal centrada onde a bola cinza representa átomos de metal e a bola amarela representa átomos calcogênio. Os átomos se arranjam na fase octaédrica (O_h) ou trigonal anti-prismática de grupo pontual D_{3d}. Em (b) mostra a visão lateral de 4 planos atômicos onde cada camada interage por forças de vdW e (c) mostra a célula unitária.

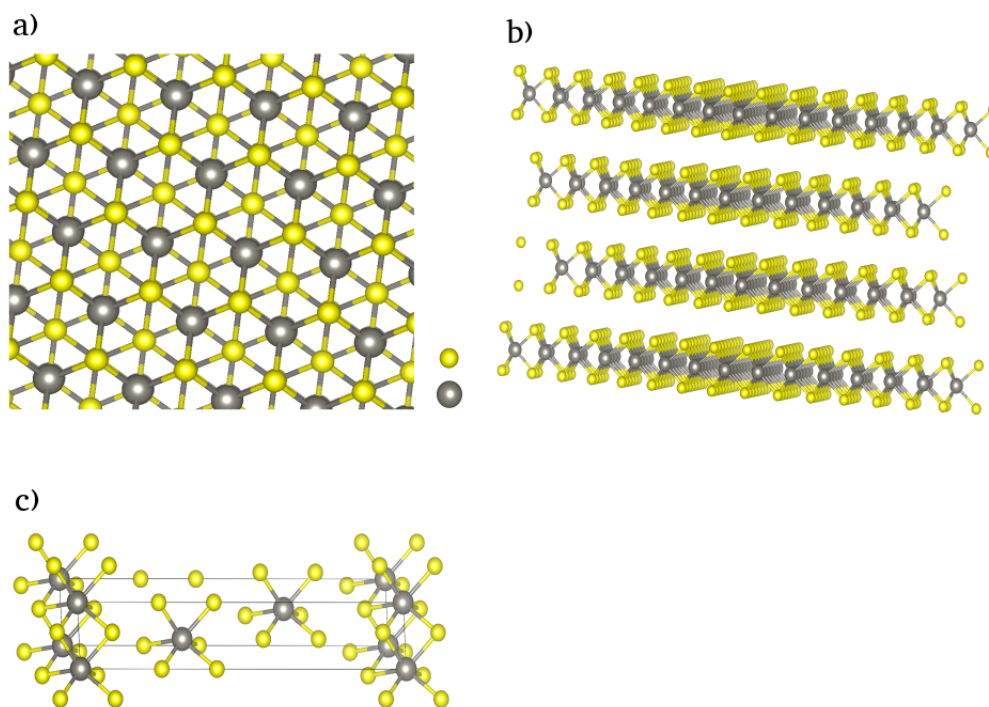


Fig. 3.3: Estrutura cristalina dos TMDs na fase octaédrica (O_h) ou trigonal anti-prismática. (a) vista superior, onde os átomos amarelos representam os calcogênio e os átomos em cinza representa os metais de transição. (b) vista lateral dos planos atômicos. (c) célula unitária.

A Figura 3.4 (a) mostra a visão superior onde a bola cinza representa átomos de metal e a bola amarela representa átomos de calcogênio. Os átomos estão arranjados em uma estrutura de rede hexagonal. Nessa organização a fase é a trigonal prismática de grupo pontual D_{3h} . Em (b) mostra a visão lateral de 2 planos atômicos ou 2 camadas e (c) mostra a célula unitária.

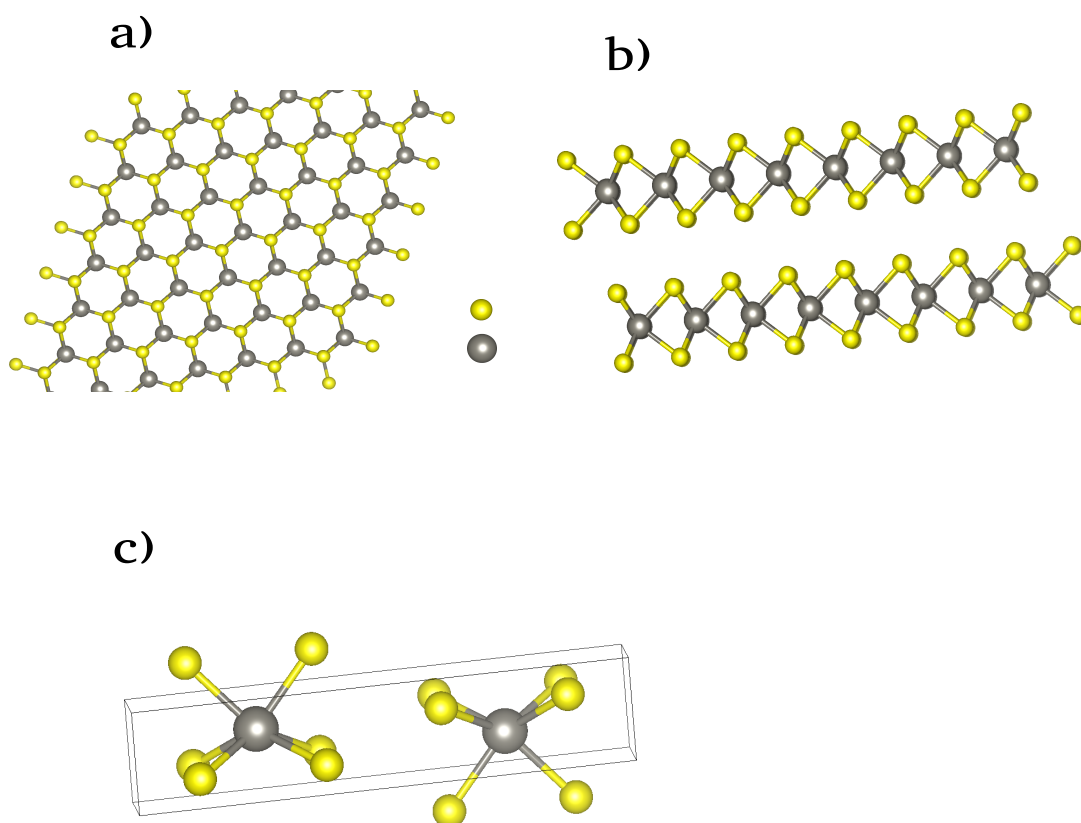


Fig. 3.4: Estrutura cristalina dos TMDs na fase trigonal prismática. (a) vista superior, onde os átomos amarelos representam os calcogênio e os átomos em cinza representam os metais de transição. (b) vista lateral dos planos atômicos. (c) célula unitária.

Na fase trigonal prismática o fator de grupo D_{6h} permite 18 modos no centro da zona de Brillouin, com 6 modos acústicos e 12 modos ópticos, pela seguinte representação irreduzível [27]: $\Gamma_{bulk} = A_{1g} + 2A_{2u} + 2B_{2g} + B_{1u} + E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + E_{2u}$. Onde A_{2u}^1 e E_{1u}^1 correspondem aos acústicos translacionais, A_{2u}^2 e E_{1u}^2 são modos ativos no infravermelho e por último A_{1g} , E_{1g} , E_{2g}^1 e E_{2g}^2 são modos ativos Raman [28, 29]. Os modos duplamente degenerados E representam vibrações atômicas no plano e os modos não degenerados A representam vibrações atômicas fora do plano [7, 30–33].

Uma monocamada de TMDs consiste de dois planos de átomos de calcogênio separados por um plano de átomos de metal. Na natureza monocamadas desses sistemas apresentam-se em duas fases polimórficas, a trigonal prismática (1H) (estável) onde é um semicondutor, e a octaédrica (1T) (instável) com características metálicas.

3.4 Parâmetro de Grüneisen

A partir de parâmetros anarmônicos estamos aptos a definir o parâmetro de Grüneisen (γ), que é geralmente encontrado em equações que descrevem o comportamento termoelástico dos materiais quando submetidos a altas temperaturas e altas pressões. O γ tem uma definição no âmbito microscópico que foi originalmente publicada por Grüneisen e outra definição macroscópica, o primeiro estar relacionado com as frequências vibracionais dos átomos de um material e o último está relacionado com as propriedades termodinâmicas familiares, tais como, capacidade térmica e expansão térmica [34].

O parâmetro de Grüneisen isotérmico pode ser calculado da equação:

$$\gamma_{iT} = - \left(\frac{d \ln \omega_i}{d \ln V} \right)_T = \frac{B_T}{\omega_i} \left(\frac{d\omega_i}{dP} \right)_T \quad (3.1)$$

Onde ω_i é o número de onda do i -ésimo modo de fônon, V é o volume, B_T é o módulo de *Bulk* isotérmico para uma dada pressão e $d\omega_i/dP$ é o coeficiente de primeira ordem de pressão.

Por outro lado o parâmetro de Grüneisen isobárico pode ser calculado da equação:

$$\gamma_{iP} = - \left(\frac{d \ln \omega_i}{d \ln V} \right)_P = \frac{1}{\alpha \omega_i} \left(\frac{d\omega_i}{dT} \right)_P \quad (3.2)$$

Onde α é o coeficiente de expansão térmica, ω_i é o número de onda do i -ésimo modo de fônon e $d\omega_i/dT$ é o coeficiente de primeira ordem de temperatura. O coeficiente de expansão térmica foi utilizado neste trabalho do estudo realizado por Bhatt e colaboradores [28].

O parâmetro macroscópico ou termodinâmico também pode ser expresso como $\gamma_{th} = \frac{\alpha B_T}{\rho c_V}$ onde ρ é a densidade do cristal e c_V capacidade térmica a volume constante. Os parâmetros de Grüneisen calculados aqui por medições Raman são baseados nas contribuições devido apenas ao modo óptico. Pois o parâmetro de Grüneisen termodinâmico envolve modos acústicos e modos ópticos [28].

3.5 Fundamentos básicos da espectroscopia Raman

O efeito Raman foi descoberto em 1928 pelo físico indiano C. V. Raman, que demonstrou que o comprimento de onda visível de uma pequena fração da radiação espalhada por certas moléculas é diferente daquela incidente. Raman recebeu o prêmio Nobel de Física em 1931 por essa descoberta e por sua investigação sistêmica do fenômeno [35].

3.5.1 Modelo Quântico

Uma maneira de se obter espectros Raman é irradiando-se uma amostra com uma fonte de laser de radiação monocromática. Seja, uma fonte de laser com energia $h\nu_{ex}$ como fonte de excitação incidindo sobre uma molécula no nível fundamental vibracional ($\nu=0$), a molécula pode absorver um fóton de energia $h\nu_{ex}$ e reemitir um fóton de energia $h(\nu_{ex}-\nu_v)$ de radiação espalhada inelasticamente. Por outro lado, moléculas em um estado excitado vibracionalmente ($\nu=1$) podem espalhar radiação inelasticamente e produzirem sinal Raman com energia $h(\nu_{ex}+\nu_v)$. Quando a radiação espalhada é de frequência de menor energia do que a radiação de excitação denomina-se espalhamento Stokes, caso contrário, se a radiação espalhada for de frequência de maior energia que a radiação de excitação denomina-se anti-Stokes, o esquema da Figura 3.5 (a) representa esses processos. Além disso, ocorre também o espalhamento elástico onde é emitido um fóton de mesma energia que o fóton de excitação $h\nu_{ex}$, é chamado de espalhamento Rayleigh [35].

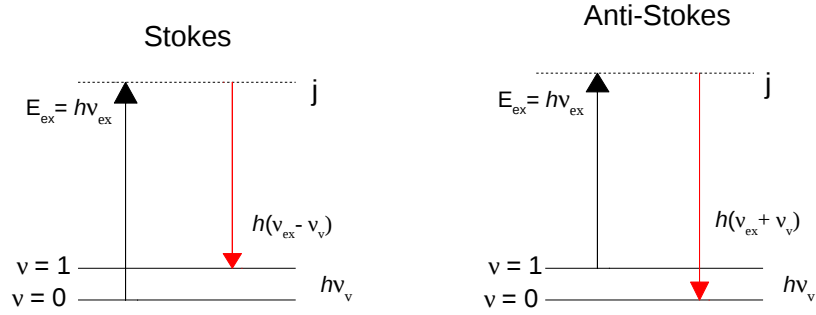


Fig. 3.5: Esquema dos processos de espalhamento Stokes e anti-Stokes. (a) a radiação incidente causa excitação a um nível virtual j e em seguida ocorre reemissão de um fóton com energia menor (Stokes) ou maior (Anti-Stokes). [35].

3.5.2 Modelo Clássico

Quando um feixe de radiação de frequência ν_{ex} incide sobre uma amostra o campo elétrico dessa radiação causa deslocamentos nos íons constituintes, e gera momentos de dipolos oscilantes que alteram a suscetibilidade elétrica e como consequência a polarização do material [36]. A expressão do campo elétrico pode ser descrito pela seguinte equação,

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t), \quad (3.3)$$

onde E_0 é a amplitude da onda. Ao interagir com uma nuvem eletrônica dos átomos da amostra, induz-se um momento de dipolo P na molécula dado por,

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t), \quad (3.4)$$

onde α é a constante de polarizabilidade mede o grau de deformação da nuvem eletrônica em um campo elétrico. A polarizabilidade α varia em função da distância entre os núcleos, da seguinte maneira,

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq}) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) + \dots \quad (3.5)$$

com α_0 sendo a polarizabilidade da ligação na distância internuclear de r_{eq} , e r a separação internuclear. A medida da alteração na separação internuclear é dada por,

$$r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi\nu_v t), \quad (3.6)$$

onde ν_v é a frequência de vibração da molécula, r_m separação internuclear máxima com relação a posição de equilíbrio. Substituindo a equação 3.6 na equação 3.5, temos

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right) r_m \cos(2\pi\nu_v t) + \dots \quad (3.7)$$

Dessa forma obtemos uma expressão para o momento de dipolo induzido, substituindo a expressão da polarizabilidade na equação 3.4, temos

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_v t) + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right) \cos[2\pi(\nu_{v_{ex}} - \nu_v)t] + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right) \cos[2\pi(\nu_{v_{ex}} + \nu_v)t], \quad (3.8)$$

onde o primeiro termo da equação 3.8 representa o espalhamento Rayleigh que ocorre na frequência de excitação ν_{ex} , o segundo termo representa a frequência Stokes ($\nu_{v_{ex}} - \nu_v$) e o terceiro termo representa a frequência anti-Stokes ($\nu_{v_{ex}} + \nu_v$) [35].

3.6 Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

No fenômeno de fotoluminescência a luz incidente sobre a superfície de uma amostra pode ser absorvida gerando um excesso de energia e portanto o material torna-se foto-excitado. Essa foto-excitação faz com que os elétrons do material sofram transições para estados de maiores energias. Ao retornarem para os estados de equilíbrio o excesso de energia é emitido do material podendo ocorrer em forma de luz (processo radiativo) ou não (processo não radiativo) [36].

Essa energia emitida está relacionada com a diferença entre os dois estados eletrônicos envolvidos na transição. Uma das transições mais acessíveis de serem estudadas pela espectroscopia de fotoluminescência é a transição banda-a-banda ou interbandas. Nesse caso a luminescência ocorre pela emissão de um fóton resultante do processo em que um elétron livre da banda de condução transpõe a banda de energia proibida (*gap*) para se recombinar com um orifício livre da banda de valência em semicondutores [36].

Espera-se então que a emissão ocorra para energias maiores ou intermediárias entre o *gap* E_g . A transição pode ser tratada como uma perturbação, assim a probabilidade por unidade de tempo de um elétron sofrer transição pode ser dada pela regra de ouro de Fermi,

$$W = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \cdot |\langle f | H_p | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \quad (3.9)$$

Onde $|i\rangle$ e $|f\rangle$ são os estados de energia E_i e E_f respectivamente. Em que $E_f > E_i$ e H_p é a perturbação causada pela radiação. Essas transições são regidas por uma importante regra de seleção. Considerando que a energia do estado quântico de um elétron é dependente do número de onda κ de sua função de onda, isto é, $E(\kappa)$. Pelo princípio de conservação do momento espera-se que $\hbar\kappa$ que é o momento cristalino, seja conservado, em um processo no qual o elétron em uma rede cristalina interage com outra partícula [36].

Resumidamente, o efeito de fotoluminescência é gerado porque um material re-emite uma radiação após ter sido excitado por uma fonte luminosa. Para tanto, são necessários alguns aparatos experimentais para realização de tais medidas, como: uma fonte de luz monocromática, um instrumento óptico que às vezes faz papel de um elemento dispersivo e um detector da radiação decomposta [36].

3.7 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O microscópio de força atômica foi inventado por Gerd Binnig e Henrich Rohrer, pesquisadores da IBM, que foram laureados com o prêmio Nobel de física em 1986. A microscopia de força atômica é uma técnica que abrange aplicações diversas desde informações sobre a morfologia, de superfícies até o estudo de propriedades mecânicas e tribológicas de superfícies na escala nanométrica da ordem de 10^{-9} m.

3.7.1 Princípio de funcionamento

O princípio de funcionamento do AFM está baseado na interação que ocorre, durante a varredura, entre os átomos da ponta do cantiléver e os átomos da superfície da amostra [37].

As imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e a ponta que faz a varredura, posicionada no cantiléver. Durante o processo de varredura o cantiléver sofre deflexões devido as interações atômicas, desviando assim o laser que incide sobre ele. O laser é detectado por um fotodiodo que envia as informações de desvio do cantiléver para um sistema piezoelétrico tubular de varredura que desloca-se nas três direções do espaço. Esse deslocamento é controlado por um circuito de realimentação cuja função é manter a força e/ou altura constante, em seguida as informações são enviadas para o computador que constrói a topografia digitalizada da superfície da amostra [37, 38].

Nesse processo alguns fatores podem interferir na interação ponta-amostra, tais como: a existência de sujeira na amostra, a umidade relativa do ar, os materiais que compõem a amostra e a ponta assim como a geometria da ponta. Esses fatores determinam a qualidade da imagem e podem dar origem ao chamado artefato de imagem, são traços falsos que escondem a verdadeira morfologia da superfície da amostra.

O AFM têm três principais modos de operação para geração de imagens:

- Modo contato: esse modo é bastante utilizado, porém recomenda-se que se utilize em amostras parcialmente duras. Atua na região de forças repulsivas nesse caso a constante

elástica do cantiléver deve ter o menor valor possível para conseguir boa flexão e evitar danos à amostra. O cantiléver utilizado neste modo é, geralmente, em forma de “V” para minimizar as forças laterais de atrito, que poderiam degradar as imagens. E a ponta para o modo contato possui, em geral, a forma piramidal.

- Modo *tapping*: neste modo a haste oscila quase na sua frequência de ressonância, com alta amplitude, mantendo um contato intermitente com a amostra, a constante elástica nesse caso deve ser maior que a do modo contato. Neste modo as forças de atrito da ponta sobre a amostra são desprezíveis, as pontas geralmente possuem forma cônica. Este modo é bastante utilizado no estudo de polímeros e materiais biológicos, pois além de evitar maiores danos na amostra, ele é capaz de fornecer a imagem de contraste de fase, com informações sobre a heterogeneidade da amostra.
- Modo não contato: nesse modo o cantiléver oscila na sua frequência de ressonância com baixa amplitude. A amostra não é tocada com isso evita-se a contaminação da ponta. Atua na região de forças atrativas, exigindo que a haste seja suficientemente rígida com constante elástica de valor alto. É usado para a realização de imagens de amostras muito moles, e atua de maneira semelhante ao modo *tapping*, porém, fornece imagens com menos detalhes por conta da distância mantida entre a ponta e a amostra durante a varredura.

A técnica de AFM apresenta muitas vantagens dentre elas: maior resolução, imagem em 3 dimensões, não há necessidade de recobrimento condutivo, não requer métodos específicos de preparação da amostra, permite a quantificação direta da rugosidade da amostra, permite a medida da espessura de filmes ultra-finos sobre substratos, análise por fractal, pode diferenciar fases com diferentes viscoelasticidades, permite a medida de propriedades mecânicas do material analisado em escala nanométrica, análise de amostras imersas em meio líquido e menor custo do que os microscópios eletrônicos [38].

Capítulo 4

Metodologia

Nesse capítulo será abordado inicialmente o método de preparação da amostra utilizada como objeto de estudo, em seguida será explicado como foram realizadas as caracterizações e os parâmetros utilizados para obtenção dos resultados. Os espectros e as imagens aqui apresentados foram obtidos através de Espectroscopia Raman, Microscopia de Força Atômica (AFM) e Espectroscopia de Fotoluminescência (FL).

4.1 Preparação da monocamada de WSe_2

A amostra de WSe_2 monocamada foi adquirida da empresa *2D semiconductors*, foi sintetizada pela técnica CVD (*chemical vapor deposition*) e transferida para um substrato perfurado de silício SiO_2/Si com orifícios de $\sim 5\mu\text{m}$ de diâmetro, obtendo-se amostras suspensas e suportadas no substrato.

4.2 Espectrômetro Raman

Os espectros desse trabalho foram obtidos através do espectrômetro Raman, modelo Bruker SENTERA, composto por dois módulos de operação: um módulo espectrômetro e um

módulo microscópio. Os experimentos foram realizados no laboratório de Física dos materiais (FISMAT) da Universidade Federal do Piauí.

Com a finalidade de focalizar a amostra e coletar o sinal Raman foi usado o módulo microscópio (Olympus BX50) equipado com uma lente de 50× com abertura numérica de $NA = 0,35$. As lentes objetivas estavam montadas na geometria de retroespalhamento. Uma linha de laser com energia de excitação de 2,33 eV (532 nm) foi usada para obtenção dos espectros Raman e a potência foi mantida abaixo de 500 μW para evitar superaquecimento da amostra.

Para realização das medidas de temperatura variando no intervalo de 98-513 K, foram utilizados os seguintes aparatos conectados ao espectrômetro: um estágio de temperatura THMS600, um controlador de temperatura e um Dewar com nitrogênio líquido.

As medidas foram realizadas com os seguintes parâmetros ajustados: resolução espectral de 3-5 cm^{-1} , faixa espectral de 50-1550 cm^{-1} , 10 acumulações e tempo de 10 segundos em cada acumulação.

4.3 Microscópio de Força Atômica

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica bastante empregada no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica [37]. As medidas AFM nas amostras selecionadas de WSe_2 foram feitas no microscópio, 8 multi-modos, modelo Bruker Santa Barbara - CA, no modo Nano-mecânico Quantitativo (QNM) usando-se sondas do modelo Scanasyst Air, com constante nominal de mola de 0,4 N/m e raio nominal de ponta de aproximadamente 2 nm. As amostras foram analisadas com auxílio do software NanoScope Analysis 1,50.

Não foi possível analisar as amostras suspensas nos orifícios por serem danificadas pelo cantiléver devido aos recuos feitos pelo cantiléver durante a aquisição das curvas de força, dessa forma apenas imagem de triângulos suportados no substrato foram feitas. Foram obtidas imagens da topografia tridimensional dos *flakes* de WSe_2 e também foram obtidas imagens das propriedades mecânicas deste material, como módulo de Young, adesão, dissipação e defor-

mação. A rugosidade foi calculada na região central de cada *flake* com um tamanho de área padronizado de $5,60 \mu\text{m}$. Os experimentos foram realizados na central analítica do Dep. de Física da Universidade Federal do Maranhão.

4.4 Medidas de Fotoluminescência (FL)

As medidas de fotoluminescência foram realizadas no espectrômetro T64000 Jobin Yvon, acoplado com um microscópio BX41 contendo uma lente objetiva de $100\times$ usada para focar e adquirir o sinal retroespalhado, um dispositivo de carga acoplada (CCD) resfriado com nitrogênio líquido e um laser de estado sólido com energia de excitação de $2,33 \text{ eV}$ (532 nm). Para realização das medidas de temperatura variando no intervalo de $10\text{-}310 \text{ K}$, foram utilizados os seguintes aparatos conectados ao espectrômetro: criostato de ciclo fechado de Hélio, modelo M-22 da CTI-Cryogenics. Os experimentos foram realizados na central analítica do Dep. de Física da Universidade Federal do Maranhão.

Capítulo 5

Resultados e discussão

Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos através do estudo das propriedades vibracionais e eletrônicas de monocamada de Disseleneto de tungstênio (WSe_2).

5.1 Caracterização da monocamada de WSe_2

A espessura da amostra selecionada (*flake*) foi confirmada através de três métodos complementares: espectroscopia Raman, fotoluminescência (FL) e microscopia de força atômica (AFM). A Figura 5.1 (a) mostra as imagens ópticas da região de interesse em que se encontram as amostras de WSe_2 suspensas e suportadas no substrato de SiO_2 , adquirida a partir da lente objetiva de $20\times$ do espectrômetro Raman. Na Figura 5.1 (b) encontram-se as amostras suspensas nos orifícios e suportadas no substrato de SiO_2 , respectivamente, e a Figura 5.1 (c) mostra a imagem do orifício com diâmetro de aproximadamente $5\ \mu\text{m}$, usando-se a lente objetiva de $100\times$ do espectrômetro Raman.

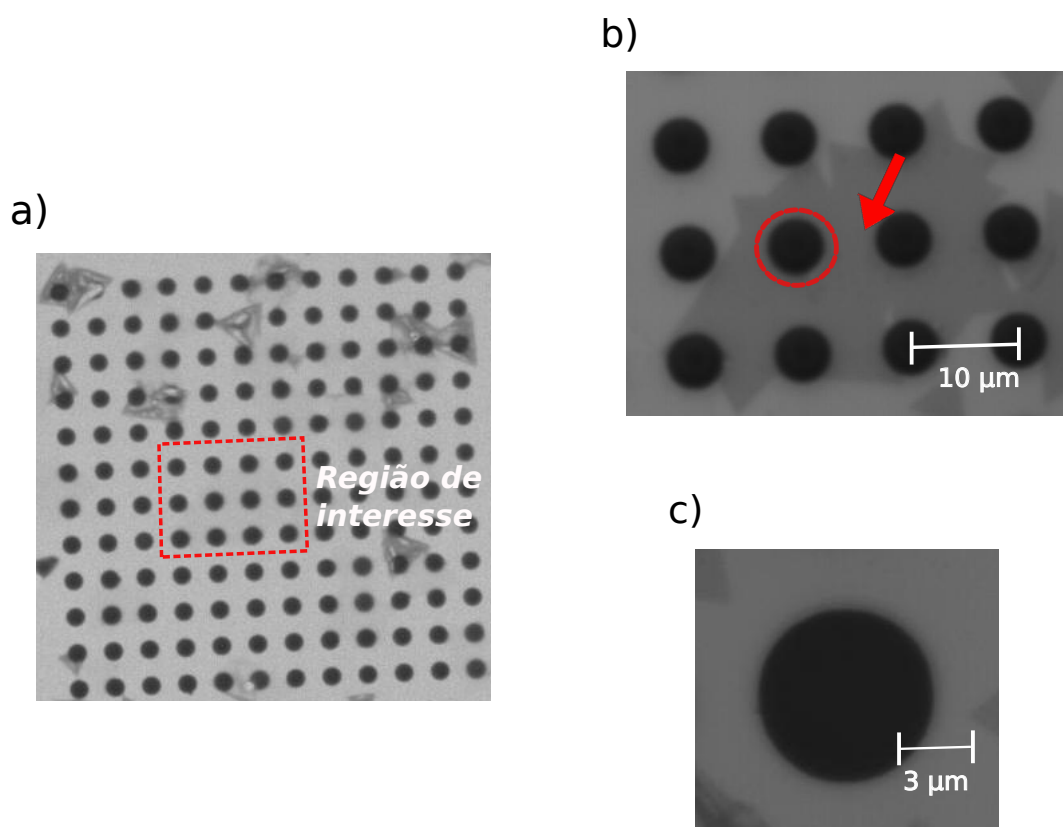


Fig. 5.1: Imagem óptica do WSe₂ suspenso e suportado no substrato de SiO₂. (a) matriz onde se encontra a região de interesse adquirida a partir da lente objetiva 20× do espectrômetro Raman. (b) amostra suspensa no orifício de $\sim 5 \mu\text{m}$ indicado pelo círculo tracejado (vermelho) e amostra suportada no substrato de SiO₂ indicado pela seta (vermelha) adquirida pela lente objetiva de 50× do espectrômetro Raman. (c) orifício $\sim 5 \mu\text{m}$ de diâmetro adquirida pela lente objetiva de 100× do espectrômetro Raman

Para investigar a natureza da monocamada de WSe₂ foi coletado sinal Raman e fotoluminescência, usando linha de laser de 532 nm, como pode ser visto na Figura 5.2. Para fins de informações o modo mais intenso (A_{1g}) foi o objeto das investigações desse trabalho. Nas Figuras 5.2 (a) e (c) apresentam-se os espectros Raman, para o WSe₂ suspenso e suportado, respectivamente; e neles é possível observar o modo A_{1g} a aproximadamente 250,5 e 249,0 cm^{-1} , característicos de monocamada. Essa leve diferença nos valores do número de onda para o WSe₂ suspenso e suportado pode estar relacionado com a produção de tensão ou deformação nas ligações atômicas pelo substrato de SiO₂ em amostras suportadas.

O outro modo menos intenso indicado pela seta vermelha é um pico de segunda ordem

devido aos fônons acústicos longitudinais no ponto M da primeira zona de Brillouin (2LA(M)). O trabalho de Sourrisseau e colaboradores [39] mostrou que a condição de ressonância no espectro Raman de alguns MX₂ (M=Mo, W; X=S, Se) é obtida usando linha de laser com energia próxima à borda de absorção óptica que são atribuídas ao acoplamento dos modos de fônons às transições eletrônicas associadas ao *gap* ou aos estados excitônicos. Assim, espectros Raman ressonantes são obtidos quando a energia do fóton de excitação corresponde aproximadamente à banda de absorção eletrônica desses metais dicalcogenetos.

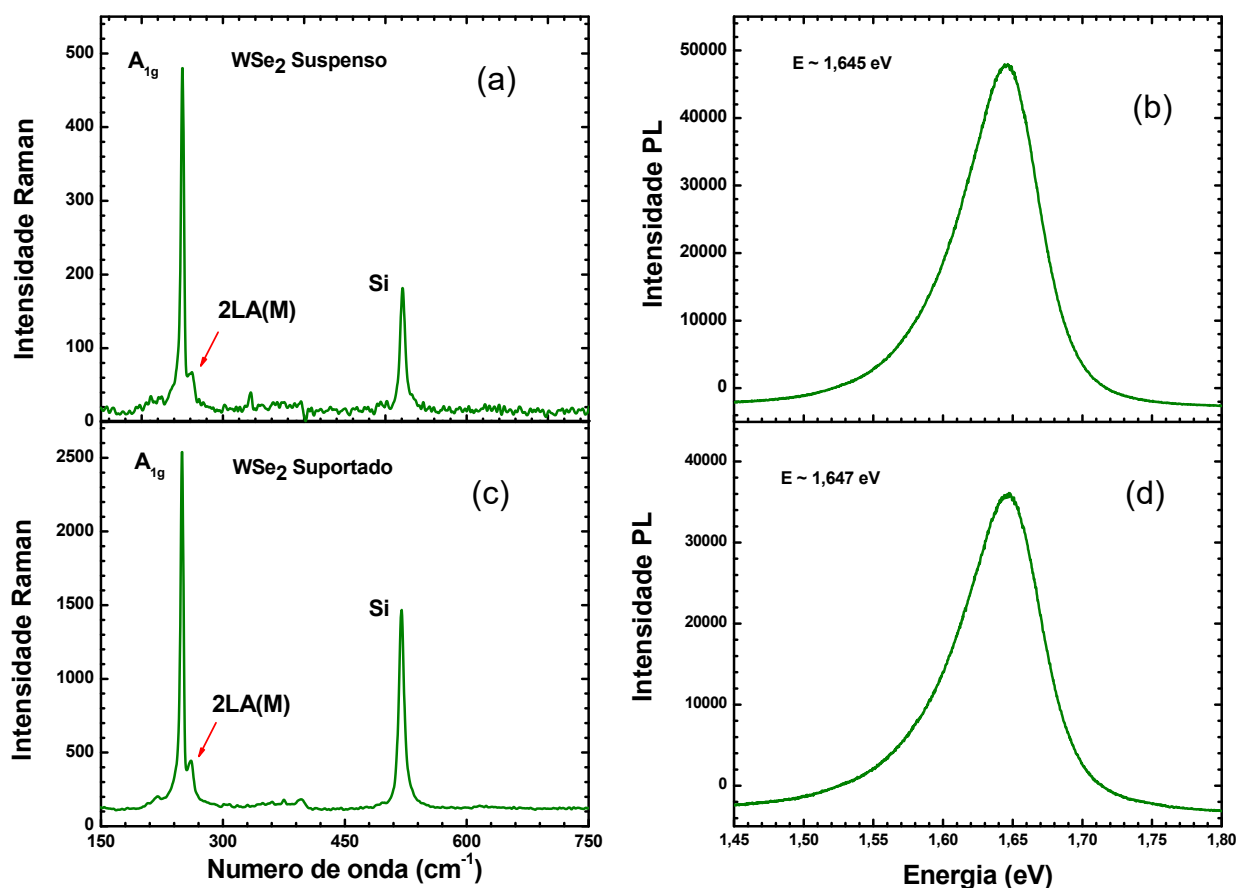


Fig. 5.2: Espectro Raman à temperatura ambiente e fotoluminescência para a monocamada de WSe₂. (a) e (c) espectro Raman para amostra suspensa e suportada, respectivamente, onde os modos em destaque A_{1g} e 2LA(M) são característicos do WSe₂. (b) e (d) espectros fotoluminescência mostram os valores aproximados de energia para a monocamada suspensa e suportada, respectivamente.

Bhatt e colaboradores [28] mostraram que isso está relacionado à energia de fótons do laser (632,8 nm) que atravessa a energia dos estados eletrônicos excitados, causando forte acoplamento elétron-fônon que pode ser combinado com os números de onda Raman de primeira ordem, criando linhas de ressonância adicionais. Nesse trabalho as amostras foram excitadas por uma linha de laser de 532 nm (2,33 eV), e os espectros estão dispostos na Figura 5.2 e como pode ser visto, houve o aparecimento de um pico Raman de segunda ordem (2LA(M)), devido ao efeito ressonante da energia do laser com o éxciton B (2,4 eV) do espectro de absorção.

Para tentar explicar o aparecimento do modo 2LA(M) Wakabayashi e colaboradores, Chen e colaboradores [40,41] realizaram medidas de frequência de fônons ao longo da principal direção de simetria na zona de Brillouin através da técnica de espalhamento inelástico de nêutron em TMDs. Seus resultados mostraram que os modos Raman de segunda ordem são causados pelo envolvimento de bandas multi-fônons no modo acústico longitudinal (LA) no ponto M da zona de Brillouin.

Outra maneira de explicar os espectros Raman ressonantes de cristais MX₂ é observando que picos agudos excitônicos A e B representam forte absorção na fase 2H-MX₂, correspondendo principalmente a transição dos estados d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$ em estados do tipo d_{z^2} dos átomos de metal que são responsáveis por muitos dos picos Raman de segunda ordem. Então, o elétron excitado pelo laser de 632,8 nm tem um caráter para as transições do tipo d-d da órbita preenchida d_{z^2} para uma combinação das órbitas d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$ divididas pelos efeitos dos acoplamentos spin-órbita. Portanto, o espalhamento Raman de segunda ordem de materiais 2H-MX₂ é devido ao acoplamento de modos de fônons de momentos diferentes de zero e oposto com uma transição eletrônica associada aos estados excitônicos [28].

Os fônons A_{1g} que envolvem deslocamentos atômicos dos átomos de selênio ao longo do eixo - c podem se acoplar mais fortemente aos estados excitados do tipo d_{z^2} do que com os fônons E_{2g}^1 . Portanto, com o laser de excitação de 632,8 nm os fônons A_{1g} são significativamente mais intensos que os fônons E_{2g}^1 pois os modos Raman de segunda ordem sobrepõem os fônons E_{2g}^1 devido os efeitos ressonantes [28].

A fim de complementar as informações acerca da natureza da monocamada de WSe₂ foi coletado os espectros de fotoluminescência mostrados nas Figuras 5.2 (b) e (d) para a amostra suspensa e suportada onde os valores de energia encontrados foram de $\sim 1,645$ e $1,647$ eV, respectivamente. Quando comparado aos valores aqui obtidos com os encontrados na literatura para a monocamada, que foram de $\sim 1,630$ eV [42] e $\sim 1,650$ eV [43], os mesmos corroboram com os valores esperados para a monocamada de WSe₂, portanto a técnica de fotoluminescência ajudou a comprovar a natureza da amostra estudada.

Na Figura 5.3 apresenta-se o AFM com a topografia da imagem e o perfil de altura do *Flake*. A altura obtida foi de 1,63 nm indicando duas camadas atômicas, pois o valor esperado para uma monocamada é ~ 1 nm.

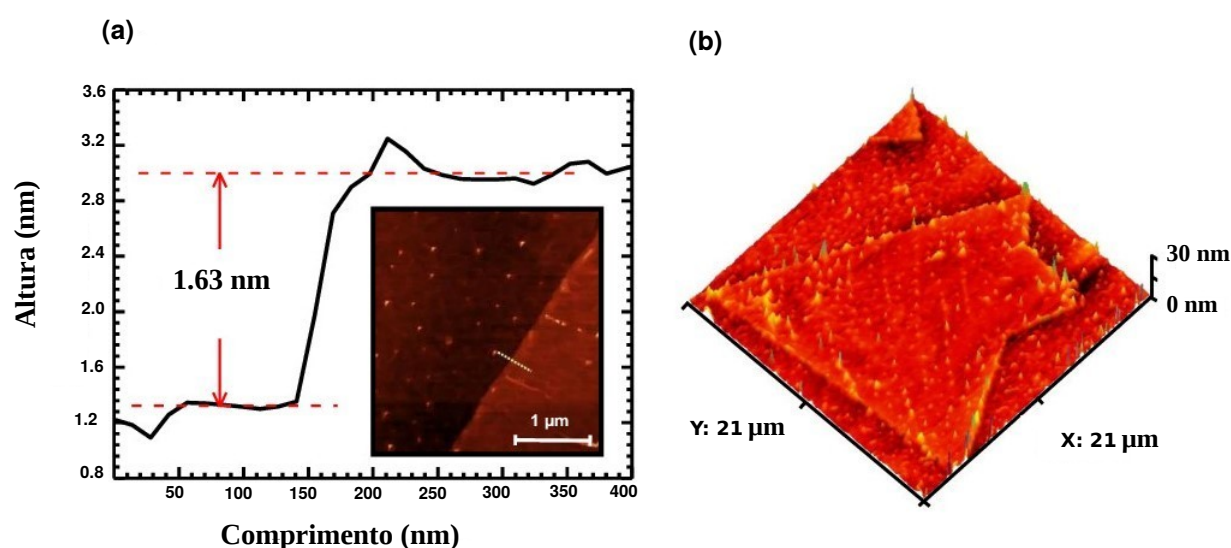


Fig. 5.3: (a) perfil de altura AFM adquirido ao longo da linha tracejada (branca) mostrado na imagem interna. (b) imagem AFM da monocamada de WSe₂.

Considerando o fato de que o substrato de silício geralmente apresenta uma superfície rugosa de 4-8 Å (angström), contaminações residuais na interface WSe₂/SiO₂ ou resíduos depositados após as etapas da esfoliação e/ou transferência, podem alterar os resultados nos processos de caracterização. O valor superestimado para a monocamada no AFM pode ter ocorrido por algum desses fatores apresentados, assim como as características observadas para

o pico A_{1g} podem ter sido alteradas por conta desses efeitos [42].

5.2 Espectroscopia Raman dependente da temperatura

A Figura 5.4 mostra os espectros Raman da monocamada de WSe_2 suspensa e suportada no intervalo espectral de número de onda de $230 - 270 \text{ cm}^{-1}$ com a temperatura variando entre $98 - 513 \text{ K}$. Os espectros aqui apresentados foram normalizados considerando-se o máximo de intensidade Raman e os mesmos foram deslocados verticalmente.

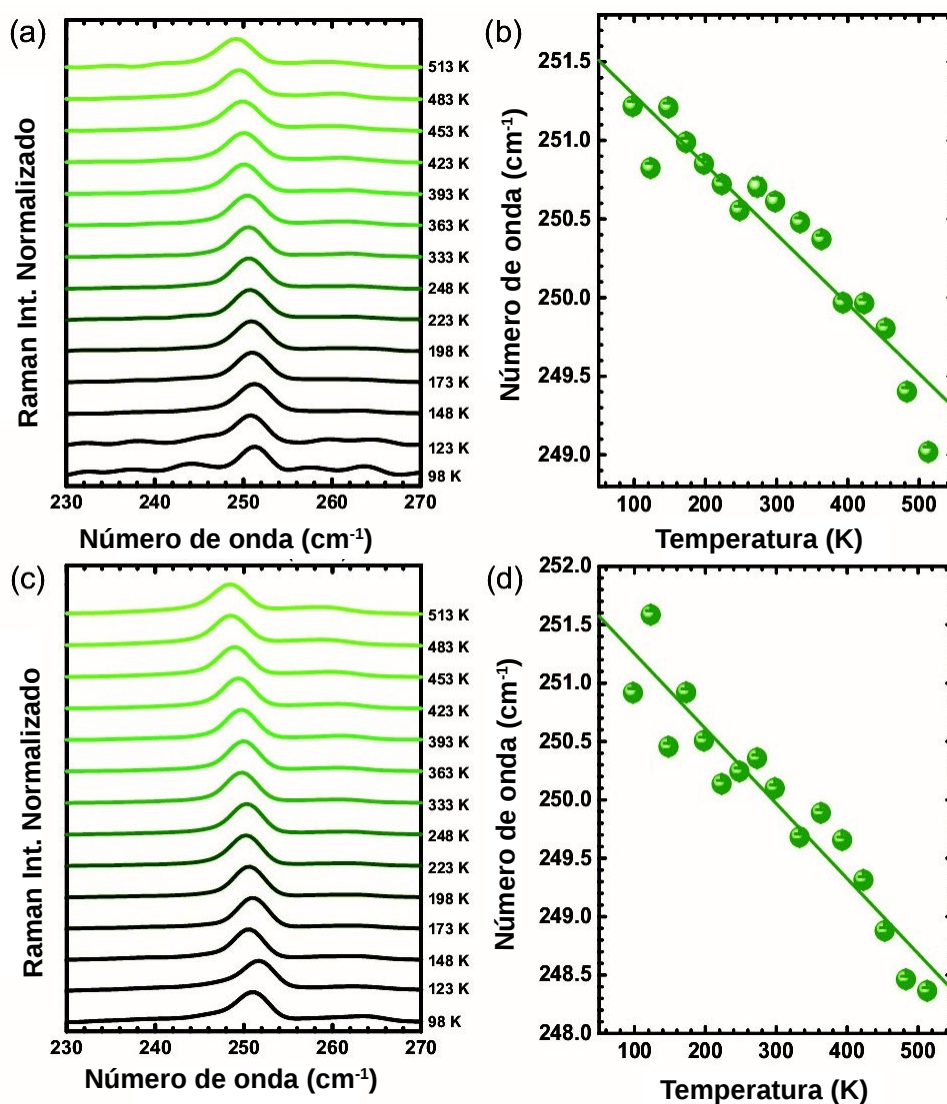


Fig. 5.4: Espectros Raman normalizados da monocamada de WSe₂ medido para temperaturas no intervalo de 98-513 K: (a) suspenso, (c) suportado, (b) e (d) ajuste linear.

O modo em destaque, em torno de 250 cm⁻¹, é o modo de fônon A_{1g}, que foi o objeto das investigações, por ser o modo mais intenso. Observou-se que, com o aumento da temperatura esse modo sofreu um deslocamento para menores números de onda, além disso é possível observar o aumento da largura a meia-altura do pico. Um resultado semelhante pode ser visto na Figura 5.4 (a) e (c).

Este modo Raman foi ajustado usando-se perfil Lozentiano do pico para cada valor de

temperatura. Conseqüentemente, a dependência com a temperatura do modo A_{1g} foi plotado na Figura 5.4 (b) e (d). O ajuste foi feito segundo o modelo de decaimento anarmônico de fônon [44] abaixo:

$$\omega = \omega_0 + \beta \left[1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] + \alpha \left[1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right] \quad (5.1)$$

Onde $x = \frac{\hbar\omega_0}{2K_B T}$, $y = \frac{\hbar\omega_0}{3K_B T}$ de modo que \hbar é a constante de Plank dividida por 2π , T é a temperatura absoluta, K_B é a constante de Boltzmann, ω é o número de onda, ω_0 é o número de onda a $T = 0K$, β é o coeficiente de temperatura de primeira ordem e α é o coeficiente de temperatura de segunda ordem [45].

O modo A_{1g} foi ajustado segundo a equação linear, abaixo. Essa equação é uma aproximação da equação 5.1, já que esse modo variou quase linearmente com o aumento da temperatura no intervalo de 98-513 K [4, 44].

$$\omega(T) = \omega_0 + \beta T \quad (5.2)$$

Onde ω_0 é o número de onda do modo A_{1g} à temperatura zero absoluto ($T = 0 K$) e β é o coeficiente de temperatura de primeira ordem.

A inclinação do gráfico de dependência com a temperatura fornece o valor de β . O coeficiente de temperatura de segunda ordem α foi desprezado devido ao intervalo de temperatura usado de 98-513 K. Os valores calculados para os coeficientes de temperatura para o WSe₂ suspenso e suportado estão postos na tabela 5.1.

Tab. 5.1: Modo A_{1g} à $T = 0 K$ (ω_0) e o coeficiente de primeira ordem de temperatura (β) da monocamada e do *bulk* de WSe_2 suspenso e suportado. O parâmetro isobárico de Grüneisen γ do modo A_{1g} foi calculado de acordo com a equação 5,6, usando em primeira aproximação o coeficiente de expansão alfa do *bulk* de WSe_2 . [28,46]

Amostra	modo	$\omega_0(cm^{-1})$	$\beta(cm^{-1}/K)$	$\gamma_{A_{1g}P}$	Temp. (K)
Monocamada suspensa (WSe_2)	A_{1g}	251	-0,0044	0,73	98-513
Monocamada suportada (WSe_2)	A_{1g}	251	-0,0064	1,06	98-513
Monocamada suportada (WSe_2) [47]	A_{1g}	252	-0,009	1,39	175-575
Monocamada suportada (WSe_2) [25]	A_{1g}	248	-0,0071	-	80-539
Monocamada suportada (WSe_2) [48]	A_{1g}	255	-0,0067	-	77-623
<i>Bulk</i> (WSe_2) [28]	A_{1g}	251	-0,0085	1,39	80-300

Visivelmente, a dependência com a temperatura do WSe_2 é similar a do grafeno e de outros TMDs descritos na literatura. O deslocamento nos modos Raman com a temperatura devem-se principalmente à contribuição da anarmonicidade térmica, ou seja, da expansão térmica e da contribuição de volume. Considerando ω (frequência Raman do fônon) como função da temperatura e do volume, como mostra a equação abaixo [45],

$$\left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial T}\right)_V = -\frac{\gamma}{\kappa} \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial T}\right)_V \quad (5.3)$$

Onde $\gamma \approx (\partial \ln V / \partial T)_P$ é o coeficiente térmico de volume e $\kappa \approx -(\partial \ln V / \partial P)_T$ a compressibilidade isotérmica de volume. O primeiro termo do lado direito da equação fornece as contribuições de volume à temperatura constante e o segundo termo expressa as contribuições da temperatura à volume constante. Assim, os valores da temperatura isobárica e pressão isotérmica advindas da frequência dos fônons dos modos γ e κ podem fornecer a contribuição anarmônica.

O alargamento nos modos Raman como função da temperatura é baseado na dispersão de fônons. Esse alargamento ocorre principalmente devido ao decaimento de um fônon óptico do centro da zona em outros dois, um fônon acústico e um fônon óptico fora do centro. O alargamento como função da temperatura é dado pela equação,

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + A[1 + n(\omega_1, T) + n(\omega_2, T)] \quad (5.4)$$

Onde Γ_0 representa as contribuições de fundo, A é o coeficiente anarmônico e $n(\omega, T)$ é a função de contribuição de Bose-Einstein [25, 45].

Espectroscopia Raman realizada em outros TMDs suspenso e suportado mostrou a ocorrência de pequenos deslocamentos nos modos A_{1g} e E_{2g}^1 podem ser um efeito do substrato gerando tensão e conseqüentemente causando esse deslocamento nos modos. Contudo, para essa afirmação são necessárias mais investigações [4]. Estudos mostraram que o substrato não tem efeito notável no coeficiente de temperatura [49].

Os parâmetros isobáricos de Grüneisen foram calculados a partir da equação 3.2. Os resultados estão postos na tabela 5.1 dando 0,73 e 1,06 para a monocamada de WSe_2 suspenso e suportado, respectivamente. Atribuiu-se o alto valor de $\gamma_{A_{1g}}$ para a monocamada de WSe_2 suportada, em relação à amostra de WSe_2 suspensa no orifício, à diminuição do tempo de vida do phonon por conta do espalhamento com a superfície rugosa do substrato [50].

5.3 Espectroscopia de Fotoluminescência dependente da temperatura e da potência de excitação

Medidas experimentais de fotoluminescência foram realizados na monocamada de WSe_2 a fim de investigar suas propriedades excitônicas. A Figura 5.5 (a) mostra os espectros normalizados no intervalo de energia de 1,4 a 2,2 (eV) observa-se um pico excitônico deslocando-se para menores valores de energia, além disso com o aumento de temperatura nota-se o aumento da largura a meia-altura do pico. Para temperaturas no intervalo de 130-190 K é possível ver dois picos excitônicos sobrepostos, Figura 5.5 (b).

O pico de emissão tem uma característica peculiar, com uma forma assimétrica que cresce exponencialmente indo de baixa energia para um ombro de alta energia, esse efeito desaparece com o aumento da temperatura e se torna imperceptível para temperaturas acima de 210 K , veja na Figura 5.5 (a).

Algumas características para esse pico excitônico, possivelmente, estão relacionadas a alguns efeitos indesejados, como por exemplo: a rugosidade do substrato de SiO_2 (complexas características excitônicas relacionadas com a rugosidade da superfície), contaminantes residuais na interface entre o substrato e a amostra $\text{WSe}_2/\text{SiO}_2$ depositados, possivelmente, após as etapas de transferência do material para o substrato de SiO_2 .

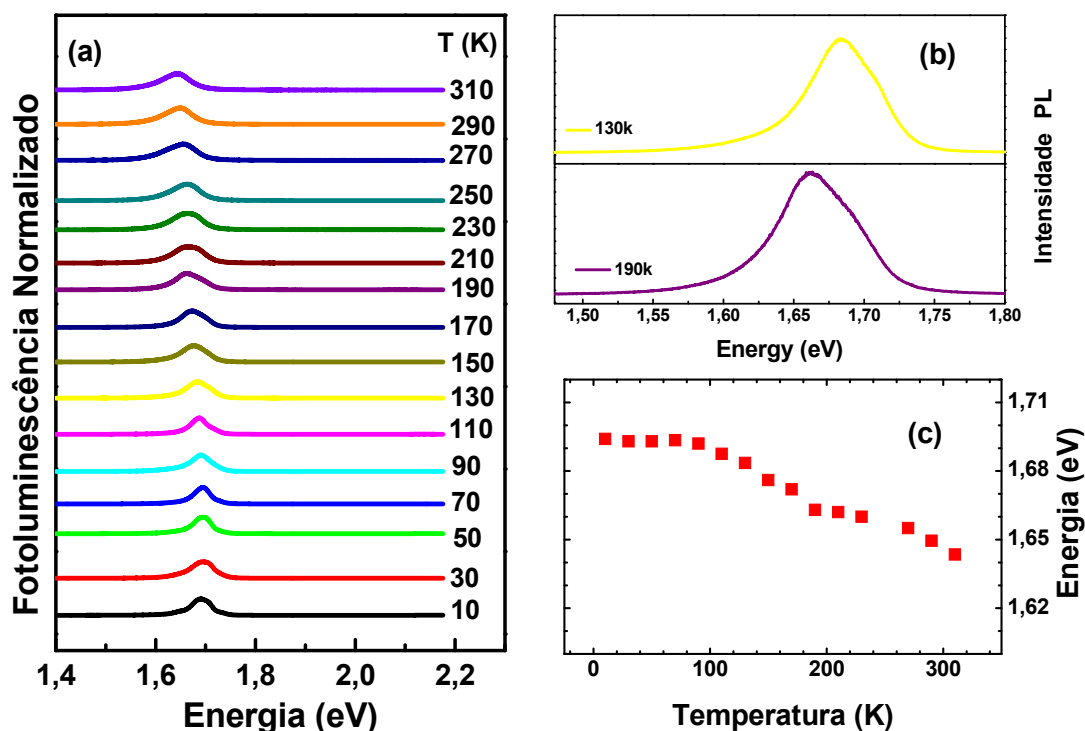


Fig. 5.5: Espectros de fotoluminescência para temperatura no intervalo de 10-310 K para o WSe₂ suspenso. (a) Espectros de fotoluminescência normalizados (b) espectros tirados a 130 e 190 K (c) Energia de formação de éxciton *vs.* temperatura

Os defeitos cristalográficos ou inhomogeneidade da interface entre a amostra e o substrato podem alterar a borda da banda de energia e o *gap* criando estados adicionais que podem ser dos tipos doadores ou aceitadores funcionando como armadilhas para os portadores fotoexcitados ou termicamente excitados, bem como promover o deslocamento do nível de Fermi. Esses efeitos explicam a forma do pico assimétrico visto em alguns espectros de fotoluminescência e os deslocamentos para menores valores de energia da Figura 5.5 (a) e (b) [42].

Espera-se que a intensidade de emissão por éxciton diminua monotonicamente com o aumento da temperatura, enquanto que à baixas temperaturas a emissão por éxciton seja aprimorada devido a energia térmica (kT) ser menor ou próxima à energia de ligação do par elétron-buraco que forma o éxciton. Além disso, o pico de emissão desloca-se para menores valores de energia no intervalo de 10 a 310 K pois a energia do *gap* (E_g) é fortemente dependente

da temperatura, é possível observar na Figura 5.5 (c).

Nas Figuras 5.6 e 5.7 encontram-se os espectros de fotoluminescência para a amostra suspensa e suportada, respectivamente. A Figura 5.6 (a) mostra os gráficos Intensidade *vs.* Energia (eV) variando-se potência no intervalo de [0,021-2,2] mW.

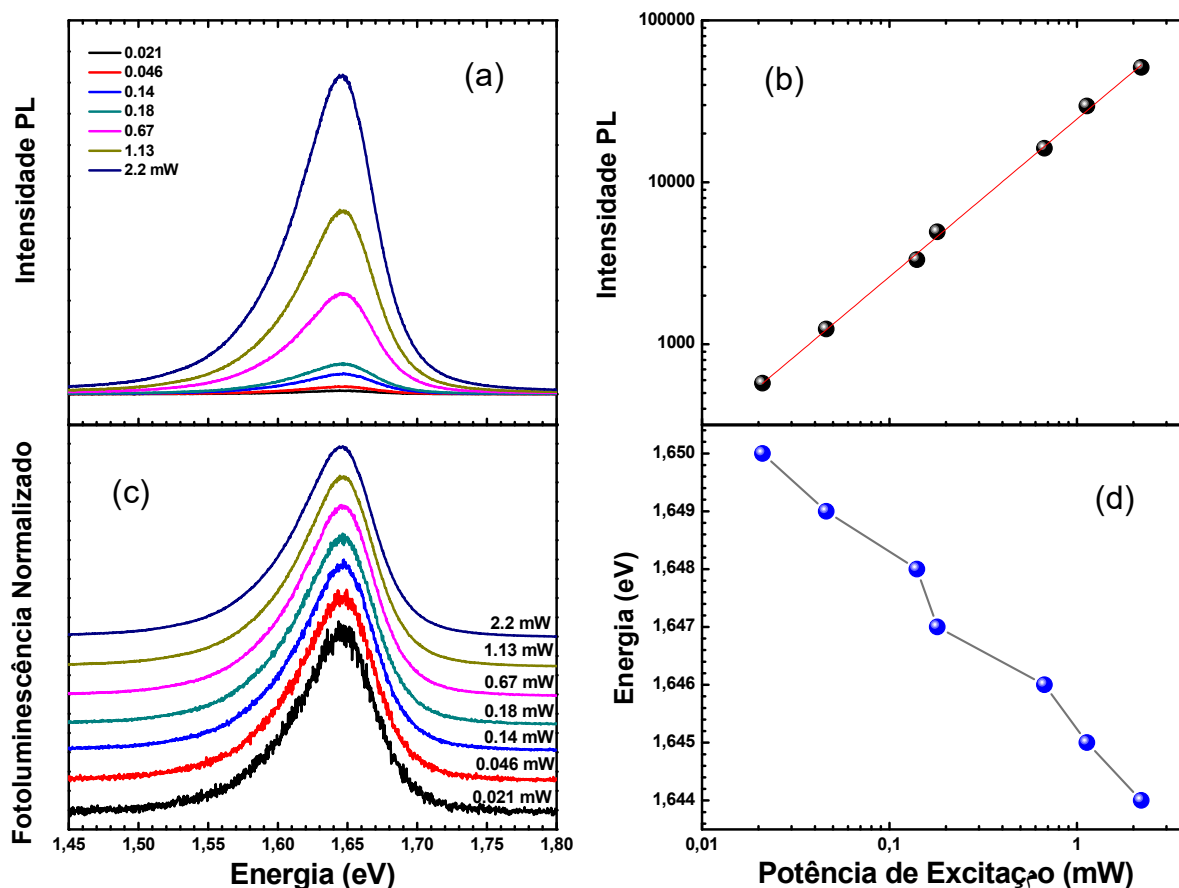


Fig. 5.6: Espectros de fotoluminescência para diferentes potências de excitação para o WSe₂ suspenso. (a) Intensidade FL *vs.* Energia (eV) com a potência variando no intervalo de [0,021 – 2,2] mW. (b) FL intensidade *vs.* Potência de Excitação (mW). (c) Fotoluminescência Normalizado *vs.* Energia (eV). (d) Energia (eV) *vs.* Potência de Excitação (mW).

As Figuras 5.6 e 5.7 (b) mostram os gráficos Intensidade **I** *vs.* Potência de Excitação **L** na qual pode ser visto que a relação entre as grandezas segue uma lei de potência da seguinte forma $I \propto L^\kappa$ onde κ obtido foi de 0,92 para amostra suspensa e 0,97 para amostra suportada, pelo ajuste linear mostrado na linha sólida (vermelha) da Figura 5.6 (b) 5.7 (b). Observa-se

uma dependência linear da intensidade com a potência de excitação que de acordo com T. Schmidt e colaboradores [51] está relacionado com a criação de éxciton a partir de elétrons livres e buracos.

O aumento da intensidade de excitação implica no aumento da quantidade de portadores fotoexcitados proporcionando várias maneiras de recombinação desses portadores. De acordo com nossos resultados do ajuste linear a partir do gráfico Intensidade *vs.* Potência de Excitação (mW), de $\kappa=0.92$ (monocamada suspensa) e $\kappa=0.97$ (monocamada suportada) há recombinação de pares do tipo doador e aceitador bem como transição de éxciton livre para ligado [52].

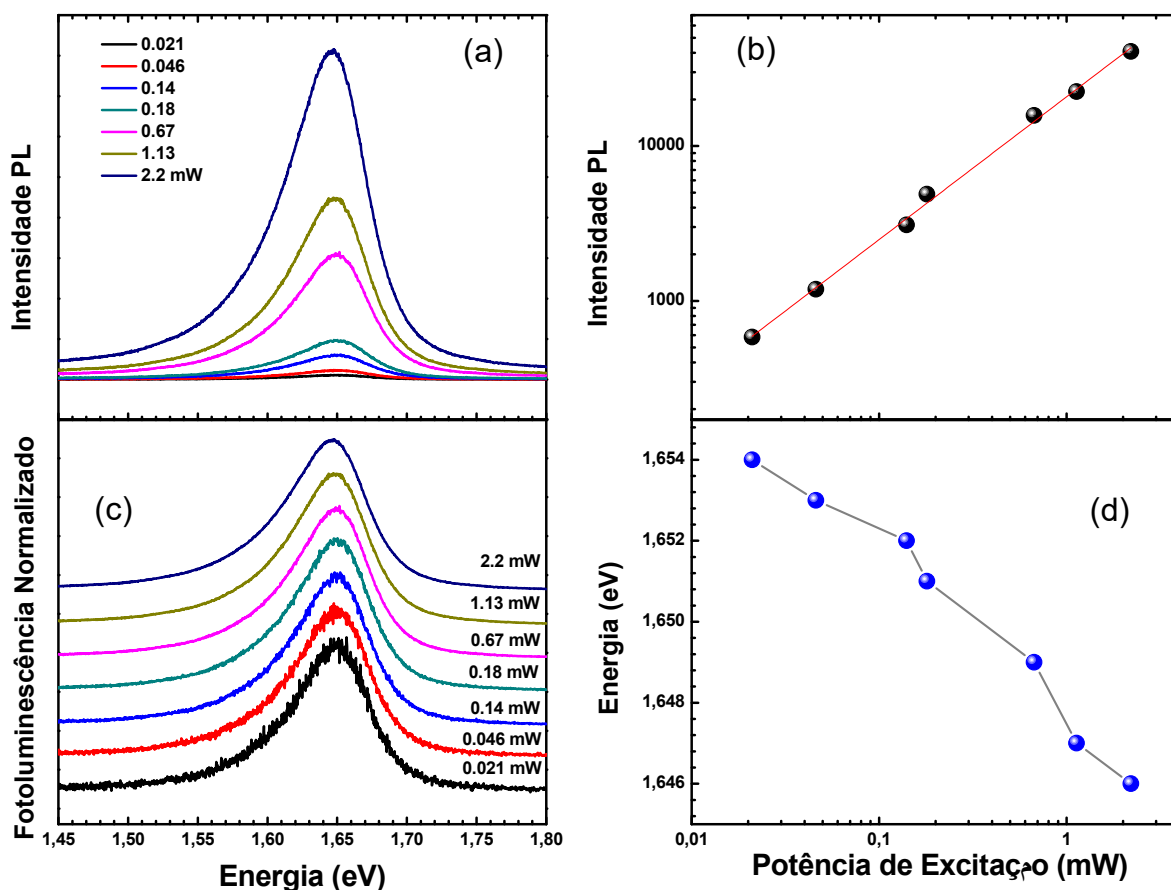


Fig. 5.7: Gráficos de fotoluminescência para diferentes potências de excitação para o WSe₂ suportado. (a) Intensidade FL *vs.* Energia (eV) com a potência variando no intervalo de [0,021 – 2,2] mW. (b) Intensidade FL *vs.* Potência de Excitação (mW). (c) Fotoluminescência Normalizado *vs.* Energia (eV). (d) Energia (eV) *vs.* Potência de Excitação(mW).

Nas Figuras 5.6 e 5.7 (c) mostram os gráficos Fotoluminescência Normalizado *vs.* Energia, pode ser observado que o pico sofre desvio para menores valores de energia com o aumento da intensidade de excitação. Pois o aumento da intensidade de excitação ocasiona o preenchimento da banda dos estados de energia localizados. Nas Figuras 5.6 e 5.7 (d) mostram a dependência entre Energia e Potência de Excitação [42]. Os estados localizados surgem como efeito do confinamento quântico espacial da coordenada z , pois o sistema é 2D - monocamada com dois graus de liberdade x e y para as funções de onda de éxciton [53].

Considerando os estudos realizados com variação de temperatura e potência de excitação na monocamada de WSe_2 , com o aumento da temperatura a emissão por éxciton domina a resposta de fotoluminescência. Nesse caso, observa-se deslocamento do pico de emissão para menores valores de energia e alargamento dos espectros. Para o caso em que variou-se a potência de excitação ocorre o preenchimento da banda de estados localizados. Esses fatores podem está associados à rugosidade da superfície e às contaminações residuais deixadas no processo de transferência e portanto modificando as bandas de energia.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

- Avalou-se a morfologia da amostra por AFM e o valor obtido para a monocamada de WSe₂ foi de 1,63 nm, indicando a presença de contaminantes residuais deixados após as etapas de transferência do material para o substrato de Si/SiO₂;
- Obteve-se o coeficiente de variação do modo vibracional A_{1g} com a temperatura (98-513 K) para o WSe₂ - monocamada suspensa e suportada de -0,0044 e -0,0064 cm⁻¹/K, através da inclinação do gráfico Número de onda *vs.* Temperatura, onde o modo A_{1g} deslocou-se linearmente para menores números de onda com o aumento da temperatura;
- Verificou-se através do tratamento térmico que o material não sofreu transição de fase;
- Determinou-se os parâmetros de Grüneisen da monocamada de WSe₂ e os valores foram 0,73 e 1,06, essa diferença nos valores para a amostra suspensa e suportada, indicando um alto valor de $\gamma_{A_{1g}}$ para a amostra suportada, foi atribuída ao espalhamento de fônon na superfície rugosa do substrato e como consequência a diminuição do tempo de vida do fônon;
- Verificou-se que experimentos de fotoluminescência ajudaram a confirmar a natureza da monocamada onde o valor obtido para o pico excitônico foi de 1,645 e 1,647 eV para a

monocamada de WSe₂ suspensa e suportada, corroborando com os resultados da literatura;

- Investigou-se as propriedades eletrônicas da monocamada de WSe₂ por fotoluminescência dependente da temperatura e potência de excitação os resultados mostraram que ao variar-se temperatura no intervalo de 10-310 K os espectros deslocam-se para menores valores de energia no regime de baixas temperaturas para altas temperaturas devido a redução do *gap*, além disso alargamento dos espectros também foi observado, mostrando mais uma vez que esses efeitos podem estar relacionados à defeitos cristalográficos, rugosidade do substrato, contaminantes residuais durante a transferência, entre outros.
- Variou-se potência de excitação [0,021-2,2 mW] e viu-se que a intensidade aumenta segundo uma lei de potência $I \propto L^\kappa$ com expoente κ de 0,92 e 0,97 para o WSe₂ suspenso e suportado, respectivamente. Os espectros de fotoluminescência normalizados mostraram deslocamentos para menores valores de energia nos picos excitônicos revelando que o aumento da energia de excitação favorece o preenchimento da banda dos estados de energia localizados.
- Realizar medidas de Time-Resolved Photoluminescence (TRPL) para analisar a dependência do tempo de decaimento de excitons com a temperatura [42].
- Determinar a dependência com a temperatura do gap $E_g(T)$ usando a fórmula de Varshni e a aproximação da expressão de Fan [54].
- Comparar o coeficiente da lei de potência κ com os valores obtidos a partir do modelo near-band-edge photoluminescence (NBEPL) para determinar os tipos de recombinação de portadores [51].

Apêndice A

Artigos publicados

Thais Carvalho, Francisco Araujo, Clenilton Santos, Luciana Rebelo, Jenaina Ribeiro Soares, Dattatray Late, Anderson Lobo, A. Filho, Rafael Silva Alencar, and Bartolomeu Viana. Temperatura-dependent phonon dynamics of supported and suspended monolayer tungsten diselenide. *AIP Advances*, 9:085316, 08 2019.

κ

Referências Bibliográficas

- [1] Ana Laura Elías, Néstor Perea-López, Andrés Castro-Beltrán, Ayse Berkdemir, Ruitao Lv, Simin Feng, Aaron D. Long, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, Humberto R. Gutiérrez, Nihar R. Pradhan, Luis Balicas, Thomas E. Mallouk, Florentino López-Urías, Humberto Terrones, and Mauricio Terrones. Controlled synthesis and transfer of large-area WS₂ sheets: From single layer to few layers. *ACS Nano*, 7(6):5235–5242, 2013. PMID: 23647141.
- [2] Hong Li, Qing Zhang, Chin Chong Ray Yap, Beng Kang Tay, Teo Hang Tong Edwin, Aurelien Olivier, and Dominique Baillargeat. From bulk to monolayer MoS₂: Evolution of Raman scattering. *Advanced Functional Materials*, 22(7):1385–1390, 2012.
- [3] Chuanhui Gong, Yuxi Zhang, Wei Chen, Junwei Chu, Tianyu Lei, Junru Pu, Liping Dai, Chunyang Wu, Yuhua Cheng, Tianyou Zhai, Liang Li, and Jie Xiong. Electronic and optoelectronic applications based on 2D novel anisotropic transition metal dichalcogenides. *Advanced Science*, 4:1700231, 10 2017.
- [4] Anderson G. Vieira, Cleanio Luz-Lima, Gardenia S. Pinheiro, Zhong Lin, Julio A. Rodríguez-Manzo, Nestor Perea-López, Ana Laura Elías, Marija Drndić, Mauricio Terrones, Humberto Terrones, and Bartolomeu C. Viana. Temperature- and power-dependent phonon properties of suspended continuous WS₂ monolayer films. *Vibrational Spectroscopy*, 86:270 – 276, 2016.

- [5] Shengxue Yang, Yan Li, Xiaozhou Wang, Nengjie Huo, Jian-Bai Xia, Shu-Shen Li, and Jingbo Li. High performance few-layer GaS photodetector and its unique photo-response in different gas environments. *Nanoscale*, 6:2582–2587, 2014.
- [6] Yifei Yu, Chun Li, Yi Liu, Liqin Su, Yong Zhang, and Linyou Cao. Controlled scalable synthesis of uniform, high-quality monolayer and few-layer MoS₂ films. *Scientific Reports*, 3(1866), 2013.
- [7] Xin Zhang, Wen Han, Jiangbin Wu, S Milana, Y Lu, Q Q. Li, A C. Ferrari, and P. H. Tan. Raman spectroscopy of shear and layer breathing modes in multilayer MoS₂. *Physical Review B*, 87, 03 2013.
- [8] Zhesheng Chen, Karim Gacem, Mohamed Boukhicha, Johan Biscaras, and Abhay Shukla. Anodic bonded 2D semiconductors: from synthesis to device fabrication. *Nanotechnology*, 24(41):415708, sep 2013.
- [9] Dattatray Late, Bin Liu, Hema Matte, C. Rao, and Vinayak Dravid. Rapid Characterization of Ultrathin Layers of Chalcogenides on SiO₂/Si Substrates. *Advanced Functional Materials*, 22, 05 2012.
- [10] Weijie Zhao, Zohreh Ghorannevis, Leiqiang Chu, Minglin Toh, Christian Kloc, Ping-Heng Tan, and Goki Eda. Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS₂ and WSe₂. *ACS Nano*, 7(1):791–797, 2013. PMID: 23256505.
- [11] Wen Huang, Xin Luo, Chee Kwan Gan, Su Ying Quek, and Gengchiao Liang. Theoretical study of thermoelectric properties of few-layer MoS₂ and WSe₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:10866–10874, 2014.
- [12] J Segundo and Eudesio O. Vilar. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista Eletronica de Materiais e Processos*, 11:54, 01 2016.

- [13] Junbo Hou, Yuyan Shao, Michael W. Ellis, Robert B. Moore, and Baolian Yi. Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:15384–15402, 2011.
- [14] Abhay Shukla, Rakesh Kumar, Javed Mazher, and Adrian Balan. Graphene made easy: High quality, large-area samples. *Solid State Communications*, 149(17-18):718–721, May 2009.
- [15] Yu-Ze Chen, Henry Medina, Teng-Yu Su, Jian-Guang Li, Kai-Yuan Cheng, Po-Wen Chiu, and Yu-Lun Chueh. Ultrafast and Low Temperature Synthesis of Highly Crystalline and Patternable Few-Layers Tungsten Diselenide by Laser Irradiation Assisted Selenization Process. *ACS Nano*, 9(4):4346–4353, 2015. PMID: 25768931.
- [16] Amit S. Pawbake, Joshua O. Island, Eduardo Flores, Jose Ramon Ares, Carlos Sanchez, Isabel J. Ferrer, Sandesh R. Jadkar, Herre S. J. van der Zant, Andres Castellanos-Gomez, and Dattatray J. Late. Temperature-Dependent Raman Spectroscopy of Titanium Trisulfide (TiS₃) Nanoribbons and Nanosheets. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(43):24185–24190, 2015. PMID: 26467202.
- [17] Ramakrishna Podila, Apparao Rao, Pooja Puneet, Sriparna Bhattacharya, Sai Sunil Kumar Mallineni, Anurag Srivastava, Fengjiao Liu, Jaime Taha-Tijerina, Laura Peña-Parás, Demofilo Maldonado-Cortes, Guangzhao Qin, Ming Hu, Yazeed Alaskar, Shamsul Arafin, Kang Wang, Qijin Chi, Mianqi Xue, Fengwang Li, Rebecca Cheung, and Li Guangshe. *Two-dimensional Materials- Synthesis, Characterization and Potential Applications*. 08 2016.
- [18] A. Geim and K. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Mater*, 6:183–191, 2007.
- [19] Ruitao Lv, Humberto Terrones, Ana Laura Elías, Néstor Perea-López, Humberto R. Gutiérrez, Eduardo Cruz-Silva, Lakshmy Pulickal Rajukumar, Mildred S. Dresselhaus, and

- Mauricio Terrones. Two-dimensional transition metal dichalcogenides: Clusters, ribbons, sheets and more. *Nano Today*, 10(5):559 – 592, 2015.
- [20] V Stengl, J Henych, Slusná M, and Ecorchard P. Ultrasound exfoliation of inorganic analogues of graphene. *Nanoscale Res Lett*, 9(1):167, 2014. PMID: 24708572.
- [21] Min Yi and Zhigang Shen. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *J. Mater. Chem. A*, 3:11700–11715, 2015.
- [22] Valeria Nicolosi, Manish Chhowalla, Mercouri G. Kanatzidis, Michael S. Strano, and Jonathan N. Coleman. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science*, 340(6139), 2013.
- [23] Daniel Gerchman. Obtenção de nanocamadas de WSe₂ por esfoliação em diferentes sistemas de solventes. *UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL*, 2015.
- [24] Xiao Huang, Zhiyuan Zeng, and Hua Zhang. Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 42:1934–1946, 2013.
- [25] Amit S. Pawbake, Mahendra S. Pawar, Sandesh R. Jadkar, and Dattatray J. Late. Large area chemical vapor deposition of monolayer transition metal dichalcogenides and their temperature dependent Raman spectroscopy studies. *Nanoscale*, 8:3008–3018, 2016.
- [26] Bilu Liu, Mohammad Fathi, Liang Chen, Ahmad Abbas, Yuqiang Ma, and Chongwu Zhou. Chemical Vapor Deposition Growth of Monolayer WSe₂ with Tunable Device Characteristics and Growth Mechanism Study. *ACS Nano*, 9(6):6119–6127, 2015. PMID: 26000899.
- [27] T. Sekine, T. Nakashizu, K. Toyoda, K. Uchinokura, and E. Matsuura. Raman scattering in layered compound 2H-WS₂. *Solid State Communications*, 35(4):371 – 373, 1980.
- [28] Sandip V. Bhatt, M. P. Deshpande, Vasant Sathe, Rekha Rao, and S. H. Chaki. Raman spectroscopic investigations on transition metal dichalcogenides MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se) at high pressures and low temperature. *Journal of Raman Spectroscopy*, 45(10):971–979, 2014.

- [29] Weijie Zhao, Zohreh Ghorannevis, Kiran Kumar Amara, Jing Ren Pang, Minglin Toh, Xin Zhang, Christian Kloc, Ping Heng Tan, and Goki Eda. Lattice dynamics in mono- and few-layer sheets of WS_2 and WSe_2 . *Nanoscale*, 5:9677–9683, 2013.
- [30] Xin Luo, Yanyuan Zhao, Jun Zhang, Minglin Toh, Christian Kloc, Qihua Xiong, and Su Ying Quek. Effects of lower symmetry and dimensionality on Raman spectra in two-dimensional WSe_2 . *Phys. Rev. B*, 88:195313, Nov 2013.
- [31] H. Sahin, S. Tongay, S. Horzum, W. Fan, J. Zhou, J. Li, J. Wu, and F. M. Peeters. Anomalous Raman spectra and thickness-dependent electronic properties of wse_2 . *Phys. Rev. B*, 87:165409, Apr 2013.
- [32] Do Muoi, Nguyen N. Hieu, Huong T.T. Phung, Huynh V. Phuc, B. Amin, Bui D. Hoi, Nguyen V. Hieu, Le C. Nhan, Chuong V. Nguyen, and P.T.T. Le. Electronic properties of ws_2 and wse_2 monolayers with biaxial strain: A first-principles study. *Chemical Physics*, 519:69 – 73, 2019.
- [33] Manish Chhowalla, Hyeon Shin, Goki Eda, L. Li, Kian Loh, and Hua Zhang. The Chemistry of Two-Dimensional Layered Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets. *Nature chemistry*, 5:263–75, 04 2013.
- [34] N.L. Vočadlo and Geoffrey D. Price. The grüneisen parameter — computer calculations via lattice dynamics. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 82(3):261 – 270, 1994.
- [35] D.A. Skoog, F.J. Holler, and S.R. Crouch. *Principles of Instrumental Analysis*. International student edition. Thomson Brooks/Cole, 2007.
- [36] Ariano De Giovanni Rodrigues and José Cláudio Galzerani. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 34:1 – 9, 12 2012.

- [37] Erveton Pinto, Glenda Ramos, and Henrique da Fonseca Filho. O microscópio de força atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica. *Estação Científica (UNIFAP)*, 3(2):41–50, 2015.
- [38] Paulo S. P Herrmann, Marcelo A. P. da Silva, Rubens Bernardes F., Aldo E Job, Luiz A Colnago, Jane E Frommer, and Luiz H.C Mattoso. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. *Polímeros*, 7:51 – 61, 12 1997.
- [39] C. Sourisseau, F. Cruege, M. Fouassier, and M. Alba. Second-order Raman effects, inelastic neutron scattering and lattice dynamics in 2H-WS₂. *Chemical Physics*, 150(2):281 – 293, 1991.
- [40] N. Wakabayashi, H. G. Smith, and R. M. Nicklow. Lattice dynamics of hexagonal Mo₂ studied by neutron scattering. *Phys. Rev. B*, 12:659–663, Jul 1975.
- [41] J.M. Chen and C.S. Wang. Second order Raman spectrum of MoS₂. *Solid State Communications*, 14(9):857 – 860, 1974.
- [42] Tengfei Yan, Xiaofen Qiao, Xiaona Liu, Pingheng Tan, and Xinhui Zhang. Photoluminescence properties and exciton dynamics in monolayer WSe₂. *Applied Physics Letters*, 105(10):101901, 2014.
- [43] Keliang He, Nardeep Kumar, Liang Zhao, Zefang Wang, Kin Fai Mak, Hui Zhao, and Jie Shan. Tightly Bound Excitons in Monolayer WSe₂. *Phys. Rev. Lett.*, 113:026803, Jul 2014.
- [44] A. Taube, A. Łapińska, J. Judek, and M. Zdrojek. Temperature dependence of Raman shifts in layered reSe₂ and snSe₂ semiconductor nanosheets. *Applied Physics Letters*, 107(1):013105, 2015.
- [45] M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. *Phys. Rev. B*, 28:1928–1934, Aug 1983.

- [46] Thais Carvalho, Francisco Araujo, Clenilton Santos, Luciana Rebelo, Jenaina Ribeiro Soares, Dattatray Late, Anderson Lobo, A. Filho, Rafael Silva Alencar, and Bartolomeu Viana. Temperature-dependent phonon dynamics of supported and suspended monolayer tungsten diselenide. *AIP Advances*, 9:085316, 08 2019.
- [47] Mei Yang, Xuerui Cheng, Yuanyuan Li, Yufen Ren, Miao Liu, and Zeming Qi. Anharmonicity of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂: A Raman study under high pressure and elevated temperature. *Applied Physics Letters*, 110(9):093108, 2017.
- [48] Dattatray J. Late, Sharmila N. Shirodkar, Umesh V. Waghmare, Vinayak P. Dravid, and C. N. R. Rao. Thermal Expansion, Anharmonicity and Temperature-Dependent Raman Spectra of Single- and Few-Layer MoSe₂ and WSe₂. *ChemPhysChem*, 15(8):1592–1598, 2014.
- [49] Satyaprakash Sahoo, Anand P. S. Gaur, Majid Ahmadi, Maxime Guinel, and Ram Katiyar. Temperature-dependent Raman studies and thermal conductivity of few-layer MoS₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117:9042–9047, 05 2013.
- [50] RS Alencar, Cassiano Rabelo, Hudson L S Miranda, Thiago L Vasconcelos, Bruno S Oliveira, Aroldo Ribeiro, Bruno C Públio, Jenaina Ribeiro-Soares, A G Souza Filho, Luiz Gustavo Cançado, and Ado Jorio. Probing Spatial Phonon Correlation Length in Post-Transition Metal Monochalcogenide GaS Using Tip-Enhanced Raman Spectroscopy. *Nano letters*, 19(10):7357—7364, October 2019.
- [51] T. Schmidt, K. Lischka, and W. Zulehner. Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors. *Phys. Rev. B*, 45:8989–8994, Apr 1992.
- [52] T. Taguchi, J. Shirafuji, and Y. Inuishi. Excitonic emission in cadmium telluride. *physica status solidi (b)*, 68:727 – 738, 04 1975.

-
- [53] Shudong Wu, Liwen Cheng, and Qiang Wang. Excitonic effects and related properties in semiconductor nanostructures: roles of size and dimensionality. *Materials Research Express*, 4(8):085017, aug 2017.
- [54] IA Vainshtein, Anatoly Zatsepin, and Vsevolod Kortov. Applicability of the empirical Varshni relation for the temperature dependence of the width of the band gap. *Physics of The Solid State - PHYS SOLID STATE*, 41:905–908, 06 1999.