
Efeitos da condutividade e da constante dielétrica na luminescência de um TMD

Palavras-Chave: ÓTICA, MATERIAIS 2D, CONSTANTE DIELÉTRICA

Autores(as):

FERNANDA FRAGA FRANÇA NASCIMENTO, IFGW – UNICAMP
Prof. Dr. LUIZ FERNANDO ZAGONEL, IFGW – UNICAMP

1 Introdução

Dicalcogenetos de metais de transição (TMD) são sólidos de van der Waals caracterizados pela estabilidade dos mesmos quando em uma monocamada. Nessa morfologia eles podem apresentar propriedades interessantes como gap direto e alta energia de ligação excitônica o que causa alta eficiência de emissão de luz. Entretanto, devido a sua reduzida dimensionalidade, monocamadas de TMDs são fortemente afetadas pelo substrato onde são depositadas.

A escolha criteriosa de um substrato pode modular as propriedades dos TMDs, pois influenciando a constante dielétrica do entorno é possível diminuir a interação entre os excítons e outros portadores de carga do material (Figura 1). Contudo, não existe um consenso sobre os efeitos de um substrato com maior constante dielétrica no band-gap óptico E_{gap} . Enquanto existe compreensão de que essa alteração ambiental resulta em uma redução sistemática no gap eletrônico (E_g), acompanhada por uma diminuição semelhante na energia de ligação do éxciton (E_b) [1, 2], os estudos divergem quanto ao desvio para o vermelho do band-gap óptico (E_{gap}). Alguns demonstram esse efeito [3, 4], enquanto outros indicam o oposto [2, 5], e a falta de correlação também é observada em várias investigações [6, 7].

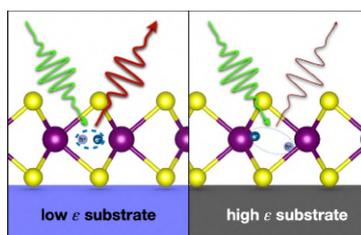


Figura 1: *interação entre os excítons e portadores de carga do material*

Outro efeito causado pelo substrato, é a introdução de estados de interface que podem agir como canais para recombinação rápida e não-radiativa de portadores de carga [8]. Esse efeito afeta apenas a intensidade da foto-luminescência mas não a posição do pico excitônico, portanto modifica apenas uma das duas componentes que é possível medir através da espectroscopia de fotoluminescência (PL). Esse efeito é citado frequentemente na literatura, mas não é evidente como ele se compara com a redução na intensidade da PL causada pela redução da E_b .

A caracterização das propriedades de uma monocamada bidimensional de um TMD é usualmente realizada colocando-a sobre um substrato dielétrico. Portanto, é importante entender como a interação entre esses dois materiais afeta a emissão de luz do TMD. Nesse contexto, a fotoluminescência (PL) é uma ferramenta importante no estudo desses materiais, pois o espectro de emissão depende diretamente do seu band-gap óptico e da estabilidade de seus éxcitons.

2 Metodologia

Buscando isolar os efeitos da redução da energia de ligação de éxciton dos processos de recombinação não-radiativa intermediados por estados de superfície, os substratos escolhidos podem ser divididos em quatro grupos, (i) condutores com baixa constante dielétrica, (ii) condutores com alta constante, (iii) isolante com baixa constante dielétrica, e (iv) isolantes com alta constante. Há uma inconsistência na literatura em relação aos valores constante dielétrica utilizados. Alguns estudos utilizam a constante dielétrica de corrente contínua e outros o valor da constante para altas frequências [3]. O argumento que suporta essa última interpretação é de que a resposta do meio ao éxciton ocorre em uma frequência próxima à E_b [9]].

As amostras foram preparadas por meio da esfoliação mecânica, uma membrada de dimetil polissiloxano (PDMS) que contém o WS_2 é colocada em uma lâmina, assim como o substrato de interesse. No sistema de transferência, o substrato é colocado em um orifício, onde será feito vácuo para que a amostra fique bem posicionada e firme. Com o auxílio de um microscópio óptico, é observada a região onde a monocamada está localizada na membrana e onde ela será depositada no substrato. Após posicioná-la corretamente, o sistema de aquecimento é ligado, e apenas após o substrato ser aquecido, esse será movido em direção à amostra. Após alguns segundos de contato, o substrato, onde a amostra já está aderida, é afastado da membrana de PDMS. O controle da movimentação do substrato e da amostra é feita por meio de um sistema de parafusos.

A preparação das amostras foi realizada em colaboração com a Dr. Ingrid Barcelos e com outros membros do grupo. Foram selecionados 9 materiais nos quais as amostras seriam depositadas, de forma a se obter pelo menos um substrato de cada grupo. A relação entre o substrato escolhido, condutividade e constante dielétrica está disposta na tabela 1:

Material	Grupo	Condutividade	Constante Dielétrica de Alta Frequência
STO	IV	Isolante	300-400 [10, 11]
SiO ₂	III	Isolante	4,5 [12]
CrN		Semicondutor	22 [13]
Ag	I	Condutor	4,0 [14]
Au	II	Condutor	9,0 [14]
HOPG	II	Condutor	13,0 [15]
Al ₂ O ₃	III	Isolante	3 [16]
h-BN	III	Isolante	2,1 [17]
TiN		Condutor	

Tabela 1: Valores da constante dielétrica de alta frequência dos substratos

Na espectroscopia de fotoluminescência (Figura 2), um laser é utilizado para excitar a amostra, que emite um sinal que é direcionado até uma fibra ótica. Essa o transporta até um espectrômetro, que dispersa a luz em seus diferentes comprimentos de onda por meio da utilização de uma grade de difração. Uma câmera CCD é utilizada para medir a intensidade de cada comprimento de onda da luz emitida. Também compõe o sistema de PL uma lâmpada halógena, cuja luz incide sobre a amostra.

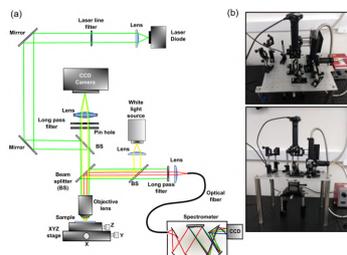


Figura 2: (a) Esquema experimental utilizado em medições de PL. (b) Foto do sistema de micro-PL disponível no laboratório.

As medidas de PL são realizadas em condições ambiente no sistema de micro-PL do laboratório, o qual utiliza como fonte de excitação um laser de onda contínua, com energia de 2,33 eV (532 nm). O

sinal emitido é registrado por uma câmera Andor Newton 970 EMCCD, montada em um espectrômetro Horiba iHR 320.

Para cada amostra, são feitas medidas de PL antes e depois do processo de annealing, que ocorre dentro de uma câmara de vácuo, a $10^{-7} Torr$. O processo consiste em aquecer a amostra por cerca de doze horas a 400K a fim de limpá-la e promover um acoplamento mais forte entre o substrato e o TMD.

O espectro obtido apresenta ruídos, como os “spikes”, que são provenientes de raios cósmicos e causam pontos de alta intensidade no espectro. Outra fonte de ruído é a agitação térmica. Mesmo na ausência de fótons incidentes, esse fenômeno gera ruídos decorrentes da corrente induzida por elétrons excitados no chip da câmera. Podem haver ainda distorções no espectro causadas por incongruência de respostas, provenientes da CCD, filtros, beam splitters e outros componentes do sistema. Para remover esses ruídos, é preciso tratar os dados da forma adequada.

O próprio aparato experimental pode causar distorções na posição dos pixel da CCD, por isso, para se obter dados confiáveis é necessário fazer a calibração do espectrômetro. Para esse fim, é coletado o espectro de emissão de uma lâmpada de calibração. Os picos de emissão dessa lâmpada devem ser conhecidos, a fim de que se torne possível corrigir a posição do pixel nos espectros de emissão das amostras. Foi usada uma lâmpada de calibração de Hg-2 (modelo: HG-2 Wavelength Calibration Source), grade de difração 300/600 e tempo de aquisição de 0,1 segundo. Devido ao brilho intenso, que pode agravar o efeito de remanência além de danificar a CCD, a lâmpada foi posicionada afastada da fibra ótica, que estava conectada ao espectrômetro, e inclinada, de forma que não incidia perpendicularmente ao fio.

No espectrômetro foi feita a aquisição de um espectro com centro em 300 nm e intervalo de 176,88 nm a 425,19 nm. O procedimento foi repetido para diferentes intervalos de comprimento de onda. Ao todo, quatro dos espectros adquiridos, compreendendo um intervalo de 200 nm a 1000 nm, foram utilizados. O espectro de emissão dessa lâmpada é conhecido e compreende o intervalo de 253,65 nm a 922,45 nm.

3 Resultados e Discussão

Após coletados os espectros de calibração (Figura 3), foram identificados os picos de emissão da lâmpada utilizada e ajustou-se uma curva de correção de terceiro grau para os espectros que apresentavam ao menos cinco pontos. Devido a eficiência da grade de difração utilizada, alguns picos de emissão da lâmpada não puderam ser identificados, principalmente aqueles abaixo dos 300 nm e acima dos 900 nm.

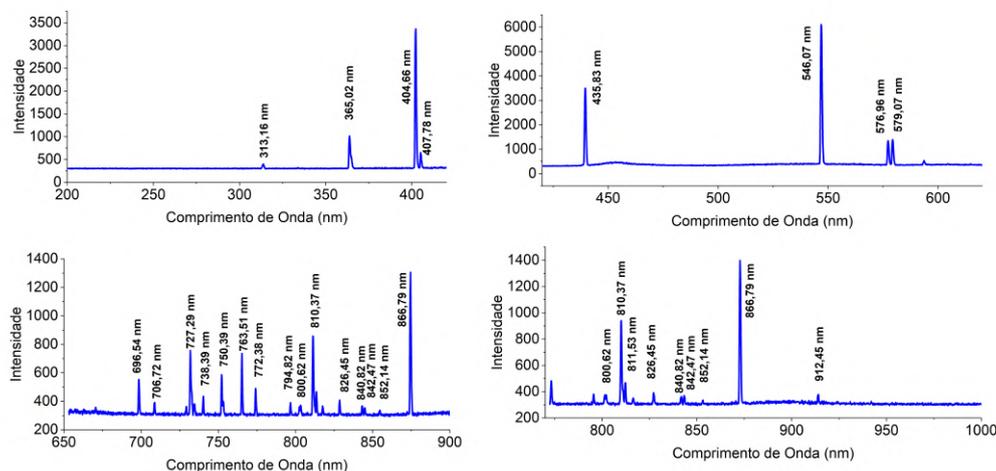


Figura 3: Espectros coletados com a identificação dos picos de emissão

A partir desses espectros, foram feitos gráficos dos comprimentos de onda emitidos pela lâmpada em função da posição do pixel em que ele foi identificado no gráfico (Figura 3). Foi feito um ajuste polinomial, $\lambda_P = I + C_1 + C_2P^2 + C_3P^3$, onde λ = comprimento de onda do pixel p, I = comprimento de onda do pixel 0, C1 = coeficiente de primeira ordem (nm/pixel), C2 = coeficiente de segunda ordem (nm/pixel²) e C3 = coeficiente de terceira ordem (nm/pixel³). Essa curva de calibração relaciona o número do pixel com o comprimento de onda esperado e devido à ordem do polinômio, só pode ser ajustada nos espectros com mais de cinco picos identificados, sendo eles os espectros no intervalo de 600 nm a 800 nm e 800 nm a 1000 nm.

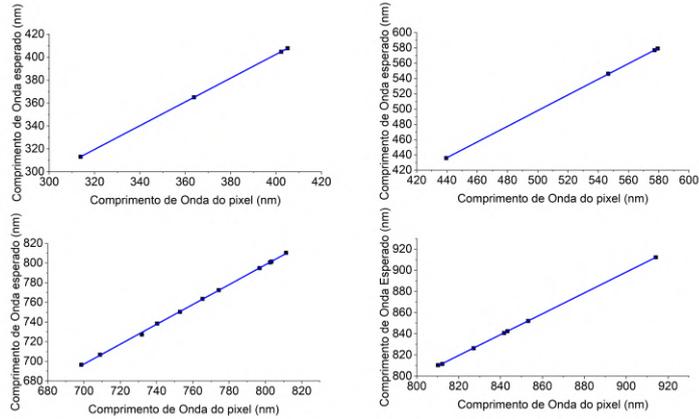


Figura 4: Curva de Calibração da forma $y = ax + b$

As incertezas dos coeficientes de terceira ordem (C3) obtidos é de mesma magnitude dos coeficientes em si, o que sugere que a curva de correção é de segunda ordem. Entretanto, para as curvas de segunda ordem, os coeficientes de maior ordem (C2) também possuíam incertezas de mesma magnitude. Os coeficientes C3, do ajuste de terceiro grau, e os coeficientes C@, do ajuste quadrático, estão dispostos na Tabela 2. Não foi possível fazer a calibração para todos os espectros, pois alguns não possuíam picos de emissão suficientes.

Intervalo	200 nm a 400 nm	400 a 600 nm	600 nm a 800 nm	800 nm a 1000 nm
Coefficiente C3($nm/pixel^3$)	-	-	$(-4 \pm 8) \cdot 10^{-5}$	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-5}$
Coefficiente C2($nm/pixel^2$)	-	-	$(-2 \pm 4) \cdot 10^{-4}$	$(6 \pm 5) \cdot 10^{-4}$

Tabela 2: Valores dos coeficientes de terceira e segunda ordem encontrados

Assim, uma curva de primeiro grau é ideal para o ajuste da curva de calibração (Figura 3). Como a variação do comprimento de onda por pixel é linear, torna-se possível a calibração de espectros que apresentam ao menos dois picos de emissão da lâmpada de Hg-2.

Intervalo	200 nm a 400 nm	400 a 600 nm	600 nm a 800 nm	800 nm a 1000 nm
Coefficiente linear I (nm)	$-12,0 \pm 0,5$	-15 ± 2	-10 ± 5	12 ± 3
Coefficiente angular C1 (nm/pixel)	$1,036 \pm 0,002$	$1,025 \pm 0,003$	$1,010 \pm 0,007$	$0,984 \pm 0,003$

Tabela 3: Valores dos coeficientes para diversos intervalos do espectro

A finalidade dessas curvas é ajustar o espectro de emissão das amostras de forma que os comprimentos de onda medidos sejam mais precisos, o que é imprescindível para o experimento, no qual é necessário reportar não apenas a influência do substrato na intensidade da luz emitida pelo WS_2 , mas também se há deslocamento da posição do pico.

4 Conclusões

A fim de investigar a influência da condutividade e da constante dielétrica do substrato sobre as propriedades ópticas do WS_2 , é necessário calibrar o espectrômetro disponível no laboratório. Nesse sentido, as monocamadas do TMD já foram depositadas nos substratos e o espectrômetro está pronto para ser utilizado. Assim, os próximos passos da pesquisa são coletar os espectros de emissão das amostras, tratá-los, realizar o processo de annealing nas amostras e fazer novas medições.

Referências Bibliográficas

- [1] M. M. Ugeda, A. J. Bradley, S. F. Shi, F. H. D. Jornada, Y. Zhang, D. Y. Qiu, W. Ruan, S. K. Mo, Z. Hussain, Z. X. Shen, F. Wang, S. G. Louie, and M. F. Crommie, “Giant

-
- bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor,” *Nature Materials* 2014 13:12, vol. 13, pp. 1091–1095, 8 2014. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/nmat4061>
- [2] Y. Kajino, K. Oto, and Y. Yamada, “Modification of optical properties in monolayer ws_2 on dielectric substrates by coulomb engineering,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, pp. 14 097–14 102, 6 2019. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.9b04514>
- [3] S. Borghardt, J.-S. Tu, F. Winkler, J. Schubert, W. Zander, K. Leosson, and B. E. Kardynał, “Engineering of optical and electronic band gaps in transition metal dichalcogenide monolayers through external dielectric screening,” *Physical Review Materials*, vol. 1, p. 054001, 10 2017. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.1.054001>
- [4] A. Raja, A. Chaves, J. Yu, G. Arefe, H. M. Hill, A. F. Rigosi, T. C. Berkelbach, P. Nagler, C. Schüller, T. Korn, C. Nuckolls, J. Hone, L. E. Brus, T. F. Heinz, D. R. Reichman, and A. Chernikov, “Article coulomb engineering of the bandgap and excitons in two-dimensional materials,” *Nature Communications*, vol. 8, 2017. [Online]. Available: www.nature.com/naturecommunications
- [5] Y. Lin, X. Ling, L. Yu, S. Huang, A. L. Hsu, Y.-H. Lee, J. Kong, M. S. Dresselhaus, and T. Palacios, “Dielectric screening of excitons and trions in single-layer mos_2 ,” *Nano Letters*, vol. 14, pp. 5569–5576, 10 2014. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl501988y>
- [6] A. F. Rigosi, H. M. Hill, Y. Li, A. Chernikov, and T. F. Heinz, “Probing interlayer interactions in transition metal dichalcogenide heterostructures by optical spectroscopy: Mos_2/ws_2 and $\text{mose}_2/\text{wse}_2$,” *Nano Letters*, vol. 15, pp. 5033–5038, 8 2015. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.nanolett.5b01055>
- [7] D. Liu, X.-Q. Yan, and H.-W. Guo, “Substrate effect on the photoluminescence of chemical vapor deposition transferred monolayer wse_2 ,” *J. Appl. Phys*, vol. 128, p. 43101, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/5.0008586>
- [8] N. Krane, C. Lotze, G. L. R. Julia M Lä Ger, and K. J. Franke, “Electronic structure and luminescence of quasi-freestanding mos_2 nanopatches on $\text{au}(111)$,” *Nano Lett*, vol. 16, p. 5168, 2016. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [9] F. Bechstedt, *Many-Body Approach to Electronic Excitations*. Springer Berlin Heidelberg, 2015, vol. 181. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-44593-8>
- [10] R. C. . K. D. A. . H. L. E. Spitzer, W. G. ; Miller, “Far infrared dielectric dispersion in batio_3 , srtio_3 , and tio_2 ,” *Physical Review*, Jun 1962.
- [11] S. K. J. L. e. a. Jan Petzelt, T. Ostapchuk, “High-frequency dielectric response of srtio_3 crystals, ceramics and thin films,” *Ferroelectrics*, Feb 2000.
- [12] G. C. X. X. ndreas V. Stier†, Nathan P. Wilson and S. A. Crooker, “Probing the influence of dielectric environment on excitons in monolayer wse_2 : *Insight from high magnetic fields*,” *Nano Lett.*, Oct 2016.
- [13] D. G. X. Y. Zhang, “Crn electronic structure and vibrational modes: An optical analysis,” Jul 2010.
- [14] C.-M. W. Y.L. Chen, Meng-Chang Lee, “Dielectric function dependence on temperature for au and ag ,” *Japanese Journal of Applied Physics*, Jan 2013.
- [15] R. P. Robert J. Papoular, “Some optical properties of graphite from ir to millimetric wavelengths.”
- [16] A. K. Harman, S. Ninomiya, and S. Adachi, “Optical constants of sapphire ($\alpha\text{-al}_2\text{o}_3$) single crystals,” *Journal of Applied Physics*, vol. 76, no. 12, pp. 8032–8036, 1994.
- [17] A. V. Stier, N. P. Wilson, G. Clark, X. Xu, and S. A. Crooker, “Probing the influence of dielectric environment on excitons in monolayer wse_2 : insight from high magnetic fields,” *Nano letters*, vol. 16, no. 11, pp. 7054–7060, 2016.
-