



Caracterização de Materiais Bidimensionais

Aluna: Isabela Cárdenas - IFGW - UNICAMP

Orientador: Pierre Louis de Assis - IFGW - UNICAMP

Palavras-chave: *materiais 2D, espectroscopia óptica, AFM*

Introdução:

Materiais bidimensionais (2D) são materiais cristalinos nos quais a força de ligação em duas de suas dimensões é muito mais forte que na terceira. Esta assimetria permite que os planos sejam separados mecanicamente de forma a se obter cristais com espessuras de poucas camadas atômicas [1]. As propriedades oriundas de sua estrutura bidimensional [2] geraram grande interesse no uso destes materiais na implementação de tecnologias fotônicas quânticas.

Uma das classes de materiais bidimensionais, são os metais de transição dicalcogenados (TMDs), formados por um metal de transição M sanduichado entre duas camadas de um calcogênio X . Monocamadas de TMD's possuem bandgaps comparáveis a semicondutores típicos, cobrindo a faixa espectral da região visível ao infravermelho, possuindo grande absorção óptica, grande mobilidade de portadores de carga e fotoluminescência eficiente. Estes materiais também possuem propriedades de vale (mínimo ou máximo local na banda de valência/condução) e não linearidades ópticas de segunda e terceira ordem que dependem da quantidade de camadas [3].

Assim, para que a implementação dos TMDs em tecnologias emergentes possa ser feita, é preciso tomar conhecimento das propriedades do material, como o número de camadas presentes, composição, posição e topografia. Neste sentido, este projeto tem o objetivo de realizar tal caracterização, além da fabricação e transferência das amostras utilizadas.

Metodologia:

A exfoliação mecânica é uma técnica que, a partir da remoção contínua de pequenos pedaços do bulk do material, permite que monocamadas ou amostras com poucas camadas do mesmo possam ser obtidas [3]. Aplicando-a numa fita adesiva de baixo resíduo podemos obter amostras do material, transferindo, preferencialmente, as que possuem grandes regiões de monocamada para substratos padrão de silício.

Dada a exfoliação, a busca por flocos de interesse se dá a partir da microscopia óptica, baseando-se na cor e contraste dos flocos analisados. Com ela, conseguimos o primeiro mapeamento para a caracterização, como o observado na Fig. 2 (a), nela podemos analisar que as partes azuis escuro de baixo contraste com o substrato representam regiões menos espessas. Tanto a exfoliação, quanto a transferência e a busca pelas áreas de interesse, foram efetuadas no Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (LPD) do Instituto de Física por um microscópio montado a partir da linha CERNA de componentes da Thorlabs especificamente para mapeamento e transferência de materiais 2D. Para a caracterização utilizamos espectroscopia Raman, micro fotoluminescência (μ -PL) e microscopia de força atômica (AFM).

A espectroscopia Raman se baseia no espalhamento inelástico da luz incidente sobre a amostra dada sua interação com uma fonte laser monocromática. A radiação eletromagnética monocromática interage com as moléculas da amostra, de modo que o fóton pode atingir uma molécula no estado fundamental, excitando-a e levando à reemissão de fótons após retornar a um estado vibracional excitado ou ao estado fundamental de origem. Caso o fóton espalhado tenha energia menor que o incidente, temos o espalhamento Stokes, o qual é utilizado na espectroscopia Raman por ser mais intenso que o espalhamento anti-Stokes (quando a energia do fóton espalhado é maior que o incidente) e permite obter mais informações que o espalhamento Rayleigh (quando não há a alteração de energia). Tendo conhecimento das frequências vibracionais das moléculas, a partir da diferença entre a frequência da radiação espalhada para a incidente podemos determinar diversas propriedades da amostra. Dentre elas, para o que é o foco deste trabalho, o número de camadas que ela apresenta, dado que a posição e a proporção entre os picos de emissão observados variam de acordo com o número de camadas presentes [4].

Já a micro fotoluminescência se dá pela emissão de luz a partir de qualquer forma de matéria após a absorção de fótons. Para TMDs, espera-se que com a redução de camadas, uma maior fotoluminescência seja observada com o estreitamento dos picos de emissão [3]. Ambas as técnicas foram medidas utilizando o Espectrômetro micro Raman XploRA Horiba com um feixe de 532nm, disponibilizado pelo Laboratório Multiusuários do Instituto de Física da UNICAMP (LAMULT). A partir deste microscópio confocal, o qual move a amostra com passos menores que a região analisada ($\sim 1 \mu\text{m}$ de diâmetro), percorrendo a amostra inteira e associando espectros a cada região, obtemos uma matriz com espectros associados a cada ponto do espaço.

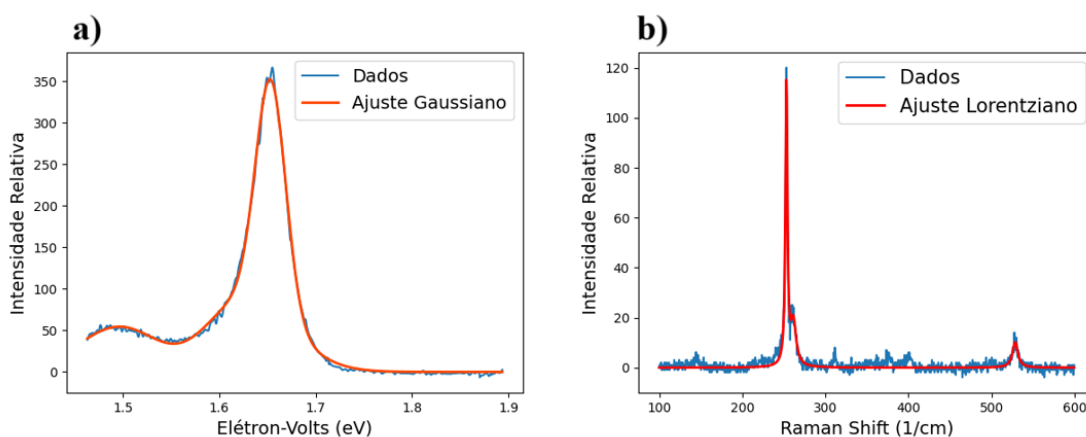


Figura 1. Exemplo de ajustes para espectros das técnicas citadas em uma amostra de WSe₂. (a) Espectro único de μ -PL com ajuste gaussiano, (b) Espectro único de Raman com ajuste lorentziano.

Baseando-se na literatura, conseguimos encontrar quais são os picos esperados para o espectro Raman e de μ -PL de um dado TMD [5]. Neste sentido, a partir de códigos em Python, ajustando os dados de μ -PL a partir de gaussianas (Fig. 1 (a)) e os de Raman a partir de lorentzianas (Fig. 1 (b)), conseguimos analisar a matriz com os espectros e obter os mapeamentos para essas técnicas, como os expostos na Fig. 2 (d) e (b), respectivamente.

Por fim, o AFM é um tipo de microscopia por varredura de sonda com alta resolução que recolhe informações tocando uma superfície a partir de uma ponta mecânica. No modo de contato intermitente, a ponta oscila próxima a sua frequência de ressonância, tocando a amostra nos mínimos de sua oscilação. Aqui, a imagem é obtida ao mover o estágio da amostra, visando manter a frequência ressonante, a qual pode ser alterada pela distância da ponta à amostra [6]. Essa técnica gera resultados na ordem de nanômetros, resolução centena de vezes maior que o limite de difração óptica. Por ela, podemos tomar conhecimento da topografia da amostra, manipulando-a e podendo medir a força de interação com a superfície dela.

O AFM também foi efetuado no LAMULT, a partir do Microscópio de Força Atômica Nanosurf EasyScan2 FlexAFM. Após a medição, os dados obtidos podem ser tratados no software Gwyddion [7], programa modular para microscopia por varredura de sonda. Ele permite o mapeamento da amostra, podendo visualizar a sua topografia, chegando à mapeamentos como o exposto na Fig. 2 (c).

Exemplo de Resultado:

A Fig. 2 apresenta os mapeamentos aplicados em um floco de WSe₂ como acima. De modo que o mapa na Fig. 2 (b) vem do tratamento de dados da espectroscopia Raman unindo a informação da razão entre os picos de espalhamento Raman E^{1}_{2g} e A^{1}_{g} e da presença de um pequeno pico em 309 cm⁻¹ para bicamadas [5].

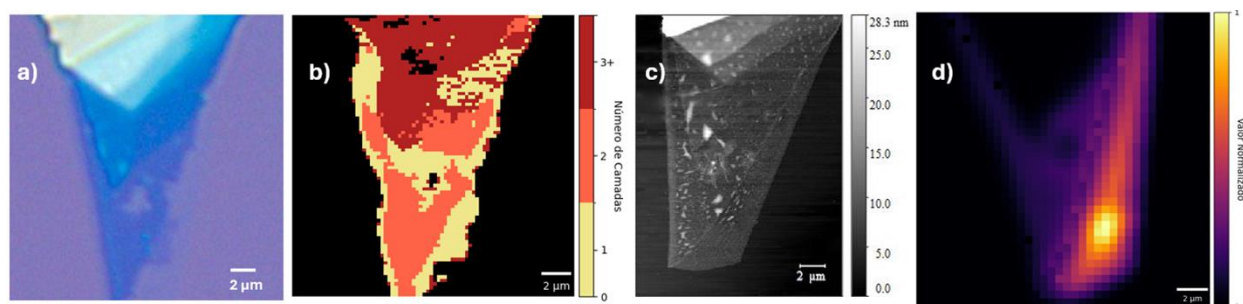


Figura 2: Mapeamento das técnicas aplicadas em uma monocamada de WSe₂ (a) Foto da amostra; (b) Mapeamento Raman; (c) AFM; (d) μ -PL

Analisando os mapeamentos da imagem acima, vemos que a região com maior intensidade de μ -PL (Fig. 2 (d)) corresponde à região de monocamada na Fig. 2 (b) e a área de menor espessura para o AFM (Fig. 2 (c)). Ademais, o AFM nos permite a visualização de bolhas que não são detectadas por outras técnicas, as quais afetam as propriedades do material, mudando o espectro de emissão [8].

Assim, podemos observar que a espectroscopia Raman necessita da correlação de diferentes resultados para melhor determinação do número de camadas, não se reduzindo a apenas analisar a diferença de energia entre os modos. Entretanto, o resultado exibido possui boa correlação com a região mais intensa de μ -PL, colocando a espectroscopia Raman como uma ferramenta de maior confiança se combinada com outras técnicas. Ademais, o AFM nos permite visualizar aspectos topográficos com resolução além do limite de difração das técnicas ópticas, os quais devem ter efeito visível nas outras técnicas.

Conclusão:

Portanto, observamos o processo trilhado para que a caracterização do material pudesse ser efetuada, partindo da exfoliação e transferência, até à aplicação das técnicas e análise de dados. Em relação a caracterização, temos que dentre as técnicas usadas, as técnicas ópticas apresentam limitações pelo limite de difração, nas quais não pudemos visualizar aspectos evidenciados pelo AFM. Entretanto, os mapeamentos obtidos exibem uma caracterização satisfatória para as técnicas aplicadas, comprovando o êxito da pesquisa.

Referências:

- [1] S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao, et. al., «Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene», ACS Nano 7, 2898–2926 (2013).
- [2] J. You, Y. Luo, J. Yang, et. al., «Hybrid/Integrated Silicon Photonics Based on 2D Materials in Optical Communication Nanosystems», Laser & Photonics Reviews 14, 2000239 (2020).
- [3] 4D. Moss, Fabrication processes for integrating 2D materials into photonic chips (Swinburne University Technology, jan. de 2025).
- [4] O. Sala, Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho (Editora Unesp, Av. Rio Branco 1210, SP, Brasil, 1995).
- [5] P. Tonndorf, R. Schmidt, P. Böttger, X. Zhang, J. Börner, A. Liebig, M. Albrecht, C. Kloc, O. Gordan, D. R. T. Zahn, S. M. de Vasconcellos e R. Bratschitsch, «Photoluminescence emission and Raman response of MoS₂, MoSe₂, and WSe₂ nanolayers», em CLEO: 2013 (2013)
- [6] D. Harvey, INSTRUMENTAL ANALYSIS (LibreTexts Chemistry, 2025) cap. 15, 18, 21.
- [7] P. Klapetek, D. Nečas e C. Anderson, Gwyddion user guide, <http://gwyddion.net/>, 2004-2009.
- [8] Terrones, H. et al. New First Order Raman-active Modes in Few Layered Transition Metal Dichalcogenides. Sci. Rep. 4, 4215; DOI:10.1038/srep04215 (2014)