

Montagem de um sistema de Micro-Fotoluminescência

Palavras-chave: fotoluminescência, mesa óptica, espectroscopia

Joelson Costa Silva IFGW – Unicamp

Prof. PhD Luiz Fernando Zagonel IFGW – Unicamp

OBJETIVOS DA PESQUISA

O presente projeto de iniciação científica objetivou a montagem de um sistema de fotoluminescência (*photoluminescence*, PL) para análise prévia de amostras de materiais de interesse para estudo dentro do microscópio de varredura por tunelamento (*Scanning Tunneling Microscope*, STM).

INTRODUÇÃO

Este projeto se apresenta no contexto da relevância do estudo de materiais semicondutores para inovações tecnológicas em áreas como iluminação, sensoriamento e energia, devido a suas propriedades eletrônicas que podem gerar luminescência. Entretanto, se faz necessária a exploração destes materiais em escala nanométrica para que de fato se possa compreender os fenômenos envolvidos, o que é dificultado pelas propriedades ondulatórias da luz.

Apesar de que os processos de estudo de propriedades ópticas através da ponta de um microscópio de tunelamento por varredura (STM, na sigla em inglês) e através de uma mesa óptica, que utiliza um laser monocromático, serem diferentes, a obtenção de espectros de fotoluminescência (PL, na sigla em inglês) dá apoio às medidas obtidas no STM.

Uma das diferenças é o fato de que a PL gera elétron e buraco simultaneamente e não depende da dopagem do material, ao contrário da ponta do STM, que gera apenas um dos tipos de portador de carga e conseqüentemente é dependente da dopagem do material. Outras diferenças são a facilidade com que se consegue obter um espectro de PL e o fato de que a ausência de sinal de PL já descarta a tentativa de obtenção de luminescência no STM.

METODOLOGIA DA PESQUISA

Dispositivos semicondutores modernos têm revolucionado uma ampla gama de tecnologias eletrônicas, iluminação, energia solar e comunicação. Monocamadas possuem propriedades ópticas e eletrônicas inovadoras e apresentam uma oportunidade única de pesquisa em matéria condensada. Conforme as tecnologias de desenvolvimento de materiais 2D em grandes áreas avançam, uma mudança de paradigma em tecnologias baseadas em semicondutores se delineia no sentido de dispositivos ultrafinos e flexíveis [1].

Para a investigação de propriedades destes materiais, como rigidez superficial, estrutura cristalina e defeitos, são amplamente usadas técnicas de Microscopia de Varredura por Tunelamento (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy*, TEM). Apesar de proporcionar informações sobre propriedades eletrônicas e spin com resolução atômica, STM demanda preparação cuidadosa de amostras e as medidas são difíceis de serem obtidas em condições ambiente. Além disso, propriedades ópticas associadas a processos eletrônicos, como absorção e fotoluminescência (*photoluminescence*, PL) não podem ser investigadas com STM ou TEM [2].

Microscopia Óptica: a óptica geométrica tem sido utilizada por séculos, desde Newton, Galileo e até antes, e consiste em segmento da ótica ondulatória capaz de definir fenômenos em que o comprimento de onda da luz é suficientemente menor do que os objetos através e ao redor dos quais se propaga. Esta é a mais simples teoria da luz, que a descreve como raios, ou simplesmente linhas retas, explicando a formação de imagens formadas por lentes, espelhos e suas combinações. Assim, raios emitidos por um ponto são traçados através de uma lente e seguidos do outro lado, sendo que a posição da imagem é obtida pela densidade de raios luminosos [16].

Câmeras CCD (Charge-Coupled Device): dispositivos CCD estão no centro de muitas técnicas avançadas e fundamentais de imageamento, incluindo fotografia, holografia, imagens de difração e de transmissão, tomografia e espectroscopia de fluorescência [26]. Uma CCD consiste de uma matriz de capacitores MOS (Metal Oxide Semiconductor) operando no modo de depleção, em que cada dispositivo MOS é chamado de photogate[15]. O modo de operação típico depende de um efeito fotoelétrico interno, em que os fótons incidentes são absorvidos pelo substrato de silício, gerando pares de elétron-buraco ao longo da banda. Para que este processo ocorra, é necessário que o fóton incidente tenha energia o suficiente para superar a energia de banda, o que consiste em limitação fundamental da aplicação de CCDs para fótons de baixa energia e grandes comprimentos de onda [26].

Divisores de feixe ópticos (Beam Splitters): transmitem e refletem uma fração da luz incidente e qualquer superfície com variação no índice de refração pode atuar como um beam splitter [15].

Fotoluminescência (Photoluminescence, PL): é uma técnica poderosa para a investigação de propriedades ópticas e eletrônicas de materiais. Consiste em expor amostra à luz e analisar a luz emitida após processo de excitação. Em semicondutores, os elétrons da banda de valência (Valence Band, VB) são excitados para a banda de condução (Conduction Band, CB) pela absorção da energia de fóton incidente. A subsequente recombinação de pares elétron-buraco resulta em um espectro de luminescência que proporciona informação da energia de banda, impurezas, defeitos e estados excitônicos. Em um semiconductor ideal, com banda proibida, elétrons de menor energia de CB se recombinam com buracos de maior energia de VB, emitindo fóton com energia correspondente à largura de banda do material [3]. Ver Figura 1.

Espectroscopia Raman: a partir da interação da luz com a matéria, diferentes processos podem ocorrer, entre eles o espalhamento da luz. Os tipos de espalhamento são dois: elástico, chamado de espalhamento Rayleigh, e inelástico, chamado de espalhamento Raman. Em espectroscopia Raman, a diferença de frequência entre luz incidente e luz espalhada pela amostra está associada à excitação de modos ópticos das vibrações do cristal, chamados de phonons. Assim, esta técnica é amplamente usada para estudo e caracterização de materiais semicondutores por fornecer informação sobre qualidade cristalina, dinâmica estrutural e composição das amostras de forma não destrutiva e sem contato [3]. Ver figura 2.

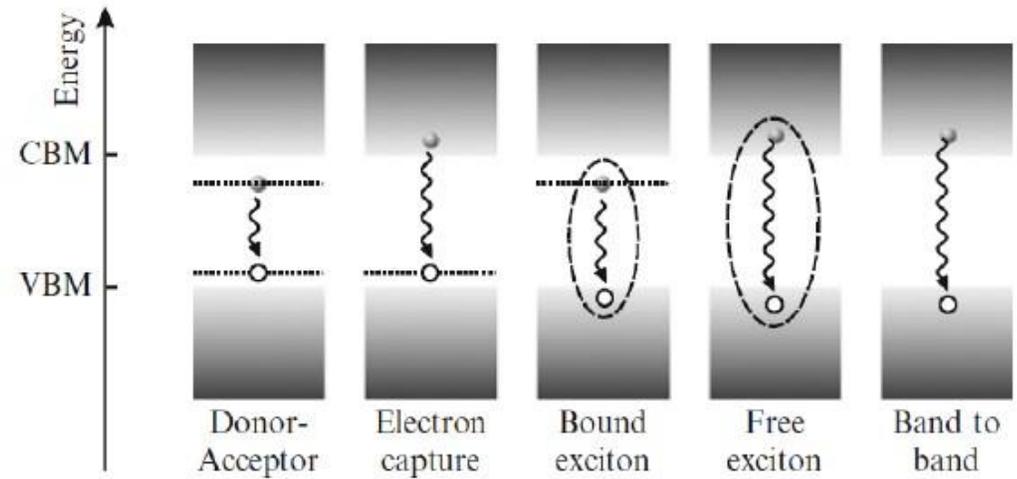


Figura 1 – Principais processos de recombinação observados em PL. Áreas acinzentadas indicam bandas de condução e valência e linhas horizontais indicam nível de energia de impureza ou estados de defeito. Elétrons representados como esferas e buracos em branco. Setas indicam combinação radiativa e elipses destacam interação coulombiana [3].

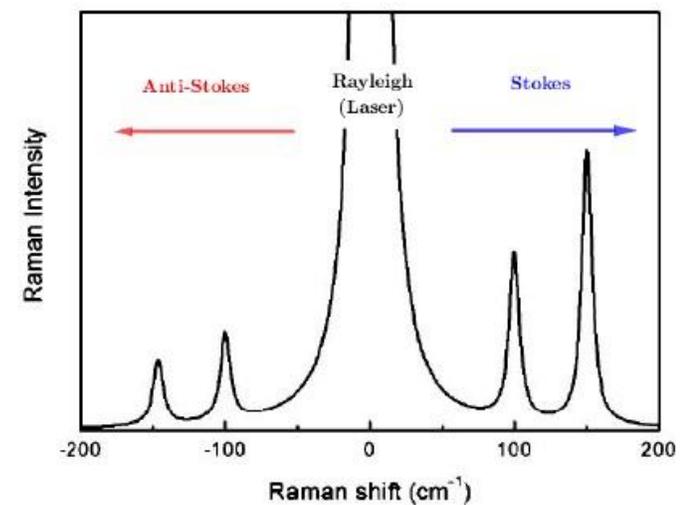


Figura 2 – Espectro esquemático de Raman mostrando o pico Rayleigh em 0 cm⁻¹ e os picos Stokes e Anti-Stokes [3].

TMDs (Transition Metal Dichalcogenides): pesquisas recentes têm focado em uma nova geração de filmes ultrafinos de materiais semicondutores com a fórmula química do tipo MX_2 , em que M é um metal de transição do grupo 4 ao 10 e X é um calcógeno como S (enxofre), Se (selênio) ou Te (telúrio). Esses materiais, conhecidos como TMDs, podem ser metálicos, semicondutores ou isolantes. Os semicondutores chamam a atenção por possuírem largura de banda tunelável, propriedades ópticas [1], por serem flexíveis e poderem atuar como emissores de fótons únicos [19], além de apresentarem excelente estabilidade térmica [20]. Os TMDs do grupo 6 são semicondutores de banda direta em monocamada, enquanto duas ou mais camadas apresentam banda indireta. É o caso de MoS_2 (dissulfeto de molibdênio), $MoSe_2$ (disseleneto de molibdênio), WS_2 (dissulfeto de tungstênio) e WSe_2 (disseleneto de tungstênio) [1]. Ver figura 3.

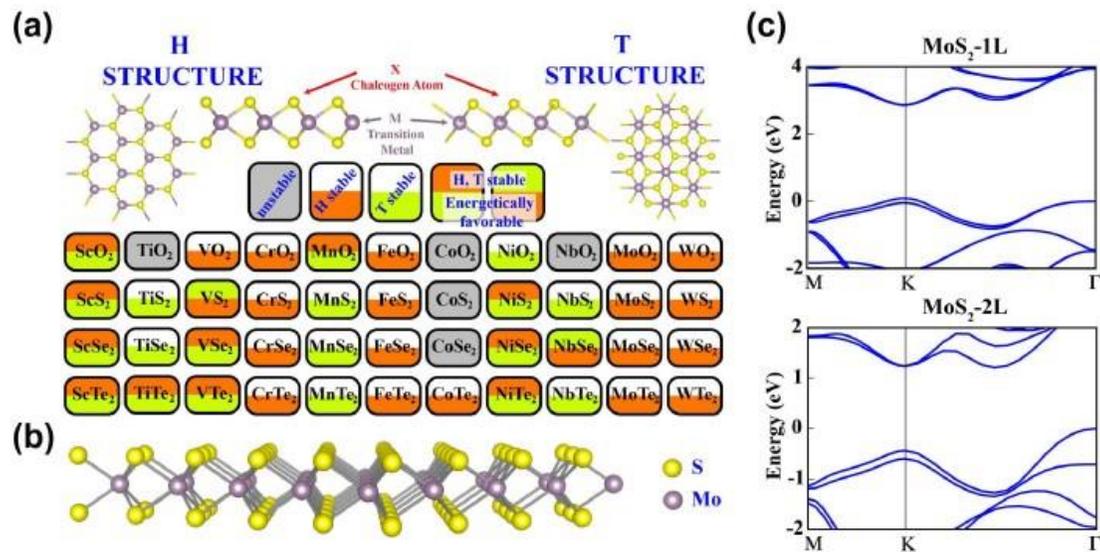


Figura 3 – Monocamadas são classificadas conforme estabilidade em estruturas H ou T. Estruturas instáveis estão em cinza. A estrutura de monocamada MoS_2 é a mesma de outros TMDs do grupo 6, enquanto a estrutura de banda é qualitativamente similar [1].

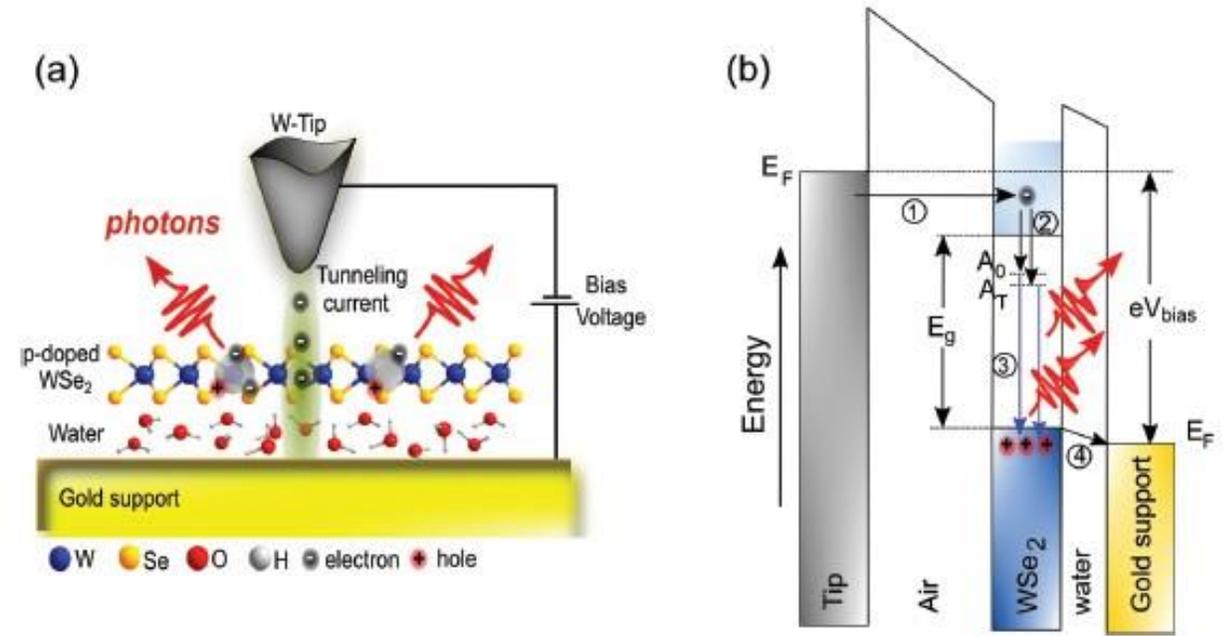


Figura 4 – a) Esquema do experimento mostrando a presença de camada de água. (b) Mecanismo de excitação por STM-LE proposto. Elétrons são injetados por tunelamento na banda de condução do WSe_2 , se ligam a um estado excitônico e então fótons são emitidos por recombinação excitônica. Finalmente, elétrons tunelam da monocamada para o ouro, para manter a monocamada neutra. A voltagem aplicada é maior que a largura de banda [19].

Artigos publicados recentemente por nosso grupo de pesquisa revelam propriedades de alguns TMDs utilizando o STM em condições ambiente para obter espectros de PL e de STM-LE (Scanning Tunneling Microscopy Induced Light Emission, também referido como STML) de WSe_2 em monocamada sobre substratos finos de ouro. Pôde-se reportar a primeira observação de emissão excitônica de um TMD sobre substrato metálico usando corrente de tunelamento como fonte de excitação em nanoescala [19]. Ver figura 4.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme o objetivo principal deste projeto de iniciação científica, a mesa óptica capaz de realizar medidas de fotoluminescência foi totalmente montada e está operante, graças ao apoio e suporte do doutorando Ricardo Peña Román. Nas próximas duas figuras, é possível ver a mesa óptica sob ângulos diferentes.

Na figura 5, à esquerda, pode-se ver o suporte que dá apoio e movimenta com precisão micrométrica a amostra a ser estudada, e que está localizado abaixo da mesa óptica, sob a lente do microscópio. As imagens da amostra podem ser vistas na tela do computador localizado ao lado da mesa, de forma que é possível mover a amostra observando a imagem na tela, até que seja encontrada a região de interesse para obtenção de espectros Raman.

Na figura 6, vemos outros ângulos da montagem e completamos sua visualização.

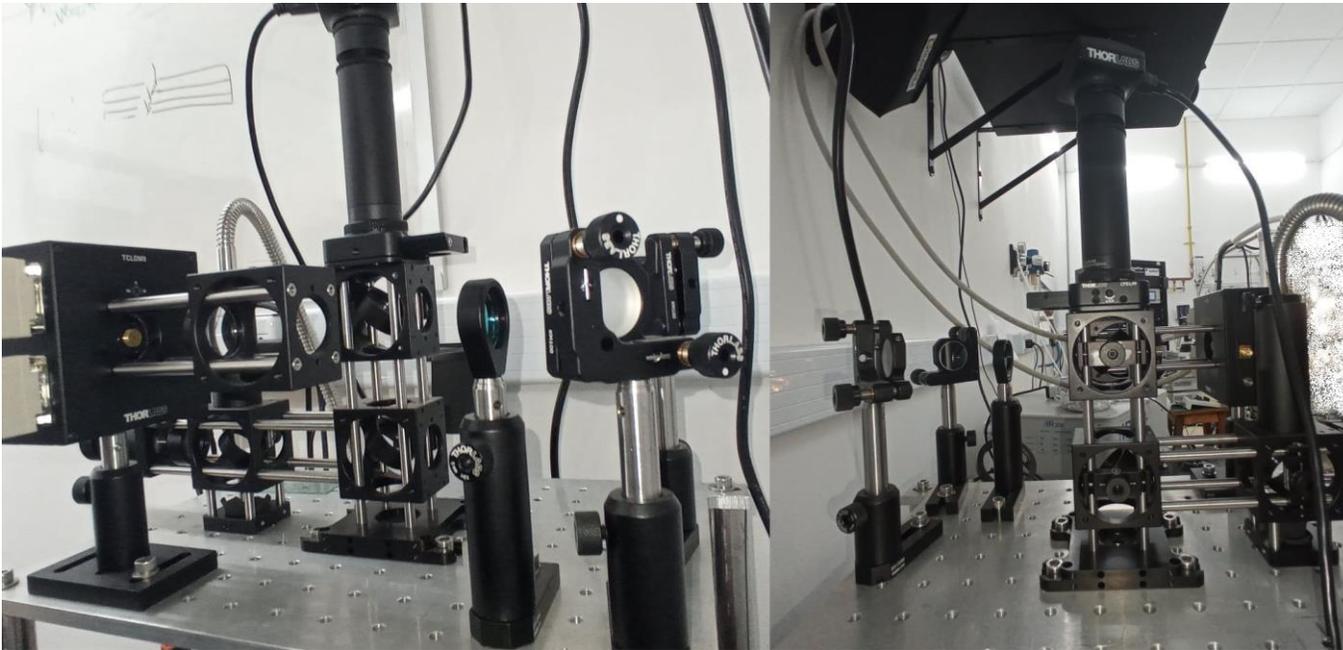


Figura - 5: Montagem de fotos da mesa óptica usada para obter espectros de micro-fotoluminescência. À esquerda, temos um ângulo que permite visualizar melhor o filtro de cor azul-esverdeado que transmite apenas o feixe de luz verde, de comprimento de onda de $532 (\pm 1)$ nm, que é utilizado para excitar a amostra. No suporte do microscópio CCD, também é possível ver os beam splitters que separam a luz incidente emitida pela amostra. À direita, vemos o lado oposto da montagem, completando a visualização do sistema.



Figura - 6: Montagem de fotos da mesa óptica usada para obter espectros de micro-fotoluminescência. À esquerda, sob ângulo inferior, pode-se ver o suporte porta-amostras localizado abaixo da lente do microscópio. À direita, vista superior permite visualizar o caminho percorrido pelo laser, que é emitido no canto inferior esquerdo, atravessa filtros ópticos, reflete em dois espelhos que mudam seu sentido em 180° , chega ao suporte do microscópio CCD, que está montado sobre arranjo de beam splitters e, por fim, o espectrômetro que recebe os fótons emitidos pela amostra.

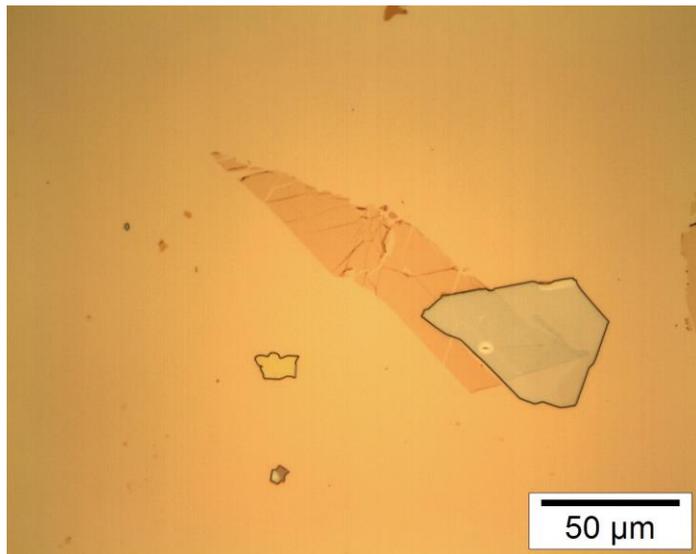


Figura - 7: Imagem de amostra estudada de WSe2 e h-BN sobre Au com escala para referência.

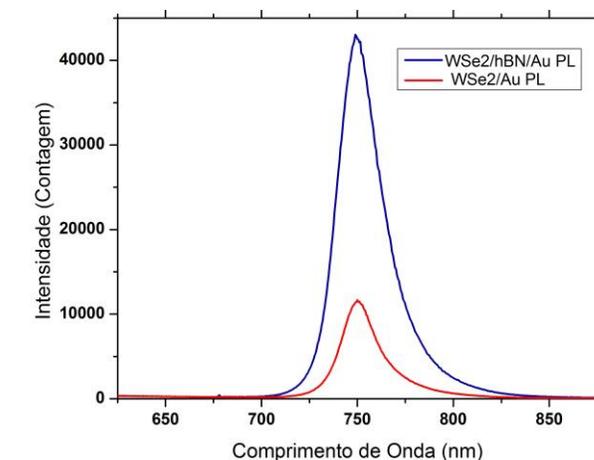


Figura - 8: Gráfico de intensidade de fotoluminescência de duas regiões adjacentes sobre substrato de Au. A linha azul mostra intensidade maior de emissão da heteroestrutura composta de WSe2 sobre h-BN, enquanto a linha vermelha mostra espectro bem menos intenso e mais estreito para WSe2 sobre o substrato.

Uma das amostras estudadas por nosso grupo de pesquisa é mostrada na figura 7. Nela, vemos duas regiões adjacentes sobre o mesmo substrato de Au. Uma delas consiste de heteroestrutura de WSe2 sobre h-BN e a outra de apenas WSe2.

Conforme vemos na figura 8, devido ao fato de que o Au não possui gap de energia, pois é um metal condutor, observamos que a sobreposição direta de WSe2 sobre o substrato provoca redução da luminescência devido à hibridização de níveis eletrônicos de ambos materiais. Por outro lado, a emissão excitônica do WSe2 se torna bastante acentuada no caso da heteroestrutura. Isto ocorre devido ao elevado gap de energia do h-BN, que faz com que o WSe2 esteja totalmente desacoplado do substrato e com níveis eletrônicos não-hibridizados. Assim, as transições eletrônicas que ocorrem por absorção e emissão fotônica no caso da heteroestrutura são de fato mais representativas do comportamento luminescente do WSe2.

CONCLUSÕES

Devido à pandemia de Covid e consequentes restrições no acesso ao laboratório, certos aspectos deste projeto tiveram que ser remodelados. Algumas das melhorias passíveis de serem implementadas no sistema não o foram, porque dependiam de atividade presencial de manipulação, desmontagem e montagem de equipamentos. Entretanto, a mesa óptica cumpre o papel para o qual foi montada e permite a análise preliminar de amostras que serão inseridas no STM.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Marco Bernardi, Can Ataca, Maurizia Palumbo and Jeffrey C. Grossman. "Optical and Electronic Properties of Two-Dimensional Layered Materials". *Nanophotonics* 2017; 6 (2):479–493. DOI: <https://doi.org/10.1515/nanoph-2015-0030>
- [2] Hyeonwoo Lee, Dong Yun Lee, Min Gu Kang, Yeonjeong Koo, Taehyun Kim and Kyoung-Duck Park. "Tip-enhanced photoluminescence nano-spectroscopy and nano-imaging". *Nanophotonics* 2020; 9(10):3089–3110. DOI: <https://doi.org/10.1515/nanoph-2020-0079>
- [3] Ricardo Javier Peña Román. "Morphological and optical characterization of the 2D materials WSe2, WS2 and h-BN". Dissertation presented to the Institute of Physics "Gleb Wataghin" of the University of Campinas in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master, in the area of Applied Physics. Campinas, 2018.
- [4] Takashi Kumagai. "Sub-molecular photoluminescence". *Nature Photonics*, vol 14, November 2020;653–657.
- [5] Jan Rogalski, Kai Braun, Anke Horneber, Marius van den Berg, Johannes Uihlein, Heiko Peisert, Thomas Chassé, Alfred J. Meixner, Dai Zhang. "STM tip-enhanced Raman spectroscopy and the investigation of doped graphene". *Vibrational Spectroscopy* 91 (2017) 128–135.
- [6] Ben Yang, Gong Chen, Atif Ghafoor, Yufan Zhang, Yao Zhang, Yang Zhang, Yi Luo, Jinlong Yang, Vahid Sandoghdar, Javier Aizpurua, Zhenchao Dong and J. G. Hou. "Sub-nanometre resolution in single-molecule photoluminescence imaging". *Nature Photonics*, Vol 14. November, 2020, 693–699. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41566-020-0677-y>