

# CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS 2D E CONSTRUÇÃO DE UM BANCO DE DADOS EM PYTHON/MYSQL PARA INDEXAÇÃO DOS RESULTADOS

**Palavras-Chave:** FONTES DE FÓTONS ÚNICOS, FOTÔNICA, MATERIAIS 2D

**Autores/as:**

**ANDERSON SOUZA VULTO [UNICAMP]**

**Prof. Dr. PIERRE-LOUIS DE ASSIS (orientador) [UNICAMP]**

---

## INTRODUÇÃO:

A linha de pesquisa coordenada pelo Prof. Dr. Pierre-Louis de Assis, no IFGW, hoje atua principalmente na fabricação de fontes de emissão de fótons únicos - área em grande crescimento dentro das pesquisas em fotônica e informação quântica.

O grupo, portanto, é subdividido em algumas áreas que alimentam e constroem um objetivo em comum: a implementação do aprendizado de máquinas na construção de um microscópio óptico programável que realize tarefas - principalmente - como a montagem de nano diodos emissores de fótons únicos.

O projeto em questão, portanto, faz parte desta dinâmica contribuindo com a realização de análises precisas, que farão proveito do mapeamento de coordenadas realizado pelo algoritmo de detecção de flocos, a partir de técnicas de microscopia e espectroscopia já bem fundamentadas como a Atomic Force Microscopy (AFM), Espectroscopia de espalhamento Raman e Fotoluminescência (micro-PL).

A aquisição desses dados implica na criação de um sistema de alimentação de um banco de dados produzido com o intuito de separar as informações a respeito da identificação de camadas e suas dimensões, coletadas pela utilização do algoritmo implementado por Matheus Belisario de Abreu no estudo "*Desenvolvimento de ferramenta de visão computacional para detecção automatizada de monocamadas semicondutoras*", de 2019, dentro do mesmo projeto.

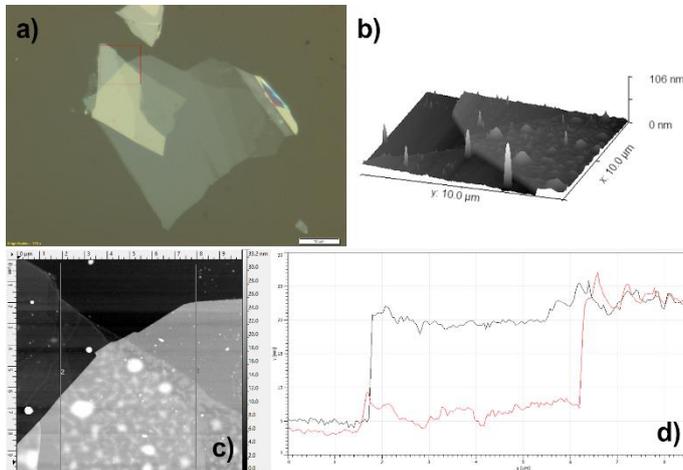
## METODOLOGIA:

O projeto tem como objetivo realizar análises a partir do tratamento de dados das medições fornecidas pelos colaboradores Ingrid Barcellos e Henrique Rosa, utilizando diferentes métodos: Microscopia de Força Atômica - AFM; espectroscopia de espalhamento Raman; fotoluminescência - PL, referentes a materiais 2D. As imagens e as propriedades quantitativas obtidas serão em um banco de dados local de fácil acesso e utilização.

Portanto, a análise inicial da amostra - técnicas de esfoliação de material *bulk* e demais técnicas de microscopia molecular e atômica - vem como um suporte importante para realizar o caminho inverso: saber qual é a amostra analisada e assim contribuir para o aprendizado de máquinas. Logo, o conhecimento dessas técnicas se destaca nas demais atividades conduzidas no projeto.

## 1) MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A primeira abordagem foi realizada a partir da Microscopia de Força Atômica (ou AFM) que consiste em um escaneamento físico da amostra através de uma ponta nanométrica - especificidades de tamanho e formato variam de acordo com o propósito da análise. A técnica utiliza uma alavanca (cantiléver) em cuja extremidade há uma ponta afiada, para extrair informação da topografia de um substrato por meio de um sistema de feedback óptico.

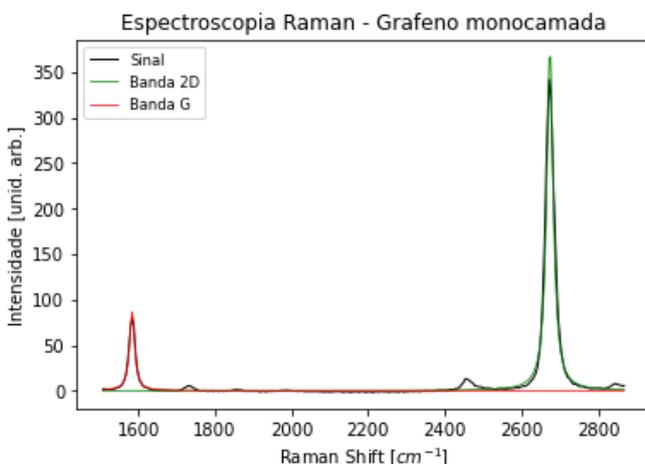


A principal função da microscopia de força atômica, para o projeto, é caracterizar a topografia de uma amostra composta de flocos esfoliados dos materiais citados anteriormente, depositados sobre um substrato. Para tanto, é realizada a preparação da amostra, que não foi concretizada diretamente dada a situação de pandemia no período da condução desse projeto.

**Figura 1:** Imagem de microscopia óptica de uma amostra de  $WS_2$ , cedida para o estudo, com ênfase na área varrida por AFM (em vermelho). **b)** Perfil 3D da varredura em AFM de parte da amostra. Mostra a rugosidade e os relevos intercamadas e alguns picos anormais que são resultados de prováveis defeitos na ponta e interferências na amostra. **c)** Varredura AFM tratada a partir do software Gwyddion, com o objetivo de nivelar as camadas e melhorar o contraste entre amostra e substrato, reduzindo possíveis ruídos na leitura. **d)** Perfis tirados das linhas verticais na imagem **c)**. A linha vertical à esquerda (em vermelho no gráfico) apresenta a transição entre o substrato para uma camada de 5~10 nm e depois para 20~25 nm. A linha vertical à direita (em preto), por sua vez, apresenta uma transição do substrato diretamente para 20~25 nm. As oscilações/ruídos no perfil se dão pela rugosidade da amostra e as condições da ponta.

## 2) ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

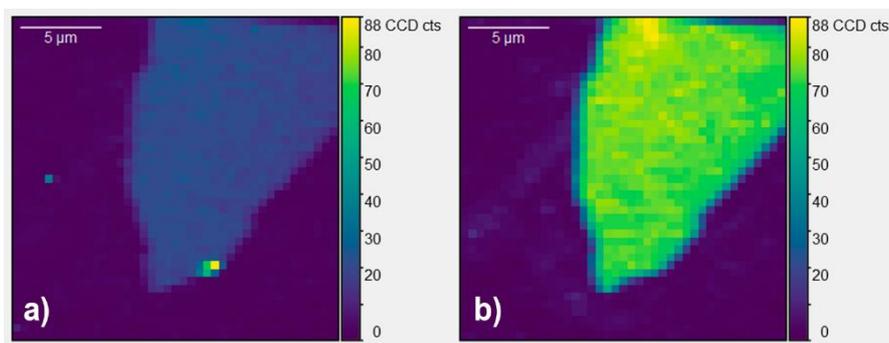
Tendo em vista que a técnica se baseia em um feixe de fótons se chocando contra uma amostra cristalina e produzindo um espalhamento da luz, que por sua vez é coletado pelo espectrômetro, surge um espectro formado pela intensidade dos fônons espalhados em função da diferença de energia em cada região da amostra - a depender do material.



**Figura 2:** Análise dos picos de espalhamento Raman, para amostra de Grafeno monocamada fornecida por Henrique Rosa. A legenda apresenta dois picos importantes para a identificação do número de camadas do grafeno, em  $1584,13 \text{ cm}^{-1}$  e  $2674,13 \text{ cm}^{-1}$ . Esses picos são, respectivamente, o a banda G e da banda 2D de acordo com [7].

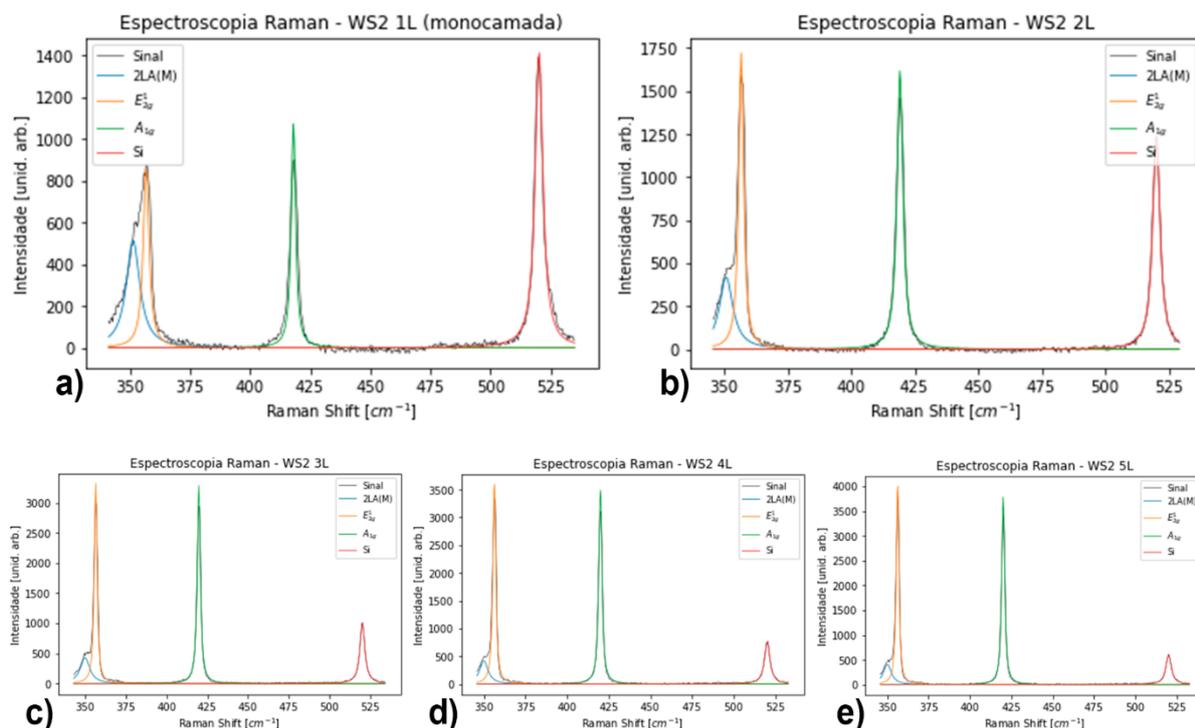
Mapeei também essa mesma amostra de acordo com as intensidades relativas às bandas G e 2D, novamente utilizando o software Gwyddion:

**Figura 3:** Mapeamento da intensidade da amostra relativas às bandas G e 2D. **a)** Mapa relativo à banda G. **b)** Mapa relativo à banda 2D.[8]



Através dos resultados das Figuras 2 e 3 podemos concluir que de fato identificamos um grafeno monocamada através da posição no Shift para os dois

picos, de acordo com a referência utilizada e também através da largura em meia altura de ambos, que não ultrapassa os  $24 \text{ cm}^{-1}$ . Além de experimentar a análise com os picos do grafeno monocamada e com poucas camadas, também realizei o tratamento de dados Raman para amostras de WS<sub>2</sub> 1L a 5L:

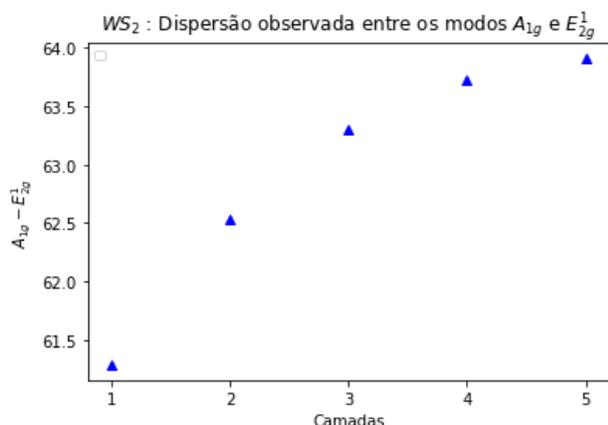


**Figura 4:** Gráficos dos dados de espectroscopia Raman para amostras 1L-5L de WS<sub>2</sub>, com a identificação dos picos de ressonância conforme a legenda: Modo acústico de 2ª ordem 2LA(M) em azul; Modos vibracionais de 1ª ordem  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  em amarelo e verde, respectivamente; Pico do silício, em vermelho. As amostras foram fornecidas pela colaboradora do grupo Ingrid Barcellos.

Shift de energia dos modos presentes no WS <sub>2</sub> em função do número de camadas (em $\text{cm}^{-1}$ )					
	1L	2L	3L	4L	5L
2LA(M)	351,257	350,791	349,968	349,923	350,039
$E_{2g}^1$	356,712	356,72	356,526	356,246	356,242
$A_{1g}$	417,997	419,246	419,821	419,967	420,15
Si	520,225	520,198	520,2	520,2	520,202

**Tabela 1:** Modos encontrados para cada uma das amostras (camadas) do dicalcogeneto de transição WS<sub>2</sub>.

Como o modo  $E_{2g}^1$  permanece praticamente constante com o aumento de camadas, é possível realizar uma relação de dispersão para o modo  $A_{1g}$  relativo a  $E_{2g}^1$  em função do número de camadas:

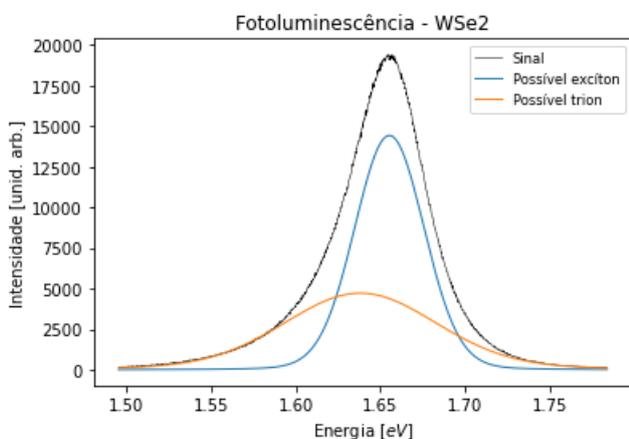


**Figura 12:** Gráfico de dispersão da distância entre os modos vibracionais  $A_{1g}$  e  $E_{2g}^1$

Por fim, concluí que é possível diferenciar o número de camadas em  $WS_2$  através de sua espectroscopia Raman uma vez que os modos interagem de forma singular para cada número de camadas, no material com poucas camadas.

### 3) FOTOLUMINESCÊNCIA

A técnica de fotoluminescência leva em consideração a absorção de energia, concebida por um feixe incidente de luz, de um sistema atômico. Em outras palavras, estamos levando em conta a transição dos elétrons de um estado de menor energia para um estado de excitação, ou seja, de maior energia. Assim, é possível perceber que após o período de excitação os elétrons tendem ao Estado Fundamental, causando, portanto, uma emissão de fótons. Por fim, a análise desses fótons emitidos capturados por um sistema de espectroscopia nos fornece informações sobre os níveis de energia envolvidos na transição e temos que cada material terá picos característicos de intensidade relativos a um certo nível de energia e assim tornando esta técnica muito interessante para avaliar a presença de poucas camadas em uma amostra de material 2D.



**Figura 13:** Fotoluminescência de uma amostra monocamada de  $WSe_2$  e dois picos: o primeiro em azul que corresponde a 1,655 eV e outro amarelo que corresponde a 1,638 eV, associados ao ajuste da curva de sinal (em preto) e representam um possível exciton e um dos possíveis processos de recombinação radiativa do exciton, um trion.

Fazendo esse ajuste na curva de sinal, percebi que as duas curvas de convolução utilizadas representam excitações e recombinções de excitações no material devido a densidade de portadores na dada região bombardeada pelos fótons do laser incidente. A fim de caracterizar essas excitações, pesquisei por

artigos na literatura que fossem de certa forma similares no intuito de caracterizar materiais 2D, em principal TMDs da forma  $MX_2$  ( $M = W, Mo; X = S, Se$ ). Em suma o que ocorre é que, devido a grande massa efetiva de elétrons e buracos e a blindagem dielétrica reduzida de estruturas 2D, tem-se interações de Coulomb acentuadas e uma correlação entre os carregadores - surgimento de excitons (pares elétron-buraco) [10].

### CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS:

Considerando finalmente o conjunto de metodologias aplicáveis para a identificação e caracterização de amostras de materiais 2D tais como grafeno, hBN e TMDs, pude concluir que essas diferentes técnicas se tornam ferramentas muito úteis no trabalho de manufaturar nano estruturas mais complexas com diversos outros fins de aplicação. E, também, será possível implementar os estudos das técnicas em diversas amostras com o objetivo final de alimentar um banco de dados que poderá alimentar um sistema de rede neural utilizando o aprendizado de máquinas, sendo possível uma caracterização de materiais mais automática.

## BIBLIOGRAFIA:

- [1] - ZHANG, H. et al. **Atomic force microscopy for two-dimensional materials: A tutorial review**. Elsevier Ltd. v.406, p.3-17. dez. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optcom.2017.05.015>. Acesso em: 05/01/21.
- [2] - Asylum Research - An Oxford Instruments Company. 2019. **Applications of AFM in the Characterization of 2D Materials**. AZoNano. Disponível em: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=5359>. Acesso em: 11/01/2021.
- [3] - GOLLA, D. CHATTRAKUN, K. WATANABE, K. et al. **Optical thickness determination of hexagonal boron nitride flakes**. Applied Physics Letters. v.102. p.2011-2014. 2013.
- [4] - CHEN, J. LO, S. HO, S. et al. **A gate-free monolayer WSe<sub>2</sub> pn diode**. Nature Communications. v.9. 2018.
- [5] Fox, M. **Optical Properties of Solids: Second Edition**. Oxford: Clarendon Press. 2010.
- [6] Kittel, C. **Introduction to Solid State Physics: Eighth Edition**. Berkeley: John Wiley & Sons, Inc. 2005.
- [7] Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2009). **Raman spectroscopy in graphene**. Physics Reports, 473(5-6), p. 51–87.
- [8] Berkdemir, A., Gutiérrez, H., Botello-Méndez, A. et al. **Identification of individual and few layers of WS<sub>2</sub> using Raman Spectroscopy**. *Sci Rep* 3, 1755 (2013).
- [9] Yu, P. Carmona, M. **Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties**. Fourth Edition. New York: Springer. 2010. cap. 6, p. 276-334.
- [10] Moody, G. Schaibley, J. Xu, X. **Exciton Dynamics in Monolayer Transition Metal Dichalcogenides**. Journal of the Optical Society of America. 2016.
- [11] Plechinger, G, Nagler, P., Kraus, J., Paradiso, N., Strunk, C., Schuller, C. and Korn, T. **Identification of excitons, trions, and biexcitons in single-layer WS<sub>2</sub>**. Phys, Status Solidi RRL. No. 8, 457-461 (2015).
- [12] Li, Z., Wang, T., Lu, Z., Jin, C., Chen, Y., Meng, Y., Lian, Z., Taniguchi, T., Watanabe, K., Zhang, S., Smirnov, D. e Shi, S-F. **Revealing the biexciton and trion-exciton complexes in BN encapsulated WSe<sub>2</sub>**. Nature Communications. Vol. 9. p. 3719. 2018.