



# MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA E REFLETÂNCIA EM SEMICONDUTORES BIDIMENSIONAIS

**Palavras-Chave:** FOTOLUMINESCÊNCIA, REFLETÂNCIA, SEMICONDUTORES BIDIMENSIONAIS

**Autores(as):**

**AMANDA V. HALSMAN, IFGW – UNICAMP**

**MARCOS LUIZ F. GOMES, IFGW - UNICAMP**

**Dr. ALISSON R. CADORE, LNNANO - CNPEM**

**Prof. Dr. ODILON D. D. COUTO Jr. , IFGW - UNICAMP**

---

## INTRODUÇÃO:

Atualmente, existe na comunidade científica muito interesse no estudo de dicalcogenetos lamelares baseados em metais de transição (TMDs) [1]. Os TMDs são uma classe de sólidos bidimensionais cujas ligações entre metal e calcogênio são covalentes, enquanto as ligações entre as camadas adjacentes dos materiais são do tipo van der Waals. A presença desses dois tipos de ligação possibilita a exfoliação mecânica destes compostos na forma de sistemas bidimensionais contendo até uma monocamada de material [2].

TMDs semicondutores podem apresentar gaps diretos ou indiretos de energia. No caso de monocamadas, alguns destes materiais apresentam gap direto na região do visível e infravermelho próximo. Propriedades ópticas e eletrônicas dos TMDs semicondutores são normalmente descritas em termos das, assim denominadas, bandas A e B da banda de valência. As transições da banda A, associadas ao bandgap óptico, normalmente têm energia entre 1.7 e 2.1 eV aproximadamente [3]. A banda B, separada da A pela interação spin-órbita, se situa entre 150 e 500 meV de energia acima da banda A [3]. Os TMDs semicondutores também apresentam uma forte interação de Coulomb entre elétrons e buracos causada pela blindagem dielétrica, o que leva a energias de ligação excitônicas uma ordem de grandeza maiores do que o normalmente encontrado em nano e heteroestruturas baseadas em semicondutoras III-V [4]. Isso possibilita a emissão de luz eficiente à temperatura ambiente, abrindo uma promissora janela de possibilidades para aplicações em fotônica e optoeletrônica [3].

Além dos sistemas de monocamadas, heteroestruturas de van der Waals (vdW) podem ser construídas artificialmente através do empilhamento de monocamadas de TMDs. Heteroestruturas de vdW confeccionadas com monocamadas semicondutoras atraem interesse

tanto do ponto de vista fundamental quanto de aplicações nas áreas de optoeletrônica, valetrônica e twistrônica (tradução livre). Suas interações eletrônicas, fortemente dependentes da simetria e do acoplamento spin-órbita dão origem a uma gama efeitos de física de muitos corpos que se refletem em propriedades de emissão óptica não convencionais e de grande interesse científico [5, 6].

## METODOLOGIA:

Na primeira parte deste projeto, foi estudada uma amostra que continha  $WSe_2$ , um material considerado entre os principais TMDs semicondutores. A Figura 1 mostra uma heteroestrutura fabricada empilhando-se uma monocamada de  $WSe_2$  entre duas camadas de nitreto de boro hexagonal (hBN), formando uma estrutura tipo sanduíche depositada em substrato de  $LiNbO_3$ . A fabricação foi realizada no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) pelo Prof. Alisson R. Cadore. As medidas ópticas foram feitas em conjunto com o Marcos Luiz F. Gomes, um aluno do doutorado do grupo.

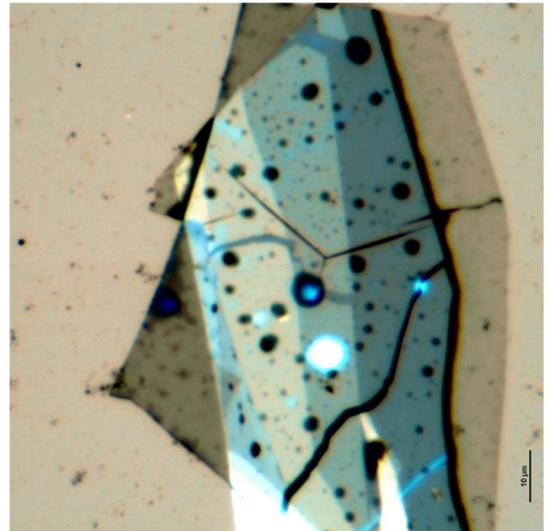


Figura 1: Amostra de  $WSe_2$  com hBN.1

Quando falamos em fotoluminescência (PL), nos referimos a medições do espectro luminoso emitido por uma amostra quando fótons com energia acima do bandgap incidem na mesma. Um espectro de PL mostra os comprimentos de onda emitidos pela amostra em uma determinada região espacial dela, definida pelo tamanho do spot do laser. Repetindo essa medição por toda a região da amostra, podemos fazer os chamados mapas de PL. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

Estudamos também duas monocamadas fabricadas da ,mesma forma, pelo mesmo pesquisador, mas ainda assim apresentam diferenças. Para isso, utilizamos uma luz branca para realizar medidas de refletância, para iluminar a amostra e comparamos o espectro de refletância da lâmpada com o da amostra iluminada por ela. Medidas de refletância permitem que enxerguemos estados não ligados e os éxcitons A, B e C como picos, isto é, conseguimos informações sobre transições energéticas de maior energia.

Como buscamos o coeficiente de absorção do  $WSe_2$ , especificamente, precisamos avaliar a refletividade de diferentes partes das amostras. No caso específico das amostras utilizadas, vamos comparar espectros da monocamada de  $WSe_2$ , com o espectro do fundo (sem a amostra) e com a refletividade do substrato ( $LiNbO_3$ ) isolado. Processando dessa forma os gráficos de intensidade de luz

refletida em função de comprimento de onda, é possível obter os espectros de refletância isolados, conforme visto na seção a seguir.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Para as medidas de fotoluminescência, colhemos funções da intensidade luminosa de uma região específica da amostra em função do comprimento de onda emitido quando a amostra é incidida por um laser de comprimento de onda menor do que o do excíton do estado fundamental. Essa medição foi realizada ao longo de toda a superfície da amostra. Na Figura 2 podemos ver todos esses espectros de fotoluminescência para essa amostra sobrepostos.

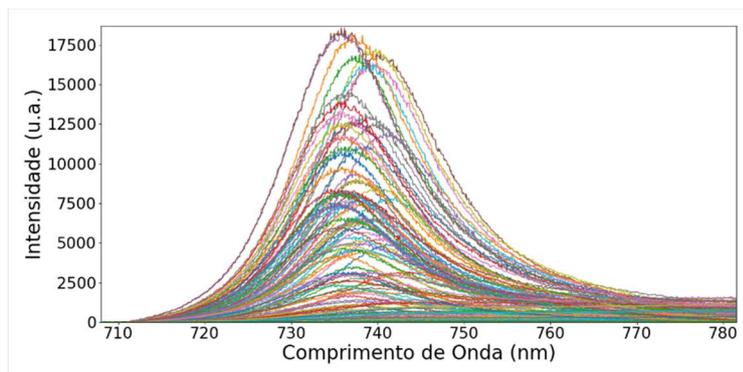


Figura 2: Espectros de fotoluminescência medidos em diferentes posições espaciais em uma heteroestrutura de WSe<sub>2</sub>.

Observando essas funções individualmente, foi possível perceber que a maioria das regiões segue o esperado, tendo seu pico no comprimento de onda típico de uma amostra de WSe<sub>2</sub>, por volta de 736 nm, o que corresponde a 1,68 eV enquanto outros apresentaram um resultado não esperado, por volta de 742 nm (1,67 eV), o qual será explicado posteriormente. Devido a esta discrepância, fizemos 2 mapas de PL, um com todos os espectros, outro apenas com aqueles que apresentaram os resultados esperados de acordo com a literatura. Esses mapas são mostrados na Figura 3.

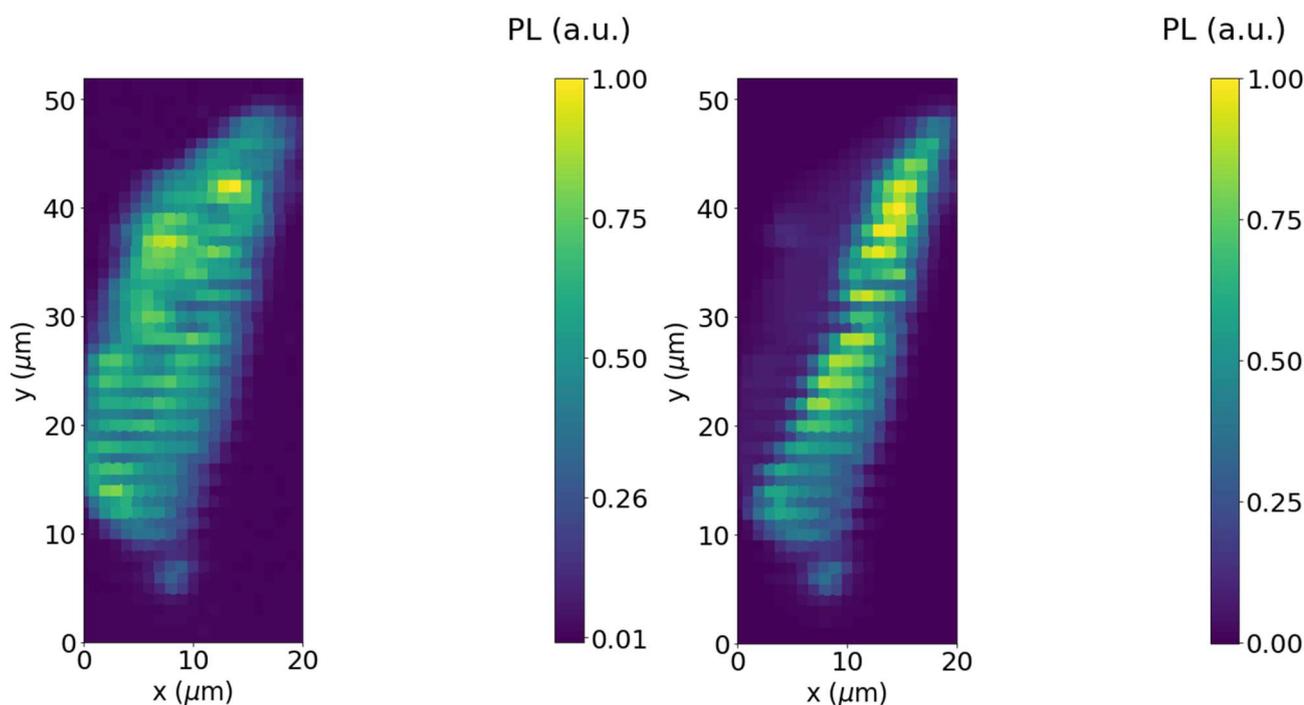


Figura 3a: PL integrada entre 751,13 nm e 781,52 nm

Figura 3b: PL integrada entre 722,46 e 751,13 nm

Figura 3: Mapas de PL para a amostra de WSe<sub>2</sub>

Na Figura 3(a), a PL foi integrada entre 751,13 e 781,52 nm (mais baixas energias) e para a Figura 3(b) entre 722,46 e 751,13, onde estava localizado o pico excitônico principal. Assim, nesta forma de visualização, podemos perceber a variação de PL por região da amostra. A Figura 3(a) mostra que a emissão em energias mais baixas é relativamente homogênea na amostra, enquanto a de energias mais altas é vista apenas na faixa vertical mais à direita da amostra. Isso provavelmente se deve ao fato de que a faixa da direita é uma bicamada (como visto na Figura 1) e a da esquerda uma monocamada, onde a intensidade do pico excitônico é bem maior. Isso mostra que a PL pode ser usada para distinguir entre regiões da amostra com uma camada apenas e regiões com maior número de camadas.

As regiões da amostra selecionada foram sempre as que seguiram os resultados esperados nas medidas de PL. Para as medidas de refletância, obtivemos os espectros mostrados a seguir, os quais são o resultado do processamento de diferentes partes da amostra, do substrato e do background. Este processamento, conforme mencionado na seção anterior, foi realizado avaliando a diferença entre pares deles, proporcionalmente aos espectros totais da amostra, sempre retirando o espectro de fundo. A partir desse, poderemos então obter espectros de refletância específicos. Os espectros obtidos são mostrados na figura 4, abaixo, em função de energia.

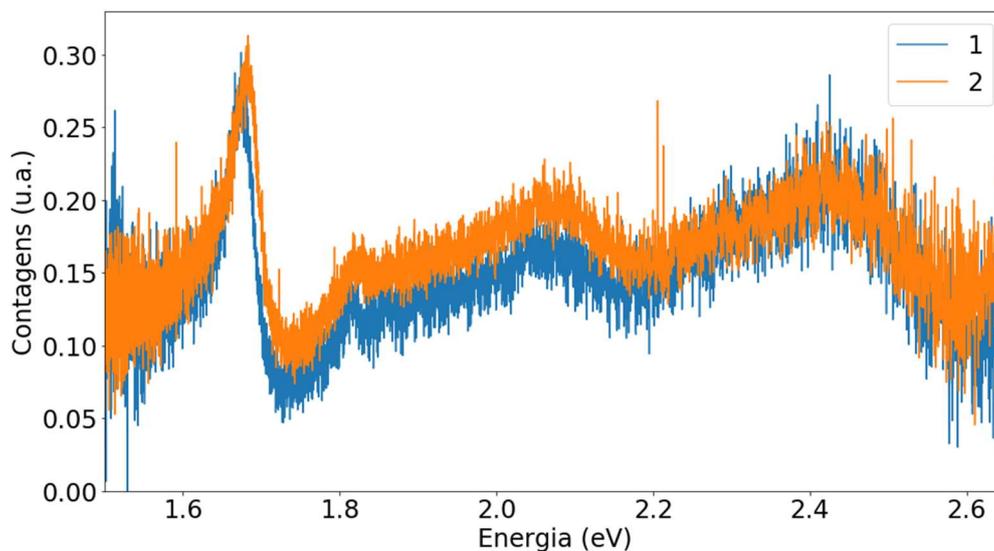


Figura 4: Espectros de refletância diferencial das amostras de WSe<sub>2</sub>

O espectro 1 mostrado no gráfico da Figura 5, é o espectro de refletância da amostra 1, enquanto o 2 foi obtido usando dados da amostra 2. Observando esse gráfico, é possível ver três picos pouco definidos, um por volta de 1,68 eV, o éxciton A, outro em 2,1 eV, o éxciton B e outro, o C, em 2,4 eV [13]. O éxciton A, é o pico visualizado em medições de PL, já os picos B e C representam transições excitônicas mais energéticas, que não podem ser visualizadas em medições de PL por serem mais difíceis de ocorrer quando a amostra é incidida por um laser. . O pico C é muito alargado, uma consequência dos chamados *band nestings*, que ocorrem quando as bandas de condução e de valência são paralelas, assim gerando alta condutividade óptica. Com este espectro, podemos avaliar o quanto a amostra reflete, isto é, o coeficiente de reflexão. Como esta é uma amostra bidimensional, temos que

o coeficiente de reflexão é proporcional ao de absorção. Assim, por meio dessa técnica, podemos obter valores para os dois.

## CONCLUSÕES:

Usando heteroestruturas com hBN, conferimos as propriedades excitônicas de monocamadas de WSe<sub>2</sub>, um semiconductor bidimensional (2D), com o auxílio de diferentes técnicas de espectroscopia óptica como a fotoluminescência (PL) e a refletância. A partir dos resultados obtidos, vimos a influência das montagens, das individualidades de cada amostra e foi possível entender um pouco mais sobre os valores de suas transições energéticas desses materiais, a forma como essas ocorrem, sendo mais comum a ocorrência da transição eletrônica do nível fundamental A, que apresenta energia de 1,68 eV

Estudamos um pouco sobre os éxcitons da transição B e C, entendendo também por que seus picos são menores e mais alargados que os picos da transição A. Além disso, entendemos a relação entre os coeficientes de reflexão e absorção para um material bidimensional e como medi-los, obtendo um valor próximo de 0,15 para o coeficiente de reflexão, conforme podemos perceber observando o gráfico da Figura 4.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] G. WANG, A. Chernikov, M. M. Glazov, T. F. Heinz, X. Marie, T. Amand, and B. Urbaszek. **Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides**. Rev. Mod. Phys., vol. 90, p. 021001, 2018.
- [2] M. CHHOWALLA, H. S. Shin, G. Eda, L. J. Li, K. P. Loh, and H. Zhang. **The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets**. Nature Chem., vol. 5, p. 263, 2013
- [3] K. F. MAK and J. Shan. **Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides**. Nat. Photonics, vol. 10, pp. 216–226, 2016
- [4] A. CHERNIKOV, T. C. Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, O. B. Aslan, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, and T. F. Heinz. **Exciton binding energy and nonhydrogenic Rydberg series in monolayer WS<sub>2</sub>**. Phys. Rev. Lett., vol. 113, p. 076802, 2014.
- [5] H. TERRONES, F. López-Urías, and M. Terrones. **Novel hetero-layered materials with tunable direct band gaps by sandwiching different metal disulfides and diselenides**. Sci. Rep., vol. 3, p. 1549, 2013
- [6] P. RIVERA, K. L. Seyler, H. Yu, J. R. Schaibley, J. Yan, D. G. Mandrus, W. Yao, and X. Xu. **Valley-polarized exciton dynamics in a 2D semiconductor heterostructure**. Science, vol. 351, p. 688, 2016
- [7] Diego Scolfaro da Silva. **Acoustic modulation of exciton dynamics in transition metal dichalcogenide monolayers**. PhD thesis, UNICAMP, 2022.