

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-graduação em Física

Henrique Felipe de Melo

CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE FILMES FINOS DE MoS₂

Belo Horizonte

2021

Henrique Felipe de Melo

CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE FILMES FINOS DE MoS₂

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física

Orientador: Paulo Sérgio Soares Guimarães
Coorientadora: Ariete Righi

Belo Horizonte

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

M528c Melo, Henrique Felipe de.

Condutividade térmica de filmes finos de MoS₂ / Henrique Felipe de Melo. – 2021.

113 f. : il.

Orientador: Paulo Sérgio Soares Guimarães.

Coorientadora: Ariete Righi.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

Bibliografia: f. 95-102.

1. Semicondutores. 2. Espectroscopia de Raman. 3. Fotoluminescência.
I. Título. II. Guimarães, Paulo Sérgio Soares. III. Righi, Ariete. IV. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 539.2 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

A presente dissertação, intitulada “Condutividade térmica de filmes finos de MoS_2 ”, de autoria de **HENRIQUE FELIPE DE MELO**, submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA** em 13 de maio de 2021.

Belo Horizonte, 13 de maio de 2021.

Prof. Paulo Sérgio Soares Guimarães

Orientador do estudante

Departamento de Física/UFMG

Prof. Ariete Righi

Coorientadora do estudante

Departamento de Física/UFMG

Prof. Hélio Chacham

Departamento de Física/UFMG

Prof. Leandro Malard Moreira

Departamento de Física/UFMG



Documento assinado eletronicamente por Leandro Malard Moreira, Professor do Magistério Superior, em 14/05/2021, às 08:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Helio Chacham, Membro, em 14/05/2021, às 11:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Ariete Righi, Professora do Magistério Superior, em 14/05/2021, às 13:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Paulo Sergio Soares Guimaraes, Professor do Magistério Superior, em 14/05/2021, às 14:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 0726949 e o código CRC 6C3182A1.

Para o meu querido filho, Antônio.

Agradecimentos

Este trabalho só foi possível graças à ajuda que recebi de diversas pessoas durante toda minha carreira acadêmica e ao longo da minha vida.

Gostaria de agradecer meu orientador, o Professor Paulo Sérgio, por ter apostado em mim. Por ser, além de um grande profissional, um grande amigo. Por transformar cada conversa em um ensinamento. Por estar sempre disponível para debater ideias. Obrigado por todos estes anos me aconselhando e guiando, você é o exemplo de profissional que quero ser.

Agradeço minha coorientadora, a Professora Ariete Righi, a quem tenho muita admiração. Obrigado por toda ajuda no desenvolvimento do trabalho e por todo o carinho nestes últimos anos.

Aos companheiros de laboratório, Rafael, Túlio, Anna, Bárbara, Juliana, Thiago e Campô, que, além da amizade, me deram ensinamentos sobre técnicas experimentais, fundamentais para a execução da pesquisa de mestrado. Ao Rafa, por sempre alinhar o T64000 quando precisava fazer minhas medidas e sempre estar disposto a compartilhar seus conhecimentos.

Um agradecimento especial a minha vó, Isabel, que me educou e ensinou a batalhar. À tia Geralda, que sempre me incentivou a estudar e acreditou em mim, que sempre, por mais difícil fosse, me ajudou a correr atrás de oportunidades. Às minhas tias, Silvia, Lurdes, Rosa, Maria, Marli, Geralda e Perpétua, que sempre me apoiaram e me ajudaram, que sempre cuidaram de mim e foram todas minhas mães. Ao meu avô, Antônio, e meu tio, José, que me ensinaram a trabalhar e enfrentar qualquer obstáculo. À minha mãe, Paula, que, apesar das dificuldades enfrentadas, sempre me preencheu com seu amor. Às minhas irmãs, Eduarda, Isabela e Júlia, e ao meu irmão, Fabrício, por todo o carinho. Obrigado por tudo.

Agradeço à minha esposa, Betânia, por todo o amor e apoio que tem me dado. Sou grato por escolher ficar ao meu lado e me dar o maior presente da minha vida, nosso filho, Antônio. Agradeço também a ele, por fazer estes últimos quatro anos serem repletos de momentos felizes e experiências novas, obrigado por me transformar em quem sou hoje.

Agradeço aos amigos que obtive ao longo da vida, Marco, Gabriel, Alan, Black, Malta, Beterraba, David, João, Filipe, Henrique, Bertha, Cris, Iris, Igor, Samuel,

Paulo, Winter, Titu, Kassio, Peu, Luís, Luiz, Gilson, Twister, Mariana, Tarcísio, Gabriela, Isabela, Daniel, Samuca, Lois, Gabi, Guilherme, Letícia, Lucas, Eduardo, Bruno, Gabi Lara, Alexander, Thales, Marina, André, Dani, Lê, Jack, Tó, Bela, Larissa, Rafael, Marcelo e Geovani que contribuíram para a formação do meu carácter.

Agradeço as agências de fomento, Capes, CNPq, Finep e Fapemig, que, apesar dos cortes orçamentários sofridos nos últimos anos, continuam financiando pesquisas e tornando possível a formação de cientistas. Essas agências financiaram esse trabalho. Um agradecimento especial ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida, sem ela este trabalho não seria possível.

Resumo

Esta dissertação de mestrado apresenta um estudo sobre propriedades térmicas de monocamadas e filmes finos de MoS₂. São introduzidos os conceitos teóricos dos processos de interação fônon-fônon de uma forma mais objetiva do que usualmente encontrado na literatura. São feitas medidas de espectroscopia Raman e de espectroscopia de fotoluminescência dependentes da temperatura da amostra e, também, medidas dependentes da potência do laser de excitação. Observa-se a variação da energia dos éxcitons e da frequência dos fônons com a temperatura e tais fenômenos são analisados com equações empíricas, que proporcionam parâmetros de calibração para descrever a temperatura local da amostra variando-se a potência do laser de excitação. Os resultados experimentais da variação das frequências dos modos A_{1g} e E_{2g}^1 com a temperatura também são estudadas no conceito de interação de três e quatro fônons, demonstrando-se uma intensidade muito maior no decaimento de um fônon óptico em dois acústicos do que o decaimento de um fônon óptico em três acústicos. É analisada a difusão de calor na região da amostra iluminada pelo laser; e é proposta uma equação que relaciona a condutividade térmica e condutância interfacial aos valores experimentais da temperatura local do cristal. Através de medidas com duas objetivas de densidades de energia diferentes, é calculada a condutância térmica interfacial entre MoS₂ e dióxido de silício; encontrando o valor de $1,21 \text{ MW/m}^2\text{K}$. O valor da condutividade térmica encontrado mostrou-se dependente da espessura da amostra, e associamos tal dependência à supressão do modo acústico ZA.

Palavras-chave: semicondutores; Raman; fotoluminescência; MoS₂.

Abstract

This master's thesis presents a study on the thermal properties of monolayers and thin films of MoS₂. Theoretical concepts of phonon-phonon interaction are introduced in a more objective way than usually found in the literature. The temperature dependence of Raman spectroscopy and photoluminescence spectroscopy are measured, and measurements of the dependence on the excitation laser power are also made. It is possible to observe the variation in the energy of the excitons and the frequency of the phonons with the temperature and these phenomena are analyzed with empirical equations, which provide calibration parameters to describe the local temperature of the sample by varying the power of the excitation laser. The experimental results of the variation of the frequencies of the modes A_{1g} and E_{2g}^1 with the temperature are also studied in the concept of interaction of three and four phonons, demonstrating a large intensity in the decay of an optical phonon into two acoustic phonons than the decay of an optical phonon in three acoustic ones. The diffusion of heat in the sample in the region illuminated by the laser beam is analyzed; an equation is proposed that relates the thermal conductivity and the interfacial conductance to the experimental measurements of local crystal temperature. Through measurements with two objectives of different energy densities, the thermal interfacial conductance between MoS₂ and silicon dioxide is calculated; we find the value of $1,21 \text{ MW}/\text{m}^2\text{K}$. The value of the thermal conductivity found was dependent on the thickness of the sample, and we associate this dependence with the suppression of the ZA acoustic mode.

Keywords: semiconductors; Raman; photoluminescence; MoS₂.

Sumário

1 Introdução	12
2 Revisão Teórica Sobre MoS₂	14
2.1 Estrutura Cristalina	14
2.2 Estrutura Eletrônica e Propriedades Ópticas	18
2.2.1 Éxcitons	20
2.3 Vibrações da Rede	21
2.4 Raman	24
2.4.1 Efeitos Térmicos	26
3 Vibrações Cristalinas e Processos de Interação	28
3.1 O cristal harmônico	28
3.2 Propriedades Térmicas	33
3.3 Efeitos Anarmônicos e Condutividade Térmica	36
3.3.1 Condutividade Térmica	36
3.3.2 Interação Fônon-fônon	38
3.4 Interação Luz-matéria	46
3.4.1 Fotoluminescência	47
3.4.2 Efeito Raman	49
3.4.2.1 Descrição clássica	50
3.4.2.2 Descrição Quântica	52
4 Métodos Experimentais	55
4.1 Preparação das Amostras	55
4.2 Técnicas experimentais	57
5 Resultados Experimentais	62
5.1 Caracterização das Amostras	62
5.2 Fotoluminescência Dependente da Temperatura	68

5.3 Raman Dependente da Temperatura	72
5.3.1 Efeitos Anarmônicos.....	76
5.3.2 Segundo Ajuste	79
5.4 Raman e Fotoluminescência Dependentes da Potência de Excitação.....	81
5.5 Condutividade Térmica.....	86
6 Conclusão	92
Referências	95
APÊNDICE A - Coeficiente de Absorção do MoS₂.....	103
APÊNDICE B - Raio Efetivo do Laser	106
APÊNDICE C - Condutância Interfacial do MoS₂	111

1 Introdução

Desde 2004, quando Andre Geim e Konstantin Novoselov abriram ao mundo a janela do grafite de espessura atômica, ou melhor dizendo, grafeno, desobstruiu-se a ideia da instabilidade de materiais bidimensionais [1]. Este novo horizonte pôde ser, e ainda é, contemplado pela comunidade científica; levada copiosamente a explorar aplicações tecnológicas dessa nova estrutura. Dentre as aplicações industriais do grafeno destacam-se a mistura em ligas, usufruindo da grande flexibilidade e resistência mecânica da monocamada [2] e a utilização como dissipadores de calor (caso do celular *flagship* da Huawei¹), gozando da expressiva condutividade térmica do filme nanoestruturado [3]; dentre outras aplicações como: sensores [4,5], transistores [6] e células solares [7].

O sucesso do grafeno emplacou a busca por novos materiais bidimensionais, como é o caso do personagem central deste trabalho de mestrado, o MoS₂. Como o grafeno, o dissulfeto de molibdênio pode facilmente ser isolado em monocamadas, apresentando ganhos optoeletrônicos se comparado a forma tridimensional [8-10]. Essa nova geometria apresenta transição de gap indireto para gap direto no limite de camada única [11,12], uma característica ímpar para aplicações tecnológicas. A partir de 2010 a brisa leve das pesquisas abrangendo o MoS₂ e os demais Dicalcogenetos de Metais de Transição, TMDs, tornou-se um vendaval de publicações e implementações científicas. As aplicações da monocamada do dissulfeto de molibdênio passaram a figurar em diversos experimentos como: transistores de efeito de campo [13-15], fotodetectores [16], células solares [17], sensores [18], terapias médicas fototérmicas [19], entre outros. É essencial a compreensão do transporte térmico neste TMD para seu emprego em circuitos complexos.

Uma ferramenta fundamental, tanto para caracterização de filmes finos de MoS₂ quanto para entender efeitos térmicos, é a espectroscopia Raman. Bem definida na literatura, a diferença de frequências entre os modos vibracionais A_{1g} e E_{2g} pode ser utilizada para determinar o número de camadas do floco bidimensional [20]. A observação dos mesmos modos em função da temperatura é objeto de estudo de

1. Huawei P30 Pro adota um filme de grafeno para dissipação de calor (www.graphene-info.com/huawei-mate-p30-pro-adopts-graphene-based-heat-management-film).

várias publicações [21-26], onde observa-se uma variação da frequência dos modos Raman associado a processos anarmônicos de decaimentos de fônons óticos em acústicos [27-31]. Com isso, os resultados de espectros Raman podem ser utilizados para determinar a condutividade térmica via fônons [21, 24, 31-35]. Neste trabalho serão feitas medidas mais abrangentes do que o encontrado na literatura, uma vez que os autores, até então, se restringiram a uma janela pequena de temperaturas e em medidas apenas em filmes de muitas camadas ou então de monocamada de MoS₂. Serão realizadas medidas de espectroscopia Raman e de espectroscopia de fotoluminescência em regiões de monocamada, bicamada, tracamada, quatro camadas, sete camadas, oito camadas e vinte camadas de MoS₂, objetivando um cálculo para condutividade térmica em função da espessura das amostras.

No capítulo 2, intitulado **Revisão Teórica Sobre MoS₂**, introduziremos as propriedades químicas, estruturais, eletrônicas, vibracionais e ópticas do MoS₂. No capítulo 3, intitulado de **Vibrações Cristalinas e Processos de Interação**, apresentaremos os conceitos teóricos pertinentes no desenvolvimento do trabalho. Discutiremos a teoria do cristal harmônico, os processos anarmônicos de interação e os conceitos de fotoluminescência e espalhamento Raman. No capítulo 4, intitulado de **Métodos Experimentais**, apresentaremos o procedimento de produção das amostras, e os aparatos e metodologias das medidas de espectroscopia de fotoluminescência e espectroscopia Raman. No capítulo 5, nomeado **Resultados Experimentais**, apresentaremos os resultados das medidas de espectroscopia Raman e de espectroscopia de. Por fim, no capítulo 6, **Conclusão**, faremos as conclusões e apresentaremos as considerações finais.

2 Revisão Teórica Sobre MoS₂

O MoS₂ é um composto laminar da família dos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) que pode ser obtido na forma de camadas quase bidimensionais (monocamadas). Na forma quase-bidimensional, observam-se mudanças significativas nas propriedades eletrônicas e optoeletrônicas do MoS₂, se comparado a sua forma tridimensional (*bulk*). Neste capítulo serão introduzidos os aspectos teóricos das propriedades físicas da monocamada e *bulk* deste material. Para isso, será discutido a estrutura cristalina do MoS₂, suas propriedades eletrônicas, ópticas e, por fim, vibracionais.

2.1 Estrutura Cristalina

Os dicalcogenetos de metais de transição possuem estrutura molecular MX_2 . Como o próprio nome sugere, são compostos por dois átomos de calcogênio, X , ligados a um átomo de metal de transição, M . Os calcogênios são os elementos do grupo 16 da tabela periódica, em vermelho na *Figura 2.1*. A pequena família consiste dos elementos: oxigênio, enxofre, selênio, telúrio e polônio. A configuração da camada de valência destes átomos é ns^2p^4 ; como os orbitais p são triplamente degenerados podemos reescrever tal configuração como $ns^2p_x^1p_y^1p_z^2$, onde n é o número quântico principal. O orbital s possui dois elétrons emparelhados enquanto dois dos orbitais p possuem apenas um elétron cada, favorecendo ligações covalentes. O terceiro orbital p perpendicular ao plano xy é completamente preenchido, chamado de par solitário (do inglês *lone-pair*, LP) por, geralmente, não se associar a ligações covalentes.

Os metais de transição são os elementos do grupo 3 ao 12 da tabela periódica, em azul na *Figura 2.1*. Constituem uma grande família de elementos que possuem como característica comum o orbital de valência d parcialmente preenchido. Este subnível é composto por cinco degenerescências: d_{z^2} , $d_{(x^2-y^2)}$, d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} . Para saber como estes orbitais são modificados com a presença de ligantes usamos as interações eletrostáticas aplicadas à Teoria do Campo Cristalino [36]. Nesta teoria,

formação de moléculas quando ocupados. Essa ligação pode ser entendida de forma simples, por intermédio das teorias clássicas, se pensarmos na atração eletrostática de íons positivos e ligantes eletricamente negativos. Já a força de *van der Waals* atua na ligação de compostos eletricamente neutros. Quando a distância entre tais compostos é reduzida a proporções comparáveis ao raio de Bohr, as funções de onda dos elétrons se sobrepõem, de forma que eles podem orbitar quaisquer dos núcleos. O movimento dos elétrons entre os átomos é responsável pela força de interação. Quando os compostos chegam a certa distância, o potencial do sistema é minimizado, dando assim a origem da ligação.

Vemos que, em uma ligação a forte atração eletrostática causa uma sobreposição do espaço de momento dos elétrons nos átomos, minimizando o potencial do sistema com grande intensidade. Por outro lado, no outro tipo de ligação, a delocalização da função de onda dos elétrons, frente à aproximação de compostos neutros, causa uma *dança* de tais férmions entre núcleos, gerando momentos de dipolos e minimizando o potencial do sistema de forma tênue. Dessa forma, de acordo com os princípios físicos acima descritos envolvendo estas junções, ligações covalentes são da ordem de 10^4 vezes mais fortes que ligações de *van der Waals*. Por essa razão, podemos isolar apenas uma camada destes compostos laminares sem muita dificuldade.

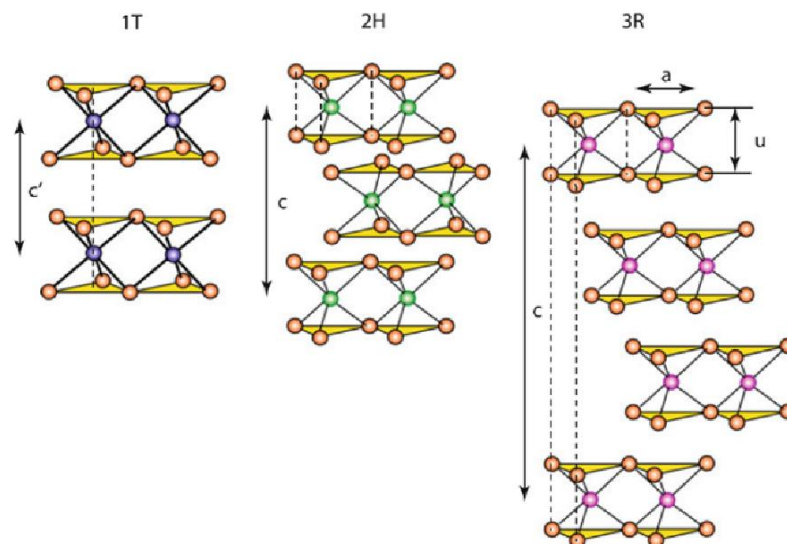


Figura 2.2 Representação dos três polítipos cristalinos 1T, 2H e 3R dos TMDs. Os círculos laranjas são os calcogênios e os círculos roxo, verde e rosa representam os metais de transição. Os triângulos amarelos destacam as posições dos átomos de calcogênio dentro de uma camada. Extraído de [41].

Os TMDs podem ser encontrados, principalmente, em três diferentes polimorfismos cristalinos chamados de 1T, 2H e 3R, mostrados na *figura 2.2*. Na forma 1T há uma camada na célula unitária e simetria trigonal; na forma 2H são 2 camadas na célula unitária e simetria hexagonal; e na forma 3R são três camadas na célula unitária e simetria romboédrica. O MoS₂ é encontrado naturalmente na forma 2H, por isso, este será o arranjo abordado neste texto.

A monocamada de MoS₂ possui uma rede hexagonal com um parâmetro de rede $a = 3,16 \text{ \AA}$ e espessura de aproximadamente $6,41 \text{ \AA}$ [42]. A representação da visão superior da estrutura cristalina do MoS₂ é mostrada na *figura 2.3a*. Os vetores de rede no espaço real são

$$\vec{R}_1 = a(1,0) \quad (2.1a)$$

e

$$\vec{R}_2 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \quad (2.1b)$$

Onde $|\vec{R}_1| = |\vec{R}_2| = a$. Os vetores correspondentes da rede recíproca podem ser obtidos através da relação $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$, dessa forma

$$\vec{K}_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) \quad (2.2a)$$

e

$$\vec{K}_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} (0,1) \quad (2.2b)$$

Estes vetores descrevem uma rede hexagonal no espaço recíproco. A primeira zona de Brillouin possui três pontos de alta simetria Γ , no centro do hexágono, K , no vértice e M , no ponto médio da aresta, como pode ser visto na *figura 2.3b*. Como

podemos ver, a monocamada de MoS₂ não possui simetria de inversão, este efeito tem consequências na estrutura eletrônica do material.

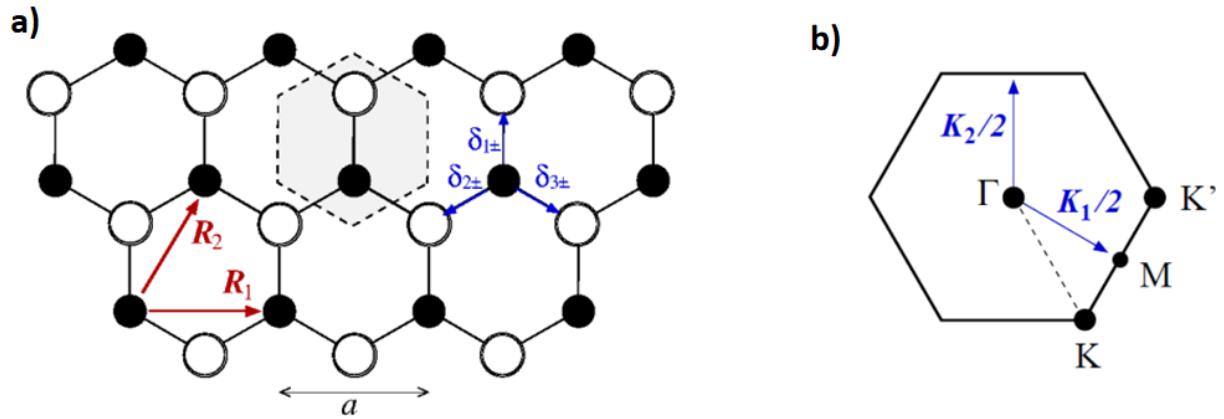


Figura 2.3 Representação **a)** da rede cristalina e **b)** da primeira zona de Brillouin da monocamada de MoS₂. Em **a)** os círculos pretos representam os átomos de molibdênio e os círculos brancos os átomos de enxofre, o hexágono tracejado é a célula primitiva da rede. R_1 e R_2 são os vetores da rede direta, enquanto que, K_1 e K_2 são os vetores da rede recíproca. Editado de [43].

2.2 Estrutura Eletrônica e Propriedades Ópticas

A estrutura de bandas do *bulk* de MoS₂, calculada pela teoria do funcional de densidade (DFT), mostra que este material é um semicondutor de *gap* indireto de 1,2 eV, que se origina da transição entre o topo da banda de valência situada no ponto Γ e a base da banda de condução situada entre os pontos de simetria Γ e K [44,45], como pode ser visto na imagem superior esquerda da *figura 2.4*. A transição direta é situada no ponto K . Quando o número de camadas diminui, o *gap* indireto aumenta, enquanto o *gap* direto quase não se altera; fazendo com que haja um aumento da taxa de transição $K \rightarrow K$. Quando encontrado na forma de monocamada, o material se torna um semicondutor de *gap* direto de 1,9 eV [46-49], imagem inferior direita na *figura 2.4*. Esta transição de semicondutor *bulk* de *gap* indireto para um semicondutor 2D de *gap* direto faz com que a luminescência da forma bidimensional do MoS₂ seja centenas de vezes maior que do que em sua forma tridimensional.

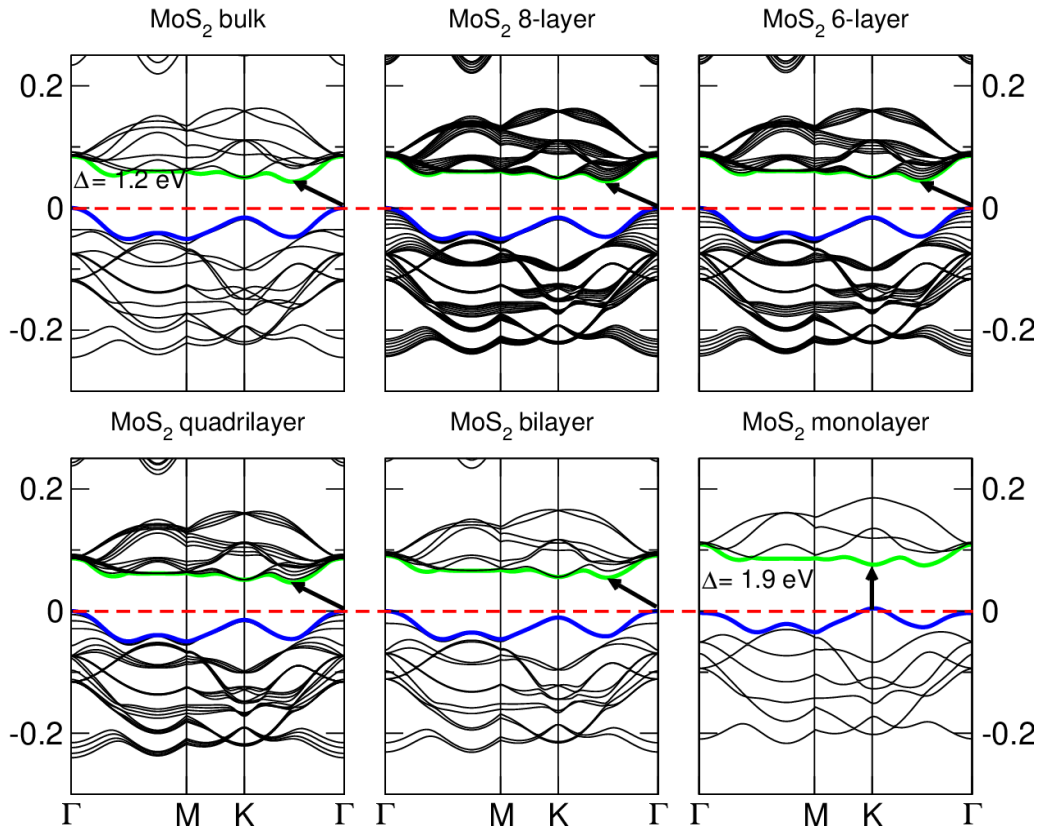


Figura 2.4 Representação da estrutura de bandas do MoS₂ para o bulk, oito camadas, seis camadas, quatro camadas, duas camadas e monocamada do cristal. A linha verde indica a base da banda de condução, a linha azul indica o topo da banda de valência e a linha tracejada vermelha representa a energia de Fermi. Extraído de [45].

O MoS₂ possui um forte Acoplamento Spin Órbita (ASO) advindo do orbital d do metal de transição. Como foi apresentado anteriormente, este orbital possui cinco degenerescências d_{z^2} , $d_{(x^2-y^2)}$, d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} , mas, no limite de uma estrutura bidimensional, a simetria de reflexão na direção $\hat{z}$ não permite que os orbitais d_{yz} e d_{zx} se hibridizem com os orbitais p e s . Dessa forma, a banda de condução é dominada por estados do orbital d_{z^2} do metal e por estados do orbital p_z do calcogênio; e a banda de valência por estados $d_{(x^2-y^2)}$ e d_{xy} do metal e estados x e p_y do calcogênio [44]. Assim, na aproximação intra-atômica, o produto $\vec{L} \cdot \vec{S}$ do momento angular orbital $\vec{L}$ com o momento angular de spin $\vec{S}$ causa uma degenerescência muito maior nos estados associados à banda de valência. Este fato pode ser visto, principalmente, nos entornos do ponto K onde a banda de valência se divide em duas sub-bandas [50-53], como assinatura temos dois picos no espectro de absorção identificados como A e B [11]. Outro efeito relacionado aos spins do MoS₂ é devido à falta de simetria de inversão na monocamada, neste caso temos regras de

seleção para spins diferentes nos vales K e K', como pode ser visto na *figura 2.5*. Logo, nas vizinhanças de K e K', o ASO conciliado à regra de seleção de spin do vale manifesta um efeito de acoplamento de spin e pseudo-spin do vale, nomeado acoplamento spin-vale.

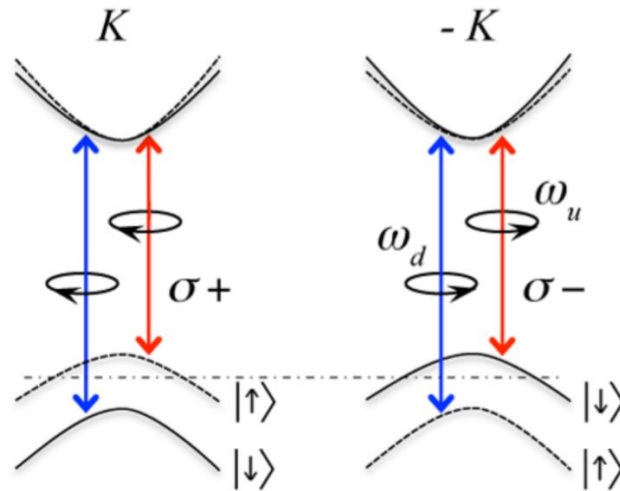


Figura 2.5 Acoplamento spin-vale e regras de seleção para transições ópticas. As curvas sólidas representam as bandas com spin para baixo enquanto as curvas tracejadas representam as bandas com spin para cima. É representada, também, a polarização da luz incidente, a figura da esquerda recebe luz polarizada circularmente para a esquerda e a imagem da direita luz polarizada circularmente para direita. Editado de [50].

2.2.1 Éxcitons

A promoção de um elétron de um estado preenchido da banda de valência para um estado vazio da banda de condução deixa um estado vazio na banda de valência. Este estado vazio pode ser visto como uma quase-partícula eletricamente positiva, denotada buraco. Elétrons e buracos podem interagir por forças Coulombianas, formando assim uma quase-partícula ligada denominada éxciton. No MoS₂, o desdobramento da banda de valência se reflete em dois estados de éxcitons, A e B [11], referentes à ligação de elétrons na banda de condução e buracos nas sub-bandas de valência de maior e menor energia, respectivamente. Estes estados de éxcitons são responsáveis pelas transições ópticas de reemissão deste material. Por possuir uma certa densidade de cargas livres, o MoS₂ exfoliado apresenta, também, trions (T) [54] em seu espectro de fotoluminescência. Os trions são éxcitons

carregados, ou seja, um éxciton ligado a um elétron ou a um buraco; por esta razão, possuem energia de ligação maior que a dos éxcitons A e B. Os éxcitons também podem se ligar a defeitos do material (D) tendo assim densidade de estados com energia dentro da banda proibida. No espectro de fotoluminescência do MoS₂, *figura 2.6*, podemos encontrar o éxciton B de maior energia ($\sim 2,05$ eV); o éxciton A ($\sim 1,90$ eV) com uma diferença de energia do éxciton B da ordem do ASO (150 meV); e o trion A⁻ ($\sim 1,87$ eV), com energia menor que a do éxciton A devido a energia de formação da nova subpartícula (~ 30 meV).

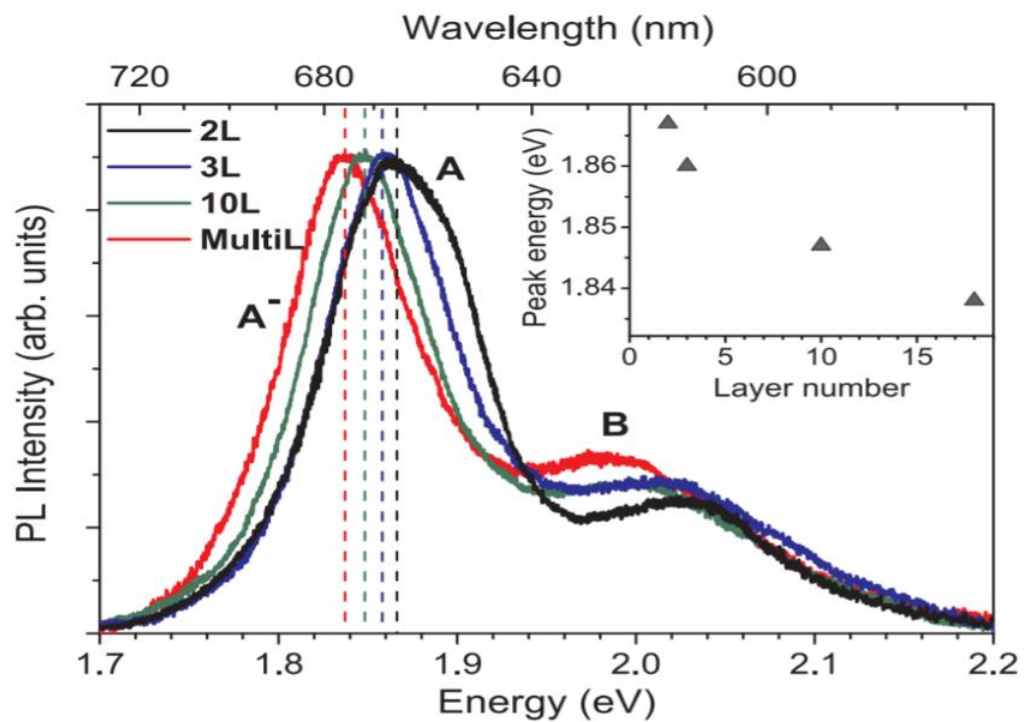


Figura 2.6 Espectro normalizado de fotoluminescência para bicamada, tricamada, dez camadas e bulk de MoS₂. São representados os picos do éxciton B, éxciton A e trion A⁻. Editado de [55].

2.3 Vibrações da Rede

O *bulk* de MoS₂ possui duas camadas em sua célula unitária, com um total de seis átomos. Cada átomo tem três graus de liberdade, nas direções $\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$, sugerindo um total de 18 modos de fônons: 3 acústicos e 15 ópticos. As operações de simetria permitem classificar o material no grupo de ponto D_{6h} [56]. Então, as

vibrações da rede no ponto de simetria Γ do cristal tridimensional podem ser expressas por uma representação irredutível da forma

$$\Gamma = A_{1g} + 2A_{2u} + 2B_{2g} + B_{1u} + E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + E_{2u}, \quad (2.3)$$

onde A_{1g} , E_{1g} e $2E_{2g}$ são modos ativos em Raman. A monocamada tem grupo de ponto D_{3h} [57] e apenas três átomos na célula unitária, com 9 modos vibracionais no ponto de simetria Γ , que podem ser expressos com as representações irredutíveis

$$\Gamma_{1L} = 2A_2'' + A_1' + 2E' + E'', \quad (2.4)$$

onde A_1' , E' e E'' são modos ativos em Raman. No caso de uma estrutura intermediária, ou melhor, um cristal bidimensional de poucas camadas, o grupo de ponto é D_{3h} para um número ímpar de camadas e D_{3d} para um número par de camadas. Estas simetrias nos levam às representações irredutíveis

$$\Gamma_{\text{ÍMPAR}} = \frac{3N-1}{2}(A_1' + E'') + \frac{3N+1}{2}(A_2' + E'); \quad (2.5a)$$

$$\Gamma_{\text{PAR}} = \frac{3N}{2}(A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u). \quad (2.5b)$$

A *figura 2.7a* mostra as simetrias e os deslocamentos dos átomos na célula unitária para cada modo de vibração óptico do *bulk*, bicamada e monocamada de MoS_2 . Vale notar que os nove modos de vibração da monocamada se degeneram nos dezoito modos para o cristal com mais de uma camada. Dessa forma, cada modo se divide em dois; um com as camadas vibrando em fase e outro vibrando fora de fase.

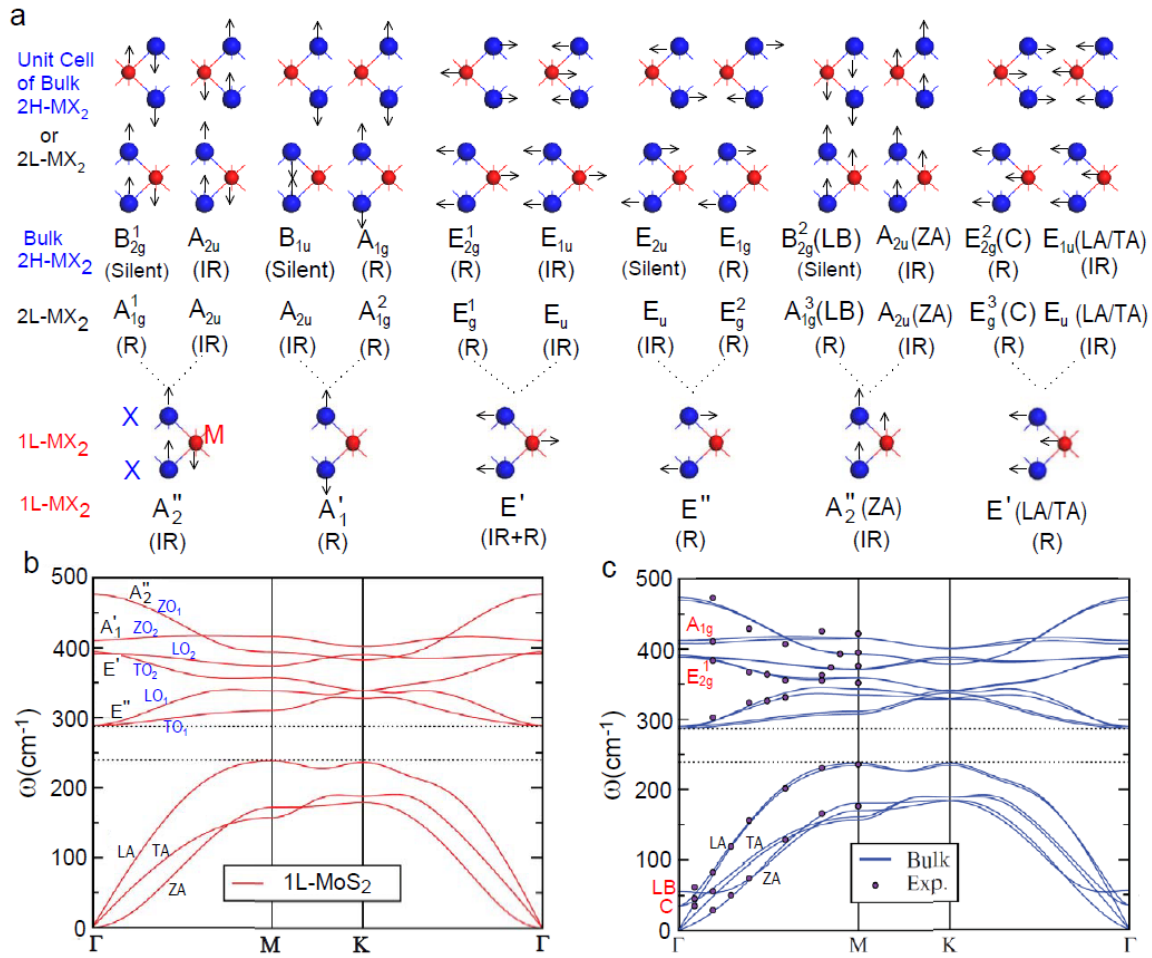


Figura 2.7 a) Padrões dos modos normais de vibração e simetrias do bulk, bicamada e monocamada de MoS_2 . São identificados os modos ativos em Raman (R) e em infravermelho (IR). Os painéis **b)** e **c)** são cálculos teóricos da dispersão de fônons do MoS_2 monocamada e bulk, respectivamente. Extraído de [58].

A dispersão de fônons fornece a informação sobre a relação entre energia e momento dos fônons. Na monocamada de MoS_2 tal dispersão apresenta três ramos acústicos e seis ramos ópticos advindos dos nove modos vibracionais no ponto de simetria Γ [59]. Os três ramos acústicos são o Longitudinal Acústico (LA), Transversal Acústico (TA) e ramo acústico fora do plano de vibração (ZA). Os seis ramos ópticos são divididos em dois Longitudinais Ópticos (LO₁ e LO₂), dois Transversais Ópticos (TO₁ e TO₂) e dois ramos ópticos fora do plano (ZO₁ e ZO₂). A dispersão de fônons de uma monocamada de MoS_2 é mostrada na *figura 2.7b*.

O *bulk* de MoS_2 possui 18 ramos de fônons, que são desdobramentos dos 9 ramos da monocamada. Por causa da fraca interação entre as camadas a degenerescência causada na frequência dos ramos ópticos é muito pequena, levando

a uma relação de dispersão muito parecida com a do cristal bidimensional. A diferença significativa aparece no desdobramento dos modos acústicos da monocamada, estes se desdobram em modos acústicos para o *bulk* e modos ópticos de baixa frequência, provenientes do movimento relativos entre as camadas. Tais modos entre camadas são conhecidos como modo de respiração e modo de cisalhamento [60]. A dispersão de fônons para o *bulk* é mostrada *figura 2.7c*.

2.4 Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica poderosa para estudar propriedades vibracionais de um cristal. Os conceitos físicos por trás do efeito Raman são apresentados na seção 3.4 e os aparatos experimentais na seção 4.1. A intensidade do espalhamento Raman de um modo Raman ativo no cristal é dada por

$$I = |e_\theta R e_i|^2, \quad (2.6)$$

onde R é o tensor Raman [61] e e_i e e_θ são as direções de polarização dos fótons incidentes e dos fótons espalhados, respectivamente. Como vimos anteriormente, o *bulk* do MoS₂ possui os modos ativos A_{1g} , E_{1g} e $2E_{2g}$ (E_{2g}^1 e E_{2g}^2) [62] que podem ser expressos através de tensores Raman associados a tais vibrações:

$$A_{1g}: \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}; \quad (2.7a)$$

$$E_{1g}: \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix} e \begin{pmatrix} 0 & 0 & -c \\ 0 & 0 & 0 \\ -c & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad (2.7b)$$

$$E_{2g}: \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} e \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.7c)$$

Para incidência normal sobre o plano xy, na configuração de *back-scattering*, as intensidades destes modos, dadas pela equação 2.6, são: $I(A_{1g}) = a^2$, $I(E_{1g}) = 0$ e $I(E_{2g}) = d^2$. Desta forma, E_{1g} não contribui para o espectro Raman. Nesta configuração, para um experimento de espalhamento Raman não ressonante, conseguimos identificar os modos de maior intensidade A_{1g} e E_{2g}^1 [63], com picos em 383 cm^{-1} e 408 cm^{-1} , respectivamente. Conseguimos identificar, também, o modo de cisalhamento, de baixa frequência, E_{2g}^2 , localizado em 33 cm^{-1} . E por fim, o modo 2LA posicionado em 465 cm^{-1} ; este modo se origina no espalhamento de dois fônons LA no ponto M da zona de Brillouin. Por causa da correlação entre o grupo de ponto D_{3h} da monocamada e D_{6h} do *bulk*, os tensores Raman associado aos modos A'_1, E' e E'' são os mesmos de A_{1g}, E_{1g} e E_{2g} , respectivamente. Por isso, é comum na literatura os autores usarem as mesmas representações irreduzíveis dos modos ativos em Raman do *bulk* para descrever os modos de vibração da monocamada [22,31,63], este exemplo será seguido neste trabalho. A *figura 2.8a* mostra o espectro Raman em torno de 400 cm^{-1} de um filme de MoS_2 , para espessuras que vão de monocamada à *bulk*.

Há, no MoS_2 , uma dependência da posição dos picos A_{1g} e E_{2g}^1 com o número de camadas do material [20,63]. Quando o número de camadas aumenta, a força de *van der Waals* entre camadas também aumenta, causando um endurecimento nas vibrações e, conseqüentemente, aumento das constantes de força entre os átomos. Por este efeito, espera-se que ambos os modos, A_{1g} e E_{2g}^1 , tenham um deslocamento para frequências maiores com o aumento do número de camadas. Mas tal efeito é pertinente apenas para o modo A_{1g} . O pico E_{2g}^1 , como pode ser visto na *figura 2.8a*, tem um deslocamento para o vermelho, atribuído às interações Coulombianas de longo alcance. Como resultado, os modos A_{1g} e E_{2g}^1 tendem a deslocarem-se em direções opostas, causando um aumento da distância entre eles com o aumento do número de camadas. Tal fato é primoroso para determinação do número de camadas de filmes finos de MoS_2 por espectroscopia Raman. A evolução da diferença das frequências dos modos, $A_{1g} - E_{2g}^1$, é mostrada na *figura 2.8b*.

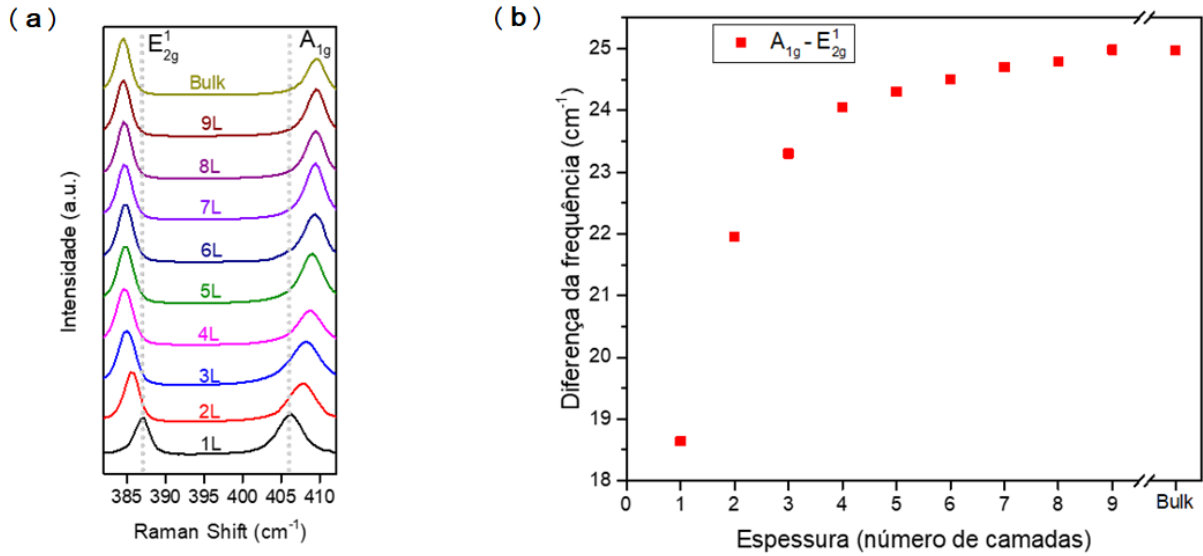


Figura 2.8 Medidas experimentais de espectroscopia Raman em MoS₂. Em **a)** espectros Raman no intervalo de (380 – 415) cm⁻¹ para diversas espessuras do filme. Em **b)** evolução da diferença da frequência entre os modos A_{1g} e E_{2g}¹ em função do número de camadas. Figura desenvolvida com base na referência [63].

2.4.1 Efeitos Térmicos

A temperatura tem um forte efeito sobre a posição dos picos Raman, uma vez que esta afeta a dinâmica dos fônons no material. Vários autores estudaram os efeitos térmicos nos modos A_{1g} e E_{2g}¹ do MoS₂ [21,22,24,25,29-32], notando um sistemático deslocamento para energias menores de tais picos com o aumento da temperatura. Os resultados experimentais são geralmente ajustados tomando-se uma aproximação linear com a equação:

$$\omega(T) = \omega_0 + \chi T, \quad (2.8)$$

onde ω_0 é a frequência dos modos A_{1g} e E_{2g}¹ com $T = 0$ K, e $\chi = \frac{\partial \omega}{\partial T}$ é o Coeficiente Linear de Temperatura (CLT). A magnitude do CLT para o modo E_{2g}¹ é maior do que a do modo A_{1g}, este efeito pode ser atribuído à interação entre camadas e/ou interação com o substrato que restringe o movimento dos átomos na direção perpendicular ao plano da amostra. Algumas referências para os valores dos CLT encontrados na literatura podem ser vistos na *tabela 2.1*. O laser também pode causar aquecimento

da amostra, dessa forma, pode provocar mudanças no espectro Raman. O estudo da posição dos picos A_{1g} e E_{2g}^1 em função da potência do laser de excitação sugere um comportamento similar à ação da temperatura [21,31], causando uma *suavização* da frequência dos modos. Estes dois efeitos podem ser conciliados para descrever o fluxo de calor e, dessa forma, serem usados para extrair a condutividade térmica da amostra [21,24,31-35].

Espessura	Referência	$\chi_{A_{1g}} \text{ (cm}^{-1}\text{/K)}$	$\chi_{E_{2g}^1} \text{ (cm}^{-1}\text{/K)}$
Monocamada	[22]	-0,016	-0,013
<i>Bulk</i>		-0,013	-0,015
Monocamada	[31]	-0,013	-0,011
Poucas Camadas	[25]	-0,011	-0,016
Poucas Camadas	[21]	-0,0123	-0,0133
Monocamada	[24]	-0,0143	-0,0124
Monocamada	[29]	-0,0143	-0,0179
Bicamada		-0,0189	-0,0137
Monocamada	[30]	-0,0133	-0,0125

Tabela 2.1 Referências da literatura para o coeficiente linear de temperatura dos modos A_{1g} e E_{2g}^1 para algumas espessuras do filme de MoS_2 .

3 Vibrações Cristalinas e Processos de Interação

A descrição de grande parte dos fenômenos físicos pertinentes a um cristal não pode ser feita de forma completa utilizando modelos de rede estática. Neste contexto, devemos considerar os deslocamentos (vibrações) dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio. Esta abordagem nos permite explicar experimentos de espalhamento, calor específico, expansão térmica, entre outros e nos traz o conceito de fônons como sendo o análogo quântico dos modos normais de vibrações da rede.

Neste capítulo será discutido o efeito de pequenos deslocamentos nas posições dos íons empregando uma aproximação harmônica. Serão abordados, também, os efeitos anarmônicos e suas consequências para a condutividade térmica. E por fim, serão apresentados os conceitos de fotoluminescência e espalhamento Raman.

3.1 O cristal harmônico

Considere átomos oscilando em torno de suas posições de equilíbrio na rede cristalina. A posição de um átomo para um dado tempo, como apresentado em [64], será:

$$\vec{r} = \vec{R} + \vec{u}, \quad (3.1)$$

onde $\vec{R}$ é o vetor de rede e $\vec{u}$ é um deslocamento do átomo de sua posição de equilíbrio.

A energia potencial total do cristal U será a soma das contribuições entre pares de átomos

$$U = \sum_{RR'} \phi(\vec{R} - \vec{R}' + \vec{u} - \vec{u}'), \quad (3.2)$$

onde $\phi(\vec{R} - \vec{R}' + \vec{u} - \vec{u}')$ é o potencial entre os átomos centrados nas posições $\vec{r}$ e $\vec{r}'$.

Fazendo uma expansão em série de Taylor, temos

$$\begin{aligned}
U = \sum_{RR'} \phi(\vec{R} - \vec{R}') + \sum_{RR'} (\vec{u} - \vec{u}') \cdot \nabla \phi(\vec{R} - \vec{R}') \\
+ \frac{1}{2} \sum_{RR'} [(\vec{u} - \vec{u}') \cdot \nabla]^2 \phi(\vec{R} - \vec{R}') + O(\vec{u}^3).
\end{aligned} \tag{3.3}$$

Como não há uma força resultante agindo sobre a rede, o gradiente do potencial estático é nulo. O potencial estático, por sua vez, é constante, sendo conveniente considerá-lo como zero. Finalmente, para pequenas oscilações, fazemos uma aproximação harmônica, desprezando termos de ordem cúbicas e superiores nos deslocamentos. Dessa forma,

$$U = \frac{1}{2} \sum_{RR'} [(\vec{u} - \vec{u}') \cdot \nabla]^2 \phi(\vec{R} - \vec{R}'). \tag{3.4}$$

Para resolver o problema dinâmico nesta aproximação em que as forças entre pares de átomos são completamente harmônicas, devemos olhar para a equação de movimento de um átomo na rede, este, por sua vez, está fortemente acoplado aos demais elementos do cristal. Sabemos que a força resultante é dada por:

$$\vec{F}_{\vec{R}} = - \frac{\partial U}{\partial \vec{u}(\vec{R})}. \tag{3.5}$$

Dessa forma, sendo M a massa do átomo, a equação de movimento será:

$$M \ddot{\vec{u}}(\vec{R}) = - \frac{\partial U}{\partial \vec{u}(\vec{R})}. \tag{3.6}$$

Assim sendo, a equação de movimento de um átomo $\vec{R}$ é da forma [65,66]:

$$M \ddot{\vec{u}}_i(\vec{R}) = \sum_{j, \vec{m}} A_{ij} (\vec{m} [\vec{u}_j(\vec{R} - \vec{m}) - \vec{u}_j(\vec{R})]). \tag{3.7}$$

Por simplicidade assumimos um átomo por célula unitária e tomamos o referencial do átomo centrado em $\vec{R}$, ou seja, $\vec{R}' = \vec{R} - \vec{m}$, sendo $\vec{m}$ um vetor de $\vec{R}$ a $\vec{R}'$. Aqui, A_{ij} são as constantes que descrevem as forças de interação.

Podemos utilizar uma transformada de Fourier para trabalharmos com variáveis separáveis no espaço de momento. Fazemos

$$\vec{u}(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} \xi(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}, \quad (3.8)$$

onde $\vec{k}$ é um vetor na base de momento e N o número de células unitárias do cristal. A equação de movimento nestas novas coordenadas se torna

$$\ddot{\xi}_i(\vec{k}) = - \sum_j \omega_{ij}^2 \xi_j(\vec{k}) \quad (3.9)$$

e

$$\omega_{ij}^2 = \frac{1}{M} \sum_{j, \vec{m}} A_{ij}(\vec{m}) [1 - \cos(\vec{k} \cdot \vec{m})]. \quad (3.10)$$

Para cada $\vec{k}$ temos três equações que descrevem um oscilador harmônico tridimensional, sendo possível desacoplá-lo fazendo uma escolha de base em que os $\vec{\xi}_j(\vec{k})$ são perpendiculares. Dessa forma, podemos trabalhar com três osciladores unidimensionais independentes

$$\ddot{\xi}_j(\vec{k}) = -\omega_j^2 \xi_j(\vec{k}). \quad (3.11)$$

Temos a solução

$$\xi_j(\vec{k}) = c_1(\vec{k}) e^{i\omega_j t} + c_2(\vec{k}) e^{-i\omega_j t}. \quad (3.12)$$

Com $c_1(\vec{k})$ e $c_2(\vec{k})$ constantes. Logo, teremos

$$\vec{u}(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}, j} c_j(\vec{k}) e^{i\omega_j t} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \boldsymbol{\varepsilon}_j, j = 1, 2, 3. \quad (3.13)$$

Esta solução representa uma onda viajando pelo cristal com amplitude $c_j(\vec{k})$, frequência ω_j , polarização $\boldsymbol{\varepsilon}_j$ e vetor de onda $\vec{k}$ e traduz o movimento coletivo dos átomos na rede. Há, então, 3N graus de liberdade que correspondem a 3N modos normais de vibração.

Se considerarmos uma rede com n átomos por célula unitária, haverá 3n modos para cada valor de $\vec{k}$. Os três modos que descrevem o movimento da célula unitária, nas direções $\boldsymbol{\varepsilon}_j$, são nomeados ramos acústicos por possuírem dependência linear da frequência com o comprimento de onda no limite de $\vec{k} \rightarrow 0$, comportamento

característico de ondas sonoras. Os outros $3(n-1)$ modos descrevem os movimentos relativos dos átomos na célula unitária; estes são nomeados de ramos ópticos porque correspondem a polarização periódica a qual a rede é submetida pelas vibrações, causando uma forte interação com a radiação eletromagnética.

Das equações anteriores descrevemos um importante resultado, o espectro de dispersão, que é obtido naturalmente na substituição da equação de onda 3.13 na equação de movimento 3.11. Neste procedimento encontramos uma relação entre frequência e momento, como visto na *figura 2.5* para o MoS₂.

Cada modo normal de vibração obedece a equação de movimento 3.11 de um oscilador harmônico unidimensional, e como podemos perceber, estes não interagem mutualmente por possuírem apenas dependência em $\vec{k}$. Assim sendo, podemos escrever o Hamiltoniano da rede como

$$H = \sum_{j,k} H_j(\vec{k}). \quad (3.14)$$

De acordo com a teoria quântica [67,68], o Hamiltoniano de um oscilador harmônico é dado por

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2M} + \frac{M\omega}{2} \hat{q}^2, \quad (3.15)$$

onde $[\hat{p}, \hat{q}] = i\hbar$.

Podemos definir dois operadores fundamentais para o desenvolvimento da teoria, são eles

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{M\omega}{2\hbar}} \left(\hat{q} + \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right) \quad (3.16a)$$

e

$$\hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{M\omega}{2\hbar}} \left(\hat{q} - \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right). \quad (3.16b)$$

Invertendo estes operadores e substituindo em 3.15, encontramos

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right). \quad (3.17)$$

Esta nova forma para o Hamiltoniano nos permite chegar ao espectro de $\hat{H}$ conhecendo o espectro de $\hat{a}^\dagger \hat{a}$, porque eles são proporcionais a menos de uma constante aditiva. Podemos definir este novo operador, que desempenha um papel importante, como operador número

$$\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}. \quad (3.18)$$

Este operador é definido por:

$$\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle, n \geq 0, n \text{ inteiro}; \quad (3.19a)$$

$$\hat{H}|n\rangle = \hbar\omega(n + 1/2)|n\rangle. \quad (3.19b)$$

O operador número nos traz propriedades interessantes associadas aos operadores $\hat{a}^\dagger$ e $\hat{a}$. Primeiro, $\hat{a}^\dagger|n\rangle$ é autovetor de $\hat{n}$ com autovalor $n + 1$; dessa forma, $\hat{a}^\dagger$ está associado a subida em um degrau no espectro de $|n\rangle$, nomeamo-lo de operador de criação. Segundo, $\hat{a}|n\rangle$ é autovetor de $\hat{n}$ com autovalor $n - 1$; dessa forma, $\hat{a}$ está associado a descida em um degrau no espectro de $|n\rangle$, nomeamo-lo de operador aniquilação. De forma mais precisa, podemos normalizar estes autovetores, escrevendo

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega}} \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (3.20a)$$

e

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega}} \sqrt{n} |n-1\rangle. \quad (3.20b)$$

Voltando para o problema de coleção de osciladores desacoplados, temos

$$\hat{H} = \sum_{j,k} \hat{H}_j(\vec{k}) = \sum_{j,k} (\hat{n}_{jk} + 1/2) \hbar\omega_j(k). \quad (3.21)$$

Logo

$$\hat{H}|n\rangle = \sum_{j,k} (n_{jk} + 1/2) \hbar\omega_j(k) |n\rangle. \quad (3.22)$$

Esta representação, junto às propriedades do operador número, legitimam a definição de fônons como: *Um fônon de frequência $\omega(k)$ é uma excitação do sistema vibrante correspondendo ao autovetor do operador número com autovalor igual a um; o operador $\hat{a}^\dagger$ cria um fônon de frequência $\omega(k)$ e energia $\hbar\omega(k)$ enquanto o operador $\hat{a}$ destrói um fônon de frequência $\omega(k)$ e energia $\hbar\omega(k)$.* Diz-se que há n_{jk} fônons do ramo j com vetor de onda $\vec{k}$ no cristal.

3.2 Propriedades Térmicas

Um cristal é um sistema termodinâmico, e assim sendo, segue os princípios da mecânica estatística [69]. Logo, o efeito da temperatura reflete na energia interna do sistema, portanto, no estado de movimento de seus átomos. Como vimos anteriormente, os fônons são a quantização das vibrações da rede, então, para descrever o estado do cristal para uma determinada temperatura devemos encontrar a ocupação média; esta deve seguir a estatística de Bose-Einstein, uma vez que podemos associar as excitações a um determinado modo normal. A probabilidade de ocupação de um estado será dada pelo fator de Boltzmann,

$$P_{n_{jk}} = \frac{e^{-\frac{E_{n_{jk}}}{K_B T}}}{\sum_{jk} e^{-\frac{E_{n_{jk}}}{K_B T}}}. \quad (3.23)$$

Para conhecermos a ocupação média devemos calcular

$$\langle n_{jk} \rangle = \frac{\sum_{jk} n_{jk} e^{-\frac{E_{n_{jk}}}{K_B T}}}{\sum_{jk} e^{-\frac{E_{n_{jk}}}{K_B T}}}. \quad (3.24)$$

A energia $E_{n_{jk}}$ de um modo normal é dada pela equação 3.22, uma vez que $\hat{H}|n\rangle = E|n\rangle$, substituindo em 3.24, encontramos

$$\langle n_{jk} \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_j(k)}{K_B T}} - 1}. \quad (3.25)$$

Na linguagem de fônons, $\langle n_{jk} \rangle$ é o número médio de fônons de vetor de onda $\vec{k}$ no ramo j presente no sistema em equilíbrio térmico na temperatura T .

A densidade de energia da rede cristalina, para uma determinada temperatura, é a densidade de energia de equilíbrio, u_0 , mais a energia média para a ocupação de fônons referente à temperatura T , u_v . Podemos escrever

$$u = u_0 + u_v = u_0 + \frac{1}{V} \sum_{j,k} (\langle n_{jk} \rangle + 1/2) \hbar \omega_j(k). \quad (3.26)$$

Substituindo 3.25 em 3.26, encontramos

$$u = u_0 + \frac{1}{V} \sum_{j,k} 1/2 \hbar \omega_j(k) + \frac{1}{V} \sum_{j,k} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_j(k)}{K_B T}} - 1} \hbar \omega_j(k). \quad (3.27)$$

O primeiro termo, como já dito, é a densidade de energia potencial da rede estática. O segundo termo, assim como o primeiro, independe da temperatura, mas tem um significado advindo do emprego da teoria quântica. Ele está presente mesmo para $T = 0$, quando classicamente não se esperariam vibrações da rede. Este termo é conhecido como energia de ponto zero [64] e fisicamente está associado ao princípio da incerteza, na impossibilidade de determinarmos com exatidão as posições dos íons.

Toda a dependência com a temperatura está no terceiro termo, este é fundamental para o entendimento de efeitos da temperatura no cristal harmônico. Diferentemente da teoria clássica, na qual a energia média de $3NK_B T$ [70] implica no calor específico do sólido independe da temperatura, dado pela lei de Dulong-Petit, nesta abordagem quântica teremos um comportamento não trivial para a dependência do calor específico com a temperatura. Das derivadas termodinâmicas [70], temos que

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T}. \quad (3.28)$$

Substituindo 3.27 em 3.28, encontramos

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{V} \sum_{j,k} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_j(k)}{K_B T}} - 1} \hbar \omega_j(k) \right). \quad (3.29)$$

Esta equação engloba o somatório em todos os $\vec{k}'$ s da primeira zona, isso faz com que não sejamos capazes de resolvê-la analiticamente para o cristal real. Mas, através de dois modelos aproximativos, modelos de Einstein e Debye, podemos obter o calor específico em função da temperatura.

Einstein assume uma única frequência para os modos normais, $\omega_j(k) = \omega$. Esta aproximação é pertinente aos modos ópticos, uma vez que a frequência de tais modos é praticamente independente do vetor de onda. Levando este argumento na equação 3.29, encontramos

$$c_v = 3NK_B \left(\frac{\hbar\omega}{K_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1 \right)}. \quad (3.30)$$

Já em seu modelo, Debye assume uma dispersão linear das frequências dos fônons com o vetor de onda, $\omega_j(k) = ck$. Esta aproximação é congruente aos modos acústicos, que possuem uma dispersão linear para $\vec{k}$ próximos ao centro da primeira zona de Brillouin. Além disso, é feita uma segunda hipótese, onde, ao passarmos o somatório da equação 3.29 para uma forma integral, não nos limitamos à primeira zona, mas sim em uma esfera de raio k_D ; escolhido de modo que em $\frac{4}{3}\pi k_D^3$ estejam contidos exatamente N vetores de onda permitidos.

Podemos definir a frequência de Debye como $\omega_D = ck_D$, então ela representa a frequência máxima do fônon. Definimos ainda a temperatura de Debye

$$\Theta_D = \hbar ck_D. \quad (3.31)$$

Com estas hipóteses e conceitos, podemos, com algumas manipulações [64], escrever o calor específico na forma

$$c_v = 9NK_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}, x = \frac{\hbar\omega}{K_B T}. \quad (3.32)$$

Esta é a expressão de Debye para o calor específico. No limite de baixas temperaturas ela retorna $c_v \propto T^3$.

3.3 Efeitos Anarmônicos e Condutividade Térmica

Desenvolvemos nos tópicos anteriores a teoria do cristal harmônico, onde consideramos graus de liberdade vibracionais para os íons da rede. Este modelo é eficaz para explicar efeitos como a variação do calor específico com a temperatura, mas falha quando falamos de expansão térmica; um fato experimental que pode ser constatado por intermédio de técnicas triviais. As forças entre os átomos no cristal harmônico independem da temperatura e, conseqüentemente, o cristal tem seu volume constante para temperaturas distintas. A dilatação só pode ser explicada com a inclusão dos efeitos anarmônicos no potencial cristalino.

Outro aspecto em que a teoria do cristal harmônico falha é na explicação da resistividade térmica dos semicondutores. Sem termos anarmônicos não há restrições acerca do livre caminho médio dos fônons, dessa forma teríamos uma condutividade térmica infinita para tais cristais.

3.3.1 Condutividade Térmica

Uma corrente de calor transportada por um fônon de vetor de onda $\vec{k}$ no ramo j é dada por

$$J_{jk} = \hbar \omega_j(k) v_j(k). \quad (3.33)$$

Onde

$$v_j(k) = \frac{\partial \omega_j(k)}{\partial k} \quad (3.34)$$

é a velocidade de grupo do modo.

Multiplicando a corrente pelo número de ocupação de fônons em jk e somando sobre todos os modos, encontramos o fluxo de calor por unidade de volume

$$Q = \frac{1}{V} \sum_{j,k} n_{jk} \hbar \omega_j(k) v_j(k). \quad (3.35)$$

Aqui subentendemos os colchetes em n_{jk} .

A condutividade térmica pode ser encontrada segundo a lei de Fourier da condução de calor, que nos dá

$$Q = -\kappa \nabla T, \quad (3.36)$$

onde κ é a condutividade térmica.

Esta equação nos diz que a condução de calor é determinada por um gradiente de temperatura. Em um semicondutor, este transporte é basicamente proporcionado por fônons, que tendem a restabelecer o equilíbrio térmico. O número de fônons que participam deste transporte de calor depende da temperatura, ou melhor, do gradiente da temperatura, e dos processos de espalhamentos que ocorrem por interação com defeitos e outros fônons. Ou seja, o número de ocupação de um determinado modo depende da posição e do tempo.

Em um estado de equilíbrio, a variação do número de ocupação devido ao movimento dos fônons é igual a variação do número de ocupação referente a processos de espalhamento [71], ou seja

$$\nabla_r n_{jk} \cdot v_j(k) = \frac{\partial n_{jk}}{\partial t}. \quad (3.37)$$

Esta é a equação de Boltzmann.

Consideramos agora o processo de espalhamento de fônons. Vamos considerar um modo com número médio de fônons igual a N_0 em equilíbrio térmico e com uma flutuação n' devido o processo de condução, dessa forma $N = N_0 + n'$. A variação do número de ocupação com o tempo, será

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{N_0 - N}{\tau} = -\frac{n'}{\tau}, \quad (3.38)$$

onde τ é o tempo médio entre colisões.

Substituindo na equação de Boltzmann

$$n' = \frac{\partial n}{\partial t} \tau = \nabla_r n \cdot v \tau = v \tau \frac{\partial n}{\partial T} \nabla_r T. \quad (3.39)$$

Substituindo este resultado na equação 3.35, encontramos

$$Q = \frac{1}{V} \sum_{j,k} \frac{\partial n}{\partial T} \hbar \omega_j(k) \tau v_j(k) v_j(k) \nabla_r T. \quad (3.40)$$

Comparando com a equação 3.29, podemos escrever

$$Q = \sum_{j,k} C_{jk} \tau v_j(k) v_j(k) \nabla_r T, \quad (3.41)$$

onde C_{jk} é o calor específico do modo jk . Substituindo em 3.36, encontramos

$$\kappa = \sum_{j,k} C_{jk} \tau v_j(k) v_j(k). \quad (3.42)$$

Olhando para esta equação podemos fazer algumas suposições quanto a condutividade térmica de semicondutores. Primeiro: modos ópticos são maus condutores de calor por possuírem baixa velocidade de grupo, assim sendo, a distribuição de calor é feita principalmente por fônons acústicos. Segundo: os processos de espalhamento são os limitantes da condutividade térmica, ou seja, são estes processos que causam uma resistividade térmica. Em baixas temperaturas a resistividade térmica é dominada por defeitos e espalhamentos nas extremidades do cristal, já em altas temperaturas, $T > \Theta_D$, o que limita a condutividade são as interações de três e quatro fônons.

3.3.2 Interação Fônon-fônon

Podemos reescrever a equação 3.3 de forma a considerarmos termos de potências maiores em $\vec{u}$, desta forma

$$U = U^{harm} + \frac{1}{6} \sum_{RR'} [(\vec{u} - \vec{u}'). \nabla]^3 \phi(\vec{R} - \vec{R}') + O(\vec{u}^4) = U^{harm} + U' + (\vec{u}^4). \quad (3.43)$$

Onde identificamos o termo U' como uma perturbação ao potencial harmônico. Para o limite de pequenas vibrações, podemos desconsiderar os termos de $\vec{u}$ superiores a terceira potência. Reescrevemos U' na forma

$$U' = \sum_{R,m,m'} A_{jkl} \vec{u}_j(R) \vec{u}_k(R+m) \vec{u}_l(R+m'). \quad (3.44)$$

Assim, podemos utilizar facilmente a equação 3.8 e os operadores de criação e aniquilação para encontrar o Hamiltoniano perturbativo

$$H' = \sum_{k,k',k''} c(k,k',k'') \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} \hat{a}_{k''}. \quad (3.45)$$

O Hamiltoniano harmônico, descrito pela equação 3.21, passa a ser o hamiltoniano não perturbado do sistema, somando H' teremos

$$H = \sum_k (\hat{n}_k + 1/2) \hbar \omega_j(k) + \sum_{k,k',k''} c(k,k',k'') \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} \hat{a}_{k''} = H^{harm} + H'. \quad (3.46)$$

Estamos trabalhando com o processo interação de três fônons, onde pode haver o decaimento de um fônon em dois outros ou a criação de um fônon por intermédio da aniquilação de dois outros. Para descrever a taxa da transição deste processo usamos a teoria da perturbação dependente do tempo na notação de interação. Propomos

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iH^{harm}t/\hbar} |\psi_I(t)\rangle. \quad (3.47)$$

Onde fatoramos a dependência temporal do Hamiltoniano não perturbado e colocamos uma contribuição que contém o efeito da perturbação. Da equação de Schroedinger, temos

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle. \quad (3.48)$$

Substituindo 3.46 e 3.47 em 3.48, encontramos

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = e^{iH^{harm}t/\hbar} H' e^{-iH^{harm}t/\hbar} |\psi_I(t)\rangle = V_I(t) |\psi_I(t)\rangle. \quad (3.49)$$

Onde definimos

$$V_I(t) = e^{iH^{harm}t/\hbar} H' e^{-iH^{harm}t/\hbar}. \quad (3.50)$$

Este novo termo é o potencial de interação da perturbação, que descreve como o estado do sistema evolui no tempo.

Para descrever como esta perturbação age temporalmente levando o sistema de um estado inicial em t_0 para um estado posterior em t , devemos integrar a equação 3.49. Fazendo isso, temos

$$|\psi_I(t)\rangle = |\psi_I(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t V_I(t') |\psi_I(t')\rangle dt' . \quad (3.51)$$

Podemos fazer uma aproximação de primeira ordem utilizando o método aproximaivo que descreve a série de Dyson [67], tal que

$$|\psi_I(t)\rangle = |\psi_I(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t V_I(t') |\psi_I(t_0)\rangle dt' . \quad (3.52)$$

Vamos projetar sobre o estado posterior ao decaimento de um fônon em dois outros, chamaremos de $|f\rangle$. Dessa forma

$$\langle f|\psi_I(t)\rangle = \langle f|\psi_I(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \langle f|V_I(t')|\psi_I(t_0)\rangle dt' . \quad (3.53)$$

Substituindo 3.50 em 3.53, obtemos

$$\langle f|\psi_I(t)\rangle = \langle f|\psi_I(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t e^{(E_f - E_0)t'/\hbar} \langle f|H'|\psi_I(t_0)\rangle dt' . \quad (3.54)$$

Podemos extrair a dependência temporal de H' , para isso fazemos

$$H' = e^{-i(\omega - \omega' - \omega'')t} V' . \quad (3.55)$$

onde V' é o potencial perturbativo. Logo

$$\langle f|\psi_I(t)\rangle = \langle f|\psi_I(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t e^{(E_f - E_0)t'/\hbar - i(\omega - \omega' - \omega'')t' + \eta t'} \langle f|V'|\psi_I(t_0)\rangle dt' . \quad (3.56)$$

Os estados inicial e posterior são ortogonais, o que implica que o primeiro termo do lado direito é zero. O termo $e^{\eta t}$ foi inserido no intuito de fazer a perturbação atuar lentamente no sistema, este pode ser descartado tomando o limite de $\eta \rightarrow 0$. Realizando a integração em 3.56, encontramos

$$\langle f|\psi_I(t)\rangle = \langle f|V'|\psi_I(t_0)\rangle \frac{1}{i\hbar} \frac{e^{(E_f - E_0)t/\hbar - i(\omega - \omega' - \omega'')t + \eta t}}{(E_f - E_0)i\frac{1}{\hbar} - i(\omega - \omega' - \omega'') + \eta} . \quad (3.57)$$

Como a energia do sistema não se altera com o processo de decaimento, então

$$\langle f|\psi_I(t)\rangle = \langle f|V'|\psi_I(t_0)\rangle \frac{1}{i\hbar - i(\omega - \omega' - \omega'') + \eta} e^{i(\omega - \omega' - \omega'')t} e^{\eta t} \quad (3.58)$$

Para encontrarmos a taxa de transição, calculamos

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} |\langle f|\psi_I(t)\rangle|^2 &= |\langle f|V'|\psi_I(t_0)\rangle|^2 \frac{1}{i^2 \hbar^2} \frac{d}{dt} \left[\frac{e^{i(\omega - \omega' - \omega'')t} e^{\eta t}}{-i(\omega - \omega' - \omega'') + \eta} \frac{e^{-i(\omega - \omega' - \omega'')t} e^{\eta t}}{-i(\omega - \omega' - \omega'') + \eta} \right] \\ &= |\langle f|V'|\psi_I(t_0)\rangle|^2 \frac{1}{i^2 \hbar^2} \frac{d}{dt} \left[\frac{e^{2\eta t}}{(-i(\omega - \omega' - \omega'') + \eta)^2} \right] \\ &= 2 |\langle f|V'|\psi_I(t_0)\rangle|^2 \frac{1}{i^2 \hbar^2} \frac{\eta e^{2\eta t}}{(-i(\omega - \omega' - \omega'') + \eta)^2}. \end{aligned} \quad (3.59)$$

Tomando o limite de $\eta \rightarrow 0$, temos

$$\frac{d}{dt} |\langle f|\psi_I(t)\rangle|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|V'|\psi_I(t_0)\rangle|^2 \delta(\hbar(\omega - \omega' - \omega'')). \quad (3.60)$$

A função delta impõe a conservação de energia, ou seja, só teremos transição quando

$$\hbar\omega = \hbar\omega' + \hbar\omega'' \quad (3.61)$$

e quando simultaneamente tivermos conservação do momento

$$\vec{k} = \vec{k}' + \vec{k}'' - \vec{G}. \quad (3.62)$$

Onde $\vec{G}$ é um vetor da rede recíproca. A conservação do momento vem do termo $c(k, k', k'')$ na equação 3.46, este termo engloba o exponencial $e^{i(\vec{k} + \vec{k}' + \vec{k}'')\vec{R}}$, logo, só teremos resultado não trivial quando $\vec{k} + \vec{k}' + \vec{k}'' = 0$ ou $\vec{k} + \vec{k}' + \vec{k}'' = \vec{G}$.

$$e^{i(\vec{k} + \vec{k}' + \vec{k}'')\vec{R}} \neq 0. \quad (3.62a)$$

Para isso,

$$\vec{k} + \vec{k}' + \vec{k}'' = 0 \text{ ou } \vec{k} + \vec{k}' + \vec{k}'' = \vec{G}. \quad (3.62b)$$

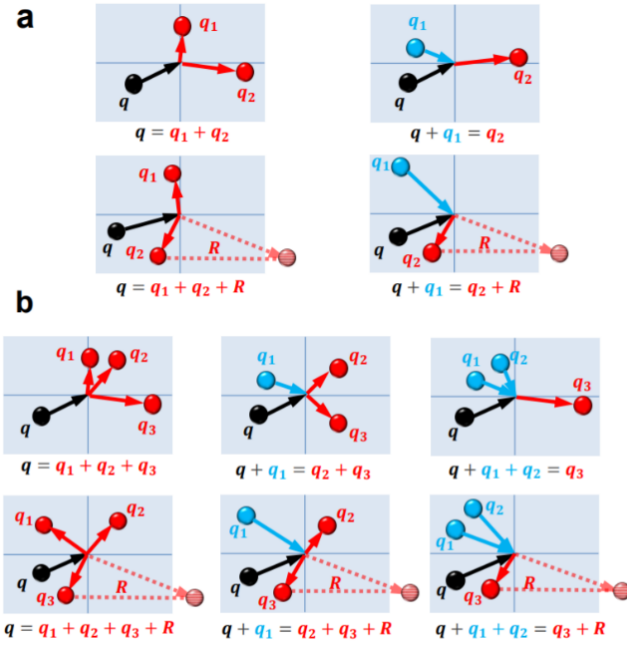


Figura 3.1 Diagrama dos processos de espalhamento de a) três fônons e b) quatro fônons. Extraído da referência [72].

Quando $\vec{G} = 0$, teremos o espalhamento **Normal**, onde o vetor de onda incidente é a soma dos vetores de onda espalhados. Neste processo há a conservação do momento cristalino, e, por isso, processos normais não restauram o equilíbrio termodinâmico na presença de um gradiente de temperatura; logo, não atuam como processos resistivos. Quando $\vec{G} \neq 0$, teremos o espalhamento **Umklapp**, onde a soma dos vetores de onda dos fônons criados é diferente do vetor de onda do fônion aniquilado. Neste processo o momento cristalino se conserva, havendo troca de momento com o centro de massa do cristal; dessa forma, este é um processo que causa resistividade térmica. Os processos, Normal e Umklapp são mostrados na figura 3.1 para os processos envolvendo três e quatro fônons.

Sabemos que V' é a variável separável de H' independente do tempo, logo tem a forma 3.34 para os operadores independentes do tempo. Usando a notação de ocupação para os operadores de criação e aniquilação descrita nas equações 3.20, podemos escrever

$$\begin{aligned}
 & |\langle f | V' | \psi_I(t_0) \rangle|^2 \\
 &= \sum_{k, k', k''} c^2(k, k', k'') \frac{\hbar}{M\omega(k)} N \frac{\hbar}{M\omega(k')} (N' + 1) \frac{\hbar}{M\omega(k'')} (N'' + 1) \\
 &+ C. C.
 \end{aligned} \tag{3.63}$$

Onde C.C é o complexo conjugado. Substituindo 3.60 em 3.63 e reagrupando os termos obtemos:

$$\frac{d}{dt} |\langle f | \psi_I(t) \rangle|^2 = \frac{2\pi}{M^3} \hbar^2 \frac{\sum_{k,k',k''} c^2(k,k',k'')}{\omega(k)\omega(k')\omega(k'')} [N(N' + 1)(N'' + 1) - (N + 1)N'N''] \quad (3.64)$$

Esta é a taxa de transição da ocupação N do modo $\vec{k}$. Ou seja,

$$\frac{dN}{dt} = B[N(N' + 1)(N'' + 1) - (N + 1)N'N'']. \quad (3.65)$$

Com

$$B = \frac{2\pi}{M^3} \hbar^2 \frac{\sum_{k,k',k''} c^2(k,k',k'')}{\omega(k)\omega(k')\omega(k'')}. \quad (3.66)$$

Onde B é a constante de anarmonicidade.

Vamos supor que $N = N_0 + n$, onde N_0 é número de ocupação do modo $\vec{k}$ em equilíbrio térmico e n é a flutuação para um tempo t . Dessa forma,

$$\frac{dN}{dt} = B[(N_0 + n)(N' + 1)(N'' + 1) - (N_0 + n + 1)N'N'']. \quad (3.67)$$

Usando a condição de equilíbrio

$$N_0(N' + 1)(N'' + 1) - (N_0 + 1)N'N'' = 0. \quad (3.68)$$

Consequimos escrever

$$\frac{dN}{dt} = B[n(N' + 1)(N'' + 1) - nN'N''] \quad (3.69)$$

$$\frac{dN}{dt} = B[n(N' + N'' + 1)]. \quad (3.70)$$

Logo

$$\frac{1}{n} \frac{dN}{dt} = B[N' + N'' + 1]. \quad (3.71)$$

Substituindo na equação 3.25 para o número de ocupação, temos

$$\frac{1}{n} \frac{dN}{dt} = B \left[\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega'}{K_B T}} - 1} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega''}{K_B T}} - 1} + 1 \right]. \quad (3.72)$$

Por definição, o inverso do tempo de decaimento é

$$\frac{1}{\tau} = -\frac{1}{n} \frac{dN}{dt} = -B \left[\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega'}{K_B T}} - 1} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega''}{K_B T}} - 1} + 1 \right]. \quad (3.73)$$

Para temperaturas altas, $T \gg \Theta_D$, podemos expandir as funções exponenciais do denominador em série de Taylor, para isso, fazemos as substituições

$$\frac{\hbar\omega'}{K_B T} = x \quad (3.74a)$$

e

$$\frac{\hbar\omega''}{K_B T} = y. \quad (3.74b)$$

Expandindo até primeira ordem, encontramos

$$\frac{1}{\tau} = -B \left[\frac{1}{(1+x)-1} + \frac{1}{(1+y)-1} + 1 \right] = -B \left[\frac{1}{x} + \frac{1}{y} + 1 \right]. \quad (3.75)$$

Logo

$$\frac{1}{\tau} = -B \left[\frac{K_B(\omega' + \omega'')}{\hbar\omega'\omega''} \right] T = B' T. \quad (3.76)$$

Onde

$$B' = -B \left[\frac{K_B(\omega' + \omega'')}{\hbar\omega'\omega''} \right]. \quad (3.77)$$

Este resultado nos mostra que o tempo de decaimento é proporcional ao inverso da temperatura, $\tau \propto \frac{1}{T}$. Levando este resultado na equação 3.42 vemos que a condutividade térmica diminui quando aumentamos a temperatura do cristal.

Mas isso só é verdade para processos Umklapp, onde não há conservação de momento cristalino. Pois, apesar do processo de decaimento estar associado a diminuição do tempo de vida dos fônons, ocorre concomitantemente a população de outros modos; implicando que, em um somatório sobre todos os $\vec{k}'s$, o fluxo de energia se conserva, a menos que o momento cristalino não se conserve.

Uma simplificação deste modelo se dá ao tratarmos do decaimento de fônons ópticos criados por incidência de laser. Como o comprimento de onda da luz dos lasers visíveis é muito maior que as distâncias interatômicas, o momento do fóton será muito pequeno frente as dimensões da zona de Brillouin. Por isso, a aproximação $\vec{k} = 0$ é consentânea para estes fônons. Logo, serão permitidos apenas espalhamento normais, onde $\vec{G} = 0$. Dessa forma, $\vec{k}' = -\vec{k}''$. Essa imposição da conservação de momento restrita a dois fônons opostos na zona de Brillouin afeta também a conservação da energia, que passa a ser muito mais provável para $\omega' = \omega'' = \omega_0/2$. Onde ω_0 é a frequência do modo óptico em $T = 0$.

Com isso, temos

$$\frac{1}{\tau} = -B \left[\frac{2}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{2K_B T}} - 1} + 1 \right]. \quad (3.78)$$

E, de acordo com Klemens [28]

$$\Delta\omega = \frac{1}{\tau} = -B \left[\frac{2}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{2K_B T}} - 1} + 1 \right]. \quad (3.79)$$

Logo

$$\omega(T) = \omega_0 - B \left[\frac{2}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{2K_B T}} - 1} + 1 \right]. \quad (3.80)$$

Esta é a equação para a variação da frequência de um determinado modo de fônons ópticos à medida que se varia a temperatura do cristal.

Apesar de espalhamentos Normais não atuarem diretamente na resistividade térmica, estes atuam de forma secundária, redistribuindo a energia entre os diferentes modos de fônons. Esta redistribuição torna mais provável o espalhamento por defeitos e também o processo Umklapp.

Podemos integrar à nossa análise o processo de quatro fônons, para isso precisamos refazer todos os passos anteriores, mas para um potencial até $\vec{u}^4$. Balkanski *et al.* escrevem em seu artigo [27] que basta generalizarmos a equação 3.80 para obtermos o comportamento de processos de quatro fônons partindo do ramo óptico, propondo

$$\omega(T) = \omega_0 - B \left[\frac{2}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{2K_B T}} - 1} + 1 \right] - C \left[\frac{3}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{3K_B T}} - 1} + \frac{3}{(e^{\frac{\hbar\omega_0}{3K_B T}} - 1)^2} + 1 \right]. \quad (3.81)$$

Esta equação será de suma importância no decorrer deste trabalho. Com ela podemos observar as constantes de anarmonicidade para os processos de três e quatro fônons, B e C, respectivamente; e com isso encontrar a razão entre as intensidades de tais processos.

3.4 Interação Luz-matéria

Quando a luz, proveniente de alguma fonte, embate com o cristal, parte é refletida pela interface devido a descontinuidade do índice de refração e o restante será transmitido para o material. A fração da luz que é transmitida depende do ângulo de incidência θ_i , do índice de refração do meio de propagação da luz, η_i , e do índice de refração do cristal, η_c . O coeficiente de reflexão pode ser encontrado valendo-se da equação de Fresnel

$$R = \left[\frac{\eta_i \cos \theta_i - \eta_c \cos \theta_c}{\eta_i \cos \theta_i + \eta_c \cos \theta_c} \right]^2. \quad (3.82)$$

onde θ_c é o ângulo de transmissão da luz no material.

Na prática experimental é costumeiro nos depararmos com incidência normal, dessa forma, a equação 3.82 se reduz a

$$R = \left[\frac{\eta_i - \eta_c}{\eta_i + \eta_c} \right]^2. \quad (3.83)$$

Para encontrarmos a parcela da luz que é transmitida para o material basta o cálculo trivial $T = 1 - R$. Com isso, podemos saber qual a quantidade de radiação está elegível a ocasionar processos ópticos na amostra, tais como absorção e espalhamento. A absorção, assim como a reflexão, é um processo de mais baixa ordem na interação luz matéria, e, portanto, mais intenso que o espalhamento; que, por sua vez, é um processo de segunda ordem.

A absorção faz com que a intensidade da luz ao percorrer o material caia exponencialmente como uma razão determinada pelo coeficiente de absorção do meio α . A intensidade I da luz que percorreu uma distância z em um cristal pode ser encontrada pela lei de Beer-Lambert

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}. \quad (3.84)$$

Com esta equação podemos calcular, também, a quantidade de luz que é absorvida por um material semiconductor com certa espessura. Da quantidade de ondas eletromagnéticas absorvidas, parte é dissipada como calor e parte é reemitida como fotoluminescência por estes materiais.

O espalhamento é dado por defeitos no material ou por vibrações da rede. Neste trabalho nos concentramos em um subcaso, em que o espalhamento é dado por fônons ópticos, recebendo nome de espalhamento Raman.

Voltaremos nossa atenção para dois dos efeitos listados, fotoluminescência e Raman. Pois, além de serem processos importantes para o entendimento da interação luz-matéria são ferramentas experimentais para medidas das propriedades eletrônicas e vibracionais de semicondutores. Neste trabalho são utilizados, também, como ferramentas para determinar a temperatura da amostra.

3.4.1 Fotoluminescência

No processo de incidência de luz monocromática sobre um cristal semiconductor, fótons podem ser absorvidos, contanto que possuam energia maior que o gap do material, $E_{\text{fóton}} = h\nu > E_g$, levando elétrons da banda de valência para a banda de condução. Dessa forma, o estado eletrônico antes ocupado pelo elétron na banda de valência fica vazio e é denotado como buraco. Logo, quando há absorção de fótons pelo material cria-se pares elétron-buraco. Estes, por serem criados com energias maiores que a banda proibida, termalizam para estados de quase-equilíbrio através da colisão com fônons, indo o elétron para o fundo da banda de condução e o buraco para o topo da banda de valência. Por fim, o elétron pode decair por caminhos radioativos, onde há emissão de um fóton com energia da ordem do gap do

material, e ocupar a lacuna na banda de valência. A esse processo de criação de pares elétron-buraco por incidência de luz seguido de termalização e decaimento dá-se o nome de **fotoluminescência**.

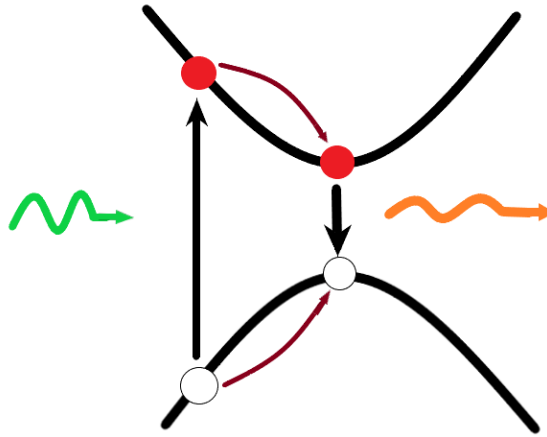


Figura 3.2 Diagrama do processo de fotoluminescência. Um fóton de energia maior que o gap do material é absorvido e excita um elétron para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. Ambos, elétron e buraco, interagem com fônons da rede indo para estados de quase-equilíbrio e posteriormente decaem emitindo um fóton de comprimento de onda que revela propriedades eletrônicas do cristal.

Os elétrons e buracos possuem cargas opostas e podem se atrair por forças coulombianas, quando isso ocorre há a formação de **éxcitons**. Os éxcitons possuem uma dinâmica parecida com o átomo de hidrogênio, possuindo estados excitados e energia de ligação. Por sua vez, a energia de ligação dos éxcitons causa peculiaridades no espectro de emissão, e consequentemente no espectro de fotoluminescência, de alguns materiais; a energia do fóton emitido na recombinação de um éxciton pode ser menor que a energia do gap do material pelo fato de elétrons e buracos estarem ligados em consequência à força de atração entre eles.

Os estados excitados de um éxciton podem ser calculados por um modelo hidrogenoide, dessa forma, a energia de um fóton resultante do decaimento radioativo de um par elétron-buraco em um estado n será

$$E(n) = E_g - \frac{E_b}{n^2}. \quad (3.85)$$

onde E_g é a energia do gap do material e E_b é a energia de ligação do éxciton. Desta forma, podemos calcular o *gap* eletrônico de um cristal semiconductor tendo em mão informações como a energia do centro de um espectro de luminescência e a energia de ligação dos éxcitons.

A dinâmica da estrutura de bandas do cristal com a temperatura, sendo mais preciso, a dinâmica da banda proibida, também pode ser investigada através de espectros de fotoluminescência. A mudança da temperatura de um material, como vimos anteriormente, provoca dilatação no caso de um aquecimento e contração no caso do resfriamento, ou seja, a distância média entre os átomos é alterada com a temperatura. Se tratarmos tais átomos como poços de potencial adjacentes, temos, por analogia, que para distâncias maiores dos átomos (paredes) teremos níveis de energia eletrônicos mais próximos e para distâncias menores teremos níveis de energia mais distantes. Logo, esperamos que para temperaturas maiores (átomos mais distantes) encontremos um *gap* de energia menor em um semiconductor. De forma empírica, O'Donnell e Chen [81] propuseram uma equação para prever a energia do *gap* óptico para uma determinada temperatura T

$$E(T) = E_0 - SE_p \left(\coth \left(\frac{E_p}{2KT} \right) - 1 \right), \quad (3.86)$$

onde S é uma constante adimensional que é uma medida do acoplamento elétron-fônon, E_p é aproximadamente a energia média dos fônons da amostra e E_0 é a energia do *gap* óptico em 0 K. Esta equação será usada no trabalho para cálculos da temperatura da amostra através de medidas de fotoluminescência.

3.4.2 Efeito Raman

O processo de espalhamento de luz em um material pode ocorrer, principalmente, por dois processos: espalhamento Rayleigh e espalhamento Raman. No primeiro, a luz monocromática incidente é espalhada elasticamente, ou seja, a frequência da onda eletromagnética incidente, ν_0 , é igual a frequência da onda espalhada. Este é um processo de segunda ordem na interação luz-matéria, por isso possui grande intensidade. No segundo tipo de espalhamento (Raman), a onda

incidente é espalhada inelasticamente, havendo, assim, alteração em sua frequência. Este é um processo de terceira ordem na interação luz-matéria, por isso possui intensidade menor que o espalhamento Rayleigh.

3.4.2.1 Descrição clássica

Classicamente, a explicação para o espalhamento Raman é baseada na mudança da polarizabilidade α do meio frente a ação de um campo elétrico oscilante de uma fonte de luz monocromática [73]. Supomos um laser de frequência ω_0 e vetor de onda $\vec{k}$, o momento de dipolo elétrico $\vec{P}$ induzido em um cristal pela incidência deste, será

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}. \quad (3.87)$$

O campo elétrico é escrito como uma onda plana

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega_0 t). \quad (3.88)$$

A vibração dos átomos do cristal harmônico causa mudanças na polarizabilidade do mesmo, assim sendo, podemos expandir α em série de Taylor como função da coordenada generalizada de um determinado modo q , uma vez que a mudança na posição de um átomo causada pela vibração é muito menor que a constante de rede. Dessa forma

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots \quad (3.89)$$

Onde α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio, e $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$ é a razão em que α muda com respeito a variação do deslocamento do átomo, avaliado na posição de equilíbrio. Podemos truncar esta expansão em primeira ordem. Fazendo isso, e substituindo 3.88 em 3.87, encontramos

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q \vec{E}_0 \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega_0 t). \quad (3.90)$$

Podemos associar os deslocamentos atômicos a ondas planas

$$q = q_0 \cos(\vec{k}'\vec{r} - \omega t), \quad (3.91)$$

com vetor de onda $\vec{k}'$, frequência ω e amplitude q_0 . Substituindo 3.91 em 3.90, temos

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos(\vec{k}'\vec{r} - \omega t) \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega_0 t). \quad (3.92)$$

Usando relações trigonométricas de soma e subtração de arco, podemos escrever

$$\begin{aligned} \vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \vec{E}_0 \{ & \cos[(\vec{k} + \vec{k}')\vec{r} - (\omega_0 + \omega)t] \\ & + \cos[(\vec{k} - \vec{k}')\vec{r} - (\omega_0 - \omega)t] \}. \end{aligned} \quad (3.93)$$

O primeiro termo representa um dipolo radiando luz com frequência ω_0 e vetor de onda $\vec{k}$, ou seja, é referente ao espalhamento Rayleigh. O segundo termo representa o espalhamento Raman; este possui duas componentes, uma chamada de Anti-Stokes de vetor de onda $\vec{k} + \vec{k}'$ e frequência $\omega_0 + \omega$ e outra chamada de Stokes, de vetor de onda $\vec{k} - \vec{k}'$ e frequência $\omega_0 - \omega$. Estes efeitos podem ser vistos, esquematicamente, na *figura 3.3*. Se $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 = 0$ a vibração não causa espalhamento Raman, ou seja, para que uma vibração cause emissão de radiação Stokes ou Anti-Stokes é necessário que o deslocamento dos átomos do cristal cause uma mudança em sua polarizabilidade.

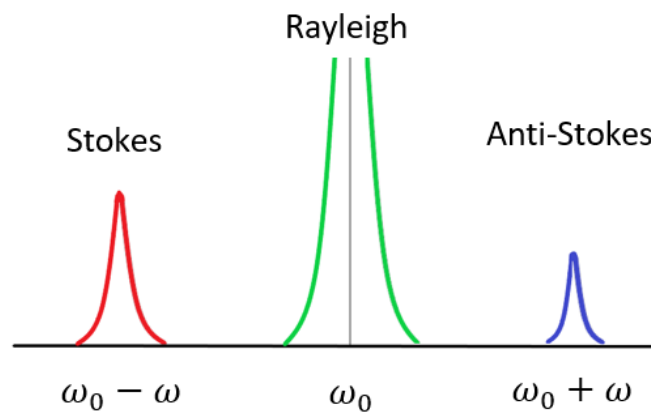


Figura 3.3 Representação esquemática de um espectro Raman. Vemos o espectro do espalhamento Rayleigh, de mesma energia da luz incidente $\hbar\omega_0$, e o espectro dos espalhamentos inelásticos Stokes e Anti-Stokes de energia $\omega_0 - \omega$ e $\omega_0 + \omega$, respectivamente. O eixo vertical representa a ordem de grandeza entre as intensidades dos três processos.

3.4.2.2 Descrição Quântica

Na representação quântica, podemos entender o espalhamento Raman da seguinte forma: ao incidirmos uma luz monocromática sobre um material, este pode absorver um fóton, levando o sistema de um estado inicial $|0\rangle$ para um estado virtual $|a\rangle$ por um processo de interação elétron-radiação. Quando no estado $|a\rangle$, o elétron pode interagir com um fônon através da interação elétron-fônon, no processo de criação ou aniquilação de um modo de vibração da rede (processos Stokes e Anti-Stokes, respectivamente), quando isso acontece, o sistema vai para um estado $|b\rangle$. Finalmente, quando o sistema decai pela recombinação do par elétron-buraco, indo para um estado final $|f\rangle$, temos a emissão de um fóton de frequência menor do que a frequência da radiação incidente, no processo Stokes, ou a emissão de um fóton de frequência maior no processo Anti-Stokes. Este último processo é mostrado, esquematicamente, na *figura 3.4*.

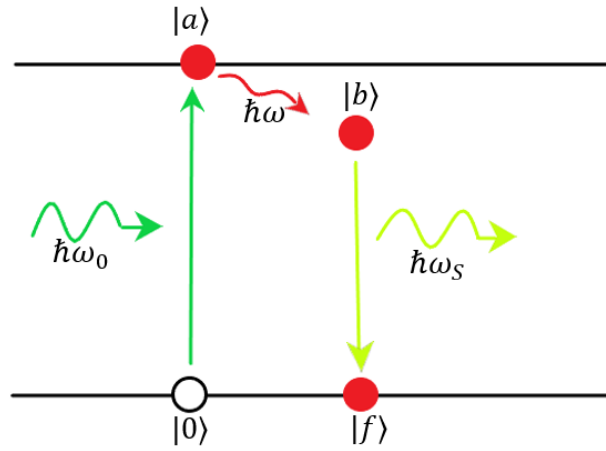


Figura 3.4 Diagrama do efeito Raman Stokes. O sistema no estado inicial $|0\rangle$ é excitado para o estado virtual $|a\rangle$ pela interação elétron-radiação; ao interagir com as vibrações da rede, criando um fônon, o sistema vai para um estado virtual $|b\rangle$ e por fim decai, emitindo um fóton, para o estado posterior $|f\rangle$.

O Hamiltoniano do sistema pode ser escrito como

$$H = H_m + H_r + H_{er} + H_{ef} \quad (3.94)$$

onde H_m é o Hamiltoniano do cristal harmônico, H_r é o Hamiltoniano da radiação eletromagnética, H_{er} é o Hamiltoniano de interação elétron-radiação e H_{ef} é o

Hamiltoniano de interação elétron-fônon. Podemos tratar os termos H_{er} e H_{ef} como uma perturbação e usar a teoria de interação desenvolvida na seção 3.3.2 para escrever

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = V_I(t) |\psi_I(t)\rangle. \quad (3.95)$$

Aqui, separamos o Hamiltoniano do sistema em duas partes, não perturbado, $H_0 = H_m + H_r$, e o Hamiltoniano de interação, $H' = H_{er} + H_{ef}$. Dessa forma, definimos

$$V_I(t) = e^{iH_0 \frac{t}{\hbar}} H' e^{-iH_0 \frac{t}{\hbar}}. \quad (3.96)$$

Para descrever a ação temporal, escrevemos

$$|\psi_I(t)\rangle = |\psi_I(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t V_I(t') |\psi_I(t')\rangle dt'. \quad (3.97)$$

Este é o mesmo caminho empregado na abordagem da interação fônon-fônon, mas, agora, o problema envolve três processos: absorção de um fóton, criação/destruição de um fônon e emissão de um fóton. Assim sendo, devemos expandir nosso integral até terceira ordem na série de Dyson

$$|\psi_I(t)\rangle = |\psi_I(t_0)\rangle + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} \int_{t_0}^{t''} V_I(t') V_I(t'') V_I(t''') |\psi_I(t_0)\rangle dt''' dt'' dt'. \quad (3.98)$$

Vamos projetar sobre o estado posterior $|f\rangle$, dessa forma

$$\langle f | \psi_I(t) \rangle = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} \int_{t_0}^{t''} \sum_{a,b} \langle f | V_I(t') | b \rangle \langle b | V_I(t'') | a \rangle \langle a | V_I(t''') | 0 \rangle dt''' dt'' dt', \quad (3.99)$$

onde introduzimos duas relações completeza referentes aos estados virtuais $|a\rangle$ e $|b\rangle$.

Seguindo os cálculos analíticos desenvolvidos na seção 3.3.2 para a expansão de terceira ordem mostrada anteriormente conseguimos encontrar a probabilidade do espalhamento Raman

$$P_{Raman} = \frac{2\pi}{\hbar} \left[\sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{er} | b \rangle \langle b | H_{ef} | a \rangle \langle a | H_{er} | 0 \rangle}{[\hbar\omega_0 - (E_a - E_0)][\hbar\omega_0 - \hbar\omega - (E_a - E_0)]} \right]^2 \\ * \delta(\hbar\omega_0 - \hbar\omega - \hbar\omega_S), \quad (3.100)$$

onde $\hbar\omega_0$ é a energia do fóton absorvido, $\hbar\omega$ é a energia do fônon criado e $\hbar\omega_s$ é a energia do fóton emitido. Existem mais cinco caminhos para a permutação dos eventos, nos levando a mais cinco componentes para esta equação, como discutido em [74], mas são termos com menores intensidades.

A função delta na equação precedente impõe a conservação da energia do sistema no processo como um todo, ou seja, a conservação global da energia para que o efeito Raman ocorra.

Nesta descrição vemos que o efeito Raman está associado à criação e aniquilação de fônons, e são estes fônons que medimos na técnica de espectroscopia Raman. Nesta técnica espectroscópica medimos o deslocamento em relação a energia de excitação em que são emitidos sinais pela amostra, nomeados de deslocamento Raman. Logo, a dinâmica deste efeito com a temperatura segue a dinâmica elaborada nas seções precedentes, principalmente nos processos de decaimento de fônons. Assim sendo, a equação 3.72 descreve a variação do deslocamento Raman com a temperatura. Cui *et al.* [75] propuseram, também, uma equação empírica, baseada na equação de Balkanski *et al.*, 3.81, para descrever a variação deslocamento Raman de um determinado modo óptico com a temperatura:

$$\Delta\omega = \frac{C}{e^{D\frac{E_0}{k_B T}} - 1}, \quad (3.101)$$

onde E_0 é a energia associada ao modo Raman a 0 K, e C e D são parâmetros ajustáveis. Esta equação não carrega significado físico, mas, por outro lado, pode ser facilmente invertida para entregar a temperatura em função da variação do deslocamento Raman. Esta equação será empregada no trabalho para mensurar a temperatura da amostra incidida por um laser.

4 Métodos Experimentais

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas utilizadas para a fabricação de amostras de MoS₂ e os procedimentos empregados para a transferência para o substrato. Serão apresentados, também, os equipamentos, montagens e métodos utilizadas nos experimentos de fotoluminescência e Raman.

4.1 Preparação das Amostras

As amostras de MoS₂ utilizadas neste trabalho foram obtidas por esfoliação mecânica, um dos métodos mais empregados para produção de materiais bidimensionais [1]. Este método consiste em dispersar um pedaço do cristal macroscópico em uma fita adesiva, realizando diversas auto colagens para clivar o cristal perpendicularmente às ligações de van der Waals. Posteriormente, a fita é pressionada sobre um substrato que favorece a adesão e o contraste óptico com a amostra. Neste trabalho foi utilizado um gel viscoelástico da empresa GelPak¹. A fita é retirada rapidamente, deixando diversas amostras sobre o gel. A superfície do substrato é inspecionada sobre um microscópio óptico para selecionar os flocos finos de MoS₂ devido ao contraste [76]. Nesta etapa foi utilizada a iluminação por refletância para mapear os flocos e uma iluminação de transmissão para uma análise mais aprimorada.

Para uma caracterização imediata, a amostra é excitada por uma lâmpada ultravioleta de mercúrio. Graças a inversão de *gap* indireto para *gap* direto no limite de monocamada, ocorre uma fotoemissão muito maior por parte do floco quando este é composto por uma única camada de MoS₂, dessa forma, podemos saber se na região de interesse há monocamadas. A *figura 4.1 a)* mostra as etapas do processo de esfoliação mecânica. A *figura 4.1 b)* mostra uma amostra esfoliada sobre o gel viscoelástico. Regiões com cores mais escuras são dotadas de mais camadas de MoS₂, enquanto, em regiões mais claras e transparentes, como a apresentada no retângulo amarelo, estão presentes os filmes finos do material. A

1. www.gelpak.com/gel-film/dgl-film/

figura 4.1 c) traz uma foto da luminescência, onde vemos a monocamada muito brilhante frente as outras regiões. Esta monocamada é quase invisível na figura 4.1 c).

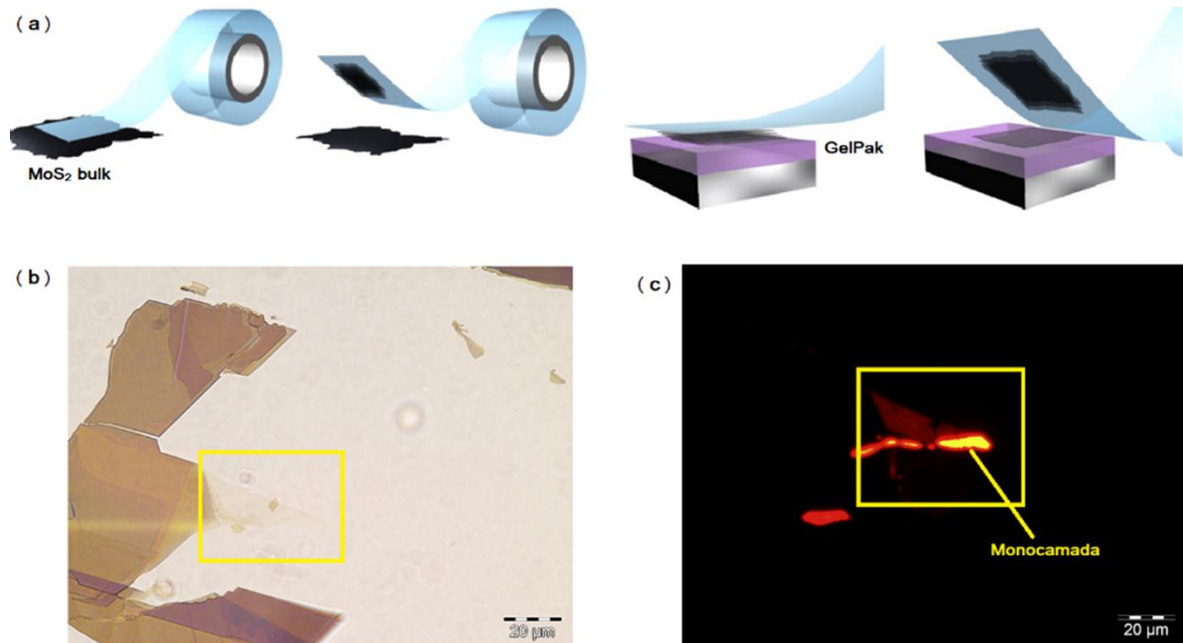


Figura 4.1 Produção de amostras de MoS_2 sobre gel viscoelástico pelo método de esfoliação mecânica. Em **a)** temos uma representação esquemática dos processos utilizados para esfoliar mecanicamente um material laminar. **b)** Apresenta uma visão sobre o microscópio óptico de uma amostra de MoS_2 esfoliada sobre gel e **c)** traz uma imagem da luminescência da amostra apresentada. O esquema sintetizado em a) foi editado da referência [77].

Após a esfoliação e localização dos filmes finos de MoS_2 , a amostra é transferida para o substrato de silício (Si) recoberto com uma camada de 285 nm de dióxido de silício (SiO_2), Si/ SiO_2 . Este substrato é previamente clivado nas dimensões 1 cm x 1 cm e submetido a um processo de limpeza, feito em duas etapas importantes. Primeiro é realizada uma limpeza com banhos de álcool isopropílico e acetona, respectivamente, por 5 minutos cada em um ultrassom. As vibrações causadas pelo sistema permitem que ambos compostos, isopropílico e acetona, varram a superfície do substrato, retirando possíveis resíduos. A segunda etapa consiste em uma limpeza manual, soprando nitrogênio gasoso sobre a superfície do dióxido de silício, onde serão depositadas as amostras.

Para transferir a amostra do gel para o substrato é usado um sistema adaptado do modelo descrito por Castellanos-Gomez *et al.* [78]. Basicamente, o gel

contendo a amostra é preso à extremidade inferior de uma lâmina de vidro, suspensa por um posicionador (x, y, z), e alinhado com o substrato em um microscópio com objetiva de grande distância de trabalho. Desta forma, deslocamos o posicionador no eixo z até que o floco de MoS_2 de interesse fique pressionado sobre o substrato. Este aparato permite controlar razoavelmente bem a pressão aplicada sobre a amostra, evitando que ocorra danos ao cristal durante a transferência. A *figura 4.2 a)* mostra o aparato usado para a transferência das amostras e a *figura 4.3 b)* mostra um floco de MoS_2 sobre Si/SiO_2 transferido com tal instrumentação.

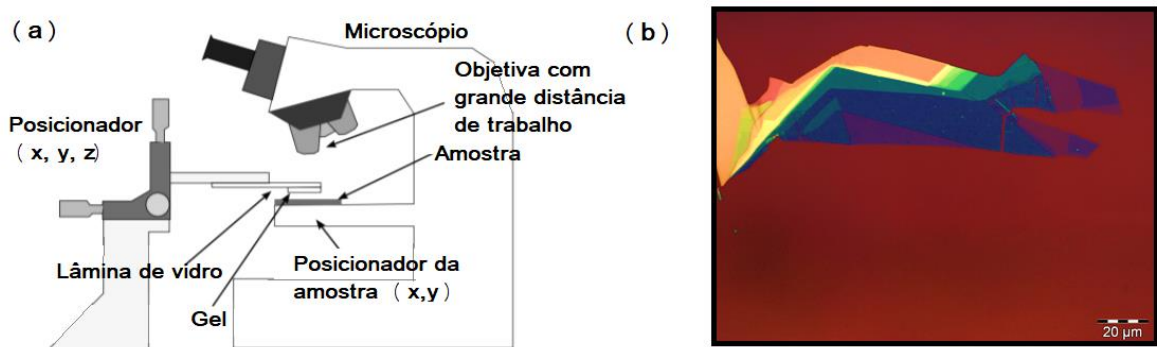


Figura 4.2 a) Esquema da instrumentação do sistema de transferências de amostras. **b)** Amostra de MoS_2 transferida para o substrato de Si/SiO_2 utilizando um sistema de transferência. A imagem a) foi extraída e modificada da referência [78].

4.2 Técnicas experimentais

As medidas de espectroscopia Raman e de espectroscopia de fotoluminescência, presentes neste trabalho de mestrado, foram realizadas em dois diferentes sistemas: o microscópio Raman confocal *WITec Alpha 300R* e o espectrômetro *Horiba T64000*.

O primeiro sistema foi utilizado para medidas de espectroscopia Raman e de espectroscopia de fotoluminescência em função da potência do laser de excitação e, também, para obtenção de mapas de fotoluminescência e de Raman. O aparato experimental é mostrado na *figura 4.3*. Este sistema é composto por um laser de 532 nm encaminhado até o microscópio por uma fibra óptica. Neste microscópio foi

utilizado uma objetiva Zeiss de 100x, $N.A. = 0,9$ e raio efetivo $r_0 = 0,22 \mu\text{m}$. O sinal da luz espalhada e/ou emitida pela amostra é captado pela mesma objetiva e encaminhado para um espectrômetro (UHTS 600) por uma fibra óptica. Este espectrômetro é composto por três grades intercambiáveis de 600 g/mm, 1200 g/mm e 2400 g/mm, sendo escolhida a grade de 600 g/mm para execução das medidas experimentais por apresentar menor obstrução da intensidade do sinal advindo da amostra. O sinal, por sua vez, ao passar pelo espectrógrafo, é captado por uma CCD resfriada eletronicamente. Para a localização das amostras, este sistema possui uma fonte de luz branca acoplada, para uma visão óptica, e um estágio xy com passos mecânicos de 100 nm, para uma varredura.

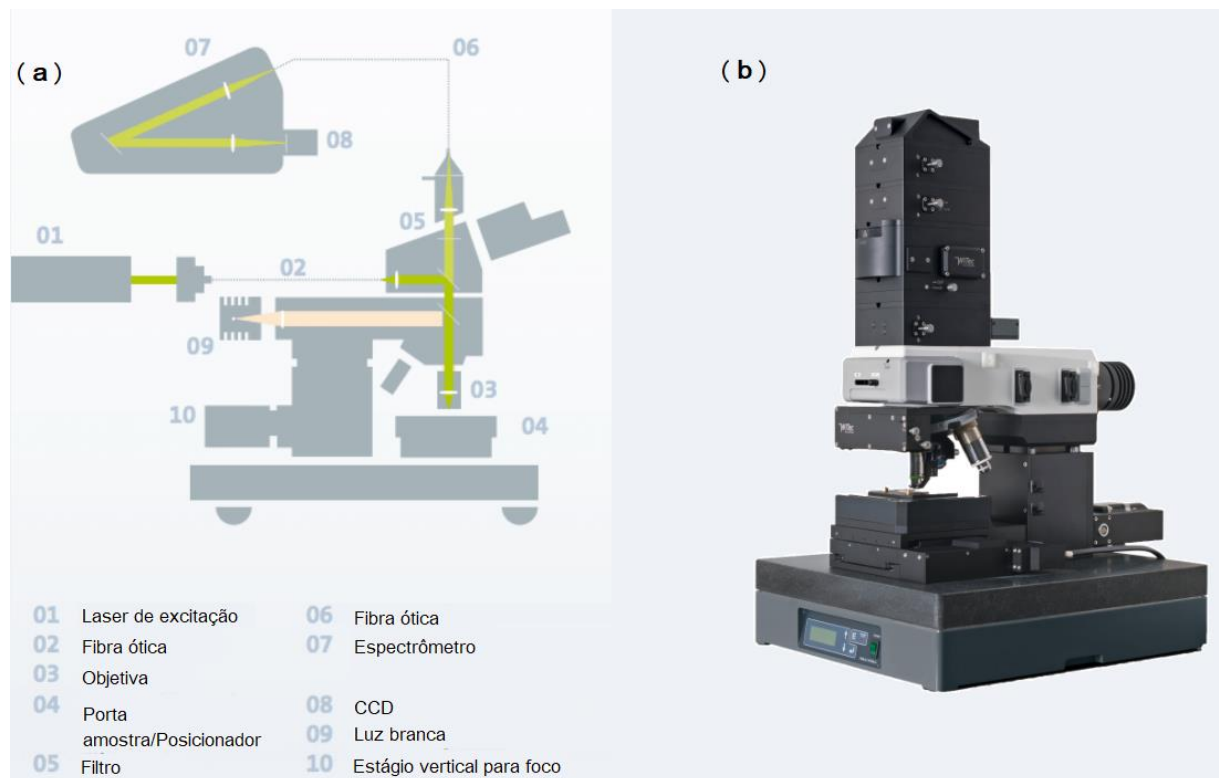


Figura 4.3 Sistema do microscópio Raman confocal Alpha 300R. **a)** Esquema do caminho do laser no aparato experimental. **b)** Foto do microscópio Raman confocal alpha 300R. Extraído do site da companhia WITec².

As medidas de espectroscopia Raman em função da potência do laser de excitação foram realizadas na janela de $1\ \mu\text{W}$ a $2250\ \mu\text{W}$ com exposição de $5\ \text{s}$, foram feitas três aquisições para cada potência para minimizar o ruído dos espectros. O centro do espectro foi definido em $1000\ \text{cm}^{-1}$. A potência do laser foi mensurada com um medidor de potência da ThorLabs antes de cada aquisição.

As medidas de espectroscopia de fotoluminescência em função da potência do laser foram realizadas na janela entre $2,5\ \mu\text{W}$ a $2250\ \mu\text{W}$ com exposição de $1\ \text{s}$ em aquisição única. O centro do espectro foi definido em $2000\ \text{cm}^{-1}$. A potência do laser foi mensurada com um medidor de potência da ThorLabs antes e depois de cada aquisição.

Para os mapas de fotoluminescência e Raman, foram feitas varreduras controlando a região da amostra incidida pelo laser por um posicionador piezoelétrico. Este posicionador faz com que a amostra se desloque no plano xy com determinado padrão. Para estas medidas foi utilizada a potência de $500\ \mu\text{W}$ no laser de excitação.

O segundo sistema (espectrômetro *Horiba T64000*) foi utilizado para medidas de espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoluminescência dependentes da temperatura da amostra. Este sistema possui uma montagem experimental similar a apresentada anteriormente: um laser é encaminhado até um microscópio e focalizado na amostra por uma objetiva (ULWD MSPlan Olympus de $50\times$ e $N.A. = 0,55$) e, posteriormente, a luz espalhada e/ou emitida pela amostra é coletada pela objetiva e encaminhada para o espectrômetro, analisado e coletado por uma CCD. Nesta montagem foi utilizando um laser de estado sólido Verdi V6 da Coherent³ de $532\ \text{nm}$ para excitar a amostra, este laser foi mantido à potência fixa de $500\ \mu\text{W}$.

O espectrômetro T64000 possui três grades de difração separadas por dois monocromadores, um duplo, com duas grades, e um simples, com apenas uma; e pode ser operado utilizando o modo *single* ou o modo triplo.

O modo *single* utiliza apenas o monocromador simples, que possui duas redes intercambiáveis de $600\ \text{g/mm}$ e $1800\ \text{g/mm}$. Este modo possui uma resolução

3. www.coherent.com/lasers/laser/verdi-v-series

espectral menor se comparado ao triplo, mas apresenta um ganho de sinal por conter um caminho óptico menor. Outra desvantagem é a necessidade de um filtro específico para cada laser de excitação utilizado. A *figura 4.4 a)* traz uma construção esquemática de um espectrômetro simples.

O modo triplo utiliza o monocromador duplo e o simples, e assim, as três redes de difração. Neste modo, como pode ser visto na *figura 4.4 b)*, a radiação proveniente da amostra entra pela fenda S1 no monocromador duplo e é difratada pela rede G1. Entre as duas grades deste monocromador há uma segunda fenda, S2, que seleciona a banda de comprimentos de onda que passa para a rede G2. Esta segunda rede proporciona a recombinação do remanescente de radiação e o redireciona à fenda S3, para o monocromador simples. Neste último monocromador a luz é dispersa pela grade G3 e recolhida pela CCD.

Os experimentos com a temperatura foram realizados com as amostras em um criostato da marca LinKan, modelo THSM600. Para as medidas abaixo da temperatura ambiente, foi utilizado nitrogênio líquido para resfriar o sistema e um controlador de temperatura com aquecedor eletrônico para monitorar a taxa de resfriamento. Antes de começar o processo, foi realizada uma purga de nitrogênio gasoso na atmosfera do criostato, para remover moléculas de água e evitar o congelamento da amostra. Para gerenciar temperaturas acima da temperatura ambiente (294 K), uma bomba hidráulica foi acoplada ao criostato injetando água nas cavidades de resfriamento do mesmo.

As medidas de fotoluminescência em função da temperatura foram feitas utilizando o modo *single* do T64000 com a grade de 600 g/mm. Foram realizadas medidas na janela de 90 K a 350 K, sendo coletados espectros em três janelas de energias, 1,7 a 1,85 eV, 1,84 a 2,02 eV e 2,01 a 2,18 eV, para englobar toda a região espectral da fotoluminescência do MoS₂. Os espectros foram adquiridos com uma exposição de 30 s e com quatro acumulações para cada janela.

As medidas de espectroscopia Raman dependente da temperatura foram feitas no modo triplo do T64000. Foram realizadas medidas na janela de 80 K a 460 K com exposição de 120 s e quatro acumulações por temperatura.

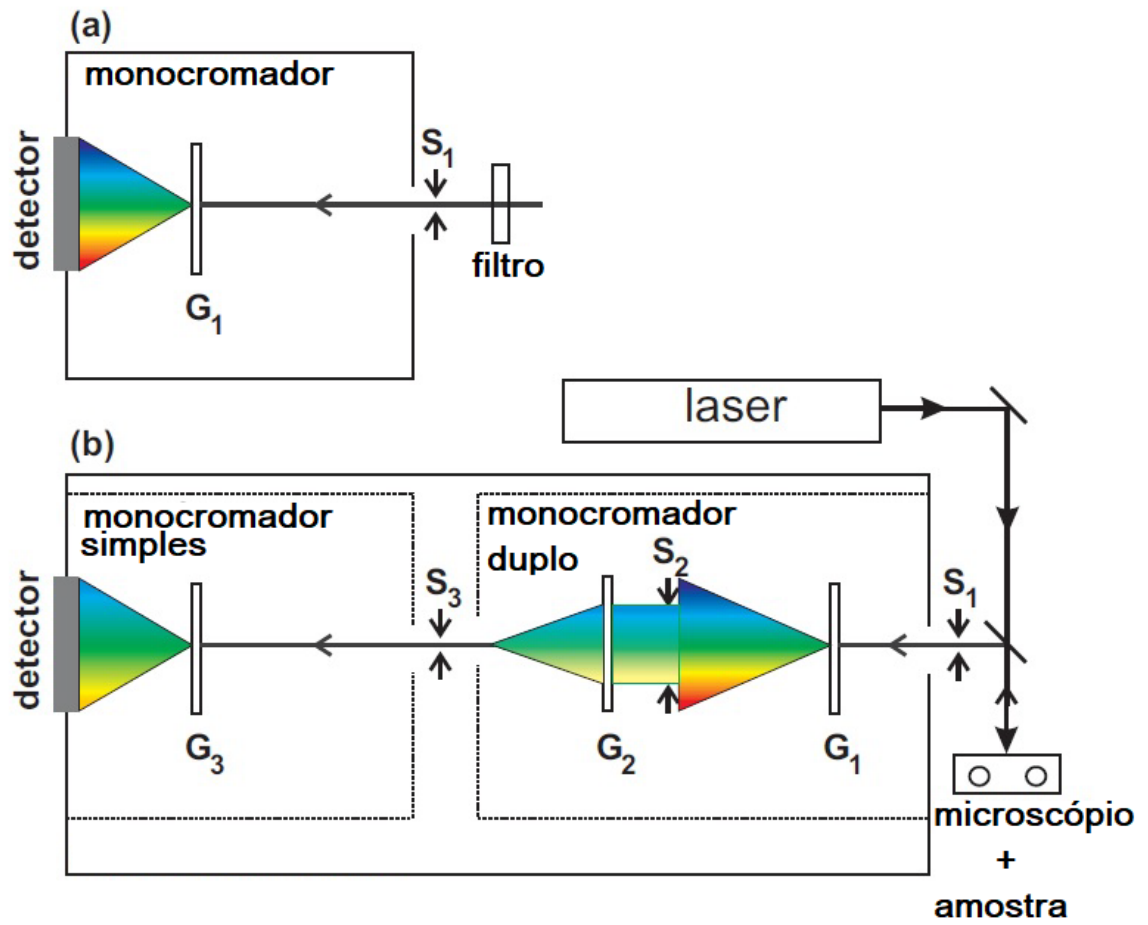


Figura 4.3 Representação esquemática de espectrômetros. Em **a)** temos a representação de um espectrômetro convencional, com apenas um monocromador e em **b)** temos a representação de um espectrômetro triplo. Figura modificada da referência [79].

5 Resultados Experimentais

Neste trabalho nós estudamos a dependência térmica dos modos Raman ativos E_{2g}^1 e A_{1g} de amostras de MoS₂ de várias espessuras preparadas através de esfoliação mecânica e transferidas para substratos de Si/SiO₂. Estudamos ainda a dependência térmica dos éxcitons destas amostras, como também, a dependência dos modos Raman e dos éxcitons com a potência de excitação. Criamos, também, um modelo para calcular a condutividade térmica no plano das amostras a partir desses resultados experimentais.

Neste capítulo serão apresentadas as amostras utilizadas e os métodos empregados para identificar suas espessuras. Serão discutidos os resultados obtidos em experimentos de Raman e fotoluminescência dependentes da temperatura e, também, de experimentos de Raman e fotoluminescência dependentes da potência de excitação. Por fim, será apresentado o modelo desenvolvido para extrair a condutividade térmica do filme de MoS₂ através de medidas de espectroscopia Raman.

5.1 Caracterização das Amostras

As monocamadas ou filmes de poucas camadas de MoS₂ são estruturas extremamente finas, com espessuras mensuradas em nanômetros. Por essa razão, a intensidade e a cor da luz refletida na amostra sobre o substrato são muito sensíveis ao número de camadas, uma vez que a diferença de fase causada pela diferença de caminho óptico escala com a espessura do material [80]. Dessa forma, para filmes finos, o contraste óptico depende do substrato e do número de camadas, e pode ser calculado através da intensidade, e cor, da luz refletida na amostra frente a intensidade, e cor, da luz refletida no substrato.

Para computar os valores do contraste óptico, podemos utilizar uma imagem em escalas de cinza (soma RGB) em um software de processamento, o Gwyddion (www.gwyddion.net), este nos permite medir a intensidade do contraste em

diferentes pontos. Assim sendo, podemos calcular o contraste relativo das diferentes espessuras de uma amostra e do substrato. As *figuras 5.1 a) e b)* mostram flocos de MoS_2 em substratos de gel viscoelástico. Como podemos perceber há uma variação da reflexão de luz na amostra, indo de tons opacos em poucas camadas para uma coloração saturada no bulk; a indicação do número de camadas na amostra nos ajuda a seguir esta evolução. Fazendo a análise do contraste entre amostra e substrato, para as diferentes espessuras apontadas, como feito na *figura 5.1 c)* para monocamada, encontramos os resultados apresentados na *figura 5.1 d)*.

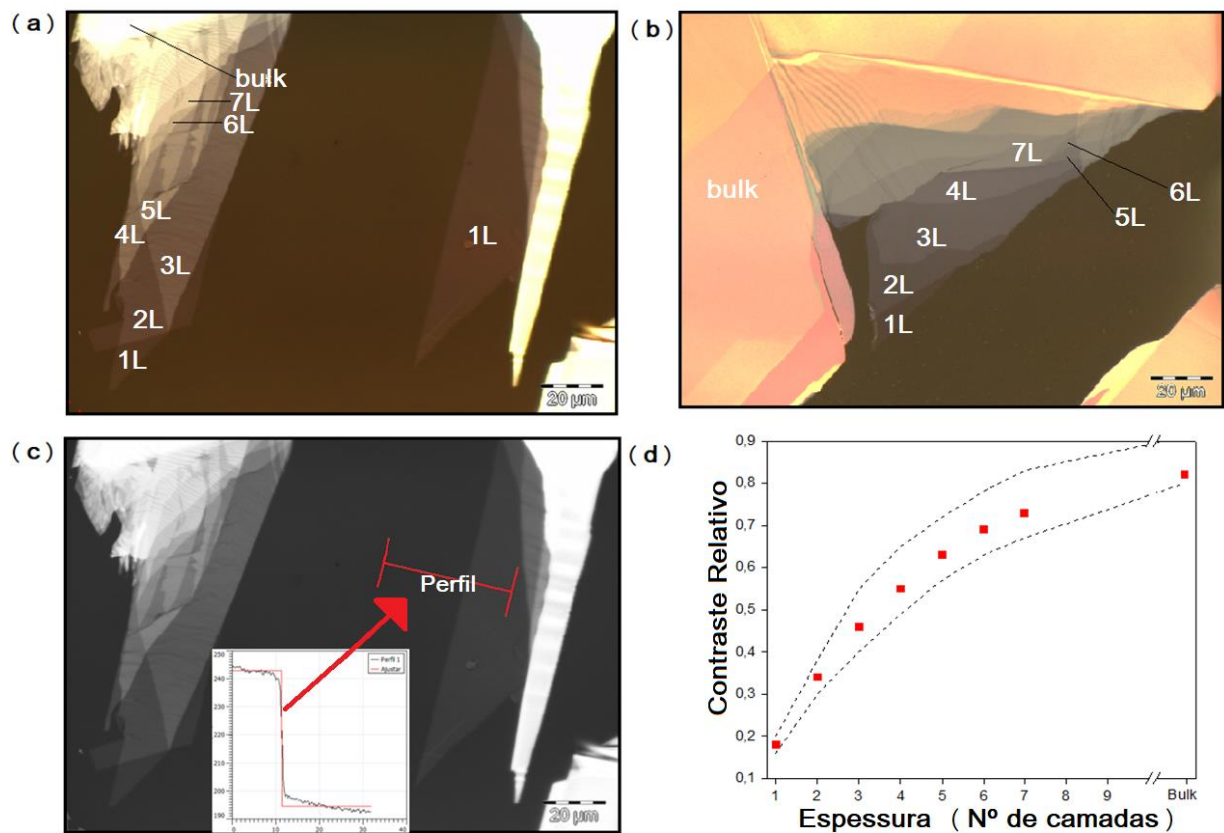


Figura 5.1 (a) e (b) MoS_2 sobre gelpak. As amostras apresentam diferentes espessuras, indo de uma iluminação opaca à saturada com o aumento do número de camadas. Em (c) temos a extração de um perfil de contraste entre uma região de monocamada e o substrato. (d) apresenta a evolução do contraste relativo da imagem para diferentes espessuras do MoS_2 . As linhas tracejadas mostram a faixa de incerteza (barras de erro dos pontos experimentais indicados pelos quadrados vermelhos).

O contraste relativo com a evolução do número de camadas, para um filme sobre o gel, pode ser usado para caracterizar a amostra antes de transferir para o substrato desejado. O contraste é sensível às condições de iluminação no momento de captura

da foto e qualidade da amostra, fazendo com que haja uma dispersão sobre os valores de diferentes flocos. Esta dispersão é apontada pelas curvas tracejadas na *figura 5.1 d)*. Para estimar estes valores foram esfoliadas várias amostras de MoS₂ sobre gel. Vemos que o método é eficiente para a identificação da monocamada e bicamada, mas é impreciso para determinar outras espessuras.

Como visto na seção 2.3, o MoS₂ apresenta um aumento do gap indireto à medida que o filme perde a estrutura tridimensional, impactando em transições significativas no ponto K da primeira zona de Brillouin, e se transformando em um semicondutor de gap direto no limite de uma camada única. Por este motivo, é de se esperar uma luminescência maior em amostras de menores espessuras, uma vez que as transições diretas possuem eficiência quântica muito maior que as transições indiretas. Assim, podemos estimar o número de camadas de uma amostra através de um experimento de fotoluminescência. A *figura 5.2 a)* traz uma amostra esfoliada em gel viscoelástico e transferida para um substrato de Si/SiO₂, o quadrado vermelho representa uma área submetida a uma varredura com o laser de excitação de 532 nm para capturar espectros de fotoluminescência em diversos pontos da região. A *figura 5.2 b)* é um mapa da luminescência integrada sobre a energia dos éxcitons do MoS₂, obtida através dos espectros feitos durante a varredura. Podemos ver um aumento do brilho à medida que se diminui o número de camadas, mas não conseguimos impor, com exatidão, o brilho esperado para cada espessura, tornando este método útil apenas para estimar o número de camadas.

Uma forma mais precisa de caracterizar filmes finos de MoS₂ é através da diferença de frequências entre os modos ativos em Raman A_{1g} e E_{2g}^1 , que, como descrito na seção 2.4, escala com o número de camadas do material. Se voltarmos à *figura 2.8* podemos ver que a distância entre os picos mencionados permite distinguir entre monocamada ($\sim 19 \text{ cm}^{-1}$), bicamada ($\sim 22 \text{ cm}^{-1}$) e tricamada ($\sim 23,4 \text{ cm}^{-1}$) com precisão, mas caracterizar espessuras maiores torna-se uma tarefa custosa. A *figura 5.2 c)* traz os espectros Raman da amostra de MoS₂ apresentada em todas as regiões apontadas com seus respectivos números de camadas.

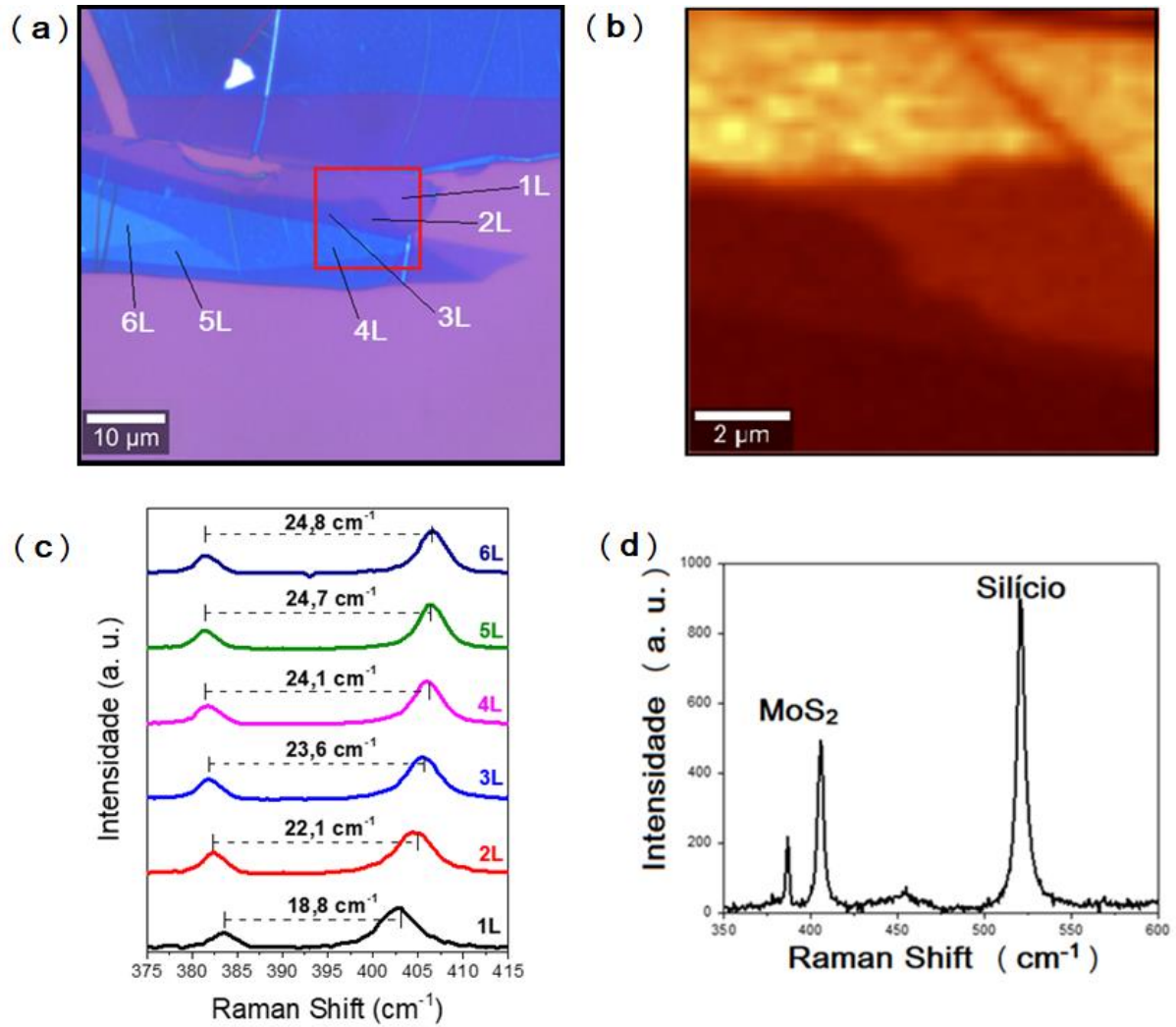


Figura 5.2 (a) MoS_2 sobre Si/SiO_2 . Estão apontadas regiões de 1, 2, 3, 4, 5 e 6 camadas. É feito um mapa de fotoluminescência na área destacada, apresentado em (b). (c) Espectros Raman dos modos A_{1g} e E_{2g}^1 nas diferentes espessuras apresentadas do MoS_2 . (d) Espectro Raman de uma monocamada de MoS_2 na região espectral de $(350\text{-}600)\text{ cm}^{-1}$, apresentando o modo Raman do silício a 520 cm^{-1} .

Para caracterizar amostras com mais de três camadas, no substrato de Si/SiO_2 , podemos usar a intensidade do modo Raman ativo do silício em aproximadamente 521 cm^{-1} ; como pode ser visto na *figura 5.2 d*). Desenvolvemos, neste trabalho, uma forma simples de usar a absorção óptica do MoS_2 para calcular a espessura de filmes finos. A lei de Beer-Lambert nos diz que a intensidade de radiação eletromagnética decai exponencialmente ao passar por um material, ou seja,

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}, \quad (5.1)$$

onde $I(z)$ é a intensidade em função da espessura, I_0 é a intensidade de radiação que incide sobre o material, z é a espessura e α o coeficiente de absorção. Este coeficiente de absorção foi obtido experimentalmente, seguindo a metodologia apresentada no apêndice A. O valor encontrado foi de $1,887 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$. Podemos tornar a equação 5.1 discreta em relação ao número de camadas N , assumindo que a espessura de cada camada é $6,5 \times 10^{-10} \text{ m}$. Dessa forma, teremos

$$I(N) \approx I_0 e^{-0,1225 N}. \quad (5.2)$$

A intensidade desse modo Raman do silício deve seguir esta relação quando mensurada através de diferentes espessuras de MoS_2 . Assim sendo, para calcular o número de camadas do filme fino, basta caracterizar a monocamada por um dos métodos apresentados e computar a intensidade do pico do silício sobre a camada única, e sobre a região de interesse de N camadas. Podemos usar a equação 5.2 para comparar as intensidades medidas

$$\frac{I(N)}{I(1)} = \frac{e^{-2*0,1225 N}}{e^{-2*0,1225}} = e^{-2*0,1225 (N-1)}. \quad (5.3)$$

O fator 2 no expoente refere-se a dupla absorção ocorrida no experimento, primeiro a absorção do laser pelo filme de MoS_2 seguida da absorção do modo Raman do silício pelo mesmo filme. Invertendo esta equação para N , encontramos

$$N = \frac{\ln\left(\frac{I(1)}{I(N)}\right)}{2 * 0,1225} + 1. \quad (5.4)$$

Fazendo um grande número de medidas da intensidade do modo Raman ativo do silício em 521 cm^{-1} sobre a monocamada e sobre a região a ser caracterizada, conseguimos um resultado bem preciso da espessura da amostra. Diferentemente das técnicas apresentadas anteriormente, que tem sua efetividade para filmes de até três camadas, esta nova forma de caracterização óptica mostra-se eficiente para amostras de MoS_2 de até dez camadas. Medidas realizadas em filmes mais espessos, mostram que este método possui uma incerteza de mais ou menos quatro camadas para amostras entre 10 e 20 nm de espessura; e uma caracterização duvidosa para filmes com mais de 40 camadas, quando a intensidade do modo Raman do silício é muito atenuada pelo floco de MoS_2 . A *figura 5.3 a)* traz os espectros Raman do silício medidos através da monocamada, tricamada e quatro camadas do MoS_2 , vemos que

a intensidade do sinal diminui com o aumento da espessura do dicalcogeneto. A *figura 5.3 b)* mostra os resultados da caracterização do MoS₂, com o método descrito, para diversas medidas em diferentes espessuras. Podemos ver que a dispersão dos valores gira em torno do real número de camadas da amostra. A incerteza pode estar relacionada a vários fatores, como: defeitos da amostra, limpeza do substrato, limpeza da amostra, posição focal do laser e homogeneidade do MoS₂.

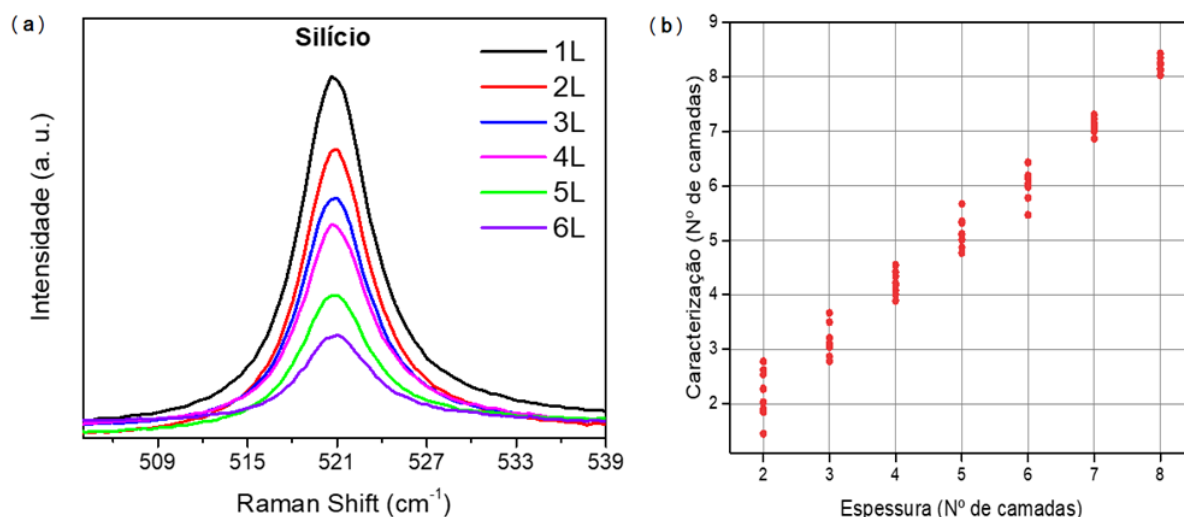


Figura 5.3 (a) Modo Raman do silício em 521 cm⁻¹ através de diferentes espessuras do filme de MoS₂. **(b)** Caracterização do número de camadas de uma amostra através do método da absorção. A espessura de camada amostra, eixo horizontal do gráfico, foi determinada por microscopia de força atômica.

A *figura 5.4* mostra as duas principais amostras utilizadas nas medidas de fotoluminescência e Raman deste trabalho. Elas são denominadas *Amostra A* e *Amostra B* para auxiliar nas referências posteriores. Ambas possuem diversas espessuras do filme de MoS₂ produzidas por esfoliação mecânica e transferidas para um substrato de Si/SiO₂. O número de camadas de cada região é apontado na imagem com a assinatura NL, onde N é o número de camadas e L vem do termo em inglês “Layer”, que significa camada; FL (*Few Layers*) representa uma região de aproximadamente 20 camadas. Estas espessuras foram caracterizadas com o método da absorção descrito anteriormente. O filme marcado como FL, com aproximadamente 20 camadas, possui uma incerteza de mais ou menos uma camada na dispersão dos valores encontrados pelo método. Consideraremos como sendo 20 camadas exatas, o que não interfere no resultado final do trabalho.

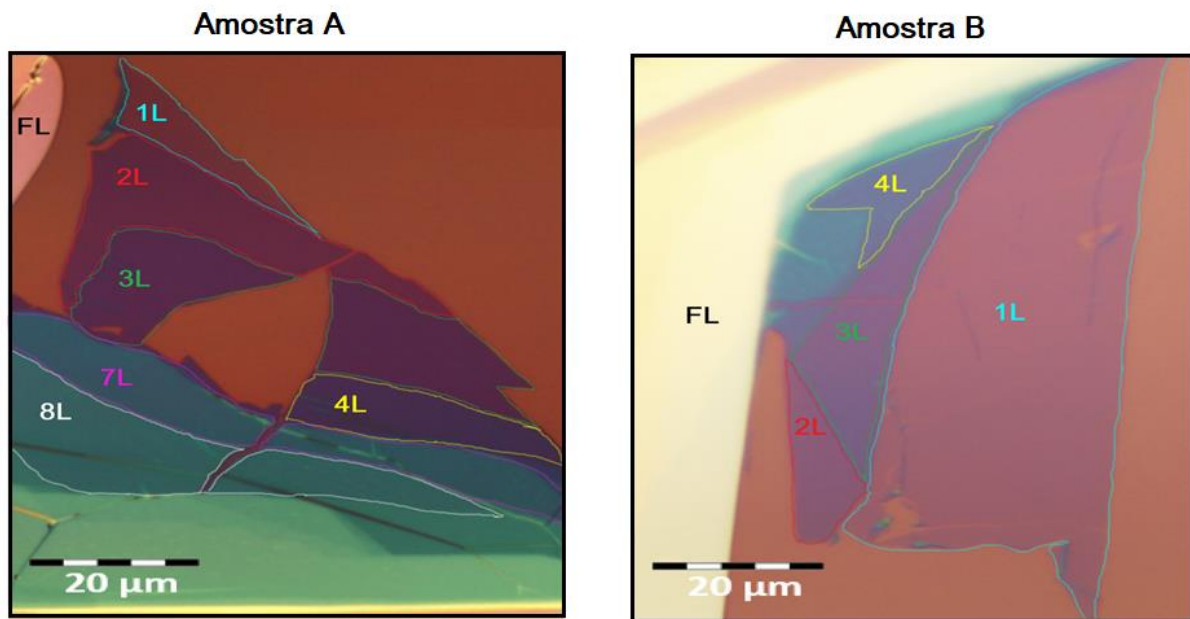


Figura 5.4 Amostras A e B de MoS_2 sobre o substrato de Si/SiO_2 .

5.2 Fotoluminescência Dependente da Temperatura

A temperatura afeta a estrutura de bandas de um material, dessa forma, estudando a fotoluminescência assistida pela temperatura conseguimos entender os efeitos térmicos sobre o gap de um semiconductor e, consequentemente, sobre a energia dos éxcitons. Pensando nisso, fizemos diversas medidas de fotoluminescência dependente da temperatura utilizando a *Amostra B*, nas regiões de monocamada, bicamada e tricamada de MoS_2 . Os espectros obtidos são apresentados na *figura 5.5*, estes espectros são normalizados com respeito a intensidade máxima para cada aquisição.

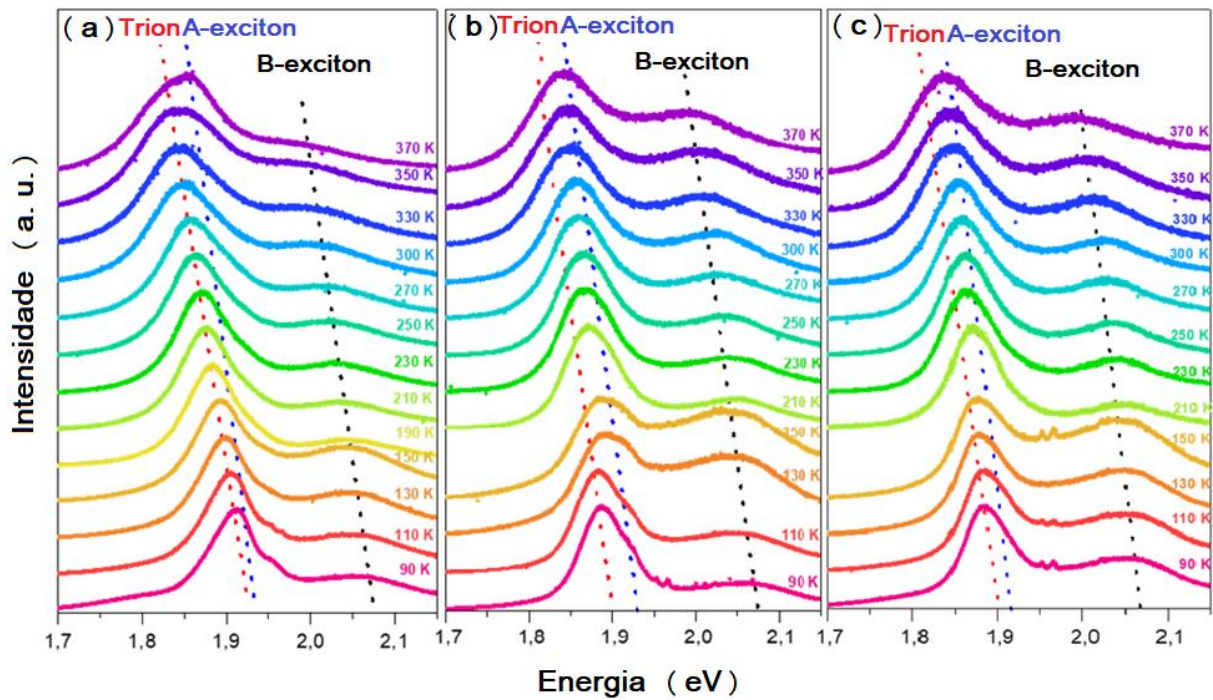


Figura 5.5 Espectros de fotoluminescência dependente da temperatura para (a) monocamada, (b) bicamada e (c) tricamada da amostra B de MoS₂.

Como podemos perceber, há uma diminuição das energias dos éxcitons A e B e do trion à medida que aumentamos a temperatura. Para uma avaliação mais precisa da posição destas subpartículas, ajustamos os espectros experimentais com curvas teóricas. Como os éxcitons e trions possuem energia bem definida, com uma transição única, é de se esperar que possam ser ajustados com Lorentzianas. Mas, por não estarmos trabalhando com um semicondutor intrínseco, há um alargamento não homogêneo com a temperatura, causando um convolução entre Lorentziana e Gaussiana. Dessa forma, ajustamos nossas curvas experimentais com Voigts.

Para ajustar todo o espectro em baixas temperaturas, $T < \theta_D$, precisamos de três Voigts, uma para o éxciton B, uma para o éxciton A e uma para éxcitons ligados a defeitos (D), e uma split-Voigt para o Trion. Estas Voigts perdem o carácter Lorentziano com o aumento da temperatura, tornando-se curvas completamente Gaussianas para temperaturas superiores a 300 K. A curva associada aos defeitos D é avaliada apenas em temperaturas baixas, onde apresenta uma intensidade considerável. A figura 5.6 mostra os ajustes feitos para os espectros da monocamada, bicamada e tricamada em 90 K e em 300 K da amostra B do MoS₂.

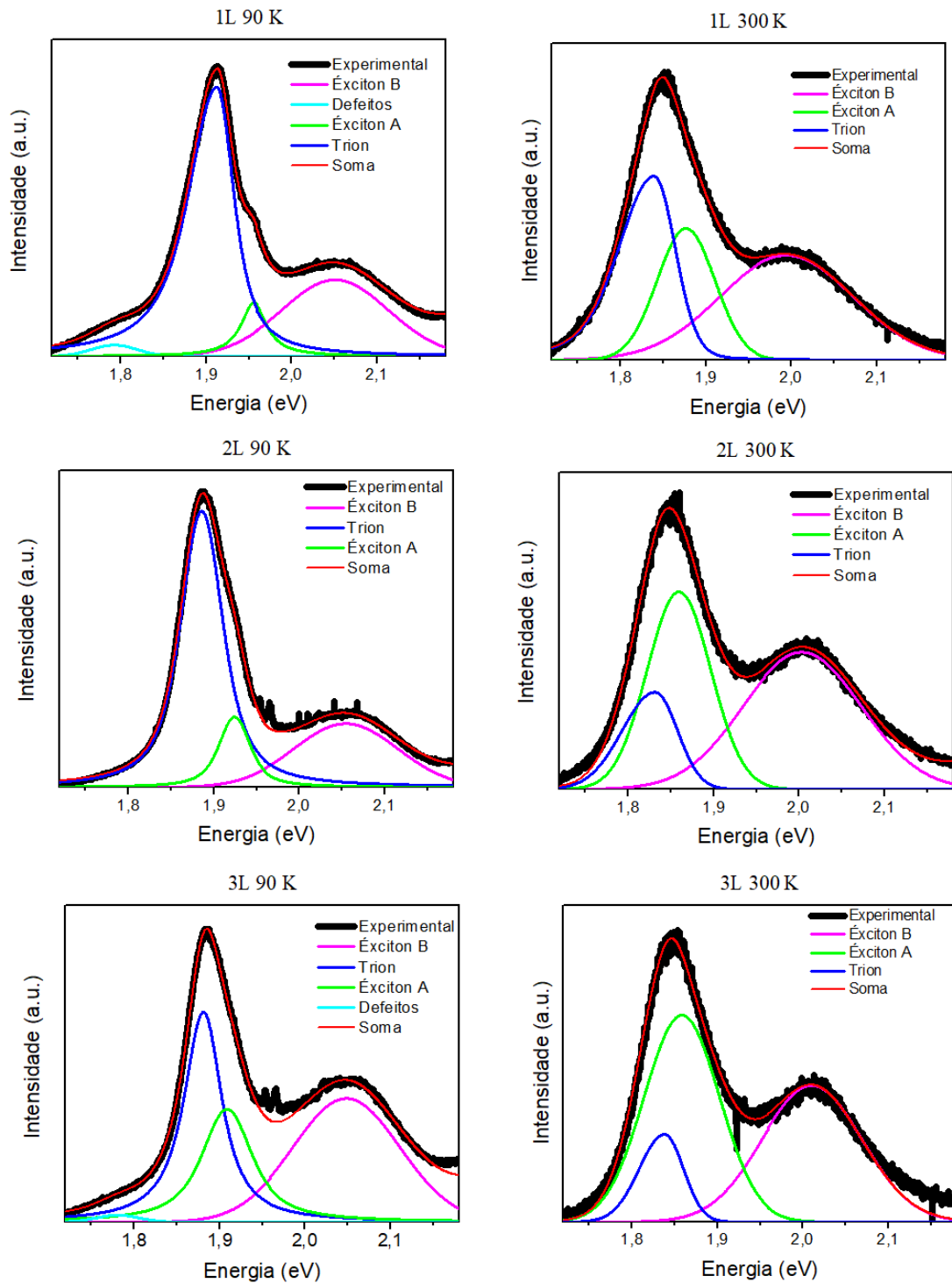


Figura 5.6 Ajustes para os espectros de fotoluminescência da amostra B de MoS₂. A coluna da esquerda é referente a medidas a 90 K enquanto que a coluna da direita é referente a medidas a 300K e, de cima para baixo, regiões de uma camada, duas camadas e três camadas.

Fizemos os ajustes para todas as temperaturas e espessuras mensuradas e avaliamos o deslocamento dos éxcitons e do trion. Mas, por terem energias muito próximas, éxciton A e trion acabam tendo uma análise menos precisa. Dessa forma,

optamos por analisar apenas a variação com a temperatura do éxciton B. A *figura 5.7* mostra a energia do éxciton B em função da temperatura para monocamada, bicamada e tricamada, encontrada através dos ajustes feitos nos espectros experimentais e indicada pelos pontos pretos nos gráficos. As curvas tracejadas, em roxo, vermelho e azul, são ajustes reproduzidos com a equação de O'Donnel e Chen [81], apresentada na seção 3.4. A *tabela 5.1* mostra os valores encontrados para os parâmetros ajustáveis E_0 , S e E_p .

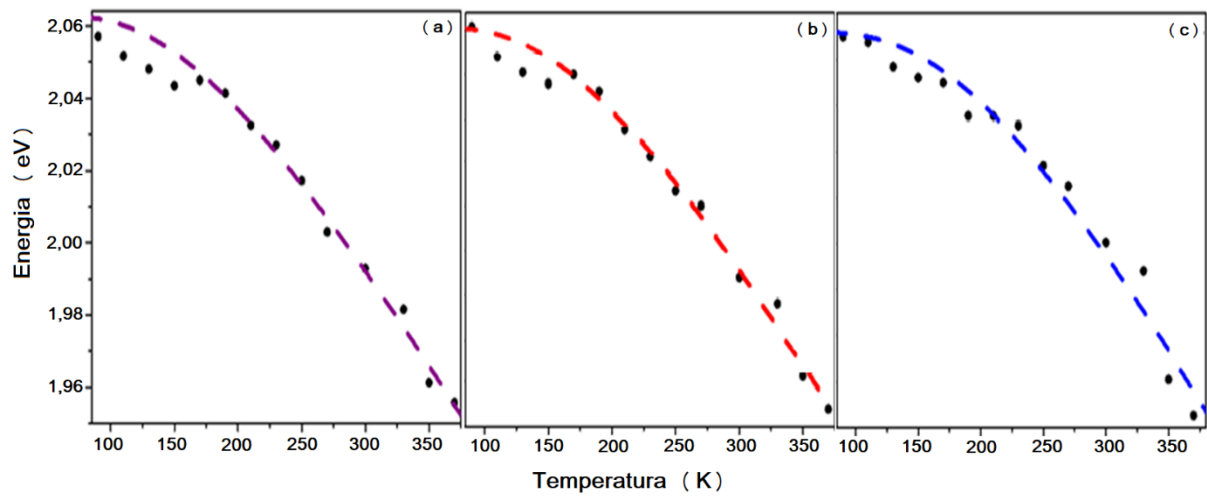


Figura 5.7 Dependência da energia do éxciton B com a temperatura para (a) monocamada, (b) bicamada e (c) tricamada. Os pontos pretos são referentes as energias do éxciton B obtidas para cada temperatura e as curvas tracejadas são traçadas usando a expressão de O'Donnel e Chen [81].

Número de Camadas	E_0	S	E_p
1	$2,063 \pm 0,003$	$3,7 \pm 0,3$	$0,046 \pm 0,002$
2	$2,061 \pm 0,007$	$3,3 \pm 0,6$	$0,049 \pm 0,001$
3	$2,056 \pm 0,005$	$3,3 \pm 0,5$	$0,055 \pm 0,001$

Tabela 5.1 Coeficientes dos parâmetros ajustáveis E_0 , S e E_p encontrados com o ajuste realizado empregando a equação de O'Donnel e Chen [81].

Observando a *figura 5.7* e a *tabela 5.1*, vemos que a expressão semiempírica de O'Donnel e Chen consegue fitar com grande precisão os resultados experimentais, tendo concordância para as três espessuras mensuradas. Podemos

ver uma tendência da energia do éxciton a 0 K, E_0 , e da constante adimensional de acoplamento, S , de diminuírem com o aumento do número de camadas no contraponto em que a energia média dos fônons escala com a espessura do MoS₂.

5.3 Raman Dependente da Temperatura

Estudar como os modos Raman de uma amostra se comportam com a variação da temperatura é importante para entender efeitos anarmônicos de um material. Outra vantagem deste estudo é poder usar a variação térmica dos modos vibracionais para descrever a temperatura local de um cristal. Para seguir ambas abordagens, fizemos diversas medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura na *amostra A* e na *amostra B* para as diferentes espessuras apontadas em ambos os filmes de MoS₂. A *figura 5.8* mostra os espectros obtidos para as medidas feitas sobre a região de monocamada. Temos três gráficos que representam três situações diferentes, o primeiro, da esquerda, apresenta medidas feitas na janela de 80 K a 450 K, estas medidas foram feitas na *amostra A*. O segundo, do centro, apresenta medidas feitas na janela de 300 K a 460 K, também na *amostra A*. O terceiro, da direita, apresenta medidas na *amostra B* na janela de 300 K a 440 K. Escolhemos apresentar apenas os espectros referentes a monocamada para fugir da monotonia de figuras semelhantes e repetitivas. Para as demais espessuras serão apresentados apenas as figuras referentes às análises das medidas experimentais.

De uma forma geral, fizemos medidas em uma janela de temperaturas mais abrangente para extrair informações de processos anarmônicos das várias espessuras do floco de MoS₂; e medidas em uma janela mais restrita, com temperaturas maiores que a ambiente, para calcular o Coeficiente Linear de Temperatura (CLT), como feito na literatura. Escolhemos temperaturas maiores que a ambiente, pois, como visto na seção 3.3, a variação da energia dos fônons deve escalar linearmente com a temperatura nesta faixa, entregando resultados mais precisos para o CLT. Nesta janela de temperaturas foram feitas medidas em duas amostras diferentes para vermos como tal coeficiente é sensível à qualidade da amostra.

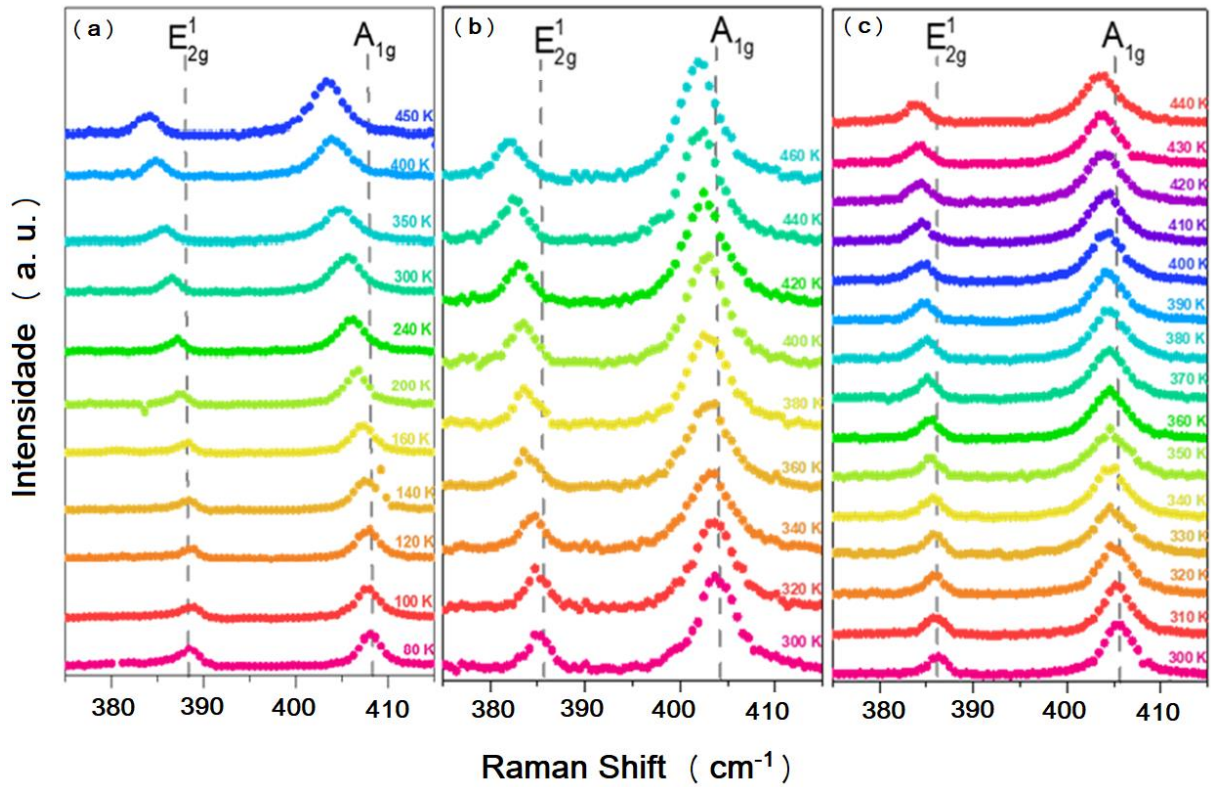


Figura 5.8 Medidas experimentais de espectroscopia Raman em função da temperatura do MoS₂. (a) medidas realizadas sobre uma monocamada de MoS₂ na amostra A na janela de 80 K a 450 K, (b) medidas na janela de 300 K a 460 K da mesma amostra e (c) medidas sobre a amostra B na janela de 300 K a 440 K.

Com o aumento da temperatura, podemos perceber um deslocamento para frequências menores dos modos Raman ativos A_{1g} e E'_{2g} do MoS₂. Para avaliar precisamente a posição destes modos, ajustamos os espectros experimentais com Lorentzianas para ambos os picos. Começaremos discutindo o CLT, χ na equação 2.8. A *figura 5.9* mostra as posições dos picos A_{1g} e E'_{2g} encontradas através dos ajustes Lorentzianos nas curvas experimentais para cada temperatura. Estas posições são mostradas pelos pontos nos gráficos. As curvas tracejadas representam uma regressão linear, sendo a inclinação destas retas o coeficiente linear de temperatura. As *figuras 5.9 a) e b)* apresentam resultados referentes aos modos A_{1g} e E'_{2g} , respectivamente, para as regiões de 1, 2, 3, 4, 7, 8 e 20 camadas da *amostra A*. As *figuras 5.9 c) e d)* apresentam resultados referentes aos modos A_{1g} e E'_{2g} , respectivamente, para regiões de monocamada, bicamada e tricamada da *amostra B*.

Os resultados encontrados para os CLT são apresentados na *tabela 5.2*. Como podemos perceber, os coeficientes relacionados ao E_{2g}^1 são sempre maiores que os coeficientes associados ao modo A_{1g} .

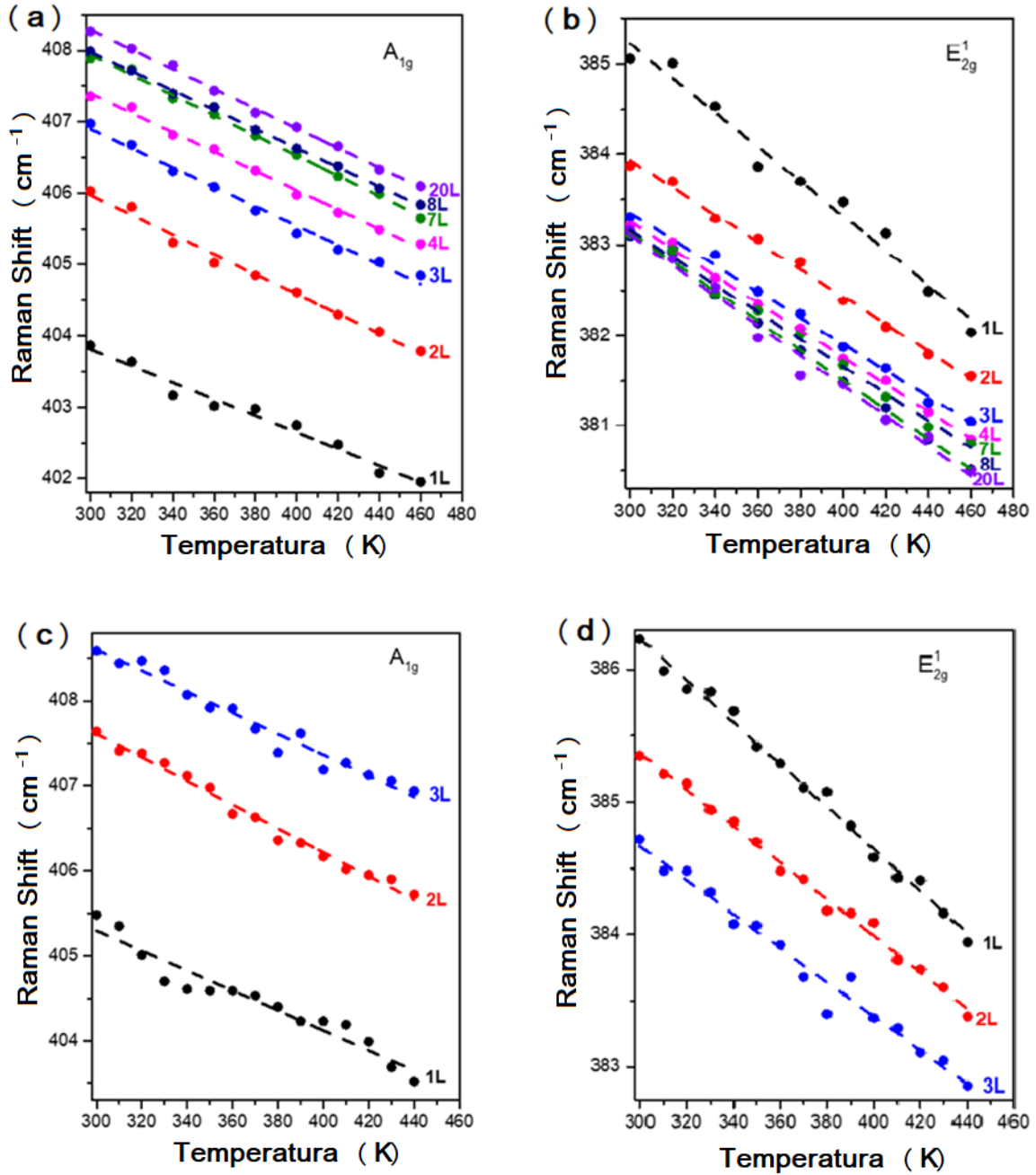


Figura 5.9 Dependência térmica dos modos ativos em Raman A_{1g} e E_{2g}^1 do MoS_2 . Os pontos representam medidas experimentais enquanto as curvas tracejadas representam regressões lineares. (a) e (b) para as regiões de 1, 2, 3, 4, 7, 8 e 20 camadas da amostra A (c) e (d) para regiões de 1, 2 e 3 camadas da amostra B.

Número de Camadas	$\chi A_{1g} \left(\frac{cm^{-1}}{K} \right)$		$\chi E_{2g}^1 \left(\frac{cm^{-1}}{K} \right)$	
	<i>Amostra A</i>	<i>Amostra B</i>	<i>Amostra A</i>	<i>Amostra B</i>
1	-0,0116 +/- 0,0007	-0,0117 +/- 0,0008	-0,019 +/- 0,001	-0,0159 +/- 0,0004
2	-0,0138 +/- 0,0005	-0,0139 +/- 0,0004	-0,0151 +/- 0,0004	-0,0138 +/- 0,0003
3	-0,0135 +/- 0,0005	-0,0124 +/- 0,0006	-0,0145 +/- 0,0004	-0,0128 +/- 0,0006
4	-0,0135 +/- 0,0003		-0,0149 +/- 0,0003	
7	-0,0141 +/- 0,0003		-0,0164 +/- 0,0003	
8	-0,0135 +/- 0,0002		-0,0150 +/- 0,0004	
20	-0,0138 +/- 0,0003		-0,0166 +/- 0,0008	

Tabela 5.2 Coeficientes lineares de Temperatura para os modos ativos em Raman A_{1g} e E_{2g}^1 do MoS₂.

Os valores de χ referentes ao modo A_{1g} são praticamente os mesmos para as duas amostras em todas as regiões comparáveis. Já os valores de χ para o modo E_{2g}^1 são sempre maiores na *amostra A*. Para tentar assimilar esta diferença às características do MoS₂, primeiro temos que ver o que difere nas duas amostras, uma vez que se trata do mesmo cristal sobre o mesmo substrato. Podemos descartar a área das amostras, uma vez que efeitos térmicos de superfície são relevantes apenas para temperaturas na ordem de 10 K [82]. As medidas foram feitas em diversos pontos do cristal, o que descarta o efeito de impurezas externas, tais como detritos de cola dos processos de fabricação ou efeitos de dobras e/ou bolhas na membrana depositada sobre o substrato. Dessa forma, a terceira hipótese que podemos elaborar é acerca da densidade de defeitos no material.

Como já mencionado, o espectro de fotoluminescência de uma monocamada de MoS₂ a 90 K apresenta uma intensidade considerável do pico associado a defeitos [83]. Pensando nisso, fizemos medidas de fotoluminescência das duas amostras a 90 K; os espectros são apresentados na *figura 5.10*. Como podemos ver nesta figura, a *amostra A* possui uma intensidade de éxcitons ligados a defeitos, curva D nos gráficos, muito maior que a *amostra B* e uma inversão da relação de intensidades entre éxciton A e trion, curvas A e T, respectivamente.

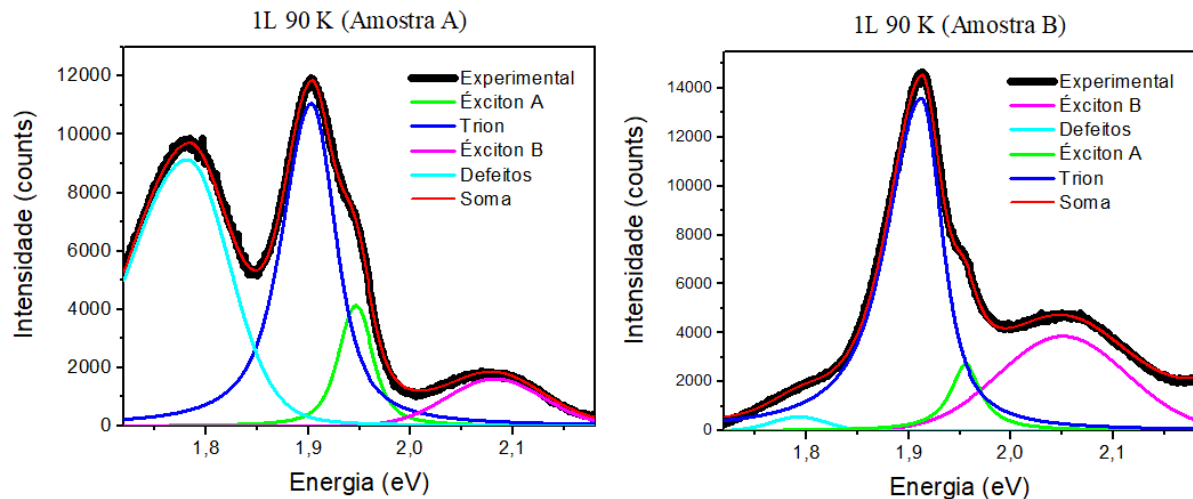


Figura 5.10 Espectros de fotoluminescência de monocamadas de MoS_2 para as amostras A e B na temperatura de 90 K. As curvas em ciano, azul, verde e rosa, representam a intensidade de éxcitons ligados a defeitos, trions, éxcitons A, éxcitons B, respectivamente. Em vermelho, temos a soma das contribuições dos picos, e em preto, as medidas experimentais.

Fazendo uma análise qualitativa, vemos que a amostra com maior intensidade do pico de fotoluminescência D, sugerindo uma maior densidade de defeitos, apresenta um CLT maior para o modo E_{2g}^1 . Este modo Raman sofre um deslocamento para o vermelho com o aumento de defeitos no cristal [84], e ao que tudo indica, este deslocamento escala com a temperatura. Por isso, nossa hipótese é que o CLT do modo E_{2g}^1 é dependente da qualidade da amostra, ou seja, tem uma dependência significativa na quantidade de defeitos presentes, fazendo com que os resultados encontrados para o filme de MoS_2 sejam divergentes, como os listados na literatura, *tabela 2.1*.

5.3.1 Efeitos Anarmônicos

Como apresentado na seção 3.3, a variação causada na frequência dos fônons por efeitos térmicos pode ser relacionada a processos de espalhamento fônon-fônon. Para estudar estes processos não-harmônicos, utilizamos os dados coletados nos experimentos de espectroscopia Raman sobre a *amostra A* na janela de 80 K a 450 K. Pois, nesta janela, que engloba temperaturas menores que a ambiente, a aproximação linear da variação da frequência dos fônons deixa de ser válida. Para

estimar a contribuição dos processos de interação entre fônons no deslocamento dos modos A_{1g} e E_{2g}^1 do MoS₂, nós usamos o modelo desenvolvido por Klemens para três fônons [28] e estendido por Balkanski *et al.* para quatro fônons [27]. Para isso, ajustamos os modos A_{1g} e E_{2g}^1 com Lorentzianas nos espectros Raman coletados, e plotamos a posição dos picos com a temperatura para as regiões de 1, 2, 3, 4, 7, 8 e 20 camadas e, por fim, ajustamos com a equação de Balkanski *et al.*

$$\omega(T) = \omega_0 - C_1 \left[\frac{2}{e^{\frac{c\hbar\omega_0}{2K_B T}} - 1} + 1 \right] - C_2 \left[\frac{3}{e^{\frac{c\hbar\omega_0}{3K_B T}} - 1} + \frac{3}{(e^{\frac{c\hbar\omega_0}{3K_B T}} - 1)^2} + 1 \right]. \quad (5.5)$$

Esta equação já foi apresentada na seção 3.3, mas a reeditamos com a inserção da constante c nos expoentes dos denominadores. Esta constante nada mais é que a velocidade da luz em unidades de cm/s , ela cria a correlação de unidades entre experimento e teoria, fazendo com que $\omega(T)$ e ω_0 sejam dados em cm^{-1} . As constantes C_1 e C_2 são parâmetros ajustáveis que representam as contribuições dos processos de três e quatro fônons para o deslocamento das frequências, respectivamente. A *figura 5.11* mostra as posições dos picos A_{1g} e E_{2g}^1 encontradas através dos ajustes Lorentzianos nas curvas experimentais para cada temperatura. As curvas tracejadas representam o ajuste feito com a equação 5.5. Os parâmetros C_1 , C_2 e ω_0 encontrados com o ajuste são apresentados na *tabela 5.3*.

Vemos que, para os modos A_{1g} e E_{2g}^1 , a intensidade relativa entre os processos de quatro e três fônons, C_2/C_1 , é praticamente constante em todas as espessuras; sendo o processo de quatro fônons da ordem de 1% da magnitude do processo de três fônons. Isto é bem razoável, uma vez que o espalhamento de quatro partículas é menos provável por ser um termo de interação de segunda ordem com a temperatura. Além disso, o decaimento de um fônon óptico em dois outros acústicos, com metade da energia e vetores de onda contrários, só exige que existam estados com esta energia na dispersão de fônons; já o decaimento de um fônon óptico em três acústicos, com um terço da energia, exige que existam estados com tal energia, mas com velocidades de grupo diferentes para cumprir o prerequisite da conservação do momento.

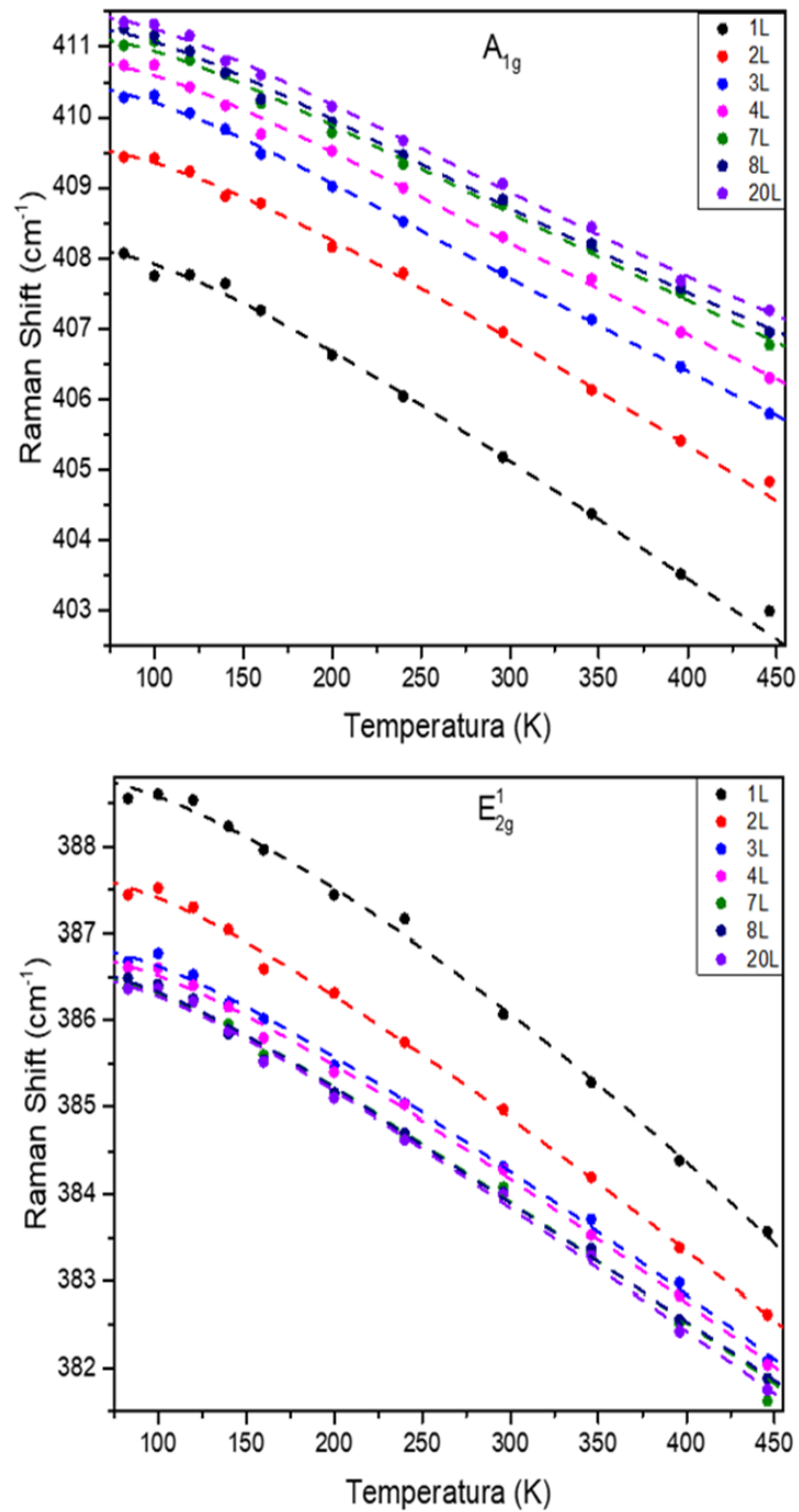


Figura 5.11 Dependência térmica dos modos ativos em Raman A_{1g} e E_{2g}^1 para a amostra A de MoS₂. Os pontos representam medidas experimentais enquanto as curvas tracejadas representam ajustes feitos com a equação de Balkanski et al. [27].

Número de Camadas	ω_0 (cm^{-1})		C_1 (cm^{-1})		C_2 (cm^{-1})	
	A_{1g}	E_{2g}^1	A_{1g}	E_{2g}^1	A_{1g}	E_{2g}^1
1	408,16 +/- 0,05	388,84 +/- 0,01	2,3 +/- 0,4	1,9 +/- 0,1	0,02 +/- 0,06	0,06 +/- 0,04
2	409,59 +/- 0,04	387,68 +/- 0,05	2,1 +/- 0,3	1,9 +/- 0,4	0,01 +/- 0,05	0,03 +/- 0,04
3	410,46 +/- 0,03	386,92 +/- 0,03	2,1 +/- 0,3	1,9 +/- 0,2	0,01 +/- 0,03	0,02 +/- 0,03
4	410,79 +/- 0,06	386,81 +/- 0,04	2,1 +/- 0,3	1,9 +/- 0,1	0,01 +/- 0,05	0,02 +/- 0,02
7	411,12 +/- 0,06	386,62 +/- 0,05	2,0 +/- 0,3	2 +/- 0,3	0,01 +/- 0,03	0,01 +/- 0,04
8	411,31 +/- 0,05	386,57 +/- 0,04	2,0 +/- 0,3	2,2 +/- 0,4	0,01 +/- 0,04	0,01 +/- 0,04
20	411,43 +/- 0,04	386,55 +/- 0,02	2,0 +/- 0,3	2,1 +/- 0,4	0,01 +/- 0,04	0,01 +/- 0,03

Tabela 5.3 Parâmetros encontrados para o ajuste com a equação de Balkanski et al. da variação dos picos Raman A_{1g} e E_{2g}^1 com a temperatura.

5.3.2 Segundo Ajuste

Utilizamos uma segunda abordagem com o conjunto de medidas de espectroscopia Raman realizadas na *amostra A* na janela de 80 K a 450 K, onde estudamos apenas o comportamento dos modos Raman com a temperatura sem preocupar com o sentido físico na descrição do deslocamento dos picos. Para isso, ajustamos os gráficos referentes as posições dos modos A_{1g} e E_{2g}^1 com a temperatura utilizando a equação empírica de Cui et al. [75], apresentada na seção 3.4,

$$\omega(T) = \omega_0 + \frac{C}{e^{\frac{D\hbar\omega_0}{k_B T}} - 1}. \quad (5.6)$$

O intuito de utilizar esta equação para o ajuste é encontrar os parâmetros livres C e D , para, mais adiante neste trabalho, poder inverter esta equação e obter a temperatura em função da posição dos picos Raman e dos parâmetros já caracterizados. Dessa forma, fizemos tais ajustes para as regiões de 1, 2, 3, 4 e 20 camadas, *figura 5.12*. Os parâmetros C e D encontrados com os ajustes são apresentados na *tabela 5.4*. Foram usados os valores de ω_0 extraídos do ajuste com a equação de *Balkanski et al.*.

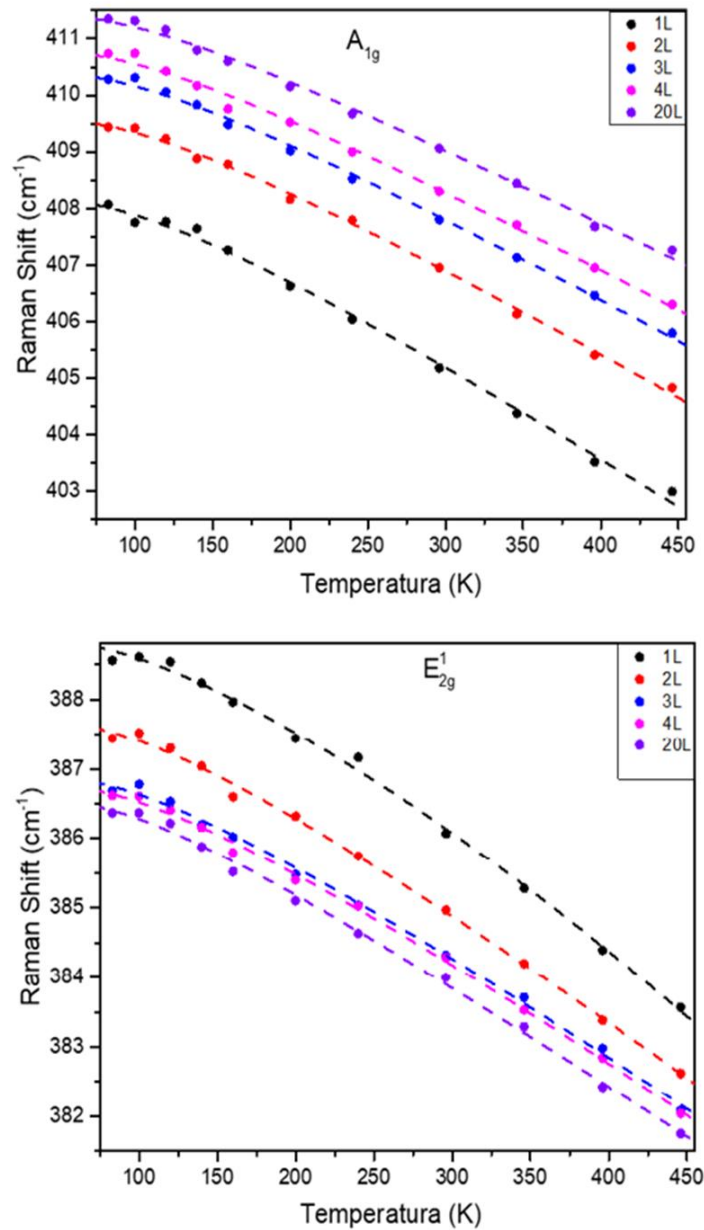


Figura 5.12 Dependência térmica dos modos ativos em Raman A_{1g} e E_{2g}^1 da amostra A de MoS_2 . Os pontos representam medidas experimentais enquanto as curvas tracejadas representam ajustes feitos com a equação de Cui et al. [75].

Número de Camadas	C (cm^{-1})		D	
	A_{1g}	E_{2g}^1	A_{1g}	E_{2g}^1
1	5,7 +/- 0,9	7,9 +/- 0,8	0,54 +/- 0,06	0,74 +/- 0,03
2	4,8 +/- 0,6	5,0 +/- 0,9	0,51 +/- 0,02	0,55 +/- 0,06
3	2,7 +/- 0,6	4,1 +/- 0,6	0,34 +/- 0,08	0,50 +/- 0,04
4	2,3 +/- 0,8	4,2 +/- 0,5	0,30 +/- 0,05	0,52 +/- 0,01
20	2,1 +/- 0,6	3,7 +/- 0,9	0,29 +/- 0,07	0,45 +/- 0,02

Tabela 5.4 Parâmetros encontrados para o ajuste com a equação empírica de Cui et al. da variação dos picos Raman A_{1g} e E_{2g}^1 com a temperatura.

5.4 Raman e Fotoluminescência Dependentes da Potência de Excitação

Quando incidimos o laser sobre o MoS₂, para experimentos de Raman e fotoluminescência, parte da intensidade da radiação eletromagnética é absorvida pelo material e interage com os fônons da rede gerando calor no meio. Dessa forma, experimentos ópticos causam variação local da temperatura da amostra. E, como já vimos, a temperatura, por sua vez, causa mudança na energia dos fônons e dos éxcitons. Para computar esta variação, fizemos medidas de Raman e fotoluminescência dependentes da potência do laser de excitação nas amostras A e B, respectivamente, nas regiões de 1, 2, 3, 4 e 20 camadas. A *figura 5.13 a)* mostra os espectros normalizados para as medidas Raman sobre a região de monocamada; a seta lateral a direita representa o sentido do aumento da potência do laser, indo de 2,5 μW a 2,25 mW . As linhas pontilhadas são guias para os olhos para acompanharmos a evolução dos modos A_{1g} e E_{2g}^1 . A *figura 2.13 b)* mostra os espectros de fotoluminescência em torno da energia do éxciton B para uma

monocamada de MoS₂; novamente, a seta a direita da figura representa o sentido de aumento da potência do laser de excitação.

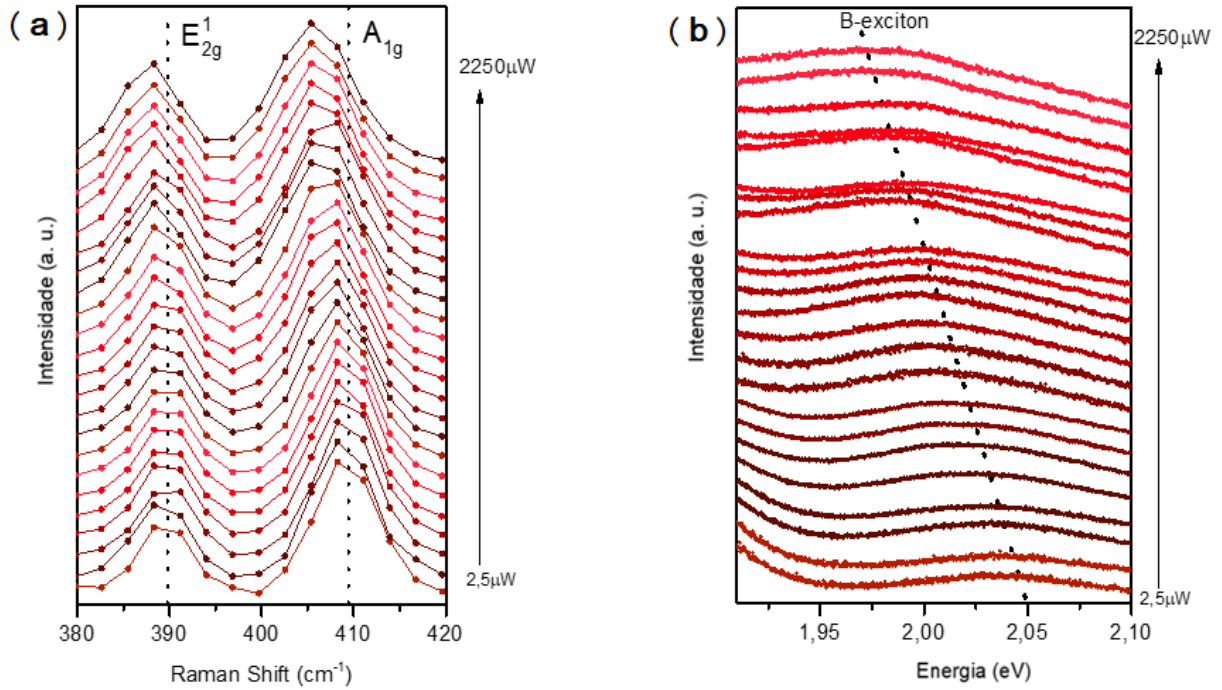


Figura 5.13 Medidas experimentais de **a)** espectroscopia Raman e **b)** espectroscopia de fotoluminescência em função da potência do laser de excitação para uma monocamada de MoS₂.

A potência causa o mesmo efeito visto nas medidas em função da temperatura, um desvio na posição dos picos de Raman e na posição do éxciton B. Dessa forma, ajustamos estes espectros com Lorentzianas, para os modos A_{1g} e E_{2g}^1 , e com uma Gaussiana para o éxciton. As posições encontradas para os picos Raman em função da potência do laser são apresentadas na *figura 5.14 a)* para o modo A_{1g} e na *figura 5.14 b)* para o modo E_{2g}^1 . Como na descrição com a temperatura, computamos o coeficiente de variação linear, desta vez, o Coeficiente Linear da Potência (CLP). Para isso, fizemos uma regressão linear nos gráficos para cada espessura; linha tracejada nas figuras. Os valores para os CLP são listados na *tabela 5.5*. A dependência das energias do éxciton B com a potência, encontrada com os ajustes gaussianos, é apresentada na *figura 5.15*.

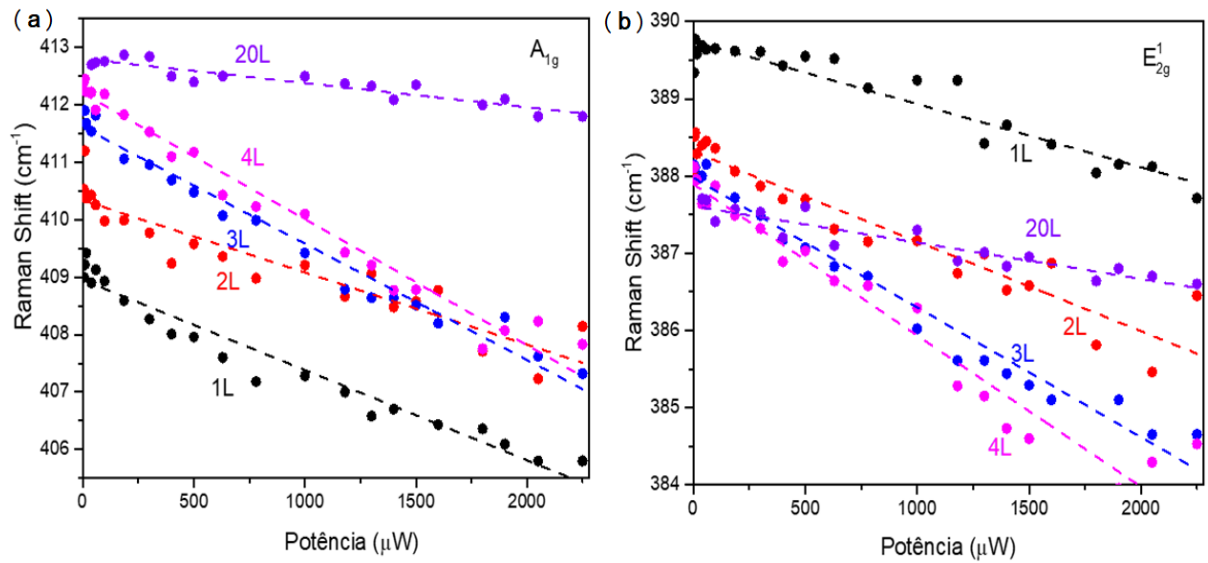


Figura 5.14 Dependência da frequência dos modos ativos em Raman **a)** A_{1g} e **b)** E_{2g}^1 com a potência do laser de excitação. Os círculos sólidos representam medidas experimentais e cada cor representa uma espessura da amostra de MoS₂, as curvas tracejadas são regressões lineares aplicadas aos dados.

Número de Camadas	CLP $A_{1g} \left(\frac{cm^{-1}}{\mu W} \right)$	CLP $E_{2g}^1 \left(\frac{cm^{-1}}{\mu W} \right)$
1	-0,00157 +/- 0,00007	-0,00081 +/- 0,00006
2	-0,00126 +/- 0,00009	-0,00116 +/- 0,00009
3	-0,00203 +/- 0,00008	-0,00168 +/- 0,00006
4	-0,00219 +/- 0,00008	-0,00196 +/- 0,00009
20	-0,00042 +/- 0,00004	-0,00047 +/- 0,00005

Tabela 5.5 Coeficientes lineares de potência para os modos ativos em Raman A_{1g} e E_{2g}^1 do MoS₂.

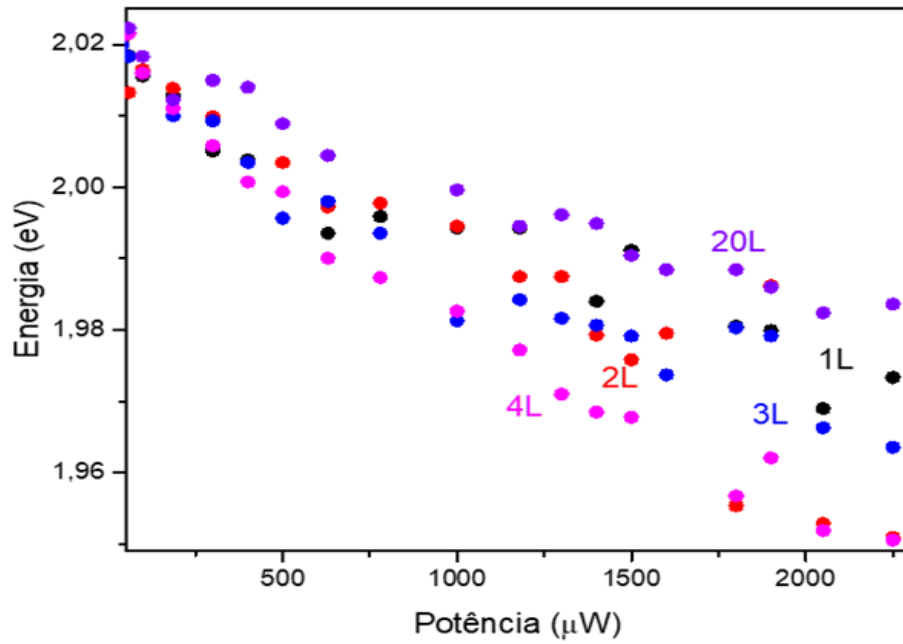


Figura 5.15 Dependência da energia do éxciton B com a potência do laser de excitação.

Usamos estas medidas para calcular a temperatura local da amostra na região incidida pelo laser. Para isso, invertemos as equações de O'Donnel e Chen e Cui *et al.* para escrevermos a temperatura em função da energia dos éxcitons e em função da frequência dos fônons, respectivamente. Invertendo a equação de O'Donnel e Chen, encontramos

$$T(E_B) = \frac{E_p}{2k_B} \left[\operatorname{acoth} \left(\frac{E_0 - E_B}{SE_p} + 1 \right) \right]^{-1}. \quad (5.7)$$

$E_B = E_B(P)$ é a energia do éxciton B para uma dada potência P. E_0 , S e E_p são as constantes já estabelecidas, com os experimentos de fotoluminescência dependente da temperatura, para monocamada, bicamada e tricamada; seus valores são apresentados na *tabela 5.1*.

Invertendo a equação de Cui *et al.*, conseguimos a equação:

$$T(\omega) = D\omega_0 \frac{hc}{k_B} \left[\ln \left(1 + \frac{C}{\omega_0 - \omega} \right) \right]^{-1}. \quad (5.8)$$

onde $\omega = \omega(P)$ é a frequência de um modo Raman para uma determinada potência P do laser de excitação. ω_0 , C , D são as constantes estabelecidas anteriormente e encontradas nas tabelas 5.2 e 5.3.

Usamos os pontos encontrados experimentalmente, mostrados nas figuras 5.14 a) e 5.14 b), para calcular a temperatura local em função da potência do laser, empregando a equação 5.8. Usamos, também, as energias do éxciton B mostradas na figura 5.15 para calcular a temperatura da amostra em função da potência utilizando a equação 5.7; esta segunda via do cálculo da temperatura foi feita com o objetivo de comparar os resultados por métodos diferentes. A figura 5.16 a) apresenta os resultados para a temperatura em função da potência calculada através da posição dos picos A_{1g} (pontos) e E_{2g}^1 (estrelas); as retas são guias para os olhos para acompanharmos a evolução da temperatura para o modo A_{1g} . O modo E_{2g}^1 apresenta uma dependência menor com a potência frente ao modo A_{1g} , refletindo em temperaturas menores no gráfico, principalmente para monocamada e bicamada. Esta é uma manifestação de tensão no filme de MoS₂. Esta tensão é induzida quando a expansão do material, causada pelo aquecimento local, é impedida devido à parcela da amostra que não absorve calor do laser e está ligado ao substrato [85]. A figura 5.16 b) apresenta os resultados para a temperatura em função da potência calculada através da energia do éxciton B (pontos). Vemos que ambos os resultados concordam com a progressão da temperatura nas regiões de monocamada e bicamada; e apresentam certa diferença para tricamada, que pode estar relacionado aos parâmetros livres encontrados no ajuste com a equação de O'Donnell e Chen [81].

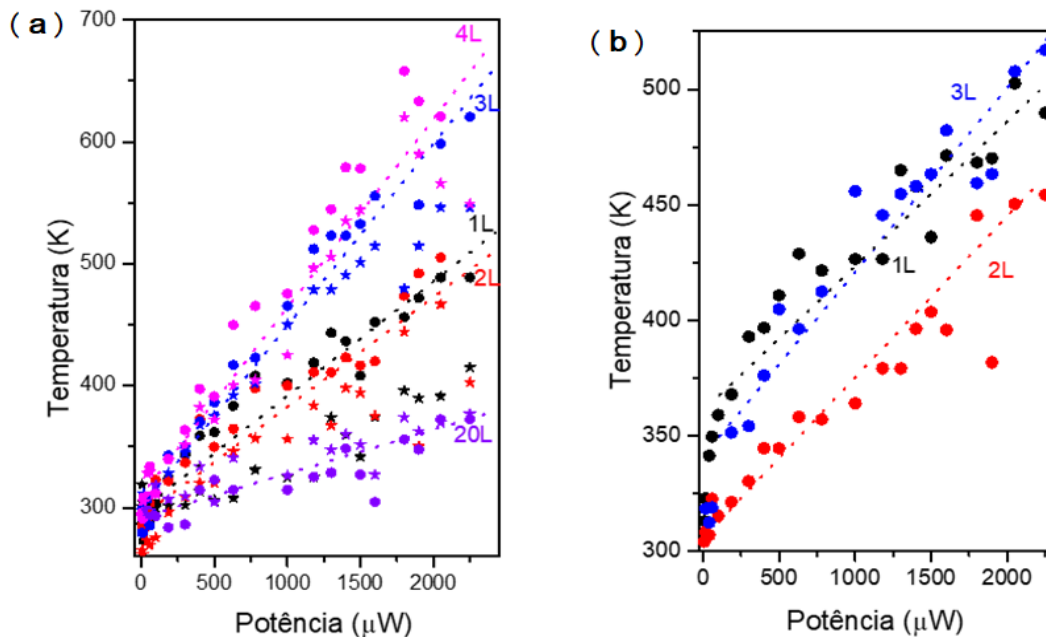


Figura 5.16 Temperatura local da amostra de MoS₂ em função da potência do laser de excitação. **a)** apresenta os resultados obtidos através de medidas Raman e **b)** de medidas de fotoluminescência.

5.5 Condutividade Térmica

Quando incidimos nossa amostra de MoS_2 com o laser, parte do calor gerado na amostra é transportado ao longo do plano do material e parte é transferido para o substrato. Dessa forma, no estado de equilíbrio, o balanço da quantidade de calor no filme de MoS_2 é

$$Q_G - (Q_s + Q_a) = 0. \quad (5.9)$$

Onde Q_G é o calor gerado pelo laser,

$$Q_G = \iiint dV q_G. \quad (5.10)$$

Em que q_G é o fluxo de calor gerado por unidade de volume.

Q_s é o calor perdido para o substrato, sua intensidade depende de fatores como pressão e irregularidades da junção amostra/substrato,

$$Q_s = \iint dA q_s. \quad (5.11)$$

Q_a é o calor que sai da região de interesse fluindo pelo material,

$$Q_a = \iint dA q_a. \quad (5.12)$$

onde q_s e q_a são fluxos de calor perdidos por unidades de área.

Na seção 3.3 apresentamos os conceitos teóricos da condutividade térmica, onde vimos que o calor transportado em um material segue a lei de Fourier para a condução térmica, equação 3.36, dessa forma

$$q_a = -k \nabla T, \quad (5.13)$$

onde k é a condutividade térmica.

E da equação de Newton para trocas interfaciais [86], tiramos

$$q_s = g(T - T_0), \quad (5.14)$$

onde g é a condutância térmica interfacial. Mensuramos esta constante experimentalmente, os métodos empregados são apresentados no *Apêndice C*; o valor encontrado foi de 1,21 MW/m²K.

Substituindo 5.10, 5.11 e 5.12 em 5.9, temos

$$\iiint dV q_G = \iint dA \cdot (-k \nabla T) + \iint dA g (T - T_0). \quad (5.15)$$

Usando o teorema do divergente, escrevemos

$$\iiint dV q_G = \iiint dV \nabla(-k \nabla T) + \iiint dV \frac{1}{h} g (T - T_0). \quad (5.16)$$

onde h é a espessura do MoS₂. Podemos nos desfazer das integrais, ficando com a equação de condução do calor na forma diferencial

$$q_G + \nabla(k \nabla T) - \frac{1}{h} g (T - T_0) = 0. \quad (5.17)$$

Trabalhamos com o aquecimento por um feixe Gaussiano do laser, este gera calor na amostra com o perfil [87]

$$q_G = \frac{P'}{\pi r_0^2 h_0} e^{-\frac{r^2}{r_0^2}}, \quad (5.18)$$

onde P' é a potência do laser absorvida pela amostra, r_0 é o raio efetivo do laser (calculado no apêndice B) e h_0 é a espessura de uma monocamada de MoS₂. Para encontrarmos P' levamos em consideração a potência de excitação do laser, P , a fração que é perdida pelo processo de reflexão na interface MoS₂-atmosfera e a potência que os filmes absorvem em determinada espessura, dessa forma

$$P' = (1 - e^{-\alpha h_0})(1 - R)e^{-(n-1)\alpha h_0} P. \quad (5.19)$$

onde α é o coeficiente de absorção do MoS₂ (calculado no apêndice A), R é a refletância na interface MoS₂-atmosfera ($R \sim 0,46$ [88]) e n refere-se à posição no eixo z da amostra, mensurada em camadas. Dessa forma, discretizamos a espessura dos filmes em número de camadas.

Como o aquecimento gerado na amostra é gaussiano, trabalhamos com a equação 5.17 em coordenadas cilíndricas, escrevendo $\nabla(k \nabla T)$ em tais coordenadas, encontramos

$$\nabla \cdot (k \nabla T) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k_r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(k_\theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right). \quad (5.20)$$

Consideramos a amostra isotrópica no plano, o que implica em $\frac{\partial T}{\partial \theta} = 0$.

Outra aproximação que fizemos foi desconsiderar a condução ao longo do eixo z, pois o gap de van der Waals age como um processo resistivo à condução do calor [21]. Dessa forma, levando 5.18, 5.19 e 5.20 em 5.17, encontramos

$$\frac{(1 - e^{-\alpha h_0})(1 - R)e^{-(n-1)\alpha h_0} P}{\pi r_0^2 h_0} e^{-\frac{r^2}{r_0^2}} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k_r \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{1}{h} g(T - T_0) = 0. \quad (5.21)$$

Esta é uma equação diferencial modificada de Bessel não homogênea. Para solucionar esta equação, devemos aplicar o método de Frobenius para encontrar uma solução homogênea e o método de variação dos parâmetros para encontrarmos uma solução particular. Estes passos nos levariam a uma análise numérica da condutividade térmica.

Para tornar o problema analítico, criamos uma solução forçada em que propomos que a temperatura, em primeira aproximação, tem o perfil gaussiano no plano da amostra e o perfil exponencial no eixo vertical da amostra. Pois, estamos aquecendo com uma fonte de perfil gaussiana, e a absorção do material faz com que a intensidade do laser diminua exponencialmente a medida em que penetra no meio. Propomos a solução

$$T = A e^{-\frac{r^2}{r_0^2}} e^{-(n-1)\alpha h_0} + T_0. \quad (5.22)$$

Substituindo 5.22 em 5.21, encontramos

$$A = \frac{(1 - e^{-\alpha h_0})(1 - R)e^{-(n-1)\alpha h_0} P}{\pi r_0^2 h_0} \left(\frac{1}{\frac{g}{h_0} - \frac{4k}{r_0^2} \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right)} \right). \quad (5.23)$$

Logo

$$T = \frac{(1 - e^{-\alpha h_0})(1 - R)e^{-(n-1)\alpha h_0} P}{\pi r_0^2 h_0} \left(\frac{1}{\frac{g}{h_0} - \frac{4k}{r_0^2} \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right)} \right) e^{-\frac{r^2}{r_0^2}} e^{-(n-1)\alpha h_0} + T_0. \quad (5.24)$$

Esta solução forçada que criamos não é solução da equação diferencial, pois consideramos A constante ao levar 5.22 em 5.21. Mas ela mostra como a equação de condução do calor age para modificar o perfil de temperatura que impusemos, que é justamente a ação da condutividade térmica. Dessa forma, podemos tomar este perfil modificado pelo balanço térmico, equação 5.24, como o perfil da temperatura na região incidida pelo laser. Para relacionar esta temperatura com as mensuradas experimentalmente levamos em consideração a temperatura média sobre o feixe do laser [89]

$$T_m = \frac{\iiint T e^{-\frac{r^2}{r_0^2}} r dr d\theta dz}{\iiint e^{-\frac{r^2}{r_0^2}} r dr d\theta dz}. \quad (5.25)$$

Como discretizamos o eixo z , podemos substituir o integral por um somatório sobre o número de camadas

$$T_m = \frac{\sum_{n=1}^N \int_0^\infty T e^{-\frac{r^2}{r_0^2}} r dr}{N \int_0^\infty e^{-\frac{r^2}{r_0^2}} r dr}. \quad (5.26)$$

Onde N é o número de camadas do filme de MoS_2 . Substituindo T e calculando a integral do denominador, encontramos

$$T_m = \frac{\sum_{n=1}^N \int_0^\infty \frac{(1-e^{-\alpha h_0})(1-R)e^{-(n-1)\alpha h_0} P}{\pi r_0^2 h_0} \left(\frac{1}{\frac{g}{h_0} - \frac{4k}{r_0^2} \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right)} \right) e^{-\frac{r^2}{r_0^2}} e^{-(n-1)\alpha h_0} e^{-\frac{r^2}{r_0^2}} r dr}{N \frac{r_0^2}{2}} + T_0. \quad (5.27)$$

Solucionando a integral do numerador, encontramos

$$T_m = T_0 + \frac{(1 - e^{-\alpha h_0})(1 - R)P \sum_{n=1}^N e^{-(n-1)\alpha h_0}}{4\pi h_0 k \left(\frac{g r_0^2}{h_0 k} + 2 \right) N}. \quad (5.28)$$

Esta equação é nossa proposta para extrair a condutividade térmica de filmes finos semicondutores através de medidas de espectroscopia Raman. Usamos esta expressão para ajustar os dados que obtivemos da temperatura em função da potência do laser encontrados na *figura 5.15 a*). A *figura 5.17 a*) mostra estes ajustes

para monocamada, bicamada, tricamada, quatro camadas e vinte camadas. A *figura 5.17 b)* traz os valores encontrados para a condutividade térmica do MoS₂ para cada uma das espessuras mensuradas e nos permite avaliar sua evolução com o número de camadas.

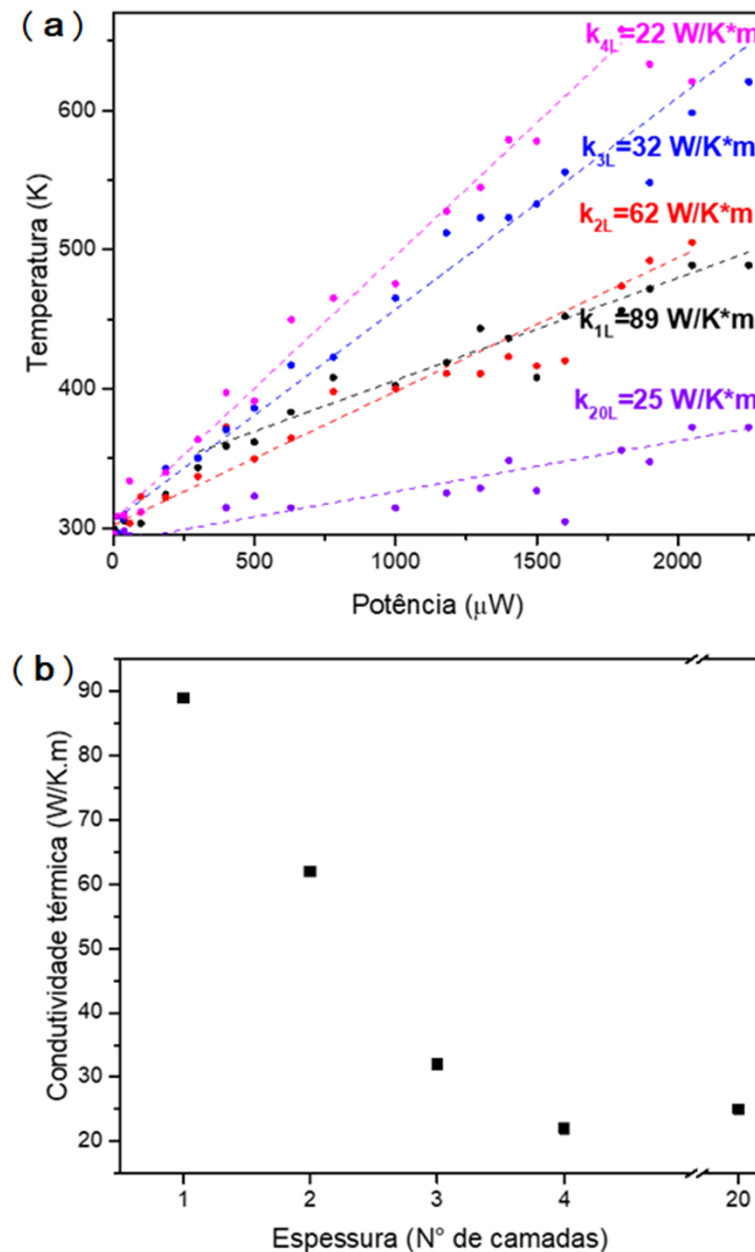


Figura 5.17 Condutividade térmica do MoS₂. Em *a)* temos os ajustes realizados nos dados da dependência da temperatura local da amostra com a potência do laser de excitação para a monocamada (preto), bicamada (vermelho), tricamada (azul), quatro camadas (rosa) e vinte camadas (roxo); estes ajustes foram feitos com a equação 5.28 e são representados pelas curvas tracejadas no gráfico. Em *b)* temos a dependência da condutividade térmica com o número de camadas do filme de MoS₂.

Vemos que a condutividade térmica diminui com o aumento da espessura do material. Acreditamos que a diminuição de dimensionalidade, de 3D para 2D, cause uma supressão dos modos acústicos perpendiculares ZA, refletindo em uma diminuição de processos Umklapp com a diminuição da espessura da amostra; como processos Umklapp podem resumir os processos resistivos em temperaturas altas, sua supressão resulta em um aumento da condutividade.

6 Conclusão

Neste trabalho nós estudamos as propriedades térmicas de filmes finos e monocamadas de MoS₂. Nós produzimos amostras por esfoliação mecânica, sobre um gel viscoelástico, e transferimos para o substrato de Si/SiO₂, onde desenvolvemos um método para caracterizar o número de camadas do filme através da absorção do modo Raman do silício. Este método de caracterização óptica se mostrou efetivo; e se diferencia dos modelos presentes na literatura por permitir uma identificação de amostras com mais de dez camadas, algo antes permitido apenas por técnicas de contato, como a microscopia de força atômica.

Fizemos medidas de espectroscopia de fotoluminescência dependente da temperatura e ajustamos os espectros com formas de curva Voigt, para determinar as energias das quase-partículas características da emissão do MoS₂. Destes ajustes, plotamos a energia do éxciton B para cada temperatura e ajustamos com o modelo de O'Donnell e Chen [81], de onde extraímos a energia média dos fônons, a intensidade do acoplamento elétron-fônon e a energia de equilíbrio da monocamada, bicamada e tricamada de MoS₂. Com isso, introduzimos valores de referência à literatura.

Fizemos medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura da amostra e ajustamos as posições dos modos A_{1g} e E_{2g}^1 do MoS₂ com Lorentzianas, para determinar a dependência térmica destes modos. Fizemos medidas na janela de temperatura entre 300 K e 450 K, em duas diferentes amostras, e ajustamos as frequências dos picos A_{1g} e E_{2g}^1 com a temperatura através de um ajuste linear, de onde extraímos o coeficiente linear de temperaturas (CLT) para 1, 2, 3, 4, 7, 8 e 20 camadas. Os valores do CLT do modo E_{2g}^1 diferiram entre as amostras; nós associamos tal diferença à densidade de defeitos das amostras. Nós fizemos, também, medidas de espectroscopia Raman na janela de temperaturas entre 80 K e 450 K, onde usamos o modelo de Klemens [28,66] para determinar a intensidade dos processos de três e quatro fônons. Vimos que os processos anarmônicos dominantes são relacionados a três fônons, com o decaimento de um fônon óptico em três acústicos sendo responsável apenas por 1% dos processos.

Fizemos medidas de espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoluminescência em função da potência do laser de excitação. Onde, utilizando as

equações e os parâmetros de ajustes das medidas térmicas, conseguimos escrever a temperatura local da amostra em função da potência do laser de excitação. Vimos que ambas as medidas, Raman e fotoluminescência, concordam entre si para os valores encontrados para a variação da temperatura com a potência de excitação.

Fizemos o balanço de energia da amostra iluminada pelo laser, levando em consideração a quantidade de calor gerada pelo feixe gaussiano, a absorção da amostra, a dissipação de calor ao longo do filme e a troca de calor com o substrato. Com isso, obtivemos a equação de difusão do calor no cristal, uma equação diferencial modificada de Bessel não homogênea.

Para uma avaliação analítica, propusemos uma solução forçada para tal equação diferencial, levando em consideração a fonte de aquecimento gaussiana e a absorção exponencial do material. Usamos nossa solução para calcular a temperatura média sobre a área incidida pelo laser e conciliar a teoria aos valores experimentais. Com isso, criamos uma equação em que a condutividade térmica é um parâmetro de ajuste para os valores encontrados para a temperatura local da amostra em função da potência do laser de excitação. Fizemos o ajuste com tal equação para a monocamada, bicamada, tricamada, quatro camadas e vinte camadas e encontramos os valores de 89 W/m.K, 62 W/m.K, 32 W/m.K, 22 W/m.K e 25 W/m.K, respectivamente. Onde conciliamos o aumento da condutividade com a diminuição da espessura através da supressão do modo ZA com a diminuição do número de camadas.

Com a equação que propusemos e medidas de espectroscopia Raman dependentes da potência do laser de excitação, com uma segunda configuração experimental em que a densidade de energia sobre a amostra é diferente, criamos um sistema de duas equações e duas variáveis, a condutividade térmica e condutância interfacial. Onde, através de manipulações simples e substituindo k de uma equação em outra, encontramos a condutância interfacial $g = 1,21 \text{ MW/m}^2\text{K}$. Esses valores são condizentes com a literatura.

De uma forma geral, este trabalho cumpriu o objetivo principal de determinar a condutividade térmica de filmes finos e monocamada de MoS₂. Além disso, ele incrementa valores para o coeficiente linear de temperatura do MoS₂ à literatura, traz medidas do coeficiente de absorção deste material, valores para condutância interfacial entre MoS₂ e Si/SiO₂, uma análise teórica dos processos de

interação fônon-fônon, medidas da intensidade dos processos de decaimento de fônons ópticos e uma nova forma de caracterizar filmes finos de materiais bidimensionais.

Referências

- [1] Novoselov, Kostya S., et al. "Electric field effect in atomically thin carbon films." *Science* 306.5696 (2004): 666-669.
- [2] Papageorgiou, Dimitrios G., Ian A. Kinloch, and Robert J. Young. "Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites." *Progress in Materials Science* 90 (2017): 75-127.
- [3] Balandin, Alexander A. "Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials." *Nature Materials* 10.8 (2011): 569-581.
- [4] Yoon, Hyeun Joong, et al. "Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet." *Sensors and Actuators B: Chemical* 157.1 (2011): 310-313.
- [5] Schedin, Fredrik, et al. "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene." *Nature Materials* 6.9 (2007): 652-655.
- [6] Schwierz, Frank. "Graphene transistors." *Nature Nanotechnology* 5.7 (2010): 487.
- [7] Miao, Xiaochang, et al. "High efficiency graphene solar cells by chemical doping." *Nano Letters* 12.6 (2012): 2745-2750.
- [8] Wang, Qing Hua, et al. "Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides." *Nature Nanotechnology* 7.11 (2012): 699.
- [9] Huang, Xiao, Zhiyuan Zeng, and Hua Zhang. "Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications." *Chemical Society Reviews* 42.5 (2013): 1934-1946.
- [10] Sundaram, R. S., et al. "Electroluminescence in single layer MoS₂." *Nano Letters* 13.4 (2013): 1416-1421.
- [11] Mak, Kin Fai, et al. "Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor." *Physical Review Letters* 105.13 (2010): 136805.
- [12] Splendiani, Andrea, et al. "Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂." *Nano Letters* 10.4 (2010): 1271-1275.

- [13] Sarkar, Deblina, et al. "MoS₂ field-effect transistor for next-generation label-free biosensors." *ACS Nano* 8.4 (2014): 3992-4003.
- [14] Wang, Han, et al. "Integrated circuits based on bilayer MoS₂ transistors." *Nano Letters* 12.9 (2012): 4674-4680.
- [15] Desai, Sujay B., et al. "MoS₂ transistors with 1-nanometer gate lengths." *Science* 354.6308 (2016): 99-102.
- [16] Lopez-Sanchez, Oriol, et al. "Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂." *Nature Nanotechnology* 8.7 (2013): 497-501.
- [17] Tsai, Meng-Lin, et al. "Monolayer MoS₂ heterojunction solar cells." *ACS Nano* 8.8 (2014): 8317-8322.
- [18] Li, Hai, et al. "Fabrication of single-and multilayer MoS₂ film-based field-effect transistors for sensing NO at room temperature." *Small* 8.1 (2012): 63-67.
- [19] Chen, Liang, et al. "One-pot synthesis of MoS₂ nanoflakes with desirable degradability for photothermal cancer therapy." *ACS Applied Materials & Interfaces* 9.20 (2017): 17347-17358.
- [20] Li, Hong, et al. "From bulk to monolayer MoS₂: evolution of Raman scattering." *Advanced Functional Materials* 22.7 (2012): 1385-1390.
- [21] Sahoo, Satyaprakash, et al. "Temperature-dependent Raman studies and thermal conductivity of few-layer MoS₂." *The Journal of Physical Chemistry C* 117.17 (2013): 9042-9047.
- [22] Lanzillo, Nicholas A., et al. "Temperature-dependent phonon shifts in monolayer MoS₂." *Applied Physics Letters* 103.9 (2013): 093102.
- [23] Najmaei, S., et al. "Thermal effects on the characteristic Raman spectrum of molybdenum disulfide (MoS₂) of varying thicknesses." *Applied Physics Letters* 100.1 (2012): 013106.
- [24] Taube, Andrzej, et al. "Temperature-dependent nonlinear phonon shifts in a supported MoS₂ monolayer." *ACS Applied Materials & Interfaces* 6.12 (2014): 8959-8963.

- [25] Thripuranthaka, M., et al. "Temperature dependent Raman spectroscopy of chemically derived few layer MoS₂ and WS₂ nanosheets." *Applied Physics Letters* 104.8 (2014): 081911.
- [26] Yang, Mei, et al. "Anharmonicity of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂: A Raman study under high pressure and elevated temperature." *Applied Physics Letters* 110.9 (2017): 093108.
- [27] Balkanski, M., R. F. Wallis, and E. Haro. "Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon." *Physical Review B* 28.4 (1983): 1928.
- [28] Klemens, P. G. "Anharmonic decay of optical phonons." *Physical Review* 148.2 (1966): 845.
- [29] Najmaei, Sina, Pulickel M. Ajayan, and J. Lou. "Quantitative analysis of the temperature dependency in Raman active vibrational modes of molybdenum disulfide atomic layers." *Nanoscale* 5.20 (2013): 9758-9763.
- [30] Sarkar, Suman, et al. "Anharmonicity in Raman-active phonon modes in atomically thin MoS₂." *Physical Review B* 101.20 (2020): 205302.
- [31] Yan, Rusen, et al. "Thermal conductivity of monolayer molybdenum disulfide obtained from temperature-dependent Raman spectroscopy." *ACS nano* 8.1 (2014): 986-993.
- [32] Zhang, Xian, et al. "Measurement of lateral and interfacial thermal conductivity of single-and bilayer MoS₂ and MoSe₂ using refined optothermal Raman technique." *ACS applied materials & interfaces* 7.46 (2015): 25923-25929.
- [33] Cai, Yongqing, et al. "Lattice vibrational modes and phonon thermal conductivity of monolayer MoS₂." *Physical Review B* 89.3 (2014): 035438.
- [34] Gandi, Appala Naidu, and Udo Schwingenschlögl. "Thermal conductivity of bulk and monolayer MoS₂." *EPL (Europhysics Letters)* 113.3 (2016): 36002.
- [35] Wei, Xiaolin, et al. "Phonon thermal conductivity of monolayer MoS₂: A comparison with single layer graphene." *Applied Physics Letters* 105.10 (2014): 103902.
- [36] Atkins, Peter, and Tina Overton. *Shriver and Atkins' inorganic chemistry*. Oxford University Press, USA, 2010.

- [37] Kertesz, Miklos, and Roald Hoffmann. "Octahedral vs. trigonal-prismatic coordination and clustering in transition-metal dichalcogenides." *Journal of the American Chemical Society* 106.12 (1984): 3453-3460.
- [38] Han, Sang A., Ravi Bhatia, and Sang-Woo Kim. "Synthesis, properties and potential applications of two-dimensional transition metal dichalcogenides." *Nano Convergence* 2.1 (2015): 1-14.
- [39] Chhowalla, Manish, et al. "The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets." *Nature chemistry* 5.4 (2013): 263-275.
- [40] Han, Gang Hee, et al. "van der Waals metallic transition metal dichalcogenides." *Chemical reviews* 118.13 (2018): 6297-6336.
- [41] Kolobov, Alexander V., and Junji Tominaga. *Two-dimensional transition-metal dichalcogenides*. Vol. 239. Springer, 2016.
- [42] Wilson, JI A., and A. D. Yoffe. "The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties." *Advances in Physics* 18.73 (1969): 193-335.
- [43] Ridolfi, Emilia, et al. "A tight-binding model for MoS₂ monolayers." *Journal of Physics: Condensed Matter* 27.36 (2015): 365501.
- [44] Mattheiss, L. F. "Band structures of transition-metal-dichalcogenide layer compounds." *Physical Review B* 8.8 (1973): 3719.
- [45] Kuc, Agnieszka, Nourdine Zibouche, and Thomas Heine. "Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂." *Physical Review B* 83.24 (2011): 245213.
- [46] Jiang, Hong. "Electronic band structures of molybdenum and tungsten dichalcogenides by the GW approach." *The Journal of Physical Chemistry C* 116.14 (2012): 7664-7671.
- [47] Kumar, Ashok, and P. K. Ahluwalia. "Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX₂ (M= Mo, W; X= S, Se, Te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors." *The European Physical Journal B* 85.6 (2012): 1-7.

- [48] Kadantsev, Eugene S., and Pawel Hawrylak. "Electronic structure of a single MoS₂ monolayer." *Solid State Communications* 152.10 (2012): 909-913.
- [49] Ding, Yi, et al. "First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like MX₂ (M = Mo, Nb, W, Ta; X = S, Se, Te) monolayers." *Physica B: Condensed Matter* 406.11 (2011): 2254-2260.
- [50] Xiao, Di, et al. "Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS₂ and other group-VI dichalcogenides." *Physical review letters* 108.19 (2012): 196802.
- [51] Zhu, Zhiyong Y., Yingchun C. Cheng, and Udo Schwingenschlögl. "Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors." *Physical Review B* 84.15 (2011): 153402.
- [52] Liu, Gui-Bin, et al. "Electronic structures and theoretical modelling of two-dimensional group-VIB transition metal dichalcogenides." *Chemical Society Reviews* 44.9 (2015): 2643-2663.
- [53] Fan, Xiaofeng, W. T. Zheng, and David J. Singh. "Nature of Valance Band Splitting on Multilayer MoS₂." *arXiv preprint arXiv:1509.06118* (2015).
- [54] Mak, Kin Fai, et al. "Tightly bound trions in monolayer MoS₂." *Nature materials* 12.3 (2013): 207-211.
- [55] Golovynskyi, Sergii, et al. "Exciton and trion in few-layer MoS₂: Thickness-and temperature-dependent photoluminescence." *Applied Surface Science* 515 (2020): 146033.
- [56] Verble, J. L., and T. J. Wieting. "Lattice mode degeneracy in MoS₂ and other layer compounds." *Physical review letters* 25.6 (1970): 362.
- [57] Zhao, Yanyuan, et al. "Interlayer breathing and shear modes in few-trilayer MoS₂ and WSe₂." *Nano letters* 13.3 (2013): 1007-1015.
- [58] Zhang, Xin, et al. "Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material." *Chemical Society Reviews* 44.9 (2015): 2757-2785.
- [59] Molina-Sanchez, Alejandro, and Ludger Wirtz. "Phonons in single-layer and few-layer MoS₂ and WS₂." *Physical Review B* 84.15 (2011): 155413.

- [60] Liang, Liangbo, et al. "Low-frequency shear and layer-breathing modes in Raman scattering of two-dimensional materials." *ACS nano* 11.12 (2017): 11777-11802.
- [61] Long, Derek Albert. "The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules." (2002): 541-564.
- [62] Ribeiro-Soares, Jenaina, et al. "Group theory analysis of phonons in two-dimensional transition metal dichalcogenides." *Physical Review B* 90.11 (2014): 115438.
- [63] Lee, Changgu, et al. "Anomalous lattice vibrations of single-and few-layer MoS₂." *ACS nano* 4.5 (2010): 2695-2700.
- [64] Ashcroft, Neil W., and N. David Mermin. *Solid state physics*. Vol. 2005. London: holt, rinehart and winston, new york, 1976.
- [65] Ziman, John M. *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge university press, 1972.
- [66] Klemens, P. G. "Thermal conductivity and lattice vibrational modes." *Solid state physics* 7 (1958): 1-98.
- [67] Ballentine, Leslie E. *Quantum mechanics: a modern development*. World Scientific Publishing Company, 2014.
- [68] Sakurai, Jun John, and Eugene D. Commins. "Modern quantum mechanics, revised edition." (1995): 93-95.
- [69] Salinas, Sílvia RA. *Introdução a física estatística vol. 09*. Edusp, 1997.
- [70] Callen, Herbert B. "Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics." (1998): 164-167.
- [71] Ziman, John M. *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids*. Oxford university press, 2001.
- [72] Feng, Tianli, Lucas Lindsay, and Xiulin Ruan. "Four-phonon scattering significantly reduces intrinsic thermal conductivity of solids." *Physical Review B* 96.16 (2017): 161201.
- [73] Ferraro, John R. *Introductory raman spectroscopy*. Elsevier, 2003.

- [74] Cardona, Manuel, and Y. Yu Peter. *Fundamentals of semiconductors*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [75] Cui, J. B., et al. "Noncontact temperature measurements of diamond by Raman scattering spectroscopy." *Journal of Applied Physics* 83.12 (1998): 7929-7933.
- [76] Li, Hai, et al. "Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS₂ and WSe₂ nanosheets." *Accounts of chemical research* 47.4 (2014): 1067-1075.
- [77] Novoselov, K. S., and AH Castro Neto. "Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties." *Physica Scripta* 2012.T146 (2012): 014006.
- [78] Castellanos-Gomez, Andres, et al. "Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping." *2D Materials* 1.1 (2014): 011002.
- [79] Carvalho, Bruno R. "*Raman spectroscopy in MoS₂-type transition-metal dichalcogenides*". Ph.D. thesis, Universidade Federal de Minas Gerais (2017).
- [80] Zhang, Xiaohe, et al. "Detecting MoS₂ and MoSe₂ with optical contrast simulation." *Progress in Natural Science: Materials International* 29.6 (2019): 667-671.
- [81] O'donnell, K. P., and X. Chen. "Temperature dependence of semiconductor band gaps." *Applied physics letters* 58.25 (1991): 2924-2926.
- [82] Tritt, Terry M., ed. *Thermal conductivity: theory, properties, and applications*. Springer Science & Business Media, 2005.
- [83] Pandey, Juhi, and Ajay Soni. "Unraveling biexciton and excitonic excited states from defect bound states in monolayer MoS₂." *Applied Surface Science* 463 (2019): 52-57.
- [84] Kim, Ho-Jong, et al. "Changes in the Raman spectra of monolayer MoS₂ upon thermal annealing." *Journal of Raman Spectroscopy* 49.12 (2018): 1938-1944.
- [85] Wang, Yanlong, et al. "Raman spectroscopy study of lattice vibration and crystallographic orientation of monolayer MoS₂ under uniaxial strain." *small* 9.17 (2013): 2857-2861.

- [86] Cengel, Yunus. *Heat and mass transfer: fundamentals and applications*. McGraw-Hill Higher Education, 2014.
- [87] Cai, Weiwei, et al. "Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition." *Nano letters* 10.5 (2010): 1645-1651.
- [88] Zhang, Hui, et al. "Measuring the refractive index of highly crystalline monolayer MoS₂ with high confidence." *Scientific reports* 5.1 (2015): 1-7.
- [89] Lee, Jae-Ung, et al. "Thermal conductivity of suspended pristine graphene measured by Raman spectroscopy." *Physical Review B* 83.8 (2011): 081419.

APÊNDICE A - Coeficiente de Absorção do MoS₂

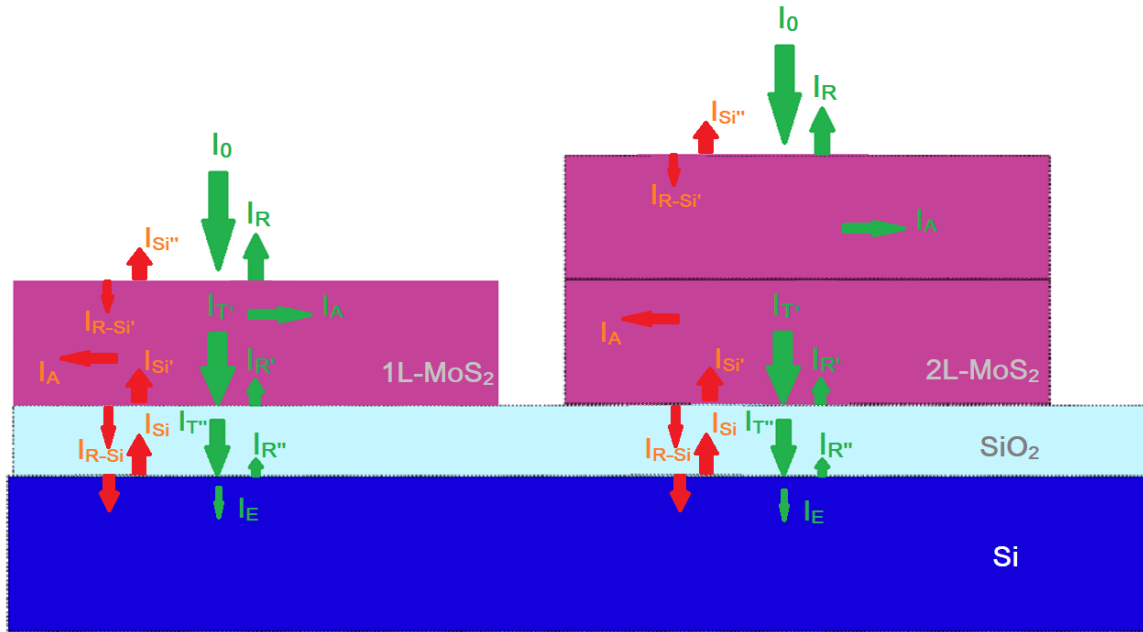


Figura A1 Representação esquemática dos processos de reflexão e absorção que ocorrem na incidência do laser sobre uma amostra de MoS₂ em um substrato de Si/SiO₂.

A figura A1 mostra um esquema dos processos que decorrem da incidência de um laser de intensidade I_0 sobre uma monocamada e bicamada de MoS₂ em um substrato de silício recoberto com dióxido de silício. Ao incidir o material com o feixe eletromagnético, parte da intensidade proveniente da fonte é perdida pela reflexão na interface ar-MoS₂, I_R , esta quantidade é dada pelo coeficiente de reflexão, R ; dessa forma, a intensidade transmitida será

$$I_T = I_0 - I_R = I_0 - RI_0 = I_0(1 - R) \quad (A.1)$$

Quando atravessa o material, a intensidade do feixe é atenuada seguindo a lei de Beer-Lambert $I(z) = I_0 e^{-\alpha z}$, dessa forma, a amostra absorve uma quantidade de radiação, I_A , do laser incidente; assim, a intensidade do laser na interface MoS₂-SiO₂, $I_{T'}$, é

$$I_{T'} = I_T e^{-\alpha z} = I_0(1 - R)e^{-\alpha h_0 N} \quad (A.2)$$

Onde α é o coeficiente de absorção, h_0 é a espessura de uma monocamada de MoS₂ e N é o número de camadas do filme. Na interface MoS₂-SiO₂ parte da intensidade do laser é perdida pela reflexão, $I_{R'}$, sendo transmitido $I_{T''} = I_{T'}(1 - R')$

para o dióxido de silício. Este material possui uma absorção baixa no visível, podendo ser desconsiderada. Dessa forma, a intensidade transmitida para o silício será $I_{T''}$, a menos a intensidade refletida na interface SiO₂-Si, logo, a intensidade efetiva do laser, I_E , que chega ao silício é dada por

$$I_E = I_{T''} - I_{R''} = I_{T''}(1 - R'') = I_0(1 - R)e^{-\alpha h_0 N}(1 - R')(1 - R'') \quad (A.3)$$

A intensidade do laser é diretamente proporcional a potência. Dessa forma, para saber a relação entre a intensidade efetiva que chega ao silício e a intensidade do modo Raman deste material, fizemos medidas de espectroscopia Raman dependente da potência de excitação. Os resultados obtidos são apresentados na *figura A2*, onde a curva tracejada representa um ajuste linear realizado nos dados; podemos perceber que a intensidade do modo Raman do silício, I_{Si} , tem uma dependência linear com a potência do laser, ou seja,

$$I_{Si} = \beta P \propto \beta I_E = \beta I_0(1 - R)e^{-\alpha h_0 N}(1 - R')(1 - R'') \quad (A.4)$$

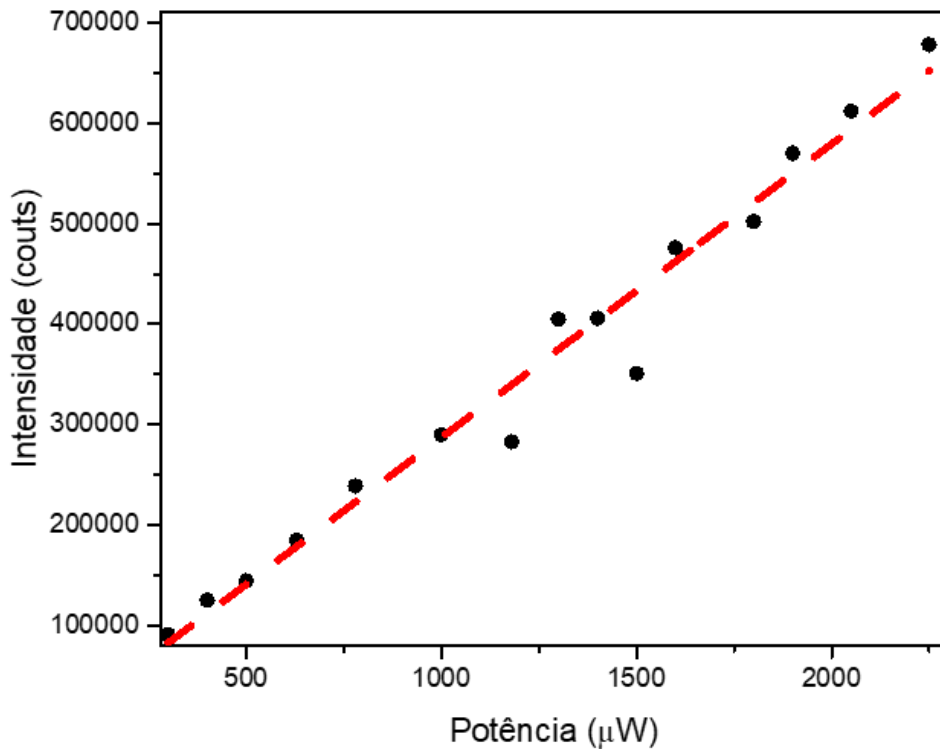


Figura A2 Dependência da intensidade do modo Raman do silício com a potência do laser de excitação.

Os fótons espalhados pelo modo vibracional do silício sofrem os mesmos processos no caminho de saída da amostra, dessa forma a intensidade que chega ao detector, $I_{Si''}$, será

$$I_{Si''} = I_{Si}(1 - R'')(1 - R')e^{-\alpha h_0 N}(1 - R). \quad (A.5)$$

Substituindo I_{Si} encontrado em A.4, temos

$$I_{Si''} = \beta I_0(1 - R)e^{-\alpha h_0 N}(1 - R')(1 - R'')(1 - R'')(1 - R')e^{-\alpha h_0 N}(1 - R). \quad (A.6)$$

Reagrupando os termos, encontramos

$$I_{Si''}(N) = \gamma e^{-2\alpha h_0 N}. \quad (A.7)$$

Onde $\gamma = \beta I_0(1 - R)^2(1 - R')^2(1 - R'')^2$ é uma constante que independe da espessura do filme de MoS₂ sobre o substrato.

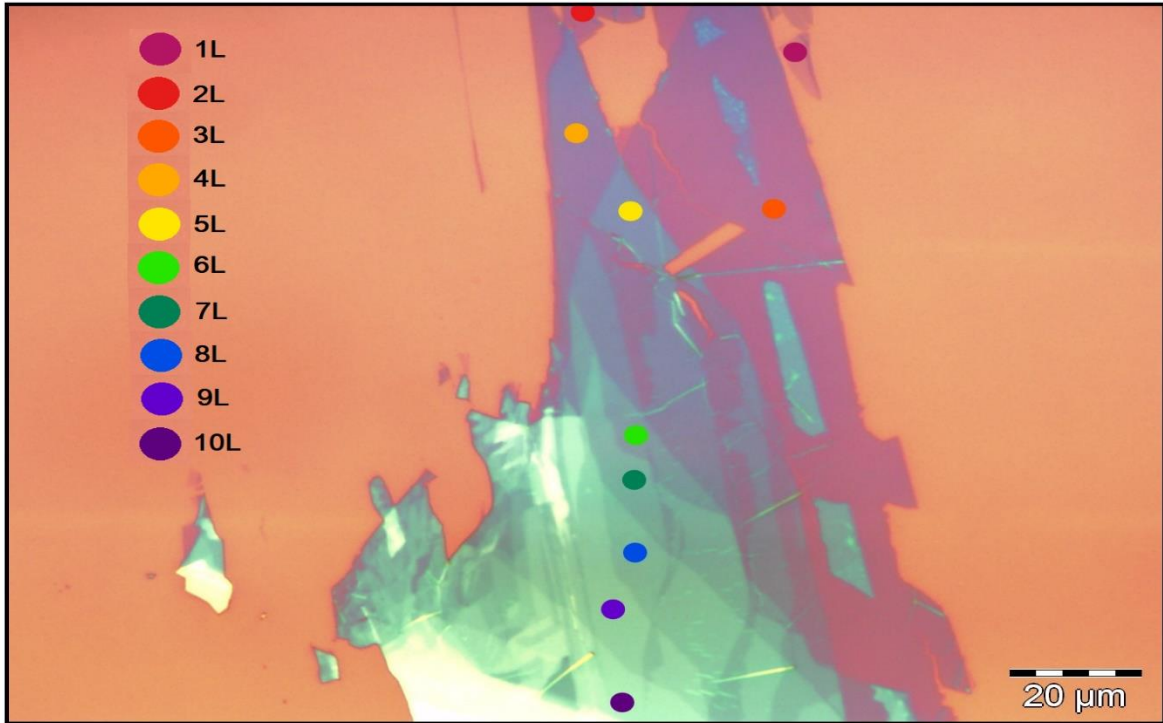


Figura A3 Amostra de MoS₂ no substrato de Si/SiO₂. Os pontos coloridos representam locais de diferentes espessuras nesta amostra, seguindo as indicações da legenda.

Para encontrarmos o coeficiente de absorção do MoS₂ fizemos medidas de espectroscopia Raman com um laser de 532 nm em uma amostra com 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 camadas do material sobre o substrato de Si/SiO₂; apresentada na *figura A3*. Ajustamos o modo Raman do silício encontrado em 520 cm⁻¹ com uma lorentziana e usamos a área sob esta curva para descrever $I_{Si''}(N)$. Plotamos, então, a intensidade do Raman do silício em função do número de camadas de MoS₂ e ajustamos com a equação A.7 com γ e α parâmetros livres, como pode ser visto na

figura A4. Nesta figura, a curva tracejada representa o ajuste exponencial, descrito anteriormente, e os pontos pretos são as intensidades mensuradas no experimento de espectroscopia Raman.

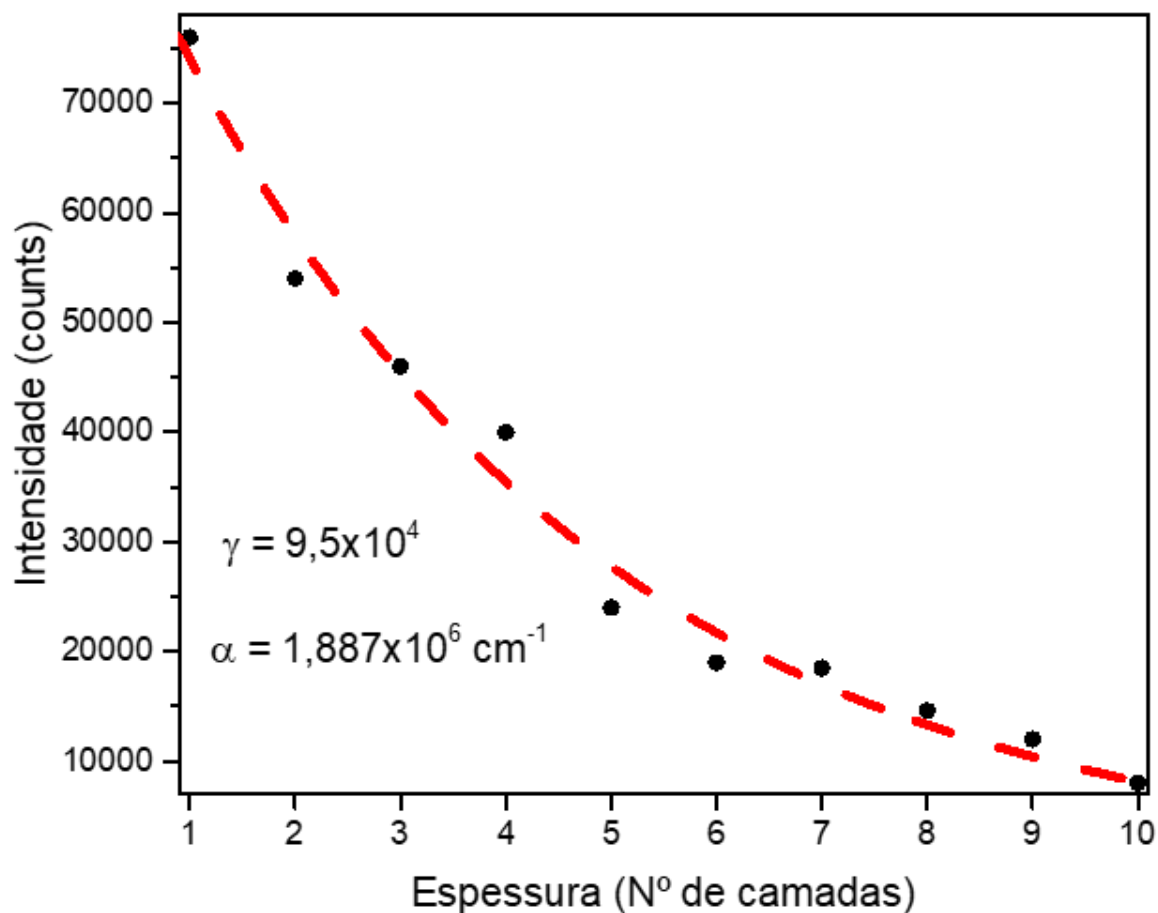


Figura A4 Intensidade do modo Raman do silício em função da espessura do filme de MoS₂. Os pontos representam medidas experimentais e a curva tracejada um ajuste por decaimento exponencial.

APÊNDICE B - Raio Efetivo do Laser

Para medir o raio efetivo do laser, fizemos medidas de espectroscopia Raman em uma monocamada de MoS₂ sobre Si/SiO₂ em função da distância do laser para a amostra. Para isso, fizemos um varredura com o laser de uma região inicial contendo apenas o substrato para uma região final contendo a monocamada. A *figura B1 a)* apresenta a amostra utilizada, vemos as marcações das posições inicial, X_0 , e final, X_f , do feixe, assim como a posição da interface entre a região contendo Si/SiO₂ e a região contendo Si/SiO₂/MoS₂, X_i . O retângulo vermelho representa a área a qual foi submetida à varredura. A *figura B1 b)* apresenta um mapa com os resultados da varredura integrando sobre a emissão do pico A_{1g} do MoS₂ e a *figura B1 c)* apresenta um mapa com os resultados da varredura integrando sobre a emissão do pico do silício.

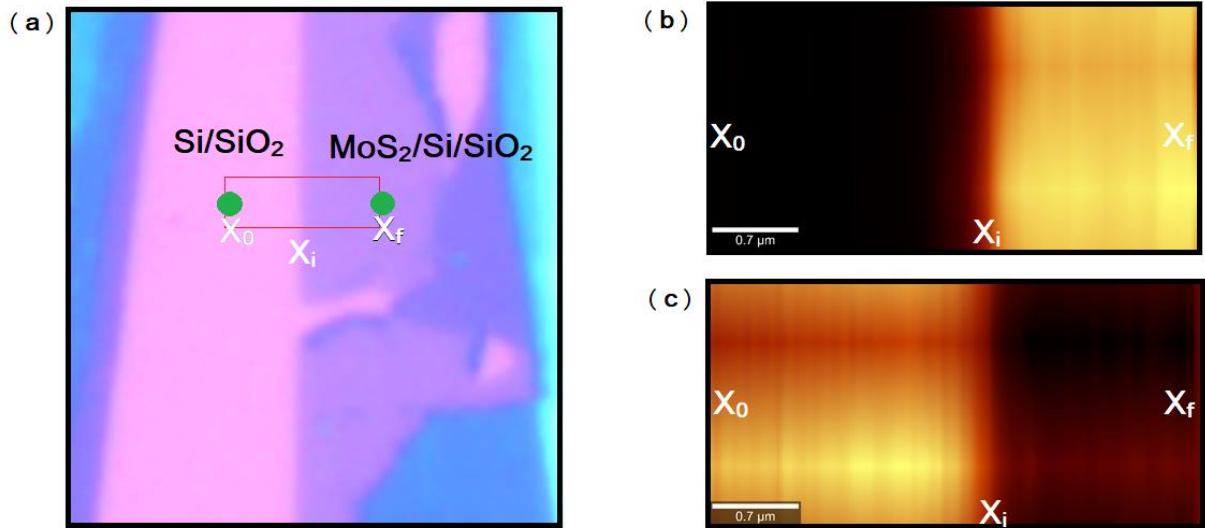


Figura B1 a) Amostra de MoS₂ sobre o substrato de Si/SiO₂. O retângulo vermelho representa a área em que foi feita uma varredura com o laser de 532 nm, X_0 representa a região inicial da incidência, X_f representa a posição final do feixe e X_i a interface entre as regiões de substrato sem MoS₂ e com MoS₂. **b)** Intensidade do modo Raman A_{1g} do MoS₂ na região compreendida pelo retângulo vermelho em a). **c)** Intensidade do modo Raman do silício entre os pontos X_0 e X_f .

A intensidade do modo Raman do silício será proporcional a área do laser sobre o substrato, dessa forma

$$I_{Si} = I_{Si(max)} \frac{(A_{max} - A)}{A_{max}}. \quad (A.1)$$

Onde A_{max} é a área efetiva do laser, I_{max} é a intensidade do modo do silício quando o laser está em X_0 e A é a área do laser sobre o MoS₂.

A área do laser é a integral gaussiana

$$A_{max} = \iint_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{r_0^2}} e^{-\frac{(y-y_0)^2}{r_0^2}} dx dy = \pi r_0^2. \quad (A.2)$$

Onde x_0 e y_0 são posições de referência e r_0 é o raio efetivo do laser. A área do laser sobre o MoS₂ será

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(y-y_0)^2}{r_0^2}} dy \int_x^{\infty} e^{-\frac{(x'-x_0)^2}{r_0^2}} dx' = \sqrt{\pi r_0^2} \int_x^{\infty} e^{-\frac{(x'-x_0)^2}{r_0^2}} dx' =$$

$$\sqrt{\pi r_0^2} \left(\int_0^{\infty} e^{-\frac{(x'-x_0)^2}{r_0^2}} dx' + \int_x^0 e^{-\frac{(x'-x_0)^2}{r_0^2}} dx' \right).$$

Onde consideramos que a amostra se estende da posição da interface $x_i = x_0$ até o infinito, dessa forma

$$(A_{max} - A) = \sqrt{\pi r_0^2} \left(\int_0^{\infty} e^{-\frac{(x'-x_0)^2}{r_0^2}} dx' + \int_{-\infty}^0 e^{-\frac{(x'-x_0)^2}{r_0^2}} dx' \right.$$

$$\left. - \int_0^{\infty} e^{-\frac{(x'-x_0)^2}{r_0^2}} dx' - \int_x^0 e^{-\frac{(x'-x_0)^2}{r_0^2}} dx' \right)$$

$$= \sqrt{\pi r_0^2} \left(\int_{-\infty}^0 e^{-\frac{(x'-x_0)^2}{r_0^2}} dx' + \int_0^x e^{-\frac{(x'-x_0)^2}{r_0^2}} dx' \right).$$

Estas não são integrais elementares, a solução numérica devolve a função erro

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt,$$

e possui as propriedades

$$\begin{aligned} \text{erf}(-\infty) &= -1 \\ \text{erf}(\infty) &= 1 \end{aligned}$$

Fazemos a substituição de variáveis $v = \frac{(x-x_0)}{r_0} dv = \frac{dx}{r_0}$, encontramos

$$\begin{aligned}
\int_0^x e^{-\frac{(x'-x_0)^2}{r_0^2}} dx' &= r_0 \int_{\frac{-x_0}{r_0}}^{\frac{(x-x_0)}{r_0}} e^{-v^2} dv = r_0 \left(\int_0^{\frac{(x-x_0)}{r_0}} e^{-v^2} dv - \int_0^{\frac{-x_0}{r_0}} e^{-v^2} dv \right) \\
&= \frac{r_0}{\sqrt{2}} \sqrt{\pi} \left(\operatorname{erf}\left(\frac{(x-x_0)}{r_0}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{-x_0}{r_0}\right) \right) \\
\int_{-\infty}^0 e^{-\frac{(x'-x_0)^2}{r_0^2}} dx' &= \frac{r_0}{\sqrt{2}} \sqrt{\pi} \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{-x_0}{r_0}\right) \right).
\end{aligned}$$

Dessa forma,

$$\begin{aligned}
(A_{\max} - A) &= \sqrt{\pi r_0^2} \sqrt{\pi r_0^2} \frac{1}{2} \left(\operatorname{erf}\left(\frac{(x-x_0)}{r_0}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{-x_0}{r_0}\right) + 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{-x_0}{r_0}\right) \right) \\
&= \frac{\pi r_0^2}{2} \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{(x-x_0)}{r_0}\right) \right). \tag{A.3}
\end{aligned}$$

Substituindo A.2 e A.3 em A.1, encontramos

$$I_{Si} = I_{Si(max)} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{(x-x_0)}{r_0}\right) \right). \tag{A.4}$$

Para a intensidade do modo do MoS₂, temos

$$I_{MoS2} = I_{MoS2(max)} \frac{A}{A_{\max}}. \tag{A.5}$$

Substituindo A e $A_{\max}$ na equação precedente, encontramos

$$I_{MoS2} = I_{MoS2(max)} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{(x-x_0)}{r_0}\right) \right). \tag{A.6}$$

Extraímos os espectros Raman da varredura e plotamos a intensidade dos modos do silício e do MoS₂ em função da posição do laser; ajustamos com as equações A.4 e A.6, respectivamente. Os resultados são apresentados na *figura B2*. Os pontos pretos e azuis representam as intensidades dos modos Raman do silício e do MoS₂, respectivamente. A curva cinza foi plotada com a equação A.4 com r_0 e x_0 como parâmetros ajustáveis, sendo x_0 o ponto de inflexão da curva representando a interface x_i . A curva ciano foi plotada com a equação A.6 e novamente tornamos r_0 e

x_0 parâmetros livres. Dessa forma a média dos raios efetivos encontrados é $r_0 = 0,22 \mu\text{m}$.

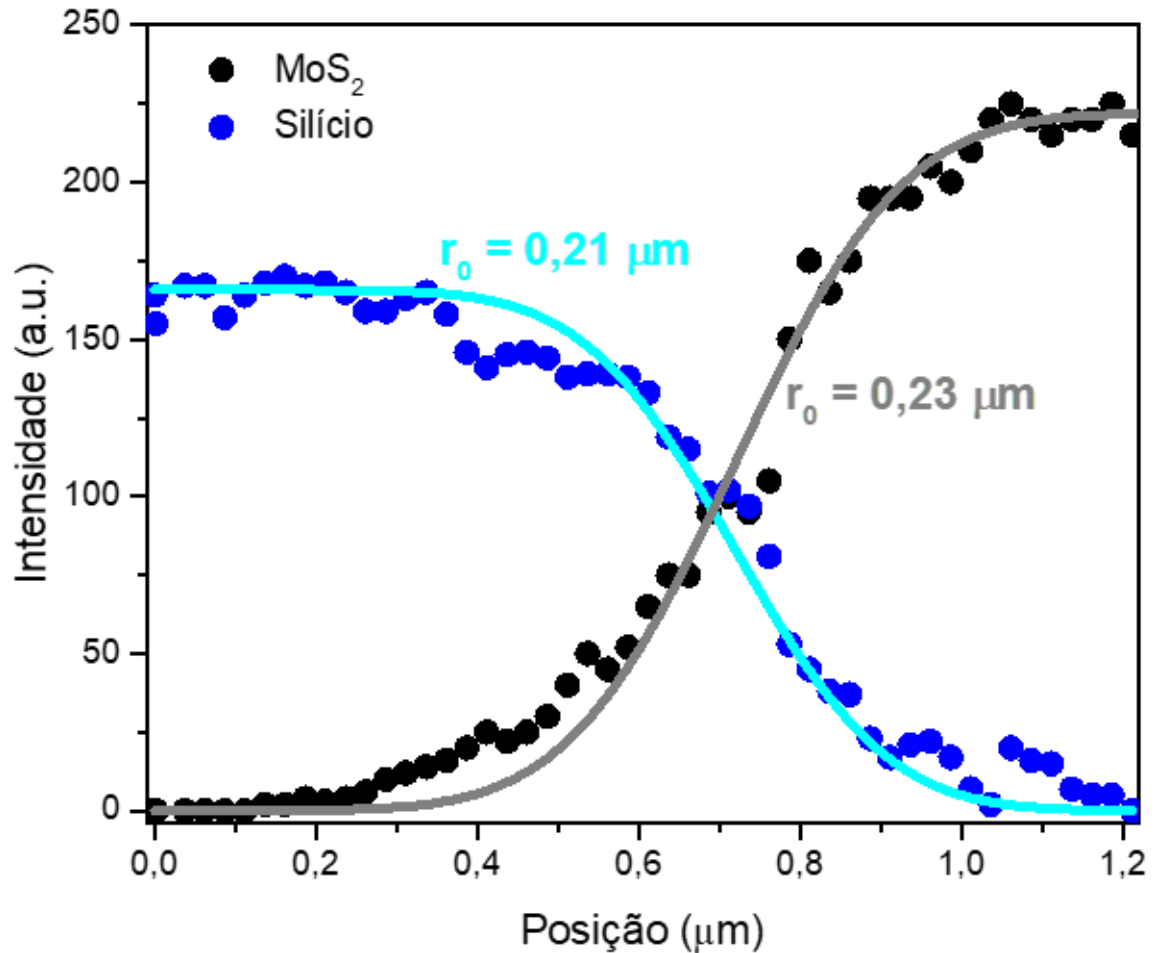


Figura B2 Intensidade dos modos Raman do silício e do MoS₂ em função da posição do laser. O laser parte de um ponto inicial completamente fora do MoS₂ ($x = 0 \mu\text{m}$) para um ponto completamente sobre a amostra ($x = 1,2 \mu\text{m}$). Os pontos azuis e pretos representam as intensidades do Raman do silício e do MoS₂, respectivamente. As curvas representam ajustes teóricos baseados na área do laser sobre cada região.

APÊNDICE C - Condutância Interfacial do MoS₂

Saber a influência do substrato na propagação do calor em uma amostra é fundamental para o cálculo da condutividade térmica. Dessa forma, levamos em consideração a troca de calor substrato-cristal em nosso balanço de energia para descrever a equação de dispersão do calor em um filme fino de MoS₂; esta troca é balanceada pela constante de condutância interfacial, g . Para computarmos o valor associado a esta constante na interface MoS₂/SiO₂ fizemos medidas de espectroscopia Raman dependente da potência do laser de excitação na monocamada da *amostra A* variando a objetiva usada no experimento para uma Nikon de 50x e $NA = 0,55$ e raio efetivo de $0,38 \mu\text{m}$. Os espectros são apresentados na *figura C1 a)*, onde as linhas tracejadas são guias para acompanharmos os deslocamentos dos picos A_{1g} e E_{2g}^1 com o aumento da potência do laser de excitação. As *figuras C1 b) e c)* mostram as posições dos picos A_{1g} e E_{2g}^1 em função da potência do laser; estas posições foram obtidas através de ajustes Lorentzianos dos espectros experimentais. Aplicamos a equação 5.8 nestas frequências e encontramos os resultados apresentados na *figura C1 d)* para a variação da temperatura local da amostra em função da variação da potência de excitação.

Nos resultados apresentados na seção 5.4, fizemos os mesmos tipos de medidas e extraímos a temperatura local da amostra, com o diferencial de que utilizamos uma objetiva de 100x com raio efetivo de $0,22 \mu\text{m}$. Dessa forma, a diferença entre os dois experimentos é o raio do feixe do laser e as consequências na densidade de energia recebida por unidade de área da amostra, afetando na temperatura local do filme de MoS₂.

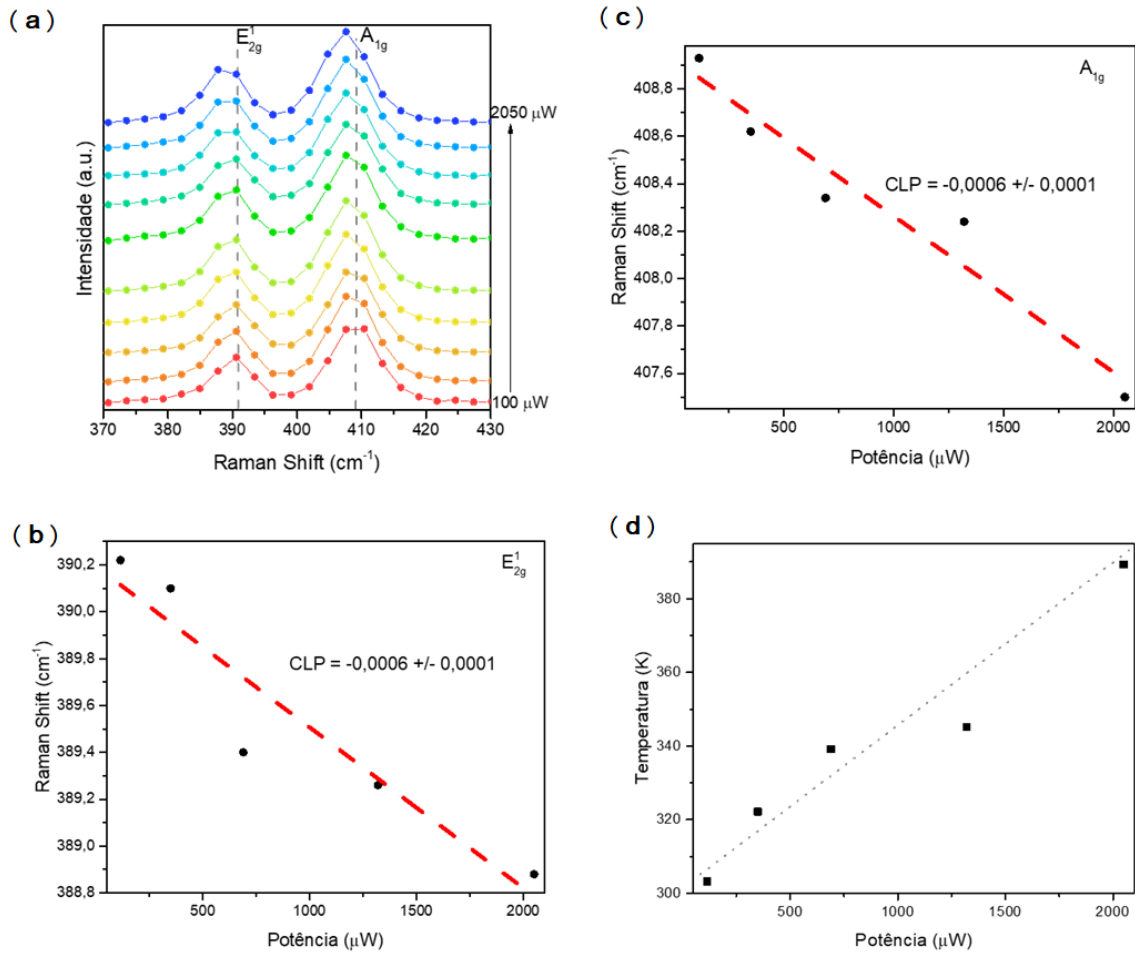


Figura C1 a) Espectros Raman dependentes da potência do laser de excitação. **b)** Posição do modo E_{2g}^1 em função da potência do laser. **c)** Posição do modo A_{1g} em função da potência. **d)** Temperatura local da amostra de MoS₂ em função da potência do laser incidente.

Um comparativo das temperaturas em função da potência do laser para os dois diferentes raios do feixe é encontrado na *figura C2*. Fundamentalmente, a condutividade térmica e a condutância interfacial do cristal devem ser invariantes a estes aspectos, dessa forma, reescrevemos nossa equação para a temperatura média na amostra incidida pelo laser

$$T_m(r_i) = T_0 + \frac{(1 - e^{-ah_0})(1 - R)P \sum_{n=1}^N e^{-(n-1)ah_0}}{4\pi h_0 k \left(\frac{gr_i^2}{h_0 k} + 2 \right)} \quad (C.1)$$

Onde r_i é o raio efetivo do laser. Criamos um sistema de duas equações e duas incógnitas para esta equação usando os dois valores de r_i e substituindo $N = 1$ para a monocamada, assim

$$\begin{cases} T_m(r_i = 0,22 \mu m) = T_0 + \frac{(1 - e^{-\alpha h_0})(1 - R)P}{4\pi h_0 k \left(\frac{g(0,22 \times 10^{-6})^2}{h_0 k} + 2 \right)} \\ T_m(r_i = 0,38 \mu m) = T_0 + \frac{(1 - e^{-\alpha h_0})(1 - R)P}{4\pi h_0 k \left(\frac{g(0,38 \times 10^{-6})^2}{h_0 k} + 2 \right)} \end{cases} \quad (C.2)$$

Nestas equações apenas k e g são parâmetros indeterminados. Dessa forma, isolamos k na primeira equação e substituímos na segunda, e encontramos

$$g = \frac{(1 - e^{-\alpha h_0})(1 - R)P}{4\pi \left[(0,38 \times 10^{-6})^2 - (0,22 \times 10^{-6})^2 \right]} \left(\frac{1}{T_m(0,38 \mu m) - T_0} - \frac{1}{T_m(0,22 \mu m) - T_0} \right) \quad (C.3)$$

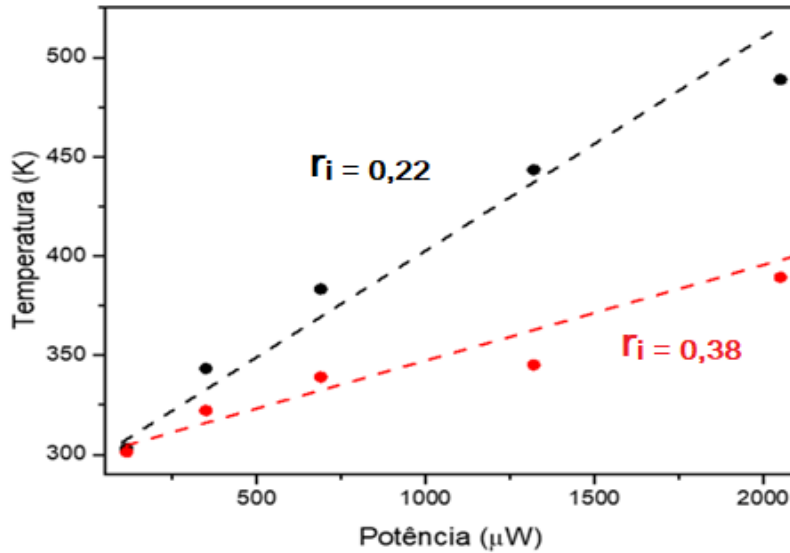


Figura C2 Dependência da temperatura da amostra com a potência de excitação para diferentes raios do laser incidente.

Usamos os dados encontrados na *figura C2* para $T_m(0,38 \mu m)$, $T_m(0,22 \mu m)$ e P e os valores já apresentados de α , h_0 e R . Calculamos g para os cinco pontos de referência da figura e fizemos uma média, com isso, encontramos a condutância interfacial $g = 1,21 \text{ MW/m}^2\text{K}$. Este valor é condizente com o encontrado por Zhang et al. [32], onde os autores fizeram o mesmo arranjo de medidas e calcularam g entre $0,1 \sim 1 \text{ MW/m}^2\text{K}$.