

OBTENÇÃO DE MoS_2 BI-DIMENSIONAL VIA ABLAÇÃO LASER E GERAÇÃO DE HARMÔNICOS ÓPTICOS

João Pedro Cabrera Duarte (IC) e Christiano J.S. de Matos (Orientador)

Apoio: PIBIC Mackpesquisa

RESUMO

O MoS_2 é um dicalcogeneto de metal de transição semicondutor com *bandgap* direto para monocamada e indireto para amostras mais espessas possuindo propriedades ópticas e elétricas importantes para aplicações em eletrônica e optoeletrônica. O MoS_2 de uma camada atômica é usualmente obtido através de processos como esfoliação mecânica e deposição química de vapor (CVD), porém tais processos não permitem a obtenção do mesmo com morfologia controlada e grandes áreas. A ablação laser visa remover camadas de MoS_2 esfoliado mecanicamente, a partir de um floco multicamada até se obter material com uma camada atômica, e assim desenhar padrões no material para utilização nas suas diversas aplicações. O método da ablação laser reduz as camadas de MoS_2 a partir da quebra da fraca interação de van der Waals entre camadas devido à energia proporcionada pelo laser, no nosso caso operando no regime de onda contínua com um comprimento de onda de 532 nm. A incidência do laser em alta potência é feita perpendicularmente à amostra na parte “*bulk*” ou “*few layer*”, onde se encontra uma certa quantidade de camadas, e o software de mapeamento de superfície do microscópio Raman se encarrega de desenhar padrões quadriláteros. Para determinar quantas camadas restaram de material após a ablação, utilizamos um efeito óptico conhecido como Espalhamento Raman. A aplicação investigada nos *flakes* tratados por ablação é a conversão de frequência óptica por geração de segundo harmônico, que só acontece com um número ímpar de camadas por se tratar, neste caso, de um cristal que não possui simetria de inversão.

Palavras-chave: MoS_2 ; Espectroscopia Raman; Materiais Bidimensional; Ablação Laser.

ABSTRACT

The MoS₂ is a semiconductor transition metal dichalcogenide with a direct bandgap in the monolayer and an indirect for thicker samples that have important optical and electrical properties for applications in electronics and optoelectronics. The monolayer MoS₂ is usually obtained through processes such as mechanical exfoliation and chemical vapor deposition (CVD), but these processes do not allow to obtain it with a controlled morphology and with large areas. Laser ablation aims to remove layers of mechanically exfoliated MoS₂ from a multilayer flake to obtain material with one single atomic layer, and thus to draw patterns on the material for use in its various applications. The laser ablation method reduces the MoS₂ layers from breaking the weak van der Waals interaction between layers due to the energy provided by the laser, in our case operating in the continuous wave regime with a wavelength of 532 nm. The incidence of the laser at high power is made perpendicularly to the sample on a bulk or few layer area, where a certain number of layers is found, and a Raman microscope surface mapping software is used to draw quadrilateral patterns. To determine how many layers remained of material after the ablation, we used an optical effect known as Raman Scattering. The application investigated in flakes treated by ablation is the conversion of optical frequency by generation of second harmonic, which only occurs in flakes with an odd number of layers because in this case the crystal does not have inversion symmetry.

Keywords: MoS₂; Raman Spectroscopy; Two-Dimensional Materials; Laser Ablation

1. INTRODUÇÃO

O MoS_2 é um composto inorgânico de 1 átomo de molibdênio (Mo) para 2 átomos de enxofre (S), classificado como dicalcogeneto de metal de transição e é estudado desde 1927 por causa de suas qualidades lubrificantes e abundância na natureza dos elementos molibdênio (Mo) e enxofre (S) [1,2]. Desde a descoberta do método de esfoliação mecânica em grafite [3] para obtenção de grafeno, o MoS_2 despertou novamente grande interesse científico e tecnológico por ser também um material lamelar, esfoliável até uma camada atômica. Cristais finos têm chamado atenção por seu caráter semicondutor, interessante por exemplo na fabricação de dispositivos eletrônicos como transistores [4]. Quando apresenta espessura de uma única camada, o material se torna um semicondutor de *bandgap* direto [4], apresentando novas propriedades ópticas e elétricas interessantes para a indústria de componentes digitais, eletrônicos e fotônicos, como transistores [4,5], fotodetectores [6], sensores [7] e geradores de luz. Além disso, o material pode modular sinais ópticos uma vez que possui a propriedade de gerar segundo harmônico (GSH) em um número ímpar de camadas [8]. GSH é um processo não linear envolvendo a aniquilação de dois fótons com uma determinada energia e criação de um fóton com o dobro da energia.

A obtenção do cristal de MoS_2 em sua forma bidimensional é normalmente feita através da esfoliação mecânica, ou deposição química de vapor (CVD). Entretanto ambos os métodos possuem dificuldades relativas ao controle da homogeneidade das regiões onde se deseja obter monocamadas do cristal. Para contornar estes problemas, existe um meio de reduzir controladamente o número de camadas de MoS_2 esfoliado mecanicamente até uma única camada, ou um número ímpar de camadas por um processo chamado de ablação [1]. A ablação laser de MoS_2 é um método de remoção de camadas de um material através da absorção da energia de um laser. O método possibilita, portanto, o controle do número de camadas desejado em cada região da amostra.

O objetivo deste trabalho foi reduzir controladamente o número de camadas de MoS_2 esfoliado mecanicamente através da ablação e verificar se a utilização do método é eficaz através de GSH.

2. DESENVOLVIMENTO DO ARGUMENTO

As duas formas mais utilizadas para obtenção de MoS_2 de camada única são os métodos de esfoliação mecânica e o de CVD. Com estes métodos é possível obter MoS_2 de uma camada para aplicação nas diversas áreas da óptica e da eletrônica, dentre elas, a geração de segundo harmônico. Porém obter cristais com um número ímpar de camadas controladamente utilizando tais métodos é um desafio.

O processo de esfoliação mecânica é conhecido por utilizar uma fita adesiva para separar camadas do material, tornando-o mais fino. Porém nem sempre são obtidos *flakes* de camada única, dificultando a geração de segundo harmônico (GSH), já que cada área da amostra pode conter números diferentes de camadas. Por outro lado, *flakes* obtidos via CVD são predominantemente monocamada com um crescimento descontrolado distribuídos por todo o substrato, impossibilitando o controle espacial da geração de harmônicos na amostra. Para contornar estes problemas, existe um meio de reduzir controladamente o número de camadas de MoS_2 esfoliado mecanicamente até uma única camada, ou um número ímpar de camadas por um processo chamado de ablação. [1]

O método da ablação laser é uma alternativa viável para esse fim. Nesta seção iremos detalhar os métodos usuais de obtenção de MoS_2 bem com as características principais de cada e suas limitações para atingir o objetivo deste trabalho, assim como propriedades do material e procedimentos experimentais.

2.1. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE MoS_2 DE POUCAS CAMADAS

- **ESFOLIAÇÃO MECÂNICA**

A esfoliação mecânica consiste em retirar lascas de uma superfície do MoS_2 com uma fita adesiva e aplicação de pressão. A fita é pressionada contra ela mesmo e descolada. Este processo é repetido diversas vezes a fim de reduzir o número de camadas do cristal na fita. Ao julgar suficiente, a fita é pressionada contra o substrato para transferência dos cristais e utilizada no experimento desejado. O tempo de pressão da fita e a quantidade de repetições varia de acordo com a necessidade do experimento, podendo-se variar o número de camadas, tamanho e espessura dos *flakes*.

- **CVD**

O método de obtenção CVD consiste na sulfurização do MoO_3 . A reação em substrato de SiO_2 (vidro) utiliza o pó de MoO_3 e pó de enxofre (S) como reagentes e necessita de 650°C em um ambiente nitrogenado. Nessa temperatura, o pó de MoO_3 é reduzido pelo vapor de enxofre até formar um sub óxido volátil (MoO_{3-x}) que difunde no substrato e após reagir com o vapor de enxofre, forma o MoS_2 [9]. Os *flakes* obtidos via CVD são quase sempre monocamada com um crescimento pouco controlado, impossibilitando o controle espacial da geração de harmônicos na amostra.

- **ABLAÇÃO LASER**

Ablação laser é uma forma de contornar os problemas descritos nos outros métodos, e consiste em focar o laser em um ponto da amostra, em alta intensidade, para realizar a quebra das ligações e assim ir “vaporizando” a amostra até atingir o número de camadas desejado. O procedimento de ablação será descrito em mais detalhes nas seções abaixo.

2.2. PROPRIEDADES DO CRISTAL DE MoS_2

O cristal de MoS_2 possui *gap* direto na ordem de 1,8 eV para a monocamada, de espessura aproximada de 0,65 nm, e *gap* indireto na ordem de 1,29 eV para multicamadas (bulk) [1,2]. Quando produzido pela técnica de CVD, o cristal toma uma forma macroscópica triangular, em geral com uma única monocamada. A estrutura atômica do MoS_2 *bulk* é mostrada na figura 2.2.1 no qual consiste em várias monocamadas empilhadas.

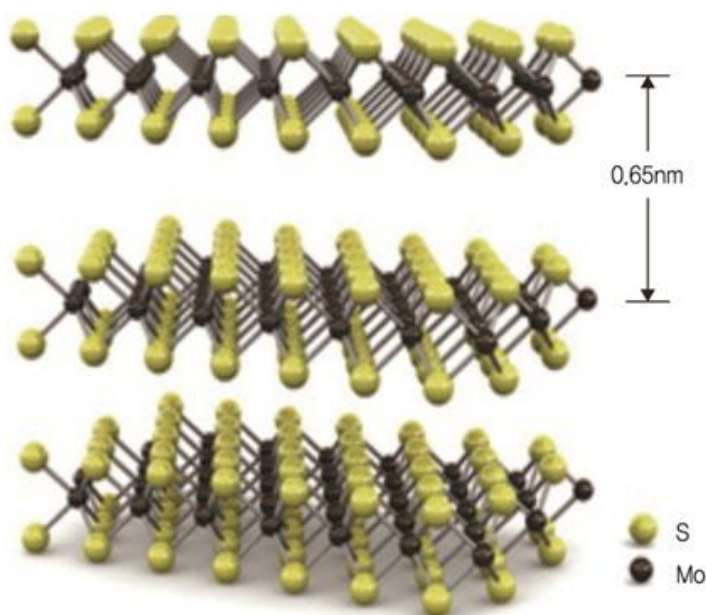


Figura 2.2.1: Representação tridimensional da estrutura atômica do MoS₂. A espessura de 0,65 nm da monocamada também pode ser visualizada (retirada de [10])

2.3. ESPALHAMENTO RAMAN

O efeito Raman é um fenômeno de espalhamento inelástico da luz em um material. O espalhamento inelástico acontece em uma pequena fração de fótons espalhados por um cristal ou molécula via as vibrações da rede, dando origem a fótons com frequências diferentes da luz monocromática usada para excitação. Os fótons espalhados inelasticamente possuem então energia diferente da energia dos fótons incididos.

Espectroscopia Raman é uma das técnicas usadas para medir a energia dos modos vibracionais de um cristal. Utilizando esta técnica é possível determinar o número de camadas de um cristal de MoS₂ através da diferença entre as posições dos picos dos modos vibracionais conhecidos como E_{2G} e A_{1G}. Para um cristal de MoS₂ de uma camada, a diferença entre as bandas é em torno de 18cm⁻¹ aumentando até 25cm⁻¹ para um cristal *bulk*. Figura 2.3.1 mostra espectros típicos de cristais de MoS₂ com 1, 2, 3, 4 e 5 camadas e bulk. A posição dos picos E_{2g} e A_{1g} bem como a diferença entre eles é mostrada na tabela 2.3.1, evidenciando o aumento da diferença da posição dos picos com o número de camadas. Os espectros Raman e os dados da tabela foram extraídos de [11]

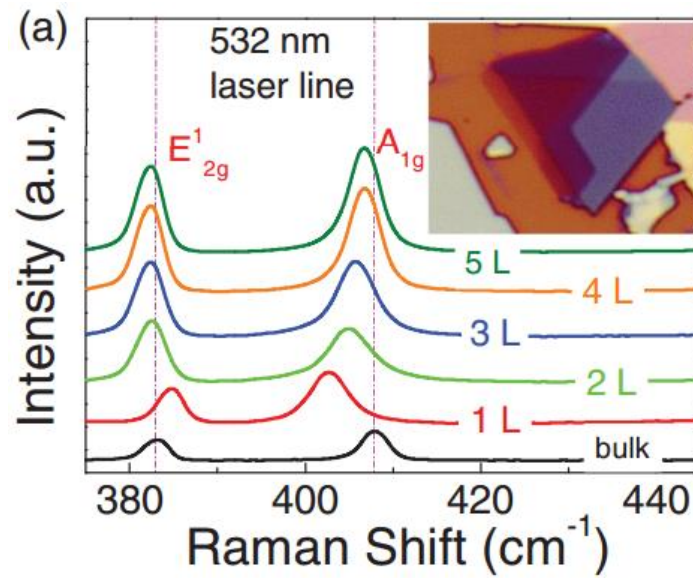


Figura 2.3.1: Espectros Raman de MoS₂ com 1-5 camadas e bulk, mostrando a posição dos picos E_{2g} e A_{1g}. (retirada de [12])

Número de Camadas	Posição A _{1g} (cm ⁻¹)	Posição E _{2g} (cm ⁻¹)	(A _{1g} -E _{2g})
1	402.7	384.7	18.0
2	404.9	382.5	22.4
3	405.7	382.4	23.3
4	406.7	382.4	24.3
Bulk	407.8	383	24.8

Tabela 2.3.1: Valores da posição das bandas A_{1g} e E_{2g} e a diferença entre elas que determina o número de camadas do material

2.4. ÓPTICA NÃO LINEAR

A óptica não linear estuda a interação da luz com a matéria enquanto suas propriedades ópticas são modificadas pela intensidade da luz incidente. Para realizar tais processos são necessárias altas intensidades de campos eletromagnéticos, por isso a utilização de radiação laser em casos de análise de óptica não linear. [3]

Existem vários processos ópticos não lineares, dentre eles, o relevante para esse experimento é a geração de novas frequências através da geração de harmônicos [3], como a geração do segundo harmônico (GSH), em que o cristal emite o dobro da frequência do laser incidente. O GSH é um efeito óptico não-linear de segunda ordem que somente pode ser observado em cristais que não possuem simetria de inversão. [3,13]. Cristais que possuem simetria de inversão são aqueles que ao se realizar a inversão de todos os eixos, o cristal não altera a forma de organização dos átomos. Em cristais com qualquer simetria é possível observar geração de terceiro harmônico (GTH), em que o cristal emite luz com o triplo da frequência incidente.

No caso do MoS_2 , apenas cristais com um número ímpar de camadas não possuem simetria de inversão e assim somente estes são capazes de gerar segundo harmônico. Para cristais com um número par de camadas, forma-se uma estrutura com simetria de inversão, eliminando a geração de segundo harmônico e deixando apenas geração de terceiro harmônico. [3]

2.5. MÉTODOS

As amostras a serem utilizadas na ablação foram obtidas via esfoliação mecânica nas quais as amostras de interesse foram localizadas utilizando microscópio óptico convencional. Em seguida as amostras marcadas no microscópio foram caracterizadas quanto ao número de camadas utilizando um espectrômetro Raman. Em seguida foi feita a ablação com o laser do próprio espectrômetro e, por fim, as amostras após ablação foram localizadas em uma montagem para verificação de GSH. Nesta seção será detalhado cada passo descrito até a obtenção da geração de segundo harmônico.

- **OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS**

Primeiramente é aplicada pressão manual entre um pedaço de fita adesiva e uma amostra de MoS_2 por aproximadamente 5–10 minutos. Após repetir o processo algumas vezes e retirar a fita é possível perceber pequenos pedaços de material na superfície colante da fita. Então a

mesma é posicionada sobre um substrato e colocada sob um peso que aplica um carregamento de aproximadamente 1kgf e é deixada sob esse peso por aproximadamente 1 semana. Então a fita é retirada cuidadosamente e a amostra se mantém no substrato. A seguir foram colocadas em um microscópio óptico para busca e marcação de *flakes* relevantes para o experimento.

- **CARACTERIZAÇÃO RAMAN**

A caracterização das amostras selecionadas foi feita por espectroscopia Raman, incidindo um laser de 532nm em baixa potência a fim de não realizar a ablação, para obter os picos de bandas E_{2g} e A_{1g} e a diferença entre os mesmos possibilitando a caracterização do número de camadas. A montagem do espectrômetro Raman WiTec alpha 300R é formada por três lasers com diferentes comprimentos de onda (480nm, 532nm, 630nm), um set de fibras ópticas que levam a luz a um microscópio óptico com lentes de 10x, 50x e 100x de aumento, por onde é focada sobre uma amostra que reage a luz incidida. A luz espalhada é capturada pela mesma lente, que transmite a luz por outra fibra óptica até o espectrômetro, mostrando o espectro no software. Esse sistema é capaz de realizar mapeamento espacial de amostras, pois possui automação via software do hardware que colhe múltiplas medidas de sinais Raman em diversos pontos de uma amostra, gerando uma imagem dos picos Raman do material a ser estudado na área configurada.

- **ABLAÇÃO**

Para realizar a ablação utilizou-se o laser do Raman com $\lambda=532$ nm. A amostra era posicionada no estágio piezo elétrico do microscópio óptico do Raman e o software *WiTec* é configurado para realizar o mapeamento numa determinada área. Neste momento a potência do laser deve ser aumentada a fim de realizar o processo de ablação gerando uma região com menor número de camadas que os arredores da área selecionada.

- **MONTAGEM DE MICROSCOPIA ÓPTICA PARA GSH**

Uma outra montagem de microscopia óptica era necessária para observar a geração de segundo harmônico uma vez que possibilita a localização das amostras selecionadas anteriormente para estudo, bem como a visualização da incidência do laser usado para GSH. O laser usado para esse fim é um laser de femtossegundos com comprimento de onda de

1560nm e potência média de 358 mW. Figura 2.5.1 mostra o caminho óptico da montagem. O laser inicialmente passa por um filtro de densidade neutra graduado, não mostrado na figura, onde a potência do laser pode ser controlada. O laser então reflete em três espelhos, indicados por ESP na figura, em seguida refletindo em um beam splitter (BS1 na figura) até a objetiva (LO 20X na figura) de aumento de 20x e é incidido na amostra (retângulo azul na figura). Após a interação, a luz reemitida pelo MoS₂ volta pela mesma objetiva usada para focalizar na amostra, atravessa o beam splitter (BS1), e reflete em um beam splitter (BS2) em direção a câmera CCD para visualização via software no computador. Ao abaixar o espelho móvel (ESP-M), a luz reemitida pelo MoS₂ reflete e segue para uma fibra óptica multimodo, para ser medida pelo espectrômetro.

O sistema é capaz de realizar um mapeamento espacial de harmônicos ao posicionar a amostra sobre um estágio piezo controlado via software. Tal software foi desenvolvido no laboratório por um pesquisador do Imperial College de Londres, e recebeu o nome de Raster Scan, baseado em linguagem Python. O software aciona o controlador da mesa através de conexão USB, e o controlador move a mesa nos eixos X, Y, Z em 0,267 µm/V (micrômetros por Volt), onde o usuário configura o número de volts no eixo Y e Z que mudam as posições longitudinal e latitudinal respectivamente (o eixo X configura o foco do feixe de laser que passa pela lente na amostra). O software também conta com um controlador para o passo de voltagem de 1,8V, e foi configurado um tamanho de 30x30V, determinando a resolução da imagem. Para as medidas dos espectros de segundo e terceiro harmônico, a fibra multimodo é conectada no espectrômetro do Raman (note que apesar de estarmos utilizando o espectrômetro do Raman, não estamos medindo espalhamento Raman), e para a automação do mapeamento, o programa Raster Scan sincroniza o passo do piezo com a função de adquirir espectro único do WiTec. Para isso, é necessário informar ao Raster Scan a posição dos botões, “*acquire single spectrum*”, “*wavelength*” e “*new Project*” no monitor do software WiTec. Isto é realizado através de uma conexão remota da área de trabalho, conectando ambos computadores via cabo de rede RJ45. Também é necessário informar ao programa o a tempo de integração e o número de acumulações do espectro.

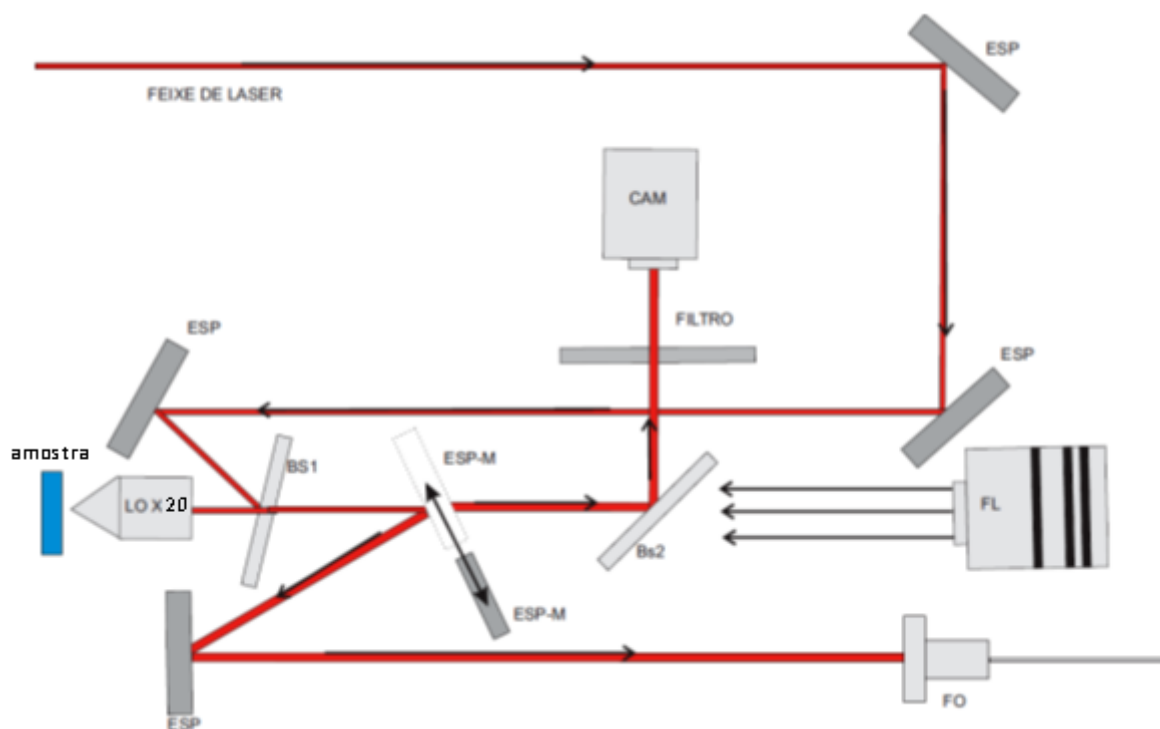


Figura 2.5.1: Esquema da montagem de microscopia óptica utilizada para verificação de harmônicos no MoS₂.

A figura 2.5.2 mostra uma imagem de MoS₂ crescida em CVD. O fundo é iluminado pela fonte de luz (FL) que reflete no *beam splitter* (BS2) até a câmera CCD.

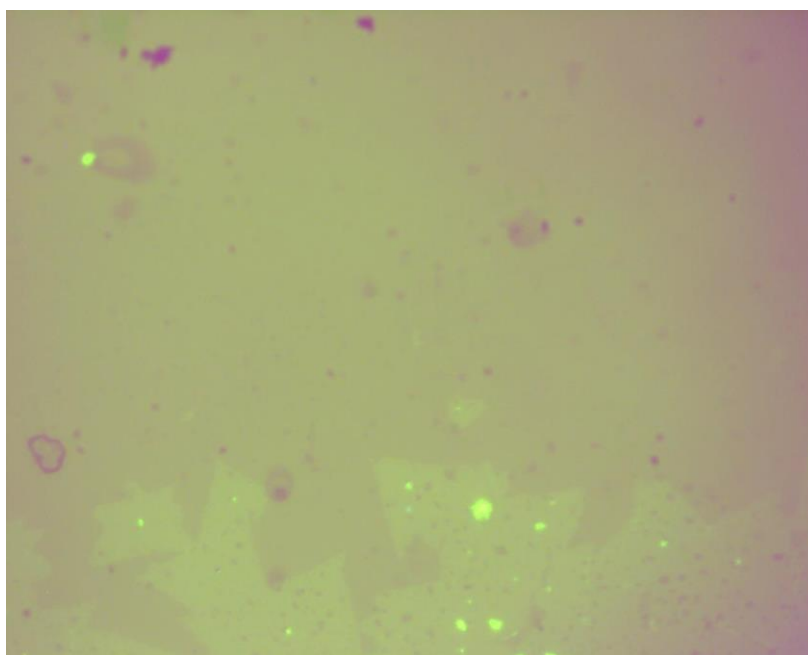


Figura 2.5.2: Imagem gerada pela câmera CCD da ThorLabs, Inc. Pode ser observado os triângulos e seus núcleos de crescimento.

2.6. RESULTADOS OBSERVADOS

Utilizando o método de esfoliação mecânica descrito na seção anterior e transferindo para vidro, obtivemos amostras de MoS_2 com diversas camadas atômicas. As figuras 2.6.1 a 2.6.3 mostram três regiões da amostra estudada que contém *flakes* de MoS_2 com poucas camadas atômicas.

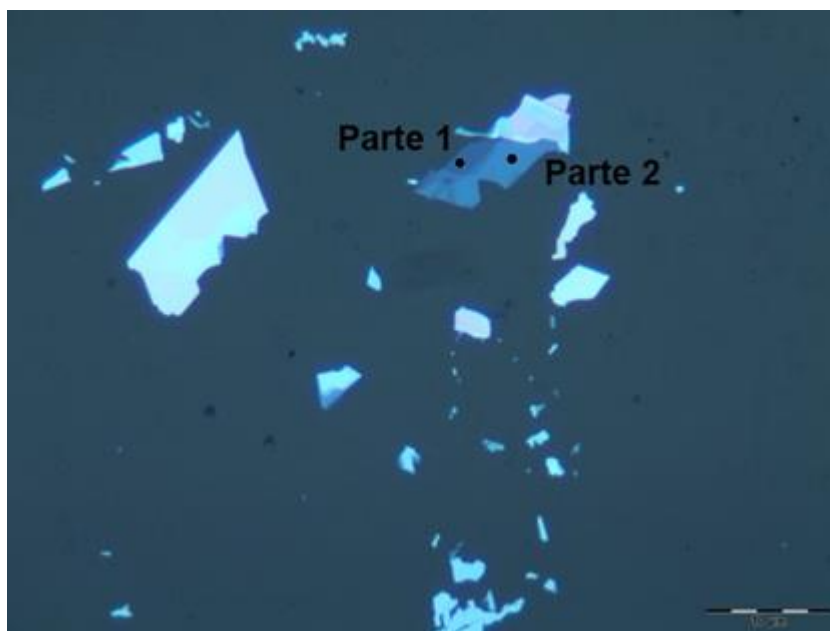


Figura 2.6.1: Região 1 – *flake* com bi camada (bi-layer) e *bulk*.

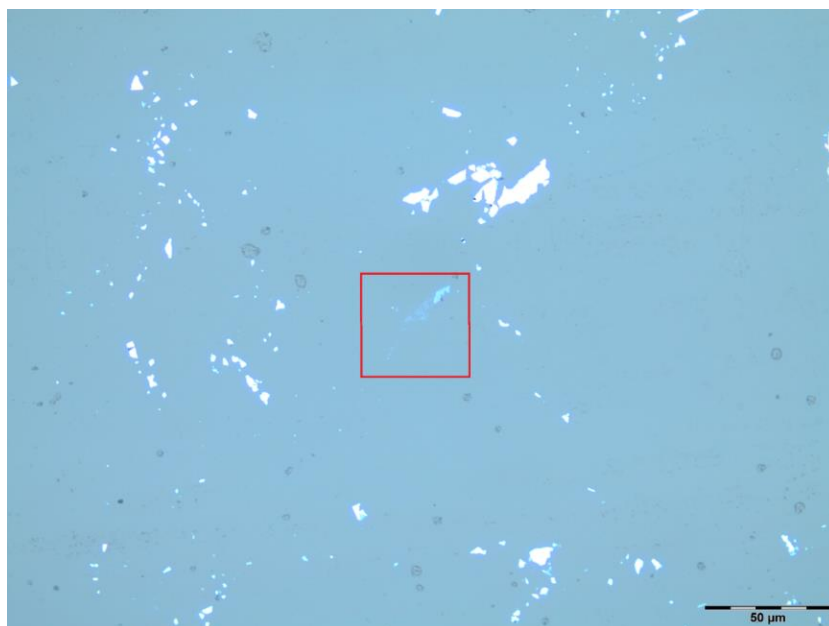


Figura 2.6.2: Região 2 – *flake* com predominância de poucas camadas (*few-layer*)

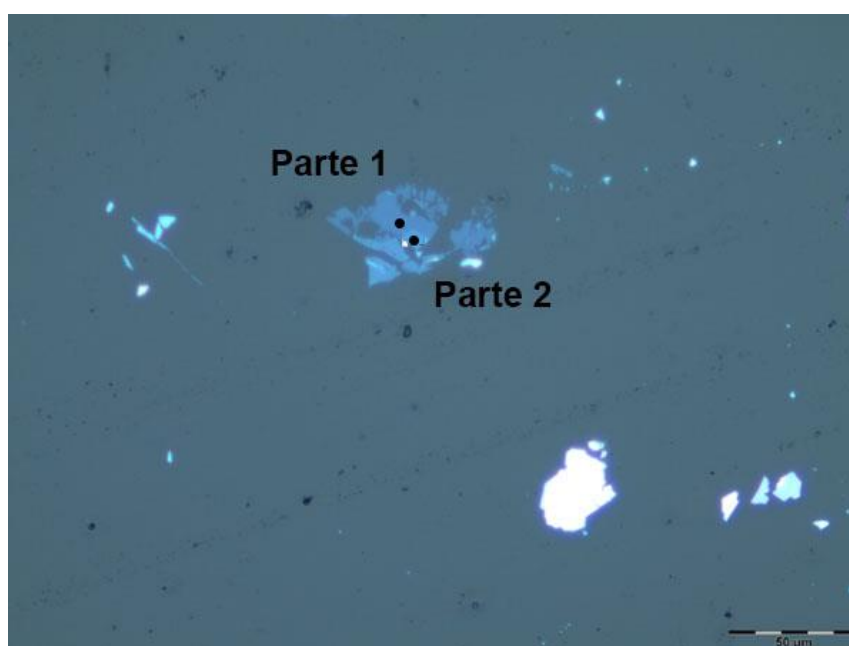


Figura 2.6.3: Região 3 – *flake* com predominância de “*few-layer*” e possível bi-layer

A tabela 2.6.1 mostra a diferença entre as posições das bandas E_{2g} e A_{1g} nas regiões indicadas nas figuras 2.6.1 a 2.6.3 em cada parte dos *flakes* selecionados.

	Região1 [cm ⁻¹]	Região 2 [cm ⁻¹]	Região 3 [cm ⁻¹]
Parte 1	22	22.4	22

Parte 2	24	20	23.3
Parte 3		23.5	

Tabela 2.6.1: Diferença de frequência das bandas E_{2g} e A_{1g} referentes às figuras 2.6.1 a 2.6.3

Observa-se que a parte 2 da região 1 é um *flake* com potencial para ablação, pois é um *flake* de quatro camadas conforme indicado pela diferença da banda E_{2g} e A_{1g} na tabela 2.6.1 e confirmado pela tabela 2.3.1.

Realizando uma ablação de área $114,6 \text{ } (\mu\text{m})^2$ na amostra selecionada, e medindo-se o espectro Raman após a ablação, pôde-se observar uma redução na distância entre os picos de bandas Raman do MoS_2 na parte 2 da região 1, que variou de $24 \text{ } [\text{cm}^{-1}]$ para aproximadamente $20,6 \text{ } [\text{cm}^{-1}]$. Os pontos azul e vermelho na figura 2.6.2 indicam respectivamente as áreas onde se realizou e não se realizou a ablação. O número de camadas reduziu partindo de um número par para um número ímpar de camadas, e foi confirmado pelo aumento da intensidade do segundo harmônico gerado. A figura 2.6.3 mostra a comparação da intensidade do GSH entre os pontos azul e vermelho.

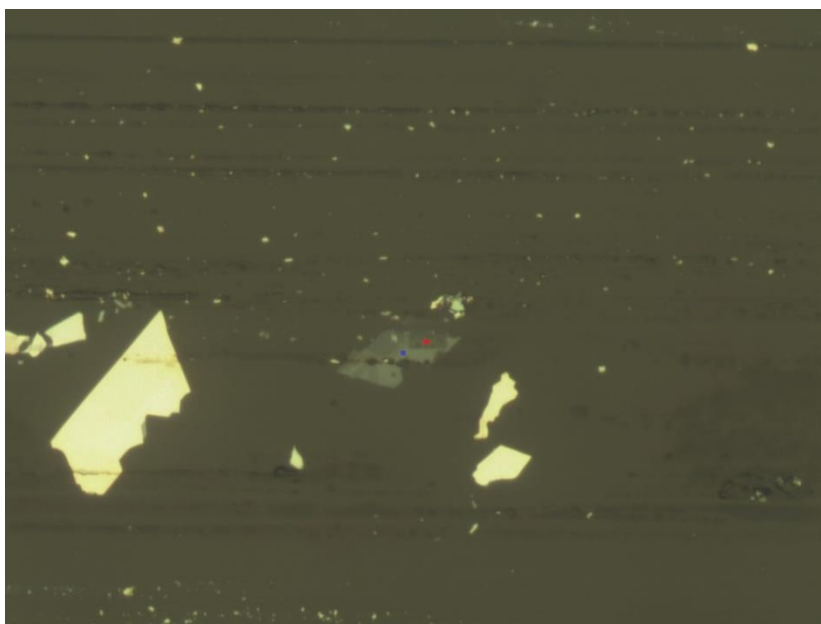


Figura 2.6.2: Região 1 de MoS_2 após ablação. Podemos observar que a ablação foi realizada ao redor do ponto vermelho

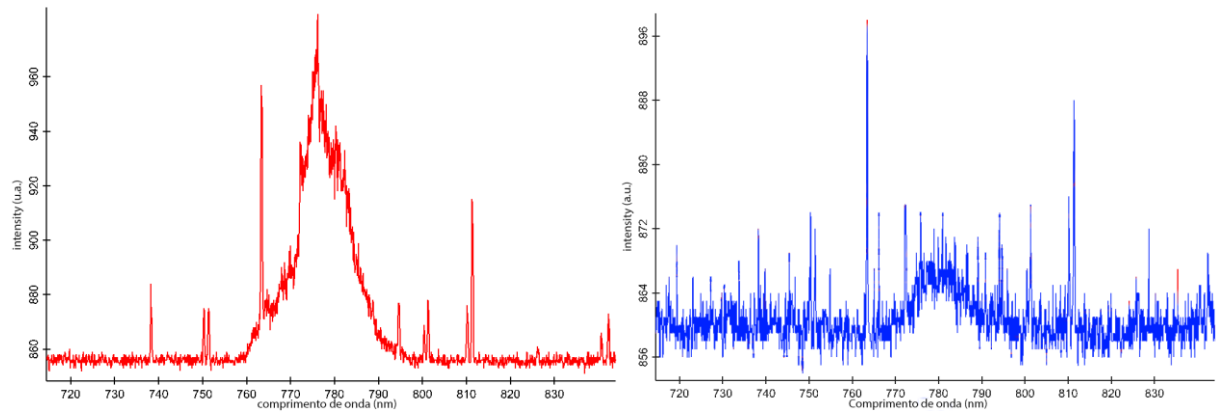


Figura 2.6.3: Sinal de GSH no ponto vermelho (gráfico vermelho) e no ponto azul (gráfico azul).

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Analisando os resultados obtidos, chegamos à conclusão que foi possível reduzir o número de camadas de MoS_2 , assim como verificar a geração de segundo harmônico na região escolhida da amostra. Porém a qualidade e homogeneidade da área onde foi realizada a ablação não foi caracterizada. As potências necessárias para realizar a ablação em um tempo hábil também não foram medidas, o que precisa ser realizado em um trabalho futuro para um melhor uso da técnica.

4. REFERÊNCIAS

1. Strapasson, G., Estudo da influência do lubrificante sólido MoS₂ nas propriedades de revestimentos protetores de TiN. Universidade de Caxias do Sul; Pró-reitoria de pesquisa, inovação e desenvolvimento tecnológico; coordenadoria de pesquisa e pós-graduação Strictu Sensu; programa de pós graduação em materiais, 2010
2. Ghatak, S.; Pal, A. N.; Ghosh, A., Nature os eletronic state in atomically thin MoS₂ fieldeffect transistors. Acsnano 2011, 5, 7707–7712.
3. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science. 2004
4. K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor, Physical Review Letters. 2010
5. A.Castellanos-Gomez et al. “Laser thinning of MoS₂: on demand generation of a single-layer semiconductor”. Nano Letters, vol. 12, iss. 6, pp 3187-3192 (2012)
6. O. Lopez-Sanchez , D. Lembke , M. Kayci, A Radenovic and A, Kis, Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂, Nature Technology DOI: 10.1038/NNANO.2013.100. 2013
7. D. Sarkar, W. Liu, X. Xie, A. C. Anselmo, S. Mitragotri, and K. Banerjee, MoS₂ Field-Effect Transistor for Next Generation Label-Free Biosensors, ascnano. 2014
8. LM Malard, TV Alencar, APM Barboza, KF Mak, AM de Paula, *Observation of intense second harmonic generation from MoS₂ atomic crystals*, Physical Review B, 2013
9. Lee, Y-H. et al. Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition. *Adv. Mater.* 24, 2320–2325. 2012
10. B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti and A. Kis, Single-layer MoS₂ transistors, Nature Nanotechnology doi:10.1038/nnano.2010.279. 2011
11. S.C. Zilio, *Óptica Moderna – Fundamentos e Aplicações*, Instituto de Física de São Carlos. Universidade de São Paulo. 2009
12. Hu, J. J.; Bultman, J. E.; Muratore, C.; Phillips, B. S.; Zabinski, J. S.; Voevodin, A. A., Tribological properties of pulsed laser deposited Mo-S-Te composite films at moderate high temperatures. *Surface & Coatings Technology* 2009, 203, 2322-2327
13. Radisavljevic, B.; Radenovic, A.; Brivio, J.; Giacometti, V.; Kis, A., Single-layer MoS₂ transistors. *Nature nanotechnology*, 2011, 6, 147–150.

14. Zhang, Y. et al. Atomic-layer molybdenum sulfide optical modulator for visible coherent light. Sci. Rep. 5, 11342; doi: 10.1038/srep11342. 2015

Agradecimento: Ciaran Phelan

Contatos: jpcduarte@hotmail.com e cjsdematos@gmail.com