

Título em Português: Investigação das Propriedades vibracionais de monocamada de MoS2 acoplada à diferentes grades plasmônicas

Título em Inglês: Investigation of vibrational properties of monolayer MoS2 coupled with different plasmonic gratings.

Autor: Kaleb Carvalho de Alencar e Silva

Instituição: Universidade de São Paulo

Unidade: Instituto de Física de São Carlos

Orientador: Ana Clara Sampaio Pimenta

Área de Pesquisa / SubÁrea: Física da Matéria Condensada

Agência Financiadora: CNPq - PIBIC

Investigação das Propriedades vibracionais de monocamada de MoS₂ acoplada à diferentes grades plasmônicas

Estudante de Graduação Autor: Kaleb Carvalho de Alencar e Silva^{1,2}

Orientadora: Dr^a. Ana Clara Sampaio Pimenta²

¹Universidade Federal de São Carlos, ²Universidade de São Paulo

e-mail: kaleb@estudante.ufscar.br

Objetivos

O projeto teve como objetivo explorar as propriedades vibracionais de um sistema formado por uma monocamada de MoS₂ (ML-MoS₂), acoplada a grades plasmônicas com diferentes periodicidades. Este estudo foi realizado a partir da técnica de Espectroscopia micro-Raman (μ -RS), que é sensível às alterações causadas nas frequências de oscilação dos modos característicos do MoS₂ (E' e A'_1), devido às interações com as grades [1,2]. Além disso, visou investigar o efeito SERS [3] (do inglês, *Surface-Enhanced Raman scattering*), em consequência dos plásmons localizados (LPs) nas fendas [2].

Métodos e Procedimentos

As amostras utilizadas neste estudo são semelhantes ao esquematizado na Figura 1, em que a ML-MoS₂ foi transferida sobre as grades, cujas periodicidades (p) variaram de $p = 300$ nm a 1000 nm, de 100 em 100 nm.

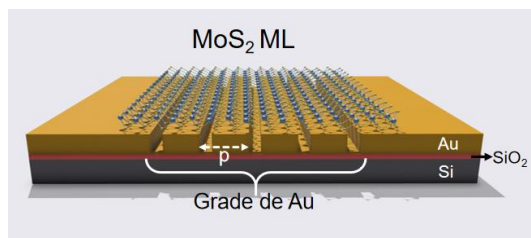


Figura 1: Esquema da amostra, mostrando a ML-MoS₂ sobre a grade de ouro [2].

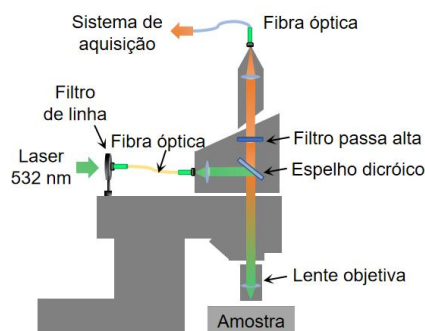


Figura 2: Esquema microscópio Raman WITec [2].

As medidas de μ -RS foram feitas usando um sistema WITec, conforme Figura 2. A amostra foi excitada usando um laser centrado em $\lambda = 532$ nm, com potência de 4 mW e foram feitas medidas sobre as diferentes grades e fora das mesmas. O feixe foi focalizado por uma lente objetiva de 100X/0.9. A emissão foi coletada pela mesma lente e dispersada em uma grade de difração de 1200 g/mm. A amostra foi excitada com polarização perpendicular ($E_{\perp}$) e paralela ($E_{\parallel}$) às fendas. Em cada grade, foram feitas 5 medidas em diferentes posições.

Resultados

A Figura 3 ilustra os espectros Raman das diferentes grades para a configuração $E_{\perp}$. Todos os espectros mostram os modos Raman E' e A'_1 , além de modos de segunda ordem ao redor de 450 cm⁻¹, conforme esperado para $\lambda = 532$ nm [4].

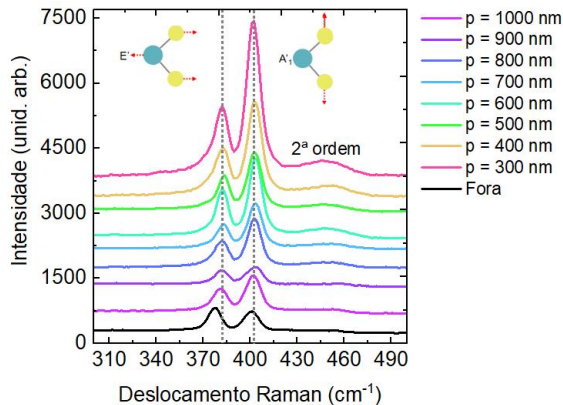


Figura 3: Espectros Raman das grades plasmônicas com $p = 300$ nm a 1000 nm e fora da grade.

Os valores das médias das frequências dos modos E' e A'_1 e a diferença em frequência entre eles estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1: Média da frequência dos modos E' e A'_1 e a diferença entre as frequências $\omega(A'_1) - \omega(E')$.

p (nm)	E' (cm ⁻¹)	A'_1 (cm ⁻¹)	$\omega(A'_1) - \omega(E')$ (cm ⁻¹)
1000	379,6	402,0	22,4
900	379,3	402,1	22,8
800	380,5	402,8	22,3
700	382,1	403,4	21,3
600	381,2	403,2	22,0
500	382,6	402,9	20,3
400	381,6	403,1	21,5
300	381,4	402,7	21,3
Fora	377,6	401,5	23,9

Nota-se que os valores das frequências dos modos E' e A'_1 não variam significativamente em função da periodicidade das grades. Ainda, que $\omega(A'_1) - \omega(E')$ possuem um valor acima do esperado para uma ML- MoS₂, que deveria ser menor que 20cm⁻¹ [5]. Tanto a variação nas frequências e, conseqüentemente, o aumento em $\omega(A'_1) - \omega(E')$, é explicado em termos do *strain* e dopagem oriundos da interação com a grade e o substrato de Au [2]. Entretanto, os resultados não sugerem uma alteração significativa com a periodicidade das grades.

Para a configuração $E_{||}$ foi observado o mesmo comportamento quanto às frequências dos picos. Porém, as intensidades emitidas foram menores, conforme mostrado na Figura 4.

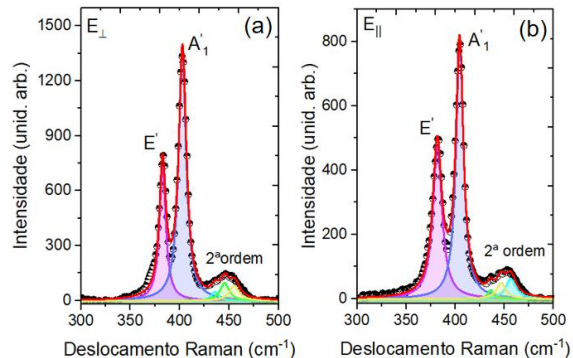


Figura 4: Espectros Raman da grade $p = 800$ nm, para (a) $E_{\perp}$ e (b) $E_{||}$.

Este comportamento foi verificado em todas as periodicidades. Sabe-se pela literatura que LPs são gerados nas fendas das grades de Au na configuração $E_{\perp}$ [2]. Assim, esses LPs interagem com a ML- MoS₂ e intensificam o espalhamento Raman [2,3], que é observado na Figura 4.

Conclusões

Neste estudo concluiu-se que, as frequências dos modos Raman E' e A'_1 da ML- MoS₂ são sensíveis ao meio em que ela está depositada, mas parecem não depender da periodicidade das grades. Além disso, verificou-se o efeito SERS para a polarização $E_{\perp}$ em virtude dos LPs gerados nas fendas.

Agradecimentos

CNPQ (103357/2024-6), CAPES (88887.609043/2021-00), CNPQ (380809/2023-0), FAPESP (2021/03311-3, 2023/11839-3), SNSF (200021L_205114).

Referências

- [1] IQBAL, M. W. et al. Microelectron. Eng., v. 219, p. 111152, 2020.
- [2] LEMES, M. F. S. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, 2023.
- [3] SHARMA, B. et al. Mater. Today, v. 15, n. 1-2, p. 16-25, 2012.
- [4] PIMENTA, M. A. et al. Acc. Chem. Res., v. 48, n. 1, p. 41-47, 2015.
- [5] MOLINA-SANCHEZ, A.; WIRTZ, L. Phys. Rev. B., APS, v. 84, n. 15, p. 155413, 2011.

Investigation of vibrational properties of monolayer MoS₂ coupled with different plasmonic gratings

Undergraduate Student Author: Kaleb Carvalho de Alencar e Silva^{1,2}

Supervisor: Dr. Ana Clara Sampaio Pimenta²

¹Universidade Federal de São Carlos, ²Universidade de São Paulo

e-mail: kaleb@estudante.ufscar.br

Objectives

The project aimed to explore the vibrational properties of a system consisting of a MoS₂ monolayer (MoS₂-ML) coupled with plasmonic gratings with different periodicities. This study was conducted using micro-Raman spectroscopy (μ -RS), which is sensitive to changes in the oscillation frequencies of the characteristic MoS₂ modes (E' and A'_1) due to interactions with the gratings [1,2]. Additionally, we investigated the Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) [3] effect because of localized plasmons (LPs) in the slits [2].

Materials and Methods

The samples used in this study are like the one schematized in Figure 1, where the MoS₂-ML was transferred onto the gratings, with periodicities (p) ranging from $p = 300$ nm to 1000 nm, in increments of 100 nm.

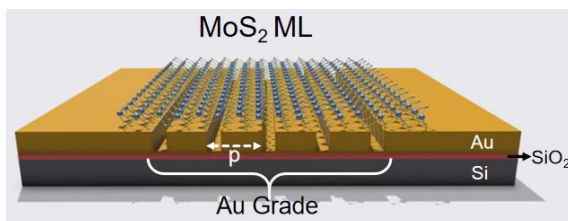


Figure 1: Schematic of the sample, showing the MoS₂-ML on the gold grating [2].

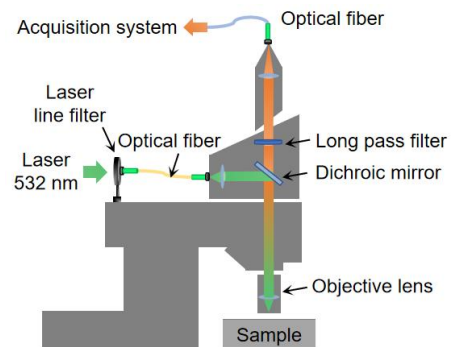


Figure 2: Schematic of the WITec Raman microscope [2].

The μ -RS measurements were performed using a WITec system, as shown in Figure 2. The sample was excited with a laser at a wavelength of $\lambda = 532$ nm and a pump power of 4 mW, with measurements taken both inside and outside the different gratings. The laser beam was focused with a 100X/0.9 objective lens. The emission was collected by the same lens and dispersed using a 1200 g/mm diffraction grating. The sample was excited with polarization perpendicular ($E_{\perp}$) and parallel ($E_{\parallel}$) to the slits. Five measurements were taken at different positions on each grating.

Results

Figure 3 illustrates the Raman spectra of the different gratings for the $E_{\perp}$ configuration. All spectra show the Raman modes E' and A'_1 , as well as Second-order modes around 450 cm⁻¹, as expected for $\lambda = 532$ nm [4].

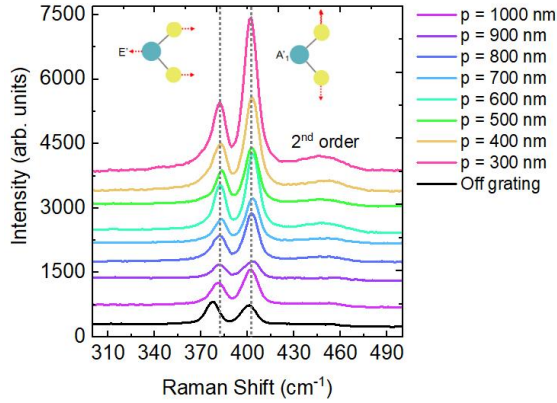


Figure 3: Raman spectra of the plasmonic gratings with $p = 300$ nm to 1000 nm and off the grating.

The average values of the frequencies of the E' and A'_1 modes and the frequency difference between them are presented in Table 1.

Table 1: Average frequency of the E' and A'_1 modes and the frequency difference $\omega(A'_1) - \omega(E')$.

p (nm)	E' (cm ⁻¹)	A'_1 (cm ⁻¹)	$\omega(A'_1) - \omega(E')$ (cm ⁻¹)
1000	379,6	402,0	22,4
900	379,3	402,1	22,8
800	380,5	402,8	22,3
700	382,1	403,4	21,3
600	381,2	403,2	22,0
500	382,6	402,9	20,3
400	381,6	403,1	21,5
300	381,4	402,7	21,3
Fora	377,6	401,5	23,9

It can be observed that the frequencies of the E' and A'_1 modes do not vary significantly with the periodicity of the gratings. Additionally, the value of $\omega(A'_1) - \omega(E')$ is higher than expected for a MoS₂-ML, which should be less than 20 cm⁻¹ [5]. Both the variation in frequencies and the consequent increase in $\omega(A'_1) - \omega(E')$ are explained in terms of strain and doping due to interaction with the grating and the Au substrate [2]. However, the results do not suggest a significant change with the periodicity of the gratings.

For the $E_{||}$ configuration, the same behavior regarding peak frequencies was observed. However, the emitted intensities were lower, as shown in Figure 4.

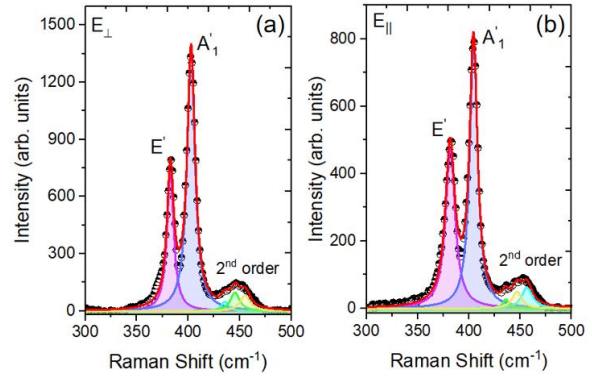


Figure 4: Raman spectra of the $p = 800$ nm grating for (a) $E_{\perp}$ and (b) $E_{||}$.

This behavior was observed at all periodicities. The literature indicates that localized plasmons (LPs) are generated in the slits of the Au gratings in the $E_{\perp}$ configuration [2]. These LPs interact with the MoS₂-ML and enhance Raman scattering [2,3], which is observed in Figure 4.

Conclusions

In this study, we concluded that the frequencies of the Raman E' and A'_1 modes of MoS₂-ML are sensitive to the medium on which monolayer is deposited but do not appear to depend on the periodicity of the gratings. Moreover, we observed the SERS effect for the $E_{\perp}$ polarization due to the LPs generated in the slits.

Acknowledgements

CNPQ (103357/2024-6), CAPES (88887.609043/2021-00), CNPQ (380809/2023-0), FAPESP (2021/03311-3, 2023/11839-3), SNSF (200021L_205114).

References

- [1] IQBAL, M. W. et al. Microelectron. Eng., v. 219, p. 111152, 2020.
- [2] LEMES, M. F. S. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, 2023.
- [3] SHARMA, B. et al. Mater. Today, v. 15, n. 1-2, p. 16-25, 2012.
- [4] PIMENTA, M. A. et al. Acc. Chem. Res., v. 48, n. 1, p. 41-47, 2015.
- [5] MOLINA-SANCHEZ, A.; WIRTZ, L. Phys. Rev. B., APS, v. 84, n. 15, p. 155413, 2011.