



DIÊGO SILVA SANTOS

**ANISOTROPY OF THE RAMAN AND INFRARED OPTICAL
ACTIVITY ON LAYERED METAL MONOCHALCOGENIDES:**

GaSe AND GeSe

LAVRAS – MG

2017

DIÊGO SILVA SANTOS

**ANISOTROPY OF THE RAMAN AND INFRARED OPTICAL ACTIVITY ON
LAYERED METAL MONOCHALCOGENIDES: *GaSe* AND *GeSe***

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para a obtenção do título de Mestre.

Dra. Jenaina Ribeiro Soares

Orientadora

Dr. Raphael Longuinhos Monteiro Lobato

Coorientador

LAVRAS – MG

2017

**Ficha catalográfica elaborada pela Coordenadoria de Processos Técnicos
da Biblioteca Universitária da UFLA**

Santos, Diêgo Silva

Anisotropy of the Raman and infrared optical activity on layered metal monochalcogenides: *GaSe* and *GeSe* / Diêgo Silva Santos. – Lavras : UFLA, 2017.

69 p. : il.

Dissertação(mestrado)–Universidade Federal de Lavras, 2017.

Orientadora: Dra. Jenaina Ribeiro Soares.

Bibliografia.

1. GaSe. 2. GeSe. 3. Raman Scattering. 4. Two-dimensional Materials. I. Soares, Jenaina Ribeiro. II. Título.

DIÉGO SILVA SANTOS

**ANISOTROPY OF THE RAMAN AND INFRARED OPTICAL ACTIVITY ON
LAYERED METAL MONOCHALCOGENIDES: *GaSe* AND *GeSe***

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 23 de Agosto de 2017.

Ph.D. Paulo T. Araujo

University of Alabama

Prof. Dr. Flávio Augusto de Melo Marques UFLA

Dra. Jenaina Ribeiro Soares
Orientadora

Dr. Raphael Longuinhos Monteiro Lobato
Co-Orientador

**LAVRAS – MG
2017**

AGRADECIMENTOS

Queria iniciar os agradecimentos pela pessoa mais importante na minha vida durante esta caminhada, minha amada esposa Camila, que me apoiou e deu suporte de inúmeras maneiras. Sem você não chegaria ao final desta etapa. Sou imensamente grato à minha mãe e meu pai pelo imenso apoio, orientação, amor e criação de um modo geral.

Queria agradecer ao imenso apoio, paciência incondicional e inúmeras lições ensinadas pela professora Jenaina Ribeiro. Orgulho-me muito de ter tido a oportunidade de trabalhar com você. Você é diferencial como pessoal e profissional, uma grande referência para mim. Não há como deixar de agradecer ao professor Leandro Malard, nosso querido Xubaca. Você foi meu grande orientador na parte experimental deste trabalho e, mesmo assim, foi um grande amigo durante o pouco tempo em que pudemos trabalhar juntos. Aprendi muito com você. Queria agradecer ao professor Ado Jório por abrir-me as portas para trabalhar em seu laboratório, pelo grande incentivo e apoio. Sou grato ao professor Raphael, que como co-orientador me ensinou bastante sobre vários aspectos científicos. Foi muito bom trabalhar com você. Muito obrigado aos professores Flávio, Paulo e Alexandre por sua imensa contribuição neste trabalho. Vocês com certeza me ensinaram muito e engrandeceram demais o trabalho. Muito obrigado a todos os professores do programa de pós-graduação em Física. Por suas grandes contribuições à minha formação cognitiva, sinto-me confiante e capaz de aprender sempre mais e mais, sem barreiras limitadoras.

Muito obrigado aos meus amigos de curso. Desde a graduação até a pós-graduação. Vocês me trouxeram muitas alegrias em momentos que, hoje em dia, são de uma grande nostalgia para mim. Aprendi muitas coisas com vocês, inclusive sobre Física.

Não poderia faltar o agradecimento especial aos órgãos fomentadores desta pesquisa. Muito obrigado a CAPES, CNPq, FAPEMIG e a Pró-Reitoria de Pós-Graduação (PRPG) da UFLA. Sem vocês não há como desenvolver pesquisas de qualidade neste país.

Por fim, e não menos importante, queria agradecer a Universidade Federal de Lavras (UFLA) e todos os seus funcionários pela manutenção do ótimo padrão de qualidade para se estudar e fazer pesquisas. Sou muito grato a vocês pela formação que me propiciaram. Espero que possa devolver para a sociedade brasileira o que foi investido em mim.

RESUMO

Os recentes desenvolvimentos na área de materiais bidimensionais (2D) tem dado novo impulso aos estudos de nanomateriais. Em razão disto, desde a descoberta do grafeno por Novoselov e Geim em 2004, as pesquisas sobre estes materiais tem crescido rapidamente. O grafeno possui propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas, únicas e com grande potencial em aplicações tecnológicas. Entretanto, diversos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos requerem um *band gap*, e a busca por semicondutores de baixa dimensionalidade com *band gap* no intervalo eletromagnético do infravermelho ao visível torna-se então um campo ativo. Vários materiais bidimensionais, como os metais de transição dicalcogenetos, os monocalcogenetos de metais de pós-transição e os monocalcogenetos do grupo IV, têm sido alvos de pesquisas visando suas promissoras aplicações tecnológicas. Este trabalho visa estudar as propriedades ópticas de dois destes materiais: o monocalcogeneto de metal de pós-transição, seleneto de gálio (GaSe); e o monocalcogeneto pertencente ao grupo IV, seleneto de germânio (GeSe). O GaSe é um semicondutor laminar com propriedades lubrificante, optoeletrônica, fotovoltaica e óptica não-linear, potencialmente promissoras em aplicações tecnológicas. Entretanto, ainda é muito pouco explorado em termos de engenharia de tensão (do inglês *strain engineering*). Este trabalho estuda teoricamente a evolução dos modos ópticos ativos nas espectroscopias Raman e infravermelho para uma monocamada de GaSe quando submetida a uma tensão uniaxial. Os resultados obtidos tornam mais claros alguns aspectos fundamentais de engenharia de tensão aplicada ao desenvolvimento de nano-sensores de pressão, e trazem, por meio de espectroscopia Raman, uma forma rápida e confiável de identificar a estrutura e a orientação cristalográfica da amostra. Tanto os resultados para as propriedades dependentes de simetria, como a atribuição de simetria do modo e regras de seleção para a atividade no Raman e no infravermelho, podem ser estendidos a todos os materiais isoestruturais. O GeSe é outro semicondutor laminar, porém com uma estrutura ortorrômbica intrínseca. Esta simetria anisotrópica tem atraído particular interesse aos materiais de sua família, devido a, por exemplo, sua esperada resposta óptica anisotrópica, embora a literatura ainda careça de trabalhos neste âmbito para o GeSe. Este trabalho investiga a resposta óptica anisotrópica do GeSe por meio de espalhamento Raman polarizado em um floco (do inglês *flake*) monocristalino fino. Os resultados apresentados mostram a dependência angular dos modos ativos no Raman, obtidos por meio de medições experimentais, assim como sua concordância com resultados do modelo teórico. Este trabalho busca por uma nova ferramenta para a obtenção da orientação cristalográfica do GeSe e incrementam o conhecimento sobre sua resposta óptica, pré-requisitos fundamentais neste campo de pesquisa e para futuras aplicações tecnológicas.

Palavras-chave: Seleneto de Gálio. Seleneto de Germânio. Materiais Laminares. Anisotropia no Plano. Espalhamento Raman. Materiais Bidimensionais (2D).

ABSTRACT

Recent developments in the area of two-dimensional (2D) materials have given new impetus to the studies of nanomaterials. Thence, since the discovery of graphene by Novoselov and Geim in 2004, researches on these materials have increased quickly. Graphene has mechanical, electrical, thermal, and optical unique physical properties with promising potential in technological applications. However, diverse electronic and optoelectronic devices require a band gap, and the quest for new low-dimensional semiconductors with band gap in the infrared to visible electromagnetic range is an active field. Several other two-dimensional materials, such as transition metal dichalcogenides (TMD's), post-transition metal monochalcogenides, and the group IV monochalcogenides, have been subjects of research aimed at their promising technological applications. This work aims to study the optical properties of two of these materials: the post-transition metal monochalcogenide gallium selenide (GaSe), and the one belonging to the group IV monochalcogenide, germanium selenide (GeSe). The GaSe is a layered semiconductor with lubricating, optoelectronic, photovoltaic and non-linear optics properties, potentially promising in technological applications. However it is still little explored in terms of strain engineering. This work theoretically studies the evolution of active optical modes in Raman and infrared spectroscopies for a GaSe monolayer when subjected to an uniaxial strain. The obtained results clarify some fundamental aspects of strain engineering for the development of nanostructured strain sensors and, through Raman spectroscopy, bring a fast and reliable strategy to identify the structure and crystallographic orientation of the sample. The results for symmetry dependent properties, as mode symmetry assignment and selection rules for Raman and infrared activity, can be extended to all isostructural materials. The GeSe is another layered semiconductor, but with an intrinsic orthorhombic structure. This anisotropic symmetry has attracted particular interest to the materials of its family due to, for example, the expected anisotropic optical response, although the literature still lacks work in this field for the GeSe. This work investigates the anisotropic optical response of the GeSe by polarized Raman scattering in a thin flake. The results, obtained by experimental measurements, show the angular dependence of the Raman active modes, as well as their agreement with results of the theoretical model. This work provides a new tool to obtain the crystallographic orientation of the GeSe and increase the knowledge about its optical response, fundamental prerequisites for both this research field and future technological applications.

Keywords: Gallium Selenide. Germanium Selenide. Layered Materials. In-Plane Anisotropy. Raman Scattering. Two-dimensional (2D) Materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Estrutura cristalina do grafite	8
Figura 1.2 – Tendência crescente no interesse em estudos sobre novos nanomateriais bidimensionais (2D)	9
Figura 2.1 – Espectro Raman do sulfeto de gálio (GaS)	14
Figura 2.2 – Diagrama de Feynman	17
Figura 2.3 – Molécula de trifluoreto de boro (BF_3)	21
Figura 2.4 – Esquema de uma configuração experimental de retroespalhamento	30
Figura 3.1 – Optical images acquired with an 60× objective	31
Figura 3.2 – Backscattering experimental configuration scheme used to collect Raman spectra	33
Figura 4.1 – Lattice structure of polytypes	40
Figura 4.2 – GaSe atomic quadrilayer (QL), free and after applied strains	41
Figura 4.3 – Correlation between group and subgroup, for GaSe monolayer before and after an applied strain	44
Figura 5.1 – Lattice structure of bulk crystal	50
Figura 5.2 – Room-temperature Raman spectra (containing the Stokes and anti-Stokes counterparts) of GeSe in backscattering geometry	51
Figura 5.3 – Optical image of the flake whose measurements were performed	54
Figura 5.4 – Polarized Raman scattering spectra of layered GeSe with different sample rotation angles	55
Figura 5.5 – AFM images of the GeSe flake in which the Raman scattering measurements were performed	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Representação do grupo de ponto C_{3v}	22
Tabela 2.2 – Representações Γ_1 e Γ_3 do grupo de ponto C_{3v}	23
Tabela 2.3 – Representações Γ_1 e Γ_3 do grupo de ponto C_{3v} em termos dos seus caracteres e classes	23
Tabela 2.4 – Representações Γ_1 e Γ_3 do grupo de ponto C_{3v} em termos dos seus caracteres	24
Tabela 2.5 – Representações do grupo de ponto C_{3v} em termos dos seus caracteres e classes	25
Tabela 2.6 – Tabela de caracteres do grupo de ponto C_{3v} , considerando a notação de Bethe ($\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$) e de Mulliken (A_1, A_2, E)	26
Tabela 4.1 – Lattice vibration representation, space groups, Infrared and Raman active modes, for β and ϵ bulk polytypes, and monolayer, before and after strain for gallium selenide	43
Tabela 5.1 – Raman and infrared activities of bulk GeSe vibrational, including: DFT calculated frequencies and comparison of this experimental work with other references	52
Tabela 5.2 – Raman tensor for each active vibrational mode observed in the experiment .	53
Tabela 5.3 – Polar and linear intensity \times angle plots for A_g^1, A_g^2 and B_{3g}^1 Raman active modes, for parallel- and cross polarization cases	56
Tabela 5.4 – Vibrational modes irreducible representations, Raman tensor elements ratio and phase difference for the three phonon modes analyzed	57

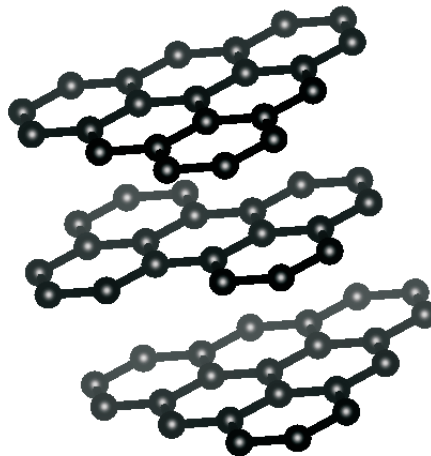
SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	11
2.1	Espectroscopia Raman	11
2.1.1	Introdução	11
2.1.2	Teoria macroscópica do espalhamento Raman	11
2.1.3	Tratamento microscópico do espalhamento Raman	16
2.2	Teoria de Grupos em aplicações à Física	19
2.2.1	Aspectos fundamentais da Teoria de Grupos	20
2.2.2	Conexão entre Teoria de Grupos e espalhamento Raman	26
2.2.3	A representação de vibrações de rede e a resposta óptica em cristais	28
3	EXPERIMENTAL METHODOLOGY AND DISCUSSIONS	31
4	STRUCTURAL CHANGES, RAMAN AND INFRARED ACTIVITY OF STRAINED MONOLAYER <i>GaSe</i>	35
4.1	Introduction	35
4.2	Symmetry aspects, vibration modes, and Raman and infrared activity of β and ϵ bulk <i>GaSe</i> polytypes	39
4.3	Symmetry aspects of the monolayer and strained monolayer	41
4.4	Vibration modes, Raman and infrared activity for free and strained monolayer	42
4.5	Correlation between group-subgroup relations and “broken” modes	43
4.6	Conclusions	44
5	ANISOTROPIC OPTICAL RESPONSE IN GROUP IV CHALCOGENIDE <i>GeSe</i>	46
5.1	Introduction	46
5.2	Results and discussion	49
5.2.1	Structural aspects, vibrational modes and their optical response	49
5.2.2	Angular dependence of the Raman active optical modes intensity	53
5.3	Conclusions	59
6	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	60
	REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

Grande parte do conhecimento sobre materiais já estabelecido na literatura e dispositivos decorrentes destes são baseados em propriedades de cristais em sua forma volumétrica (ou *bulk*). O interior de algumas famílias de materiais pode ser descrito por lâminas empilhadas. Estas lâminas são constituídas por átomos ligados fortemente por ligações covalentes, enquanto que lâminas adjacentes estão coesas, fracamente, por ligações de van der Waals. Pela física clássica, cristais laminares periódicos bidimensionais [obtidos isolando lâminas (ou camadas) desses cristais] não poderiam existir, pois flutuações de vibrações ficariam arbitrariamente grandes (OLIVEIRA; LONGUINHOS, 2016). Um exemplo de tal cristal é o grafite, apresentado na figura 1.1. Sua monocamada, conhecida como grafeno e anteriormente de existência prevista apenas teoricamente, foi isolada experimentalmente por Novoselov e Geim, em 2004. O método utilizado é simples, este é conhecido como esfoliação mecânica (NOVOSELOV et al., 2004).

Figura 1.1 – Estrutura cristalina do grafite



Fonte: Autor (2017)

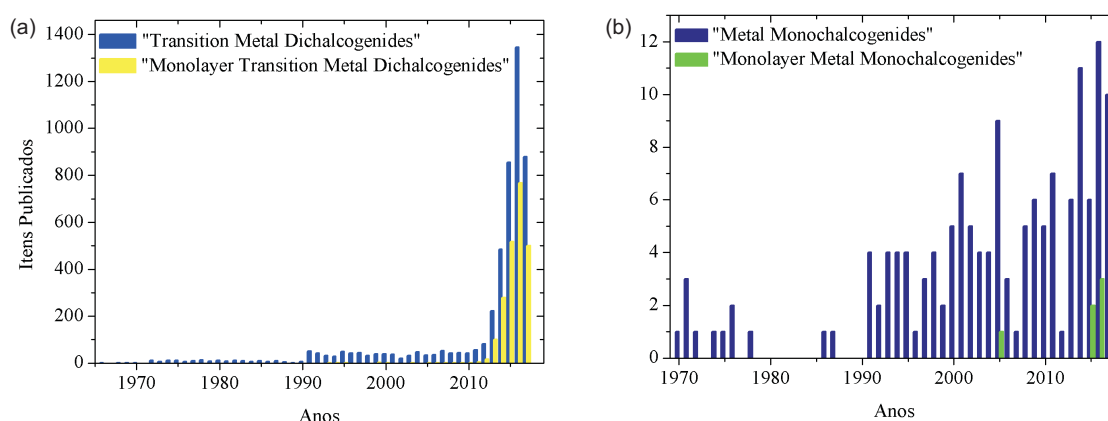
Átomos de carbono são representados pelas esferas pretas. Linhas contínuas representam ligações covalentes entre átomos de mesma camada. As camadas estão ligadas por fracas interações de van der Waals.

O grafeno em si, por ter uma simetria completamente diferente do *bulk*, possui propriedades únicas com promissoras aplicações tecnológicas. Pode-se citar, dentre suas várias importantes características, sua alta mobilidade intrínseca ($2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$) em temperatura

ambiente, alta condutividade térmica (acima de 3000 WmK^{-1}), baixa absorção da luz incidente (2,3%), habilidade de sustentar densidades de corrente milhões de vezes maior do que o cobre, e impermeabilidade para vários gases (LATE et al., 2012). Por outro lado, o grafeno não possui uma banda proibida (ou gap de banda, do inglês *band gap*) intrínseca, o que o torna inadequado para construção de transistores (LATE, 2012) ou fotodetectores (YANG, 2014), por exemplo.

Desde então, foram descobertos uma grande quantidade de materiais 2D com diferentes propriedades, como a família dos TMD's (*Transition Metal Dichalcogenides*) e monocalcogenetos metálicos (do inglês *Metal Monochalcogenides*). Os TMD's são da forma X-M-X, sendo M um metal (Mo, W, Nb, Re, Ni, Ta, Ti, Zr, Hf ou V) e X um calcogênio (S, Se ou Te) (YANG, 2012). Os monocalcogenetos metálicos são da forma M-X, sendo M um metal de pós-transição (Ga ou In) e X um calcogênio (S, Se ou Te) (LONGUINHOS, RIBEIRO-SOARES, 2016). As fases de poucas ou única camada destes materiais têm sido muito estudadas devido as suas novas propriedades físicas em relação às observadas em sua forma volumétrica (HUANG, 2016), (GEIM; NOVOSELOV, 2007), (JIANG, GRAPHENE, 2015), (ZHANG et al., 2016) e (XU, 2017). O gráfico apresentado na figura 1.2, mostra a crescente pesquisa na área dos materiais 2D. O gráfico da figura 1.2(a) mostra a proporção de pesquisas sobre os TMD's e sobre a monocamada destes materiais, desde 1965, até os dias atuais. Na figura 1.2(b), há análise similar, entretanto para os monocalcogenetos metálicos.

Figura 1.2 – Tendência crescente no interesse em estudos sobre novos nanomateriais bidimensionais (2D)



Fonte: Isis Web of Knowledge (acessados em 31/07/2017 às 18:06).

Em 1.2(a) há uma representação gráfica das publicações de pesquisas anuais sobre TMD's (barra azul) e sobre monocamadas de TMD's (barra amarela) entre os anos de 1965

e 2017 (até 31 de julho). Similarmente, em 1.2(b) há representação gráfica das pesquisas anuais sobre os monocalcogenetos metálicos (barra azul real) e também para sua monocamada (verde) desde 1969 até os dias atuais.

Este trabalho será voltado ao estudo da estrutura dos materiais laminares quando em monocamada e sob tensão (no caso do GaSe), e anisotropia natural (GeSe), assim como sua atividade Raman e infravermelho. Para tal serão usadas técnicas de análise de simetria em aplicações às espectroscopias Raman e no infravermelho para estudar teoricamente o GaSe e o GeSe. Também será abordada a anisotropia da intensidade dos modos ópticos ativos no Raman para o GeSe em experimento de espalhamento Raman polarizado. Isto possibilitará obter novas ferramentas para identificar a orientação cristalográfica, investigar a evolução dos modos vibracionais ativos no Raman quando o material (GaSe) é sujeito à tensão, assim como, para o GeSe, a dependência angular dos modos ativos em espectroscopia Raman por meio de Raman polarizado. Este fornece novos ingredientes ao campo de pesquisa relacionado à nanomateriais, fundamental para possíveis aplicações em engenharia de tensão, ou onde haja necessidade do entendimento da orientação cristalográfica da amostra e sobre sua anisotropia. No capítulo 2, Fundamentos Teóricos, será feito um resumo sobre a teoria associada à Espectroscopia Raman (tanto a parte clássica quanto a parte quântica). O próximo capítulo é destinado ao estudo da Teoria de Grupos aplicada à espectroscopia Raman e infravermelho, mostrando o formalismo matemático pelo qual as simetrias dos sistemas são estudadas. Este dará embasamento teórico aos estudos dos capítulos subsequentes. Os capítulos de resultados serão apresentados em língua inglesa, visando à possibilidade de adiantar a sua publicação. O capítulo *Structural changes, Raman and infrared activity of strained monolayer GaSe* apresenta um estudo teórico das mudanças estruturais no GaSe e nos seus modos vibracionais ativos no Raman e no infravermelho, antes e depois de aplicada compressão (sendo que alguns resultados se estendem para materiais isoestruturais). Em seguida, no capítulo *Anisotropic optical response in group IV chalcogenide GeSe*, será apresentado um estudo teórico-experimental sobre a atividade Raman anisotrópica do material laminar GeSe. Neste é previsto a dependência angular dos modos Raman ativos, o que é confirmado por experimentos de espalhamento Raman polarizado. O aparato experimental e metodologia adotada neste capítulo e ao longo deste trabalho de mestrado estão descritos de forma mais detalhada no capítulo *Experimental methodology and discussions*.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Espectroscopia Raman

Este capítulo será voltado ao embasamento teórico relacionado à espectroscopia Raman. Será feita uma introdução ao tema, tanto na concepção clássica como quântica. O estudo proposto neste capítulo segue descrito com mais detalhes nas Refs. (YU; CARDONA, 2010) e (JACOBS, 2005).

2.1.1 Introdução

A maior parte da luz que incide na matéria é transmitida, refletida ou absorvida de acordo com as leis de reflexão ou refração da Óptica clássica. Por meio de inhomogeneidades no material, uma fração muito pequena da luz é espalhada em todas as direções. Estas podem ser tanto estáticas, quanto dinâmicas (YU; CARDONA, 2010). Espalhamentos (elásticos) causados por flutuações estáticas do meio estão associadas a seus defeitos, como distorções no cristal. Flutuações dinâmicas estão relacionadas, por exemplo, as vibrações atômicas do cristal, onde a densidade do meio flutua. Por efeito da interação das vibrações de rede do cristal com a luz incidente, uma pequena parte desta é espalhada inelasticamente, ou seja, tem o módulo do vetor de onda espalhado \mathbf{k}_s alterado em relação ao incidente \mathbf{k}_i . Levando o nome de seu descobridor (homenageado com o prêmio Nobel, em 1930), o espalhamento Raman tornou-se ferramenta padrão no estudo da matéria.

O espalhamento da luz por fônons (fônons são a quantização dos modos vibracionais, analogamente aos fótons serem a quantização, ou quantum, de luz), ou espalhamento Raman, está associado ao campo elétrico incidente no cristal e as propriedades de simetria do mesmo. Então, é possível obter informações sobre as frequências de vibração e regras de seleção relacionadas à geometria de medição e simetrias do material. Espectroscopia Raman é usada também para caracterizar moléculas, sólidos (incluindo amorfos) e líquidos. Daí vem o sucesso da espectroscopia Raman no estudo dos materiais.

2.1.2 Teoria macroscópica do espalhamento Raman

O espalhamento inelástico da luz por fônons ocorre quando o campo elétrico incidente \vec{E}_i induz uma polarização no meio, que possui uma susceptibilidade elétrica que varia, como consequência das vibrações de seus átomos (HAHN, 2005). Considere um meio infinito com

susceptibilidade elétrica representada pelo tensor $\overleftrightarrow{\chi}$ ¹. Quando uma onda eletromagnética incide no material, esta possui um campo elétrico incidente, descrito pela onda plana

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t), \quad (2.1)$$

sendo \vec{k}_i e ω_i o vetor de onda e frequência incidentes, respectivamente. Esta incidência induzirá uma polarização $\vec{P}(\vec{r}, t)$ no material, que terá a mesma frequência do campo incidente. Esta polarização é descrita por

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t). \quad (2.2)$$

A amplitude da polarização depende do produto do tensor de susceptibilidade elétrica pela amplitude do campo elétrico incidente, ou seja,

$$\vec{P}(\vec{k}_i, \omega_i) = \overleftrightarrow{\chi}(\vec{k}_i, \omega_i) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i). \quad (2.3)$$

Considere os deslocamentos atômicos $\vec{Q}(\vec{r}, t)$ associados aos fônons da rede cristalina descritos por

$$\vec{Q}(\vec{r}, t) = \vec{Q}(\vec{q}, \omega_0) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t), \quad (2.4)$$

tal que, \vec{q} e ω_0 representam o vetor de onda e a frequência dos deslocamentos atômicos, respectivamente. Como $\vec{Q}(\vec{r}, t)$ varia com o tempo, é esperado também que este parâmetro influencie a susceptibilidade do material, mas em ordem bem menor do que os parâmetros \vec{k}_i e ω_i , principalmente em temperatura ambiente. Dessa forma, pode-se considerar $\overleftrightarrow{\chi} = \overleftrightarrow{\chi}(\vec{k}, \omega_i, \vec{Q})$, e assim, fazer uma expansão em série de Taylor em \vec{Q} . Logo,

$$\overleftrightarrow{\chi}(\vec{k}_i, \omega_i, \vec{Q}) = \overleftrightarrow{\chi}_0(\vec{k}_i, \omega_i) + \left[\frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}}{\partial \vec{Q}} \right]_0 \vec{Q}(\vec{r}, t) + \dots, \quad (2.5)$$

sendo $\overleftrightarrow{\chi}_0(\vec{k}_i, \omega_i)$ a susceptibilidade do meio na ausência de vibrações. O termo $\left[\frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}}{\partial \vec{Q}} \right]_0$ está relacionado à taxa de variação da susceptibilidade do material em relação a sua posição de equilíbrio, ou seja, desconsiderando variações advindas dos fônons (daí vem o termo zero

¹ Como a susceptibilidade dos materiais não é necessariamente igual em todas as direções, esta grandeza é representada por um tensor.

na derivada). Limitando a série até o termo linear², ou seja, desconsiderando termos de ordens superiores, substituindo esta nova susceptibilidade na equação da polarização, e reorganizando alguns termos, obtém-se

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}_{Rayleigh}(\vec{r}, t) + \vec{P}_{Raman}(\vec{r}, t, \vec{Q}). \quad (2.6)$$

Em que,

$$\vec{P}_{Rayleigh}(\vec{r}, t) = \chi_0(\vec{k}_i, \omega_i) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t), \quad (2.7)$$

e

$$\vec{P}_{Raman}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \left[\frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right]_0 \vec{Q}(\vec{q}, \omega_0) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t). \quad (2.8)$$

Tal que, $\vec{P}_{Rayleigh}$ é a equação do vetor da parte da polarização que vibra na mesma frequência da radiação incidente, produzindo assim o espalhamento elástico da luz. Este é o chamado espalhamento Rayleigh. O termo \vec{P}_{Raman} , obtido pela interação das vibrações de rede com a radiação incidente, é o termo relacionado ao espalhamento inelástico da luz, conhecido como espalhamento Raman. Usando a identidade $2\cos(a)\cos(b) = \cos(a+b) + \cos(a-b)$ nesta equação, tem-se

$$\vec{P}_{Raman}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right]_0 \vec{Q}(\vec{q}, \omega_0) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \left[\cos(\vec{k}_{AS} \cdot \vec{r} - \omega_{AS} t) + \cos(\vec{k}_S \cdot \vec{r} - \omega_S t) \right] \quad (2.9)$$

Nota-se desta equação duas diferentes componentes. A parte que possui o vetor de onda $\vec{k}_S = \vec{k}_i - \vec{q}$ e frequência $\omega_S = \omega_i - \omega_0$ é chamada deslocamento Stokes, e produz a **radiação espalhada Stokes**.

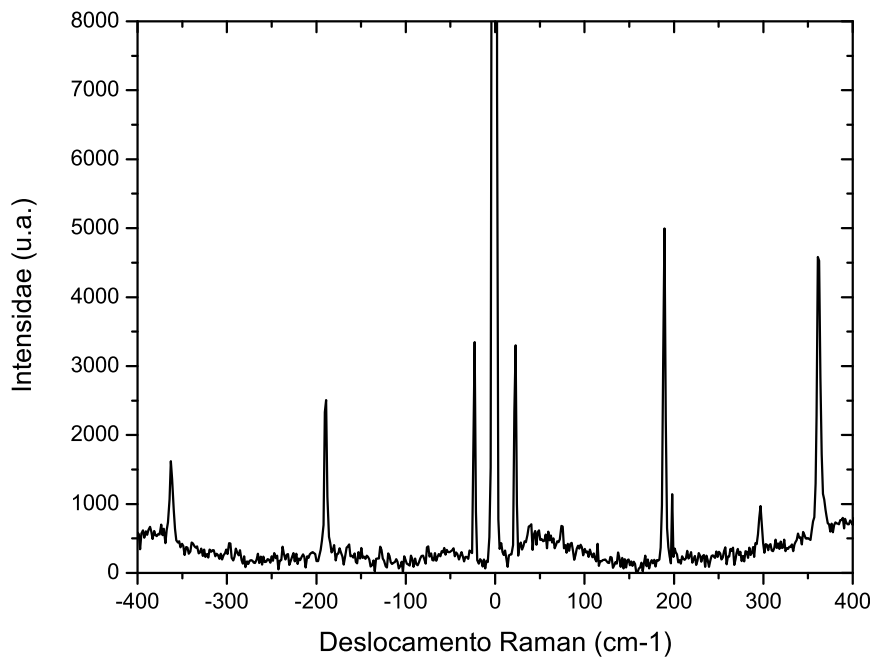
A contraparte que possui o vetor de onda $\vec{k}_{AS} = \vec{k}_i + \vec{q}$ e frequência $\omega_{AS} = \omega_i + \omega_0$ é chamada deslocamento anti-Stokes, e produz a **radiação espalhada anti-Stokes**. Desde que a frequência dos fônons seja igual à diferença entre a frequência do fóton incidente e a frequência

² ordens maiores desta perturbação geram efeitos de óptica não-linear, como por exemplo, geração de segundo harmônico (LOUDON, 2001).

do fóton espalhado, define-se então a chamada **frequência Raman** ou **Raman shift** (YU; CARDONA, 2010). O *Raman shift* é tipicamente dado em números de onda (cm^{-1}), uma vez que pode ser escrito como a diferença entre os inversos dos comprimentos de onda das radiações incidente e espalhada.

Um espectro Raman do sulfeto de gálio (GaS), já estabelecido na literatura e reproduzido neste trabalho, é reportado na figura 2.1. Neste, é possível ver o espalhamento Rayleigh (em 0 cm^{-1}), espalhamento Raman Stokes (os picos de frequências positivas) e espalhamento Raman anti-Stokes (os picos de frequências negativas). A razão para os picos Raman anti-Stokes possuírem sempre intensidade menor do que suas respectivas contrapartes Stokes, não é explicada por este modelo. A explicação vem com o modelo que leva em conta a concepção de ocupação de estados, e pode ser acompanhada com mais detalhes na Ref. (SALA, 2008).

Figura 2.1 – Espectro Raman do sulfeto de gálio (GaS)



Fonte: Autor (2017)

Na figura 2.1, os picos de frequências positivas são registros de espalhamento Raman Stokes. Analogamente, os picos em frequências negativas são os espalhamentos Raman anti-Stokes. O pico central é referente ao espalhamento Rayleigh. A intensidade Raman é dada em unidades arbitrárias (u.a.).

A seção de choque diferencial espectral define a intensidade do sinal Raman. Ela é definida pela razão da intensidade da luz espalhada inelasticamente em um ângulo sólido em torno da direção do feixe incidente (LOUDON, 2001). Observando que a polarização Raman induzida \vec{P}_{Raman} é a responsável por estes fótons, tem-se que a intensidade do sinal Raman é dada por (YU; CARDONA, 2010):

$$I_s \propto \left| \vec{P}_{Raman} \cdot \hat{e}_s \right|^2. \quad (2.10)$$

Sendo \hat{e}_s o vetor unitário associado ao campo elétrico da radiação espalhada. Considerando apenas o espalhamento Raman Stokes, substituindo os termos obtidos em (HEINE, 1960), e visando apenas a proporcionalidade, desconsiderando-se então alguns termos que serão constantes, como por exemplo, o campo elétrico (neste caso, considera-se apenas a direção de polarização deste), tem-se:

$$I_s \propto \left| \hat{e}_i \cdot \left[\frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}}{\partial \overleftrightarrow{Q}} \right]_0 \hat{Q}(\omega_0) \cdot \hat{e}_s \right|^2, \quad (2.11)$$

sendo \hat{e}_i o vetor unitário associado ao campo elétrico da radiação incidente e \hat{Q} o vetor unitário associado a direção do modo vibracional. Este processo considera a aproximação de espalhamento de um fônon (do inglês, *one-phonon*), onde $q \approx 0^3$. Note que, $\overleftrightarrow{\chi}$ é um tensor de *rank* 2 e, por consequência, sua derivada em relação a um vetor será um tensor de *rank* 3. Logo, o produto deste por um vetor também será um tensor de *rank* 2. Este é denominado **Tensor Raman**, e é dado por:

$$\tilde{\mathcal{R}} = \left[\frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}}{\partial \overleftrightarrow{Q}} \right]_0 \hat{Q}(\omega_0). \quad (2.12)$$

Portanto, a intensidade de espalhamento Raman é proporcional à

$$I_s \propto \left| \hat{e}_i \cdot \tilde{\mathcal{R}} \cdot \hat{e}_s \right|^2. \quad (2.13)$$

Para determinadas configurações experimentais e dependendo da simetria do material (que irá ditar como serão as componentes do Tensor Raman), a intensidade espalhada pode ser

³ No espalhamento Raman de um fônon, o vetor de onda q do fônon é muito pequeno ($\sim 1/100$) comparado ao comprimento da primeira zona de Brillouin em um semiconductor. Como este espalhamento examina somente os fônons de centro de zona, então o vetor de onda do fônon é assumido ser zero. (YU; CARDONA, 2010)

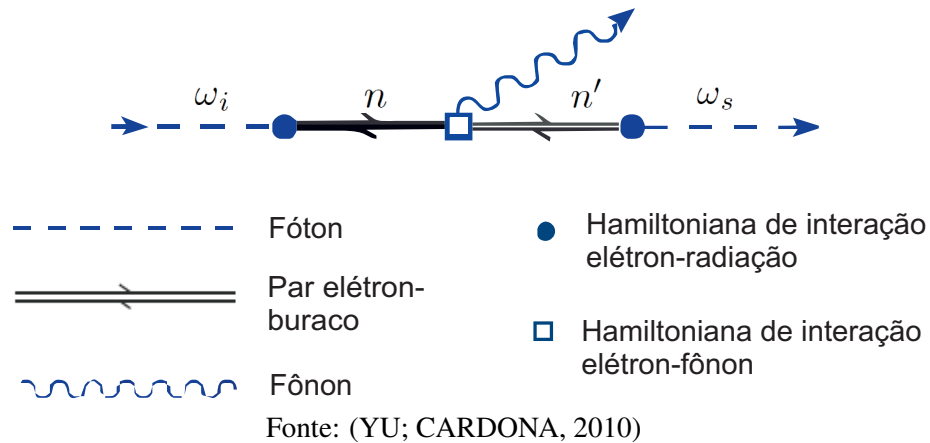
nula. Para que haja espalhamento Raman pelo menos uma das componentes do Tensor deve ser não nula. Assim, analisar o tensor Raman em conjunto à geometria de espalhamento, traduzida pelas direções das polarizações incidente e espalhada, implica em analisar a possibilidade de espalhamento Raman. O conjunto de regras que dizem se os modos vibracionais serão ativos no espalhamento, ou seja, as regras selecionam os parâmetros que implicam na equação (2.13) ser não nula, são chamadas **Regras de Seleção** (YU; CARDONA, 2010).

2.1.3 Tratamento microscópico do espalhamento Raman

Para fazer o tratamento microscópico do espalhamento Raman da luz por meio de fônons, é necessário descrever o estado dos fótons incidente e espalhado, dos elétrons e fônons envolvidos, e suas interações ao longo do tempo.

A probabilidade de espalhamento é usualmente obtida por meio da teoria da perturbação de terceira ordem. Porém, como não é trivial listar todas as interações envolvidas nesse cálculo, geralmente se utiliza a simbologia dos diagramas de Feynman. A figura 2.2 mostra um dos possíveis diagramas do processo de espalhamento inelástico da luz, para um exemplo de espalhamento Stokes. Nesta, o fóton, descrito pela linha tracejada, incide no material, cujos elétrons, por hipótese, preenchem totalmente as bandas de valência. A interação entre a radiação incidente ω_i e um elétron, representada por um círculo na figura 2.2 e, mediada por uma Hamiltoniana \mathcal{H}_{rad-el} , gera um par elétron-buraco, levando o sistema a um estado intermediário n . Logo em seguida, ocorre a interação elétron-fônon do elétron no estado virtual excitado com os fônons da rede cristalina. Esta interação, que é representada pelo quadrado na figura, é mediada pela Hamiltoniana \mathcal{H}_{el-ph} , e induz a emissão de um novo fônon. Isso leva o sistema a outro estado intermediário n' , onde o elétron volta a ocupar o seu estado inicial. Então, este emite uma radiação ω_f por meio da interação de outra Hamiltoniana \mathcal{H}_{rad-el} .

Figura 2.2 – Diagrama de Feynman



Exemplificação de um dos possíveis modos de espalhamento Raman Stokes. Os demais cinco possíveis casos de espalhamento são obtidos por permutações temporais deste (YU; CARDONA, 2010).

Para calcular a probabilidade de o sistema sair do estado inicial $|i\rangle$, onde o elétron está em seu estado original não excitado e chegar ao estado final $|f\rangle$, onde o sistema gerou um fônon e emitiu uma radiação com frequência menor do que a radiação incidente (no caso do espalhamento Stokes), retornando o elétron ao seu estado original, usa-se dos estados intermediários. Todos os estados durante a interação dos seus componentes estão listados abaixo, conforme explicado anteriormente no digrama de Feynman:

$$|i\rangle = |n_i, 0, n, \psi_0\rangle, \quad (2.14)$$

$$|n\rangle = |n_i - 1, 0, n, \psi_n\rangle, \quad (2.15)$$

$$|n'\rangle = |n_i - 1, 0, n + 1, \psi_{n'}\rangle, \quad (2.16)$$

$$|f\rangle = |n_i - 1, 1, n + 1, \psi_0\rangle. \quad (2.17)$$

O primeiro parâmetro n_i é referente ao número de fótons incidentes, o segundo parâmetro (0), representa o número de fótons espalhados, o parâmetro n está associado ao número de fônons na rede cristalina e ψ é o estado eletrônico do sistema.

Associando-se a Hamiltoniana do sistema, têm-se as energias respectivas a cada autoestado:

$$E_i = n_i \hbar \omega_i + n_i \hbar \omega_0 + E^v, \quad (2.18)$$

$$E_n = (n_i - 1) \hbar \omega_i + n_i \hbar \omega_0 + E_n^c, \quad (2.19)$$

$$E_{n'} = (n_i - 1) \hbar \omega_i + (n_i + 1) \hbar \omega_0 + E_{n'}^c, \quad (2.20)$$

$$E_f = (n_i - 1) \hbar \omega_i + \hbar \omega_s + (n_i + 1) \hbar \omega_0 + E^v. \quad (2.21)$$

Em que ω_0 , ω_s , E^v , E_n^c e $E_{n'}^c$ são, a frequência angular dos fônons da rede, do fóton espalhado, as energias das bandas de valência, e também de condução nos estados n e n' , respectivamente.

Para obter a probabilidade de espalhamento Raman é necessário obter a probabilidade de transição entre cada estado. Para tal será usada a regra de ouro de Fermi. Mas antes, é necessário obter a probabilidade de transição entre cada estado. Esta é dada pela soma de todos os possíveis estados $|n\rangle$ (sempre mediada pela Hamiltoniana de interação) dividida pela diferença entre a energia inicial e a diferença entre as energias inicial e final (YU; CARDONA, 2010). Assim, têm-se

$$\sum_n \frac{\langle n | \mathcal{H}_{rad-el} | i \rangle}{[\hbar \omega_i - (E_n^c - E^v)]}. \quad (2.22)$$

A probabilidade de transição entre qualquer dos estados $|n\rangle$ e qualquer outro estado $|n'\rangle$ deverá então levar em conta o produto da probabilidade do primeiro evento por este segundo, ou seja, deverá ser dado por:

$$\sum_{n,n'} \frac{\langle n' | \mathcal{H}_{el-ph} | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_{rad-el} | i \rangle}{[\hbar \omega_i - (E_n^c - E^v)] [\hbar \omega_i - \hbar \omega_0 - (E_{n'}^c - E^v)]}. \quad (2.23)$$

Para a transição entre os possíveis estados $|n'\rangle$ e o estado final $|f\rangle$, obtém-se no denominador o novo termo

$$[\hbar \omega_i - \hbar \omega_0 - (E_{n'}^c - E^v)] - (E_f - E_{n'}) = \hbar \omega_i - \hbar \omega_s - \hbar \omega_0, \quad (2.24)$$

mas pelo princípio de conservação da energia, $\hbar \omega_i = \hbar \omega_s + \hbar \omega_0$. Logo, o denominador tende à zero, o que leva à função delta de Dirac $\delta(\hbar \omega_i - \hbar \omega_s - \hbar \omega_0)$.

Usa-se então da regra de ouro de Fermi que, para este caso, é dada por:

$$P_{Raman} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| \sum_{n,n'} \frac{\langle f | \mathcal{H}_{rad-el} | n' \rangle \langle n' | \mathcal{H}_{el-ph} | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_{rad-el} | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_n^c - E^v)] [\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - (E_{n'}^c - E^v)]} \right|^2 \times \delta(\hbar\omega_i - \hbar\omega_s - \hbar\omega_0). \quad (2.25)$$

Para calcular a probabilidade total de espalhamento Raman, as outras cinco possibilidades de espalhamentos, dadas pelas permutações temporais dos diagramas de Feynman devem ser calculadas por meio de processo análogo. A probabilidade total será então dada pelo produto da constante normalizadora $2\pi/\hbar$, pelo módulo quadrado da soma dos termos individuais (YU; CARDONA, 2010).

Porém obter a eficiência, ou a probabilidade de transição por meio deste sistema é penoso e não muito prático, uma vez que devem ser obtidos alguns valores de parâmetros não conhecidos, como os elementos de matriz das hamiltonianas de interação elétron-radiação e elétron-fônon, por exemplo. Contudo, há outra maneira de atacar o problema. Neste caso, usa-se a Teoria de Grupos aplicada à Física da Matéria Condensada. Por meio da análise das simetrias dos materiais e resultados obtidos em Teoria de Grupos, é possível prever a atividade de espalhamento Raman, indicando quais os modos vibracionais serão obtidos para qualquer material cristalino e os tipos de vibração relacionados e estes modos, por exemplo.

2.2 Teoria de Grupos em aplicações à Física

Simetrias associadas aos materiais permitem reduzir o número de cálculos, podem resolver problemas cujas soluções analíticas são difíceis ou não factíveis (buscando assim cálculos numéricos), ou mesmo em casos onde as aproximações necessárias se tornam um pouco grosseiras. A grande vantagem em usar simetrias está associada a simplificações como tratar n elétrons como somente um, ou não ser necessário (em muitos casos) computar as interações entre as partículas (HEINE, 1960).

Esta seção tratará dos fundamentos mais importantes da Teoria de Grupos para o trabalho que segue nos próximos capítulos. A seção 2.2.1 trabalha as definições das propriedades de grupo e suas aplicações. Em sequência, a seção 2.2.2 faz uma conexão da Teoria de Grupos com as Espectroscopias Raman e no infravermelho. Por fim, em 2.2.3, têm-se o método para obter a representação dos modos vibracionais da matéria, e assim, definir quais os modos vibracionais serão esperados ativos no Raman e no infravermelho.

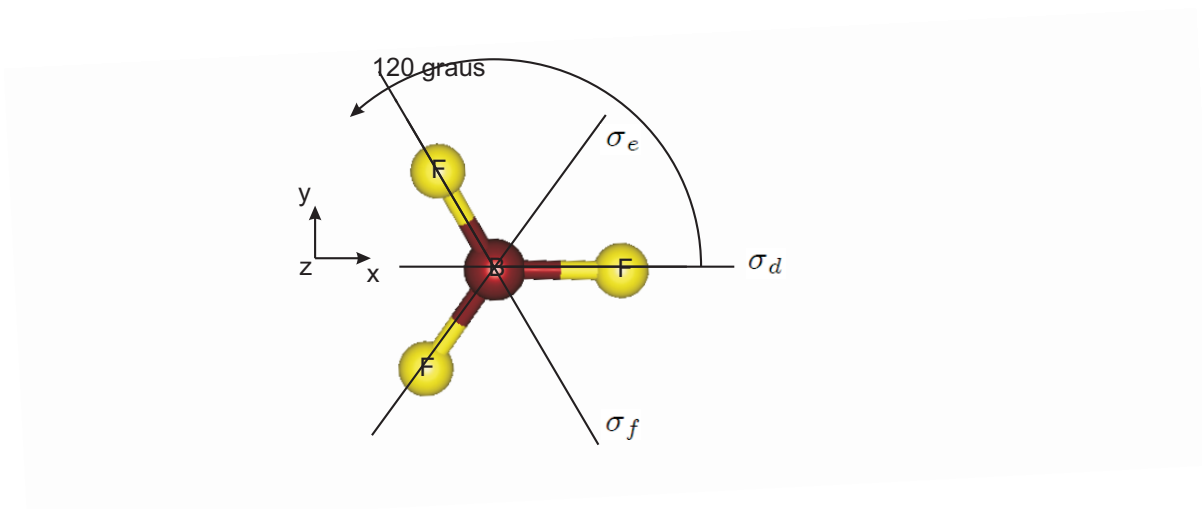
2.2.1 Aspectos fundamentais da Teoria de Grupos

Um **grupo** é um conjunto de elementos quaisquer, dotado de uma operação (soma, multiplicação, etc.), que satisfaz quatro axiomas básicos:

- O “produto” (ou a operação de grupo) entre dois elementos A e B do grupo deve gerar um terceiro elemento C , que também pertence ao grupo G , ou seja, $A \times B = C$, onde $C \in G$.
- O conjunto deve ser associativo, logo $A \times (B \times C) = (A \times B) \times C$.
- Todo grupo deve conter uma identidade E , na qual qualquer elemento do grupo multiplicado pela identidade resulta nele mesmo. Assim, $A \times E = E \times A = A$.
- Todo elemento contido no grupo, possui um elemento inverso, tal que seu produto gere a identidade, ou seja, $A \times A^{-1} = A^{-1} \times A = E$.

Operação de simetria é uma operação feita sobre um corpo, de forma que, ao final do processo, este estará em uma situação indistinguível da inicial. Este trabalho se atem as operações de simetria feitas em uma molécula ou cristal. Exemplos de operações de simetria são: a identidade, rotações, reflexões e inversões. Estas operações são realizadas por meio de **elementos de simetria** (pontos, eixos e planos). Matematicamente são realizadas por meio de matrizes que operam em vetores que, por sua vez, descrevem a orientação do corpo ou posição de suas partículas, dada uma escolha de referencial. Pode ser facilmente mostrado (por meio dos axiomas de grupo) que, um conjunto de operações de simetria forma um grupo. O número g de operações de simetria de um grupo é chamado **ordem do grupo**.

Considere o caso da molécula de trifluoreto de boro (BF_3), constituída por quatro átomos coplanares, sendo um átomo de boro (B) no centro e três átomos de flúor (F) igualmente espaçados deste, fazendo um ângulo de 120° entre si, assim como descrito na figura 2.3.

Figura 2.3 – Molécula de trifluoreto de boro (BF_3)

Fonte: Autor (2017)

A molécula de trifluoreto de boro é representada por três átomos de flúor igualmente espaçados de um átomo (no centro) de boro. O ângulo entre F-B-F é de 120° . Os planos (espelhos σ_d , σ_e e σ_f) para operações de reflexão estão demarcados na figura. O eixo de rotação, paralelo ao eixo z (na orientação adotada) passa pelo centro do átomo de boro.

O procedimento padrão para obter o grupo associado ao material é listar todas as operações de simetria deste, e determinar o seu grupo, como descrito na Ref. (ALEM, 2009). Considerando a orientação descrita na figura 2.3 com referencial sobre o átomo de boro, pode-se notar que as operações de simetria que formam seu grupo de ponto (é o grupo composto por elementos cujos elementos de simetria e operações de simetria são determinados com respeito a um ponto), denominado C_{3v} são dadas por $\{ E, C_{3v}^+, C_{3v}^-, \sigma_d, \sigma_e, \sigma_f \}$. Onde C_n , representa uma rotação de $360^\circ/n$ entorno do eixo z , e o sinal positivo e negativo estão associados aos sentidos anti-horário e horário, respectivamente. Os σ'_v s [o subíndice v (vertical), indica um espelho que contém nele o eixo de maior simetria] são reflexões entorno de planos que contém o eixo de rotação da molécula. De acordo com o sistema de coordenadas adotado, as matrizes que representam as operações do grupo de ponto são apresentadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Representação do grupo de ponto C_{3v}

E	C_{3v}^+	C_{3v}^-
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
σ_d	σ_e	σ_f
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Fonte: Autor (2017)

Cada operador de simetria é denominado um **representante do grupo**, e por sua vez, o conjunto total de representantes do grupo, é denominado **representação do grupo**. Definições importantes são as de **representação redutível** e **representação irredutível**. Se, por meio de uma **transformação de similaridade**⁴, o conjunto de representantes pode ser transformado em outro conjunto de novos representantes **blocos diagonal** (que trás consigo as mesmas informações do grupo original), esta representação é chamada redutível. O conjunto formado pelo mesmo bloco-diagonal de cada representante da representação deste grupo forma outra representação, que está contida na representação inicial. Quando, por transformação de similaridade, os blocos de cada representante do grupo não puderem mais ser transformados em forma blocos diagonais mais primitivos, então esta representação será denominada irredutível. Portanto, toda representação redutível pode ser escrita como uma soma direta de representações irredutíveis (JACOBS, 2005) e (SALA, 2008).

Entretanto, aplicar o procedimento de transformação de similaridade em todas as matrizes do grupo para identificar suas representações irredutíveis é um pouco penoso, e assim, não usual. Para resolver este problema surge o **grande teorema da ortogonalidade** (JACOBS, 2005). Este teorema diz que, para duas representações irredutíveis Γ^i e Γ^j de um grupo G , têm-se que

$$\sum_{\mathcal{C}} \sqrt{\frac{l_i}{g}} \Gamma^i(\mathcal{C})_{pq}^* \sqrt{\frac{l_j}{g}} \Gamma^j(\mathcal{C})_{rs} = \delta_{ij} \delta_{pr} \delta_{qs}. \quad (2.26)$$

⁴ Transformação de similaridade é uma operação entre matrizes, definida como $A = SBS^{-1}$ ou $B = S^{-1}AS$, onde S deve ser não singular. Neste caso, A e B são ditas **similares**.

Onde l_i é a dimensão da i -ésima representação, g é a ordem do grupo, e $\Gamma^i(\mathcal{C})_{pq}^*$ é a componente da p -ésima linha e q -ésima coluna do representante \mathcal{C} da i -ésima representação. Ao aplicar este teorema na representação da tabela 2.1, nota-se que esta representação é redutível. Pela escolha de um adequado sistema de referencial, note que esta representação Γ já está em uma forma bloco-diagonal. Sendo assim ela pode ser escrita como soma direta de representações irredutíveis. As representações Γ_1 e Γ_3 estão descritas na tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Representações Γ_1 e Γ_3 do grupo de ponto C_{3v}

C_{3v}	E	C_{3v}^+	C_{3v}^-
Γ_1	1	1	1
Γ_3	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$
	σ_d	σ_e	σ_f
Γ_1	1	1	1
Γ_3	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$

Fonte: Autor (2017)

Aplicando-se o grande teorema da ortogonalidade às representações da tabela 2.2, nota-se que elas são irredutíveis. Entretanto surge a questão: será que são somente essas as representações irredutíveis deste grupo? Para responder esta pergunta, é conveniente usar a definição de **caráter**. O caráter χ de uma matriz é igual ao seu traço, ou seja, a soma dos elementos de sua diagonal. Reescrevendo a tabela 2.2 em termos dos seus caracteres tem-se:

Tabela 2.3 – Representações Γ_1 e Γ_3 do grupo de ponto C_{3v} em termos dos seus caracteres e classes

C_{3v}	E	C_{3v}^+	C_{3v}^-	σ_d	σ_e	σ_f
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_3	2	-1	-1	0	0	0

Fonte: Autor (2017)

Os caracteres possuem algumas importantes propriedades. Por exemplo, apesar do produto de matrizes não ser, em geral, comutativo, o produto de caracteres é. O traço das matrizes

conjugadas em uma transformação de similaridade possui o mesmo caráter, e isso indica que o traço traz as informações contidas nas representações originais. O caráter para a identidade indica a dimensão da representação. Note que os caracteres de uma mesma classe (no sentido de grupo da palavra), como a dos espelhos, ou rotações de um mesmo ângulo, serão sempre os mesmos. Sendo assim, a tabela 2.3 pode ser reescrita como a tabela 2.4. Onde os números ao lado das operações de simetria indicam quantos elementos existem nesta classe de operação.

Tabela 2.4 – Representações Γ_1 e Γ_3 do grupo de ponto C_{3v} em termos dos seus caracteres

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_3	2	-1	0

Fonte: Autor (2017)

O teorema da ortogonalidade em termos dos caracteres do grupo é dado por:

$$\frac{1}{g} \sum_{k=1}^{N_R} c_k \chi^i(\mathcal{C}_k)^* \chi^j(\mathcal{C}_k) = \delta_{ij}. \quad (2.27)$$

Onde c_k é o valor da classe do grupo, ou número de elementos contidos na classe, \mathcal{C}_k para $k = 1, 2, 3, \dots, N_R$ é o representante da classe, por exemplo, para este grupo o número de classes N_c , que é igual ao número de representações é $N_R = 3$ e $\{\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2, \mathcal{C}_3\} = \{E, C_3, \sigma_v\}$.

Um resultado muito importante é que a soma dos quadrados das dimensões das representações irredutíveis fornece a ordem do grupo, ou seja,

$$\sum_i l_i^2 = g. \quad (2.28)$$

Como $\dim(\Gamma_1) = 1$ e $\dim(\Gamma_3) = 2$, logo está faltando mais uma representação irredutível para completar este grupo. Aplicando-se o teorema da ortogonalidade em termos dos caracteres tem-se a representação irredutível Γ_2 , cuja $\dim(\Gamma_2) = 1$, e resulta na correta descrição da equação acima. Portanto, o grupo C_{3v} é dado em termos de suas representações irredutíveis na tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Representações do grupo de ponto C_{3v} em termos dos seus caracteres e classes

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	2	-1	0

Fonte: Autor (2017)

A Hamiltoniana \mathcal{H} de um sistema é invariante perante as operações de simetrias \mathcal{O} deste, isto significa que $\mathcal{H}\mathcal{O} = \mathcal{O}\mathcal{H}$, e assim, as autofunções da Hamiltoniana também são autofunções dos operadores de simetria, pois estas formam uma base em comum (HEINE, 1960) e (JACOBS, 2005). Aplicando o operador projetor em uma função genérica $\phi(x, y, z)$, é possível obter as chamadas **funções base**⁵ das representações irredutíveis do grupo. O operador projetor, em termos dos caracteres, é dado por

$$\hat{P}^j = \frac{l_j}{g} \sum_{\mathcal{O}_k} \chi^j(\mathcal{O}_k)^* \mathcal{O}_k. \quad (2.29)$$

A tabela 2.5, incluindo as funções base das representações irredutíveis é denominada, **tabela de caracteres**, no caso, do grupo C_{3v} . A tabela de caracteres deste grupo está descrita na tabela 2.6. As funções base do tipo x, y e z são ditas lineares, e as funções do tipo $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ e combinações lineares destas são ditas quadráticas. As funções base tem um papel muito importante para as espectroscopias no Raman e no infravermelho. Este assunto é discutido com mais detalhes na próxima seção.

⁵ Se um conjunto de operadores forma um grupo, então a base é um conjunto de objetos, em que quando operados por qualquer operador do grupo é convertido em uma combinação linear dos mesmos objetos. Neste caso os objetos são as autofunções, ou **funções base** do operador de simetria.

Tabela 2.6 – Tabela de caracteres do grupo de ponto C_{3v} , considerando a notação de Bethe ($\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$) e de Mulliken (A_1, A_2, E)

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Bases
Γ_1, A_1	1	1	1	z, x^2, y^2, z^2
Γ_2, A_2	1	1	-1	
Γ_3, E	2	-1	0	$(x, y), (xy, x^2 - y^2), (yz, zx)$

Fonte: Autor (2017)

Cada molécula ou cristal possui uma simetria específica. Até mesmo o número de camadas, no caso dos materiais laminares (*layered materials*) influencia na simetria do material. Por consequência isso influenciará no grupo de ponto do material. Existem 32 grupos de ponto cristalográficos e, por consequência, 32 tabelas de caracteres (ASHCROFT; MERMIN, 2011). O procedimento para obtê-las é o mesmo apresentado nesta seção. Porém, todas estão listadas na literatura, por exemplo, na Ref. (JACOBS, 2005). Quando se estuda as simetrias de cristais, é necessário considerar operações como parafuso (rotação seguida de translação paralela ao eixo de rotação) e plano de deslizamento (reflexão seguida de translação). Nesses casos, é necessário considerar o grupo espacial do cristal. Ao todo, existem 230 grupos espaciais (HAHN, 2005). Nestes as operações de simetria são mais amplas.

2.2.2 Conexão entre Teoria de Grupos e espalhamento Raman

A Teoria de Grupos pode ser utilizada para mostrar, por meio das regras de seleção, quando há probabilidade diferente de zero de haver um espalhamento Raman. Como discutido na seção 2.1.3, a probabilidade (uma parte dela) de espalhamento Raman é dada por,

$$P_{Raman} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| \sum_{n,n'} \frac{\langle f | \mathcal{H}_{rad-el} | n' \rangle \langle n' | \mathcal{H}_{el-ph} | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_{rad-el} | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_n^c - E^v)] [\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - (E_{n'}^c - E^v)]} \right|^2 \times \delta(\hbar\omega_i - \hbar\omega_s - \hbar\omega_0). \quad (2.30)$$

Em geral, um elemento de matriz $\langle a^k | \hat{M}^j | b^i \rangle$ direto de duas representações irredutíveis contém a representação irredutível da terceira $\Gamma^j \oplus \Gamma^k \supset \Gamma^l$. Neste caso, o elemento de matriz $\langle n | \mathcal{H}_{rad-el} | i \rangle$ deve ser não nulo para haver espalhamento Raman. Para o seu primeiro elemento

ser não nulo, a representação irredutível associada com o estado intermediário $|n\rangle$ deve estar contida no produto direto da representação irredutível associada com o estado inicial Γ_i , pela representação irredutível associada à Hamiltoniana de interação elétron-radiação $\mathcal{H}_{rad-el}(\omega_i)$ (SOARES, 2014) e (JACOBS, 2005). Assim,

$$\Gamma_n \subset \Gamma_{rad-el}^{in} \otimes \Gamma_i. \quad (2.31)$$

Onde Γ_{rad-el}^{in} é a representação associada à interação entre a radiação incidente e o elétron. Analogamente, para que o elemento de matriz $\langle n' | \mathcal{H}_{el-ph} | n \rangle$ e, por consequência, a probabilidade de espalhamento Raman seja não nula, é necessário que a representação $\Gamma_{n'}$, associada ao estado intermediário $|n'\rangle$, esteja contida no produto direto das representações Γ_n e Γ_{el-ph} associadas aos estados $|n\rangle$ e $|\mathcal{H}_{el-ph}\rangle$, respectivamente. Logo,

$$\Gamma_{n'} \subset \Gamma_{el-ph} \otimes \Gamma_n \subset \Gamma_{el-ph} \otimes \Gamma_{rad-el}^{in} \otimes \Gamma_i. \quad (2.32)$$

Para o elemento $\langle f | \mathcal{H}_{rad-el} | n' \rangle$ ser não nulo, tem-se

$$\Gamma_f \subset \Gamma_{rad-el}^{sc} \otimes \Gamma_{n'} \subset \Gamma_{rad-el}^{sc} \otimes \Gamma_{el-ph} \otimes \Gamma_n \subset \Gamma_{rad-el}^{sc} \otimes \Gamma_{el-ph} \otimes \Gamma_{rad-el}^{in} \otimes \Gamma_i. \quad (2.33)$$

Onde Γ_{rad-el}^{sc} é a representação associada à interação entre a radiação espalhada e o elétron. A condição de conservação da energia requer que os estados eletrônicos, final e inicial sejam iguais, ou seja, $\psi_i = \psi_f = \psi_0$. Dessa forma, a representação associada a eles devem ser iguais, (SOARES, 2014) assim

$$\Gamma_{\psi_0} \subset \Gamma_{rad-el}^{sc} \otimes \Gamma_{n'} \subset \Gamma_{rad-el}^{sc} \otimes \Gamma_{el-ph} \otimes \Gamma_n \subset \Gamma_{rad-el}^{sc} \otimes \Gamma_{el-ph} \otimes \Gamma_{rad-el}^{in} \otimes \Gamma_{\psi_0}, \quad (2.34)$$

ou

$$\Gamma_{\psi_0} \subset \Gamma_{rad-el}^{sc} \otimes \Gamma_{el-ph} \otimes \Gamma_{rad-el}^{in} \otimes \Gamma_{\psi_0}. \quad (2.35)$$

Uma implicação importante deste resultado pode ser obtida exemplificando o caso da representação, Raman ativa, totalmente simétrica⁶ Γ_1 . Para observar este modo, a representa-

⁶ Este nome se dá, pois esta representação irredutível é simétrica em relação a todas as operações de simetria do grupo, ou seja, todos os caracteres são +1.

ção irreduzível totalmente simétrica deve estar contida no produto tensorial que se transforma de acordo com as Hamiltonianas de interação $\Gamma_{rad-el}^{sc} \otimes \Gamma_{el-ph} \otimes \Gamma_{rad-el}^{in}$. As representações associadas à interação elétron-fóton (Γ_{rad-el}^{in} e Γ_{rad-el}^{sc}), se transformam como coordenadas ao longo das direções de polarização das radiações, incidente e espalhada, respectivamente. Em outras palavras, elas se transformam de acordo com representações com funções base lineares, pois estas se transformam de acordo com vetores. Assim, tomamos $\Gamma_{rad-el}^{in} = \Gamma^m$ e $\Gamma_{rad-el}^{sc} = \Gamma^n$, onde os superíndices m e n representam coordenadas x, y e z . Portanto,

$$\Gamma^m \otimes \Gamma_{el-ph} \otimes \Gamma^n \supset \Gamma_1. \quad (2.36)$$

Isto indica que, representações irreduzíveis associadas a fônons Raman ativos Γ_{el-ph} devem se transformar como representações irreduzíveis que possuem funções base quadráticas e suas combinações, uma vez que Γ_1 é de dimensão unitária, portanto, $\Gamma_{el-ph} = \Gamma^{mn}$. Assim as representações de vibrações de rede associadas às funções base quadráticas, serão aquelas Raman-ativas (SOARES, 2014). As representações irreduzíveis associadas às funções base lineares indicam modos acústicos (modos que representam translações) ou infravermelho-ativas, e as com ausência de função base, estão associadas aos modos silenciosos (modos que não serão ativos para as espectroscopias Raman e infravermelho) (YU; CARDONA, 2010) e (LOUDON, 2001).

2.2.3 A representação de vibrações de rede e a resposta óptica em cristais

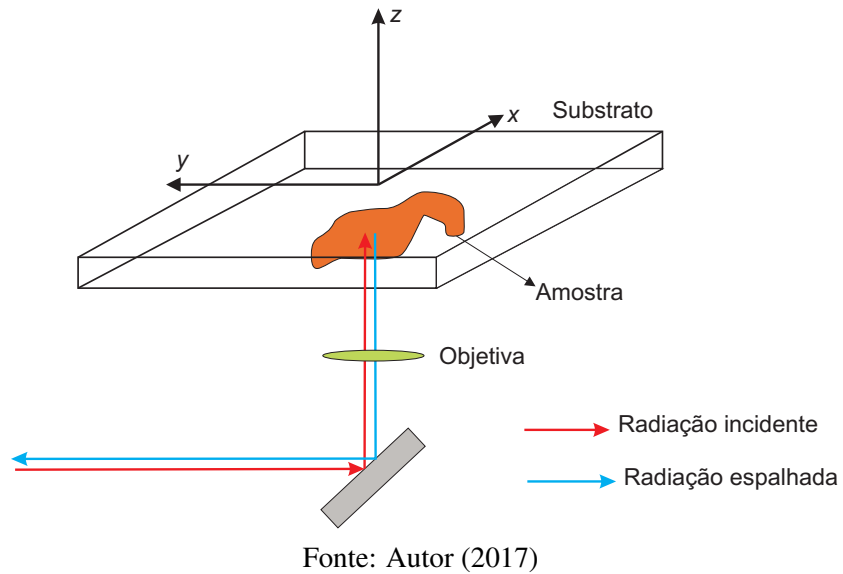
A atividade nas espectroscopias Raman e infravermelho estão relacionadas às vibrações da rede cristalina e sua interação com a radiação incidente. Sendo assim, para obter por Teoria de Grupos, as representações associadas aos modos vibracionais ativos no Raman e no infravermelho, é pré-requisito obter a representação associada às vibrações de rede (ou representação dos modos vibracionais) $\Gamma^{lat.vib}$ do material. As considerações necessárias para obter a representação das vibrações de rede são encontradas em literatura relacionada ao tema (JACOBS, 2005), (BRADLEY; CRACKNELL, 1972), (TINKHAM, 2012) e (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; JORIO, 2008). Com isso é possível determinar quantos e quais modos vibracionais serão ativos nos espalhamentos Raman, no infravermelho e os modos acústicos e silenciosos. Os capítulos 4 e 5 usam desse método para associar os modos vibracionais dos cristais estudados.

Considere a rede cristalina do material estudado. No caso da monocamada do GaSe. Esta é descrita, juntamente com a orientação cristalográfica adotada nas figuras 4.1(a) e 4.1(b). A monocamada do seleneto de gálio, vista de cima 4.1(a), é dotada de uma estrutura hexagonal (tipo favo de mel) similar a do grafeno. Entretanto, quando vista de lado 4.1(b), nota-se que sua monocamada é, na verdade uma quadricamada atômica (quadrilayer ou QL) com quatro linhas horizontais de átomos na ordem Se-Ga-Ga-Se. Sua célula unitária, descrita pela linha pontilhada em 4.1(a) e 4.1(b), é dotada de quatro átomos, sendo um para um a proporção de Ga e Se.

$$\Gamma^{lat.vib.} = 2A'_1 \oplus 2E' \oplus 2A''_2 \oplus 2E'' \quad (2.37)$$

A equação (37) apresenta as representações irredutíveis associadas às vibrações de rede da monocamada do GaSe. Com base nesta e em conjunto da análise das funções base associadas às representações irredutíveis do grupo de ponto da monocamada do seleneto de gálio [descritas na tabela de caracteres do grupo de ponto D_{3h} (JACOBS, 2005)], é possível obter sua resposta espectroscópica. As atividades nas espectropias Raman e infravermelho estão associadas a vibrações. Entretanto, será necessário excluir da representação de vibração de rede os graus de liberdade referentes a translações. Como esses deslocamentos são dados por vetores, basta excluir uma representação vetorial da representação de vibração de rede. Como comentado anteriormente, os modos associados às translações são chamados modos acústicos. Neste caso, a representação dos modos acústicos, cujas funções base associadas aos modos estão entre parênteses, é dada por $\Gamma^{acoustic} = E'(x, y, xy, x^2 - y^2) \oplus A''_2(z)$. Dos modos restantes na representação de vibração de rede, serão silenciosos os referentes a representações irredutíveis sem funções base (não há neste caso), ativos no infravermelho os que forem respectivos às funções base lineares x, y ou z : um $E'(x, y, xy, x^2 - y^2)$ e um $A''_2(z)$, e ativos em Raman os modos relacionados às representações irredutíveis com funções base quadráticas xx, xy, xz, yy, yz e zz : dois $A'_1(x^2 + y^2, z^2)$, um $E'(x, y, xy, x^2 - y^2)$ e dois $E''(yz, zx)$. Para o caso do espalhamento Raman em uma configuração experimental de retroespalhamento, por exemplo, isto significa que em um caso onde a amostra de uma monocamada de GaSe esteja orientada no plano xy , com a luz incidindo na direção z e com polarização na direção y , será esperado modos ativos no Raman que estejam associados, de acordo com a notação de Porto (DAMEN; PORTO; TELL, 1966), a funções base do tipo $(xx, xy$ e $yy)$. Logo, nesta configuração experimental, serão esperados em um espectro Raman (considerando somente a parte Raman Stokes) dois picos A'_1 e um E' .

Figura 2.4 – Esquema de uma configuração experimental de retroespalhamento



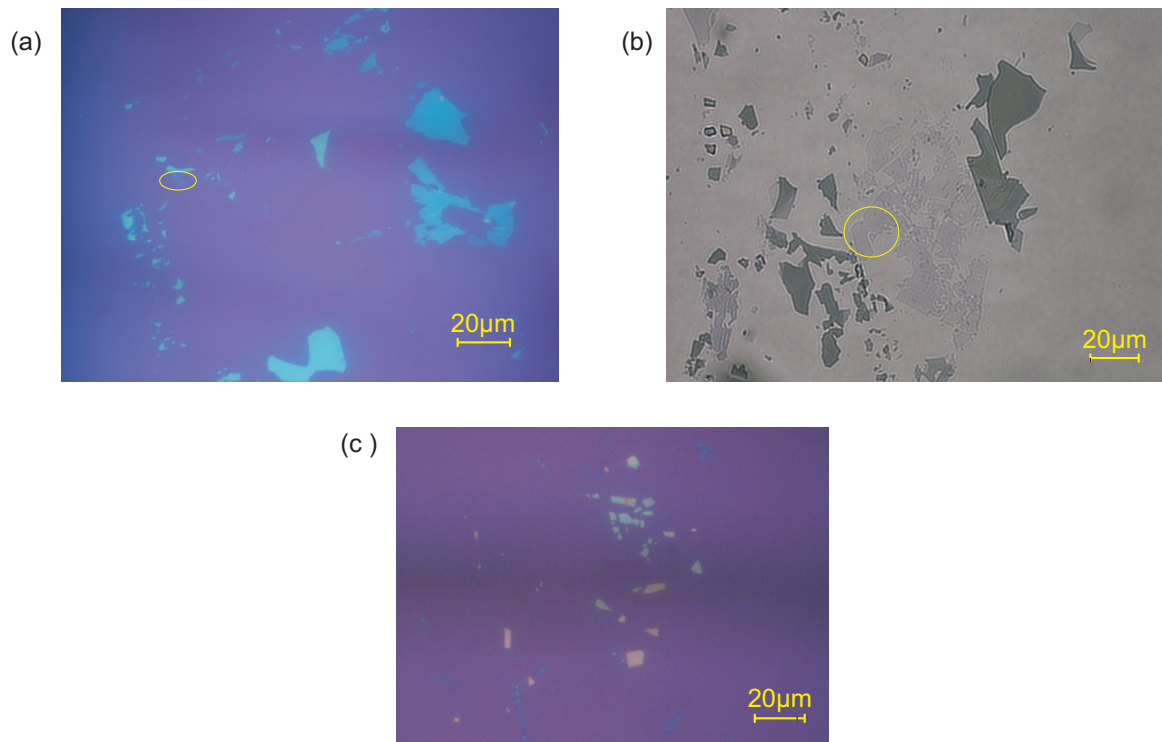
Na imagem 2.4, a radiação incidente (seta vermelha) é refletida dentro do microscópio, passando por sua objetiva, em direção (eixo z) à amostra, que está orientada no plano xy , e sob o substrato. A radiação espalhada (linha azul clara) pela amostra segue caminho oposto ao da radiação incidente.

3 EXPERIMENTAL METHODOLOGY AND DISCUSSIONS

This chapter deals, more explicitly, with the adopted procedures in the experimental work done during this Master's degree. The whole experiment was performed at the Laboratory of NanoSpectroscopy (LabNS) at the Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), through a collaborative work.

Precursor bulk single-crystal samples (GaS, GaSe and GeSe) were acquired from 2D *Semiconductors*. Samples of thin flakes, or even with few atomic layers, were prepared by using the scotch tape (using *Nitto tape*) mechanical exfoliation method, as described in Ref. (NOVOSELOV, et al., 2004). The ease (or difficulty) in the exfoliation process of the layered materials is related to the interlayer van der Waals interaction intensity. It was observed that exfoliating few-layer GaS and GaSe is much easier than GeSe, indicating weaker van der Waals interactions in the first two. The adopted procedure was to exfoliate about three to four times with the tape and, then, to transfer to the substrate. The thin samples were deposited on top of a 300 nm of SiO₂ (silicon dioxide) on a Si (silicon) substrate. Figure 3.1 (a), (b) and (c), present some optical images taken on the *Nikon ECLIPSE Ni* optical microscope of GaS, GaSe and GeSe samples, respectively.

Figura 3.1 – Optical images acquired with an 60× objective



Fonte: Autor (2017)

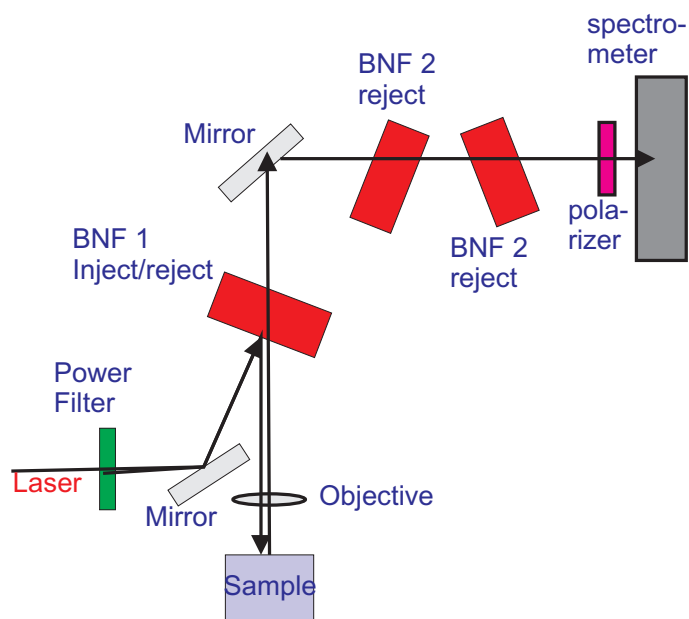
The image 3.1(a) was obtained from a GaS sample. This image contains flakes with $\sim 6nm$ in thickness (obtained by Atomic Force Microscope – AFM) in the region within the yellow ellipse. In 3.1(b), the region within the yellow circle displays thin flakes of GaSe, which were identified due to its low optical contrast. Figure 3.1(c) presents a GeSe sample. The approximately rectangular shape in which the flakes exfoliate is related to their orthorhombic symmetry.

For the Raman spectroscopy experiment, the excitation light used was the 633 nm (1.96 eV) line provided by a He-Ne laser, with power of 17.0 mW and vertical linear polarization, model *HRP170* from *THORLABS Inc.* The light was focused by a *Nikon ECLIPSE* Ti inverted optical microscope, with a 100 \times and 0.90 Numerical Aperture (NA) *Nikon* air objective lens. The polarization-dependent Raman scattering measurements were performed by using an *AndorTM Technology Shamrock sr-303i* spectrometer, with 50 μm side input slit and a grating with 600 grooves/mm, with an *Andor DU420A-BEX2-DD* Charge Coupled Device (CCD) detector. Low-frequency interlayer modes were obtained and Rayleigh scattering was suppressed by the *BragGrate Notch Filters* (BNF), from *OptiGrate Corp.* To avoid sample damages, the incident laser had its power controlled by using density filters. The incident light power was measured by using the *THORLABS Inc S120VC* power meter. For the polarization- dependent Raman scattering measurements, the excitation light power was maintained under 12 μW .

The backscattering experimental configuration scheme used to obtain the Raman spectra is presented in figure 3.2. The first BragGrate Notch Filter (BNF 1) was positioned in an inject/reject position. This means that both the incident and scattered beam by the sample were filtered in the first BNF 1. The sample-scattered beam, which crossed again through the BNF 1, still crossed through two other filters (BNF 2 and BNF 3). To maximize their action, the incidence angle (and therefore, the reflection in BNF 1) in each of these filters was 6°. The microscope beam splitter was replaced by a mirror. This procedure was necessary to avoid loss of the Raman signal intensity. Before performing this modification in the assembly, it was obtained about 1/4 of the signal. The incident light was polarized along the vertical direction, with the cross- and parallel- polarized configurations obtained by the addition of a *Lpvis B THORLABS* polarizer in the optical path, before the entrance of the spectrometer. Thus it can be controlled to collect a parallel or cross- polarized signal with relation to the incident beam at the sample (the incident light is polarized along the vertical direction). In the polarization-dependent Ra-

man scattering experiment (whose results are presented in chapter 5), the sample was rotated from 0° to 360° , in steps of $\sim 10^\circ$, yielding the measurement of the angular dependence of the Raman intensities in both polarizations (parallel- and cross-configuration). In every step, the microscope focus was optimized. Due to the low laser power used, and consequent low signal observed in thin samples, the typical acquisition was of 3 accumulations of 180 seconds with 2 averaging in each acquisition. For thickness determination, the height profile was obtained by Atomic Force Microscopy (AFM).

Figura 3.2 – Backscattering experimental configuration scheme used to collect Raman spectra



Fonte: Autor (2017)

In figure 3.2 the powerpower filter (indicated by the green rectangle) was used immediately after the laser. The gray rectangles indicate flat mirrors. BNF low-frequency filters are represented by red rectangles. All of these were positioned to form an angle of 6° with the incident beam. The polarizer (indicated by the pink rectangle) was positioned in the optical path just before the spectrometer input.

The experimental setup described in figure 3.2 and the procedure described above, were used to investigate the Raman spectra dependence with the number of layers on samples of few-layer GaS and GaSe, in addition to the quest of polarized Raman in thin GeSe samples. However, the experimental work concerning the GaS and GaSe was not finished until the conclusion of this dissertation work. When performing the Raman experiment at the few-layer level

(~ 6 nm or less), the Raman signal practically disappears, thus preventing experimental results predicted by the theory to be obtained under the conditions mentioned above.

4 STRUCTURAL CHANGES, RAMAN AND INFRARED ACTIVITY OF STRAINED MONOLAYER *GaSe*

This chapter is dedicated to a theoretical study of the structural and optical Raman and Infrared activity consequences in strained 2D materials from group IIIA metal monochalcogenides. The adopted procedure to obtain the vibrational modes is the same as the explained in chapter 2. Therefore, the calculations were omitted.

4.1 Introduction

Monocrystalline bulk graphite is composed by the stacking of weakly bonded layers by interlayer van der Waals interaction. Its single layer is named graphene. Merely theoretical until 2004, graphene was experimentally isolated by Novoselov and Geim (NOVOSELOV, et al., 2004). Thenceforth, graphene has attracted increasing attention due to its properties, which are dramatically different from those observed in its bulk counterpart (NOVOSELOV, et al., 2004), (CHEN, 2008), (LI, et al., 2008), (MAYOROV, et al., 2011), (MOROZOV, et al., 2008), (BALANDIN; NAT; MATER, 2011), (NAIR, et al., 2008), (MOSE; BARREIRO; BACHTOLD, 2007) and (BUNCH, et al., 2008). Its new mechanical, electrical, thermal, and optical properties have potential applications such as in optoelectronics, battery energy and field-effect transistors (FET) (NOVOSELOV, et al., 2004), (ZHANG, et al., 2005), (KIM, et al., 2009), (GEIM; NOVOSELOV, 2007) and (FENG, 2012). However, the absence of a band gap (NOVOSELOV, et al., 2004) makes it inappropriate to diverse electronic and optoelectronic technological device applications, as transistors and photodetectors, for example. In order to overcome this limitation, several other low-dimensional semiconductors with band gap in the infrared to visible electromagnetic range, such as semiconducting layered transition metal dichalcogenides (TMD's) and post-transition metal monochalcogenides, have been widely targeted by their promising future technological applications (HUANG, et al., 2016), (LI; APPELBAUM, 2015), (JIANG, 2015), (ZHANG, et al., 2016), (O'BRIEN, et al., 2016), (KUDRYNSKYI; KOVALYUK, 2013), (MATTE, et al., 2010), (CASTELLANOS-GOMEZ; AGRAIT; RUBIO-BOLLINGER, 2010), (ALEM, et al., 2009) and (MAK, et al., 2010).

Gallium selenide (*GaSe*) is a layered material from the group IIIA metal monochalcogenides (IIIA₂MM). It presents strong intralayer bonding and especially weak interlayer van der Waals interaction, indicating potential lubricant property (LONGUINHOS; SOARES, 2016) and (Late, et al., 2012). Thus *GaSe* can be mechanically exfoliated from bulk until few-layers

or even at the monolayer level (KUHNS; CHEVY; CHEVALIER, 1975). For up to 30 nm GaSe flake thicknesses, propitious electrical and optoelectronic properties for GaSe-based photodetectors were obtained in Ref. (KO, et al., 2016). However, layered GaSe can be found in different stacking forms, leading to different polytypes phases: ϵ (most commonly found in nature, it contains two layers per unit cell and has the space group D_{3h}^1), β (contains two layers per group D_{6h}), γ , and δ (ADBERRAHMANE, et al., 2017) and (KUHNS; CHEVY; CHEVALIER, 1975). Beneficial in relation to several graphene photovoltaic, optical and optoelectronic applications, ϵ -GaSe is a *p*-type semiconductor (ADBERRAHMANE, et al., 2017) with a sizable indirect band gap of 2.11 eV (WANG, et al., 2016), and with direct band gap only 25 meV larger than its indirect band gap (HUANG, et al., 2015). Due to quantum confinement effects, GaSe few-layers present an increasing of band gap (with respect to the bulk) with the number of layers decreasing. Thus, GaSe monolayer is suggested to be an applicable property for electronics and optoelectronics with tunable and optimized functionalities, in a electromagnetics range from visible until ultraviolet (LI, et al., 2014).

In an experimental work conducted by the authors of Ref. (KO, et al., 2016), even in the absence of gate voltage, it was verified a photogating effect in a GaSe sample, and thus, as consequence, a high photoresponsivity. Furthermore, a photodetector based on a 72 nm thick GaSe sample displayed photoresponsivity, external quantum efficiency (EQE), and detectivity of 0.57 AW^{-1} , 132.8% (at a polarization voltage of 10 V and laser power of 0.015 μW) and $4.05 \times 10^{10} \text{ cmHz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ (at 532 nm laser wavelength), respectively (KO, et al., 2016). However, this author reported decreasing of photoresponsivity and EQE with decreasing of GaSe flake thickness. These measurements show good concordance with Ref. (ADBERRAHMANE, et al., 2017). Therefore, these measurements make GaSe a promising 2D material for photo-detection applications in the visible spectrum. Other studies present the possibility to develop high performance photodetectors and FETS with high ON/OFF current ratios, as experimentally demonstrated in ultrathin layered GaSe transistors (LATE, et al., 2012), (HUANG, et al., 2016), (YANG, et al., 2014), (Hu, et al., 2012) and (Late, et al., 2012). Gallium selenide exhibit low formation energies and is suitable for photocatalytic water splitting (ZHUANG; HENNIG, 2013).

Few-layer GaSe has shown promise for the two-dimensional heterostructures emerging field (LEE, et al., 2017), (YAN, et al., 2017) and (AZIZA, et al., 2017). High quality two-dimensional-oriented GaSe films grown on bulk substrates by large area epitaxy were reported

in Ref. (LEE, et al., 2017). This method can be an important route to build heterostructure of 2D materials. In Ref. (AZIZA, et al., 2017) for example, it was experimentally demonstrated the strong dependency of GaSe band gap on the number of layers on top of a bilayer graphene substrate, which decreases due to confinement effects. On the other hand, heterojunction nanometer-scale devices such as graphene/GaSe-based photodetector were reported in Refs. (YAN, et al., 2017) and (KIM, et al., 2016), combining gain with a fast photoresponse [down to $\sim 2 \mu s$ in Ref. (YAN, et al., 2017)], low or even zero energy consumption, and simple heterostructure design. This multilayer van der Waals heterostructure integration is promising as a new technology for building photodetectors which cover a wide electromagnetic range [from visible to ultraviolet (UV), for example], for potential optical communication (YAN, et al., 2017) and (HUANG; DUAN; LIEBER, 2005), imaging (SCHERMELLEH, et al., 2008), environmental monitoring (FORMISANO, et al., 2004), and astronomical observations (FONTANA, et al., 2004).

As other 2D materials, layered GaSe is unstable under ambient conditions, and oxidizes easily, generating other chemical compounds (SUSOMA, et al., 2017) and (DRAPAK, et al., 2008). In Refs. (SUSOMA, et al., 2017) and (BERGERON, ET AL., 2017), the oxidation dynamics of GaSe with different thicknesses was probed by using Raman spectroscopy, and several oxidation products were observed: Ga_2Se_3 , Ga_2O_3 , and amorphous and crystalline selenium. This occurs even when the sample is targeted by low-energy irradiation (with a 650 nm laser line) (NOVIKOV; YU; SARKISOV, 2016), indicating that there is no safe threshold of illumination, especially for unprotected GaSe nanosheets (ANDRES-PENARES et al., 2017). As a result of the moderate exposure to above-gap illumination (BERGERON, et al., 2017) and (ANDRES-PENARES et al., 2017), the all Raman modes and luminescence intensities decrease rapidly. The ability of GaSe to adsorb molecules on its surface was used by the authors of the Ref. (WU, et al., 2017) to demonstrate experimentally the viability of GaSe-based gas sensors. The authors showed the GaSe high sensitivity for NH_3 at room temperature, revealing the potential of GaSe nanosheets as high-sensitivity gas sensors. To inhibit the degradation at ambient conditions, it was suggest encapsulation procedures by the use of different polymers (ANDRES-PENARES et al., 2017) or Al_2O_3 substrate encapsulation layer deposited by atomic layer deposition (SUSOMA, et al., 2017).

GaSe monolayer has no symmetry center, and then present second harmonic generation (SHG) effect (BERGERON, et al., 2017). The SHG coefficients magnitude was investigated by

the authors of Ref. (HU; HUANG; WEI, 2017). They reported that, for bilayers and trilayers exfoliated from bulk ϵ -GaSe, the SHG coefficients magnitude (second order susceptibility coefficients) are very close to that of the GaSe monolayer, and that it does not show dependence on the thickness for ϵ polytype. For trilayers from β -GaSe crystals, the SHG coefficients magnitude decreases rapidly (1/3 of that of a single-layer GaSe sample) with the increase of thickness SHG coefficient magnitude. Therefore, these physical properties show a significant potential for gallium selenide to become an attractive candidate for future nanophotonic devices (Jie, et al., 2015) and (ZHOU, et al., 2015).

Raman spectroscopy is a powerful tool to investigate layered materials. The material's Raman fingerprint can be used to several applications, such as characterize a crystal and its quality (WU, et al., 2017), (SUSOMA, et al., 2017) and (Lee, et al., 2017) or degradation caused by an oxidation dynamics (WU, et al., 2017) and (BERGERON, et al., 2017), probe few-layers thickness (LONGUINHOS; SOARES, 2016), anisotropy or crystal orientation (XU, et al., 2017), and polytype stacking type (ZHANG et al., 2016), for example. The GaSe characterization showed high visibility contrast on Si/SiO₂ substrates and thickness dependence on Raman effect and photoluminescence (LATE, et al., 2012), (QUAN, et al., 2015) and (RODRIGUEZ et al., 204). Furthermore, the GaSe nanosheets thickness (1- 100 nm) Raman spectra dependence was investigated by the authors of Ref. (WU, et al., 2017). It was reported a blue shift for in-plane (E'' , initially in $\approx 250 \text{ cm}^{-1}$ shift to 254 cm^{-1}) and a red-shift (A'_1 , initially in $\approx 307 \text{ cm}^{-1}$ shift to 301 cm^{-1}) for out-of-plane modes, suggesting, through its Raman spectrum fingerprint, a way to characterize the material according to its thickness.

Strain engineering on nanoscale is an active research field, and it can be used for a wide range of applications, such as stretchable electrodes, flexible solar cells, flexible field-effect transistors, and strain sensors (WANG, et al., 2016). Experimentally, uniaxial strain can be induced by bending the flexible substrate on which the sample is elongated (SI; SUN; Liu, 2016). However, strain can induce changes in physical properties such as symmetry, electronic structure, band gap, and optical properties (LI; APPELBAUM, 2015), (LLOYD, et al., 2016), (SI; SUN; Liu, 2016) and (NI et al., 2008). An experimental and theoretical investigation of the strain-induced tunable optical properties of GaSe at room temperature was performed by (WU, et al., 2017). It was reported an band gap linear tuning rate of $40 \text{ meV}/1\%$ and three times increase of the photoluminescence (PL) intensity for a strain of $\sim 1\%$. Nevertheless, strain for

monolayer GaSe and other isostructural materials, for the Raman active modes point of view, has not been studied.

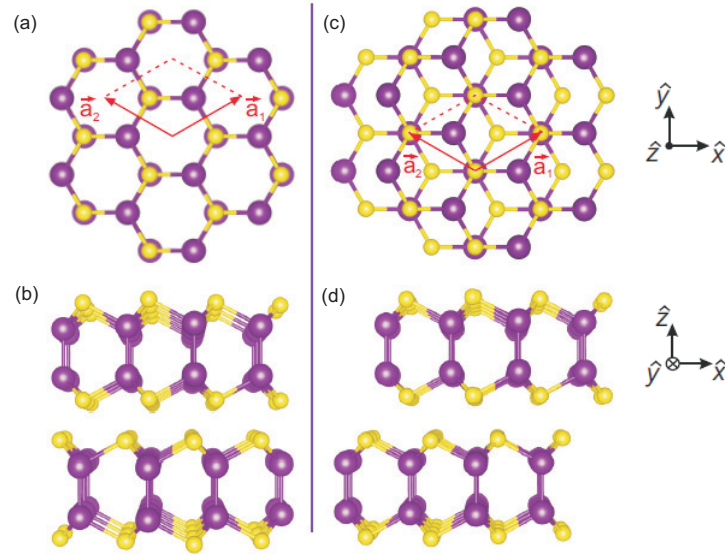
In this work, we use symmetry considerations to investigate the structural changes induced by strain in monolayer of GaSe. We show the evolution of the optical modes from the β and ϵ bulk GaSe polytypes when exfoliated down to the monolayer level and its changes when strain is applied, reaching a novel orthorhombic structure. These results clarify fundamental and relevant aspects for the engineering of new GaSe-based strain sensor devices, as well as the fast and reliable spectroscopic crystallographic orientation. Also, these results may be applied for other materials from the GIIIAMM group.

4.2 Symmetry aspects, vibration modes, and Raman and infrared activity of β and ϵ bulk GaSe polytypes

Gallium selenide (GaSe) is a layered material from the group IIIA metal monochalcogenides (GIIIAMM). This group has the MX form, being M a post-transition metal (In, Ga) and X a chalcogen (S, Se, Te), connected by covalent bonds.

The bulk crystal of GaSe is composed by piling up the monolayers. It can be seen on the top view [figure 4.2(a)] that, like graphene, the GaSe monolayer (atomic quadrilayer, or QL from now on) has a honeycomb structure. However its atoms are not on the plane. For the monolayer side view [figure 4.2(b)], it can be seen that it has an X-M-M-X structure, being Ga the post-transition metal and Se the chalcogen atom (LONGUINHOS; SOARES, 2016). Each GaSe QL has a thickness of approximately 0.798 nm (WANG, et al., 2016). Depending on how two subsequent QLs are piled up, it is possible to name two more commonly found bulk polytypes, known as beta (β) and epsilon (ϵ) GaSe. Between these polytypes, the ϵ -polytype is more stable and often found (LONGUINHOS; SOARES, 2016). The figure 4.1 shows the β and ϵ stacking structure. For the β stacking [figure 4.1(a) and (b)], the X (or M) atoms of top layer are on top of the M (or X) atoms of the bottom layer. It is possible to notice that the top and bottom layers orientation are reverse in this case. For the ϵ stacking, the orientation of the top and bottom layers are the same, but the top layer is displaced by half of the unit cell in \hat{x} direction.

Figura 4.1 – Lattice structure of polytypes



Fonte: (LONGUINHOS; SOARES, 2016)

Lattice structure of the β and ϵ GaSe bulk polytypes. 4.1(a) and (b): Top and side view of the β stacking, respectively. 4.1(c) and (d): Top and side view of the ϵ stacking, respectively. In both cases there are eight atoms in the hexagonal unit cell (LONGUINHOS; SOARES, 2016).

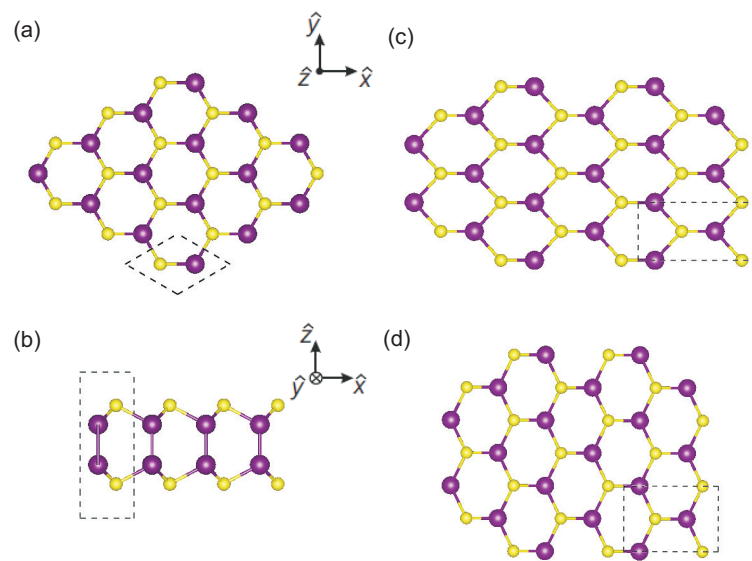
The bulk β -GaSe polytype belongs to the $P6_3/mmc$ centrosymmetric space group [D_{6h}^4 (Shoenflic's notation) or #194 space group (HAHN, 2005)]. It's important to emphasize that bulk crystal has an infinite number of layers, thus it can be considered centrosymmetric. For even and odd number layers this is not true. On the other hand, the bulk ϵ -GaSe polytype belongs to the D_{3h}^1 non-centrosymmetric space group (the same monolayer's space group).

For the zone-center phonon irreducible representations that make the lattice vibration, in β stacking case, we have $\Gamma^{lat.vib.} = 2A_{1g} \oplus 2A_{2u} \oplus 2B_{1u} \oplus 2B_{2g} \oplus 2E_{1u} \oplus 2E_{1g} \oplus 2E_{2u} \oplus 2E_{2g}$ (LONGUINHOS; SOARES, 2016) and (ZHANG, et al., 2016) in which one A_{2u} and one E_{1u} are acoustic modes, the A_{1g} , E_{1g} , E_{2g} modes are Raman active, one of both A_{2u} and E_{1u} modes are infrared active, and the others are silent modes. On the other hand, for the ϵ stacking case, it's given by $\Gamma^{lat.vib.} = 4A_1' \oplus 4E' \oplus 4A_2'' \oplus 4E''$ (LONGUINHOS; SOARES, 2016) and (ZHANG, et al., 2016). For this bulk stacking, one of the E' and one of the A_2'' modes are acoustic modes, four A_1' and four E'' modes are Raman active, three A_2'' modes are infrared active and the other three E' modes are active in both Raman and infrared spectroscopies.

4.3 Symmetry aspects of the monolayer and strained monolayer

When the material is exfoliated, it is possible to produce monolayers of GaSe [like in graphene's case (NOVOSELOV, et al., 2004)]. Its monolayer structural aspects are showed in figure 4.2(a) and 4.2(b). The monolayers from GIIIAMM have the same structure, and then, they belong to the same $P\bar{6}m2$ hexagonal symmorph space group [D_{3h}^1 (Shoenflie's notation) or #187 space group (HAHN, 2005)]. In this work, we analyzed strain being applied in two uniaxial directions: armchair [x axis direction, see figure 4.2(c)] and zigzag direction [y axis direction, see figure 4.2(d)]. The material's space group depends on its structure, thus changing the structure, in general, will change its space group. However, in both applied strain directions, the structures will belong to the same orthorhombic space group $C2mm$, in which we adopted a non-conventional orientation (C_{2v}^{14} or #38 space group).

Figura 4.2 – GaSe atomic quadrilayer (QL), free and after applied strains



Fonte: Autor (2017)

In figure 4.2 the purple and yellow atoms are the post-transition metal and chalcogen, respectively. (a) and (b): Top and side view of a monolayer before strain. (c) Top view of the monolayer with strain on armchair direction. (d) Top view of the monolayer with strain on zigzag direction.

Note in figure 4.2 that the unit cell changes from one hexagonal with two equal (in modulus) lattice vectors, being between them an angle of 120° and four atoms [figure 4.2(a) and 4.2(b)], to a super-cell with two orthogonal vectors with different modulus (ALEM, et al.,

2009) [figure 4.2(c) and 4.2(d)]. The number of atoms composing the unit cell would be the same if we were considering a hexagonal unit cell for strained monolayer. However, to analyze strain effects, it is convenient use an orthorhombic super-cell with a two-fold number of atoms (on the beginning the unity cell had four atoms, and then, after strain, the orthorhombic unit super-cell has eight atoms).

4.4 Vibration modes, Raman and infrared activity for free and strained monolayer

In monolayer, for the zone-center phonon, the lattice vibrational representation, composed by its irreducible representations is given by $\Gamma^{lat.vib.} = 2A'_1 \oplus 2E' \oplus 2A''_2 \oplus 2E''$, in which one E' and one A''_2 are acoustic modes. Between the non-acoustic modes, one A''_2 is infrared active (IR active, from now on), two A'_1 and two E'' are Raman active, and one E' is active in both spectroscopies. By Porto's notation (DAMEN; PORTO; TELL, 1966), in Raman backscattering experimental geometry configuration at parallel and perpendicular polarizations, the $z[xx]\bar{z}$ and $z[yy]\bar{z}$ or $z[xy]\bar{z}$ modes can be observed, respectively. Thus, at this experimental geometry configuration, it is expected to observe two A'_1 and one E' modes (in parallel polarization) and one E' mode (in perpendicular polarization), or both in a non-polarized experiment.

The monolayer without strain has a unitary cell composed by four atoms ($N = 4$), and then, as expected, $3N = 12$ degrees of freedom for vibrational modes (including the three acoustic modes). The E' and E'' modes are two-fold degenerate, and then they have to be accounted twice.

The space groups variations, caused by the new material's symmetry after strain, result in different Raman and infrared activities. For both direction of applied strain, the space groups are the same. Therefore, the vibrational modes will be the same in two strain directions. For the strained monolayer, the zone-center phonon irreducible representations are given by $\Gamma^{lat.vib.} = 4A_1 \oplus 2A_2 \oplus 2B_1 \oplus 4B_2$, in which one A_1 , one B_1 and one B_2 are acoustic modes. As commented previously, these modes are not vibrations and must be excluded of Raman and IR activity analysis. Therefore, two A_2 modes are Raman active, three A_1 , one B_1 and three B_2 modes are Raman and IR active. In a Raman backscattering experimental geometry configuration (considering the xy plane orientation) three A_1 modes are expected in parallel polarization, while one B_1 mode is expected in the perpendicular polarization configuration.

All results discussed for the groups, vibration modes and activity in Raman or infrared spectroscopies, for free β and ϵ GaSe bulk polytypes, free and strained monolayer are synthesized in table 4.1.

Tabela 4.1 – Lattice vibration representation, space groups, Infrared and Raman active modes, for β and ϵ bulk polytypes, and monolayer, before and after strain for gallium selenide

GaSe	Group	$\Gamma^{\text{lat.vib.}}$	IR	Raman
Free structure				
β polytype bulk	D_{6h}^4	$2A_{1g} \oplus 2A_{2u} \oplus 2B_{1u} \oplus 2B_{2g}$ $\oplus 2E_{1u} \oplus 2E_{1g} \oplus 2E_{2u} \oplus 2E_{2g}$	A_{2u}, E_{1u}	$2A_{1g}, 2E_{1g}, 2E_{2g}$
ϵ polytype bulk	D_{3h}^1	$4A_1' \oplus 4E' \oplus 4A_2'' \oplus 4E''$	$3E'^*, 3A_2''$	$4A_1', 3E'^*, 4E''$
monolayer	D_{3h}^1	$2A_1' \oplus 2E' \oplus 2A_2'' \oplus 2E''$	E'^*, A_2''	$2A_1', E'^*, 2E''$
monolayer	C_{2v}^{14}	$4A_1 \oplus 2A_2 \oplus 2B_1 \oplus 4B_2$	$3A_1^*, B_1^*, 3B_2^*$	$3A_1^*, 2A_2, B_1^*, 3B_2^*$

* active mode in both spectroscopies.

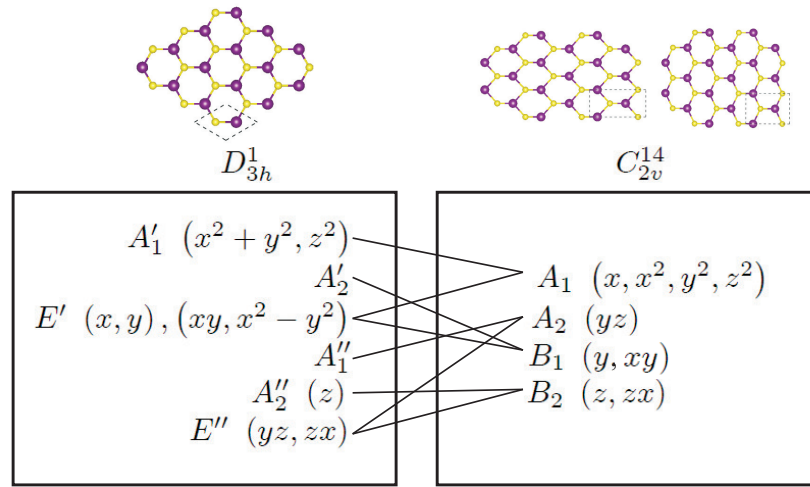
Fonte: Autor (2017)

4.5 Correlation between group-subgroup relations and “broken” modes

As previously stated, monolayer GaSe belongs to the hexagonal space group D_{3h}^1 . When strain is applied in uniaxial direction (armchair or zigzag) symmetries are lost, and the system undergoes a phase transition to the orthorhombic space group C_{2v}^{14} which is a subgroup¹ of the original D_{3h}^1 space group. In other words, by distortion in D_{3h}^1 the new structure acquire a lower symmetry, the C_{2v}^{14} space group. However, the irreducible representations of a group and its subgroup are correlated. This correlation is presented in figure 4.3.

¹ **Subgroup definition:** A subset \mathcal{H} of \mathcal{G} , $\mathcal{H} \subset \mathcal{G}$, that is itself a group with the same law of binary composition, is a subgroup of \mathcal{G} . Any subset of \mathcal{G} that satisfies closure will be a subgroup of \mathcal{G} , since the other group properties are then automatically fulfilled (JACOBS, 2005).

Figura 4.3 – Correlation between group and subgroup, for GaSe monolayer before and after an applied strain



Fonte: Autor (2017)

On top and left side of figure 4.3, there is a non-strained monolayer's top view accompanied of its space group. Underneath it there is a frame with the irreducible representations and base functions of this group. Similarly for the strained monolayer, on the right side. Irreducible representations are correlated. The correlation relations are represented by lines linking space groups.

Note that Group Theory predicts that the E' and E'' are degenerate modes, and are broken in two non-degenerate modes when strain is applied (in armchair or zigzag strain directions). This result provides, through Raman or infrared spectroscopies, a useful technique to identify pressure in this material, as well as the sample crystallographic orientation after strain application. It is a general result for monolayers from the group IIIA metal monochalcogenides family.

4.6 Conclusions

In conclusion, we use Group Theory to gain insights on the Raman and infrared optical activity for the free and strained GaSe monolayer. The monolayer of GaSe, whose symmetry is associated with the space group D_{3h}^1 , has zone-center phonon irreducible representations given by $2A_1' \oplus 2E' \oplus 2A_2'' \oplus 2E''$ with E' and E'' being two-fold degenerate, which shows basal plane isotropy for the GaSe monolayer. When it is submitted to armchair or zigzag uniaxial strain directions, a phase transition occurs in its crystalline structure (presented in figure 4.2). Such

that it loses some symmetries, and thus associates with the space group C_{2v}^{14} , regardless of the strain direction (armchair or zigzag). Thus the phonon irreducible representations for the strained monolayer change to $4A_1 \oplus 2A_2 \oplus 2B_1 \oplus 4B_2$. As the C_{2v}^{14} space group is a subgroup of D_{3h}^1 there is correlation between their base functions. Therefore, it is noticed that there is a certain transition of the vibrational modes (presented in figure 4.3). We emphasize the transition from E' vibrational mode which is broken in two A_1 and B_1 vibrational modes, all of these Raman-active and verifiable in backscattering experimental configuration if their intensities are appreciable. Accordingly, it is suggested that Raman spectroscopy can be used to perform strain detection in GaSe nanostructures, or even any other post-transition metal monochalcogenides, since the gallium selenide monolayer structure is the same for the other isostructural monolayers of this material's family.

5 ANISOTROPIC OPTICAL RESPONSE IN GROUP IV CHALCOGENIDE *GeSe*

This chapter is focused on the study of the angular dependence of the vibrational modes intensity in a polarized Raman scattering for germanium selenide (GeSe). Here we present both theoretical and experimental studies. The Raman spectroscopy data was acquired in cooperation with Professors Ado Jorio and Leandro Malard, from UFMG, while the topography data from Atomic Force Microscopy (AFM) was obtained in cooperation with Professor Bernado Neves and his PhD student Thales Fernandes, also at UFMG. The Density Functional Theory (DFT) calculations were performed by Professor Raphael Longuinhas at UFLA.

5.1 Introduction

Although group IV metal monochalcogenides has promising physical properties in optical, optoelectronic and photovoltaic applications, its literature reports remained relatively small, during decades (HU, et al., 2015). Nevertheless, for bulk materials of this family, it is worth noting its reported optical and structural properties of transmittance (EYMARD; OTTO, 1977), thermorefectance (VALIUKONIS, et al., 1983), reflectance (ELKORASHY, 1986), refraction index measurements (ELKORASHY, 1988), photoconductivity (ELKORASHY, 1989), photoelectron partial-yield and constant-initial-state spectroscopies (TANIGUCHI, et al., 1990), high resolution energy loss spectroscopy (YU et al., 1993) and x-ray powder diffraction and Raman spectroscopy (HSUEH; CRAIN, 1999). However, since graphene was discovered in 2004 by Novoselov and Geim (NOVOSELOV, et al., 2004), such as many two-dimensional (or 2D) materials, the few-layer materials from group IV metal monochalcogenides have been widely studied in recent experiments, because of their promising new optical, optoelectronics, thermoelectric and photovoltaic properties in the expectation of future nanotechnology applications (RIBEIRO, et al., 2015), (XU, et al., 2017), (TAN, et al., 2016), (KIM, et al., 2016), (TAUBE, et al., 2016), (SIST, et al., 2017), (MUKHERJEE, et al., 2013), and (DANDAMUDI, et al., 2013).

The group IV monochalcogenides has the MX form ($M = \text{Ge, Sn}$; $X = \text{S, Se}$). Such as other layered materials, germanium selenide (or GeSe, belonging to the group IV monochalcogenides) is composed by stacking of layers bonded by van der Waals interaction, and then can be mechanically exfoliated until its two-dimensional level. They were reported in Ref. (MUKHERJEE, et al., 2013), with $\sim 57 \text{ nm}$ thickness nanosheets exfoliated from bulk GeSe using this method. Germanium selenide is a *p*-type semiconductor with an analogue structure to that of black phosphorus (HU, et al., 2015) and (FAN, et al., 2017). Its unit cell is composed

by eight atoms in two layers, in an orthorhombic cell, corresponding to the D_{2h}^{16} space group, and with polar-covalent bonds between germanium (Ge) and selenium (Se) atoms (OLIVEIRA; LONGUINHOS, 2016). The GeSe $Pnma$ structure was found to be stable by the authors of Ref. (DERINGER; STOFFEL; DRONSKOWSKI, 2014) by means of the quasiharmonic approximation (QHA) computational method. However, density functional theory (DFT) calculations, reported four unknown phases ($\beta, \gamma, \delta, \epsilon$) with significant differences in their structural and electronic properties for the GeSe monolayer, in contrast to the known layered α -GeSe phase (ZHANG; et al., 2015) and (ARKIN; AKTÜRK, 2016). At room temperature, the orthorhombic $Pnma$ α -GeSe structure (with $a = 4,38 \text{ \AA}$, $b = 3,82 \text{ \AA}$ and $c = 10,79 \text{ \AA}$) is the most commonly found in the nature. However at $586 \text{ }^\circ\text{C}$, it suffers a phase transition to the cubic $Fm\bar{3}m$ β -GeSe structure (ANTUNEZ; BUCKLEY; BRUTCHEY, 2011).

In the experimental work performed by the Ref. (ANTUNEZ; BUCKLEY; BRUTCHEY, 2011), four-point I-V measurements showed a conductivity of $\sigma = 4.7 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ for GeSe nanosheets. Furthermore, using vapor transport and deposition techniques, it was reported the growth of high-quality single-crystal GeSe nanosheets (MUKHERJEE; et al., 2013), and recently were reported the solution chemistry for colloidal GeSe nanostructures (ANTUNEZ; BUCKLEY; BRUTCHEY, 2011), (XUE, et al., 2012) and (VAUGHN; et al., 2012). Considering all the isostructural materials from group IV monochalcogenides family, only GeSe possess a direct band gap (closely placed direct and indirect band gaps) (HU, et al., 2015), (ANTUNEZ; BUCKLEY; BRUTCHEY, 2011), (VAUGHN; et al., 2010) and (EYMARD; OTTO, 1977). GeSe nanosheets indicated indirect and direct band gaps of 1.14 and 1.21 eV, respectively (VAUGHN; et al., 2010). Its monolayer presents a direct band gap of 1.16 eV (VAUGHN; et al., 2010), and thus overlaps with the solar spectrum. Furthermore, through strain engineering, GeSe monolayer band gap can be optimized a wide energy range (VAUGHN; et al., 2010). Thus, semiconducting GeSe have received increasing attention for showing complementary properties to the graphene zero band gap (Mukherjee, et al., 2013). GeSe nanocrystals have high Coulombic efficiency after the first cycle and remarkable capacities [$\sim 771 \text{ mAh/g}$, in Ref. (IM, et al., 2014)] after many cycles [70, in Ref. (IM, et al., 2014)], being thus an alternative material with potential for commercial Li-graphite anodes of lithium ion batteries (LIBs) (IM, et al., 2014) and (Kim, et al., 2016). Photoconductivity investigations under laser light illumination [above the band gap, i.e. wavelength $\sim 808 \text{ nm}$, energy $\sim 1.5 \text{ eV}$, in Ref. (MUKHERJEE, et al., 2013)] showed for the GeSe nanosheet-based Schottky photodetector in IR range, a great po-

tential by its distinguished photoresponse and reponsitivity [$\sim 3.5A.W^{-1}$, at fixed 4 V external bias, in Ref. (MUKHERJEE, et al., 2013)] (XUE, et al., 2012), (ELKORASHY, 1989), (ELKORASHY; KYRIAKOS, 1989), (ANAGNOSTOPOULOS, 1985) and (DANDAMUDI, et al., 2013). The nanosheets morphologies, relatively high stability and environmental sustainability (are made up with earth abundant elements and lower toxicity than other compounds used for photovoltaic applications, e.g., Pb, Cd), band gap energies, conductivities and low cost, show the GeSe nanostructures potential to lead chalcogenides to the components of photovoltaic solar cells, *p-n* junctions, photoconducting cells, and field-effect transistors photovoltaic applications (VAUGHN et al., 2010) and (ANTUNEZ; BUCKLEY; BRUTCHEY, 2011).

The authors of Ref. (TAUBE; et al., 2016) investigated the thermal conductivity and thermal boundary resistance on substrates, by means of the temperature-induced phonon behavior in GeSe nanosheets. It was reported nonlinear widths and frequencies for the Raman optical modes behavior with temperature-dependence, due to the optical phonon decay into acoustic phonons phenomenon. On the other hand, by its large seebeck coefficients, low thermal conductivities and high power factors, GeSe compound was reported by (SIST, et al., 2017) and (DING: GAO; YAO, 2015) to be a promising candidate for high-efficient thermoelectric material (SIST, et al., 2017) and (DING: GAO; YAO, 2015).

On the other hand, first-principles calculations showed the electronic and structural oxygen influence in single-layer GeSe properties. Severe local geometry deformations were reported in Ref. (OLIVEIRA; LONGUINHOS, 2016), changing directly the material band gap. Furthermore, DFT studies presented the GeSe monolayer as a potential NH_3 sensor, or poisonous gases (SO_2, NO_2) catalyzer applications, due to its gas absorption capacity (LIU, et al., 2017).

However, the puckered orthorhombic lattice structure in cases such as GeSe, has attracted particular interest due to their expected anisotropic thermoelectric, photoresponsivity and photoluminescence (PL) response, promising for new device applications (XU, et al., 2017), (TAN, et al., 2016), (ASHCROFT; MERMIN, 2011), (SOARES, et al., 2015), (VALIUKONIS, et al., 1983), (YU et al., 1993) and (DANDAMUDI, et al., 2013). Therefore, it is critical to take notice of the in-plane crystallographic crystal orientation for development of several optical, optoelectronic, photovoltaic, and thermoelectric technological applications. On the other hand, Raman optical modes present strong in-plane crystallographic orientation dependence for

orthorhombic crystals (XU, et al., 2017) and (TAN, et al., 2016). Nevertheless, there is a lack of works in this field in the literature for this material.

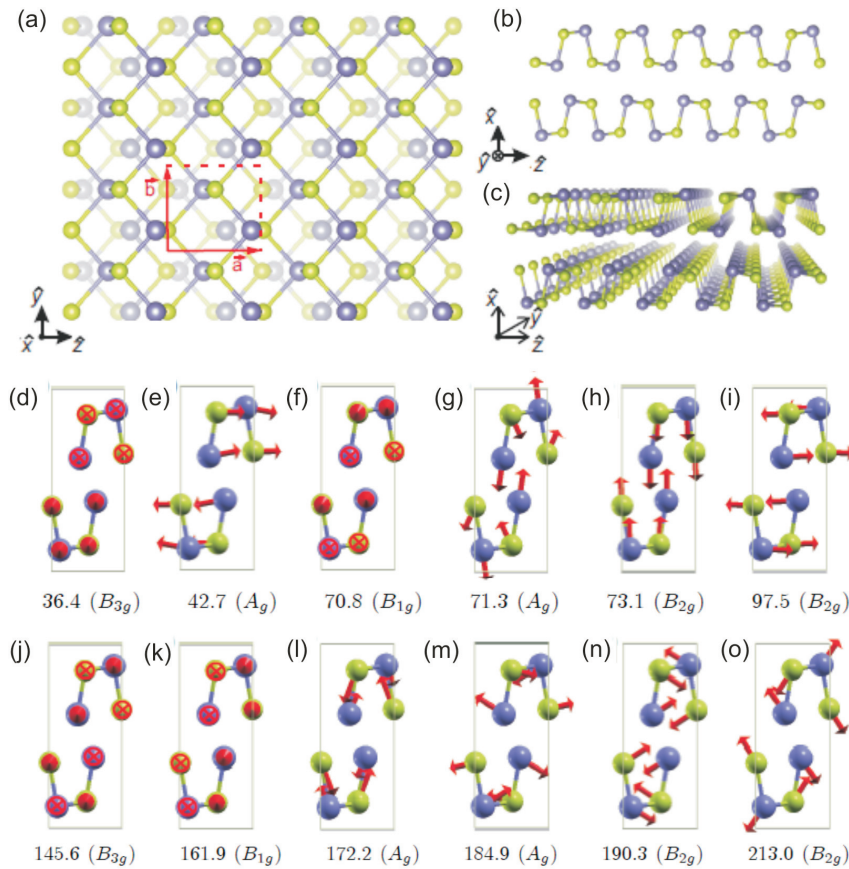
Here, we investigate the anisotropic Raman optical activity of GeSe by using polarized Raman scattering in a thin monocrystalline flake, obtained by mechanical exfoliation. The presented results show the angular dependence of the Raman active modes obtained by experimental measurements and are in agreement with the theoretical model results. This work quest, for a new tool to obtains the material's crystallographic orientation and increase the knowledge about its optical response. It also aggregates knowledge in this research field, being fundamental for future technological applications.

5.2 Results and discussion

5.2.1 Structural aspects, vibrational modes and their optical response

The GeSe bulk crystal belongs to the D_{2h}^{16} space group [in Schönflies notation, or #62 in the International Tables for Crystallography (HAHN, 2005)]. The two adjacent layers are displaced one from another and with an inverted orientation, as shown in the top view in figure 5.1 (a), and clarified in the lateral and perspective views displayed in figures 5.1 (b) and (c). There is not an atomic superposition, with an inversion center lying between the two layers. The primitive orthorhombic cell has 8 atoms, 4 in each layer, as shown in the red rectangle of figure 5.1 (a). Its unity cell dimensions are: $a = 4,38 \text{ \AA}$, $b = 3,82 \text{ \AA}$ and $c = 10,79 \text{ \AA}$, being c the axis out of plane (CHANDRASEKHAR, 1976).

Figura 5.1 – Lattice structure of bulk crystal



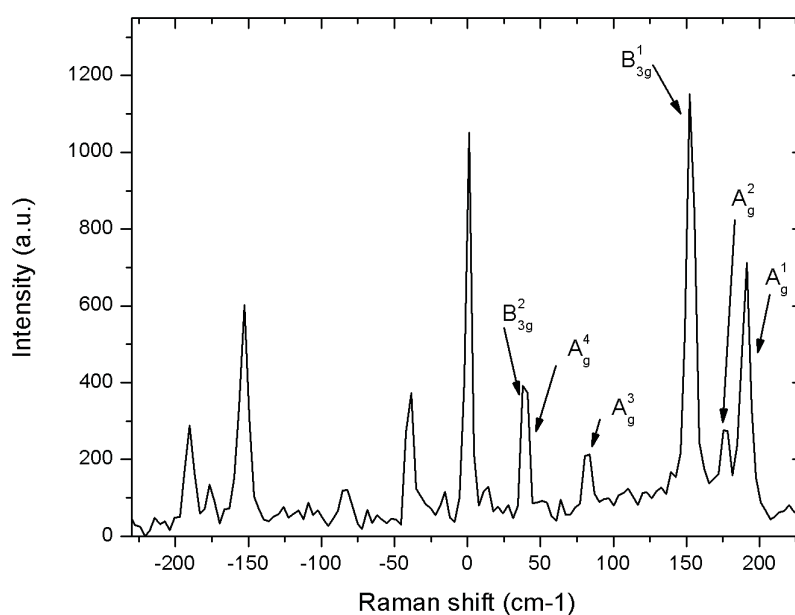
Fonte: Autor (2017)

In figure 5.1, green and blue are used to indicate semimetal (germanium) and chalcogen (selenium). 5.1(a) Top view of bulk crystal. 5.1(b) and 5.1(c): two layers stacking seen from side and perspective views, respectively. (a), (b) and (c) are showing the orientation applied on this work. (d) - (o) are presenting the Raman vibrational modes, its DFT data for Raman shift, and their respective irreducible representation. (d) and (e) are interlayer shear modes. (f) - (o) are optically-active in-plane vibrational modes.

The vibrational modes representation (at zone-center phonon), given by direct sum of the irreducible representations, for bulk of GeSe, is $\Gamma^{lat.vib.} = 4A_g \oplus 2B_{1g} \oplus 4B_{2g} \oplus 2B_{3g} \oplus 2A_u \oplus 4B_{1u} \oplus 2B_{2u} \oplus 4B_{3u}$ (ZHANG, 2016) and (CHANDRASEKHAR, 1976). From these modes four A_g , two B_{1g} , four B_{2g} and two B_{3g} are Raman active, three B_{1u} , one B_{2u} and three B_{3u} are infrared active, one B_{1u} , one B_{2u} and one B_{3u} are the acoustic modes, and two A_u are silent modes.

A non-polarized Raman scattering in backscattering geometry was performed, obtaining, in Porto's notation (DAMEN; PORTO; Tell, 1966), the $x[zz]\bar{x}$ (A_g), $x[yy]\bar{x}$ (A_g) and $x[yz]\bar{x}$ (B_{3g}) modes. The spectra, presented in figure 5.2 shows good agreement with the Refs. (ZHANG, 2016) and (CHANDRASEKHAR, 1976).

Figura 5.2 – Room-temperature Raman spectra (containing the Stokes and anti-Stokes counterparts) of GeSe in backscattering geometry



Fonte: Autor (2017)

In figure 5.2 the irreducible representation associated to each vibrational mode is indicated by arrows.

The complete twenty four vibrational modes (Raman, infrared, acoustic and silent) of bulk GeSe, obtained from DFT and experimental measurements in this work, as well as experimental measurements of other references, are synthesized in table 5.1.

Tabela 5.1 – Raman and infrared activities of bulk GeSe vibrational, including: DFT calculated frequencies and comparison of this experimental work with other references

Irreducible representations	DFT frequencies (cm^{-1})	Experimental (cm^{-1})	Activity
B_{2u}	-0.2	–	Acoustic
B_{3u}	0.3	–	Acoustic
B_{1u}	0.4	–	Acoustic
B_{3g}	36.4	37.4 ^a , 39 ^{b,c}	Raman
A_g	42.7	39.8 ^a , 40 ^b , 39 ^c	Raman
A_u	68.3	–	Silent
B_{1g}	70.8	77 ^c	Raman
A_g	71.3	81.0 ^a , 82 ^b , 83 ^c	Raman
B_{2g}	73.1	49 ^c	Raman
B_{3u}	75.1	83 ^c	Infrared
B_{1u}	81.7	88 ^c	Infrared
B_{2g}	97.5	102 ^c	Raman
B_{2u}	141.2	150 ^c	Infrared
B_{3g}	145.6	150.4 ^a , 151 ^{b,c}	Raman
A_u	156.5	–	Silent
B_{3u}	160.5	172 ^c	Infrared
B_{1g}	161.9	164 ^c	Raman
B_{1u}	170.7	175 ^c	Infrared
A_g	172.2	175.2 ^a , 175 ^b , 174 ^c	Raman
B_{1u}	178.5	186 ^c	Infrared
A_g	184.9	188 ^{a,b,c}	Raman
B_{2g}	190.3	178 ^c	Raman
B_{3u}	192.2	198 ^c	Infrared
B_{2g}	213.0	225 ^c	Raman

This work^a, Ref. [26]^b, Ref. [31]^c.

Fonte: Autor (2017)

5.2.2 Angular dependence of the Raman active optical modes intensity

The Raman mode intensity is given by (YU; CARDONA, 2010), (LOUDON, 2001) and (XU, et la., 2017):

$$I \propto \left| \vec{e}_i \cdot \tilde{R} \cdot \vec{e}_s \right|^2. \quad (5.1)$$

Being \vec{e}_i and \vec{e}_s the incident and scattered light electric field polarization unitary vectors, respectively, and \tilde{R} the Raman tensors for each Raman active vibrational mode. The z axis is in armchair direction, the y axis in the zigzag direction, and the x axis is perpendicular to the layer plane, in the incident and scattered light direction. The vectors \vec{e}_i and \vec{e}_s are in the yz plane, and they can be written in cylindrical polar coordinates. Thus, for the parallel-polarization case, $\vec{e}_i = \vec{e}_s = (0, \cos \varphi, \sin \varphi)$, and for the cross-polarization case, $\vec{e}_i = (0, \cos \varphi, \sin \varphi)$ and $\vec{e}_s = (0, -\sin \varphi, \cos \varphi)$. The Raman tensors for each vibrational active mode analyzed in this backscattering geometry are presented in table 5.2. It is worth noting that, in an absorptive material, the Raman tensor components should be, in general, complex numbers (XU, et la., 2017) and (TAN, et al., 2016). The terms θ_i are absorptive phases, obtained experimentally.

Tabela 5.2 – Raman tensor for each active vibrational mode observed in the experiment

Modes	A_g	B_{3g}
Raman Tensors	$\begin{pmatrix} a e^{i\theta_a} & 0 & 0 \\ 0 & b e^{i\theta_b} & 0 \\ 0 & 0 & c e^{i\theta_c} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g e^{i\theta_g} \\ 0 & g e^{i\theta_g} & 0 \end{pmatrix}$

Fonte: Autor (2017)

A phonon mode shows measurable intensity in the Raman spectra when $|\vec{e}_i \cdot \tilde{R} \cdot \vec{e}_s|^2 \neq 0$. Therefore, using the incident and scattered unitary vectors and Raman tensors above proposed for the A_g and B_{3g} modes in parallel- (\parallel) and cross-polarization (\perp) configurations, one obtains:

$$S_{A_g}^{\parallel} = (|b| \cos^2 \varphi + |c| \cos \theta_{cb} \sin^2 \varphi)^2 + (|c| \sin \theta_{cb} \sin^2 \varphi)^2, \quad (5.2)$$

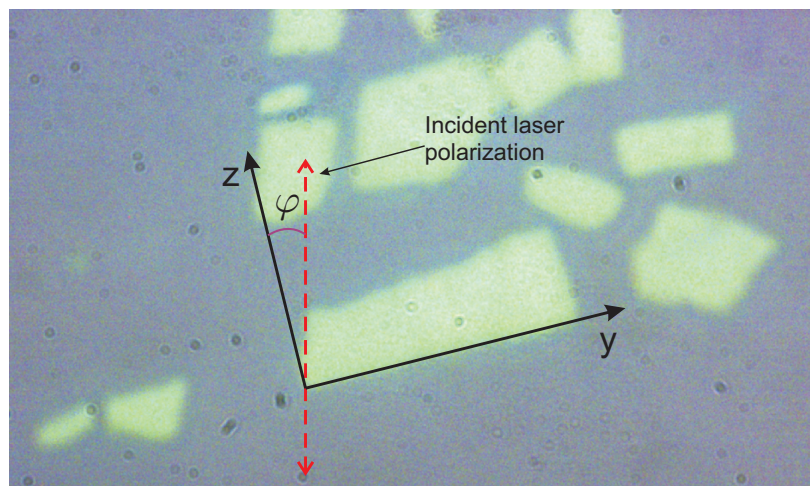
$$S_{B_{3g}}^{\parallel} = |g|^2 \sin^2(2\varphi), \quad (5.3)$$

$$S_{A_g}^\perp = \left[(|b| - |c| \cos \theta_{cb})^2 + |c|^2 \sin^2 \theta_{cb} \right] \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi, \quad (5.4)$$

$$S_{B_{3g}}^\perp = |g|^2 \cos^2 (2\varphi). \quad (5.5)$$

Being θ_{cd} the phase difference $\theta_c - \theta_b$. When $S_{mode} = 0$, then the vibrational mode reaches its minimum intensity. Thus, theoretical results show that active modes are intrinsically related with the polar angle φ (obtained experimentally). The optical image presented in figure 5.3 contains the flake whose measurements of this experimental work were performed, as well as the polarization orientation of the incident light, the crystallographic axes, and the angle φ between the z -axis and the incident polarization.

Figura 5.3 – Optical image of the flake whose measurements were performed



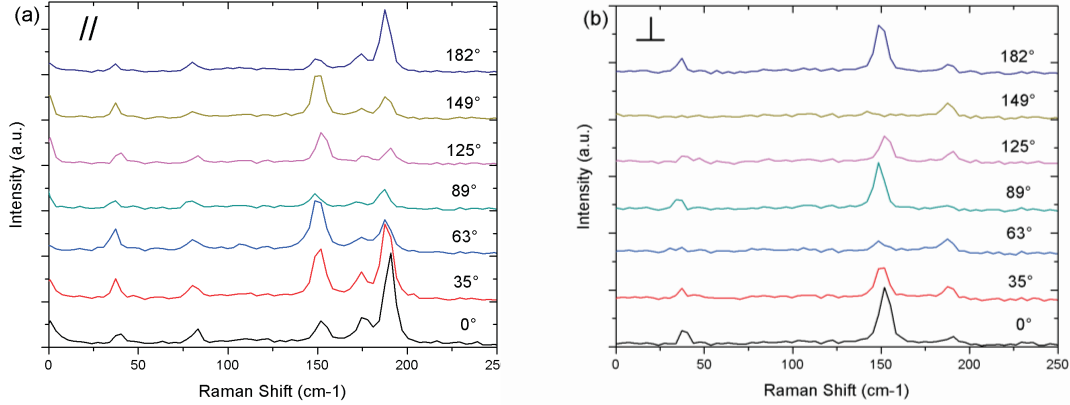
Fonte: Autor (2017)

The figure 5.3 shows the plane crystallographic axes yz , the incident light polarization (presented by red dotted-line), as well as the angle (φ) between the z -axis and the incident laser polarization.

The experimental polarized Raman scattering measurements, presented in figure 5.4, show its angular dependence effect. Figure 5.4(a) and 5.4(b) present a stacking of Raman spectra obtained in parallel- and cross-polarization configurations, respectively, with the sample being rotated from 0° to 180° by $\sim 30^\circ$ each step (with relation to the border of the flake presented in figure 5.3). Note that the B_{3g}^1 vibrational mode presents, in parallel-polarization, a 90° phase, while in the same polarization configuration, the A_g^1 and A_g^2 vibrational modes

present a clear 180° phase. In figure 5.4(b), the A_g^3 mode signal disappears, while the A_g^2 mode signal is weak. The B_{3g}^1 and A_g^1 present a 90° phase, respectively.

Figura 5.4 – Polarized Raman scattering spectra of layered GeSe with different sample rotation angles



Fonte: Autor (2017)

In figure 5.4(a) parallel-polarization and figure 5.4(b) cross-polarization configurations, showing its angular dependence. The zero angle direction is defined by the experimental system as a reference at the beginning of the experiment, as shown previously in figure 5.3.

The measurements presented in figure 5.4 were obtained from an experiment performed in a single flake of GeSe, using a polarizer to control the scattered polarization and rotating the sample by $\sim 10^\circ$ per measurement (for both parallel- and cross-polarization configurations). For a better spectra-observation of anisotropic behavior of the intensity of each Raman active vibrational mode in figure 5.4, we stack the spectra in range of 0° to 180° in steps of $\sim 30^\circ$. The complete results of this experiment for each mode in parallel-polarization and cross-polarization configurations in comparison with theoretical results are presented in table 5.3, for *intensity* \times *angle* Cartesian and polar graphics. The solid red dots are experimental data, while the solid blue curves correspond to the best fitting to the data using equations (5.2) - (5.5) for the mode angular intensity $(S_{A_g}^{\parallel}, S_{B_{3g}}^{\parallel}, S_{A_g}^{\perp}, S_{B_{3g}}^{\perp})$, for each configuration and mode symmetry. The disagreement between theory and experiment for the A_g modes in cross-polarization was described in literature for other layered materials from the same family (XU, et al., 2017) and (TAN, et al., 2016), especially when the 633 nm was used.

It does not occur in 473 nm laser line (Ribeiro, et al., 2015) and (XU, et al., 2017). It is supposed that this effect can be explained by the anisotropy of the electron-phonon interaction

(MATTE, et al., 2010). The experimental fitting show that the experimental initial angle was $\varphi_{exp} = -13^\circ$. The A_g and B_{3g} vibrational modes present a $\sim 45^\circ$ phase mismatch between them. In parallel-polarization, the A_g modes reach their maximum intensities every 180° , while the B_{3g} mode reaches its maximum intensity every 90° . In cross-polarization, each mode reaches its maximum every 90° . The physical quantities predicted in theory and obtained by experimental fittings are listed in table 5.4.

Tabela 5.3 – Polar and linear intensity \times angle plots for A_g^1, A_g^2 and B_{3g}^1 Raman active modes, for parallel- and cross polarization cases

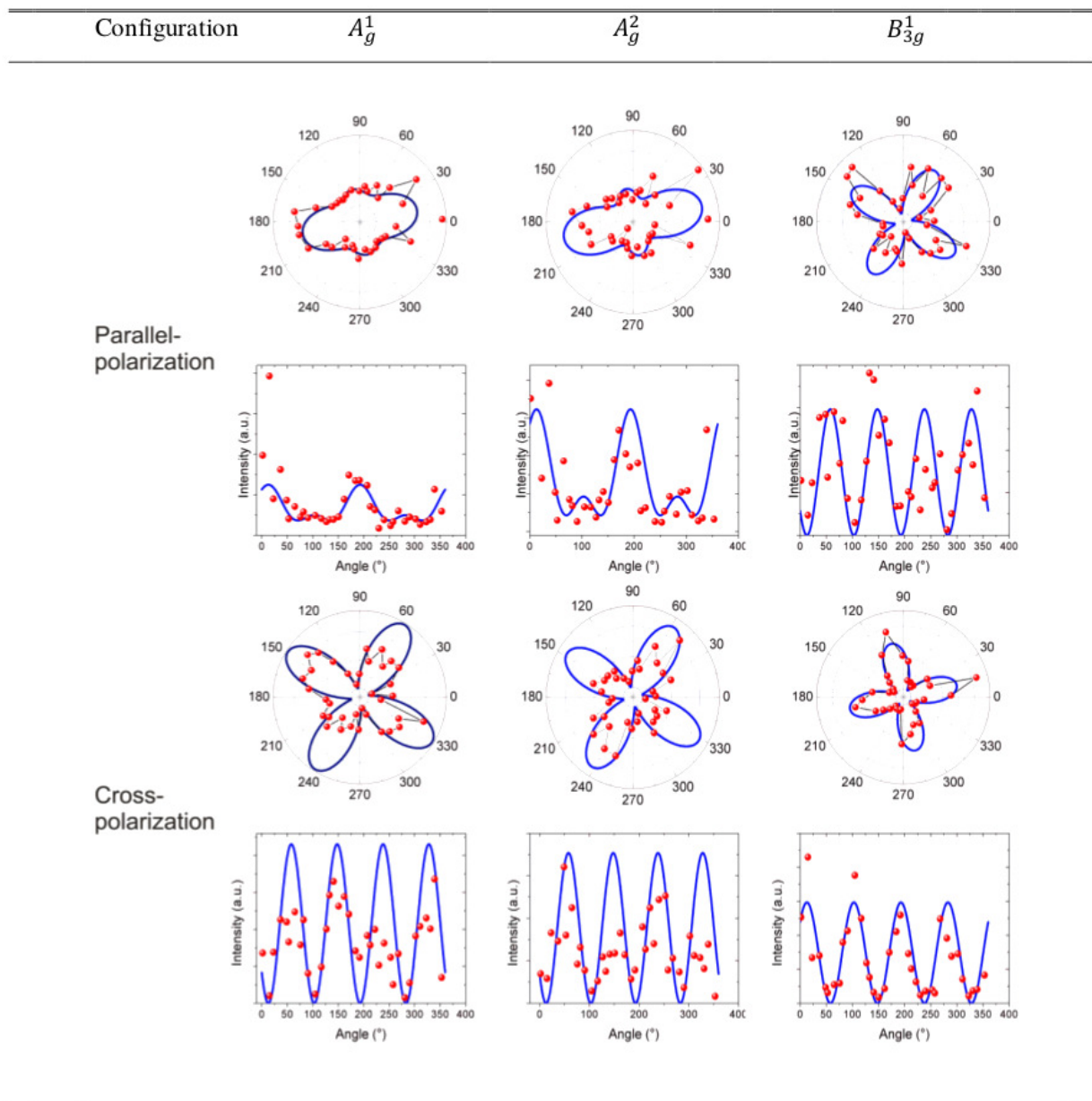


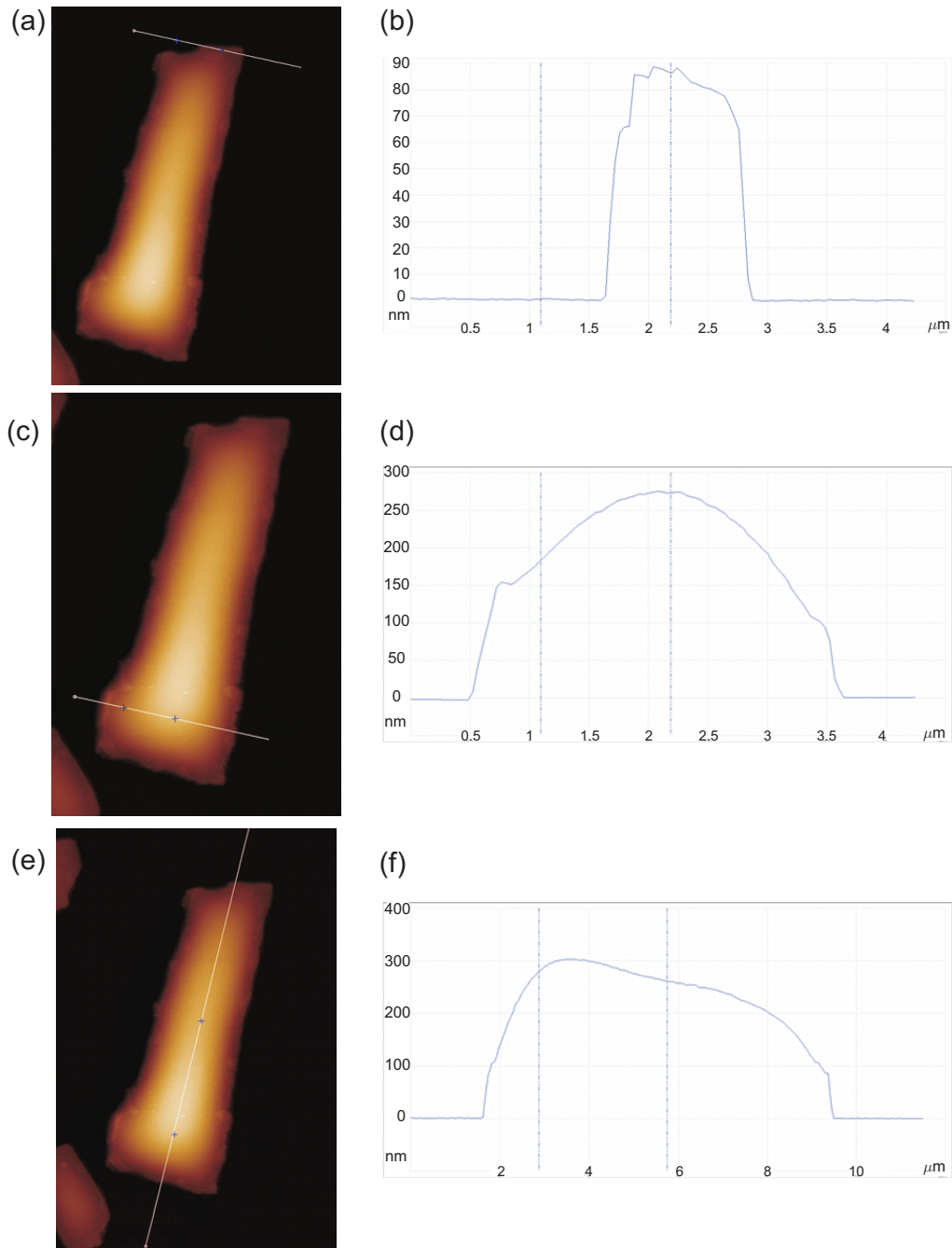
Tabela 5.4 – Vibrational modes irreducible representations, Raman tensor elements ratio and phase difference for the three phonon modes analyzed

Vibrational modes	Raman tensor elements	θ_{bc} ($^{\circ}$)
A_g^1	$\frac{ b_1 }{ c_1 } = 1,58$	89
A_g^2	$\frac{ b_2 }{ c_2 } = 1,48$	85
B_{3g}^1	$ g = 77$	–

Fonte: Autor (2017)

Although the results presented in table 5.3 show that the theoretical model is confirmed by experimental measurements, they are not so satisfactory like the results presented for other layered materials of the same family presented in Refs. (XU, et al., 2017) and (TAN, et al., 2016). We suppose that, the reason can be a material's oxidation, excited by the incident light radiation. The AFM topography presented in figure 5.5, show the flake in which the Raman scattering measurements were acquired. It is possible to observe a large deposition on the flake, where the thickness was $\sim 65 - 90 \text{ nm}$ before the Raman experiment [see the edges of figure 5.5(b), (d) and (f), changing its thickness to $\sim 300 \text{ nm}$]. Therefore, our main hypothesis is that the Raman signal is affected by oxidation. It occurs frequently in selenium compounds (BEECHEM, et al., 2015). For more satisfactory results, we expect to repeat this experiment, this time using an encapsulated GeSe thin flake.

Figura 5.5 – AFM images of the GeSe flake in which the Raman scattering measurements were performed



Fonte: Autor (2017)

The figure 5.5(a) shows a top view of the flake. The white line represents the cross section presented in (b) which shows the thickness of the sample in that particular section. (c) and (d), (e) and (f) are the same of (a) and (b), but for different cross sections of the same flake. Sections performed in (a)-(f) show a deposition on the flake. Edges suggest thickness of $\sim 65 - 90 \text{ nm}$ before oxidation process.

5.3 Conclusions

The puckered low-symmetry orthorhombic lattice structure of GeSe provides angular dependence of its optical polarized response. This work developed theoretical and experimental results for the angular dependence of the polarized Raman scattering. Although the comparison of them is reasonably satisfactory to verify the phenomenon, experimental results present some divergences in comparison with other works (XU, et al., 2017) and (TAN, et al., 2016) for other similar materials. Our hypothesis is that it was generated by oxidation on the sample presented in figure 5.5. It happened by excitation caused by incident radiation on sample. We consider repeating this experiment with a new experimental configuration, to avoid the material oxidation.

6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

A emergente busca por tecnologias de dimensionalidades cada vez menores têm impulsionado as pesquisas em materiais 2D. Por suas promissoras propriedades físicas, os monocalcogenetos de metais de pós-transição e os monocalcogenetos do grupo IV têm atraído significativo interesse em aplicações tecnológicas. Para fornecer novos ingredientes ao conhecimento já estabelecido sobre suas propriedades físicas, este trabalho objetivou investigar as atividades ópticas de dois destes materiais: o monocalcogeneto de metal de pós-transição seleneto de gálio (GaSe), e o monocalcogeneto do grupo IV seleneto de germânio (GeSe).

Pela primeira vez na literatura este trabalho mostrou, para a monocamada do GaSe, quando tensões uniaxiais são aplicadas, como é a evolução da estrutura de rede, grupo de simetria e vibrações de rede, desvendando a sua resposta espectroscópica para as atividades no Raman e infravermelho. Observou-se que a monocamada do GaSe possui a mesma simetria do polítipo ϵ do cristal volumétrico, associada ao grupo espacial D_{3h}^1 , que possui modos vibracionais duplamente degenerados E' e E'' . Como consequência observa-se isotropia no plano basal da amostra. Quando sujeita a tensões uniaxiais aplicadas nas direções *armchair* e *zigzag*, a monocamada apresenta mudança em sua estrutura perdendo algumas simetrias e, assim, sendo associada agora ao grupo espacial C_{2v}^{14} . Dessa forma, nota-se uma evolução do material que possui isotropia no plano para uma configuração anisotrópica no plano, quando estas tensões uniaxiais são aplicadas. Os resultados apresentados por meio de análise de simetrias, desprezando interações eletrônicas, mostram a mudança da vibração de rede da monocamada livre $2A'_1 \oplus 2E' \oplus 2A''_2 \oplus 2E''$ para $4A_1 \oplus 2A_2 \oplus 2B_1 \oplus 4B_2$ quando esta sofre uma das tensões propostas. Estas representações mostram correlação entre seus modos vibracionais. Destaca-se a quebra na degenerescência dos modos E' e E'' para dois modos não degenerados A_1 e B_1 , e A_2 , e B_2 , respectivamente, quando tensões uniaxiais em ambas as direções são aplicadas. Apresenta-se a possibilidade de utilizar a “quebra” do modo E' nos dois modos A_1 e B_1 como uma forma de verificar tensão neste material, por meio da análise no espectro Raman, predito aqui para as diferentes polarizações em um experimento de retroespalhamento. Será importante que os novos modos apresentem intensidades observáveis experimentalmente para que o método seja válido. Torna-se importante ressaltar que, pela simetria idêntica, estes resultados são válidos para a monocamada de todos os monocalcogenetos de metais de pós-transição (GaS, GaTe, InS e InSe), mostrando sua generalidade. Resta confrontar os resultados obtidos sob a perspectiva de simetrias, com os adquiridos por meio de DFT (em desenvolvimento pelo profes-

sor co-orientador Raphael Longuinhas), considerando as interações eletrônicas, e assim, fazer um comparativo entre estes.

A estrutura naturalmente ortorrômbica do GeSe é de particular interesse por sua intrínseca anisotropia no plano. Este trabalho revisou sua estrutura cristalina, atividade no infravermelho e no Raman. Para a atividade no Raman, fez-se um comparativo dos dados presentes na literatura com os obtidos aqui, por meio de um experimento com configuração de retroespalhamento, mostrando boa concordância com os dados já existentes. Entretanto, a principal contribuição deste trabalho foi feita pela investigação, do ponto de vista teórico-experimental, da dependência angular da intensidade dos modos vibracionais ativos no Raman. Previsto teoricamente pelas equações (5.2)-(5.5), este efeito foi confirmado experimentalmente por meio de Raman polarizado (polarizações paralela e perpendicular do feixe espalhado pela amostra em relação ao feixe incidente) em configuração de retroespalhamento. Grandezas do tensor Raman deste material foram obtidas experimentalmente, assim como uma nova ferramenta para obtenção de sua orientação cristalográfica, além do comportamento esperado para a intensidade individual dos modos vibracionais ativos no Raman (A_g^1 , A_g^2 e B_{3g}^1), em configurações de polarização paralela e perpendicular. Cabe ressaltar que o comportamento dos modos A_g^1 e A_g^2 na configuração perpendicular, que contraria o modelo teórico, era esperado para esta linha de laser. Assim como visto na Ref. (MATTE, et al., 2010), este efeito não deverá ser apresentado para o laser de comprimento de onda de 473 nm. Mesmo assim o mesmo é um problema em aberto sendo explorado pelo nosso grupo.

Entretanto, as deposições deste material apresentadas no GeSe durante o experimento de Raman, possivelmente causadas pela excitação do laser incidente, são inesperadas. Inclusive, provavelmente são os causadores de divergências entre o modelo teórico e os dados obtidos experimentalmente nos resultados apresentados. Para resultados mais concordantes, ressalta-se a necessidade de refazer este experimento adotando diferente metodologia experimental. Neste experimento, usaram-se amostras depositadas no substrato de Si/SO_2 e este invertido, em configuração onde o laser incidia diretamente na amostra. Uma nova possível configuração experimental onde a amostra estivesse encapsulada poderia resolver o problema associado à deposição de material sobre a amostra. Esta será a estratégia utilizada para realizar novamente a aquisição de dados, visando posterior publicação do manuscrito.

REFERÊNCIAS

- ABDERRAHMANE, A. et al. Gate-tunable optoelectronic properties of a nano-layered GaSe fotodetector. **Opt. Mater. Express**, v. 7, n. 2, p. 587-592, 2017.
- ALEM, N. et al. Atomically thin hexagonal boron nitride probed by ultrahigh-resolution transmission electron microscopy. **Phys. Rev. B**, v. 80, n. 15, p. 155425, 2009.
- ANAGNOSTOPOULOS, A. N.; KYRIAKOS, D. S. Electrical conductivity of layered GeSe related to extended faults. **J. Appl. Phys.**, v. 58, n. 10, p. 3917-3920, 1985.
- ANDRES-PENARES, D. et al. Quantum size confinement in gallium selenide nanosheets: band gap tenability versus stability limitation. **Nanotechnology**, v. 28, n. 17, p. 175701-08, 2017.
- ANTUNEZ, P. D.; BUCKLEY, J. J.; BRUTCHEY, R. L. Tin and germanium monochalcogenide IV–VI semiconductor nanocrystals for use in solar cells. **Nanoscale**, v. 3, n. 6, p. 2399-2411, 2011.
- ARKIN, H.; AKTÜRK, E. Investigation of adatom adsorption on single layer buckled germanium selenide. **Applied Surface Science**, v. 390, p. 185-189, 2016.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. 1st. ed. São Paulo: CENGAGE Learning, 2011.
- AZIZA, Z. B. et al. Tunable quasiparticle band gap in few-layer GaSe/graphene van der Waals heterostructures. **Phys. Rev. B**, v. 96, n. 3, p. 35407-15, 2017.
- BALANDIN, A. A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. **Nature Materials**, v. 10, p. 569-581, 2011.
- BEECHEM, T. E. et al. Oxidation of ultrathin GaSe. **Appl. Phys. Lett.**, v. 107, n. 17, p. 173103, 2015.
- BERGERON, A. et al. Oxidation dynamics of ultrathin GaSe probed through Raman spectroscopy. **Appl. Phys. Lett.**, v. 110, n. 24, p. 241901, 2017.
- BRADLEY, C. J.; CRACKNELL, A. P. **The Mathematical Theory of Symmetry in Solids: Representation Theory for Point Groups and Space Groups**. First. ed. New York: Oxford University Press, 1972.
- BUNCH, J. S. et al. Impermeable atomic membranes from graphene sheets. **Nano Lett.**, v. 8, n. 8, p. 2458-2462, 2008.
- CANÇADO, L. G. O. L. **Raman Spectroscopy of Nanograp**. Belo Horizonte: UFMG, v. Phd thesis, 2006.
- CASTELLANOS-GOMEZ, A.; AGRAIT, N.; RUBIO-BOLLINGER, G. Optical identification of atomically thin. **Appl. Phys. Lett.**, v. 96, n. 21, p. 213116, 2010.

- CHANDRASEKHAR, H. R.; ZWICK, U. Raman scattering and infrared reflectivity in GeSe. **Solid State Communications**, v. 18, n. 11-12, p. 1509-1513, 1976.
- CHEN, J. H. et al. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. **Nat. Nanotechnol.**, v. 3, n. 4, p. 206-209, 2008.
- CHEN, S.; ZHIMEI, S.; FENG, L. Strain engineering of graphene: a review. **Nanoscale**, 8, 2016. 3207-3217.
- DAMEN, T. C.; PORTO, S. P. S.; TELL, B. Raman Effect in Zinc Oxide. **Phys. Rev.**, v. 142, n. 2, p. 570-574, 1966.
- DANDAMUDI, P. et al. Sensors based on radiation induced diffusion of silver in germanium selenide glasses. **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, v. 60, n. 6, p. 4257 - 4264, 2013.
- DERINGER, V. L.; STOFFEL, R. P.; DRONSKOWSKI, R. Vibrational and thermodynamic properties of GeSe in the quasiharmonic approximation. **Phys. Rev. B**, v. 89, n. 9, p. 094303, 2014.
- DING, G.; GAO, G.; YAO, K. High-efficient thermoelectric materials: The case of orthorhombic IV-VI Compounds. **Scientific Reports**, v. 5, p. 9567, 2015.
- DRAPAK, S. I. et al. Native oxide emerging of the cleavage surface of gallium selenide due to prolonged storage. **Semiconductors**, v. 42, n. 4, p. 414-421, 2008.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A. **Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter**. first. ed. Berlin: Springer-Verlag, 2008.
- ELKORASHY, A. M. Indirect forbidden fundamental absorption edge in germanium selenide single crystals. **Phys. Stat. Sol. B**, v. 135, n. 2, p. 707, 1986.
- ELKORASHY, A. M. Optical constants of germanium selenide single crystals in the transparency region. **Phys. Stat. Sol. B**, v. 149, n. 2, p. 747-758, 1988.
- ELKORASHY, A. M. Photoconductivity in germanium selenide single crystals. **Phys. Stat. Sol. B**, v. 152, n. 1, p. 249-259.
- EYMARD, R.; OTTO, A. Optical and electron-energy-loss spectroscopy of GeS, GeSe, SnS, and SnSe single crystals. **Phys. Rev. B**, v. 16, n. 4, p. 1616, 1977.
- FAN, Z. et al. Tunable Electronic Structures of GeSe Nanosheets and Nanoribbons. **J. Phys. Chem. C**, v. 121, n. 26, p. 14373-14379, 2017.
- FENG, J. et al. Patterning of graphene. **Nanoscale**, v. 4, n. 16, p. 4883-4899, 2012.
- FONTANA, A. et al. The K20 survey. **Astron. Astrophys**, v. 424, n. 1, p. 23-42, 2004.

FORMISANO, V. et al. Detection of methane in the atmosphere of Mars. **Science**, v. 306, n. 5702, p. 1758-61, 2004.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nat. Mater.**, v. 6, n. 3, p. 183-191, 2007.

HAHN, T. **International Tables for Crystallography**. 5th. ed. Dordrecht: Springer, v. A: Space- Group Symmetry, 2005.

HAXEL, G. B.; HEDRICK, J. B.; ORRIS, G. J. Rare Earth Elements — Critical Resources for High Technology. **U.S. Geological Survey, Fact Sheet 087-02**, 2005. Disponivel em: <<http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/index.html>>. Acesso em: 20 ago. 2017.

HEINE, V. **Group Theory in Quantum Mechanics**. first. ed. Oxford: Pergamon Press, v. 9, 1960.

HSUEH, H. C.; CRAIN, J. Compression mechanisms in highly anisotropic semiconductors. **Phys. Stat. Sol. B**, v. 211, n. 1, p. 365-372, 1999.

HU, L.; HUANG, X.; WEI, D. Layer-independent and layer-dependent nonlinear optical properties of two-dimensional GaX (X = S, Se, Te) nanosheets. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 19, n. 18, p. 11131-11141, 2017.

HU, P. et al. Synthesis of few-layer GaSe nanosheets for high performance photodetectors. **ACS Nano**, v. 6, n. 7, p. 5988-94, 2012.

HU, P. et al. Highly Responsive Ultrathin GaS Nanosheet Photodetectors on Rigid and Flexible Substrates. **Nano Lett.**, v. 13, n. 4, p. 1649-1654, 2013.

HU, Y. et al. GeSe monolayer semiconductor with tunable direct band gap and small carrier effective mass. **Appl. Phys. Lett.**, v. 107, n. 12, p. 122107, 2015.

HUANG, H. et al. Highly sensitive phototransistor based on GaSe nanosheets. **Appl. Phys. Lett.**, v. 107, n. 14, p. 143112, 2015.

HUANG, W. et al. 2D layered group IIIA metal chalcogenides: synthesis, properties and applications in electronics and optoelectronics. **CrystEngComm**, v. 18, n. 22, p. 3968-3984, 2016.

HUANG, Y.; DUAN, X.; LIEBER, C. M. Nanowires for integrated multicolor nanophotonics. **Small**, v. 1, n. 1, p. 142-7, 2005.

IM, H. S. et al. Germanium and tin selenide nanocrystals for high-capacity lithium ion batteries: comparative phase conversion of germanium and tin. **J. Phys. Chem. C**, v. 118, n. 38, p. 21884-21888, 2014.

JACOBS, P. W. M. **Group Theory with Applications in Chemical Physics**. 1th. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

JIANG, J.-W. Graphene versus MoS₂: A short review. **Front. Phys.**, v. 10, n. 3, p. 287-302, 2015. ISSN 106801.

JIE, W. et al. Layer-dependent nonlinear optical properties and stability of non-centrosymmetric modification in few-layer GaSe sheets. **Angew. Chem.**, v. 127, n. 4, p. 1201-1205, 2015.

JORIO, A. et al. **Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems**. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.

KIM, H. et al. Nanocomb architecture design using germanium selenide as high-performance lithium storage material. **Chem. Mater.**, v. 28, n. 17, p. 6146-6151, 2016.

KIM, K. S. et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. **Nature**, v. 457, p. 706-710, 2009. ISSN 7230.

KIM, W. et al. Tunable graphene–GaSe dual heterojunction device. **Adv. Mater.**, v. 28, n. 9, p. 1845-1852, 2016.

KO, P. J. et al. Thickness dependence on the optoelectronic properties of multilayered GaSe based photodetector. **Nanotechnology**, v. 27, n. 32, p. 325202-325208, 2016.

KUDRYNSKYI, Z. R.; KOVALYUK, Z. D. Sensitive elements of pressure transducers made of layered intercalated InSe, GaSe, and Bi₂Te₃ crystals. **Tech. Phys.**, v. 58, n. 12, p. 1840-1843, 2013.

KUHN, A.; CHEVY, A.; CHEVALIER, R. Crystal structure and interatomic distances in GaSe. **Phys. Stat. Sol. A**, v. 31, n. 2, p. 469-475, 1975.

LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Statistical Physics**. 3rd. ed. London: Elsevier, v. 5, 2011. Parte 1.

LATE, D. J. et al. GaS and GaSe ultrathin Layer transistors. **Adv. Mater**, 24, n. 26, 2012a. 3549- 3554.

LATE, D. J. et al. Rapid characterization of ultrathin layers of chalcogenides on SiO₂/Si substrates. **Adv. Funct. Mater.**, v. 22, n. 9, p. 1894-1905, 2012b.

LEE, C. H. et al. Molecular beam epitaxy of 2D-layered gallium selenide on GaN substrates. **J. Appl. Phys.**, v. 121, n. 9, p. 94302, 2017.

LI, P.; APPELBAUM, I. Symmetry, distorted band structure, and spin-orbit coupling of group-III metal-monochalcogenide monolayers. **Phys. Rev. B**, v. 92, n. 19, 2015. ISSN 195129.

LI, X. et al. Chemically derived, ultrasMOOTH graphene nanoribbon semiconductors. **Science**, v. 319, n. 5867, p. 1229-1232, 2008.

LI, X. et al. Controlled Vapor Phase Growth of single crystalline, two-dimensional GaSe crys-

tals with high photoresponse. **Sci. Rep.**, v. 4, p. 5497, 2014.

LIU, L. et al. **Adsorption of gases on monolayer GeSe: a first principle study.** Euro-SimE.2017.7926280. [S.l.]: [s.n.]. 2017.

LLOYD, D. et al. Band gap engineering with ultralarge biaxial strains in suspended monolayer MoS₂. **Nano Lett.**, v. 16, n. 9, p. 5836-5841, 2016.

LONGUINHOS, R.; RIBEIRO-SOARES, J. Ultra-weak interlayer coupling in two-dimensional gallium selenide. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 18, 2016. 25401-25408.

LOUDON, R. The Raman effect in crystals. **Advances in Physics**, v. 50, n. 7, p. 813-864, 2001.

MAK, K. F. et al. Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor. **Phys. Rev. Lett.**, v. 105, n. 13, p. 136805, 2010.

MATTE, H. S. S. R. et al. MoS₂ and WS₂ analogues of graphene. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 49, n. 24, p. 4059-62, 2010.

MAYOROV, A. S. et al. Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature. **Nano Lett.**, v. 11, n. 6, p. 2396-2399, 2011.

MOROZOV, S. et al. Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer. **Phys. Rev. Lett.**, v. 100, n. 1, p. 016602-4, 2008.

MOSER, J.; BARREIRO, A.; BACHTOLD, A. Current-induced cleaning of graphene. **Appl. Phys. Lett.**, v. 91, n. 16, p. 163513, 2007.

MUKHERJEE, B. et al. NIR Schottky photodetectors based on individual single-crystalline GeSe nanosheet. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 5, n. 19, p. 9594, 2013.

NAIR, R. et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. **Science**, v. 320, n. 5881, p. 1308-1308, 2008.

NI, Z. H. et al. Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening. **ACS Nano**, v. 2, n. 11, p. 2301-2305, 2008.

NOVIKOV, V. A.; SARKISOV, S. Y. Formation of intrinsic oxide nanocrystals on the surface of GaSe under laser irradiation. **J. Synch. Investig.**, v. 10, n. 4, p. 738-741, 2016

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically. **Science**, Washington, D.C., 306, 2004. 666-669.

O'BRIEN, M. et al. Mapping of low-frequency Raman modes in CVD-grown transition metal dichalcogenides: layer number, stacking orientation and resonant effects. **Sci. Rep.**, v. 6, p. 19476, 2016.

OLIVEIRA, I. S. S.; LONGUINHOS, R. Effects of oxygen contamination on monolayer GeSe: A computational study. **Phys. Rev. B**, v. 94, n. 3, p. 035440, 2016.

QUAN, L. et al. The Raman enhancement effect on a thin GaSe flake and its thickness dependence. **J. Mater. Chem. C**, v. 3, n. 42, p. 11129-11134, 2015.

RIBEIRO, H. B. et al. Unusual Angular Dependence of the Raman Response in Black Phosphorus. **ACS Nano**, v. 9, n. 4, p. 4270-4276, 2015.

RIBEIRO-SOARES, J. **Group Theory and Raman Spectroscopy applied to the Study of Vibrational Properties of Two-Dimensional Materials**. Belo Horizonte: Phd thesis, UFMG, 2014.

RIBEIRO-SOARES, J. et al. Group theory for structural analysis and lattice vibrations in phosphorene systems. **Phys. Rev. B**, v. 91, n. 20, p. 205421, 2015.

RODRIGUEZ, R. D. et al. Selective Raman modes and strong photoluminescence of gallium selenide flakes on sp² carbon. **J. Vac. Sci. Technol. B**, v. 32, n. 4, p. 2166, 2014.

SALA, O. **Fundamentos de espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2. ed. São Paulo: UNESP, 2008.

SCHERMELLEH, L. et al. Subdiffraction multicolor imaging of the nuclear periphery with 3D structured illumination microscopy. **Science**, v. 320, n. 5881, p. 1332-6, 2008.

SI, C.; SUN, Z.; LIU, F. Strain engineering of graphene: a review. **Nanoscale**, v. 8, n. 6, p. 3207- 3217, 2016.

SIST, M. et al. High-Temperature Crystal Structure and Chemical Bonding in Thermoelectric Germanium Selenide (GeSe). **Chem. Eur. J.**, v. 23, n. 28, p. 6888 - 6895, 2017.

SUSOMA, J. et al. Crystal quality of two-dimensional gallium telluride and gallium selenide using Raman fingerprint. **AIP Advances**, v. 7, n. 1, p. 15014, 2017.

TAN, D. et al. Anisotropic Optical Properties of Layered Germanium Sulfide. **Materials Science**, 2016.

TANIGUCHI, M. et al. Core excitons and conduction-band structures in GeS, GeSe, SnS, and SnSe single crystals. **Phys. Rev. B**, v. 42, n. 6, p. 3634, 1990.

TAUBE, A. et al. Temperature induced phonon behavior in germanium selenide thin films probed by Raman spectroscopy. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 49, p. 315301-6, 2016.

TINKHAM, M. **Group Theory and Quantum Mechanics**. first. ed. New York: Dover Publications, 2012.

VALIUKONIS, G. et al. Reflectance and thermorefectance spectra and energy band structure of GeSe crystals. **phys. stat. sol. b**, v. 117, n. 1, p. 81-92, 1983.

VAUGHN II, D. D. et al. Single-crystal colloidal nanosheets of GeS and GeSe. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 132, n. 43, p. 15170-15172, 2010.

VAUGHN, D. D. et al. Colloidal synthesis and electrical properties of GeSe nanobelts. **Chem. Mater.**, v. 24, n. 18, p. 3643-3649, 2012.

WANG, C. et al. Synthesis of atomic thin GaSe wrinkles for strain sensors. **Front. Phys.**, v. 11, n. 2, 2016. ISSN 116802.

WU, Y. et al. Quantum confinement and Gas sensing of mechanically exfoliated GaSe. **Adv. Mater. Technol.**, v. 2, n. 1, p. 1600197, 2017.

WU, Y. et al. Simultaneous large continuous band gap tunability and photoluminescence enhancement in GaSe nanosheets via elastic strain engineering. **Nano Energy**, v. 32, p. 157– 164, 2017.

XU, X. L. et al. In-Plane Anisotropies of Polarized Raman Response and Electrical Conductivity in Layered Tin Selenide. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 9, n. 14, p. 12601-12607, 2017.

XUE, D. -J. et al. Anisotropic photoresponse properties of single micrometer-sized GeSe nanosheet. **Adv. Mater.**, v. 24, n. 33, p. 4528-4533, 2012.

YAN, F. et al. Fast, multicolor photodetection with graphene-contacted p-GaSe/n-InSe van derWaals heterostructures. **Nanotechnology**, v. 28, n. 27, p. 27LT01-8, 2017.

YANG, L. et al. Lattice strain effects on the optical properties of MoS₂ nanosheets. **Sci. Rep.**, v. 4, p. 5649, 2014.

YANG, S. et al. High performance few-layer GaS photodetector and its unique photo-response in different gas environments. **Nanoscale**, 6, 2014. 2582-2587.

YU, L. -M. et al. Infrared optical constants of orthorhombic IV–VI lamellar semiconductors refined by a combined study using optical and electronic spectroscopies. **Phys. Rev. B**, v. 47, n. 24, p. 16222-16228, 1993.

YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties**. fourth. ed. New York: Springer, 2010.

ZHANG, S. et al. Structural and electronic properties of atomically thin germanium selenide polymorphs. **Sci. China Mater**, v. 58, n. 12, p. 929–935, 2015.

ZHANG, X. et al. Review on the Raman spectroscopy of different types of layered materials. **Nanoscale**, v. 8, n. 12, p. 6435-6450, 2016.

ZHANG, Y. et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. **Nature**, n. 438, p. 201-204, 2005.

ZHOU, X. et al. Strong second-harmonic generation in atomic layered GaSe. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 137, n. 25, p. 7994-7997, 2015.

ZHU, Z.; TOMÁNEK, D. Semiconducting Layered Blue Phosphorus: A Computational Study. **Phys. Rev. Lett.**, v. 112, n. 17, p. 176802, 2014.

ZHUANG, H. L.; HENNIG, R. G. Single-layer group-III monochalcogenide photocatalysts for water splitting. **Chem. Mater.**, v. 25, n. 15, p. 3232-3238, 2013.