



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

JOSÉ HUGO DE AGUIAR SOUSA

**PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E ÓPTICAS DE WSe_2 E MoS_2 : EFEITOS DO
NÚMERO DE CAMADAS E DA PRESSÃO**

FORTALEZA

2024

JOSÉ HUGO DE AGUIAR SOUSA

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E ÓPTICAS DE WSe_2 E MoS_2 : EFEITOS DO
NÚMERO DE CAMADAS E DA PRESSÃO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Antonio Gomes de Souza Filho.

Coorientador: Prof. Rafael Silva Alencar.

FORTALEZA
2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S697p Sousa, José Hugo de Aguiar.
Propriedades vibracionais e ópticas de WSe₂ e MoS₂ : efeitos do número de camadas e da pressão /
José Hugo de Aguiar Sousa. – 2024.
96 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em
Física, Fortaleza, 2024.
Orientação: Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho.
Coorientação: Prof. Dr. Rafael Silva Alencar.

1. espectroscopia Raman. 2. altas pressões. 3. disseleneto de tungstênio. 4. dissulfeto de molibdênio. I.
Título.

CDD 530

JOSÉ HUGO DE AGUIAR SOUSA

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E ÓPTICAS DE WSe_2 E MoS_2 : EFEITOS DO
NÚMERO DE CAMADAS E DA PRESSÃO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 28/02/2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Antonio Gomes de Souza Filho (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Rafael Silva Alencar (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. José Alves Lima Júnior (Membro Interno)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Fábio Furtado Leite (Membro Externo)
Universidade Federal do Amapá (UNIFAP)

Prof. Francisco Wellery Nunes Silva (Membro Externo)
Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do
Maranhão (IFMA)

Dra. Rafaella Bartz Pena (Membro Externo)
Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
(CNPEM)

Aos Meus Pais

Manoel José de Sousa

Rosa Teles de Aguiar Sousa

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Manoel José de Sousa e Rosa Teles de Aguiar, por toda a dedicação e apoio em todos os momentos, por todos os ensinamentos, por motivar a lutar pelos meus objetivos e por permitir que eu tenha acesso a boas oportunidades.

A minha irmã, por todo o apoio.

A minha noiva, Yasmin Rodrigues pelo apoio em todos os momentos.

Ao amigo Wendel Oliveira pela ajuda em todos os momentos do curso.

Ao amigo Thiago Moura pelos bons conselhos e bons momentos de amizade.

Ao Prof. Antonio Gomes de Souza Filho pela grande orientação e ensinamentos, que foram de extrema importância para o desenvolvimento desse trabalho. E pela ajuda e compreensão em todos os momentos difíceis.

Ao Prof. Rafael Silva Alencar pela grandiosa orientação, ensinamentos e apoio em todos os momentos da realização desse trabalho. E pela compreensão e apoio em momentos difíceis.

Ao Prof. Afonso San-Miguel pelo apoio aos projetos de pesquisa.

Ao Prof. Bruno Sousa Araújo pelos bons momentos de amizade, pela ajuda e auxílio nos projetos de pesquisas.

Ao Prof. Ramon Sampaio Ferreira pela ajuda nos cálculos teóricos e bons momentos no departamento.

Ao Prof. Carlos William de Araújo Paschoal pelos bons conselhos, ensinamentos e possibilitar oportunidades.

Ao Prof. Alexandre Rocha Paschoal pelos bons ensinamentos e ajuda na trajetória acadêmica.

À todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Física da UFC.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física pelo apoio institucional.

Ao Laboratório de Altas Pressões do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará

À Central Analítica-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de financiamento 001.

RESUMO

Nesta tese apresentamos estudos de espectroscopia Raman em condições de altas pressões realizados em amostras de disseleneto de tungstênio (WSe_2) e dissulfeto de molibdênio (MoS_2) na forma de monocamada, tricamada, muitas camadas e *bulk*. Para as amostras de monocamada de disseleneto de tungstênio todos os modos de primeira e segunda ordem se alargam e se deslocam para altas frequências com o aumento da pressão, apresentando um comportamento monotômico até pressões de aproximadamente 15 GPa, e modos de vibração de segunda ordem intensificam de forma mais pronunciada para valores de pressão acima. Observando o comportamento do rubi é observado uma transição vítrea do meio transmissor de pressão alterando drasticamente as condições de hidrostaticidade do experimento, induzindo assim uma componente de *strain* do tipo amostra de monocamada, onde o aumento da intensidade do modo de segunda ordem, especificamente o modo LA é induzido por defeito estrutural. Para a amostra de *bulk* de disseleneto tungstênio observamos que os modos evoluem com o aumento da pressão também de forma monotômica e aproximadamente linear, mesmo após a perda de hidrostaticidade do meio transmissor, observando assim uma quebra de degenerescência dos modos A_{1g} e E_{2g} devido às diferenças de repostas ao aumento da pressão, onde é atribuído a uma combinação de fônons do tipo LA(M) + TA(M). Na amostra de monocamada de dissulfeto de molibdênio excitado com energia de 2,33 eV não é observado nenhuma mudança significativa até a pressão de 10 GPa. Entretanto, acima desse valor é observado um aumento significativo da intensidade dos modos LA e 2LA. Esta intensificação é observada em valores de pressão completamente distintas do que já foi relatado na literatura e esse resultado é atribuído a influência de *strain* induzida pelo substrato, que no nosso experimento é de magnitude menor. Para o MoS_2 realizamos um estudo de espectroscopia Raman em condições de ressonância perto das transições excitônicas A usando energia de 1,96 eV variando a pressão em amostras de monocamada, tricamada e muitas camadas. Nossos resultados mostram um deslocamento linear para a maioria dos modos, exceto para os de segunda ordem LA(K) + TA(K) e 2LA, cujas frequências dependem da pressão de forma não linear. A dependência da pressão dessas bandas é explicada considerando o processo de espalhamento dispersivo que dá origem a esses dois modos, onde as energias do fônon e do éxciton mudam para o azul à medida que a pressão aumenta. Além disso, a ressonância do modo A_{1g} em 1L- MoS_2 é alcançada em $\sim 7,0$ GPa, enquanto para 3L- MoS_2 e muitas camadas de MoS_2 , ocorre em $\sim 3,4$ GPa. Esta diferença é atribuída ao menor coeficiente de pressão da transição excitônica A para 1L- MoS_2 , em comparação com 3L- MoS_2 e com muitas camadas de MoS_2 . Nossas descobertas constituem um passo importante para a compreensão e controle das propriedades optoeletrônicas do WSe_2 e MoS_2 por meio de deformação/pressão, que são relevantes no projeto de novos dispositivos eletrônicos flexíveis.

Palavras-chave: espectroscopia Raman; altas pressões; disseleneto de tungstênio; dissulfeto de molibdênio.

ABSTRACT

In this work we present Raman spectroscopy studies under high pressure conditions carried out on samples of tungsten diselenide and molybdenum disulfide in the form of monolayer, trilayer, many layers and *bulk*. For tungsten diselenide monolayer samples, all first and second order modes broaden and move to high frequencies with increasing pressure, thus exhibiting monotonic behavior up to pressures of approximately 15 GPa, in which the second order vibrational modes whose intensity becomes more pronounced for higher pressure values. By observing the behavior of the ruby, a glass transition of the pressure transmitting medium is observed, which drastically alters the hydrostaticity conditions of the experiment, thus inducing a *strain* component in the monolayer sample. The increase in intensity of the second order mode, specifically the LA mode, is induced by a structural defect. For the tungsten diselenide *bulk* sample, we observed that the modes evolve with increasing pressure also in a monotonous and approximately linear way, even after the loss of hydrostaticity of the transmitting medium. We observed a break in the degeneracy of the A_{1g} and E_{2g} modes due to differences in responses to increasing pressure, where it is attributed to a combination of phonons labeled LA(M) + TA(M). For the molybdenum disulfide monolayer sample excited with an energy of 2.33 eV, no significant change is observed up to a pressure of 10 GPa. However, above this value a remarkable increase in the LA and 2LA modes is observed as pressure increases. In our work, this enhancement is observed at completely different pressure values in the intensity to this result is due to the influence of *strain* induced by the substrate, which in our experiment is of smaller magnitude. We carried out Raman study under resonance conditions near A excitonic transitions by using energy of 1.96 eV varying pressure on monolayer, trilayer and many layer samples of molybdenum disulfide. Our studies show a linear shift for most modes, except for the second order LA(K) + TA(K) and 2LA, whose pressure-dependent frequency is nonlinear. The pressure dependence of these bands is explained by considering the dispersive scattering process that gives rise to these two modes, where the phonon and exciton energies blue shift as the pressure increases. Furthermore, the A_{1g} mode resonance in 1L-MoS₂ is reached at ~ 7.0 GPa, while for 3L-MoS₂ and many layers of MoS₂, occurs at ~ 3.4 GPa. This difference is attributed to the lower pressure coefficient of the excitonic transition A for 1L-MoS₂, compared to 3L-MoS₂ and the many layers of MoS₂. Our findings constitute an important step towards understanding and controlling the optoelectronic properties of WSe₂ and MoS₂ through strain/pressure, which are relevant in the design of new flexible electronic devices.

Keywords: Raman spectroscopy; high pressure; tungsten diselenide; molybdenum disulfide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração esquemática de alguns materiais 2D mais comuns.	19
Figura 2 – Unidades básicas de construção das estruturas 1T (a) e 1H (b). Vistas superiores e laterais dos polítipos 1T (c), 2Ha (d), e 2Hc (e).	21
Figura 3 – Espectros de fotoluminescência (PL) do WSe ₂ variando de 1-5 camadas.	22
Figura 4 – (a) Espectros Raman polarizados do WSe ₂ sob excitação 532 nm variando o número de camadas. Ampliação da região em torno de 310 cm ⁻¹ excitado com 532 nm (b) e 488 nm (c).	24
Figura 5 – (a) Deslocamento Raman para monocamada, bicamada e <i>bulk</i> de WSe ₂ . (b) Relação de dispersão de fônons para WSe ₂ <i>bulk</i> . (c) Deslocamentos atômicos para os modos ópticos entre 100 - 250 cm ⁻¹ e dispersão de fônons para a (d) bicamada a (e) monocamada. (f) Deslocamentos atômicos para os fônons ópticos na monocamada de WSe ₂	25
Figura 6 – Parâmetros de rede normalizados a/a_0 , c/c_0 , volume primitivo da célula v/v_0 e entalpia (H) em função da pressão para o WSe ₂ <i>bulk</i> . a_0 , c_0 e v_0 são valores à pressão atmosférica.	27
Figura 7 – Estrutura de bandas eletrônicas para o WSe ₂ calculada ao longo de direções de alta simetria na zona <i>Brillouin</i> 0 GPa (a), 40 GPa (b) e 100 GPa (c). E_f representa a energia do nível de Fermi.	28
Figura 8 – Parâmetros normalizados da célula a/a_0 (a), c/c_0 (b) e volume V (c) em função da pressão para o WSe ₂ . Os dados experimentais de Selvi <i>et al.</i> [59] e os resultados teóricos de Feng <i>et al.</i> [54] estão postos no mesmo gráfico para melhor comparação.	29
Figura 9 – Espectros Raman medidas à temperatura ambiente para o WSe ₂ no intervalo de pressão de 0,3 a 57,2 GPa durante a compressão [painel (a)] e descompressão [painel (b)]. Os números representam as pressões em unidades de GPa. Os pontos sólidos azuis e os triângulos vermelhos indicam o aparecimento de desdobramento dos modos E_{2g}^1 e A_{1g} devido às transições de fase estruturais induzidas pela pressão. (c) Comparação dos espectros Raman obtidos nas pressões de 0,3 e 0,2 GPa durante a compressão e descompressão, respectivamente.	30
Figura 10 – Frequências dos modos A_{1g} e E_{2g}^1 para o WSe ₂ em função da pressão.	31

Figura 11 –Espectro Raman medidas de WSe ₂ em função da pressão (a, b). Espectros Raman representativos obtidos no intervalo de pressão 0 a 74,9 GPa.(c) Deslocamento atômico e os modos vibracionais de E _{2g} ² , E _{2g} ¹ e A _{1g} . (d) Frequências do fônon E _{2g} ² <i>in plane</i> do WSe ₂ em função da pressão do modo . (e) Frequências dos fônons E _{2g} ¹ e A _{1g} <i>out of plane</i> e a diferença nas frequências Raman entre os modos A _{1g} e E _{2g} ¹ ($\omega_{A_{1g}} - \omega_{E_{2g}^1}$) em função da pressão. (f) Valores de FWHM para os modos Raman A _{1g} e E _{2g} ¹ sob pressão.	32
Figura 12 –Detalhes estruturais da fase 2H _c -WSe ₂ e resultados de XRD para o WSe ₂ sob pressão. (a) Estruturas 2H _c -WSe ₂ . As bolas vermelhas e cinza representam átomos de W ²⁺ e Se ²⁻ , respectivamente. (b) A vista superior (projetada no plano ab) da estrutura 2H _c -WSe ₂ . (c) Dependência dos espaçamentos <i>d</i> entre planos de WSe ₂ em função da pressão. (d) Dependência dos parâmetros normalizados de <i>a/a</i> ₀ e <i>c/c</i> ₀ de WSe ₂ . O encarte no painel <i>d</i> mostra a dependência do volume em função da pressão obtidos a partir de dados de XRD. A curva representa um ajuste BM-EOS de terceira ordem.(e) Razão das reduções ($\Delta c/c_0$)/ $\Delta a/a_0$	33
Figura 13 –Espectro PL do WSe ₂ monocamada em condição de temperatura e pressão ambientes.	34
Figura 14 –Dependência dos espectros de fotoluminescência PL da monocamada WSe ₂ em função da pressão. a) Espectros de PL em diferentes pressões. b) Dependência das energias dos fótons dos picos observados no espectro PL em função da pressão. c) A razão de intensidade dos picos excitons X/X ⁻ em altas pressões.	35
Figura 15 –Espectros Raman da monocamada de WSe ₂ em função da pressões. Espectros Raman completos são apresentados (b) e as curvas de ajuste são apresentados nos painéis (a) e (c)	35
Figura 16 –(a) As evoluções de todos os modos vibracionais em função da pressão. (b) A variação de intensidade com pressão de quatro modos selecionados.	36
Figura 17 –Espectros de PL para monocamada (1L-WSe ₂) normalizados com o espectro à temperatura ambiente e em função da pressão.	37
Figura 18 –Espectro Raman da monocamada de WSe ₂ adquirido em condições a 10 K e 0 GPa, mostrando as bandas de primeira ordem e modos DRR envolvendo dois fônons ou um fônon e um defeito.	38

Figura 19 –(a) Espectros Raman de monocamada de WSe ₂ . (b) Evolução dos modos Raman na faixa das bandas de primeira ordem e DRR 2LA a pressões crescentes ajustadas usando funções Voigt em função da pressão. (c) Frequências Raman em função da pressão para monocamada de WSe ₂	38
Figura 20 –(a) Representação tridimensional da estrutura de MoS ₂ . (b) Sítios de adsorção ativos de monocamada de MoS ₂ com estrutura ótima. (c) Estrutura esquemática dos politipos 1H, 1T, 2H, 3R de MoS ₂	41
Figura 21 –(A) Estruturas de bandas calculadas para o (a) MoS ₂ Bulk. (b) MoS ₂ quadricamadas. (c) MoS ₂ Bicamada. (d) MoS ₂ Monocamada. As setas indicam as transições com energia mais baixa. O MoS ₂ Bulk é caracterizado por um <i>band gap</i> indireto. As transições excitônicas diretas ocorrem em mais alta energia no ponto K. (B) Espectros de fotoluminescência normalizados pela intensidade Raman para diferentes números de camadas. (C) Espectros Raman de MoS ₂ de monocamada à Bulk. (D) Frequências Raman dos modos E _{2g} ¹ e A _{1g} (lado esquerdo) e sua diferença (eixo vertical) em função do número de camadas.	42
Figura 22 –(a) Espectro Raman usando excitação de 632,8 nm de um cristal de MoS ₂ . (b) O espectro de absorção de MoS ₂ com energias de fótons de comprimentos de onda investigados é indicado. Os picos A e B representam uma forte absorção que é responsável por muitas das linhas Raman de segunda ordem no espectro ressonante.	44
Figura 23 –Variação dos parâmetros a/a_0 e c/c_0 normalizados da célula em função da pressão para o MoS ₂	46
Figura 24 –(a) As constantes de rede normalizadas a/a_0 e c/c_0 versus a pressão. (b) Os módulos elásticos B (módulo de <i>bulk</i>), S (módulo de cisalhamento) e o Y (módulo de Young) versus pressão.	47
Figura 25 –Espectros Raman (a) anti-Stokes e (b) Stokes para 2H - MoS ₂ até 7,1 GPa (c) Espectros Raman Stokes do MoS ₂ até 31 GPa.	48
Figura 26 –Variação da energia do éxciton E _{A1} e saída de ressonância para o modo A _{1g} (linhas preta e cinzas). Variação da intensidades dos modos A _{1g} e E _{2g} ¹ para componente Stokes (triângulos) e anti-stokes (quadrados) em função da pressão, triângulos e quadrados, respectivamente.	49
Figura 27 –(a) Modos vibracionais MoS ₂ e (b) dependência das frequências vibracionais dos modos A _{1g} e E _{2g} ¹ com a pressão.	50

Figura 28 –Espectros Raman Stokes e Anti-Stokes do MoS ₂ em diferentes intervalos de pressão.(a) 0–19,2 GPa. (b) 20,0–40,7 GPa (c) Espalhamento Raman Stokes em algumas pressões típicas para mostrar claramente o processo de transição de fase induzido pela pressão.	51
Figura 29 –Frequências dos modos A _{1g} e E _{2g} ¹ em função do aumento da pressão.	51
Figura 30 –Espectros Raman obtidos em altas pressões para monocamada (a) 2H - MoS ₂ . (b) 1T' - MoS ₂ . (c) Frequências Raman dependentes com a pressão. (d) Dependência com a pressão dos modos A _{1g} e E _{2g}	52
Figura 31 –(a) Evolução do espectro Raman de monocamada de MoS ₂ com a pressão. (b) Dependência com a pressão do modos A _{1g} , E _{2g} ¹ e modo b. (c) Espectros Raman monocamada MoS ₂ entre 150 e 350 cm ⁻¹ . (d) Dependência da frequência com a pressão para os três modos da figura (c).	53
Figura 32 –Espectros Raman de amostras de MoS ₂ (a) multicamadas. (b) bicamada. (c) monocamada em função da pressão. Dependência dos modos E _{2g} ¹ e A _{1g} (d) multicamadas. (e) bicamada. (f) monocamada em função da pressão.	54
Figura 33 –Espectros Raman do MoS ₂ em diferentes valores de pressão. (a) Monocamada,(b) Bicamada, (c) Tricamada e (d) Muitas camadas.	55
Figura 34 –(a) Espectros Raman da monocamada de MoS ₂ em função da pressão.(b) Evolução do espectro Raman da monocamada de MoS ₂ em função da pressão. (c) Frequências Raman em função da pressão MoS ₂	56
Figura 35 –Sistema de transferência montado para transferir o substrato com material 2D para a célula de pressão.	58
Figura 36 –(a) Esquema da célula de bigorna de diamante (DAC). (b) Diagrama de fases do Carbono.	60
Figura 37 –Espectro Raman de monocamada de WSe ₂ (1L-WSe ₂) obtido com excitação de 532nm.	62
Figura 38 –Espectro Raman de monocamada de WSe ₂ (1L-WSe ₂) obtido com excitação de 532 nm em função da pressão hidrostática.	63
Figura 39 –Evolução das frequências Raman de monocamada WSe ₂ (1L-WSe ₂) obtidas com excitação 532 nm em função da pressão hidrostática.	64
Figura 40 –Parâmetros de hidrostaticidade da luminescência do rubi.	65
Figura 41 –Imagem do mapeamento por meio de espectroscopia Raman para a monocamada de WSe ₂ após o ciclo de pressão hidrostática.	66
Figura 42 –Imagem do mapeamento por meio de espectroscopia Raman da monocamada de WSe ₂ em relação ao modo B _{2g}	67

Figura 43 –Espectro Raman do <i>Bulk</i> -WSe ₂ excitado com comprimentos de onda de 532 nm (a) e 633 nm (b).	67
Figura 44 –Espectros Raman medidos no <i>Bulk</i> -WSe ₂ excitado com comprimentos de onda de 532 nm em função da pressão hidrostática.	68
Figura 45 –Frequências Raman medidas no <i>Bulk</i> -WSe ₂ obtidos com excitação de comprimento de onda de 532nm em função da pressão hidrostática.	70
Figura 46 –(a) Imagem óptica do floco de MoS ₂ sobre um substrato de grafite.(b) Espectros Raman de 1L-MoS ₂ , 3L-MoS ₂ e muitas camadas de MoS ₂ excitados com a energia do LASER de 2,33 eV e coletados em valores de pressão de 0,2 GPa das regiões marcadas no painel (a). (c) Espectro Raman de 1L-MoS ₂ excitado com a energia do LASER de 1,96 eV medidas em 4,0 GPa. Cada modo vibracional é rotulado com sua respectiva cor. O pico marcado com um asterisco é uma linha de plasma proveniente do LASER.	71
Figura 47 –(a) Espectros Raman de 1L-MoS ₂ coletados em diferentes pressões e excitados com uma energia de 1,96 eV. (b) Dependência da pressão dos modos vibracionais rotulados na Figura 47 (a). (c) Intensidade Raman de A _{1g} a E _{1g} ¹ normalizada por E _{1g} ¹ para 1L-MoS ₂ , 3L-MoS ₂ e muitas camadas de MoS ₂ em função da pressão. (d) <i>Band gap</i> de energia direto (E _{gap}) vs. pressão para 1L-MoS ₂ e 3L-MoS ₂	73
Figura 48 –(a) Espectros Raman de 3L-MoS ₂ coletados em diferentes pressões e excitados com uma energia de 1,96 eV. (b) Espectros Raman de Muitas Camadas de MoS ₂ coletados em diferentes pressões e excitados com uma energia de 1,96 eV.	74
Figura 49 –Espectro Raman da 1L-MoS ₂ medido em 0,2 GPa e excitado com energia de 2,33 eV.	75
Figura 50 –Espectros Raman da monocamada de MoS ₂ coletados em diferentes pressões e excitados com uma energia de 2,33 eV.	76
Figura 51 –Parâmetros de hidrostaticidade do meio transmissor de pressão indiretamente aferido no espectro de luminescência do rubi.	77
Figura 52 –Dependência dos modos vibracionais identificados na Figura 50 para a monocamada de MoS ₂ em função da pressão.	77
Figura 53 –Diagrama de transição entre os níveis de energia ilustrando a absorção no infravermelho e o espalhamento Raman.	93

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	MATERIAIS BIDIMENSIONAIS	18
2.1	Disseleneto de Tungstênio - WSe₂	20
2.1.1	WSe₂ em condições de altas pressões	26
2.1.1.1	<i>WSe₂ bulk</i>	26
2.1.1.2	<i>WSe₂ em poucas camadas</i>	33
2.2	Dissufeto de Molibdênio - MoS₂	40
2.2.1	MoS₂ em condições de altas pressões	44
2.2.1.1	<i>MoS₂ em bulk</i>	44
2.2.1.2	<i>MoS₂ em poucas camadas</i>	50
3	MATERIAIS E CARACTERIZAÇÃO	57
3.1	Preparação da amostra	57
3.2	Célula de Pressão	59
3.3	Cálculos computacionais	61
4	RESULTADOS	62
4.1	Espectroscopia Raman do Disseleneto de Tungstênio	62
4.2	Espectroscopia Raman do Dissufeto de Molibdênio	70
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	78
	REFERÊNCIAS	80
	APÊNDICE A - ESPECTROSCOPIA RAMAN	92
	APÊNDICE B - PUBLICAÇÕES	96

1 INTRODUÇÃO

A nanociência e a nanotecnologia se referem, respectivamente, ao estudo e aplicações de sistemas e dispositivos que possuem ao menos uma das dimensões físicas menor, ou da ordem de poucas dezenas de nanômetros [1]. Em termos tecnológicos, uma motivação para o desenvolvimento de dispositivos e materiais em escala nanométrica está associada à possibilidade de adensar um número maior de componentes tradicionais em uma pequena dimensão, aumentando assim a capacidade de processamento de informações. Um exemplo típico dessa miniaturização ocorre em transistores e *chips* que se tornam cada vez menores e apresentam cada vez melhor desempenho que a geração anterior. Nos materiais as alterações em suas propriedades físicas e químicas à medida que nos aproximamos da escala nanométrica são marcantes. Materiais metálicos, por exemplo, que são naturalmente condutores de eletricidade, podem se tornar isolantes quando em dimensões nanométricas, podendo ocorrer também o inverso [1]. Alguns sistemas também passam a emitir luz de forma mais eficiente.

O progresso tecnológico é determinado, em grande parte, pelos desenvolvimentos realizados nas ciências dos materiais, pois em todas as tecnologias os materiais estão sempre presentes. Quando um novo tipo de material com funcionalidades especiais é desenvolvido, grandes avanços tecnológicos são realizados. Alguns exemplos são os polímeros condutores, as fibras de carbono, os semicondutores, supercondutores de alta temperatura, entre outros. Um dos objetivos de parte da ciência moderna dos materiais é desenvolver novas arquiteturas e estruturas complexas com propriedades projetadas e emergentes que além de viabilizar aplicações desafiam os modelos da física da matéria condensada [24].

Desde que o Grafeno foi isolado pela primeira vez em 2004, várias estratégias para obter esse material foram propostas, sendo desenvolvidas tais como esfoliação mecânica, o crescimento epitaxial na superfície do carvão de silício, crescimento epitaxial em superfícies metálicas, esfoliação química, entre outros [24]. Em geral, todos os métodos físicos utilizados para a produção de Grafeno podem ser aplicados para a produção de outros materiais bidimensionais tais como Nitreto de Boro e Dissulfeto de Molibidênio, e essa característica expandiu a pesquisa em sistemas bidimensionais sendo hoje um campo bastante ativo [24].

Nos últimos anos houve um grande esforço dos cientistas para melhorar os processos e procedimentos existentes e desenvolver novos métodos para produção de materiais bidimensionais. Um exemplo importante é o Nitreto de Boro, que pode ocupar nichos de aplicações onde a alta condutividade eletrônica do Grafeno é uma desvantagem (camadas ultrafinas de alta qualidade e isolantes para nanoeletrônica, não condutor, ultra-fortes e materiais compósitos) [24].

Em contraste com o Grafite e o Grafeno, os dicalcogenetos de metais de transição (do inglês (TMDs) *Transition Metal Dichalcogenide*) consistem em mais de um elemento (como o caso do MoS_2), onde o plano de Mo está entre dois planos de S), o que torna sua dinâmica de rede mais complexa que o Grafeno, incluindo a simetria, constantes de força e variação de frequência com a espessura. Além disso, em comparação com sua forma em *bulk*, os TMDs de monocamada (1L) e de poucas camadas (FL) possuem propriedades físicas bem distantes, especialmente a dinâmica de fônons, a estrutura eletrônica e as propriedades ópticas [75].

Os TMDs MX_2 ($M = \text{Mo}, \text{W}; X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), têm atraído interesse da comunidade científica devido não somente pela suas propriedades física interessantes que esses materiais apresentam, mas também por suas potencialidades em aplicações tecnológicas, pois eles exibem propriedades optoeletrônicas interessantes e boas perspectivas de aplicação para novos tipos de fotodiodos de células solares [37, 38]. A estrutura do MX_2 é composta por um arranjo de camadas X-M-X (monocamada) unidas por forças de van der Waals fracas [21]. Cada monocamada consiste em um plano hexagonal de átomos de molibdênio (Mo) situado entre dois planos hexagonais de átomos de enxofre (S), ligados entre si por ligações iônico-covalentes [22, 123]. A estrutura de um MX_2 pode assumir as possíveis simetrias: trigonal prismática e trigonal antiprismática (comumente referida como octaédrica, embora distorcida) [38], onde a coordenação preferencial é determinada pela ionicidade da ligação, dada pela diferença de eletronegatividade entre o metal e o calcogênio. A sobreposição entre as funções de onda do metal e do calcogênio é otimizada na coordenação trigonal prismática, que é normalmente encontrada para compostos mais covalentes [38].

Os TMDs são semicondutores que apresentam *band gap* indireto na faixa de 1,0 – 1,4 eV na forma de *bulk* e um *band gap* direto com cerca de 1,6 – 2,5 eV quando na forma de monocamada. Ao ser esfoliado o *band gap* indireto do *bulk* MX_2 aumenta e se transforma em um semicondutor de *band gap* direto no limite da monocamada, tornando-se atraente para aplicações em eletrônica e optoeletrônica. Como, por exemplo, é observado no *bulk* de MoS_2 , ao ser esfoliado o seu *gap* indireto aumenta gradualmente com a diminuição do número de camadas, resultando em um semicondutor de *gap* direto em uma amostra de camada única [38]. A dopagem [34, 37], temperatura [35, 37] e o *strain* [36, 37] podem ser utilizados para manipular o tamanho e as características do *band gap* e assim promover uma transição de um semicondutor para um metal [37].

Podemos considerar o grande interesse da comunidade científica por estudos em condições extremas de pressão e temperaturas dos TMDs com o objetivo de estudar informações químicas e estruturais desses materiais. Ao serem submetidos a tais condições extremas, os arranjos atômicos e eletrônicos são alterados, resultando em transformação da fase, reação química e mudanças na anarmonicidade na energia potencial da rede do material [38]. A

utilização de pressão é uma ferramenta poderosa para alterar os parâmetros de rede e portanto o espectro de fônons e o *gap*, e os estudos em condições de altas pressões relacionados aos semicondutores MX_2 revelam novas características desses materiais [37].

O presente trabalho de Tese se insere no contexto do estudo e compreensão das propriedades vibracionais e eletrônicas dos sistemas bidimensionais WSe_2 e MoS_2 investigando esses materiais na forma de monocamada, poucas camadas e *bulk* variando a pressão hidrostática.

2 MATERIAIS BIDIMENSIONAIS

Os materiais unidimensionais (1D) e bidimensionais (2D) são tópicos importantes e atuais na pesquisa em materiais devido às suas propriedades extraordinárias que possibilitam prospectar diferentes aplicações e observar novos fenômenos. Os cientistas fabricam com sucesso muitos tipos de materiais de baixa dimensionalidade, como cadeias atômicas de carbono, grafeno, siliceno, germaneno, entre outros [42].

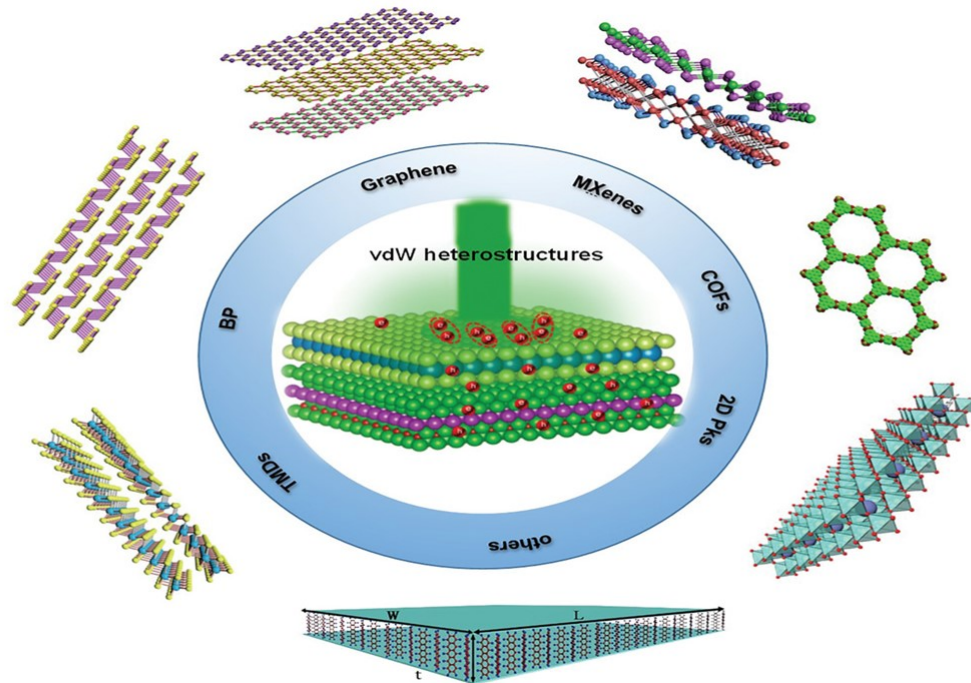
Após a esfoliação bem sucedida do grafite para obter grafeno, as investigações em materiais bidimensionais passaram por um significativo crescimento. Esse fato é atribuído às suas propriedades eletrônicas e optoeletrônicas que são interessantes e diferentes dos materiais *bulk*. Os materiais 2D são normalmente obtidos a partir dos materiais lamelares formados por ligações de van der Waals (vdW). Vale ressaltar que existem materiais isolantes, semicondutores, supercondutores lamelares e portanto seus constituintes 2D são alvo de estudos que tem e revelado propriedades interessantes com grande potencial para impactar positivamente uma nova geração de dispositivos [41].

O grafeno é composto por átomos de carbono formando uma estrutura de espessura atômica com rede cristalina do tipo favo de mel [41]. Consistindo de uma monocamada plana de átomo de carbono, hibridizados na forma sp^2 , resultando em um elétron livre por átomo de carbono no orbital z [6]. Devido a sua célula unitária ter dois carbonos, o grafeno possui uma estrutura eletrônica onde as bandas de valência e de condução se tocam em seis pontos da zona de Brillouin (ponto de Dirac) [41]. Por essa razão, o Grafeno é geralmente chamado de semimetal ou semicondutor de *gap* zero. A fragilidade de um único ponto de contato torna a estrutura de banda do Grafeno altamente sensível a qualquer mudança, como campos elétricos externos, deformações mecânicas e dopagem [23]. Essas propriedades levam a muitas propriedades eletrônicas/optoeletrônicas interessantes, como alta mobilidade de portadores de carga, efeito de campo ambipolar, efeito Hall quântico anômalo, quiralidade e paradoxo de Klein [41].

Existem diferentes métodos de preparação do grafeno, sendo os principais a esfoliação mecânica, crescimento epitaxial sobre SiC, o crescimento epitaxial via deposição química da fase de vapor (CVD), redução química do óxido de grafite, esfoliação em fase líquida [6]. Podemos também destacar que com a ascensão do grafeno inspirou o surgimento de uma classe de materiais com propriedades e funcionalidades complementares que permitem avanços rápidos em ciência e engenharia de materiais para aplicações em nanotecnologia. Essa classe de materiais são cristais 2D formados por um único elemento químicos chamado de 2D-Xenes, cuja etimologia vem da hibridação alceno de ligação sp^2 e são geralmente compostos por um única camada de átomos organizados em uma rede semelhante a um favo de mel. Em particular, os

2D-Xenes são feitos de elementos do grupo IVA, referidos como siliceno, germaneno e estaneto quando $X = \text{Si}$, Gn e Sn , respectivamente. Esses materiais são isoeletrônicos ao grafeno e suas distâncias interatômicas maiores em deformação das ligações para cima e para baixo deixando a rede de favo de mel não mais plana como no grafeno. Essa estrutura favorece a possibilidade de sítios reativos para funcionalização covalente [7].

Figura 1 – Ilustração esquemática de alguns materiais 2D mais comuns.



Fonte: Zhang *et. al.* [41].

As perovskitas híbridas orgânico-inorgânicas se juntaram as famílias de materiais 2D, tendo um forte potencial para dispositivos fotovoltaicos e optoeletrônicos de baixo custo e alto desempenho. Podem ser descritas pela fórmula $(RNH_3)_2(CH_3NH_3)_{m-1}A_mX_{3m+1}$, em que R , A e X , representam a porção alquila ou aromática, cátion metálico e halogeneto, respectivamente; m representa o número da camada do cátion metálico e esta camada é impressada por duas camadas orgânica [41]. Esses materiais possuem propriedades interessantes, como transporte ambipolar intrínseco, alto coeficiente de absorção óptica na faixa do visível, alta eficiência quântica e um longo comprimento de difusão de portadores. Elas possuem estrutura tetragonal ou ortorrômbica e com *bandgap* dependente da estrutura. As propriedades ópticas e elétricas das perovskitas híbridas podem ser ajustadas modificando sua espessura ou as proporções dos dois halogênios contituíntes [41].

Um das mais recentes adições à família de materiais 2D são os carbonetos de metais de transição, carbonitreto e nitreto (MXenes). Sua fórmula pode ser $M_{1,33}XT_z$ ou $M_{n+1}X_nT_z$ ($n=1, 2$ ou 3), onde M é um metal de transição inicial, X é C e/ou N e T_z representa várias

terminações possíveis (principalmente hidroxila, - OH, oxigênio, - O e/ou flúor, - F). Os MXenes são assim chamados, porque a grande maioria deles é obtida pela corrosão das camadas de Al das fases MAX e sua natureza 2D. As fases MAX são carbonetos de metais de transição e carbonitretos hexagonais. Os MXenes se mostram promissores em uma série de aplicações, como armazenamento de energia eletroquímica, compósitos estruturais, proteção contra interferência eletromagnética, purificação de água, biossensores, eletrodos condutores transparentes, dentre outros [8].

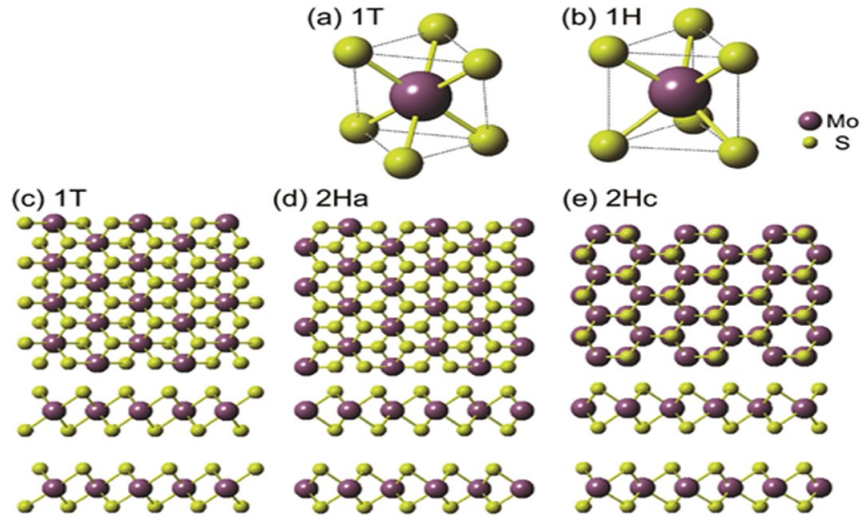
Nas últimas décadas, surgiram estudos em outros materiais 2D envolvendo dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) tais como MoS₂, MoSe₂, WSe₂, WS₂, TiS₂, TaS₂, nitreto de boro (BN), fósforo negro (BP), cristais orgânicos (polímeros e moléculas pequenas 2D), Perovskitas, estruturas covalentes 2D, MXenes (Figura 1) [41].

2.1 Disseleneto de Tungstênio - WSe₂

Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) MX₂ (M = Mo, W; X=S, Se,Te), formados por uma camada de metais de transição situada entre duas camadas de átomos de calcogênio, têm atraído interesse devido não somente a física interessante mas também por suas potencialidades em aplicações tecnológicas, pois exibem propriedades optoeletrônicas e boas perspectivas de aplicação para novos tipos de células solares [33, 37, 38]. A estrutura do MX₂ consiste em monocamadas em sanduíche X-M-X ligadas por forças de van der Waals (vdW) fracas [37]. Os TMDs são compostos inorgânicos caracterizados por uma estrutura hexagonal que é composta por átomos de metal de transição, que apresentam seis ligações intercaladas entre dois átomos de calcogeneto, formando ligações triplas. Essas interações entre os átomos ocorrem predominantemente através de ligações covalentes em uma camada do material. As fases cristalinas possíveis são trigonal prismática (1H) e trigonal antiprismática (1T) (comumente referida como octaédrica, embora distorcida) mostradas nas Figuras 2(a) e (b) [32, 38]. A coordenação preferencial do metal de transição é determinada pela ionicidade da ligação, dada pela diferença de eletronegatividade entre o metal e o calcogênio. A coordenação octaédrica é mais favorável em compostos mais iônicos, uma vez que maximiza a distância entre calcogênios carregados negativamente [38]. Os cristais de TMDs em camadas podem ser encontrados nos politipos citados anteriormente, a depender de como a tríplice camada (*TL*), (camada de metal de transição entre duas camadas de calcogênio), da unidade básica é empilhada. Por exemplo, a célula unitária do *bulk* tipo 2H é formada pelo empilhamento de dois *TL*'s do tipo 1H. O politipo *bulk* 2H pode assumir duas formas com diferentes simetrias de empilhamento: 2Ha e 2Hc (Figura 2 (d) e (e)). No empilhamento 2Ha, um metal de transição está sempre acima do outro átomo de metal de transição da próxima camada, enquanto que, no empilhamento 2Hc, qualquer átomo de metal de transição está sempre no topo de dois átomos de calcogênio da

camada adjacente [32].

Figura 2 – Unidades básicas de construção das estruturas 1T (a) e 1H (b). Vistas superiores e laterais dos politipos 1T (c), 2Ha (d), e 2Hc (e).

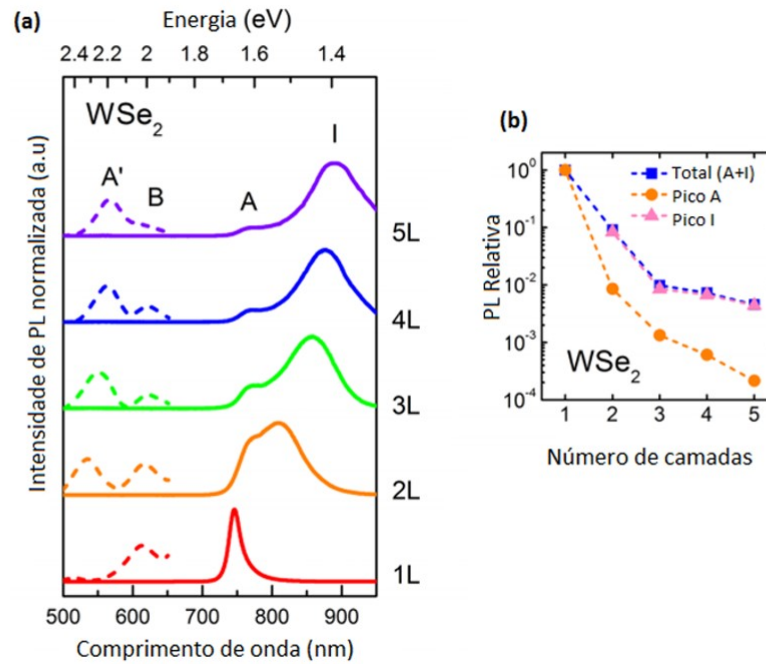


Fonte: Lee *et al.* [32].

Um exemplo de TMD é o Disseleneto de Tungstênio, WSe_2 , que vem atraindo grande atenção devido as suas boas propriedades, como por exemplo, apresentar um comportamento ambipolar. O *bulk* do 2H- WSe_2 apresenta propriedades comuns a outros materiais bidimensionais, como um semiconductor de gap indireto, com um *bandgap* de $1 \sim 1,3 \text{ eV}$ [40, 43]. A monocamada de WSe_2 tem um *band gap* direto e possui uma forte fotoluminescência (PL) devido à ausência de interações entre camadas [40]. Os espectros PL mostram uma dependência importante com da espessura do floco. A mudança mais notável é o aumento repentino na intensidade de emissão quando a espessura do floco é diminuída para monocamada. A monocamada de WSe_2 exibe forte emissão na energia correspondente à absorção excitônica A, enquanto a intensidade de emissão é drasticamente reduzida na multicamada, conforme mostra a Figura 3 [43]. Na monocamada, o plano do átomo de W está ligado covalentemente a dois planos atômicos de Se, formando uma tricamada de Se – W – Se. De acordo com os arranjos da monocamada de Se – W – Se, existem três estruturas possíveis, são elas: 1T, 1T' e 2H, sendo a 2H a estrutura mais estável em condições de temperatura e pressão ambientes [39]. As camadas adjacentes residem no topo da monocamada primitiva por meio de forças de van de Waals fracas, que levam à formação de uma bicamada [40].

O comprimento de ligação M - M (onde M representa um átomo de metal de transição) é para WSe_2 de $3,28 \text{ \AA}$ ligeiramente maior do que no MoS_2 ($3,16 \text{ \AA}$) e WS_2 ($3,15 \text{ \AA}$) [43]. A distância entre as camadas é correspondentemente maior para o WSe_2 devido ao maior tamanho do Se. As características gerais das estruturas de bandas do WS_2 e WSe_2 são semelhantes às do MoS_2 onde coexistem um *gap* direto e indireto independente da espessura. Existe

Figura 3 – Espectros de fotoluminescência (PL) do WSe₂ variando de 1-5 camadas.



Fonte: Zhao *et al.* [43] *Apud* Gerchman [104].

um *gap* direto nos pontos K da zona de Brillouin entre a banda de valência, com degenerescência levantada por conta do acoplamento spin-órbita, e a banda de condução duplamente degenerada. Por outro lado, um *gap* indireto se forma entre um mínimo local da banda de condução localizado no ponto médio entre Γ e K, enquanto que o ponto máximo da banda de valência está situado no ponto Γ . A principal diferença entre MoX₂ (onde X representa um átomo de calcogênio) e WX₂ é a magnitude da separação das bandas devido ao acoplamento spin-órbita por conta do tamanho diferente dos átomos do metal de transição [43].

A monocamada de WSe₂ é uma estrutura cristalina quando sintetizada usando o método de deposição do transporte químico a partir da fase de vapor. Ao realizar pós-tratamento, por meio plasma e ataque químico, podem ser introduzidos defeitos [40]. Os defeitos são classificados em quatro tipos, incluindo vacância do átomo de Se, vacância do átomo W, vacância do átomo duplo (V_{Se-Se} , V_{Se2} e V_{W2}) e vacâncias grandes (V_{WSe3} , V_{WSe6}). Quando diferentes elementos são dopados em WSe₂, a mudança na estrutura atômica resulta em múltiplas funções [40].

O WSe₂ pode se apresentar em várias morfologias tais, como nanotubos, *nanorods*, e nanofios. De forma análoga à síntese de grafeno, que inclui transformação por meio de força mecânica a partir do cristal em *bulk* para multicamadas, bicamadas e monocamadas de WSe₂ podem também ser produzidos por exfoliação mecânica [40].

Do ponto de vista da física dos semicondutores, podemos ter materiais com con-

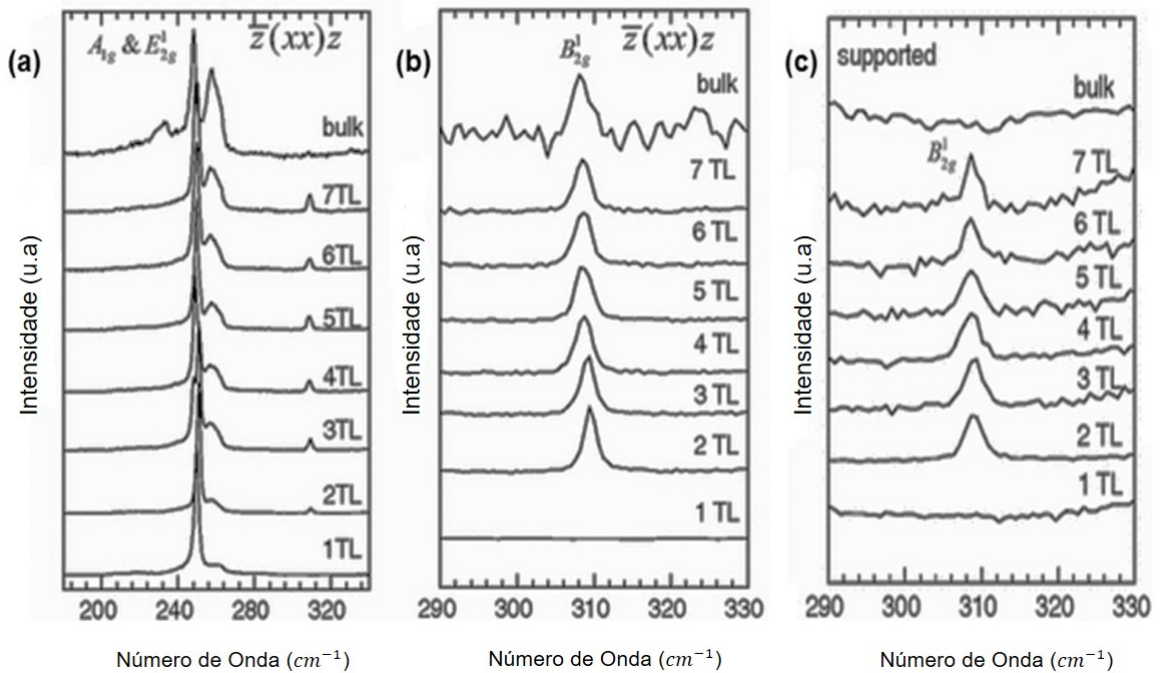
atividade tipo n ou tipo p , que são unidades básicas para a microeletrônica. Os dispositivos eletrônicos são formados por junções P-N, que são heteroestruturas de dois tipos de materiais [40]. Para os materiais bidimensionais, um par de TMD forma uma heteroestrutura de van der Waals em uma forma de empilhamento vertical em contraste com a heterojunção planar. A maioria dos materiais TMD, como o MoS_2 e WS_2 são semicondutores do tipo n , mas o WSe_2 apresentam portadores de cargas do tipo p . WSe_2 é um dos materiais semicondutores 2D tipo p mais usados em contato com o Paládio ou dopagem química de NO [40].

Estudos de propriedades vibracionais em função da temperatura tem sido repostas na literatura [44, 48] para o *bulk* WSe_2 , em particular espectros Raman em 80 K mostraram espectros com os picos em 253, 250 e 178 cm^{-1} , correspondendo aos modos Raman ativos A_{1g} , E_{2g}^1 e E_{1g} , respectivamente [44, 48]. Medidas de espectroscopia Raman com alta resolução a temperatura ambiente mostram as frequências de 250,8 e 248,0 cm^{-1} para os modos A_{1g} , E_{2g}^1 , respectivamente. Para poucas camadas é observado um pico próximo a 250 cm^{-1} , designado como os modos E_{2g}^1 e A_{1g} , (acidentalmente degenerados) e um ombro largo próximo a 260 cm^{-1} , a banda 2LA, bem como um pequeno pico perto de 310 cm^{-1} , B_{2g} , (Figura 4 (a) e (b)) [44]. Como é observado em outros TMDs[44], os modos ativos com maiores intensidades mostram tendências que dependem do número de camadas, sendo os modos E_{2g}^1 experimentando um *blueshift* e A_{1g} um *redshift* à medida que diminui o número de camadas (Figura 4). A diferença de frequências calculadas para os dois modos foi de 1,1 e 2,6 cm^{-1} para monocamada e bicamada, respectivamente. Para o *bulk* a diferença calculada foi de 4,3 cm^{-1} . A pequena diferença de frequência dos modos em poucas camadas implica que os dois modos são difíceis de distinguir nos espectros Raman, explicando a presença de apenas um único pico próximo em 250 cm^{-1} quando o espectro é excitado com comprimento de onda de 532 nm, Figura 4 [44].

Nos experimentos de Luo *et al.* [44], também é observado um pico em 260 cm^{-1} , que tem diferentes atribuições na literatura. Alguns autores atribuíram ao modo A_{1g} [45, 46, 47, 50, 44], enquanto outros atribuíram a processos Raman de segunda ordem [52, 53, 44], onde sua intensidade sugere que não é um modo vibracional fora do plano. No *bulk* de WSe_2 , o modo B_{2g}^1 , opticamente inativo, em torno de 310 cm^{-1} , evoluirá para modos ativos, que são precristos como A_{1g} em poucas camadas com número par e Raman ativo, A'_1 para número de camadas ímpares. Esse pico não é observado na monocamada e acredita-se que esse modo resulta de quebra das regras de seleção Raman devido a processos Raman ressonantes, pois o mesmo não é observado no *bulk* ao ser excitado com laser de comprimento de onda de 488 nm, Figura 4(c). Esse pico exibe um desvio para o azul com o aumento do número de camadas [44].

Em estudos realizados em amostras de 2H - WSe_2 por Akintola *et al.*[49], foi observado o surgimento de modo Raman em torno de 259 cm^{-1} que não deve ser associado ao modo A_{1g} , mas a um processo de segunda ordem envolvendo fônons no ponto M ou K na zona de

Figura 4 – (a) Espectros Raman polarizados do WSe₂ sob excitação 532 nm variando o número de camadas. Ampliação da região em torno de 310 cm⁻¹ excitado com 532 nm (b) e 488 nm (c).



Fonte: Adaptado de Luo *et al.* [44].

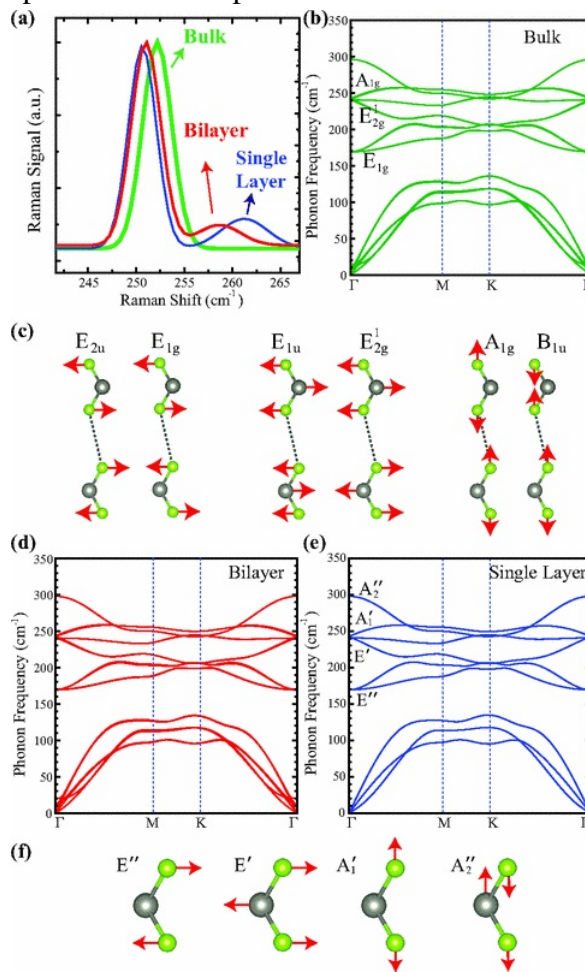
Brilloüin. Isso significa que fônons com qualquer vetor de onda podem participar de processos de segunda ordem, porém apenas aquelas que ocorrem em "pontos críticos", como o ponto M e o ponto K na zona de *Brilloüin*, darão origem a um pico no espectro Raman. Em seus resultados foram encontrados picos Raman nas frequências 120, 139, 231, 249, 259, 375 e 395 cm⁻¹, identificados como sendo os modos 2M, 2M, 2M, E_{2g}¹, 2M, 2M e 2M, respectivamente [49].

Sahin *et al.* [50] realizaram estudos utilizando espectroscopia Raman e cálculos *ab initio* em amostras de WSe₂ variando o número de camadas [50]. Eles observaram que o pico Raman mais proeminente para o *bulk* WSe₂ está localizado em 252,2 cm⁻¹, Figura 5 (a), enquanto em outros TDMs semicondutores são caracterizados pela separação dos modos Raman E_g e A_g. A grande diferença entre o WSe₂ e os outros TMDs apontam uma anomalia na dispersão dos fônons do WSe₂ [50]. Como é mostrado na Figura 5(b), a dispersão dos fônons calculada confirma que o *bulk* WSe₂ exibe apenas um modo vibracional em torno de 250 cm⁻¹, o que está de acordo com os experimentos. Para flocos mais finos do que quatro camadas, um pico adicional aparece em aproximadamente 5 - 11 cm⁻¹ acima do pico de primeira ordem. A diferença de frequência entre os dois picos é de 5, 6 e 11 cm⁻¹ para a tricamada, bicamada e monocamada de WSe₂, respectivamente. Este pico está ausente em flocos de poucas camadas e não corresponde a um modo Raman novo ou adicional na curva de dispersão calculada [50].

O *bulk* e monocamada de WSe₂ pertencem aos grupos espaciais P63/mmc e P6m2,

respectivamente. A célula unitária do *bulk* WSe₂ tem 18 ramos de fônons correspondentes a 6 modos de fônons acústicos e 12 modos de fônons ópticos. Os modos em $\sim 170 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 300 \text{ cm}^{-1}$), são quatro vezes (duas vezes) degenerados, seis modos tornam-se quase degenerados em $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$ no ponto Γ [50]. Sahin *et al.* [50], apresentaram a representação da simetria de modos fônons relacionados e os movimentos atômicos correspondentes nas Figuras 5(b) e (c), onde é possível ter uma melhor compreensão do espectro de fônons e do pico. Observa-se que o ramo quadruplo em $\sim 170 \text{ cm}^{-1}$ é formado pelos movimentos vibratórios correspondentes aos modos E_{2u} e E_{1g} . Apenas o modo E_{1g} é Raman ativo. Em experimentos de retroespalhamento em uma superfície perpendicular ao eixo c , o modo E_{1g} é proibido, por isso não é observado. A decomposição do ramo sêxtuplo em $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$ (no ponto Γ) pode ser descrito como $\Gamma = 2E_{1u} + 2E_{2g}^1 + B_{1u} + A_{1g}$, onde o E_{1g} e A_{1g} são modos ativos e degenerados em energia [50].

Figura 5 – (a) Deslocamento Raman para monocamada, bicamada e *bulk* de WSe₂. (b) Relação de dispersão de fônons para WSe₂ *bulk*. (c) Deslocamentos atômicos para os modos ópticos entre 100 - 250 cm^{-1} e dispersão de fônons para a (d) bicamada a (e) monocamada. (f) Deslocamentos atômicos para os fônons ópticos na monocamada de WSe₂.



Fonte: Sahin *et al.* [50].

Sahin *et al.* [50] observaram o surgimento de um segundo pico Raman em bicamada e monocamada de WSe₂, aproximadamente $\sim 11 \text{ cm}^{-1}$ acima do pico principal. Embora

que indo de *bulk* para monocamada não há mudança visível na dispersão de fônons calculada (Figuras 5 (b), (c) e (e)). Nos experimentos foram detectados o surgimento de um novo pico, Figura 5(a), e este é muito sensível ao número de camadas. Para a monocamada WSe_2 , a decomposição da representação das vibrações é calculada como $\Gamma = 2E'' + 2E' + A'_1 + A''_2$. Os modos E'' , E' e A'_1 correspondem aos modos E_{1g} , E_{2g} e A_{1g} do *bulk*, respectivamente [50]. Os modos E' e A'_1 são quase degenerados e para explicar o surgimento de um novo pico, Sahin *et al.* [50] consideraram fatores externos, como deformação compressiva e de tração atuando em poucas camadas e monocamada de WSe_2 , o que é provavelmente é induzido pela interação com substrato [50].

2.1.1 WSe_2 em condições de altas pressões

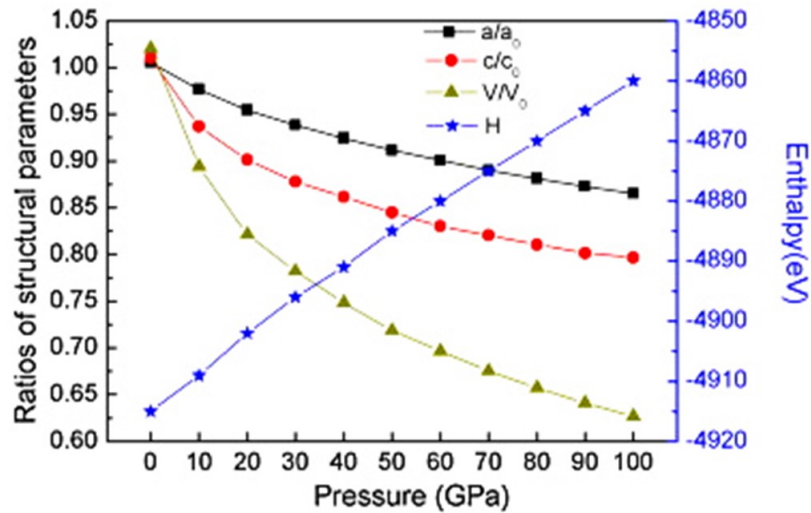
2.1.1.1 WSe_2 *bulk*

Sabemos que os TMDs ganharam recente interesse para uso em aplicações optoeletrônicas [51]. Ao ser esfoliados mecanicamente, o *gap* indireto do *bulk* MX_2 aumenta e se transforma em um *gap* direto no limite da monocamada, tornando-se atraentes para aplicações em eletrônica. Dopagem, temperatura e *strain* podem ser usados para engenheirar o tamanho e a natureza do *gap* e até mesmo induzir uma transição de semicondutor para metal [37].

A pressão é conhecida como um parâmetro poderoso para modificar a estrutura e valor do *gap*, e o estudo da variação desse parâmetro em semicondutores MX_2 , revelam diversos fenômenos físicos [37]. Podemos citar os estudos realizados por Feng *et al.* [54], que utilizando cálculos de primeiros princípios analisaram os efeitos da pressão nas propriedades elásticas, mecânicas e eletrônicas do WSe_2 . A razão do parâmetro de rede normalizado c/c_0 varia rapidamente à medida que a pressão aumenta, enquanto a variação a/a_0 torna-se moderada, indicando que a compressão ao longo do eixo c é muito maior do que ao longo do eixo a . Além disso, também é observado um aumento da entalpia total com o aumento da pressão, notando-se que o WSe_2 à pressão zero tem menor entalpia e a estrutura é mais estável, ver Figura 6 [54].

A estrutura de bandas eletrônicas calculada para o WSe_2 ao longo de direções de alta simetria para as pressões de 0, 40 e 100 GPa está mostrada na Figura 7 (a), (b) e (c), respectivamente. É claro que o *bulk* WSe_2 em 0 GPa é um semicondutor com *gap* indireto em torno de 1,23 eV, Figura 7(a). O máximo da banda de valência encontra-se no ponto Γ e o mínimo da banda de condução está localizado a meio caminho entre Γ e K [54]. Este resultado está de acordo com valores teóricos anteriores (1,06 eV) [54, 55] e dados experimentais (1,30 eV) [54, 56]. Com o aumento da pressão, o *gap* indireto torna-se menor porque as bandas de energia se dispersam. Quando a pressão aumenta para 40 GPa, o mínimo da banda de condução muda para baixo até o nível de energia de Fermi, fechando o *gap* de energia, indicando uma transição isoestrutural de semicondutor para semimetal, Figura 7(b). À medida que aumenta

Figura 6 – Parâmetros de rede normalizados a/a_0 , c/c_0 , volume primitivo da célula v/v_0 e entalpia (H) em função da pressão para o WSe_2 *bulk*. a_0 , c_0 e v_0 são valores à pressão atmosférica.

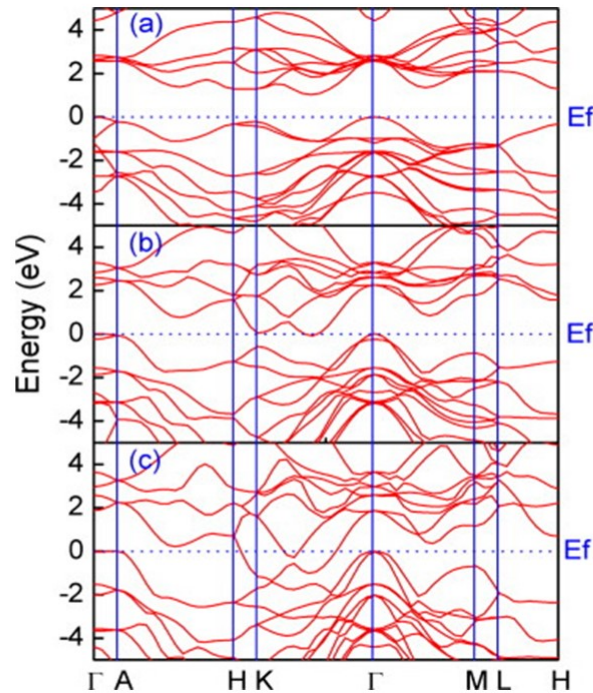


Fonte: Feng *et al.* [54].

a pressão, as bandas de condução se deslocam na direção das bandas de valência, Figura 7(c) [54].

Wang *et al.* [37] realizaram estudos de difração de raios-X usando radiação síncrotron em condições de altas pressões. Em seus resultados (obtidos até 62,8 GPa) foi observado que a estrutura primitiva do WSe_2 é correspondente à fase $2H_c$ condizente com os difratogramas apresentados, sendo observado um alargamento dos picos em pressões acima de 19,1 GPa, que está de acordo com estudos anteriores [37, 59]. Para verificar uma possível transição estrutural é mostrado o gráfico da razão dos eixos (c/a). É observado uma diminuição não linear durante a compressão inicial, indicando que ao longo do eixo c o material é mais compressível do que ao longo do eixo a . Isso pode estar relacionado com as forças intermediárias de vdW mais fracas em relação à ligação química covalente intracamada. Para pressões acima de 20 GPa (P_{C1} na Figura 8), a taxa de mudança de c/a varia drasticamente, seguindo uma diminuição linear com a pressão, o que sugere que os parâmetros da célula a e c têm contrações quase isotrópicas. Para pressões acima de 40 GPa, a taxa de variação c/a mostra um pequeno aumento e depois diminui quase linearmente até a pressão mais alta. Em 62,8 GPa, a e c são reduzidos em 7,5 e 13,5%, respectivamente, o que evidencia uma compressão anisotrópica. Descontinuidades semelhantes na evolução de c/a também foram observadas no MoS_2 [58] sob altas pressões, sendo relacionado a uma transição de fase da estrutura $2H_c$ para $2H_a$. A transição estrutural envolve apenas um deslizamento lateral de camadas adjacentes e sua mudança é sutil, tornando-se difícil decifrar as mudanças estruturais diretamente dos dados brutos de difração de raios-X [37].

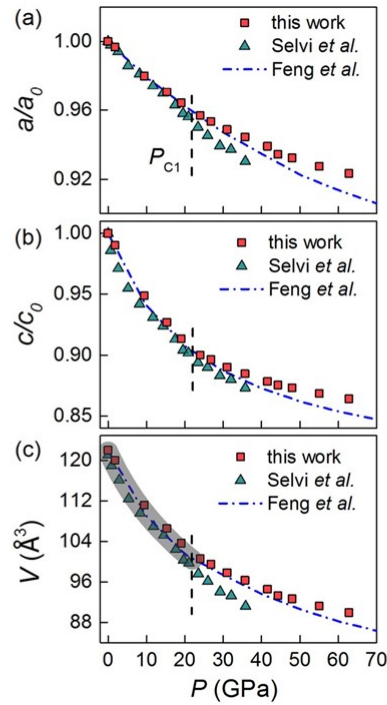
Figura 7 – Estrutura de bandas eletrônicas para o WSe₂ calculada ao longo de direções de alta simetria na zona *Brilloüin* 0 GPa (a), 40 GPa (b) e 100 GPa (c). E_f representa a energia do nível de Fermi.



Fonte: Feng *et al.* [54].

A espectroscopia Raman é uma técnica sensível e eficaz na detecção de pequenas mudanças na estrutura de um material. Wang *et al.* [37] também realizaram estudos de espectroscopia Raman no WSe₂ para valores de pressão até 57,2 GPa. É sabido, que em condições ambientes, dois picos Raman principais e vários outros de menor intensidade são observados na faixa de frequência de 200 - 400 cm⁻¹ para o WSe₂. Os picos em 248,4 e 257,3 cm⁻¹ podem ser atribuídos aos modos vibracionais com simetria E_{2g}^1 e A_{1g} , respectivamente, e outros picos menores (modos 2M) estão relacionados aos modos Raman de segunda ordem. Com o aumento da pressão é observado apenas uma pequena variação de sua intensidade, enquanto a intensidade do modo E_{2g}^1 aumenta significativamente. A partir de 28,5 GPa, a intensidade do pico E_{2g}^1 reduz rapidamente e começa a se dividir em dois picos. Em pressões a partir de 35,8 GPa começa um desdobramento do modo A_{1g} . A mudança na intensidade de pico bem como o desdobramento deles fornecem fortes evidências de uma transição isoestrutural induzida pela pressão. Aumentando mais a pressão até 57,2 GPa, o desdobramento dos modos E_{2g}^1 e A_{1g} ainda é observado, indicando uma incompletude da transição de fase estrutural e a coexistência das fases estruturais de baixa e alta pressão. É observado que a intensidade de ambos os picos Raman da fase de alta pressão (triângulos vermelhos) tornam-se dominantes sobre as fases de baixa pressão (pontos sólidos azuis) acima de 40 GPa, Figura 9(a). Ao ser liberada a pressão, os espectros Raman mostram primeiro uma divisão em pressões intermediárias (Figura 9b) e

Figura 8 – Parâmetros normalizados da célula a/a_0 (a), c/c_0 (b) e volume V (c) em função da pressão para o WSe_2 . Os dados experimentais de Selvi *et al.*[59] e os resultados teóricos de Feng *et al.* [54] estão postos no mesmo gráfico para melhor comparação.



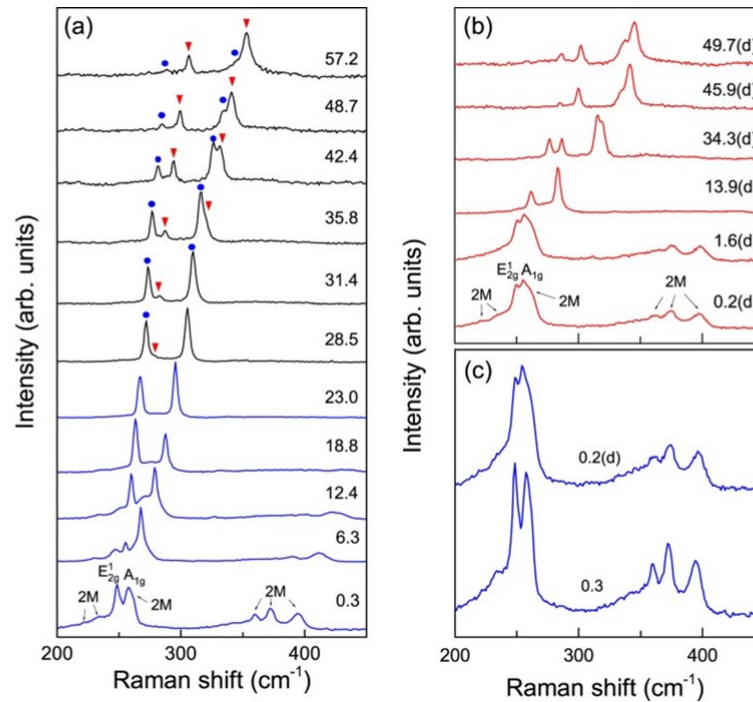
Fonte: Wang *et al.*[37].

depois voltam (0,2 GPa) para as posições iniciais em 0,3 GPa, fornecendo evidências de que a transição é reversível, Figura 9(c) [37].

É observado que as frequências dos modos E_{2g}^1 e A_{1g} em função da pressão se comportam quase que de forma linear na fase $2H_c$, em bom acordo com resultados anteriores para medidas até 20 GPa [38, 37]. A inclinação do modo E_{2g}^1 e A_{1g} são $0,72 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ e $1,52 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$, respectivamente. O modo E_{2g}^1 é proveniente das vibrações que envolvem átomos de W e Se no plano basal, com direções opostas entre si. O modo A_{1g} refere-se apenas às vibrações dos átomos de Se ao longo de eixo c . Consequentemente, a inclinação menor do modo E_{2g}^1 em relação ao modo A_{1g} pode ser entendida em termos da compressibilidade anisotrópica, pois o eixo c diminui muito mais rápido do que o eixo a , Figura 8(a). Para a fase $2H_a$, ambos os modos aumentam linearmente, mas a inclinação do modo E_{2g}^1 muda para $0,89 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$.

O coeficiente de pressão do modo A_{1g} , $\partial\omega_{A_{1g}}/\partial P$ permanece constante antes e depois da transição estrutural, mas a variação da inclinação do modo E_{2g}^1 torna-se maior a partir de $2H_c$ ($0,72 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$) a $2H_a$ ($0,89 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$), Figura 10. Essas observações indicam que, enquanto a compressão fora do plano está envolvida na transição isoestrutural devido à compressibilidade anisotrópica, a compressão no plano (deformação) desempenha um papel dominante no desencadeamento da transição estrutural via deslizamento da camada. Esta conclusão pode

Figura 9 – Espectros Raman medidas à temperatura ambiente para o WSe₂ no intervalo de pressão de 0,3 a 57,2 GPa durante a compressão [painel (a)] e descompressão [painel (b)]. Os números representam as pressões em unidades de GPa. Os pontos sólidos azuis e os triângulos vermelhos indicam o aparecimento de desdobramento dos modos E_{2g}¹ e A_{1g} devido às transições de fase estruturais induzidas pela pressão. (c) Comparação dos espectros Raman obtidos nas pressões de 0,3 e 0,2 GPa durante a compressão e descompressão, respectivamente.

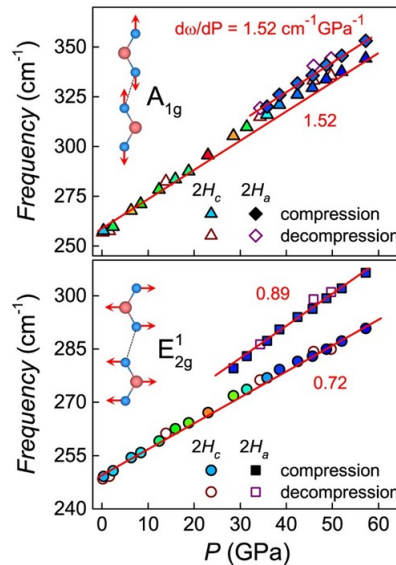


Fonte: Wang *et al.*[37].

explicar a pressão de transição relativamente baixa, 28,5 GPa, comparada com calculos teóricos anteriores [54, 60], levando em consideração apenas o deslizamento livre mútuo das camadas [37].

Shen *et al.* [61] realizaram estudo em amostras de muitas camadas de WSe₂ em condições extremas de pressão. Os três principais modos Raman ativos E_{2g}², E_{2g}¹ e A_{1g} são observados até 76 GPa. O modo E_{2g}² é um modo de cisalhamento correspondente à vibração de duas camadas rígidas uma contra a outra e aparece em frequências muito baixas. O modo E_{2g}¹ envolve o deslocamento no plano do metal de transição W e do calcogênio Se, enquanto o A_{1g} é uma vibração fora do plano envolvendo apenas o átomo de calcogênio (Se). O modo E_{2g}² primeiro aumenta rapidamente, pois ele envolve principalmente ligações fracas de van der Waals entre camadas [61]. A taxa de aumento de E_{2g}² diminui gradualmente em pressões mais altas (Figura 11(d)). Na Figura 11(d),(e) é mostrado os três modos Raman principais (E_{2g}², E_{2g}¹ e A_{1g}) e o espaçamento entre os modos E_{2g}¹ e A_{1g} pode mudar para frequências mais altas. Não foi observado o desdobramento dos modos E_{2g}² e E_{2g}¹ até a pressão 76 GPa, indicando a ausência de deslizamento de camada. No entanto, a largura total da meia altura (FWHM) dos modos E_{2g}¹ e A_{1g} aumentou com a pressão, seguida por uma queda acentuada em aproximadamente 31GPa,

Figura 10 – Frequências dos modos A_{1g} e E_{2g}^1 para o WSe_2 em função da pressão.

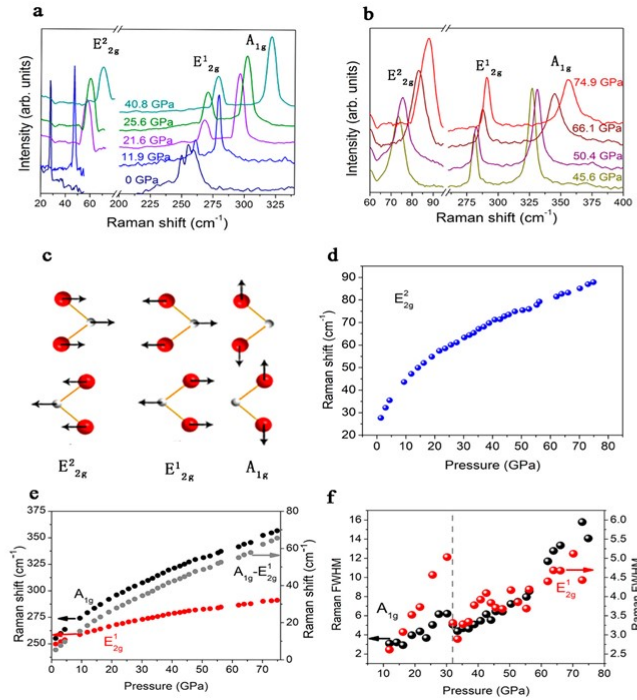


Fonte: Adaptado de Wang *et al.* [37].

Figura 11 (f) [61]. Mudanças drásticas na FWHM foram relatadas e uma queda semelhante na FWHM foi observada, durante a transição semicondutor-metal em multicamadas de MoS_2 [58, 61].

Shen *et al.* [61] também realizaram estudos com difração de raios-X em amostras de muitas camadas de WSe_2 . Com o aumento da pressão, todos os picos XRD observáveis nas faixas de ângulo foram identificados. Um deslocamento contínuo das linhas de difração em direção para d menores é observado devido à redução da rede cristalina do WSe_2 sob pressão (Figura 12(c)). Em baixas pressões, a direção hexagonal c do WSe_2 era muito mais compressível do que a direção a . A alta taxa de compressão em baixas pressões pode ser explicada pelas forças de van der Waals muito fracas entre os planos adjacentes Se-Se. À medida que os átomos de Se se aproximaram sob condições de pressão mais elevada, observou-se um aumento substancial na força repulsiva entre os átomos de Se localizados em camadas adjacentes, tornando-se comparável à ligação W-Se. Consequentemente, o eixo a diminuiu 9% e o eixo c diminuiu 12% em pressões de 76,7 GPa, Figura 12(d). A redução axial seguiu uma tendência linear abaixo de 51,7 GPa. Quando a pressão foi superior a 51,7 GPa, a razão das reduções axiais permaneceu quase inalterada, indicando fortes interações interlamelares entre camadas adjacentes de átomos de Se sob pressão, Figura 12(e). Isso indica que a estrutura cristalina de WSe_2 passou por uma transição isoestrutural e evoluiu continuamente de uma estrutura 2D para 3D. Essas mudanças distintas de compressibilidade de parâmetros estruturais específicos são remissivas de transições isoestruturais de segunda ordem também observadas em outros materiais 2D similares [62, 63, 61]. De forma semelhante é atribuído as mudanças de compressibilidade observadas no WSe_2 em pressões acima de 51,7 GPa a uma transição isoestrutural

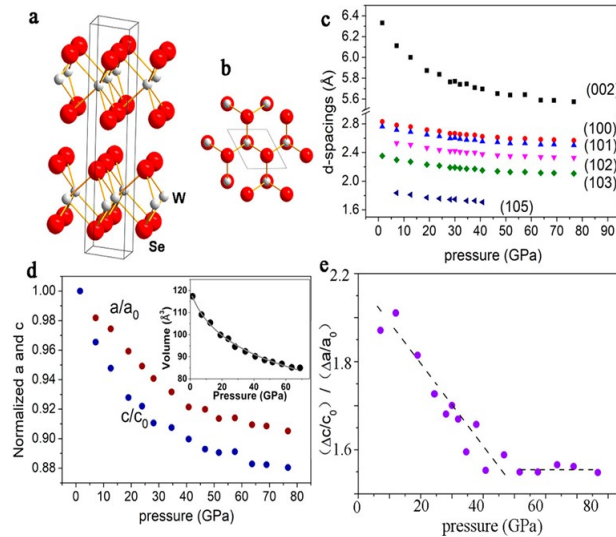
Figura 11 – Espectro Raman medidas de WSe₂ em função da pressão (a, b). Espectros Raman representativos obtidos no intervalo de pressão 0 a 74,9 GPa.(c) Deslocamento atômico e os modos vibracionais de E_{2g}², E_{2g}¹ e A_{1g}. (d) Freqüências do fônon E_{2g}² *in plane* do WSe₂ em função da pressão do modo . (e) Freqüências dos fônons E_{2g}¹ e A_{1g} *out of plane* e a diferença nas freqüências Raman entre os modos A_{1g} e E_{2g}¹ ($\omega_{A_{1g}} - \omega_{E_{2g}^1}$) em função da pressão. (f) Valores de FWHM para os modos Raman A_{1g} e E_{2g}¹ sob pressão.



Fonte: Shen *et al.* [61].

de segunda ordem. A transição isoestrutural envolve apenas mudanças de compressibilidade distintas e sutis de parâmetros estruturais específicos, tornando-se difícil determinar mudanças estruturais. Transições isoestruturais com descontinuidade na razão c e a também foram observadas em estudos anteriores [37, 61]. A fase inicial sofre uma transição isoestrutural induzida por pressão via deslizamento da camada, iniciando em 28,5 GPa e não se completando até cerca de 60 GPa, segundo os autores da referência [37, 61]. No estudo da Ref. [61], o deslizamento da camada não ocorreu porque mudanças sutis na compressibilidade de WSe₂ não causaram o desdobramento dos modos Raman, E_{2g}², E_{2g}¹ e A_{1g}. Os resultados diferentes podem ser devido aos diferentes materiais de partida e aos meios transmissores de pressão (PTM) [61]. A amostra foi obtida a partir de um pó, enquanto que a amostra da Ref.[37] é um mono cristal obtido pela técnica deposição a vapor [61]. O óleo Daphne 7373 foi usado como PTM em [37] para as medições de Raman e XRD. Óleo Daphne 7373 possui pior hidrostacidade do que a mistura metanol:etanol, [61, 64, 65], o que forneceria uma tensão de cisalhamento mais forte para induzir o deslizamento da camada [61, 66]. Uma diferença semelhante também foi observada durante uma transição de fase isoestrutural em WS₂ sob diferentes condições de pressão [61, 66].

Figura 12 – Detalhes estruturais da fase $2H_c$ -WSe₂ e resultados de XRD para o WSe₂ sob pressão. (a) Estruturas $2H_c$ -WSe₂. As bolas vermelhas e cinza representam átomos de W²⁺ e Se²⁻, respectivamente. (b) A vista superior (projetada no plano ab) da estrutura $2H_c$ -WSe₂. (c) Dependência dos espaçamentos d entre planos de WSe₂ em função da pressão. (d) Dependência dos parâmetros normalizados de a/a_0 e c/c_0 de WSe₂. O encarte no painel d mostra a dependência do volume em função da pressão obtidos a partir de dados de XRD. A curva representa um ajuste BM-EOS de terceira ordem. (e) Razão das reduções $(\Delta c/c_0)/\Delta a/a_0$.



Fonte: Shen *et al.* [61].

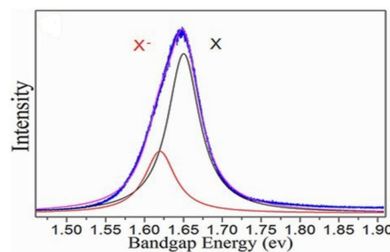
2.1.1.2 WSe₂ em poucas camadas

Amostras com poucas camadas têm chamado bastante atenção dos pesquisadores que tem realizado estudos sobre o efeito de condições extremas de pressão nas propriedades físicas. Yang *et al.* [86] realizaram estudos com amostras de monocamadas de WSe₂ em condições de altas pressões indo até 9,0 GPa. Para a monocamada de WSe₂ foi observado o modo Raman A_{1g} em 247 cm^{-1} e um pico fraco em 260 cm^{-1} , que é atribuído ao modo de segunda ordem $2LA(M)$ devido ao fónon acústico longitudinal originado no ponto M na zona de Brillouin. É observado a ausência do modo B_{2g}^1 em $\sim 304 \text{ cm}^{-1}$, que é uma impressão digital do WSe₂ com poucas camadas; ausência essa que confirma que a amostra é monocamada. Os modos Raman mudam para frequências mais altas por causa da interação entre os átomos que aumenta sob pressão hidrostática. A fase mais estável do WSe₂ é a $2H_c$, no qual foi observado manter a estrutura até valores de 9,0 GPa [86].

Gong *et al.* [39] realizaram medidas de fotoluminescência (PL) e Raman e cálculos de primeiros princípios, investigando a variação da estrutura de banda eletrônica e a dinâmica vibracional da rede em amostras de monocamada de WSe₂ sob pressão. A espectroscopia de PL é considerada um método eficaz para investigar a estrutura de bandas de materiais semicondutores. O processo de esfoliação pode causar dopagem não intencional, levando a uma

dopagem do tipo n na monocamada de WSe_2 , de modo que seu espectro PL pode ser ajustado por dois picos com perfil Gaussiano [39]. O pico de alta energia é o éxciton neutro X e o pico de baixa energia vem do éxciton carregado negativamente X^- , Figura 13. Em relação a X^- , o elétron em excesso surge dos doadores rasos ionizados, e o seu nível de energia eletrônica está sempre próximo à banda de condução mais baixa. Sabendo que a monocamada de WSe_2 é um semiconductor de *gap* direto com mínimo da banda de condução (CBM) e o máximo da banda de valência (VBM) localizados no ponto K na zona de Brillouin, os picos dos éxcitons X e X^- se originam da transição direta interbanda $K \rightarrow K$ [39].

Figura 13 – Espectro PL do WSe_2 monocamada em condição de temperatura e pressão ambientes.

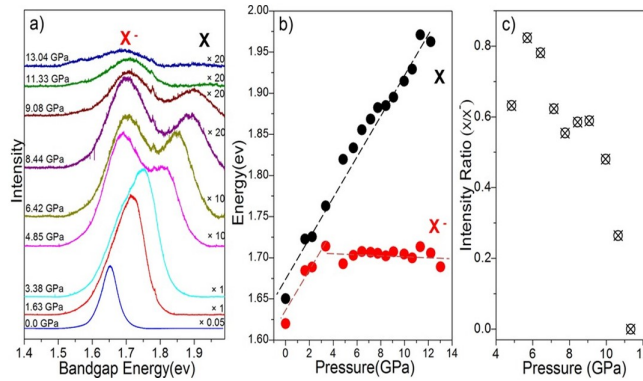


Fonte: Adaptado Gong *et al.* [39].

Ao submeter a monocamada de WSe_2 em condições extremas de pressão, Gong *et al.* [39] observaram que os picos excitônicos X e X^- apresentam diferentes evoluções. Como apresentado na Figura 14, o éxciton neutro X exibe um *blueshift* linear de acordo com a equação $E_g(\text{eV}) = 1,678 + 0,025P$ (GPa), onde E_g representa o *gap* óptico e P representa a pressão, respectivamente. Esta evolução indica que a energia de transição interbanda $K \rightarrow K$ aumenta constantemente. Em contraste com o éxciton neutro, o éxciton negativo X^- , exibe variação descontínua em torno de 3,38 GPa. Em pressões abaixo de 3,38 GPa a dependência de E_g , pode ser ajustada pela equação $E_g(\text{eV}) = 1,626 + 0,028P$ (GPa), e para valores acima de 3,38 GPa transforma-se em um leve desvio para o vermelho, onde a equação é dada por $E_g(\text{eV}) = 1,715 + 0,0012P$ (GPa) [39].

Gong *et al.* [39] realizaram experimentos de espectroscopia Raman até 31,37 GPa em monocamadas de WSe_2 e observaram que a banda LA(M) e outras vibrações de segunda ordem possuem uma intensidade relativamente fraca em baixas pressões, mas conforme a pressão aumenta a intensidade do modo LA(M) aumenta [39]. Todos os demais picos Raman apresentam uma largura maior em altas pressões. É notado que a intensidade da vibração E' diminui após a amostra ser colocada na célula de pressão, e aumenta de intensidade com pressão aplicada. Observa-se o aumento da intensidade dos modos 2LA após 4,60 GPa, acompanhado da diminuição gradual na intensidade do modo A'_1 que desaparece após 12,2 GPa [39]. Segundo a Ref. [39], o modo 2LA torna-se o pico principal em altas pressões. Dentro da faixa de pressão

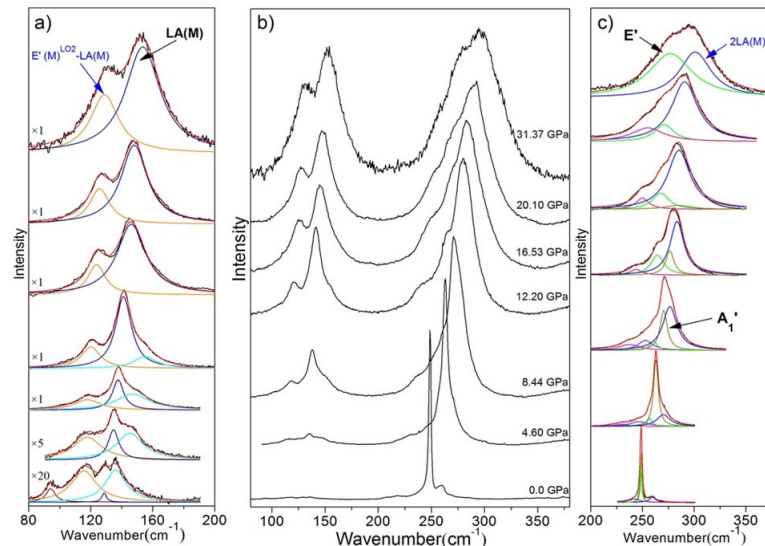
Figura 14 – Dependência dos espectros de fotoluminescência PL da monocamada WSe₂ em função da pressão. a) Espectros de PL em diferentes pressões. b) Dependência das energias dos fótons dos picos observados no espectro PL em função da pressão. c) A razão de intensidade dos picos excitons X/X⁻ em altas pressões.



Fonte: Gong *et al.* [39].

estudada, todas as vibrações têm deslocamento para o azul induzido pela pressão e alargamento de pico, Figura 15 [39].

Figura 15 – Espectros Raman da monocamada de WSe₂ em função da pressões. Espectros Raman completos são apresentados (b) e as curvas de ajuste são apresentadas nos painéis (a) e (c)

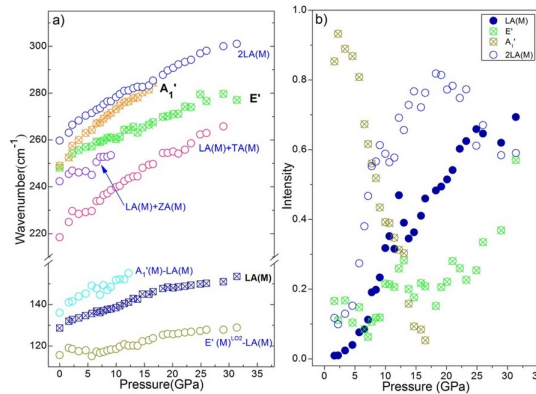


Fonte: Gong *et al.* [39].

De acordo com a literatura [39, 67, 142], a intensidade do modo LA(M) pode refletir o grau de desordem da rede na amostra. Então, a maior intensidade relativa do modo LA(M) reflete uma estrutura mais desordenada. No WSe₂ monocamada (1L-WSe₂), o modo LA(M) mostra um desvio para o azul com uma taxa de 0,78 cm⁻¹ GPa⁻¹ [39]. Os defeitos na rede cristalina e a dopagem não intencionais são as razões mais prováveis para o surgimento do modo LA(M) à pressão ambiente [67, 39]. À medida que a pressão aumenta, a quantidade

de dopagem permanece inalterada; o aumento da intensidade do pico LA(M) não deve surgir da desordem estrutural da rede induzida por dopagem, mas da distorção da rede induzida pela pressão [39].

Figura 16 – (a) As evoluções de todos os modos vibracionais em função da pressão. (b) A variação de intensidade com pressão de quatro modos selecionados.



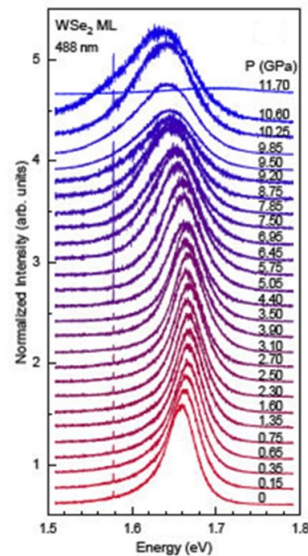
Fonte: Gong *et al.* [39].

Lopez *et al.* [112] realizaram estudos em monocamadas de WSe₂ para investigar suas propriedades ópticas por meio de PL em condições de alta pressão hidrostática até 12 GPa. Em condições ambiente, o espectro de PL é dominado por uma única banda de emissão com pico em torno de 1,66 eV e FWHM de 50 meV, que corresponde à recombinação radiativa de éxcitons A. Para a monocamada, a emissão é direta por natureza e ocorre entre os estados com o mesmo spin entre o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência no ponto K da zona de Brillouin. Com o aumento da pressão, o éxciton A aumenta ligeiramente e depois diminui a energia com a pressão. A intensidade da PL é continuamente reduzida pela aplicação de pressão [112].

Os semicondutores dicalcogenetos de metais de transição apresentam uma grande variedade de fenômenos intrigantes graças às suas estruturas eletrônicas características e à rica física de vales. Um vale é um extremo da dispersão de energia no espaço dos momentos, e o número quântico de vale rotula o grau de liberdade do vale que é ocupado por um elétron. Como sabemos, no limite da monocamada, os semicondutores TMDs exibem *gap* direto em que os mínimos da banda de condução (CBM) e os máximos da banda de valência formam dois vales nos pontos K/K' da zona de Brillouin (BZ). A combinação de forte acoplamento spin-órbita (SOC) e simetria de inversão quebrada, bloqueia os graus de liberdade de spin e vale juntos e dá origem a bandas de polarização de spin K/K', levando a um fenômeno conhecido como o efeito Valley Hall e o efeito vale Zeeman [106].

Além dos vales nos pontos K/K' os TMDs também exibem um segundo CBM aproximadamente a meio caminho entre os pontos K e Γ na BZ. Esses extremos da banda

Figura 17 – Espectros de PL para monocamada (1L-WSe₂) normalizados com o espectro à temperatura ambiente e em função da pressão.



Fonte: Lopez *et al.* [112].

de condução estão localizados nos pontos Q, fornecendo seis vales adicionais. Semelhante ao caso K/K', os vales Q/Q' também exibem propriedade de vale de spin e a divisão de spin para camadas ímpares, com a divisão no vale Q sendo consideravelmente maior do que na banda de condução em K [106].

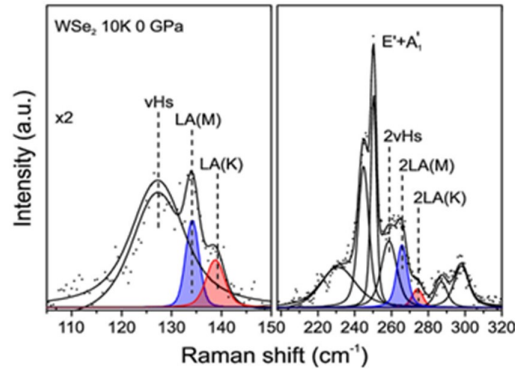
O espalhamento Raman ativado por dupla ressonância (DRR) é uma técnica poderosa para acessar detalhes da estrutura eletrônica e dos processos de espalhamento intervala em materiais 2D, como foi bem estabelecido para o Grafeno [69, 106] e recentemente para monocamada de MoS₂ [70, 106]. O espalhamento DRR também é sensível às modificações na estrutura da banda em materiais 2D, sendo capaz de detectar efeitos de dopagem, níveis de defeito e tensão [106].

Pimenta Martins *et al.* [106] realizaram estudos em amostras de monocamada de WSe₂ em altas pressões. Os autores observaram os processos de espalhamentos que dão origem às bandas DRR da monocamada de WSe₂. Nesse processo, o espalhamento de elétrons (ou buracos) é mediado por dois fônons, ou por um fônon e um defeito [106].

As características mais proeminentes no espectro Raman da monocamada de WSe₂ correspondem à banda de primeira ordem quase duplamente degenerada em aproximadamente 250 cm⁻¹ designada como o modo E' + A'₁ originado no ponto Γ . Vários autores [33, 71, 72, 106] referem-se à banda em 260 - 280 cm⁻¹ como o modo 2LA(M), envolvendo aos processos de espalhamento K-Q [106]. A banda 2LA é decomposta em três picos localizados em torno de 258, 265 e 274 cm⁻¹ que é atribuído como 2vHs, 2LA(M) e 2LA(K), respectivamente. A banda ativada por defeito aparece na faixa de 110 a 150 cm⁻¹, onde as frequências de fônons dos picos são aproximadamente metade das bandas 2LA, como pode ser observado na Figura

18 [106].

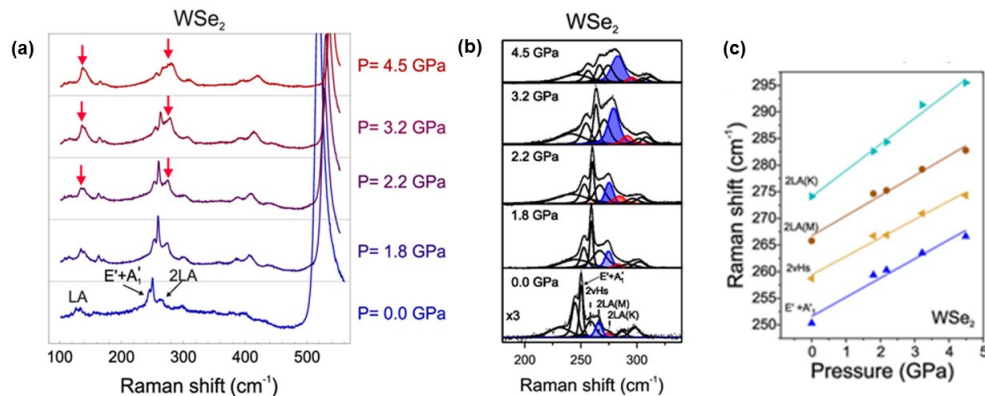
Figura 18 – Espectro Raman da monocamada de WSe₂ adquirido em condições a 10 K e 0 GPa, mostrando as bandas de primeira ordem e modos DRR envolvendo dois fônons ou um fônon e um defeito.



Fonte: Adaptado de Pimenta Martins *et al.* [106].

Pimenta Martins *et al.* [106] analisaram os modos de primeira ordem: $E' + A'_1$ para o WSe₂ e os modos de DRR: LA e 2LA, Figura 19 (a). As frequências de todos os modos mudam para azul com o aumento da pressão, devido ao endurecimento dos fônons induzido pela compressão. É observado um aumento da intensidade dos modos LA e 2LA com o incremento da pressão, sendo esse bem pronunciado acima de 2,2 GPa, Figura 19 (a) e (b). A intensidade de todos os modos oriundos da DRR aumenta quando comparada às bandas de primeira ordem e ao pico Raman do substrato de silício [106].

Figura 19 – (a) Espectros Raman de monocamada de WSe₂. (b) Evolução dos modos Raman na faixa das bandas de primeira ordem e DRR 2LA a pressões crescentes ajustadas usando funções Voigt em função da pressão. (c) Frequências Raman em função da pressão para monocamada de WSe₂.



Fonte: Adaptado de Pimenta Martins *et al.* [106].

Segundo os autores da referência [106], o aumento do modo LA está associado por uma distorção crescente no sistema com o aumento da pressão. A desordem pode surgir de efeitos não hidrotáticos, onde os efeitos crescentes da desordem são significativamente pequenos [106]. A evidência mais clara para a falta de um aumento significativo na distorção é que o aumento da banda LA é acompanhado por um aumento do modo 2LA. Se a desordem estivesse aumentado nesses sistemas, a intensidade da banda 2LA deveria diminuir e eventualmente desaparecer pelo aumento da densidade do defeito, como observado para MoS₂ [142, 143] e para a banda 2D no grafeno [74]. As mudanças observadas para os modos, oriundas da DRR não podem ser atribuídas pelo aumento da desordem. O alargamento observado para as bandas Raman de primeira ordem está associado à proximidade com as condições de ressonância [106].

2.2 Dissulfeto de Molibdênio - MoS₂

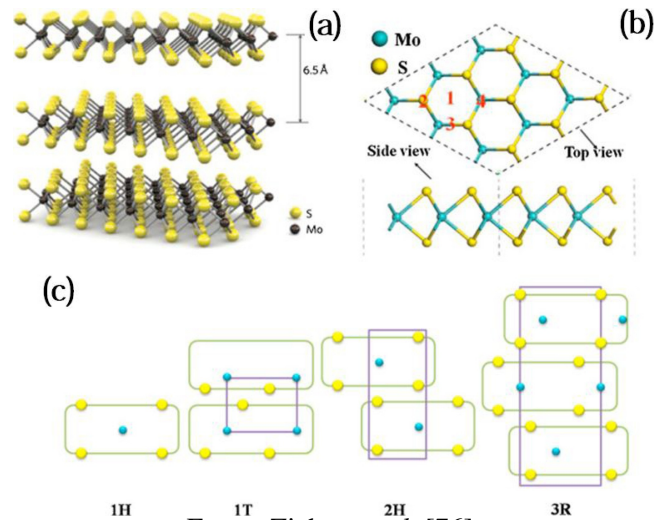
No MoS₂, os átomos de calcogênio (S) nos dois planos hexagonais são separados por um plano de átomos de metal (Mo), o átomo de Mo tem coordenação prismática trigonal, onde o triângulo superior é obtido espelhando o triângulo inferior. Esta unidade empilhada ao longo do eixo *c* irá formar dois politipos diferentes, ou seja, 2H (simetria hexagonal, duas camadas X - M - X por unidade de repetição, coordenação prismática trigonal, H significa hexagonal) e 3R (simetria romboédrico, três camadas X - M - X por unidade de repetição, coordenação primática trigonal, R significa romboédrico). O sítio do átomo metálico também tem coordenação octaédrica, onde o triângulo superior é a inversão do triângulo inferior, o que dá o terceiro politipo 1T. A diferença entre a simetria prismática trigonal e a coordenação octaédrica de átomos metálicos pode resultar em estruturas eletrônicas completamente diferentes na forma de monocamadas. Por exemplo, uma monocamada de MoS₂ (1L 2H-MoS₂) é semicondutora, enquanto 1L 1T-MoS₂ é metálica [75]. O politipo 1H é a fase mais estável com o átomo de Mo empacotado hexagonalmente coordenado por seis átomos de S [76].

A maioria dos TMDs são semicondutores de *gap* indireto quando na forma *bulk*, mas se transformam em semicondutores de *gap* direto quando reduzidos à espessura de monocamada. Isso pode ser observado utilizando ferramentas espectroscópicas [75]. Por exemplo, como um material de *gap* indireto, a fotoluminescência no *bandgap* para o *bulk* 2H-MoS₂ é muito fraca porque é um processo assistido por fônons e conhecido por ter rendimento quântico baixo. A PL apreciável é observada em poucas camadas de MoS₂ (FL-MoS₂) e PL surpreendentemente intensa é detectada em 1L-MoS₂, o que é indicativo de que se trata de um semicondutor de *gap* direto [75]. A transição indireta-direta é atribuída à ausência de acoplamento intercamada fraco na monocamada, o que foi verificado diretamente em FL-MoSe₂ via expansão térmica intercamada [75]. O *bandgap* direto de TDMs monocamada é apropriado para alto desempenho em aplicações optoeletrônicas, tais como em transistores MoS₂ operando à temperatura ambiente [75].

As propriedades eletrônicas e ópticas do MoS₂ podem ser variadas pelo ajuste da energia do *gap* devido ao efeito de confinamento quântico. O *bulk* de MoS₂ possui um *bandgap* indireto de 1,3 eV, o que não é suficiente para induzir reações fotocatalíticas e não é apropriado para a separação de portadores de carga [76]. No entanto, quando o tamanho de MoS₂ é reduzido para a escala bidimensional (por exemplo, nanofolhas de MoS₂), o *bandgap* indireto muda para um *bandgap* direto de 1,8 eV na monocamada [76]. As bordas das bandas de condução e de valência têm dois vales de energia degenerada no vértice da primeira zona de Brillouin. Outro aspecto importante é que a monocamada de MoS₂ tem um forte acoplamento spin-órbita dos orbitais *d* dos átomos de metais pesados. Assim, a polarização de vale pode ser alcançada

usando luz circularmente polarizada devido às seguintes características da monocamada: o *band gap* direto, simetria de inversão é quebrada e tem forte acoplamento spin-órbita [77].

Figura 20 – (a) Representação tridimensional da estrutura de MoS₂. (b) Sítios de adsorção ativos de monocamada de MoS₂ com estrutura ótima. (c) Estrutura esquemática dos politipos 1H, 1T, 2H, 3R de MoS₂.



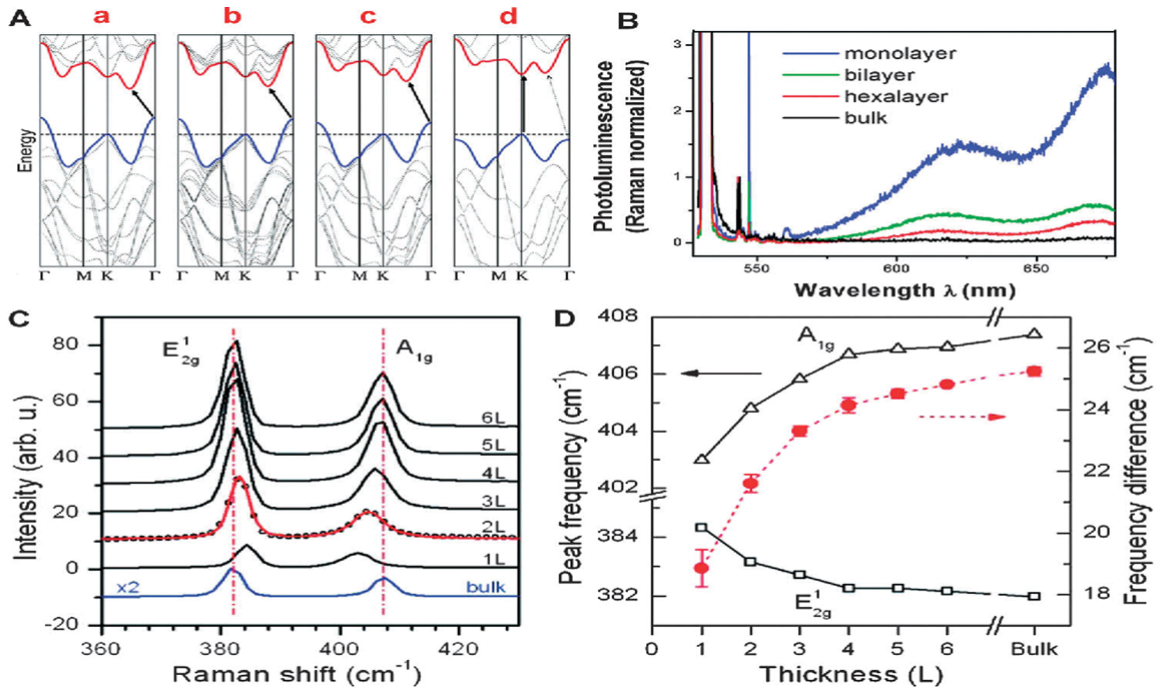
Fonte: Zizhen *et al.* [76].

Figura 21(A) é mostrado como o *gap* indireto muda para o *gap* direto em função do número de camadas. A evolução da estrutura eletrônicas de MoS₂ com várias espessuras pode ser refletida em seus espectros de fotoluminescência (PL). O *bulk* de MoS₂ tem PL pouco intensa, enquanto as poucas camadas de MoS₂ exibiram emissões fortes em comprimentos de onda de 670 nm e 627 nm, Figura 21(B), decorrentes das transições excitônicas diretas. A diferença de energia entre esses dois picos surge do desdobramento das bandas de valência e condução devido ao acoplamento spin-órbita. Também foi demonstrado que a intensidade de PL é inversamente dependente do número de camadas de MoS₂, e a monocamada exibe a intensidade de PL mais forte e com a maior eficiência quântica [78]. As camadas de MoS₂ esfoliadas quimicamente sofrem uma transformação parcial da fase 2H para a fase 1T, perdendo suas propriedades semicondutoras. No entanto, o tratamento térmico dessas amostras a 300°C pode restaurar a fase 2H e assim obter PL forte, semelhante ao que é observado na monocamada de MoS₂ [78].

Segundo a Ref.[78] e Lee *et al.* [79] que estudaram o espalhamento Raman em *flakes* de MoS₂ com poucas camadas. As fortes vibrações no plano E_{2g}¹ e fora do plano A_{1g} foram observadas em todas as amostras. As características espectroscópicas (frequência, intensidade e largura dos picos) foram observadas como tendo uma forte influência do número de camadas. Foram observados deslocamentos para o azul do modo A_{1g} e desvios para o vermelho do modo E_{2g}¹ em função do aumento no número de camadas. Esta direção oposta da mudança de frequência têm sido parcialmente atribuída à interação coulombiana e possível alteração indu-

zida pelo empilhamento da ligação intra-camada, Figuras 21 (C) e (D) [78, 79].

Figura 21 – (A) Estruturas de bandas calculadas para o (a) MoS₂ Bulk. (b) MoS₂ quadricamadas. (c) MoS₂ Bicamada. (d) MoS₂ Monocamada. As setas indicam as transições com energia mais baixa. O MoS₂ Bulk é caracterizado por um *band gap* indireto. As transições excitônicas diretas ocorrem em mais alta energia no ponto K. (B) Espectros de fotoluminescência normalizados pela intensidade Raman para diferentes números de camadas. (C) Espectros Raman de MoS₂ de monocamada à Bulk. (D) Frequências Raman dos modos E_{2g}¹ e A_{1g} (lado esquerdo) e sua diferença (eixo vertical) em função do número de camadas.



Fonte: Huang *et al.* [78].

Segundo Lee *et al.*[79], a monocamada de MoS₂ exibe um modo vibracional mais forte em $\sim 384\text{cm}^{-1}$ (*in plane*), correspondendo ao modo E_{2g}¹ do cristal do Bulk 2H-MoS₂. Para todas as espessuras de filme, os espectros Raman na Figura 21 (C) mostram sinais fortes da vibração E_{2g}¹ no plano quanto da vibração A_{1g} fora do plano. O comportamento em função da espessura do filme tem várias características interessantes. É observado nas Figuras 21 (C e D), que a vibração E_{2g}¹ diminui (deslocamentos para o vermelho), enquanto a vibração A_{1g} aumenta (deslocamentos para o azul) com o aumento da espessura da amostra. Para filmes de quatro ou mais camadas, deslocamentos das frequências são duas vezes maior para o A_{1g} do que para o modo E_{2g}¹. Isso permite que as frequências Raman sejam usadas como um indicador da espessura da camada. A variação oposta com a espessura da camada das frequências desses modos Raman torna a diferença em suas frequências ($\Delta\omega$) um indicador de espessura particularmente eficaz para determinar o número de camadas. Para a monocamada de MoS₂, por exemplo, $\Delta\omega$ é 3cm^{-1} menor valor de $\Delta\omega$ para bicamadas. Esta alteração é várias vezes maior do que a variação típica de $\Delta\omega$ dentro ou entre diferentes amostras de monocamada, Fi-

gura 21(D). As intensidades e larguras de linha dos dois modos também apresentam variações distintas em função da espessura do filme [79].

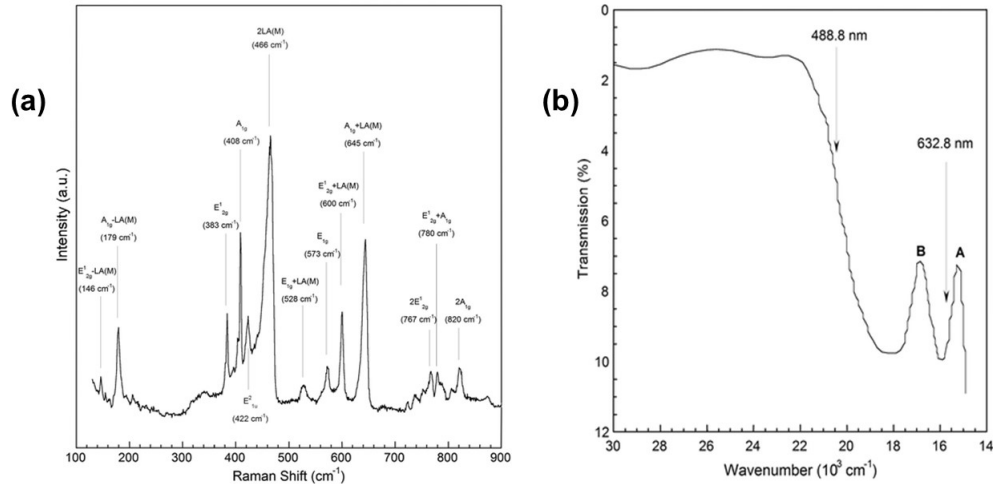
O MoS₂ pertence ao grupo D_{6h}⁴ (P6₃/mmc) com 6 átomos por célula unitária (N = 6). Os modos normais de vibração existentes no centro da zona de *Brilloüin* são distribuídos nas representações irredutíveis como mostrado na Ref.[80].

$$\Gamma = A_{1g} + 2A_{2u} + 2B_{2g} + B_{1u} + E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + E_{2u}. \quad (2.1)$$

Dos 12 modos listados acima, A_{1g}, E_{1g}, E_{2g}¹ e E_{2g}² são modos Raman ativos de primeira ordem que estão presentes na maioria do estudos de espectroscopia Raman de MoS₂ e os demais modos são de absorção do infravermelho e modos acústicos [80, 81]. Os modos E_{2g}¹ e A_{1g}, são os dois modos moleculares internos comumente estudados nos experimentos envolvendo variação de pressão. Os dois modos externos, E_{1g} e E_{2g}² estão associados ao movimento das camadas [80]. Os modos E_{1g} (286cm⁻¹), E_{2g}¹ (383 cm⁻¹), A_{1g} (408cm⁻¹) e E_{2g}² (32 cm⁻¹) são bandas de primeira ordem, onde são resultados de deslocamentos atômicos dentro da camada S - M - S, exceto o modo E_{2g}², devido à vibração das camadas rígidas adjacentes, Figura 22(a) [81]. Chen e Wang [82] notaram linhas adicionais de segunda ordem que surgem através de um tipo de ressonância do efeito Raman onde a frequência de excitação com energias próximas às bandas de absorção fazem com que a estrutura cristalina se comporte de forma diferente, resultando em uma emissão de luz deslocada dos modos de primeira ordem [81, 82]. Stacy *et al.*, Sekine *et al.* e Frey *et al.* [81, 83, 84, 85] mostraram esse efeito usando frequências de excitação que correspondiam a bandas de absorção eletrônica previamente determinadas, Figura 22(b) [81]. Os picos agudos A e B na Figura 22(b) estão localizados em 1,9 eV (658,6 nm) e 2,1 eV (590,5 nm), respectivamente, e são devidos às transições d para d do preenchimento do orbital d_{z²} para uma combinação de orbitais d_{xy} e d_{x²-y²} divididos pelo acomplamento *spin-órbita*. A combinação da energia do fóton do laser de excitação na banda de absorção causa um forte acoplamento de energia em modos de fônon que podem se combinar com as quatro frequências Raman de primeira ordem, criando estados de energia adicionais que poder ser excitados, resultando em uma variedade de novas emissões de segunda ordem [81].

Segundo a referência [88], os espectros Raman de segunda ordem foram estudados no MoS₂, onde diversos picos foram observados e atribuídos como processos de segundo harmônico, de soma e diferença entre fônons com vetores de onda $q \neq 0$ [81, 82, 83, 87, 88].

Figura 22 – (a) Espectro Raman usando excitação de 632,8 nm de um cristal de MoS₂. (b) O espectro de absorção de MoS₂ com energias de fótons de comprimentos de onda investigados é indicado. Os picos A e B representam uma forte absorção que é responsável por muitas das linhas Raman de segunda ordem no espectro ressonante.



Fonte: Windom *et al.* [81].

2.2.1 MoS₂ em condições de altas pressões

2.2.1.1 MoS₂ em bulk

O MoS₂ têm atraído grande interesse da comunidade científica devido às suas propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas. O MoS₂ é amplamente utilizado como material lubrificante na indústria comercial, incluindo a indústria aeroespacial. Devido ao baixo atrito e a capacidade de suportar pressões de alto impacto, o MoS₂ é amplamente utilizado como material de base para lubrificantes sólidos em indústrias, alto vácuo e aplicações espaciais onde lubrificantes líquidos não podem ser usados[80]. Muitos estudos mostram que o MoS₂ pode ser usado como potencial material absorvente de choque, o que resultou em estudos extensos sobre a estabilidade estrutural sob a influência de alta pressão [80, 89].

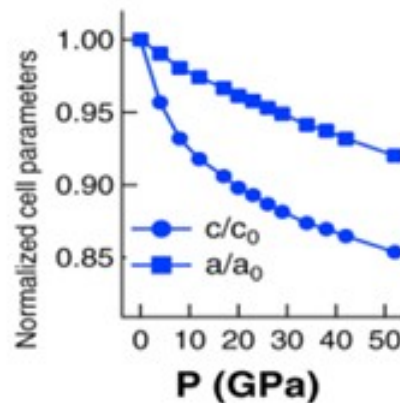
Estudos de difratometria de raios-X para analisar comportamento estrutural de MoS₂ foram realizados por Heusermann *et al.* [88, 90]. Os autores observaram que os parâmetros a/a_0 e c/c_0 possuem grande anisotropia na compressibilidade. O parâmetro c é muito mais compressivo que o parâmetro a , onde a compressibilidade ao longo de c diminui com a pressão, enquanto na direção a permanece constante dentro da faixa de pressão estudada, até 9 GPa [90]. Os autores, Webb *et al.* [108, 88] utilizaram também a técnica de difração de raios-X, até 4,2 GPa, onde fornecem a informação sobre a compressão tanto do plano a , como do plano perpendicular a ele, o plano c . A compressibilidade do plano c é cerca de cinco vezes maior do que na direção a . De acordo com a referência [92], onde os autores realizaram estudos de difração de

raios-X com pressões mais elevadas, até 38,8GPa, verificou-se que a razão da compressão do eixo c é cerca de três vezes maior do que a do eixo a , a pressões abaixo de 10 GPa. Diminuindo gradualmente com o aumento da pressão e reduz para duas vezes acima de 28,9 GPa. A redução do eixo c com a pressão apresentou uma descontinuidade entre 20,5 e 28,9 GPa. Isso pode resultar de uma transformação de fase [92]. Apesar dos diferentes valores das compressões, o que os autores concordam é que a constante de força entre as camadas (direção c) é muito menor que a constante de força intracamadas (direção a) [88]. Este resultado é interpretado tendo como base a natureza das ligações entre camadas (forças de van der Waals) e internas (covalentes) dentro de uma monocamada [88].

Bandaru *et al.* [80] realizaram estudos com difração de raios-X e espectroscopia Raman. Os experimentos de difração de raios-X foram realizados até 51 GPa e observaram a evolução dos padrões de difração com o aumento da pressão. Os padrões de difração parecem semelhantes até 23 GPa, exceto por um deslocamento gradual na posição do pico em direção a valores maiores de 2θ causados por planos de rede decrescentes [80]. Para pressões em torno de 17 GPa, surge uma nova linha próxima ao plano da rede (006). A emergência dessa linha ocorre juntamente com o aumento das intensidades do plano da rede (102) e a queda nas intensidades das linhas (103) e (105), respectivamente. O aumento da intensidade do pico de difração (102) é observado à medida que aumenta a pressão até 51GPa. Essas alterações podem sugerir a presença de outra fase, que surge em torno de 17 GPa, além da estrutura original [80]. A partir dessas observações, Bandaru *et al.* [80] puderam inferir que sob a alta pressão, as posições atômicas sofrem uma distorção parcial, em particular os átomos de Mo, sugerindo a presença da fase isoestrutural $2H_a$. Com base nos estudos realizados por Gundelli *et al.* [94, 80], as transições de fase induzidas por pressão são muito dependentes da razão c/a e do ângulo de ligação calcogênio-metal-calcogênio. Como o MoS_2 tem uma razão c/a elevada e o ângulo de ligação menor que 90° , espera-se transições de fase induzidas por pressão elevadas [80]. Como já citado, a taxa de mudança do parâmetro de rede c é maior que a do a , o que sugere que a natureza da compressão é anisotrópica ao longo do eixo c . Em torno do ponto de pressão 26 GPa, foi observado uma mudança significativa na evolução dos parâmetros de rede, particularmente a constante a , implicando claramente uma transição de fase, como é observado na Figura 23 [80].

Podemos citar o estudo sobre o efeito do aumento da pressão utilizando cálculos teóricos, com o objetivo de analisar as propriedades eletrônicas e elásticas do MoS_2 (0 a 40 GPa), realizado por Wei *et al.* [88, 95]. Foi observado que a energia do *band gap* diminui com o aumento da pressão. Estes autores descreveram o comportamento dos parâmetros a/a_0 , c/c_0 e H (entalpia) com o aumento da pressão. A compressão ao longo do eixo c é mais forte que o eixo a à medida que a pressão aumenta, e semelhante ao observado nos experimentos, sendo mais forte no intervalo de 0 a 20 GPa do que no intervalo de 20 a 40 GPa. Os parâmetros,

Figura 23 – Variação dos parâmetros a/a_0 e c/c_0 normalizados da célula em função da pressão para o MoS₂.



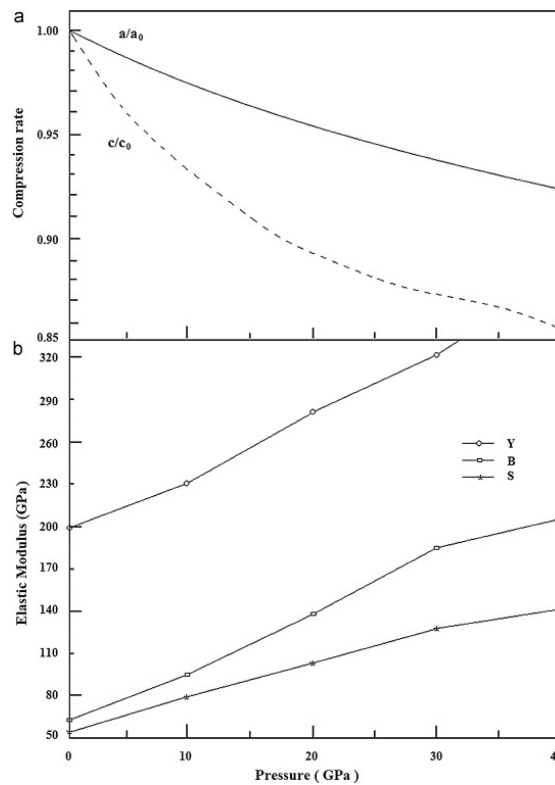
Fonte: Adaptado Bandaru *et al.* [80].

B (módulo de *bulk*), S (módulo de cisalhamento) e o Y (módulo de Young) aumentam com a pressão, Figura 24 [88, 95].

Guo *et al.* [96] realizaram estudos utilizando a teoria funcional de densidade variando a pressão (0 - 50 GPa) e observaram também a influência da pressão nas propriedades estruturais do MoS₂. Foi observado que a taxa de redução de c/c_0 é muito maior do que a/a_0 em pressões abaixo de 25 GPa. Essa anisotropia desaparece em pressões acima de 25GPa. Os comprimentos das ligações Mo - S e S - S intercadas mudam muito pouco em comparação com as camadas adjacentes de enxofre. Os ângulos de ligação θ e ϕ também foram analisados e mostraram variações opostas com o aumento da pressão [88, 96].

Vários resultados de espectroscopia Raman em MoS₂ em condições de altas pressões têm sido publicados. Podemos citar Bagnall *et al.* [98], que realizaram estudos em um cristal natural de 2H - MoS₂ até 5 GPa. Eles analisaram as frequências dos modos Raman ativos A_{1g} e E_{2g}^1 e observaram uma relação aproximadamente linear entre ambos modos. O coeficiente de pressão do modo A_{1g} (3,7 cm⁻¹/GPa) é quase o dobro do modo E_{2g}^1 (1,8 cm⁻¹/GPa). O valor mais alto do coeficiente para esse modo pode ser entendido comparando o movimento atômico das duas vibrações [98]. O modo A_{1g} é mais compressivo na direção c que é mais conhecido por diminuir com a pressão a uma taxa mais rápida que a direção no eixo a . Vários modelos tem sido utilizados para explicar as vibrações na rede do MoS₂, e com ajuda do modelo de constante de força e dados de compressibilidade, foi observado que a constante de força entre camadas (ao longo dos átomos de S entre duas camadas adjacentes) aumenta mais rapidamente que na mesma camada (ao longo de dois átomos S na mesma camada) [88, 98]. Sugai e Ueda [97] realizaram investigações por espectroscopia Raman nos modos de vibração A_{1g} , E_{2g}^1 e E_{2g}^2 , até 18 GPa. O modo de energia mais baixa E_{2g}^2 é um modo de camada rígida. Foi observado que as energias dos modos aumentam com a pressão, mas a velocidade do aumento é mais lenta acima

Figura 24 – (a) As constantes de rede normalizadas a/a_0 e c/c_0 versus a pressão. (b) Os módulos elásticos B (módulo de *bulk*), S (módulo de cisalhamento) e o Y (módulo de Young) versus pressão.



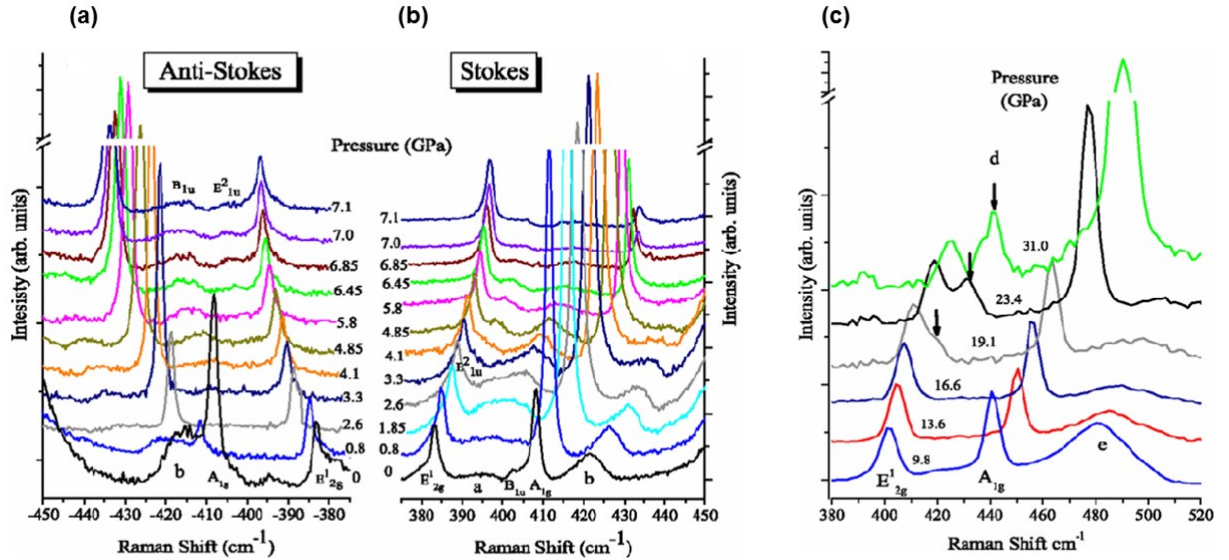
Fonte: Wei *et al.* [95].

de 5 GPa. Foram encontrados os coeficientes de pressão para os modos A_{1g} ($4,0 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$), E_{2g}^1 ($1,9 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$), concordando com os estudos de Bagnall *et al.* [98, 97]. Para o modo E_{2g}^2 ($4,5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) os autores utilizaram o modelo de cadeia linear simples proposto por Wieting [99], para mostrar, sobre condições de pressões específicas, que as forças de cisalhamento entre os planos das camadas dos calcogênios é maior do que para as camadas entre o molibdênio e o calcogênio, dobrando em 4 GPa e triplicando em 8 GPa [97].

Podemos também citar o estudo realizado por Livneh e Steer [100] que analisaram o comportamento de amostras de monocristal 2H - MoS_2 . Os autores analisaram espectros Raman Stokes e anti-Stokes dependentes da variação de pressão, até 31 GPa, Figura 25(a). Neste estudo, eles observaram o surgimento de uma nova banda (banda "d") emergindo em torno de 19 GPa ao lado da banda de alta frequência E_{2g}^1 , Figura 25(c). Nos estudos de Aksoy *et al.* [92], uma descontinuidade nos parâmetros da célula unitária a e c foi encontrada em altas pressões de 20, 5 e 28,9 GPa, e tais descontinuidades foram atribuídas a uma transição de fase devido a uma pequena distorção na estrutura hexagonal do MoS_2 [100]. Os autores encontraram os seguintes coeficientes de pressão dos modos A_{1g} e E_{2g}^1 , ($3,6 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) e ($1,8 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$), respectivamente, concordando com os estudos de Sugai *et al.* e Bagnall *et al.* [97, 98, 100]. Os modos E_{1u}^2 e B_{1u} se deslocam à taxa de $2,75 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ e $2,23 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ enquanto o modo

dispesivo b tem coeficiente $3,8 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ [100].

Figura 25 – Espectros Raman (a) anti-Stokes e (b) Stokes para 2H - MoS₂ até 7,1 GPa (c) Espectros Raman Stokes do MoS₂ até 31 GPa.

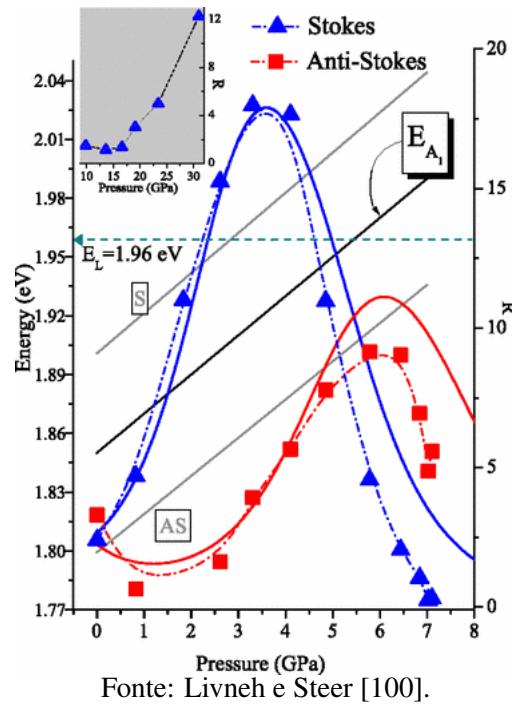


Fonte: Adaptado de Livneh e Steer [100].

Livneh e Steer [100] também realizaram estudos utilizando espectroscopia Raman e analisaram a relação da energia do éxciton A (E_{A1}) e o modo A_{1g} com a pressão. Foi observado um aumento no valor de E_{A1} com o aumento da pressão, bem como na energia do modo A_{1g} (Anti-Stokes e Stokes). A dependência com a pressão da razão dos modos A_{1g} e E_{2g}^1 (para os perfis Stokes (R^S) e anti-Stokes (R^{AS})) foi estimado. Em baixa pressão R^S aumenta com a pressão até aproximadamente 3,8 GPa e vai perdendo a ressonância. Para pressões crescentes R^S perde a ressonância enquanto R^{AS} torna-se dominante para pressão em torno de 5 GPa. Em torno desse valor o éxciton A_1 torna-se instável e o sistema não pode mais ressoar com a energia de excitação de 1,96 eV. Para valores acima de 10 GPa, R^S aumenta com a pressão, sendo atribuída a mudanças induzidas na estrutura eletrônica que aumenta a interação com fônon A_{1g} , [100, 88], conforme Figura 26.

Hromodová *et al.* [93] utilizaram combinação de cálculos de (DFT) e simulações *ab initio* para elucidar propriedades estruturais e eletrônicas do *bulk* de MoS₂ sob variação de pressão. Através de relaxações estruturais precisas, de cálculos de estruturas, e de refinamento de parâmetros de entalpia, os resultados mostram uma transição estrutural em torno de 20 GPa de 2H_c-MoS₂ para 2H_a-MoS₂, com ambas as fases coexistindo até pressões mais altas que 31 GPa. Esses resultados corroboram os resultados de difração de raios-X e espectroscopia Raman publicados por Aksoy *et al.* [92] e Livneh e Steer [100], respectivamente.

Figura 26 – Variação da energia do éxciton E_{A_1} e saída de ressonância para o modo A_{1g} (linhas preta e cinzas). Variação da intensidades dos modos A_{1g} e E_{2g}^1 para componente Stokes (triângulos) e anti-stokes (quadrados) em função da pressão, triângulos e quadrados, respectivamente.

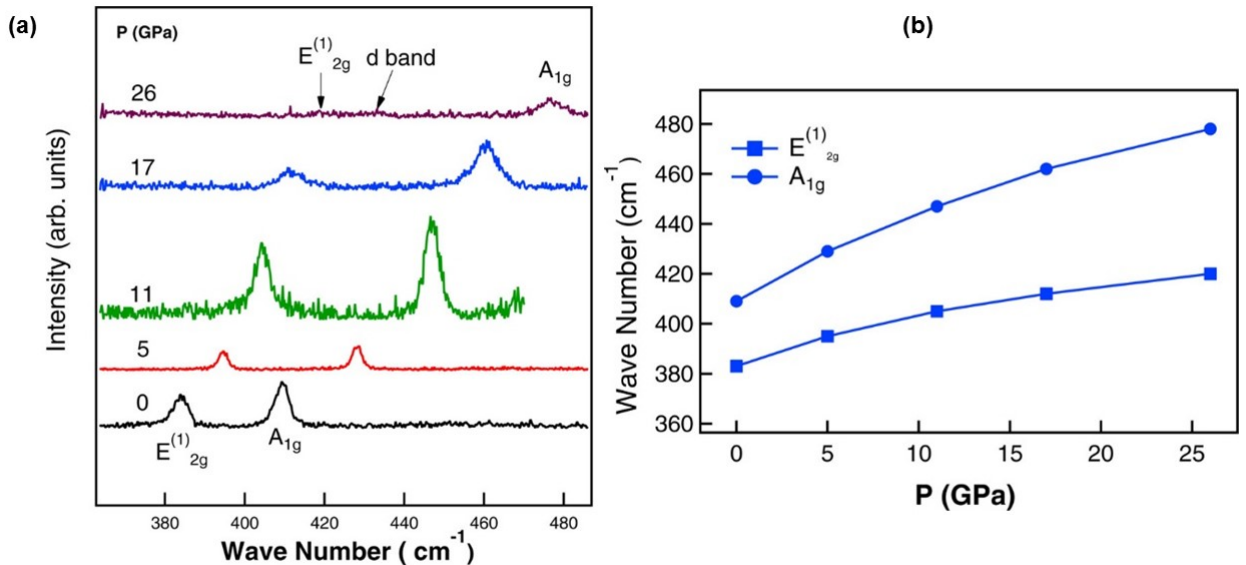


Nos estudos de Guo *et al.* [96] também foi observado a evolução do *band gap* com o aumento da pressão. A mudança de interação entre as camadas naturalmente levará a dependência da estrutura de bandas com a pressão. Ao aplicar a pressão é observado que a banda de condução diminui ocorrendo uma transição semicondutor-metal em torno de 25 GPa [96].

Nos estudos que Bandaru *et al.* [80] realizaram com espectroscopia Raman em pressões extremas, Figura 27, foi observado que ambos modos A_{1g} e E_{2g}^1 mudam para o vermelho com o aumento da pressão [80]. Para as pressões entre 17 a 26 GPa, quando ambas as fases, $2H_c$ e $2H_a$ coexistem, o modo Raman E_{2g}^1 aumenta a intensidade do pico significativamente. É observado um novo pico emergindo, em 432 cm^{-1} , atribuído a presença de outra fase, $2H_a$, coexistindo com a fase original $2H_c$ [98]. Em estudos Livneh e Steer [100] também confirmaram a presença de um novo pico, banda *d*, entre a faixa de pressão 19 a 31 GPa, Figura 25(c) [80]. O modo A_{1g} muda para o vermelho com a mudança significativa de sua intensidade, acompanhado pelo seu alargamento. A partir dessas observações, Bandaru *et al.* [80] inferiram que o *bulk* de MoS_2 possui duas fases entre 17 a 26 GPa, sendo a $2H_c$ a dominante. Esse resultado é consistente com o que foi observado no de difração de raios - X em altas pressões [80].

Tang *et al.* [101] realizaram estudos teóricos utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT) e espectroscopia Raman em condições de altas pressões, até 40,7 GPa. Nesse estudo foi observado o espalhamento Stokes e anti-Stokes dos modos Raman A_{1g} e E_{2g}^1 , Figura

Figura 27 – (a) Modos vibracionais MoS₂ e (b) dependência das frequências vibracionais dos modos A_{1g} e E_{2g}¹ com a pressão.



Fonte:Bandaru *et al.* [80].

28 (a) e (b). As frequências de ambos os modos A_{1g} e E_{2g}¹ aumentam à medida que a pressão aumenta, mas com taxas diferentes. Foi observado que quando a pressão aumentou acima 20 GPa, os dados indicaram a ocorrência de uma transição de fase induzida pela pressão. Na faixa de pressão entre 0 e 14,7 GPa, o modo fora do plano A_{1g} e o modo no plano E_{2g}¹ exibiram apenas alargamento de pico. De forma curiosa, ao atingir a pressão de 20,0 GPa, o modo E_{2g}¹, originalmente em 383 cm⁻¹, dividiu-se em uma estrutura de pico duplo e um novo pico em 419 cm⁻¹, sugerindo a presença de outra fase 2H_a, Figura 28(c) [101]. Os autores [101] inferiram que duas fases do MoS₂, compreendendo a 2H_c e 2H_a, coexistiram desde o início da transição de fase até o seu término.

Para analisar com mais detalhes a dependência com a pressão dos modos A_{1g} e E_{2g}¹, Tang *et al.* [101] obtiveram as frequências e os ajustes lineares dos dois modos em diferentes pressões. Os modos A_{1g} e E_{2g}¹ exibiram um crescimento quase linear à medida que a pressão aumentou. A Figura 29 mostra claramente que houve um ponto de descontinuidade na curva ω vs. P (em 20 GPa) devido à transição de fase no MoS₂ [101].

2.2.1.2 MoS₂ em poucas camadas

Estudos analisando os efeitos de pressões extremas nas propriedades do MoS₂ em poucas camadas tem atraído bastante a atenção dos pesquisadores. Dou *et al.* [102, 88] realizaram um estudo experimental em amostras de monocamada e bicamada de MoS₂, estudando

Figura 28 – Espectros Raman Stokes e Anti-Stokes do MoS₂ em diferentes intervalos de pressão. (a) 0–19,2 GPa. (b) 20,0–40,7 GPa (c) Espalhamento Raman Stokes em algumas pressões típicas para mostrar claramente o processo de transição de fase induzido pela pressão.

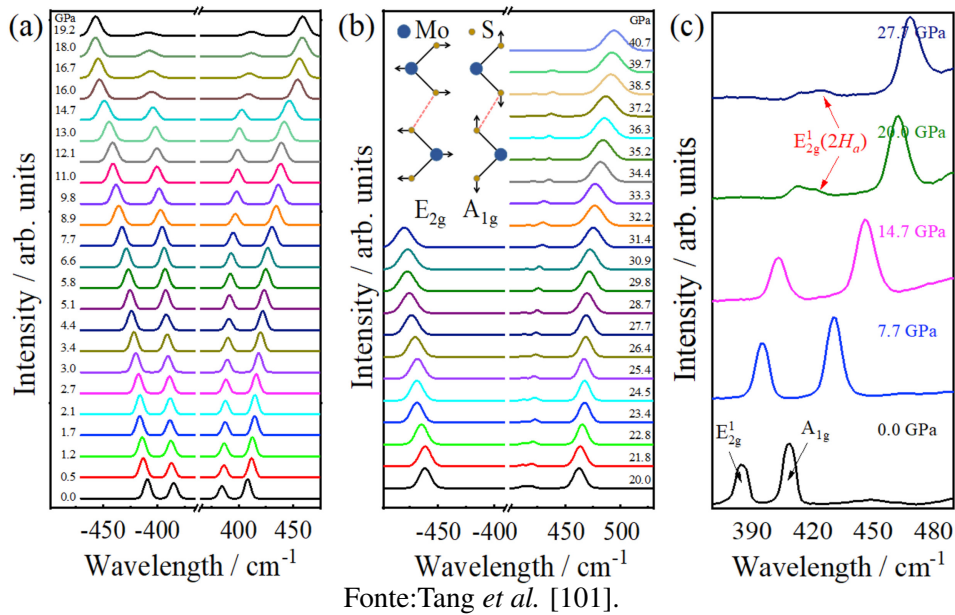
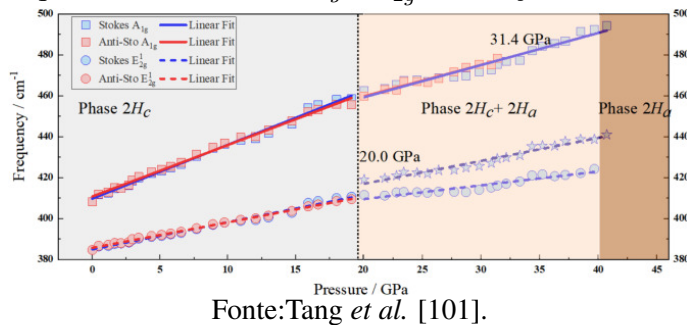


Figura 29 – Frequências dos modos A_{1g} e E_{2g}¹ em função do aumento da pressão.

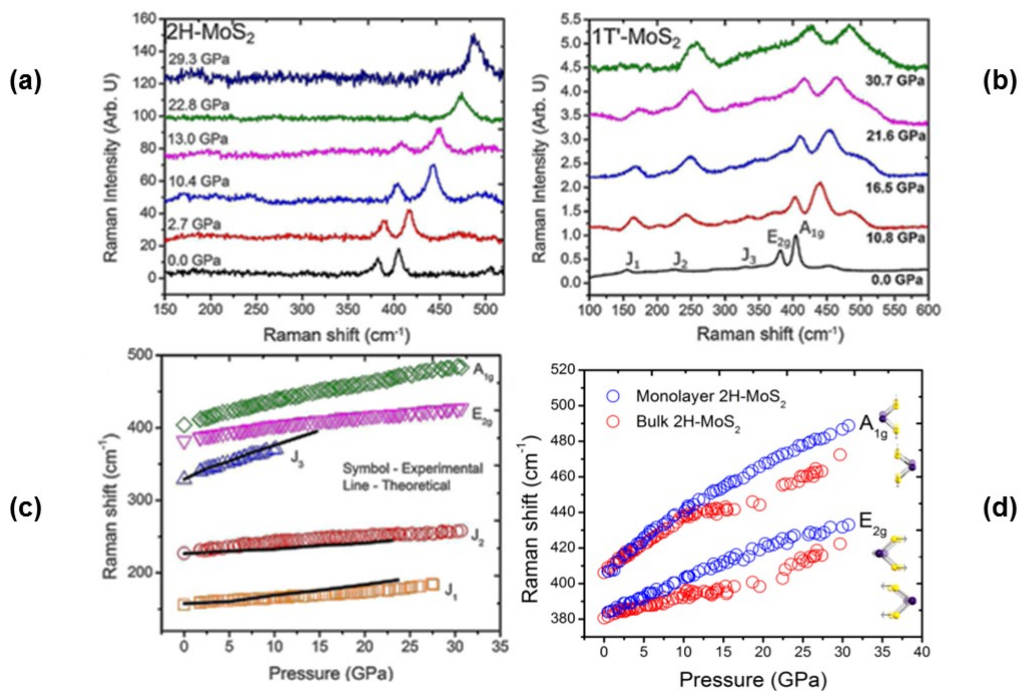


a evolução do *gap* com o aumento da pressão. As medições dos espectros de PL dependentes com a pressão são utilizados para caracterizar a estrutura de bandas eletrônicas. Com o aumento da pressão, o pico PL relacionado a transição direta a monocamada de MoS₂ sofre um deslocamento para o azul a uma taxa de aproximadamente 20 meV/GPa. Para a bicamada de MoS₂, é observado uma transição direta (K - K) para uma transição indireta (Λ - K) em aproximadamente 1,5 GPa, a uma taxa de -40 meV/GPa. [102]. Nos estudos de Nayak *et al.* [103, 88], utilizando fotoluminescência e cálculos de DFT, o *band gap* direto da monocamada de MoS₂ aumenta em 11,7%, indo de 1,85 eV para 2,08 eV, em 16 GPa. Não foi observado sinal de PL para pressões mais altas, resultado atribuído à metalização do MoS₂ em torno de 68 GPa [103].

Nos estudos de Nayak *et al.* [103] também foram analisadas as propriedades vibracionais em amostras de monocamadas de MoS₂, por meio de espectroscopia Raman em condições de altas pressões. Foi observado que para a monocamada de MoS₂ a intensidade do modo E_{2g} começa a diminuir a partir de pressões acima de 16 GPa. A intensidade decrescente

do modo E_{2g} é atribuída à dominância da tensão de compressão normal na monocamada sob grandes pressões hidrostáticas, o que dificulta o movimento no plano E_{2g} , enquanto o modo vibracional A_{1g} ainda é proeminente em pressões até 30 GPa [103]. Assim como para o modo A_{1g} , o modo E_{2g} também aumenta linearmente. A mudança no comprimento da ligação Mo-S desempenha um papel significativo na determinação do comportamento do modo E_{2g} . À medida que a pressão aumenta, a compressão fora do plano (A_{1g}), torna-se mais favorável do que no plano (E_{2g}), indicando que em pressões mais altas, o movimento transversal do átomo S - S é mais rápido do que o movimento no plano do átomo Mo - S, resultando em uma maior taxa de aumento do modo A_{1g} com a pressão do que o modo E_{2g} [103]. Nayak *et al.* [103] também realizaram estudos em amostras de monocamada $1T'$ - MoS_2 em altas pressões, Figura 30(b). Foi observado que a intensidade dos modos J_1 , A_{1g} e E_{2g} aumentam com a pressão, ocorrendo a fusão dos modos J_3 e E_{2g} . O modo J_1 diminui para pressões acima de 22 GPa, permanecendo apenas os modos J_2 , A_{1g} e E_{2g} dominantes em pressões acima de 27 GPa [103].

Figura 30 – Espectros Raman obtidos em altas pressões para monocamada (a) $2H$ - MoS_2 . (b) $1T'$ - MoS_2 . (c) Frequências Raman dependentes com a pressão. (d) Dependência com a pressão dos modos A_{1g} e E_{2g} .

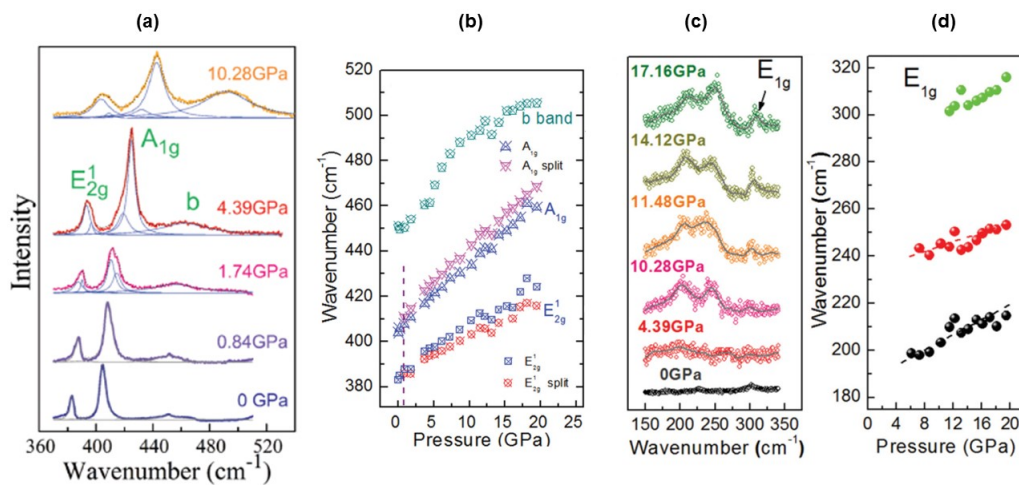


Fonte: Nayak *et al.* [103].

Li *et al.* [77] realizaram estudos em monocamadas de MoS_2 em altas pressões. Foi observado uma deformação estrutural da monocamada de MoS_2 a partir de 0,84 GPa, o que é evidenciado pela separação dos modos E_{2g} e A_{1g} , Figuras 31 (a) e (b). Uma compressão adicional leva a uma transição da fase $1H$ - MoS_2 para uma nova estrutura evidenciada pelo aparecimento de dois novos picos localizados em 200 e 400 cm⁻¹, Figura 15(c), com diferen-

tes coeficientes de pressão. O modo de vibração de baixa frequência tem inclinação de $1,27 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ e o de alta frequência um valor menor, cerca de $0,87 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. A nova estrutura tem uma unidade distorcida dos átomos de S deslizados dentro de uma única camada como a do $1T'$ - MoS_2 . Na Figura 31 (b) é visto claramente que em $1,74 \text{ GPa}$ novos picos emergem para ambos os modos A_{1g} e E_{2g}^1 , e então todos esses modos internos exibem um deslocamento para o azul com o aumento da pressão, mas em taxas diferentes [77].

Figura 31 – (a) Evolução do espectro Raman de monocamada de MoS_2 com a pressão. (b) Dependência com a pressão do modos A_{1g} , E_{2g}^1 e modo b. (c) Espectros Raman monocamada MoS_2 entre 150 e 350 cm^{-1} . (d) Dependência da frequência com a pressão para os três modos da figura (c).

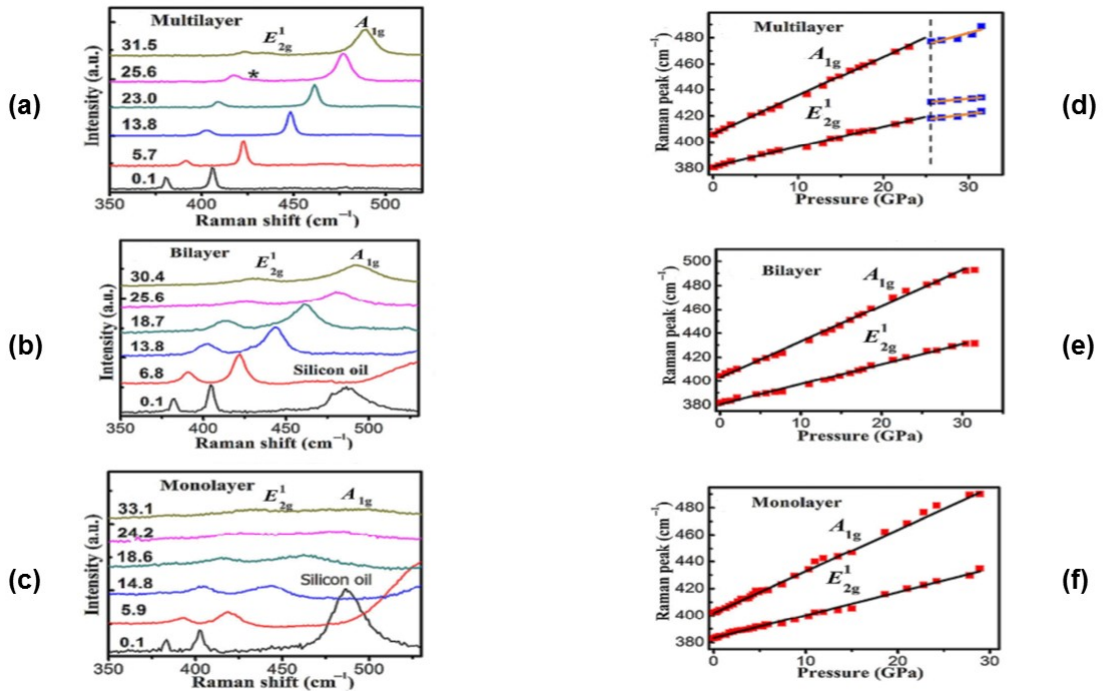


Fonte: Li *et al.* [77].

Cheng *et al.* [101] realizaram estudos de espectroscopia Raman e fotoluminescência em camadas de MoS_2 sob pressões hidrostáticas até $\sim 30 \text{ GPa}$. Um cuidado especial foi tomado para submeter as amostras de monocamada, bicamada, multicamada e *bulk* de MoS_2 , diretamente no meio transmissor sem substrato de suporte na bigorna de diamante, eliminando assim possíveis interferências da interação substrato-filme. A transição de fase de $2H_c$ para $2H_a$ dependente do número de camadas foi observada para a multicamada (~ 200 monocamadas), exibindo uma tendência de transição de fase semelhante ao *bulk*, mas com uma pressão de transição muito maior, $\sim 25,6 \text{ GPa}$. A bicamada exibe a mesma tendência de mudança dos picos com o aumento de pressão, no entanto, nenhum novo pico surge ou ocorreu desdobramento de picos nos espectros Raman em pressões até $30,4 \text{ GPa}$. Nayak *et al.* [103] previu usando modelos teóricos que a pressão de transição de fase para a bicamada seria em $\sim 36 \text{ GPa}$ [101]. O experimento realizado por [101] sugere um enfraquecimento repulsivo entre as camadas mais finas, as interações entre as camadas sob altas pressões determinam as pressões de ativação necessária para a transição de fase. A transição estrutural de $2H_c$ para $2H_a$ é altamente

dependente do número de camadas, e o grau de repulsão entre as camadas pode ser modulado pela manipulação da espessura do filme. Nenhuma transição de fase ocorre na monocamada em pressões abaixo de 30 GPa, não sendo observado novos picos ou desdobramento de picos nos espectros Raman[101].

Figura 32 – Espectros Raman de amostras de MoS₂ (a) multicamadas. (b) bicamada. (c) monocamada em função da pressão. Dependência dos modos E_{2g}¹ e A_{1g} (d) multicamadas. (e) bicamada. (f) monocamada em função da pressão.



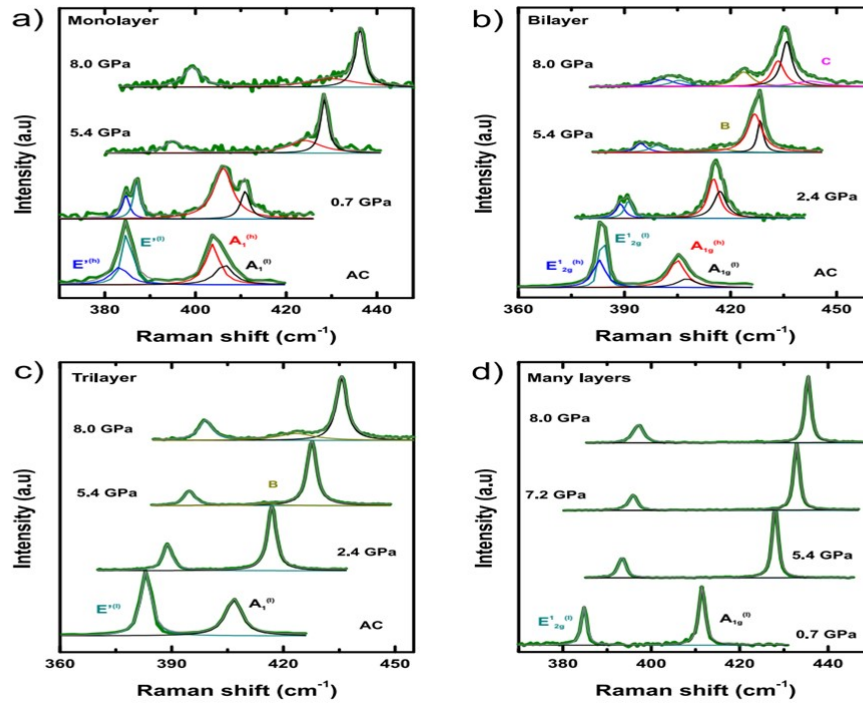
Fonte: Adaptado Cheng *et al.* [101].

Alencar *et al.* [105] realizaram experimentos em altas pressões (até 8 GPa) com amostras em monocamada, bicamada, tricamada e muitas camadas de MoS₂, suportadas em SiO₂. Para amostras de monocamada, em condições ambientes, os modos vibracionais A_{1g} e E_{2g}¹ são bem ajustados. Foi identificado as componentes dos modos vibracionais como: E_{2g}^{1(h)} (E^{'(h)}), E_{2g}^{1(l)} (E^{'(l)}), A_{1g}^(h) (A₁^h) e A_{1g}^(l) (A₁^l), onde o sufixo é considerado como em "alta conformação"(h) e "baixa conformação"(l). Esses picos aparecem devido à interação com o substrato para regiões da amostra que estão com alta conformação, ou seja boa adesão ao substrato. Com o aumento da pressão, a razão de intensidade entre as componentes "(h)" e "(l)" evoluem [105].

Para a amostra de monocamada a intensidade da componente "(h)" torna-se mais fraca após 0,7 GPa com o pico E^{'(h)} tornando-se indetectável acima de 1,6 GPa. Para a tricamada e a amostra de muitas camadas (que podem ser tratados como *bulk*) não foi observado desdobramento dos modos. Para as amostras de bicamada e tricamada é observado um pico, que é chamado de "B" é visível a partir de 5 GPa com sua intensidade aumentando com a pressão.

Também é observado para a amostra de bicamada um pico de intensidade fraca e amplo ao lado do modo $A_{1g}^{(l)}$, aparecendo a partir de 7,2 GPa, chamado de pico "C"[105].

Figura 33 – Espectros Raman do MoS₂ em diferentes valores de pressão. (a) Monocamada, (b) Bicamada, (c) Tricamada e (d) Muitas camadas.



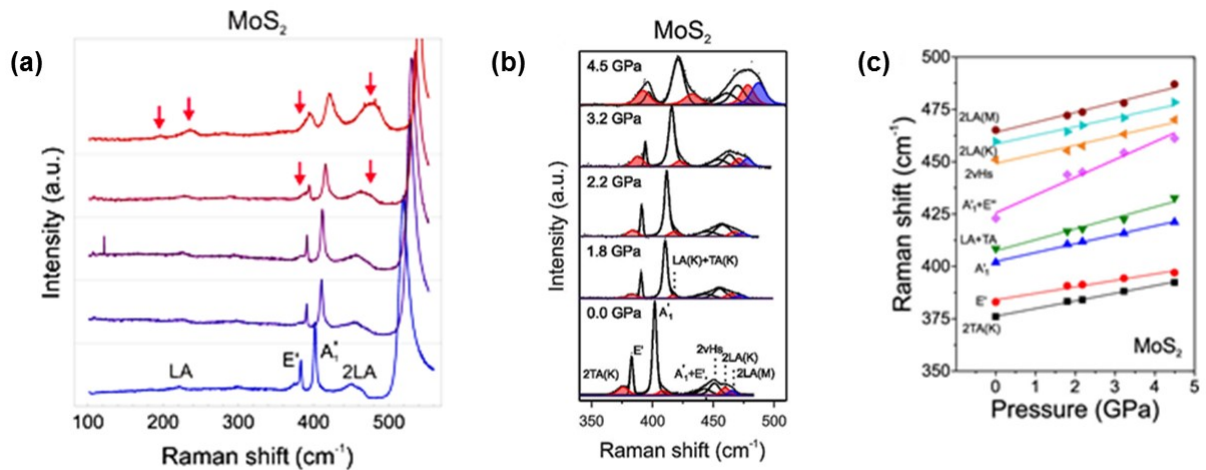
Fonte: Alencar *et al.* [105].

A estrutura eletrônica dos TMDs também exibe outros mínimos de banda de condução com propriedades semelhantes, os vales Q/Q'. O espalhamento intervala K-Q permite fenômenos físicos interessantes, incluindo a supercondutividade multivales, mas esses efeitos são normalmente prejudicados nos TMDs monocamada, devido à grande diferença de energia K-Q (ΔE_{KQ})[106]. Pimenta Martins *et al.*[106] realizaram estudos em amostras de monocamada de MoS₂ e WSe₂ usando altas pressões para ajustar as suas propriedades eletrônicas e utilizando espalhamento multivales por meio de espalhamento Raman de dupla ressonância (DRR). Em ambos os sistemas, foi observado um aumento induzido pela pressão das bandas de dupla ressonância LA e 2LA, o que pode ser atribuído a uma abertura de *band gap* e diminuição do ΔE_{KQ} . Cálculos de primeiros princípios e medidas de fotoluminescência reforçam essa interpretação [106].

Na referência [106] foi dada importância a análise nos modos Raman de primeira ordem: E' e A'₁ do MoS₂, e nos modos DRR: LA e 2LA. Como esperado, as frequências de todos os modos mudam para o azul com o aumento da pressão, devido ao endurecimento do fônon induzido pela deformação compressiva, Figura 34(a). Pode-se observar também o aumento da intensidade das bandas LA e 2LA à medida que a pressão aumenta, tornando-se bem pronunciada acima de 3,2 GPa. A intensidade de todos os modos do tipo DRR é aumentada

quando comparada com as bandas de primeira ordem. É notado um aumento dos modos 2TA(K) e LA(K)+TA(K), além dos modos 2LA, Figura 34(b) e (c) [106].

Figura 34 – (a) Espectros Raman da monocamada de MoS₂ em função da pressão.(b) Evolução do espectro Raman da monocamada de MoS₂ em função da pressão. (c) Frequências Raman em função da pressão MoS₂.



Fonte: Adaptado de Pimenta Martins *et al.* [106].

O mecanismo para explicar o aumento de intensidade induzido pela pressão para as bandas DRR (LA e 2LA) pode ser explicado pela Ref. [106]. A banda LA é ativada devido à presença de defeitos, levantando a hipótese de que o seu aumento está associado ao aumento de desordem do sistema a medida que a pressão aumenta [106]. Segundo Pimenta Martins *et al.*[106], a desordem pode surgir, por exemplo, de deformações devido à hidrostaticidade do meio, onde vários aspectos indicam que os efeitos crescentes da desordem são desprezivelmente pequenos devido as seguintes características dos dados: (i) evolução linear da pressão das frequências Raman, desvios do comportamento linear são esperados sob a presença de componentes de cisalhamento, (ii) escolha do meio transmissor de pressão, como o metanol/etanol 4:1 e (iii) homogeneidade do sinal Raman na pressão máxima [106]. Para os autores da Ref.[106] a evidência clara da falta de um aumento significativo da desordem, é que o aumento da banda LA é acompanhado do aumento da banda 2LA. Se a desordem estivesse aumentado nesse sistema a intensidade da banda 2LA deveria diminuir e eventualmente desaparecer para a densidade de defeitos. O alargamento observado nas bandas de primeira ordem para o MoS₂ está associado com a proximidade com as condições de ressonância [106].

3 MATERIAIS E CARACTERIZAÇÃO

3.1 Preparação da amostra

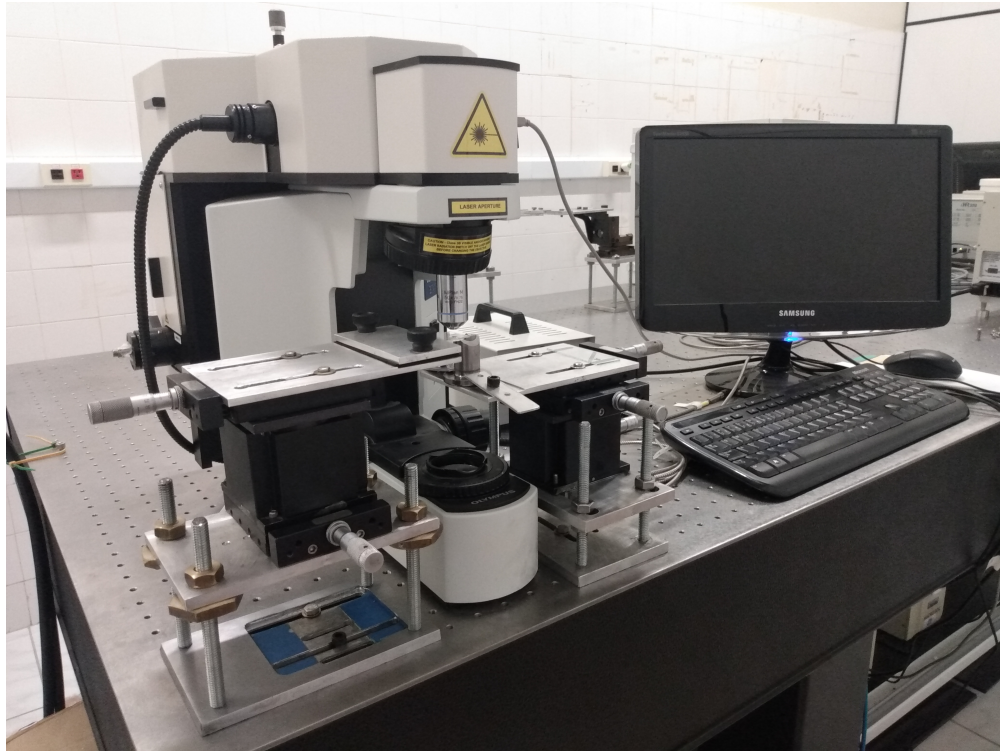
Para a obtenção da monocamada e muitas camadas de WSe_2 e MoS_2 foi utilizado a técnica de esfoliação mecânica do cristal natural. Este método consiste em depositarmos fitas adesivas paralelas à superfície do cristal e posteriormente separá-las [24]. Foram transferidos *flakes* para um substrato de Polidimetilsiloxano (PDMS) onde as amostras de WSe_2 e MoS_2 foram caracterizadas para a confirmação da presença da monocamada desses materiais. A confirmação da presença de monocamada nas amostras esfoliadas foi realizada utilizando o contraste óptico no microscópio (inspeção visual) e medidas de espectroscopia Raman e fotoluminescência (PL) em condições de temperatura em pressão ambientes. A amostra de WSe_2 foi transferida diretamente sobre o platô do diamante. Por outro lado, a amostra de MoS_2 foi transferida sobre um flake de grafite, que foi depositado no platô do diamante. O uso do grafite como substrato para o MoS_2 é para melhorar a intensidade do sinal Raman e minimizar a tensão induzida pela deformação do substrato sob alta pressão. Este último é justificado pela fraca interação entre as camadas de grafite e MoS_2 [25], favorecendo a interação do meio transmissor de pressão (PTM) e a camada de MoS_2 , mantendo a amostra basicamente não ligada ao substrato [120], além do maior módulo *bulk* no plano do grafite em relação ao MoS_2 (aproximadamente 7x maior) [26, 105, 115].

As medidas de espectroscopia Raman e PL em condições ambientes e de altas pressões foram realizadas no espectrômetro Witec Alpha 300. Para essas medidas, foram utilizadas uma grade de difração de 1800 linhas/mm para as medidas de espectroscopia Raman e de 600 linhas/mm para as medidas de PL. As energias (comprimentos de onda) dos LASERS utilizados para excitar os espectros foram de 1,96 eV (632,8 nm) e 2,33 eV (532 nm). Os experimentos foram realizados utilizando lente objetiva de 20X (abertura numérica (NA) = 0,35), em um primeiro experimento, e lente de 50X NA 0,40 em um segundo experimento. A potência dos LASERS foi de 3,0 mW, para as energias de 1,96 eV e 2,33 eV, no primeiro experimento e de 2,38 mW e 2,54 mW para as energias de 1,96 e 2,33 eV, respectivamente, no segundo experimento. O sistema foi calibrado usando o pico Raman característico do Silício que é observado em $520,7 \text{ cm}^{-1}$. Após o ciclo de pressão foram realizados mapeamentos da amostra de WSe_2 através medidas de espectroscopia Raman e PL. Para esses mapeamentos foram utilizados os seguintes parâmetros: uma lente de 100x (NA = 0,9), energia de excitação de 2,33 eV e potência do LASER ajustada em 221 uW.

O processo de transferência dos substratos contendo WSe_2 e MoS_2 para a célula

de pressão não é trivial e realizamos algumas tentativas sem sucesso. Tal fato nos motivou a montar um sistema eficiente de transferência para aumentarmos as chances de sucesso pra inserir de forma adequada o WSe_2 e MoS_2 (e amostras 2D de uma forma geral) no interior da célula. Na Figura 35 mostramos o sistema de transferência que desenhamos e montamos junto ao microscópio e que está em pleno funcionamento.

Figura 35 – Sistema de transferência montado para transferir o substrato com material 2D para a célula de pressão.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.2 Célula de Pressão

A célula de bigorna de diamante, Figura 36(a), (DAC - *Diamond Anvil Cell*) é o dispositivo mais utilizado e versátil para a realização de experimentos em condições de altas pressões hidrostáticas. Essa técnica tem ajudado a descobrir novos estados da matéria e a compreender princípios físicos básicos dos fenômenos em altas pressões [27].

Em comparação a outros métodos como temperatura, tensão uní e biaxial, a DAC é uma ferramenta poderosa para produzir pressão ultra-alta, que pode ajustar as propriedades dos materiais 2D por meio da engenharia de suas interações de van der Waals (vdW), comprimentos de ligações, ângulos e energias dos estados eletrônicos [41].

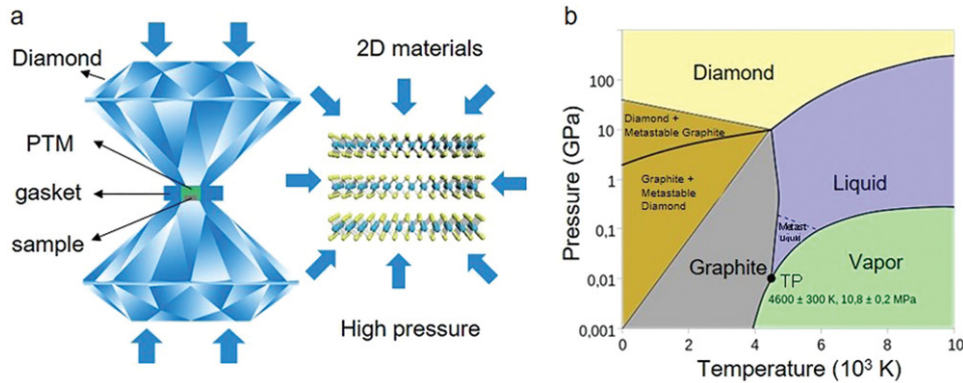
A DAC é composta por duas bigornas de diamante, uma gaxeta e uma câmara para a amostra. O diamante atua como substrato quimicamente inerte, que não apenas tem alta dureza, mas também uma temperatura de transição de fase bem elevada (ou seja 4200 K e 10 GPa, Figura 36(b)) que é difícil de alcançar. Além disso é transparente para comprimentos de onda desde o infravermelho até os raios-X e gama, tendo baixa luminescência a alta eficiência de transmissão da luz. O compartimento da amostra, feito como um buraco na gaxeta, abriga a amostra a ser estudada, um microcristal de rubi e o meio transmissor (PTM). O PTM é fundamental para gerar uma compressão uniforme na amostra em estudo. Podemos classificar os meios transmissores de pressão como 1) sólidos macios, líquidos (metanol e etanol); 2) solventes (por exemplo, óleo de silicone, álcoois, flúor); 3) gases nobres (por exemplo, Ne, He e Xe). Além disso, o PTM influencia o nível de deformação, a anisotropia da pressão e os gradientes dessa grandeza sobre os materiais. Para evitar que o PTM reaja com os materiais em estudo, principalmente os nanomateriais, eles são normalmente quimicamente inertes [41].

A amostra é colocada entre faces opostas, planas e paralelas, de duas bigornas de diamante, onde são pressionadas quando uma força é submetida pelas faces dos diamantes. A amostra é imersa em um meio transmissor de pressão que preenche totalmente a câmara da amostra. Nos nossos experimentos utilizamos a mistura metanol-etanol na proporção 4:1 como meio transmissor de pressão. A célula DAC permite atingir altos valores de pressão, pois o diâmetro das bigornas de diamante é bem pequena (da ordem de $350 \mu\text{m}$) [27, 28].

A gaxeta é feita de um material metálico resistente e tem a função de limitar o volume da amostra através de uma cavidade com diâmetro de cerca de $150 \mu\text{m}$. Junto da amostra, dentro desse compartimento é inserido microcristais de rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$), que tem como função aferir a pressão no interior da cavidade por meio da dependência da energia das linhas de luminescência do Cr^{3+} em função da pressão [28].

Os valores de pressão são calculados através da energia das linhas de luminescência do Rubi, cujo comportamento segue a equação 3.1, que é válida até 80 GPa com uma incerteza

Figura 36 – (a) Esquema da célula de bigorna de diamante (DAC). (b) Diagrama de fases do Carbono.



Fonte: Zhang et al [41]

de 5%. Na equação 3.1 a pressão é obtida em GPa, sendo $\Delta\lambda$ a variação do comprimento de onda da emissão do pico mais intenso do rubi e $\lambda_0 = 694,2nm$ (o comprimento de onda à pressão 1 atmosférica) [29, 88]:

$$P(GPa) = \frac{1904}{7,665} \left(\left[1 + \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right) \right]^{7,665} + 1 \right). \quad (3.1)$$

Em experimentos de espectroscopia Raman é mais comum usarmos número de onda relativo ($\bar{\nu}$) no lugar de comprimento de onda (λ) absoluto. Portanto, a equação anterior deve ser expressa em termos de comprimento de onda do laser (λ_{laser}) usado para excitar o rubi e $\bar{\nu}$. Reescrevendo a equação 3.1 da seguinte forma: [29, 88],

$$P(GPa) = \frac{1904}{7,665} \left[\left(\frac{\lambda_f}{\lambda_0} \right)^{7,665} - 1 \right]. \quad (3.2)$$

onde λ_f e λ_0 são os comprimentos de onda inicial e final da emissão do pico mais intenso do rubi. Usando a relação [88]

$$\bar{\nu} = \frac{10^7}{\lambda_i}. \quad (3.3)$$

sendo $i = 0$ ou $i = f$ para a pressão inicial ou final e $\bar{\nu}$ dado em (cm^{-1}). Em espectroscopia Raman o número de onda relativo é dado por [88]

$$\Delta\bar{\nu}_i = \frac{10^7}{\lambda_{laser}} - \bar{\nu}_i. \quad (3.4)$$

O $\bar{\nu}_i$ é o deslocamento relativo da banda de emissão do pico de maior intensidade do rubi em relação a ν_{laser} , e λ_{laser} é o comprimento de onda do laser usado para excitar o rubi. Realizando a substituição da equação 3.4 em 3.2, temos que a pressão é dada pela equação [88]

$$P(GPa) = \frac{1904}{7,665} \left[\left(\frac{\frac{10^7}{\lambda_{laser}} - \Delta\bar{\nu}_0}{\frac{10^7}{\lambda_{laser}} - \Delta\bar{\nu}_f} \right)^{7,665} - 1 \right] \quad (3.5)$$

com $\Delta\bar{\nu}_i$ e λ_{laser} em unidades de cm^{-1} e de nm, respectivamente.

A expressão para a pressão, a equação 3.5 é mais apropriada para um experimento Raman em altas pressões, visto que os parâmetros que possuímos ao iniciar o experimento são o comprimento de onda do laser e a frequência relativa da emissão da banda de maior intensidade do rubi para determinado comprimento de onda de excitação. Sendo assim, conhecendo esses dois parâmetros, basta medirmos o valor de $\Delta\bar{\nu}_f$ para cada ponto de pressão para obter o valor de pressão dentro da câmara [88].

3.3 Cálculos computacionais

Os cálculos *ab initio* realizados e que deram suporte à interpretação nas medidas de amostras de monocamada, tricamada e muitas camadas de MoS_2 foram realizados usando o método da teoria do funcional densidade (DFT) [131, 132], implementado no código da Iniciativa Espanhola para Simulações Eletrônicas com Milhares de Átomos (SIESTA) [120, 133, 134], que usa a base de dados uma combinação linear de orbitais atômicos para descrever as propriedades estruturais e eletrônicas de materiais [120]. Usamos a aproximação de gradiente generalizado com vdW-DF1 [135, 136] como o potencial de troca e correlação e a fim de fornecer a descrição da interação núcleo-valência, os pseudopotenciais foram modelados dentro do *Troullier-Martins* de norma condensada [137] esquema de Kleinman-Bylander [138] de forma fatorada [120]. Os orbitais de *Kohn-Sham* foram expandidos em um conjunto de base duplo- ζ . O deslocamento de energia de $0,05R_y$ foi utilizado para definir o raio de corte para as funções de base, enquanto o corte da malha de energia, que corresponde à um grid no espaço real, foi escolhido um valor de $300R_y$ [139]. Uma amostragem da B_Z foi realizada usando o esquema de *Monkhorst Pack* [140] com malha de $15 \times 15 \times 4$ pontos-k para otimizações estruturais e com malha de $30 \times 30 \times 4$ pontos-k para cálculos de estrutura eletrônica, que foram escolhidos para obter uma boa descrição dos níveis de energia [120].

4 RESULTADOS

4.1 Espectroscopia Raman do Disseleneto de Tungstênio

A espectroscopia Raman é considerada uma técnica eficiente para a caracterização de cristais bidimensionais, permitindo obter informações não somente sobre vibrações da rede, mas também das propriedades eletrônicas por meio do efeito Raman ressonante. O espectro Raman da monocamada de WSe_2 em condições ambientes de temperatura e pressão é caracterizado por dois modos vibracionais principais de primeira ordem (simetria A_{1g} e E_{2g} e pertencentes ao ponto Γ) e o fônon $\text{LA}(\text{M})$, e uma série de modos vibracionais de 2ª ordem, como mostra a Figura 37. O modo A_{1g} origina-se da vibração transversal dos átomos Se - Se e o modo E_{2g} origina-se da vibração longitudinal dos átomos W - Se em direções opostas. Vale ressaltar que assumimos aqui a atribuição desse modos de vibração como sendo as mesmas atribuídas ao *bulk* WSe_2 , que pertence ao grupo espacial D_{6h}^4 . A banda em torno de 260 cm^{-1} é comumente chamada de 2LA na literatura. Entretanto ela é composta por pelo menos três componentes, as quais são rotulados por $2\nu\text{Hs}$, $2\text{LA}(\text{M})$, $2\text{LA}(\text{K})$. Os modos $\text{LA}(\text{M})$ e $\text{LA}(\text{K})$ (e seus sobretons) são provenientes do ramo longitudinal acústico (LA) de fônon nos pontos M ou K (contorno) da zona de Brillouin, sendo geralmente ativado por desordem estrutural da rede [39]. A componente $2\nu\text{Hs}$ está relacionada ao espalhamento causado por dois fônons, decorrente de uma singularidade de *van Hove* (νHs) localizada no ponto de sela na densidade de estados de fônons. Essa singularidade encontra-se entre os pontos K e M do ramo da dispersão de fônons longitudinal acústico (LA).

Figura 37 – Espectro Raman de monocamada de WSe_2 (1L- WSe_2) obtido com excitação de 532nm.

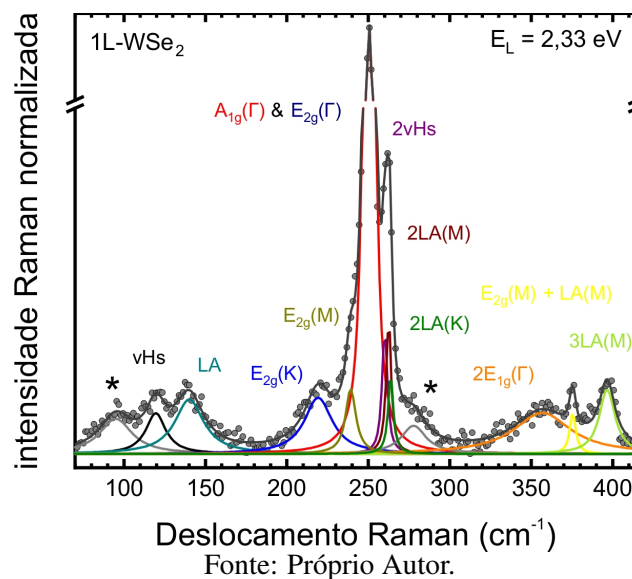
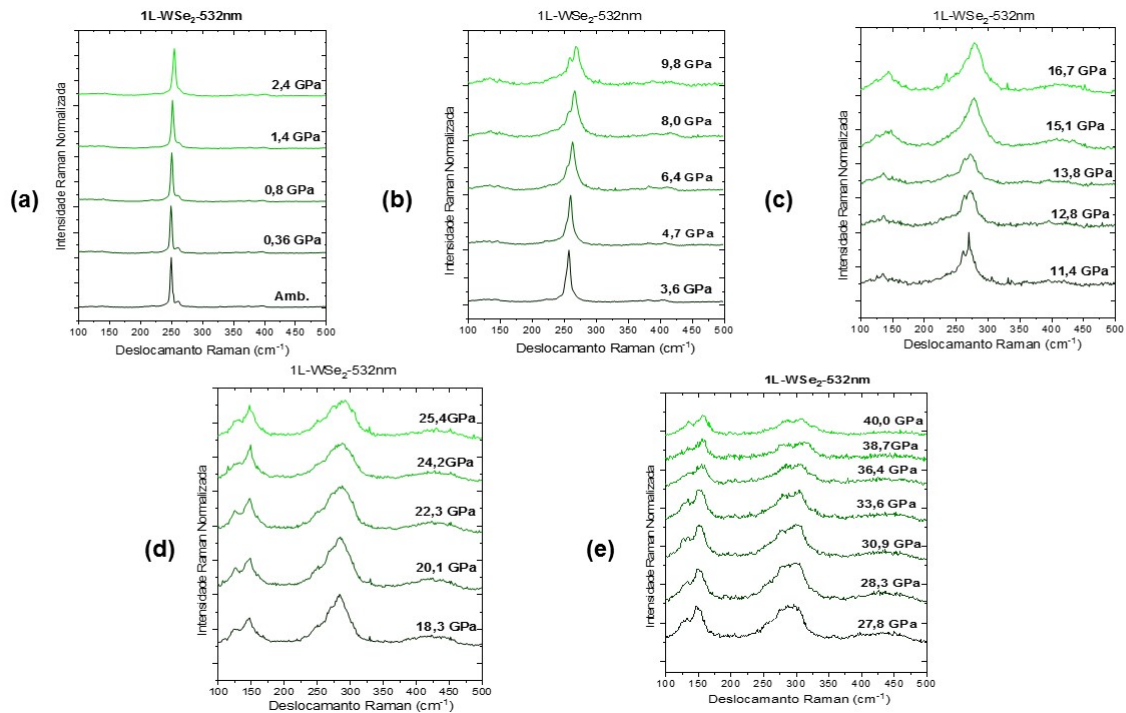


Figura 38 – Espectro Raman de monocamada de WSe₂ (1L-WSe₂) obtido com excitação de 532 nm em função da pressão hidrostática.

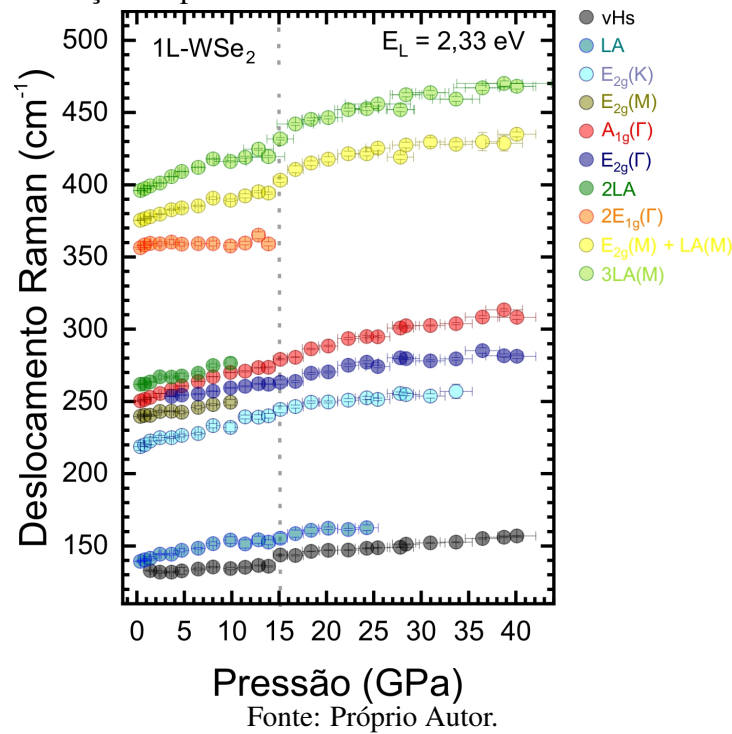


Fonte: Próprio Autor.

Na figura 38 mostramos a evolução do espectro Raman de 1L-WSe₂ com a variação de pressão. Podemos observar que todos os modos Raman (de primeira e segunda ordem) se alargam (aumento da largura de linha) e se deslocam para altas frequências com o aumento da pressão. Além disso, a intensidade dos modos de vibração de segunda ordem intensifica-se de forma mais pronunciada para pressões acima de 15 GPa (tal resultado será discutido no parágrafo seguinte). Os ajustes do perfil espectral foram realizados utilizando funções Lorentzianas, segundo Ref. [37]. Por outro lado, embora tenhamos ajustado a banda 2LA com três componentes em pressão ambiente, para obter uma análise mais confiável desta banda, utilizamos apenas uma função *Voigt*[106] para ajustar a banda 2LA em toda a janela de pressão. A Figura 39 mostra a frequência Raman em função da pressão dos modos de vibração discutidos acima. Todos os modos apresentam um comportamento monotônico e crescente com a pressão até aproximadamente 15 GPa (marcado com uma linha tracejada). Nessa pressão há uma descontinuidade no coeficiente de pressão de todos os modos. Analisando o comportamento da banda do rubi (Figura 40), percebe-se que nessa pressão há uma transição vítrea, que altera drasticamente as condições de hidrostaticidade do experimento. Essa transição de fase do PTM induz componentes de *strain* na estrutura da monocamada de WSe₂ e conseqüentemente muda o $\partial\omega/\partial P$ de cada fônon [39].

O aumento da intensidade dos modos de segunda ordem, e em específico o modo LA (e seu sobretom) com o aumento da pressão foi estudado na referência [39] e mais recen-

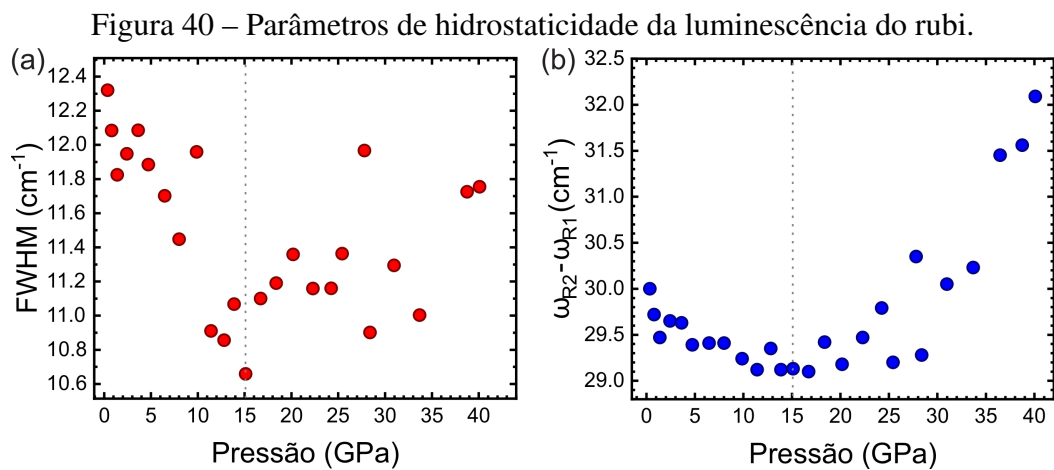
Figura 39 – Evolução das frequências Raman de monocamada WSe₂ (1L-WSe₂) obtidas com excitação 532 nm em função da pressão hidrostática.



temente na Ref. [106]. Além do regime de pressão em que há a intensificação dos modos de segunda ordem, os autores divergem na interpretação do resultado. Pimenta Martins [106] *et al.* atribuíram a intensificação dos modos de segunda ordem em função da pressão a um efeito de espalhamento Raman de dupla ressonância (DRR). O aumento da pressão sintoniza ambas a ressonância do éxciton B e a transição indireta entre os pontos (K - Q) da primeira zona de Brillouin (abertura do *gap* direto no ponto K e a diminuição do ΔE_{KQ}). Por outro lado, Gong *et al.*[39] atribuíram o ganho de intensidade dos modos de segunda ordem à desordem estrutural, pois a intensidade do modo LA está intimamente relacionada ao grau de desordem da rede cristalina da amostra [142]. De modo geral, os defeitos de rede e a dopagem não intencional são as raízes mais prováveis para o surgimento de um pico LA em condições de pressão ambiente [39]. À medida que ocorre o aumento da pressão, a quantidade de dopagem permanece inalterada, e, portanto, o aumento do pico LA não deve ter origem por dopagem, mas sim por meio da distorção da rede induzida por pressão [39].

Em geral, para experimentos de altas pressões, é comum considerar que uma pressão hidrostática ou quase-hidrostática é transferida do meio transmissor de pressão para a amostra. Para um material lamelar na forma *bulk* (3D), este conceito é perfeitamente aplicado, já que o PTM envolve toda a amostra. No entanto, no caso de sistemas 2D é comum estudá-los sob o efeito da pressão com eles depositados em substratos. Em tal situação, a suposição de pressão hidrotática não é válida, uma vez que a deformação do substrato por efeito da pressão transfere

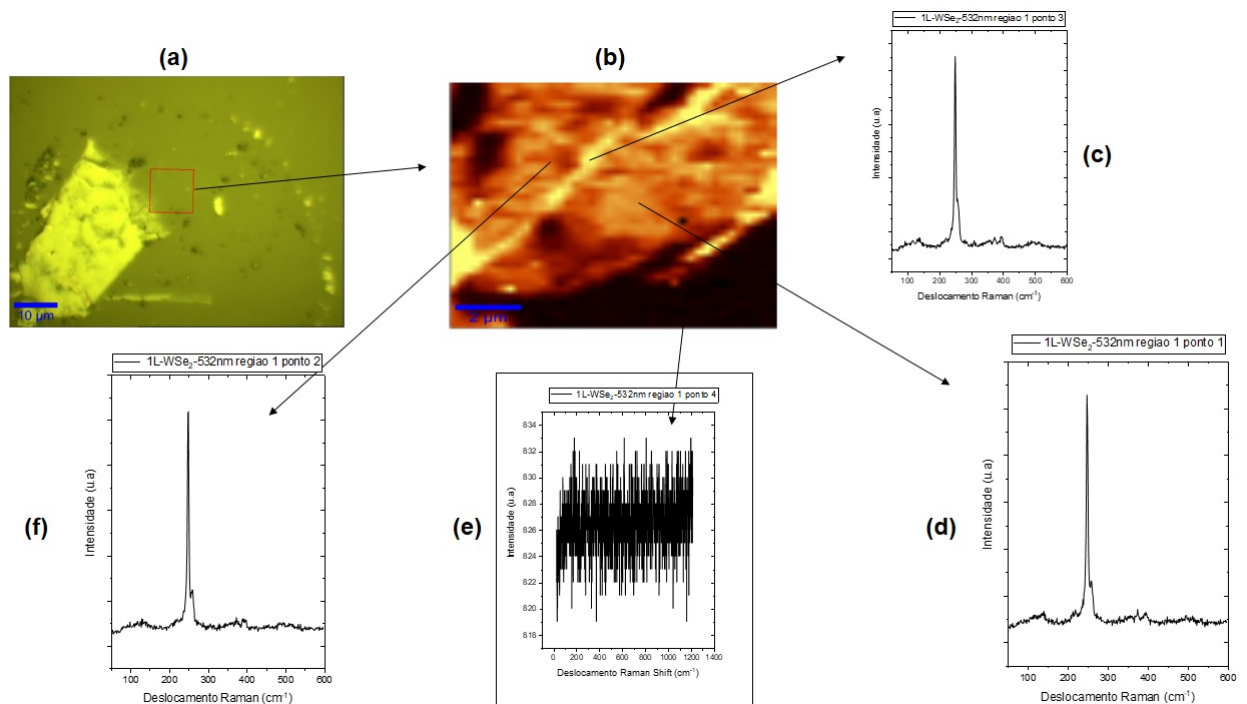
uma tensão biaxial no plano do material 2D para regiões em perfeita adesão, dependendo da relação entre os módulos *bulk* entre a amostra e substrato [105, 113, 115]. Quando o substrato tem módulo *bulk* no plano muito maior que à amostra (no nosso caso o 1L-WSe₂), a transferência de *strain* tende a zero. No caso do MoS₂ depositado em SiO₂, foi demonstrado que a transferência de *strain* através da deformação do substrato é considerável, sendo primordial na evolução estrutural do TMD [105]. Em ambos os estudos acima (Ref. [39] e [106]), os autores utilizaram SiO₂ como substrato para depositar a monocamada de WSe₂, de modo que uma componente de *strain* induzido pela deformação do substrato está presente. Como consequência dessa componente extra de *strain*, nesses trabalhos, a intensificação dos modos de segunda ordem acontecem em pressões abaixo da pressão observada em nossos resultados. Na Ref. [106], os modos LA e 2LA possuem em 3,5 GPa intensidades aproximadamente a metade do modo A_{1g}. Já na Ref. [39], o modo LA tem a metade da intensidade do modo A_{1g} em 12,2 GPa. Em nosso experimento, o modo LA só terá a metade da intensidade do modo A_{1g} em aproximadamente 22,3 GPa. Em nosso experimento usamos o diamante como substrato para depositar a amostra de 1L-WSe₂, de modo que a componente de *strain* induzida pelo diamante é aproximadamente 12x menor do que o *strain* experimentado pela 1L-WSe₂ quando depositado em substrato de SiO₂. Por outro lado, quando o PTM se torna não hidrostático, o efeito do *strain* (agora devido ao PTM) rapidamente aumenta a intensidade do modo LA.



Outro fator que corrobora para a interpretação de que a intensificação do modo LA induzido por defeito estrutural é a formação de rugas na amostra 1L-WSe₂ após o ciclo de pressão, como mostrado nas Figuras 41 e 42. A Figura 41(b) mostra um mapa Raman do modo A_{1g} da 1L-WSe₂ obtido da região marcada por um quadrado vermelho na Figura 41(a). Nesse mapa, regiões mais claras indicam o modo A_{1g} mais intenso. É nítido a presença de rugas ao longo da monocamada (linhas mais claras no mapa Raman) que intensificam o modo A_{1g}. Nessas rugas é possível observar a presença do modo B_{2g}, proibido em monocamada de WSe₂,

porém ativo devido à quebra de simetria provocada pela ruga. A Figura 42(b) mostra um mapa Raman do modo B_{2g} onde podemos observar que esse modo só aparece nas rugas. Além disso, considerando que para sintonizar a ressonância dos modos de segunda ordem é necessário que todo o processo de espalhamento seja ressonante (transição direta no ponto K e indireta entre K-Q), deveríamos ter uma mudança de transição eletrônica direta para indireta acima de 20 GPa. Entretanto, de acordo com as Refs. [39, 106] e [146] essa transição ocorre entre 2 a 4 GPa, muito distante da pressão que observamos o aumento da intensidade do modo LA. Assim, nós atribuímos o aumento da intensidade dos modos de segunda ordem ao efeito da desordem estrutural induzido por *strain*, que por sua vez é intensificado pela perda de hidrostaticidade do meio transmissor de pressão.

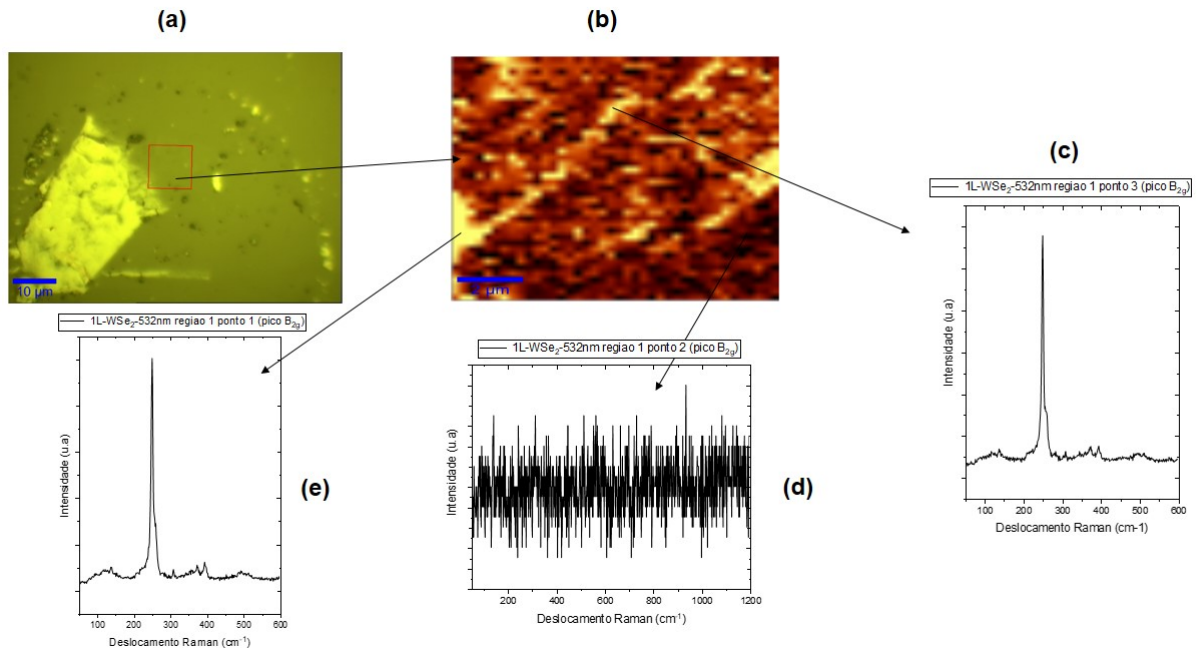
Figura 41 – Imagem do mapeamento por meio de espectroscopia Raman para a monocamada de WSe_2 após o ciclo de pressão hidrostática.



Fonte: Próprio Autor.

As Figuras 43(a) e (b) mostram os espectros do WSe_2 na forma de *bulk* excitados com energias de 2,33 eV e 1,96 eV, respectivamente. Cada modo de vibração foi ajustado com uma função Lorentziana. Em ambos os espectros, os modos $E_{2g}(\Gamma)$ e $A_{1g}(\Gamma)$ são praticamente degenerados (assim como na 1L- WSe_2), com frequências praticamente idênticas, situando-se em torno de 249 e 251 cm^{-1} , respectivamente. Outro modo de primeira ordem é observado em 308 cm^{-1} , rotulado por $B_{2g}(\Gamma)$. Além desses modos de primeira ordem no centro da zona de Brillouin, outros modos de segunda ordem e sobretons são observados e rotulados de acordo com a Ref. [33]. $E_{2g}(K)$ e $E_{2g}(M)$ centrados em respectivamente 225 e 242 cm^{-1} , 2vHs, 2LA(M) e 2LA(K), centrados respectivamente em 258, 260 e 263 cm^{-1} , vHs, LA(M) e LA(K),

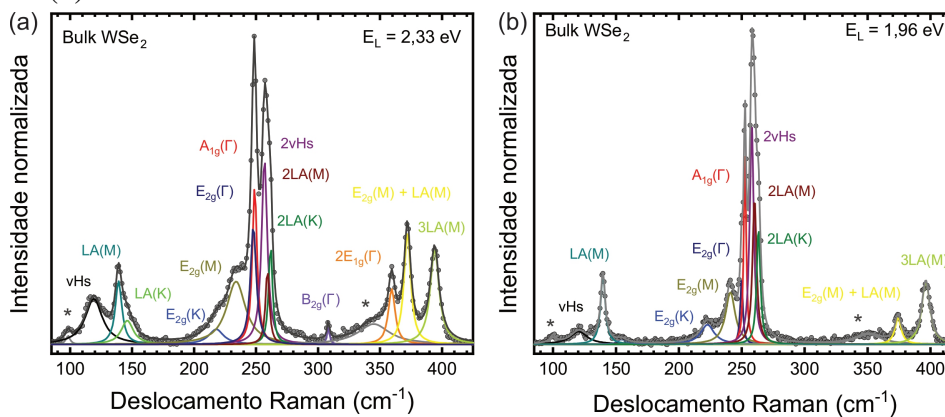
Figura 42 – Imagem do mapeamento por meio de espectroscopia Raman da monocamada de WSe₂ em relação ao modo B_{2g}.



Fonte: Próprio Autor.

centrados em aproximadamente 120, 139, 146 cm⁻¹, 2E_{1g}(Γ), E_{2g}(M)+LA(M) e 3LA(M), centrados respectivamente em 360, 371, 394 cm⁻¹.

Figura 43 – Espectro Raman do *Bulk-WSe₂* excitado com comprimentos de onda de 532 nm (a) e 633 nm (b).

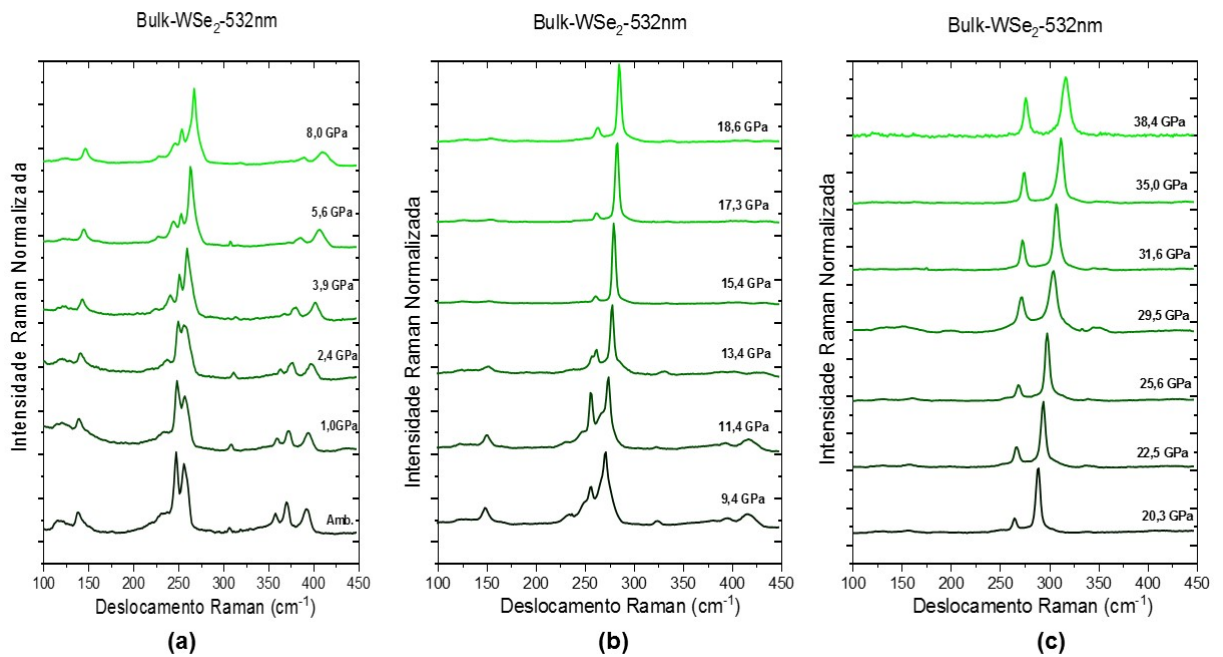


Fonte: Próprio Autor.

A Figura 44 mostra os espectros Raman do *bulk WSe₂* excitados com energia de 2,33 eV. Além do deslocamento dos modos para altas frequências, o espectro sofre mudanças significativas na região de 200 - 300 cm⁻¹ à medida que a pressão aumenta. A banda “2LA” reduz de intensidade rapidamente, além do aparecimento de alguns picos. Para análise mais detalhada do comportamento de cada modo de vibração, ajustamos o espectro Raman de acordo com a Figura 44 para cada valor de pressão e construímos o gráfico da frequência de cada pico

em função da pressão, Figura 45. Vale ressaltar que a banda “2LA” foi ajustada com apenas uma componente *Voigt* em todo o intervalo de pressão, de forma similar a 1L-WSe₂. Em geral, todos os modos evoluem com a pressão de forma monotônica e aproximadamente linear, mesmo após a perda de hidrostaticidade do PTM em aproximadamente 13,5 GPa (linha tracejada na Figura 45).

Figura 44 – Espectros Raman medidos no *Bulk-WSe₂* excitado com comprimentos de onda de 532 nm em função da pressão hidrostática.



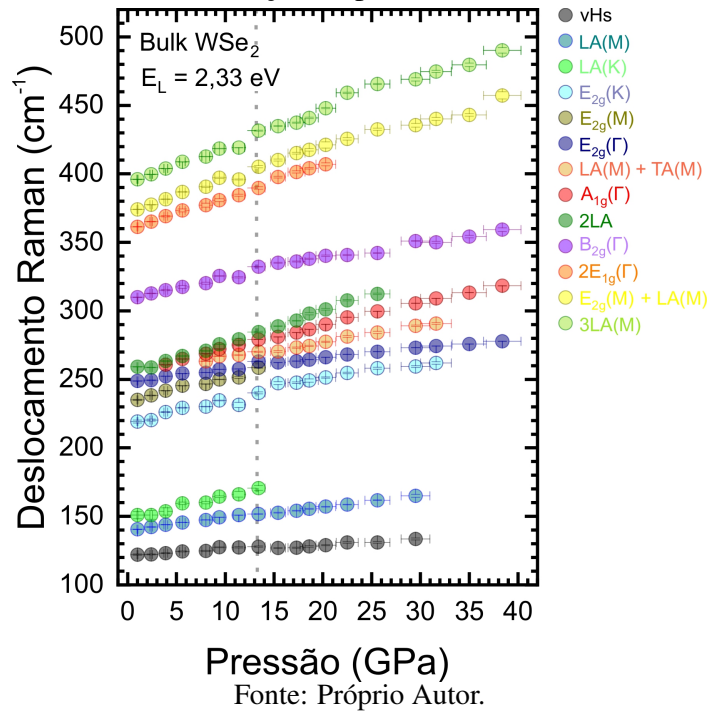
Fonte: Próprio Autor.

Além disso, para a pressão de 3,9 GPa a “degenerescência” dos modos A_{1g} e E_{2g} é quebrada devido às diferentes respostas desses modos à variação de pressão. O modo A_{1g} corresponde às vibrações atômicas ao longo da direção do eixo c , que diminui com a pressão a uma taxa muito mais rápida do que ao longo do eixo a [37, 38]. Em estudos recentes na literatura [38, 108], utilizando difração de raios-X, a fase 2H-WS₂ na forma *bulk* observou-se que o eixo a diminui 3,8% e o eixo c diminui 10,2% quando a pressão atinge valores de 25,5 GPa. Isso significa claramente que a direção c é muito mais compressível do que a direção a . A maior taxa de compressão na direção c pode ser atribuída às interações entre os planos calcogênio adjacentes, que são fracamente ligados pela força de van der Waals ao longo do eixo c , enquanto que as ligações no plano são do tipo covalentes [38]. Em 8,0 GPa podemos observar o surgimento de um ombro do lado esquerdo do pico do modo A_{1g} , em aproximadamente 263 cm⁻¹. Para o *bulk* MoS₂, um pequeno ombro à esquerda do modo A_{1g} também foi observado [126]. Este pequeno ombro foi atribuído a uma combinação de fônons LA e TA nas proximidades do ponto M [rotulado por LA(M)+TA(M)] e originada por uma fraca interação elétron-fônon. Conside-

rando a semelhança entre a dispersão de fônons entre MoS₂ e WSe₂ [106], atribuíremos aqui o aparecimento do ombro em 263 cm⁻¹ à combinação de fônon LA(M)+TA(M). Entretanto, estudos mais detalhados, como os da Ref. [126] devem ser realizados para uma descrição mais precisa da identificação dessa banda.

Xuefei *et al.* [37] também estudaram o efeito da pressão no *bulk* WSe₂. Para a região de pressão de 0-12 GPa e ambos os resultados estão em bom acordo. Entretanto, acima de 12 GPa, nossos resultados divergem significativamente. A Figura 44 mostra uma drástica redução da intensidade do modo E_{2g} (em comparação ao modo A_{1g}) até 25 GPa. Por outro lado, os resultados da Ref. [37] mostram um aumento na intensidade do modo E_{2g} até aproximadamente 20 GPa. Além disso, em 28 GPa os autores observam o surgimento de um novo pico à direita dos modos E_{2g}, e em 35,8 GPa o surgimento de um novo pico à direita do modo A_{1g}. Os autores atribuem essas mudanças espectrais a uma transição de fase isoestrutural (de 2H_c para 2H_a) induzida por pressão por meio do deslizamento entre camadas adjacentes, começando em 28,5 GPa e não sendo completada até cerca de 60 GPa. Nossos resultados não apresentam nenhum indício de transição de fase, desde que não observamos nenhum desdobramento dos modos E_{2g} e A_{1g} acima de 12 GPa. Além disso, um outro estudo de DRX realizado por Selvi *et al.* [59], eles mostraram que o WSe₂ na forma *bulk* é estável até 38,8 GPa, não apresentando qualquer transição estrutural. Vale ressaltar que no experimento realizado por Xuefei *et al.* foi utilizado óleo daphebe 7373 como PTM, que é hidrostático apenas até 2,2 GPa [65]. Em contrapartida, Selvi *et al.* [59] utilizaram uma mistura de metanol-etanol na proporção 4:1 como PTM, assim como foi feito em nosso experimento. Dessa forma podemos atribuir a transição de fase obtida por Xuefei *et al.* [37] a uma porcentagem maior de *strain* induzido pela perda de hidrostaticidade na estrutura do WSe₂. Nossos resultados reforçam o ponto em que para discutir a evolução dos materiais 2D em experimento de pressão, o meio transmissor deve ser sempre considerado nos fenômenos observados. Demonstrando claramente o importante papel que o meio transmissor de pressão tem nas transformações dos materiais 2D.

Figura 45 – Freqüências Raman medidas no *Bulk-WSe₂* obtidos com excitação de comprimento de onda de 532nm em função da pressão hidrostática.



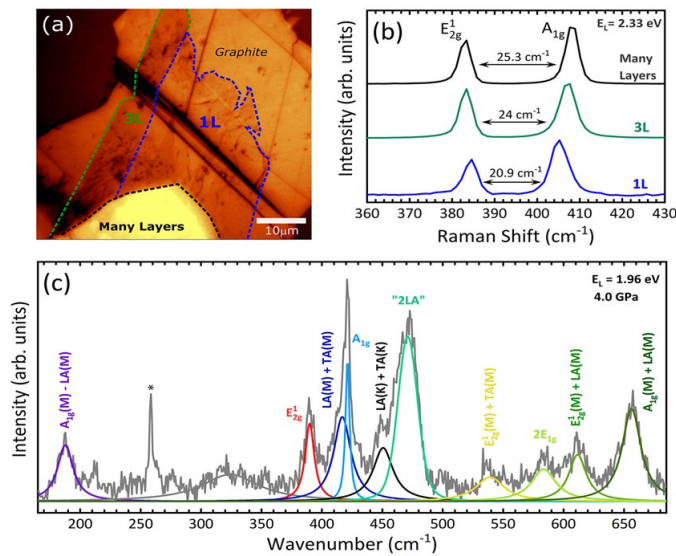
4.2 Espectroscopia Raman do Dissulfeto de Molibdênio

Como citado nas seções anteriores, o espectro Raman da forma *bulk* e poucas camadas do MoS₂ é caracterizado por quatro modos vibracionais originadas no centro da zona de Brillouin, com representações irreduzíveis e frequências Raman da seguinte forma: E_{2g}² (32 cm⁻¹), E_{1g} (286 cm⁻¹), E_{2g}¹ (383 cm⁻¹) e A_{1g} (408 cm⁻¹) [105, 118, 120, 123]. O modo E_{1g} é proibido em uma geometria de retroespalhamento perpendicular ao plano basal [118, 120, 123]. Com exceção do modo E_{2g}², os três modos vibracionais são originados das vibrações intracamadas, enquanto o modo E_{2g}² é atribuído aos deslocamentos atômicos relativos das duas camadas adjacentes. O modo E_{2g}¹ surge de movimentos no plano de átomos de enxofre e molibdênio em direções opostas, enquanto o modo A_{1g} é atribuído às vibrações fora do plano de átomos de enxofre [118, 120, 123]. Devido às limitações experimentais impostas pela geometria de retroespalhamento e pelo filtro de "passa-longa" usados na presente configuração experimental, os modos Raman de primeira ordem E_{2g}² e E_{1g} não foram investigados nesse estudo [120].

Na Figura 46(a) observamos a imagem óptica do floco de MoS₂ depositado sobre o Grafite, que por sua vez se encontra sobre o platô de cristal do diamante da célula de pressão. Para caracterização do número de camadas do floco, foi medido o espectro Raman não ressonante das diferentes regiões da amostra (marcadas pelas linhas coloridas tracejadas), e os espectros com os modos E_{2g}¹ e A_{1g} são mostrados na Figura 46(b). Como relatado nas seções anteriores, à medida que a espessura (número de camadas) diminui, os modos E_{2g}¹ e A_{1g} mudam

e sua diferença de frequência $\Delta\omega = \omega_{A_{1g}} - \omega_{E_{2g}^1}$ é usada como parâmetro para determinar o número de camadas [32, 120]. Assim, de acordo com a literatura [32, 105, 120], a amostra na Figura 46(a) contém regiões com 1L-MoS₂, 3L-MoS₂ e muitas camadas [120].

Figura 46 – (a) Imagem óptica do floco de MoS₂ sobre um substrato de grafite. (b) Espectros Raman de 1L-MoS₂, 3L-MoS₂ e muitas camadas de MoS₂ excitados com a energia do LASER de 2,33 eV e coletados em valores de pressão de 0,2 GPa das regiões marcadas no painel (a). (c) Espectro Raman de 1L-MoS₂ excitado com a energia do LASER de 1,96 eV medidas em 4,0 GPa. Cada modo vibracional é rotulado com sua respectiva cor. O pico marcado com um asterisco é uma linha de plasma proveniente do LASER.



Fonte: Sousa *et al.* [120].

Em condições de ressonância, vários modos Raman de maior ordem surgem no espectro devido ao forte acoplamento elétron-fônon [118, 120, 121, 122]. Na figura 46(c) é observado um espectro da monocamada de MoS₂ excitado com energia de 1,96 eV (próximo a energia da banda de transição excitônica A) registrado na pressão de 4,0 GPa, onde a banda da fotoluminescência PL está ausente e os picos Raman estão bem resolvidos. Os picos localizados em $\sim 187, 420, 527, 570, 600$ e 632 cm^{-1} são atribuídos ao espalhamento de fônons de segunda ordem envolvendo processos de combinação de dois fônons, designados, respectivamente, como $A_{1g}(M) - LA(M)$, $LA(K) + TA(K)$, $E_{2g}^1 + TA(M)$, $2E_{1g}$, $E_{2g}^1(M) + LA(M)$ e $A_{1g}(M) + LA(M)$ [121, 118, 123, 122, 124, 120]. A banda assimétrica que se estende de 430 a 480 cm^{-1} (rotulada como “2LA”) é composta por pelo menos quatro componentes: um pequeno ombro localizado em $\sim 445 \text{ cm}^{-1}$ designado como $A_{1g}(\Gamma) + E_{2g}^2(\Gamma)$, e um localizado em $\sim 453 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde ao segundo harmônico da singularidade de van Hove (vHs) entre K e M na densidade de estado de fônons e dois picos centrados em ~ 460 e $\sim 466 \text{ cm}^{-1}$, designados como $2LA(K)$ e $2LA(M)$, respectivamente [120, 121, 125]. No entanto, para obter uma análise confiável dessa banda em toda a faixa de pressão investigada, a forma espectral da banda “2LA” foi ajustada usando uma função tipo *Voigt* [120].

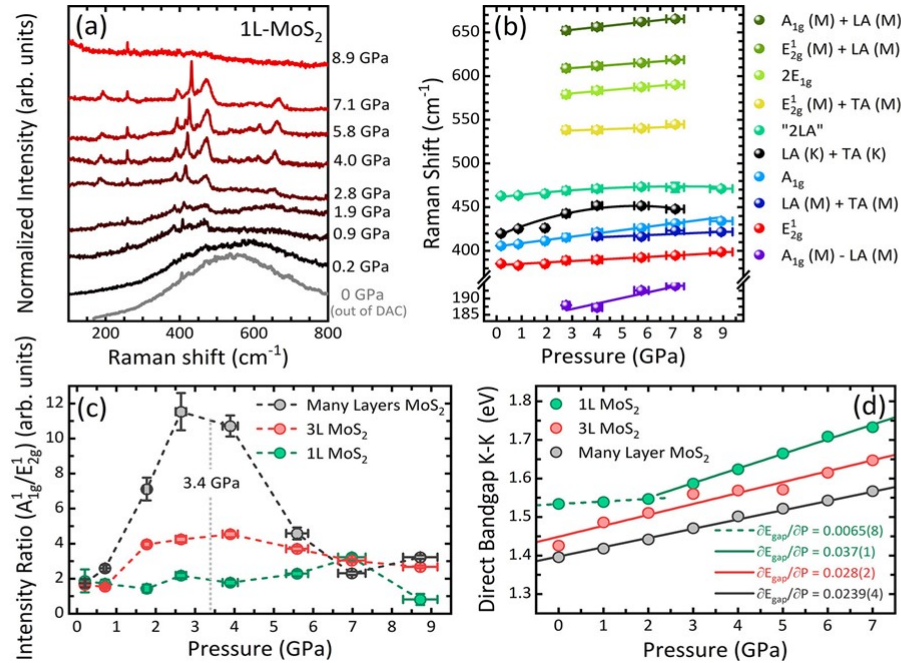
Para estudarmos como a pressão modula as condições de ressonância da monocamada de MoS₂, foram realizadas medidas de espectroscopia Raman em altas pressões na faixa de pressão de 0,2 - 9,0 GPa, usando uma energia de excitação de 1,96 eV, conforme mostra a Figura 47(a). O efeito da pressão na 3L e muitas camadas de MoS₂ é mostrado na Figura 48 (a) e (b), respectivamente. É observado, que em baixas pressões, a emissão da PL domina e os picos Raman são mal resolvidos no espectro dificultando uma análise mais detalhada nessa faixa de pressão. À medida que a pressão aumenta, a banda de PL muda para uma energia mais alta, tornando assim os espectros Raman bem resolvidos e sem a presença de PL, de modo que é possível observar os modos A_{1g}(M) - LA(M), LA(K) + TA(K), E_{2g}¹ + TA(M), 2E_{1g}, E_{2g}¹(M) + LA(M) e A_{1g}(M) + LA(M) [120]. Além disso, observa-se que em torno 4,0 GPa, um pequeno ombro em $\sim 415 \text{ cm}^{-1}$ (o lado de baixa energia do modo A_{1g}). Essa banda é atribuída a uma combinação de fônons LA e TA na vizinhança do ponto M [LA(M) + TA(M)] originada a partir de uma fraca interação elétron-fônon [120, 126]. Observamos também, um aumento da intensidade do modo A_{1g} com o aumento da pressão [120].

O gráfico de frequência versus pressão para modos Raman observados para a monocamada de MoS₂ (Figura 47 (a)) é mostrado na Figura 47 (b). As frequências dos picos mudam linearmente com o aumento da pressão, exceto as bandas LA(K) + TA(K) e 2LA, que apresentam dependência quadrática em função da pressão.

Para entendermos os diferentes comportamentos das bandas LA(K) + TA(K) e 2LA, precisamos relembrar o processo de espalhamento de fônons que dá origem a esses dois modos. Ambas as bandas se originam do processo de dupla ressonância, onde fótons com diferentes energias selecionam elétrons e fônons com diferentes vetores de onda dentro da zona de Brillouin (BZ), resultando assim uma frequência de fônon dependente da energia de excitação [120, 125]. Para essas bandas particulares, as frequências Raman mudam para o vermelho com o aumento da energia de excitação. Além disso, também foi observado que a pressão induz um deslocamento da energia de *gap* direto para o azul em 1L-MoS₂ [102, 103, 106, 120, 127, 128]. Como a principal contribuição para o processo de espalhamento das bandas LA(K) + TA(K) e 2LA é mediada por transições eletrônicas entre os estados em torno do ponto K na borda da zona de Brillouin, o aumento induzido pela pressão no *gap* (mantendo a energia de excitação do laser constante) tem um efeito análogo ao comportamento dispersivo dessas bandas, diminuindo a energia de excitação a uma pressão constante. Portanto, à medida que a pressão aumenta, esses dois efeitos se somam às bandas LA(K) + TA(K) e 2LA que deslocam-se para o azul, resultando assim em um espectro Raman que exibe uma dependência com a energia do laser em relação à variação de pressão [120].

Devemos ressaltar o aumento induzido pela pressão na intensidade do modo A_{1g}. A Figura 46(c) mostra a intensidade do modo A_{1g} em relação ao modo E_{2g}¹ para 1L-MoS₂, 3L-

Figura 47 – (a) Espectros Raman de 1L-MoS₂ coletados em diferentes pressões e excitados com uma energia de 1,96 eV. (b) Dependência da pressão dos modos vibracionais rotulados na Figura 47 (a). (c) Intensidade Raman de A_{1g} a E_{1g}¹ normalizada por E_{1g}¹ para 1L-MoS₂, 3L-MoS₂ e muitas camadas de MoS₂ em função da pressão. (d) *Band gap* de energia direto (E_{gap}) vs. pressão para 1L-MoS₂ e 3L-MoS₂.



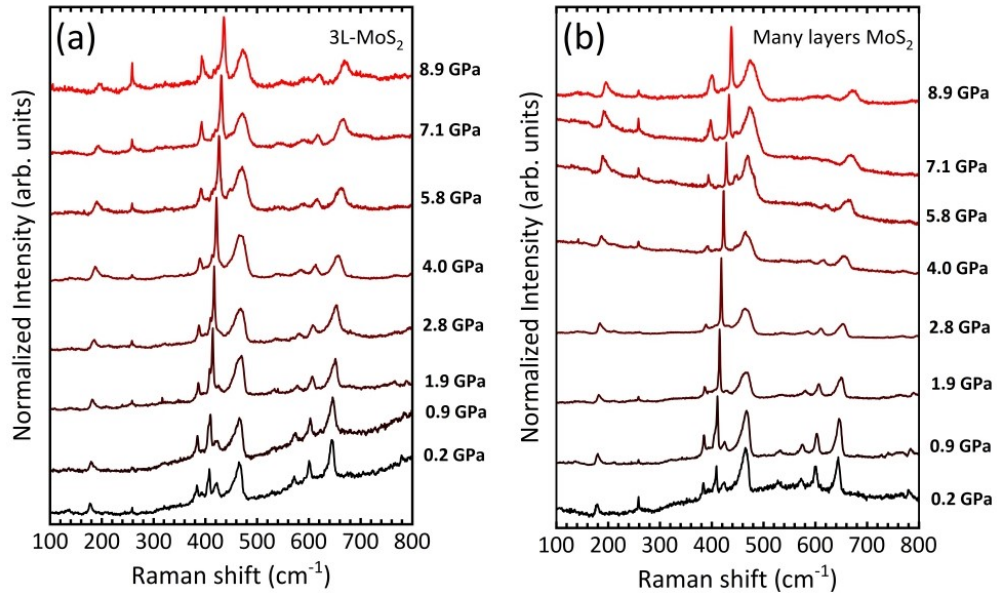
Fonte: Sousa *et al.* [120].

MoS₂ e muitas camadas em função da pressão. Como a intensidade do modo E_{2g}¹ é constante em torno dessa energia (o acoplamento éxciton-fônon para o modo E_{2g}¹ é mais forte com o éxciton C) [120, 129], este fato reflete a dependência com a pressão do perfil de ressonância do modo A_{1g} através da transição excitônica A (~ 1,82 eV [102, 120]). Assim, a ressonância máxima para o modo A_{1g}, excitado com energia 1,96eV é observado em torno de 7,1 GPa para a monocamada e em ~ 3,4 GPa para tricamada e muitas camadas de MoS₂. Para o MoS₂ *bulk*, Livneh e Spanier [100] observaram a ressonância em cerca de 3,8 GPa [130, 120], o que está de acordo com os nossos achados, pois espera-se que a tricamada e muitas camadas de MoS₂ tenham um comportamento que se assemelham mais ao *bulk* [120].

As bandas de valência e de condução para 1L-MoS₂ são originados principalmente dos orbitais Mo ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) [103, 120]. No entanto, há o aumento em taxas diferentes conforme o número de camadas (Figura 47(d)), sendo muito maior para 3L-MoS₂ na faixa de pressão até 2,0 GPa. Para pressões mais altas, um *band gap* direto da 1L-MoS₂ evolui com uma taxa ligeiramente superior às esperadas para a 3L-MoS₂ e muitas camadas MoS₂. Assim, a diferença na variação da energia do *gap* com a pressão explica a pressão de ressonância diferente do modo A_{1g} para 1L-MoS₂, 3L-MoS₂ e muitas camadas de MoS₂. Considerando o coeficiente de pressão da transição excitônica A da monocamada MoS₂ como ~ 20 meV/GPa,

obtido experimentalmente na referência [102], a ressonância do modo A_{1g} deve ocorrer em torno de 7,1 GPa, o que é totalmente consistente com nossos resultados experimentais [120].

Figura 48 – (a) Espectros Raman de 3L-MoS₂ coletados em diferentes pressões e excitados com uma energia de 1,96 eV. (b) Espectros Raman de Muitas Camadas de MoS₂ coletados em diferentes pressões e excitados com uma energia de 1,96 eV.

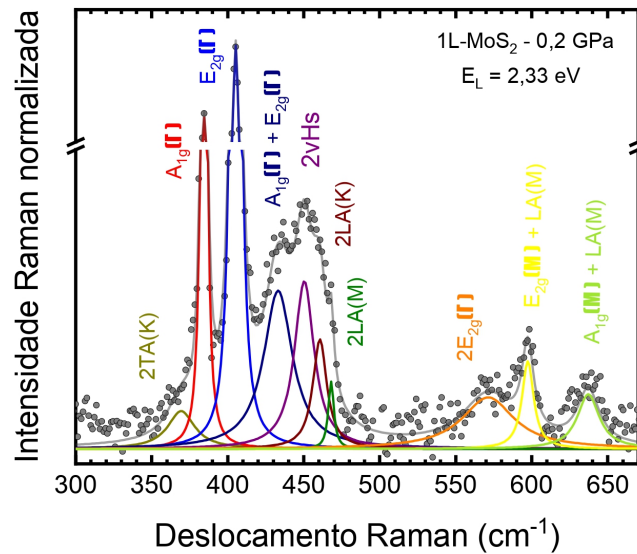


Fonte: Sousa *et al.* [120].

Para estudar os efeitos da pressão, agora na ressonância do éxciton B na monocamada de MoS₂, realizamos experimentos Raman com energia de excitação de 2,33 eV e valores de pressão até um limite de 40,4 GPa. A Figura 49 mostra um espectro Raman da 1L-MoS₂ obtido em 0,2 GPa excitado com energia de 2,33 eV. Para essa energia de excitação, muitos dos modos de segunda ordem já discutidos no espectro da monocamada e excitado com 1,96 eV também são observados. Com exceção dos modos LA(M)+TA(M), $E_{2g}^1(M)+TA(M)$ e A_{1g} -LA(M), todos os outros modos estão presentes no espectro Raman da Figura 49. Aqui utilizamos Lorentzianas para ajustar cada modo de vibração.

A Figura 50 mostra espectros da monocamada de MoS₂, excitados com energia 2,33 eV, em diferentes valores de pressão. Nenhuma mudança significativa é observada no espectro até 10 GPa. Entretanto, acima desse valor de pressão observamos um aumento significativo dos modos LA e 2LA, que evoluem até o último valor de pressão estudado. Resultados similares para 1L-MoS₂ foram observados por Martins *et al.* [106]. Os autores atribuíram esse aumento aos efeitos combinados de um cruzamento na dispersão eletrônica ao longo da direção K-Q e um aumento da energia do éxciton B (mais próxima à energia de excitação do laser) à medida que a pressão aumenta, de forma semelhante para 1L-WSe₂. Entretanto, embora haja similaridade entre os nossos resultados com os resultados da Ref. [106], as pressões que as bandas LA e 2LA intensificam em ambos os trabalhos são complementamente distintas. Na Ref. [106] a

Figura 49 – Espectro Raman da 1L-MoS₂ medido em 0,2 GPa e excitado com energia de 2,33 eV.

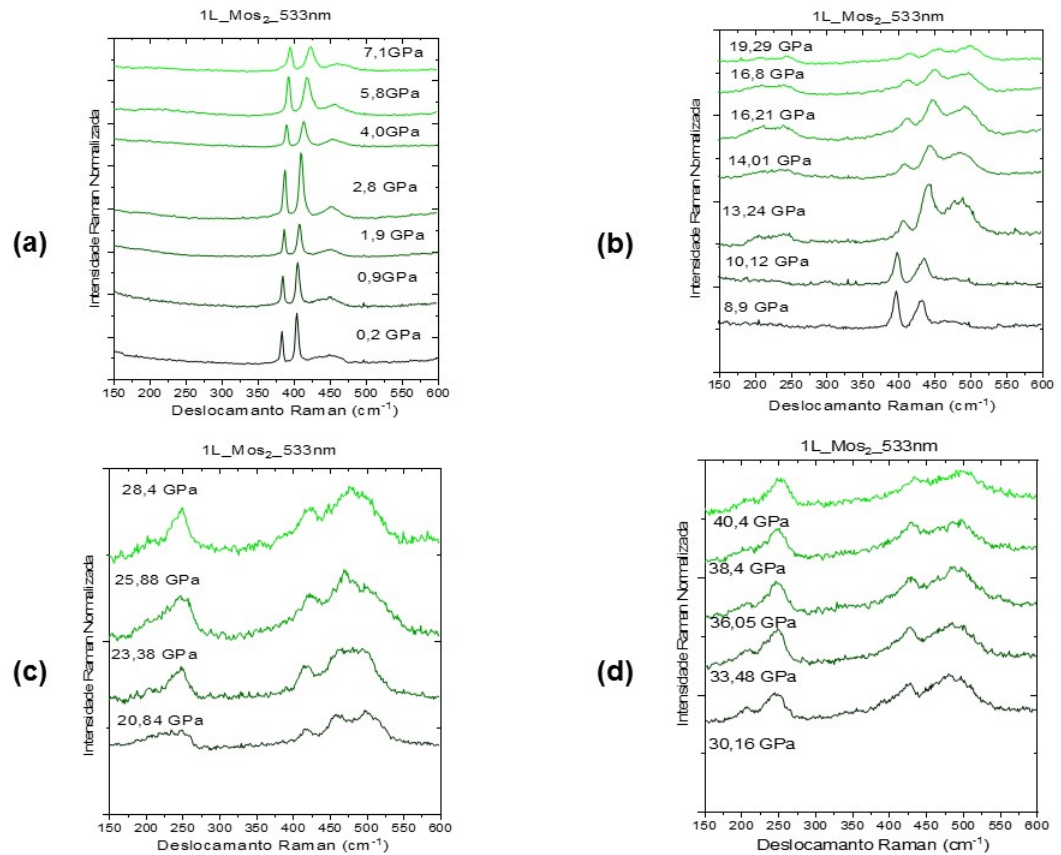


Fonte:Próprio Autor.

monocamada de MoS₂ foi depositada no SiO₂, e como já foi discutido para 1L-WSe₂, para esse tipo de substrato há uma componente de *strain* induzido pela deformação do substrato, de modo que a intensificação dos modos de segunda ordem acontece em pressões consideravelmente menores (4,5 GPa) do que aquelas observadas em nossos resultados (13,2 GPa). Desde que usamos grafite como substrato, essa componente de *strain* induzido é uma ordem de magnitude menor, justificando a ausência de um aumento de intensidade dos modos de segunda ordem até a pressão de 13 GPa. Por outro lado, em nosso experimento o meio transmissor de pressão transita para uma fase vítrea em 14 GPa, Figura 51, mudando significativamente as condições de hidrostaticidade do experimento, induzindo *strain* na estrutura da monocamada de MoS₂, que aumenta com o aumento da pressão. Assim, atribuímos a amplificação da intensidade dos modos LA e 2LA a desordem estrutural induzida por *strain*, cujo aumento é potencializado pela perda de hidrostaticidade no meio transmissor de pressão.

Para validar a hipótese acima, nós recorremos ao recente trabalho de Chenkai *et al.*[127]. Os autores utilizaram altas pressões para sondar as propriedades ópticas de monocamada de MoS₂. Nesse estudo a amostra foi depositada sobre o diamante e como PTM foi utilizado argônio. Além disso, os espectros foram excitados com uma energia de 2,33 eV. Embora o argônio seja hidrostático até aproximadamente 10 GPa [64] (pressão menor do que aquela em que observamos a perda de hidrostaticidade do PTM utilizado em nossos experimentos), a taxa de crescimento do gradiente de pressão para PTM metanol:etanol (4:1), no interior da câmara de pressão, é aproximadamente 5x maior quando comparado com o argônio. Enquanto o argônio

Figura 50 – Espectros Raman da monocamada de MoS₂ coletados em diferentes pressões e excitados com uma energia de 2,33 eV.

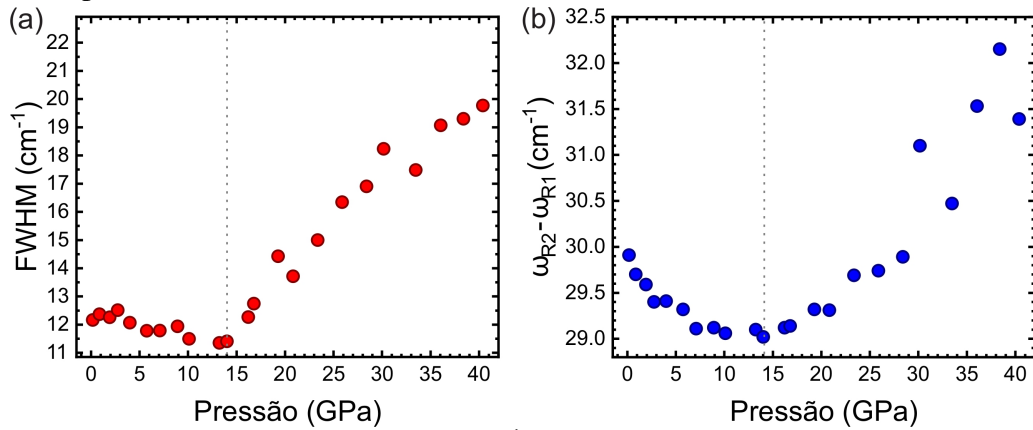


Fonte: Próprio Autor.

apresenta, em 36 GPa, um gradiente de pressão de 1,0 GPa (2,8%), o metanol:etanol tem um gradiente de pressão 1,8 GPa em 18,5 GPa (9,7%). Assim, devemos esperar uma porcentagem de *strain* induzido na monocamada muito menor nos resultados de Chenkai *et al.*[127] quando comparados com os nossos. De fato Chenkai *et al.*[127] não observaram aumento significativo das bandas LA e 2LA até 37,5 GPa para a monocamada de MoS₂.

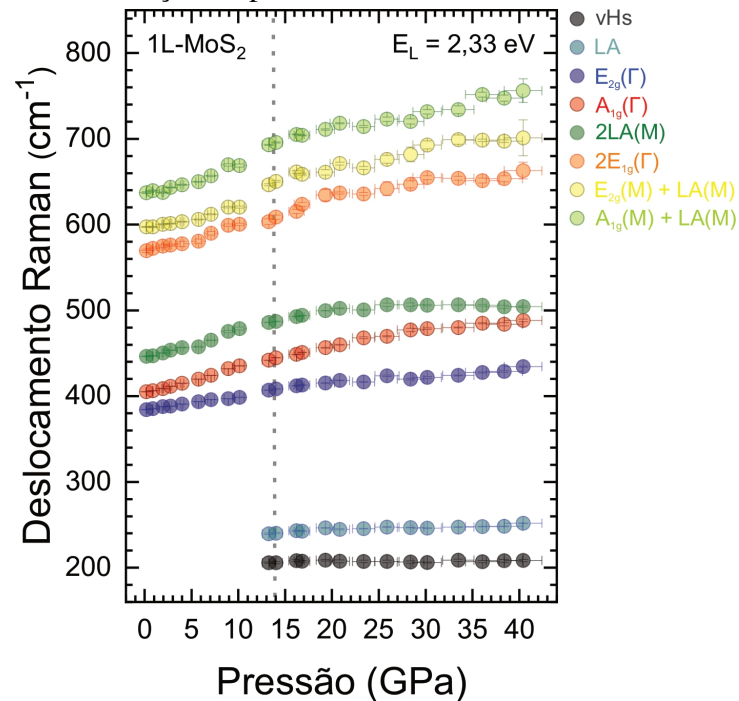
A Figura 52 mostra a dependência da pressão de todos os modos vibracionais da Figura 50, além dos modos vHs e LA, que surgem apenas em 13,2 GPa. Com a exceção dos modos de vibração rotulados por vHs e LA, que evoluem com a pressão de forma linear, todos os outros modos apresentam um comportamento aproximadamente quadrático. Além disso, não observamos nenhuma transição de fase estrutural, em completo acordo com a literatura [103, 128]. De fato, a metalização da 1L-MoS₂ é esperada para ocorrer apenas na pressão de 67,9 GPa, muito além do limite de pressão alcançado em nossos experimentos.

Figura 51 – Parâmetros de hidrostaticidade do meio transmissor de pressão indiretamente aferido no espectro de luminescência do rubi.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 52 – Dependência dos modos vibracionais identificados na Figura 50 para a monocamada de MoS_2 em função da pressão.



Fonte: Próprio Autor.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Estudamos os efeitos da pressão hidrostática em amostras de WSe₂ e MoS₂ na forma de monocamada, tricamada e muitas camadas por meio de estudos de espectroscopia Raman e fotoluminescência.

Para a amostra de monocamada de WSe₂ todos os modos de primeira e segunda ordem se alargam e se deslocaram para altas frequências com o aumento da pressão, apresentando um comportamento monotômico até pressões de aproximadamente 15 GPa, onde a intensidade dos modos de vibração de segunda ordem intensificam de forma mais pronunciada acima desse valor. A partir dessa pressão ocorreu uma descontinuidade no coeficiente de pressão de todos os modos. É importante mencionar que o comportamento do rubi revela uma transição de vítrea do meio transmissor que altera drasticamente as condições de hidrostaticidade do experimento, induzindo assim uma componente de *strain* na amostra de monocamada e conseqüentemente alterando o $\partial\omega/\partial P$ de cada modo. Portanto, o aumento da intensidade dos modos de segunda ordem, especificamente o modo LA é induzido por defeito estrutural.

Para a amostra de *bulk* de WSe₂ observamos que todos os modos evoluem com a pressão de forma monoatômica e aproximadamente linear, mesmo após a perda de hidrostaticidade do PTM, onde é observado uma quebra de degenerescência dos modos A_{1g} e E_{2g} devido às diferentes repostas desses modos ao aumento de pressão. Observamos o aparecimento de um pequeno ombro do lado esquerdo do modo A_{1g}, o qual é atribuído a uma combinação de fônons, rotulado por LA(M) + TA(M), originada pela fraca interação elétron-fônon. Não observamos na amostra de *bulk* de WSe₂ nenhuma transição de fase, pois não é observado desdobramento nem descontinuidade no comportamento dos modos A_{1g} e E_{2g}.

Na amostra de monocamada de MoS₂ excitado com energia de 2,33 eV nenhuma mudança significativa foi observada até a pressão de 10 GPa, entretanto, acima desse valores é observado um aumento significativo dos modos LA e 2LA, evoluindo até o último valor de pressão estudado. Resultados similares são reportados pela literatura [106], sendo atribuídos aos efeitos combinados de um cruzamento na dispersão eletrônica da direção K-Q e um aumento na energia do éxciton B. No nosso trabalho, essa intensificação é observada em valores de pressão completamente distintas e introspectivas a esse resultado devido a influência de *strain* induzida pelo substrato, que no nosso caso é de magnitude bem menor. Também observamos que o meio transmissor de pressão transita para uma fase vítrea, ocasionando mudança de hidrostaticidade do experimento, atribuindo assim a amplificação dos modos LA e 2LA à desordem estrutural induzida por *strain*, devido a condições não hidrostáticas.

Utilizamos também a pressão hidrostática para investigar como os parâmetros ex-

ternos podem ser utilizados para modular o espalhamento Raman em condições de ressonância em amostras de monocamada, tricamada e muitas camadas de MoS₂ na borda da banda das transições excitônicas tipo A. Exceto para as bandas LA(K) + TA(K) e 2LA, que exibem uma dependência quadrática da pressão, as frequências Raman dependentes da pressão dos outros modos vibracionais são linearmente deslocadas para o azul. O comportamento não linear é explicado levando-se em consideração o processo de espalhamento dispersivo que dá origem a esses dois modos, onde as energias do fónon e do éxciton mudam para o azul com a pressão. Além disso, os nossos dados mostram que a pressão para sintonizar a ressonância do modo A_{1g} na monocamada de MoS₂ é quase o dobro da pressão para ajustar este modo na tricamada e muitas camadas de MoS₂. Tal diferença é atribuída ao menor coeficiente de pressão de transição excitônica A para 1L-MoS₂, em comparação com 3L-MoS₂ e muitas camadas de MoS₂ de acordo com o cálculo de estrutura eletrônica. Esses resultados contribuem para uma melhor compreensão das propriedades ópticas do MoS₂ de poucas camadas e abrem novos caminhos para controlar as propriedades optoeletrônicas de sistemas 2D usando *strain* [120].

Como perspectiva futuras, pretendemos estudar hetero e homoestruturas formadas por amostras de WSe₂ e MoS₂, variando o número de camadas em condições de altas pressões. Também é interessante realizarmos estudos em substratos com diferentes módulos de *bulk*, verificando a interação substrato-amostra.

REFERÊNCIAS

- [1] MELO C.P.; PIMENTA M. Nanociências e nanotecnologia. **Parcerias estratégicas.**, v.18, p 9-21, 2004.
- [2] NOVOSELOV, K. S.; CASTRO NETO, A. H. Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties. **Physica Scripta**, v.2012, n.T146, p.014006, 2012.
- [3] JUNIOR, J. S.; RAMALHO, A. M.; BOBROVNITCHII, G. S. Transformação do nitreto hexagonal de boro em nitreto cúbico de boro com o catalisador magnésio. **Matéria(Rio de Janeiro)**, v. 13, n. 2, p. 258–266, abr. 2008.
- [4] ALEM, N.; ERNI R.; KISIELOWSKI, C.; ROSSELL, M. D.; GANNETT, W.; ZETTL A. Atomically thin hexagonal boron nitride probed by ultrahigh-resolution transmission electron microscopy. **Physical Review B**, v.80, p. 155425, Oct. 2009.
- [5] SHANG, J.; XUE, F.; CHAOJUN, F.; ENYONG, D. Preparation of few layers hexagonal boron nitride nanosheets via high-pressure homogenization. **Materials Letters**, v.181, p.144-147, 2016.
- [6] VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.11, n.2, p.54-57, 2017.
- [7] MOLLE, A.; GOLDBERGER, J.; HOUSSA, M.; XU, Y.; ZHANG, S. C.; AKINWANDE, D. Buckled two-dimensional Xene sheets. **Nature Materials**, v.16, n.2, p.163-169, 2017.
- [8] VERGER, L.; XU, C.; NATU, V.; CHENG, H.M.; REN, W.; BARSOUM, M. W. Overview of the synthesis of MXenes and other ultrathin 2D transition metal carbides and nitrides. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.23, n.2, p.149-163, 2019.
- [9] SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman Spectroscopy-A Practical Approach**. England: John Wiley & Sons Ltd, 2005.
- [10] SUSHCHINSKII, M. M. **Raman Spectra of Molecules and Crystals**. New York: Israel Program for Scientific Translations, 1972.
- [11] LARKIN, Peter. **Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation**. 1.ed. UK: Elsevier's Science & Technology Rights Department in Oxford, 2011.
- [12] FARIA, D. L. A. DE .; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 319–323, maio 1997.
- [13] KUDELSKI A. Analytical Applications of Raman spectroscopy. **Talanta**, v.76, n.1, p.1-8, jun, 2008.

- [14] OLIVEIRA, G. M. **Simetria de moléculas e cristais: Fundamentos da espectroscopia vibracional**. 1.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- [15] FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2.ed. USA: Elsevier Science, 2003.
- [16] JORIO, A.; DRESSELHAUS, M.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, G. F. **Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems**. 1.ed. Germany:Wiley-VCH, 2011.
- [17] SALA, Oswaldo. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2.ed. São Paulo: Unesp, 2008.
- [18] LONG, D. A. **The Raman Effect: A Unified Treatments of the Theory of Raman Scattering by Molecules**. England: John Wiley & Sons Ltd, 2002.
- [19] AGUIAR, A. L. **Nanotubos de Carbono de Parede Dupla submetidos à condições extremas de Altas Pressões e Altas Temperaturas**.2012. Tese (doutorado em Física)-Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- [20] SUSO, J.S.; FORSYTH, N. R.; UNTEREINER, V.; SOCKALINGUM, G.D. Vibrational spectroscopy in stem cell characterisation: is there a niche? **Trends in biotechnology**, v.32, n.5, p. 254-262, 2014.
- [21] ZENG, H.; CUI, X. An optical spectroscopic study on two-dimensional group-VI transition metal dichalcogenides. **Chem. Soc. Rev.**, v.44, n.9, p.2629-2642, 2015.
- [22] MAK, K. F.; LEE, C.; HONE, J.; SHAN, J.; HEINS, T. F. Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor. **Phys. Rev. Lett.**, v.105, n.13, 2010.
- [23] MAS-BALLESTÉ, R.; GÓMEZ-NAVARRO, C.; GÓMEZ-HERRERO, J.; ZAMORA, F. 2D materials: to graphene and beyond. **Nanoscale**, v.3, n.1, p.20-30, 2011.
- [24] NOVOSELOV, K. S.; CASTRO NETO, A. H. Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties. **Physica Scripta**, v. 2012; (2012).
- [25] MA, Y.; DAI, Y.; GUO, M.; NIU, C.; HUANG, B. Graphene adhesion on MoS₂ monolayer: An ab initio study. **Nanoscale**, v.3, 2011.
- [26] MACHON, D.; BOUSIGE, C.; ALENCAR, R.; TORRES-DIAS, A.; BALIMA, F.; NICOLLE, J.; DE SOUSA PINHEIRO, G.; SOUZA FILHO, A. G.; SAN-MIGUEL A. Raman scattering studies of graphene under high pressure. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 49, n.1, p.121-129, 2018.
- [27] JAYARAMAN, A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. **Rev. Mod. Phys.**, v. 55, n.1, p.65-108, 1983.
- [28] ALENCAR, R. S. **Propriedades Vibracionais de Nanotubos de Carbono de Parede Tripla**. Dissertação (Mestrado em Física)-Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- [29] MAO, H. K.; XU J.; BELL, P. M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. **Journal of Geophysical Research: Solid Earth**, v. 91, n. B5, p. 4673-4676, 1986.

- [30] SAHA, S.; MUTHU, D.V.S.; GOLBERG, D.; TANG, C.; ZHI, C.; BANDO, Y.; SOOD, A.K. Comparative high pressure Raman study of boron nitride nanotubes and hexagonal boron nitride. **Chemical Physics Letters**, v. 421, p. 86-90, 2006.
- [31] GORBACHEV, R.V.; RIAZ, I.; NAIR, R.R.; JALIL, R.; BRITNELL, L.; BELLE, B.D.; HILL, E.W.; NOVOSELOV, K.S.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; GEIM, A.K.; BLAKE, P. Hunting for Monolayer Boron Nitride: Optical and Raman Signatures. **Small**, v. 7, p. 465-468, 2011.
- [32] LEE, J.U.; CHEONG, H. Resonance Raman effects in transition metal dichalcogenides. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 49, n.1, p.66-75, 2018.
- [33] DEL CORRO, E.; TERRONES, H.; ELIAS, A.; FANTINI, C.; FENG, S.; NGUYEN, M. A.; MALLOUK, T. E.; TERRONES, M.; PIMENTA, M. A. Excited Excitonic States in 1L, 2L, 3L, and Bulk WSe₂ Observed by Resonant Raman Spectroscopy. **ACS Nano**, v. 8, n. 9, p. 9629-9635, 2014.
- [34] YE, J. T.; ZHANG, Y. J.; AKASHI, R.; BAHRAMY, M. S.; ARITA, R.; IWASA, Y. Superconducting Dome in a Gate-Tuned Band Insulator. **Science**, v. 338, n. 6111, p. 1193-1196, 2012.
- [35] TONGAY, S.; ZHOU, J.; ATACA, C.; LO, K.; MATTHEWS, T. S.; LI, J.; GROSSMAN, J. C.; WU, J. Thermally Driven Crossover from Indirect toward Direct Bandgap in 2D Semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂. **Nano Letters**, v. 12, n. 11, p. 5576-5580, 2012.
- [36] YUN, W. S.; HAN, S. W.; HONG, S. C.; KIM, I. G.; LEE, J. D. Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX₂ semiconductors ($M = \text{Mo, W}$; $X = \text{S, Se, Te}$). **Phys. Rev. B**, v. 85, n.3, jan. 2012.
- [37] WANG, X.; CHEN, X.; ZHOU, Y.; PARK, C.; AN, C.; ZHOU, Y.; ZHANG, R.; GU, C.; YANG, W.; YANG, Z. Pressure-induced iso-structural phase transition and metallization in WSe₂. **Scientific Reports**, v.7, n.1, p. 2045-2322, may. 2017.
- [38] BHATT S. V.; DESHPANDE M. P.; SATHE V.; RAO R.; CHAKI S. H. Raman spectroscopic investigations on transition-metal dichalcogenides MX₂ (M=Mo,W; X=S,Se) at high at pressure and low temperature. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 45, n.10, p. 971-979, 2014.
- [39] GONG, Y.; ZHOU, Q.; HUANG, X.; HAN, B.; FU, X.; GAO, H.; LI, F.; CUI, T. Pressure-Induced Photoluminescence Adjustment and Lattice Disorder in Monolayer WSe₂. **ChenNanoMat**, v.3, n. 4, p. 238-244, 2017.
- [40] CHENG, Q.; PANG, J.; SUN, D.; WANG, J.; ZHANG, S.; LIU, F.; CHEN, Y.; YANG, R.; LIANG, N.; LU, X.; JI, Y.; WANG, J.; ZHANG, C.; SANG, Y.; LIU, H.; ZHOU, W. WSe₂ 2D p-type semiconductor-based electronic devices for information technology: Design, preparation. **InfoMat**, v.2, n.4, p. 656-697, 2020.
- [41] ZHANG, L.; TANG, Y.; KHAN, A. R.; HASAN, M. M.; WANG, P.; YAN, H.; YILDIRIM, T.; TORRES, J. F.; NEUPANE, G. P.; ZHANG, Y.; LI, Q.; LU, Y. 2D Materials and Heterostructures at Extreme Pressure. **Advanced Science**, v. 7, n.24, nov. 2020.
- [42] CHEN, J.; WANG, B.; HU, Y. An existence criterion for low-dimensional materials. **Journal of the Mechanics and Physics of Solidse**, v. 107, p. 451-468, oct. 2017.

- [43] ZHAO, W.; GHORANNEVIS, Z.; CHU, L.; TOH, M.; KLOC, C.; TAN, P. H.; EDA, G. Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS₂ and WSe₂. **ACS Nan**, v. 7, n. 1, p. 791-797, 2013.
- [44] LUO, X.; ZHAO, Y.; ZHANG, J.; TOH, M.; KLOC, C.; XIONG, Q.; QUEK, S. Y. Effects of lower symmetry and dimensionality on Raman spectra in two-dimensional WSe₂. **Phys. Rev. B**, v. 88, nov.2013.
- [45] ZHAO, Y.; LUO, X.; LI, H.; ZHANG, J.; ARAUJO, P. T.; GAN, C. K.; WU, J.; ZHANG, H.; QUEK, S. Y.; DRESSELHAUS, M. S.; XIONG, Q. Interlayer Breathing and Shear Modes in Few-Trilayer MoS₂ and WSe₂. **American Chemical Society**, v. 13, p. 1007-1015, 2013.
- [46] ZENG, H.; LIU, G.B.; DAI, J.; YAN, Y.; ZHU, B.; HE, R.; XIE, L.; XU, S.; CHEN, X.; YAO, W.; CUI, X. Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides. **Scientific Reports**, v. 3, n. 1608, 2013.
- [47] LI, H.; LU, G.; WANG, Y.; YIN, Z.; CONG, C.; HE, Q.; WANG, L.; DING, F.; YU, T.; ZHANG, H. Mechanical Exfoliation and Characterization of Single- and Few-Layer Nanosheets of WSe₂, TaS₂, and TaSe₂. **Small**, v. 9, p. 1974-1981, 2012.
- [48] MEAD, D. G.; IRWIN, J. C. Long wavelength optic phonons in WSe₂. **Canadian Journal of Physics**, v. 55, n.5, p. 379-382, 1977.
- [49] AKINTOLA, K.; ANDREWS, G. T.; CURNOE, S. H.; KOEHLER, M. R.; KEPPENS, V. Raman and Brillouin scattering studies of bulk 2H-WSe₂. **J Phys Condens Matter**, v.27, n. 39, 2015.
- [50] SAHIN, H.; TONGAY, S.; HORZUM, S.; FAN, W.; ZHOU, J.; LI, J.; WU, J.; PEETERS, F. M. Anomalous Raman spectra and thickness-dependent electronic properties of WSe₂. **Phys. Rev. B**, v. 87, n.16, 2013.
- [51] SHEN, P.; MA, X.; GUAN, Z.; LI, Q.; ZHANG, H.; LIU, R.; LIU, B.; YANG, X.; DONG, Q.; CUI, T.; LIU, B. Linear Tunability of the Band Gap and Two-Dimensional (2D) to Three-Dimensional (3D) Isostructural Transition in WSe₂ under High Pressure. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, p. 26019-26026, 2017.
- [52] TONNDORF, P.; SCHMIDT, R.; BÖTTGER, P.; ZHANG, X.; BÖRNER, J.; LIEBIG, A.; ALBRECHT, M.; KLOC, C.; GORDAN, O.; ZAHN, D. R. T.; MICHAELIS DE VASCONCELLOS, S.; BRATSCHITSCH, R. Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂. **Opt. Express**, v. 21, p. 4908-4916, 2013.
- [53] ZHAO, W.; RIBEIRO, R. M.; TOH, M.; CARVALHO, A.; KLOC, C.; CASTRO NETO, A. H.; EDA, G. Origin of Indirect Optical Transitions in Few-Layer MoS₂, WS₂, and WSe₂. **Nano Letters**, v. 13, p. 5627-5634, 2013.
- [54] FENG, L. P.; LI N.; YANG, M.H.; LIU, Z.T. Effect of pressure on elastic, mechanical and electronic properties of WSe₂: A first-principles study. **Materials Research Bulletin**, v. 50, p. 503-508, 2014.

- [55] ARORA, G.; SHARMA, Y.; SHARMA, V.; AHMED, G.; SRIVASTAVA, S.K.; AHUJA, B.L. Electronic structure of layer type tungsten metal dichalcogenides WX_2 ($X=S, Se$) using Compton spectroscopy: Theory and experiment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 450, n.1, p. 452-460, 2009.
- [56] TRAVING, M.; BOEHME, M.; KIPP, L.; SKIBOWSKI, M.; STARROST, F.; KRASOVSKII, E.; PERLOV, A.; SCHATTKE, W.; Electronic structure of: A combined photoemission and inverse photoemission study. **Physical Review B**. v. 55, p. 10392-10399, 1997.
- [57] SELVI, E.; AKSOY, R.; KNUDSON, R.; MA, Y. High-pressure X-ray diffraction study of tungsten diselenide. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n.9, p. 2311-2314, 2008.
- [58] NAYAK, A. P.; BHATTACHARYYA, S.; ZHU, J.; LIU, J.; WU, X.; PANDEY, T.; JIN, C.; SINGH, A. K.; AKINWANDE, D.; LIN, J. Pressure-induced semiconducting to metallic transition in multilayered molybdenum disulphide. **Nat Commun**, v. 5, n.7, 2014.
- [59] SELVI, E.; AKSOY, R.; KNUDSON, R.; MA, Y. High-pressure X-ray diffraction study of tungsten diselenide. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, p. 2311-2314, 2008.
- [60] LIU, B.; HAN, Y.; GAO, C.; MA, Y.; PENG, G.; WU, B.; LIU, C.; WANG, Y.; HU, T.; CUI, X.; REN, W.; LI, Y.; SU, N.; LIU, H.; ZOU, G. Pressure Induced Semiconductor-Semimetal Transition in WSe_2 . **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 33, p. 14251-14254, 2010.
- [61] SHEN, P.; MA, X.; GUAN, Z.; LI, Q.; ZHANG, H.; LIU, R.; LIU, B.; YANG, X.; DONG, Q.; CUI, T.; LIU, B. Linear Tunability of the Band Gap and Two-Dimensional (2D) to Three-Dimensional (3D) Isostructural Transition in WSe_2 under High Pressure. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, p. 26019-26026, 2017.
- [62] EFTHIMIOPOULOS, I.; KEMICHICK, J.; ZHOU, X.; KHARE, S. V.; IKUTA, D.; WANG, Y. High-Pressure Studies of Bi_2S_3 . **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, p. 1713-1720, 2014.
- [63] PEREIRA, A. L. J.; SANS, J. A.; VILAPLANA, R.; GOMIS, O.; MANJÓN, F. J.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, P.; MUÑOZ, A.; POPESCU, C.; BELTRÁN, A. Isostructural Second-Order Phase Transition of β - Bi_2O_3 at High Pressures: An Experimental and Theoretical Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 23189-23201, 2014.
- [64] KLOTZ, S.; CHERVIN, J.C.; MUNSCH, P.; LE MARCHAND, G. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 7, 2009.
- [65] YOKOGAWA, K.; MURATA, K.; YOSHINO, H.; AOYAMA, S. Solidification of High-Pressure Medium Daphne 7373. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 46, n. 6R, 2007.
- [66] DUWAL, S.; YOO, C. S. Shear-Induced Isostructural Phase Transition and Metallization of Layered Tungsten Disulfide under Nonhydrostatic Compression. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 9, p. 5101-5107, 2016.

- [67] MCCREARY, A.; BERKDEMIR, A.; WANG, J.; NGUYEN, M. A.; ELÍAS, A. L.; PEREA-LÓPEZ, N.; FUJISAWA, K.; KABIUS, B.; CAROZO, V.; CULLEN, D. A.; MALLOUK, T. E.; ZHU, J.; TERRONES, M. Distinct photoluminescence and Raman spectroscopy signatures for identifying highly crystalline WS₂ monolayers produced by different growth methods. **Journal of Materials Research**, v. 31, n. 7, p. 931-944, 2016.
- [68] MIGNUZZI, S.; POLLARD, A. J.; BONINI, N.; BRENNAN, B.; GILMORE, I. S.; PIMENTA, M. A.; RICHARDS, D.; ROY, D. Effect of disorder on Raman scattering of single-layer MoS₂. **Phys. Rev. B**, v. 91, n. 9, 2015.
- [69] FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 8, p. 235-246, 2013.
- [70] CARVALHO, B. R.; WANG, Y.; MIGNUZZI, S.; ROY, D.; TERRONES, M.; FANTINI, C.; CRESPI, V. H.; MALARD, L. M.; PIMENTA, M. A. Intervalley scattering by acoustic phonons in two-dimensional MoS₂ revealed by double-resonance Raman spectroscopy. **Nature Communications**, v. 8, n. 1, mar.2017.
- [71] SOHIER, T.; PONOMAREV, E.; GIBERTINI, M.; BERGER, H.; MARZARI, N.; UBRIG, N.; MORPURGO, A. F. Enhanced Electron-Phonon Interaction in Multivalley Materials. **Phys. Rev. X**, v. 9, n.3, 2019.
- [72] DEL CORRO, E.; BOTELLO-MÉNDEZ, A.; GILLET, Y.; ELIAS, A. L.; TERRONES, H.; FENG, S.; FANTINI, C.; RHODES, DANIEL; PRADHAN, N.; BALICAS, L.; GONZE, X.; CHARLIER, J.C.; TERRONES, M.; PIMENTA, M. A. Atypical Exciton-Phonon Interactions in WS₂ and WSe₂ Monolayers Revealed by Resonance Raman Spectroscopy. **Nano Letters**, v. 16, n.4, p. 2363-2368, 2016.
- [73] FUJISAWA, K.; CARVALHO, B. R.; ZHANG, T.; PEREA-LÓPEZ, N.; LIN, Z.; CAROZO, V.; RAMOS, S. L. L. M.; KAHN, E.; BOLOTSKY, A.; LIU, H.; ELÍAS, A. L.; TERRONES, M. Quantification and Healing of Defects in Atomically Thin Molybdenum Disulfide: Beyond the Controlled Creation of Atomic Defects. **ACS Nano**, v. 15, n. 6, p. 9658-9669, 2021.
- [74] MARTINS FERREIRA, E. H.; MOUTINHO, MARCUS V. O.; STAVALE, F.; LUCHESE, M. M. AND CAPAZ, RODRIGO B.; ACHETE, C. A.; JORIO, A. Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder. **American Physical Society**, v. 82, n.12, sep.2010.
- [75] ZHANG, X.; QIAO, X. F.; SHI, W.; WU, J. B.; JIANG, D. S.; TAN, P. H. Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material. **Chem. Soc. Rev**, v. 44, p. 2757-2785, 2015.
- [76] LI, Z.; MENG, X.; ZHANG, Z. Recent development on MoS₂-based photocatalysis: A review. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 35, p. 39-55, 2018.
- [77] LI, F.; YAN, Y.; HAN, B.; LI, L.; HUANG, X.; YAO, M.; GONG, Y.; JIN, X.; LIU, B.; ZHU, C.; ZHOU, Q.; CUI, T. Pressure confinement effect in MoS₂ monolayers. **Nanoscale**, v.7, p. 9075-9082, 2015.

- [78] HUANG, X.; ZENG, Z.; ZHANG, H. Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and application. **Chem. Soc.Rev.** v. 42, n. 5, p. 1934-1946, 2013.
- [79] LEE, C.; YAN, H.; BRUS, L. E.; HEINZ, T. F.; HONE, J.; RYU, S. Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂. **American Chemical Society**, v. 4, p. 2695-2700, 2010.
- [80] BANDARU, N.; KUMAR, R. S.; SNEED, D.; TSCHAUNER, O.; BAKER, J.; ANTONIO, D.; LUO, S. N.; HARTMANN, T.; ZHAO, Y.; VENKAT, R. Effect of Pressure and Temperature on Structural Stability of MoS₂. **The Journal of Physical Chemistry; J. Phys. Chem. C**, v. 118, n. 6, p. 3230-3235, 2014.
- [81] WINDOM, B. C.; SAWYER, W. G.; HAHN, DAVID W.H. A Raman Spectroscopic Study of MoS₂ and MoO₃: Applications to Tribological Systems. **Tribology Letters**, v. 42, p. 301-310, 2010.
- [82] CHEN, J. M.; WANG, C. S. Second order Raman spectrum of MoS₂. **Solid State Communications**, v. 14, n.9, p. 857-860, 1974.
- [83] STACY, A. H.; HODUL, D. T. Raman spectra of IVB and VIB transition metal disulfides using laser energies near the absorption edges. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 46, n. 4, p. 405-409, 1985.
- [84] SEKINE, T.; UCHINOKURA, K.; NAKASHIZU, T.; MATSUURA, E.; YOSHIZAKI, R. Dispersive Raman mode of layered compound 2H-MoS₂ under the resonant condition. **J. Phys. Soc. Jpn**, v. 53, n. 2, p. 811-818, 1984.
- [85] FREY, G.L.; ILANI, S.; HOMOYONFER, M.; FELDMAN, Y.; TENNE, R. Optical-absorption spectra of inorganic fullerenelike MS₂ (M = Mo, W). **Phys. Rev. B**, v. 57, n. 11, p. 6666-6671, 1998.
- [86] YANG, M.; CHENG, X.; LI, Y.; REN, Y.; AND LIU, M.; QI, Z. Anharmonicity of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂: A Raman study under high pressure and elevated temperature. **Applied Physics Letters** v. 110, n. 9, 2017.
- [87] WIETING, T. J.; VERBLE, J. L. Infrared and Raman Studies of Long-Wavelength Optical Phonons in Hexagonal MoS₂. **Phys. Rev. B**, v. 13, n. 12, p. 4286-4292, 1971.
- [88] ALENCAR R. S. **Estudos de Fônons em Nanotubos de Carbono e Dissulfeto de Molibidênio: Efeito do acomplamento entre camadas**. 2016. Tese (doutorado em Física)-Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.
- [89] ZHU, Y. Q.; SEKINE, T.; LI, YAN H.; FAY, M. W.; ZHAO, YI MIN; PATRICK POA, C. H.; WANG, W. X.; ROE, M. J.; BROWN, P. D.; FLEISCHER, N.; TENNE, R. Shock-Absorbing and Failure Mechanisms of WS₂ and MoS₂ Nanoparticles with Fullerene-like Structures under Shock Wave Pressure. **Journal of the American Chemical Society**, v.127, n.46, p. 16263-16272, 2005.
- [90] HÄUSERMANN, D.; DAGHOOGHI, R.; BARNES, P.; FARR, J. P. G. Anisotropy in the compressibility of molybdenum disulphide up to pressures of 90 kbar. **Surface and Coatings Technology**, v.53, n. 2, p. 147-151, 1992.

- [91] WEBB, A.W.; FELDMAN, J. L.; SKELTON, E. F.; TOWLE, L. C.; LIU, C. Y.; SPAIN, I. L. High pressure investigations of MoS₂. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.37, n. 3, p. 329-335, 1976.
- [92] AKSOY, R.; MA, Y.; SELVI, E.; CHYU, M. C.; ERTAS, A.; WHITE, A. X-ray diffraction study of molybdenum disulfide to 38.8 GPa. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.67, n. 9, p. 1914-1917, 2006.
- [93] HROMADOVÁ, L.; MARTONÁK, R.; TOSATTI, E. Structure change, layer sliding, and metallization in high-pressure MoS₂. **American Physical Society**, v.87, n. 14, 2013.
- [94] GUDELLI, V. K.; KANCHANA, V.; APPALAKONDAIAH, S.; VAITHEESWARAN, G.; VALSAKUMAR, M. C. Phase Stability and Thermoelectric Properties of the Mineral FeS₂: An Ab Initio Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 41, p. 21120-21131, 2013.
- [95] WEI, L.; JUN-FANG, C.; QINYU, H.; TENG, W. Electronic and elastic properties of MoS₂. **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 10, p. 2498-2502, 2010.
- [96] GUO, H.; YANG, T.; TAO, P.; WANG, Y.; ZHANG, Z. High pressure effect on structure, electronic structure, and thermoelectric properties of MoS₂. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 1, jan.2013.
- [97] SUGAI, S.; UEDA, T. High-pressure Raman spectroscopy in the layered materials 2H-Mo₂, 2H-MoSe₂, and 2H-MoTe₂. **Phys. Rev. B**, v. 26, n. 12, p. 6554-6558, 1982.
- [98] BAGNALL, A. G.; LIANG, W. Y.; MARSEGLIA, E. A.; WELBER, B. Raman studies of MoS₂ at high pressure. **Physica B+C**, v. 99, n. 1, p. 343-346, 1980.
- [99] WIETING, T. J. Long-wavelength lattice vibrations of MoS₂ and GaSe. **Solid State Communications**, v. 12, n. 9, p. 931-935, 1973.
- [100] LIVNEH, T.; STERER, E. Resonant Raman scattering at exciton states tuned by pressure and temperature in 2H-MoS₂. **Phys. Rev. B**, v. 81, n. 19, 2010.
- [101] TANG, C.; LIANG, L.; ZHU, X.; LIU, W.; YANG, Q.; ZHOU, X.; YAN, L.; TAN, W.; LU, M.; LU, M. Theoretical and experimental Raman study of molybdenum disulfide. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 156, sep.2021.
- [102] DOU, X.; DING, K.; JIANG, D.; SUN, B. Tuning and Identification of Interband Transitions in Monolayer and Bilayer Molybdenum Disulfide Using Hydrostatic Pressure. **American Chemical Society**, v. 8, n. 7, p. 7458-7464, 2014.
- [103] NAYAK, A. P.; PANDEY, T.; VOIRY, D.; LIU, J.; MORAN, S. T.; SHARMA, A.; TAN, C.; CHEN, C. H.; LI, L. J.; CHHOWALLA, M.; LIN, J. F.; SINGH, A. K.; AKINWANDE, D. Pressure-Dependent Optical and Vibrational Properties of Monolayer Molybdenum Disulfide. **Nano Letters**, v. 15, n. 1, p. 346-353, 2015.
- [104] GERCHMAN, D. **Obtenção de Nanocamada de WSe₂ por esfoliação em diferentes sistemas de solventes**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais)- Centro de Ciências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

- [105] ALENCAR, R. S.; SABOIA, K. D. A.; MACHON, D.; MONTAGNAC, G.; MEUNIER, V.; FERREIRA, O. P.; SAN-MIGUEL, A.; SOUZA FILHO, A. G. Atomic-layered MoS₂ on SiO₂ under high pressure: Bimodal adhesion and biaxial strain effects. **Phys. Rev. Materials**, v.1, n. 2, 2017.
- [106] PIMENTA MARTINS, L. G.; CARVALHO, B. R.; OCCHIALINI, C. A.; NEME, N. P.; PARK, J. H.; SONG, Q.; VENEZUELA, P.; MAZZONI, M. S. C.; MATOS, M. J. S.; KONG, J.; COMIN, R. Electronic Band Tuning and Multivalley Raman Scattering in Monolayer Transition Metal Dichalcogenides at High Pressures. **ACS Nano**, v.16, n.5, 8064-8075, 2022.
- [107] CHI, Z. H.; AND ZHAO, X. M.; AND ZHANG, H.; AND GONCHAROV, A. F.; AND LOBANOV, S. S.; AND KAGAYAMA, T.; AND SAKATA, M.; AND CHEN, X. J. Pressure-Induced Metallization of Molybdenum Disulfide. **American Physical Society**, v.113, n. 3, 2014.
- [108] WEBB, A. W.; FELDMAN, J. L.; SKELTON, E. F.; TOWLE, L. C.; LIU, C. Y.; SPAIN, I. L. High pressure investigations of MoS₂. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.37, n. 3, p. 329-335, 1976.
- [109] WAKABAYASHI, N.; SMITH, H. G.; NICKLOW, R. M. Lattice dynamics of hexagonal MoS₂ studied by neutron scattering. **Phys. Rev. B**, v.12, p. 659-663, 1975.
- [110] SOURISSEAU, C.; FOUASSIER, M.; ALBA, M.; GHORAYEB, A.; GOROCHOV, O. Resonance Raman, inelastic neutron scattering and lattice dynamics studies of 2H-WS₂. **Materials Science and Engineering: B**, v.3, n. 1, p. 119-123, 1989.
- [111] SOURISSEAU, C.; CRUEGE, F.; FOUASSIER, M.; ALBA, M. Second-order Raman effects, inelastic neutron scattering and lattice dynamics in 2H-WS₂. **Chemical Physics**, v.150, n. 2, p. 281-293, 1991.
- [112] FRANCISCO-LÓPEZ, A.; HAN, B.; LAGARDE, D.; MARIE, X.; URBASZEK, B.; ROBERT, C.; GOÑI, A. On the impact of the stress situation on the optical properties of WSe₂ monolayers under high pressure. **Paper in Physics**, v.11, 2019.
- [113] MACHON, D.; BOUSIGE, C.; ALENCAR, R.; TORRES-DIAS, A.; BALIMA, F.; NICOLLE, J.; DE SOUSA PINHEIRO, G.; SOUZA FILHO, A. G.; SAN-MIGUEL, A. Raman scattering studies of graphene under high pressure. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 49, p. 121-129, 2018.
- [114] PIERRE-LOUIS, O. Adhesion of membranes and filaments on rippled surfaces. **Phys. Rev. E**, v. 78, n. 2, 2008.
- [115] BOUSIGE, C.; BALIMA, F.; MACHON, D.; PINHEIRO, G. S.; TORRES-DIAS, A.; NICOLLE, J.; KALITA, D.; BENDIAB, N.; MARTY, L.; BOUCHIAT, V.; MONTAGNAC, G.; SOUZA FILHO, A. G.; PONCHARAL, P.; SAN-MIGUEL, A. Biaxial Strain Transfer in Supported Graphene. **Nano Letters**, v. 17, n. 1, p. 21-27, 2017.
- [116] NICOLLE, J.; MACHON, D.; PONCHARAL, P.; PIERRE-LOUIS, O.; SAN-MIGUEL, A. Pressure-Mediated Doping in Graphene. **Nano Letters**, v. 11, n.9, p. 3564-3568, 2011.

- [117] JIANG, J. W.; QI, Z.; PARK, H. S.; RABCZUK, T. Elastic bending modulus of single-layer molybdenum disulfide (MoS_2): finite thickness effect. **Nanotechnology**, v. 24, n. 43, 2013.
- [118] LI, H.; ZHANG, Q.; YAP, C. C. R.; TAY, B. K.; EDWIN, T. H. T.; OLIVIER, A.; BAILLARGEAT, D. From Bulk to Monolayer MoS_2 : Evolution of Raman Scattering. **Advanced Functional Materials**, v.22, n. 7, p. 1385-1390, 2012.
- [119] CHAKRABORTY, B.; MATTE, H. S. S. R.; SOOD, A. K.; RAO, C. N. R. Layer-dependent resonant Raman scattering of a few layer MoS_2 . **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 44, p. 92-96, 2013.
- [120] AGUIAR SOUSA, J. H. ARAÚJO, B. S.; FERREIRA, R S.; SAN-MIGUEL, A.; ALENCAR, R. S. SOUZA FILHO, A. G. Pressure Tuning Resonance Raman Scattering in Monolayer, Trilayer, and Many-Layer Molybdenum Disulfide. **ACS Applied Nano Materials**, v. 5, n. 10, p. 14464-14469, 2022.
- [121] LIVNEH, T.; SPANIER, J. E. A comprehensive multiphonon spectral analysis in MoS_2 . **2D Materials**, v. 2, n. 3, 2015.
- [122] GOŁASA, K.; GRZESZCZYK, M.; BOŻEK, R.; LESZCZYŃSKI, P.; WYSMOŁEK, A.; POTEMSKI, M.; BABIŃSKI, A. Resonant Raman scattering in MoS_2 —From bulk to monolayer. **Solid State Communications**, v.197, p. 53-56, 2014.
- [123] CHAKRABORTY, B.; MATTE, H. S. S. R.; SOOD, A. K. RAO, C. N. R. Layer-dependent resonant Raman scattering of a few layer MoS_2 . **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 44, p. 92-96, 2013.
- [124] RAHNESHIN, V.; KHOSRAVI, F.; ZIOLKOWSKA, D. A.; JASINSKI, J. B.; PANCHAPAKESAN, B. Chromatic Mechanical Response in 2-D Layered Transition Metal Dichalcogenide (TMDs) based Nanocomposites. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 2045-2322, 2016.
- [125] CARVALHO, BRUNO R.; WANG, Y.; MIGNUZZI, S.; ROY, D.; TERRONES, M.; FANTINI, C.; CRESPI, V. H.; MALARD, L. M.; PIMENTA, M. A. Intervalley scattering by acoustic phonons in two-dimensional MoS_2 revealed by double-resonance Raman spectroscopy. **Nature Communications**, v. 8, n. 1, 2017.
- [126] GONTIJO, R. N.; GADELHA, A.; SILVEIRA, O. J.; NUNES, R. W.; PIMENTA, M. A.; RIGHI, A.; FANTINI, C. Probing combinations of acoustic phonons in MoS_2 by intervalley double-resonance Raman scattering. **Phys. Rev. B**, v.103, n. 4, 2021.
- [127] LI, C.; LIU, Y.; YANG, Q.; ZHENG, Q.; YAN, Z.; HAN, J.; LIN, J.; WANG, S.; QI, J.; LIU, Y.; ZHU, J. Tuning of Optical Behavior in Monolayer and Bilayer Molybdenum Disulfide Using Hydrostatic Pressure. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 13, n. 1, p. 161-167, 2022.
- [128] CHENG, X.; LI, Y.; SHANG, J.; HU, C.; REN, Y.; LIU, M.; QI, Z. Thickness-dependent phase transition and optical behavior of MoS_2 films under high pressure. **Nano Research**, v. 11, n. 2, p. 855-863, 2018.

- [129] CARVALHO, B. R.; MALARD, L. M.; ALVES, J. M.; FANTINI, C.; PIMENTA, M. A. Symmetry-Dependent Exciton-Phonon Coupling in 2D and Bulk MoS₂ Observed by Resonance Raman Scattering. **Phys. Rev. Lett.**, v. 114, n. 13, 2015.
- [130] LIVNEH, T.; SPANIER, J. E. A comprehensive multiphonon spectral analysis in MoS₂. **2D Materials**, v. 2, n. 3, 2015.
- [131] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.
- [132] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.
- [133] ORDEJÓN, P.; ARTACHO, E.; SOLER, J. M. Self-consistent order-*N* density-functional calculations for very large systems. **Phys. Rev. B.**, v. 53, n. 16, p. R10441-R10444, 1996.
- [134] SÁNCHEZ-PORTAL, D.; ORDEJÓN, P.; ARTACHO, E.; SOLER, J. M. Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. **Quantum Chem.**, v. 65, n. 5, p. 453-461, 1997.
- [135] DION, M.; RYDBERG, H.; SCHRÖDER, E.; LANGRETH, D. C.; LUNDQVIST, B. I. Van der Waals Density Functional for General Geometries. **Phys. Rev. Lett.**, v. 92, n. 24, 2004.
- [136] ROMÁN-PÉREZ, G.; SOLER, J. M. Efficient Implementation of a van der Waals Density Functional: Application to Double-Wall Carbon Nanotubes. **Phys. Rev. Lett.**, v. 103, n. 9, 2009.
- [137] TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Phys. Rev. B.**, v. 43, n. 3, p. 1993-2006, 1991.
- [138] KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. **Phys. Rev. Lett.**, v. 48, n. 20, p. 1425-1428, 1982.
- [139] ANGLADA, E.; SOLER, J. M.; JUNQUERA, J.; ARTACHO, E. Systematic generation of finite-range atomic basis sets for linear-scaling calculations. **Phys. Rev. B.**, v. 66, n. 20, 2002.
- [140] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B.**, v. 13, n. 12, p. 5188-5192, 1976.
- [141] YAN, Y.; LI, F.; GONG, Y.; YAO, M.; HUANG, X.; FU, X.; HAN, B.; ZHOU, Q.; CUI, T. Interlayer Coupling Affected Structural Stability in Ultrathin MoS₂: An Investigation by High Pressure Raman Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p. 24992-24998, 2016.
- [142] MIGNUZZI, S.; POLLARD, A. J.; BONINI, N.; BRENNAN, B.; GILMORE, I. S.; PIMENTA, M. A.; RICHARDS, D.; ROY, D. Effect of disorder on Raman scattering of single-layer MoS₂. **Phys. Rev. B**, v. 91, n. 19, 2015.

- [143] FUJISAWA K.; CARVALHO B. R.; ZHANG T.; PEREA-LÓPEZ N.; LIN Z.; CAROZO V.; RAMOS S.L.L.M.; KAHN E.; BOLOTSKY A.; LIU H.; ELÍAS A. L.; TERRONES M. Quantification and Healing of Defects in Atomically Thin Molybdenum Disulfide: Beyond the Controlled Creation of Atomic Defects. **ACS Nano**, v. 22, n.6, p. 9658-9669, 2021.
- [144] MARTINS FERREIRA, E. H.; MOUTINHO, M. V. O.; STAVALE, F.; LUCCHESI, M. M.; CAPAZ, R. B.; ACHETE, C. A.; JORIO, A. Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder. **Phys. Rev. B**, v. 82, n. 12, 2010.
- [145] FU, L.; WAN, Y.; TANG, N.; DING, Y. M.; GAO, J.; YU, J.; GUAN, H.; ZHANG, K.; WANG, W.; ZHANG, C.; SHI, J.J.; WU, X.; SHI, S.F.; GE, W.; DAI, L.; SHEN, B. K- Λ crossover transition in the conduction band of monolayer MoS₂ under hydrostatic pressure. **Sci Adv**, v. 3, n. 11, 2017.
- [146] YE, Y.; DOU, X.; DING, K.; JIANG, D.; YANG, F.; SUN, B. Pressure-induced K- Λ crossing in monolayer WSe₂. **Nanoscale**, v. 8, n. 20, p. 10843-10848, 2016.
- [147] FU X.; LI F.; LIN J.F.; GONG Y.; HUANG X.; HUANG Y.; HAN B.; ZHOU Q.; CUI T. Pressure-Dependent Light Emission of Charged and Neutral Excitons in Monolayer MoSe₂. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 15, n. 15, p. 3556-3563, 2017.
- [148] LEE, F.; TRIPATHI, M.; SANCHEZ SALAS, R.; OGILVIE, S. P.; AMORIM GRAF, A.; JUREWICZ, I.; DALTON, A. B. Localised strain and doping of 2D materials. **Nanoscale**, v. 15, n. 16, p. 7227-7248, 2023.
- [149] BLUNDO, E.; CAPPELLUTI, E.; FELICI, M.; PETTINARI, G.; POLIMENI, A. Strain-tuning of the electronic, optical, and vibrational properties of two-dimensional crystals. **Applied Physics Reviews**, v. 8, n. 2, 2021.
- [150] BANDARU, N.; KUMAR, R. S.; SNEED, D.; TSCHAUNER, O.; BAKER, J.; ANTONIO, D.; LUO, S. N.; HARTMANN, T.; ZHAO, Y.; VENKAT, R. Effect of Pressure and Temperature on Structural Stability of MoS₂. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 6, p. 3230-3235, 2014.
- [151] FREY, G. L.; TENNE, R.; MATTHEWS, M. J.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. Optical Properties of MS₂ (M = Mo, W) Inorganic Fullerenelike and Nanotube Material Optical Absorption and Resonance Raman Measurements. **Journal of Materials Research**, v. 13, n. 9, p. 2412-2417, 1998.

APÊNDICE A - ESPECTROSCOPIA RAMAN

O espalhamento Raman é um processo que resulta da interação da radiação eletromagnética com a matéria e é uma das principais técnicas utilizadas para a identificação molecular. Uma característica do espalhamento Raman é a mudança de frequência da luz espalhada, onde a frequência da radiação dispersa é diferente (maior ou menor) da frequência da radiação incidente. Diferente da luminescência, onde a frequência da radiação emitida também é alterada relativamente à energia de excitação, no espalhamento Raman como o sistema não necessariamente é excitado para um nível eletrônico real, não ocorre mudanças de energia em relação à energia de excitação [10]. Na espectroscopia Raman, o elétron é excitado para um estado virtual não correspondente a um autoestado da molécula solução do Hamiltoniano que a descreve. O elétron no estado virtual pode ter sua energia liberada de dois modos: a molécula pode retornar ao estado original de vibração ou pode retornar a um estado de diferente energia. No primeiro caso, temos o espalhamento elástico da luz, podendo ser chamado de espalhamento Rayleigh, enquanto o segundo caso tem-se o espalhamento inelástico, ou espalhamento Raman [12].

O espalhamento Rayleigh pode também ser considerado uma colisão elástica entre a molécula e o fóton incidente. Tanto a energia vibracional como a energia rotacional da molécula não sofrem alteração e, portanto, a frequência do fóton espalhado é a mesma do fóton incidente, sendo a principal característica dessa colisão [14].

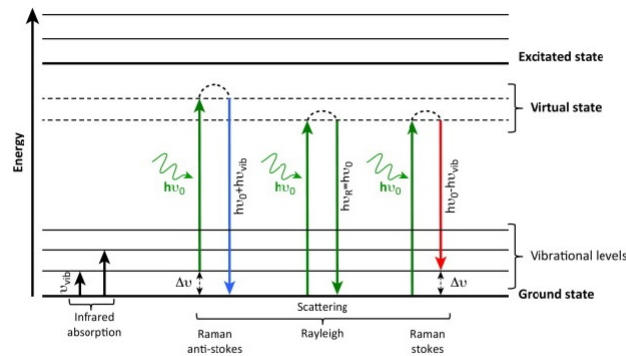
Como já foi dito, o espalhamento Raman pode ser considerado como uma colisão inelástica entre o fóton incidente e a molécula, e como consequência, a energia vibracional ou rotacional da molécula é modificada por uma quantidade ΔE_m . Dessa forma temos a conservação de energia, ou seja, a energia do fóton espalhado, $h\nu_s$, deve ser diferente da energia do fóton incidente, $h\nu_0$, por uma quantidade igual a ΔE_m , ou seja [14],

$$\Delta E_m = h\nu_0 - h\nu_s. \quad (\text{A.1})$$

Se $\Delta E_m = 0$, temos o espalhamento Rayleigh. Quando $\Delta E_m \neq 0$ chamamos de espalhamento Raman cuja frequência do fóton espalhado ν_s pode ser $\nu_0 \pm \nu_m$, onde ν_m é uma frequência de vibração da molécula. A frequência $\nu_0 + \nu_m$ é chamada de linha Anti-Stokes e a frequência $\nu_0 - \nu_m$ é chamada de linha Stokes [15].

Na Figura 53 estão ilustrados os processos de absorção no infravermelho e espalhamento Raman.

Figura 53 – Diagrama de transição entre os níveis de energia ilustrando a absorção no infravermelho e o espalhamento Raman.



Fonte: Adaptado Suso *et al.* [20].

No espalhamento Raman Stokes a molécula que encontra-se no estado fundamental sofre colisão com um fóton de energia $h\nu_0$ e passa para um estado intermediário (ou virtual), que não é necessário ser um estado estacionário da molécula e em seguida decai para um estado vibracional excitado, de energia e_m . O fóton espalhado $h\nu_0 - h\nu_m$ terá menor energia do que o incidente $h\nu_0$. No espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula, ela volta para o mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação de energia. No caso do espalhamento Raman anti-Stokes, o fóton encontra a molécula já em um estado vibracional excitado e após a interação a molécula decai para o estado fundamental, onde a energia do fóton espalhado será $h\nu_0 + h\nu_m$. A população dos estados excitados segue em princípio a distribuição de Boltzmann, e assim é esperado que as bandas anti-Stokes tenham menor intensidade do que as bandas Stokes. Podemos verificar experimentalmente que a relação entre as intensidades anti-Stokes/Stokes I_{AS}/I_S é dada pela equação que pode ser obtida teoricamente [17]:

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_m}{\nu_0 - \nu_m} \right)^4 \exp\left(-\frac{h\nu_m}{kT} \right) \quad (\text{A.2})$$

Para frequências baixas, as intensidades Stokes e anti-Stokes são comparáveis, mas para frequências vibracionais muito altas, é difícil observar as bandas anti-Stokes no experimento devido ao decaimento exponencial na eq. A.2 [17]. De acordo com a teoria eletromagnética clássica podemos descrever o espalhamento Raman considerando que o campo elétrico \mathbf{E} de uma onda eletromagnética varia com o tempo t , da seguinte forma [15]:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t, \quad (\text{A.3})$$

onde \mathbf{E}_0 é a amplitude do campo elétrico e ν_0 é a frequência da radiação incidente. O campo elétrico oscilante induzirá localmente nos átomos que compõem uma molécula ou sólido uma

polarização \mathbf{P} , cuja a frequência é a mesma do campo elétrico externo, onde podemos escrever [14, 15]:

$$\mathbf{P} = \vec{\alpha}\mathbf{E} = \vec{\alpha}\mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (\text{A.4})$$

A polarizabilidade $\vec{\alpha}$ (uma propriedade atômica) depende da maneira como os átomos estão organizados para formar a molécula. A polarizabilidade $\vec{\alpha}$ é um tensor que basicamente descreve como as nuvens eletrônicas são deformadas em diferentes direções à medida que um campo elétrico é aplicado [16]. A polarizabilidade pode ser vista como a maior ou menor deformação da nuvem eletrônica induzida pelo campo elétrico [14].

Considerando o deslocamento nuclear q do átomo que vibra de forma harmônica com frequência ν_m , podemos escrever q como [15]

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_m t \quad (\text{A.5})$$

onde q_0 é a amplitude da vibração. Para pequenas amplitudes de vibração, α pode ser descrita por uma função linear de q tomando apenas o primeiro termo da série de Taylor, ou seja, [14, 15]:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 + \dots \quad (\text{A.6})$$

onde α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio, q_0 é uma coordenada normal e $(\partial\alpha/\partial q)_0$ é a taxa de variação da polarizabilidade em relação a q_0 na configuração de equilíbrio. Na aproximação harmônica, os termos de ordem superior podem ser negligenciados [14, 15]. Combinando as equações A.3, A.4 e A.5, obtemos facilmente o conjunto de Eqs. A.7 [14, 15]:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \alpha\mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \\ &= \alpha_0\mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q} \right)_0 q_0\mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \\ &= \alpha_0\mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q} \right)_0 q_0\mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cos 2\pi\nu_m t \\ &= \alpha_0\mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q} \right)_0 q_0\mathbf{E}_0 \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_m)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_m)t] \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

De acordo com a teoria clássica, o primeiro termo representa um dipolo oscilante, que irradia luz de frequência ν_0 , (espalhamento Rayleigh) o segundo termo corresponde o espalhamento Raman de frequência $\nu_0 + \nu_m$ (anti-Stokes) e $\nu_0 - \nu_m$ (Stokes). Se $(\partial\alpha/\partial q)_0$ é zero, a vibração não é Raman ativa. Para termos uma banda com atividade Raman a taxa de variação da polarizabilidade com a vibração $(\partial\alpha/\partial q)_0$ não pode ser nula [15].

A previsão clássica é que teremos no espectro, simetricamente à linha Rayleigh, as bandas Stokes e anti-Stokes é assim que se observa nos experimentos. Classicamente, ainda por essa descrição, as duas bandas deveriam ter a mesma intensidade, mas observa-se que a banda

Stokes é mais intensa do que a banda anti-Stokes para medidas realizadas à temperatura ambiente. Para entender esse comportamento observado nos experimentos é necessário recorrer a um modelo quântico [17].

Do ponto de vista quântico, o espalhamento Raman pode ser entendido a partir da teoria de perturbação de primeira ordem. Considerando os campos elétricos e magnéticos associados à radiação eletromagnética incidente responsável por produzir perturbações nos estados das moléculas, utilizamos os métodos da mecânica quântica para calcular as propriedades do sistema perturbado. No tratamento quântico, o dipolo elétrico introduzido pela teoria clássica é substituído pela transição induzida pelo dipolo elétrico associado à mudança de um estado inicial i , da molécula para um estado final f , que foi induzido pelo campo elétrico de frequência inicial ν_0 . De acordo com a teoria da perturbação dependente do tempo, temos [18, 19]:

$$(\mathbf{p}^{(1)})_{fi} = \langle \psi_f^{(1)} | \hat{\mathbf{p}} | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_f^{(0)} | \hat{\mathbf{p}} | \psi_i^{(1)} \rangle \quad (\text{A.8})$$

onde $\psi_i^{(0)}$ e $\psi_f^{(0)}$ são funções de onda dependentes do tempo não perturbadas no estado inicial e final, respectivamente, $\psi_i^{(1)}$ e $\psi_f^{(1)}$ são as funções de onda dependentes do tempo correspondentes à perturbação de primeira ordem, e $\hat{\mathbf{p}}$ é o operador momento do dipolo elétrico. A equação (A.8) envolve a relação de funções de onda dependentes do tempo perturbadas em relação às funções de ondas não perturbadas. Essas relações são derivadas partindo dos pressupostos que a perturbação é de primeira ordem, que o Hamiltoniano da interação para a perturbação é de natureza elétrica (momento de dipolo) e que a perturbação é produzida por um campo elétrico dependente do tempo de uma onda eletromagnética monocromática de frequência ν_0 [18]. Consequentemente, os termos resultantes são identificados de acordo com a sua dependência com a frequência e aqueles termos que correspondem ao espalhamento Rayleigh e Raman são identificados [18]. Em relação às componentes μ e ν da polarizabilidade da transição entre estados iniciais e finais, podemos descrevê-las por meio da equação [18, 19]:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq i, f} \left\{ \frac{\langle f | \hat{p}_\rho | r \rangle \langle r | \hat{p}_\sigma | i \rangle}{\nu_{ri} - \nu_0 - i\Gamma_r} \right\} + \frac{\langle f | \hat{p}_\sigma | r \rangle \langle r | \hat{p}_\rho | i \rangle}{\nu_{rf} + \nu_0 + i\Gamma_r} \quad (\text{A.9})$$

onde $|r\rangle$, $|i\rangle$ e $|f\rangle$ correspondem as funções de onda $\psi_r^{(0)}$, $\psi_i^{(0)}$ e $\psi_f^{(0)}$, respectivamente. Os valores ν_{ri} correspondem às diferenças de energia entre os estados r , i e Γ_r é a largura de nível do estado r . A equação acima descreve ao mesmo tempo os processos de Raman Stokes com o termo $(\nu_{ri} - \nu_0)$ e anti-Stokes $(\nu_{rf} + \nu_0)$. É possível observar que quando $\nu_0 \rightarrow \nu_{ri}$ ou $\nu_0 \rightarrow \nu_{fr}$ obtemos uma singularidade nas polarizabilidades, que significa uma intensificação do sinal e temos o processo de Raman ressonante responsável por aumentar algumas ordens de grandeza a intensidade do espectro [19].

APÊNDICE B - PUBLICAÇÕES

1. Aguiar Sousa, José H.; S. Araújo, Bruno; S. Ferreira, Ramon; San-Miguel, Alfonso; Alencar, Rafael S.; Souza Filho, Antonio G., *Pressure Tuning Resonance Raman Scattering in Monolayer, Trilayer, and Many-Layer Molybdenum Disulfide*, ACS Applied Nano Materials, Vol. 5, (2022).
2. Aguiar Sousa, José H. *et al.* *Pressure effects on the phonon properties of n-layers WSe₂*, to be submitted (2024).