



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

RAFAEL SILVA ALENCAR

ESTUDO DE FÔNONS EM NANOTUBOS DE CARBONO E
DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO: EFEITO DO ACOPLAMENTO ENTRE
CAMADAS

FORTALEZA

2016

RAFAEL SILVA ALENCAR

ESTUDO DE FÔNONS EM NANOTUBOS DE CARBONO E DISSULFETO DE
MOLIBDÊNIO: EFEITO DO ACOPLAMENTO ENTRE CAMADAS

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: Antonio Gomes de Souza Filho

Co-orientador: Alfonso San-Miguel

FORTALEZA

2016

RAFAEL SILVA ALENCAR

ESTUDO DE FÔNONS EM NANOTUBOS DE CARBONO E DISSULFETO DE
MOLIBDÊNIO: EFEITO DO ACOPLAMENTO ENTRE CAMADAS

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 26/02/2016.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Alfonso San-Miguel (Co-orientador)
Université Claude Bernard Lyon 1

Prof. Paulo de Tarso Cavalcante Freire
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Dr. Narcizo Souza Neto
Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca do Curso de Física

A355e Alencar, Rafael Silva .
Estudo de fônons em nanotubos de carbono e dissulfeto de molibdênio: Efeito do acoplamento entre camadas / Rafael Silva Alencar. – Fortaleza, 2016.
115.:il.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Fortaleza, 2016.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada
Orientação: Antonio Gomes de Souza Filho

1. Espectroscopia Raman. 2. Altas pressões hidrostáticas. 3. Nanotubos de carbono. 4. Dissulfeto de molibdênio.

CDD:530

*À minha esposa,
Paula Vitória
e
À minha família*

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me dado condições físicas e emocionais para superar todas as adversidades durante esta caminhada;

À minha esposa, pelo apoio e compreensão, além da coragem por me acompanhar durante o período do estágio de doutorado sanduíche na França, me dando força e incentivando no trabalho.

À minha mãe e aos meus irmãos, pela dedicação e por todo suporte que me possibilitou vencer mais esta etapa da minha vida, além dos ensinamentos e palavras de conforto nas horas mais difíceis.

Ao Prof. Antonio Gomes de Souza Filho, pela orientação e ensinamentos, que foram determinantes para o desenvolvimento desta tese. Agradeço também pelas oportunidades disponibilizadas desde a graduação, quando me introduziu na carreira científica;

Ao Prof. Alfonso San-Miguel, por ter me recebido e orientado com paciência, dando todo o suporte necessário para o desenvolvimento desta tese. Gostaria de agradecer também pelos momentos de lazer que me foi proporcionado;

Ao Prof. Odair Pastor Ferreira, pela orientação, ensinamentos e profissionalismo, que sem dúvida será de grande valia na minha carreira;

Ao Prof. Acrísio Lins de Aguiar, pela ajuda nos experimentos, discussões e suporte teórico de parte dos trabalhos desta tese;

Ao Dr. Gilles Montagnac, pela disponibilidade do aparato experimental do laboratório *Matériaux sous conditions extrêmes* para a realização do experimento no MoS₂ em poucas camadas sob condições extremas de pressão;

Aos Profs. Michel Belin e Manuel Cobian, pela disponibilidade do *Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS)*;

Aos Profs. Denis Machon, David Dunstan e a Dra Sylvie Le Floch, pela discussões e ajuda no laboratório;

Aos Dr. Abraão Cefas Torres Dias, Tiago Cerqueira e Wenwen Cui pela colaboração em parte desta tese;

À Profa. Nádia Ferreira de Andrade, pela ajuda no laboratório e discussões;

Aos Profs. Antônio Neves da Silva e Gardênia de Sousa Pinheiro, pela ajuda na burocracia referente à documentação durante a minha estadia em Lyon;

À todos os colegas de sala, Bruno Gondim, Wellery Silva e Priscilla Noronha, pelas discussões e momentos de descontração;

Aos colegas de laboratório do *Institut Lumière Matière*, em especial ao Silvio Domingos e Karlo David, pela ajuda nos experimentos. Gostaria de agradecer também pelos momentos de lazer em Lyon;

À todos os colegas do LAMFA, pelo companheirismo e ajuda no laboratório quando foi necessário;

Às secretárias da Pós-Graduação do Departamento de Física, Rejane Coelho e Ana Cleide Ferreira, pela assistência quando foi necessário;

À CAPES, pelo suporte financeiro.

RESUMO

Nesta Tese apresentamos os estudos de espectroscopia Raman em condições extremas de pressão hidrostática realizados em nanotubos de carbono de parede dupla (DWCNTs) e tripla (TWCNTs), em dissulfeto de molibdênio na forma *bulk* e em poucas camadas. Cálculos teóricos foram usados para dar suporte aos resultados experimentais. Para as amostras de DWCNTs, as mudanças no coeficiente de pressão da banda G e o desaparecimento dos modos de respiração radial (RBMs) entre 2 GPa e 5 GPa foram interpretados como um indicativo do início e fim do colapso radial dos nanotubos de carbono (CNTs). Os cálculos teóricos usando *Tight-Binding* baseado no Funcional da Densidade (DFTB) mostraram que a pressão de colapso (P_c) para os DWCNTs segue uma lei de potência do tipo d^{-3}_{in} , em excelente acordo com os resultados experimentais. A dependência de P_c em relação ao número de paredes do tubo, como também a distância inter-paredes também foram investigadas. Para a amostra contendo TWCNTs, através da análise dos coeficientes de pressão dos modos RBMs em conjunto com o histograma da distribuição de diâmetros da amostra, foi possível separarmos as contribuições dos RBMs nos espectros Raman relacionados aos tubos internos dos TWCNTs e DWCNTs, embora possuam a mesma distribuição de diâmetro, a resposta das propriedades vibracionais à pressão são diferentes. Adicionalmente, foi possível observar perfis de intensidades semelhantes para os modos RBMs dos tubos mais internos dos TWCNTs usando diferentes energias de LASER, mas sob diferentes condições de pressão. Atribuímos este resultado à mudanças nas energias de transições eletrônicas causadas por pequenas deformações estruturais nos nanotubos induzidas pela pressão. Cálculos teóricos baseados em *ab initio* foram realizados para dar suporte às interpretações dos resultados experimentais. Para as amostras de MoS₂ esfoliadas, estudamos o efeito do empilhamento nos modos vibracionais E_{2g}¹ e A_{1g} em altas pressões. Novas componentes para esses modos foram observadas com o aumento da pressão. Foi também observado que o coeficiente de pressão do modo E_{2g}¹ diminui exponencialmente com o aumento do número de camadas, diferentemente do modo A_{1g} e das novas componentes, que não apresentam uma dependência significativa com a variação da espessura do MoS₂. Atribuímos estes resultados às deformações estruturais do MoS₂ induzidas por uma tensão biaxial (dependente da adesão entre SiO₂ e MoS₂) resultante da deformação do substrato de SiO₂. O aumento do número de camadas diminui a adesão entre o MoS₂ e o SiO₂ devido ao aumento da porcentagem de regiões em não-contato com o substrato, e como consequência, uma pressão mais elevada é necessária para aumentar a adesão, resultando no aumento da pressão para deformar a estrutura do MoS₂. Para o pó microcristalino de MoS₂, com exceção dos modos B_{1u}, E_{2g}², E_g¹, E_{2g}¹ e A_{1g}, o comportamento de todos os outros modos foi também estudado em condições de altas pressões hidrostáticas. Todos os modos apresentaram uma variação linear de suas frequências Raman com a pressão e coeficientes de pressão positivos. Além disso, as diferenças no comportamento dos perfis de intensidade dos modos A_{1g}, 2LA(M) e A_{2u} em ressonância e fora de ressonância foram interpretados como sendo devido às variações nas energias das transições ópticas direta induzidas pela pressão.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman Altas pressões hidrostáticas Nanotubos de carbono Dissulfeto de molibdênio

ABSTRACT

In this work we present the studies on Double (DWCNTs) and Triple Wall Carbon Nanotubes, on molybdenum disulfide in the bulk form and on few layer of MoS₂ under hydrostatic high pressure conditions. Theoretical calculations were performed in collaboration to support the experimental results. For the DWCNTs samples, changes in the G-band frequency vs. pressure plot and the disappearance of the radial breathing modes (RBM) between 2 GPa and 5 GPa indicate the beginning and ending of the radial collapse of the nanotubes. Theoretical calculations based on Density-Functional Tight-Binding (DFTB) shown that the collapse pressure (P_c) for DWCNTs follows a d_{in}^{-3} law, in excellent agreement with the experimental results. The P_c dependence on number of tube-walls and on the inter-wall distance is also investigated. For the TWCNTs samples, pressure screening effects are observed for the innermost tubes of TWCNTs similar to what has been already found for DWCNTs. However, using the RBM pressure coefficients in conjunction with the histogram of the diameter distribution, we were able to separate the RBM Raman contribution related to the intermediate tubes of TWCNTs from that related to the inner tubes of DWCNTs. By combining Raman spectroscopy and high pressure measurements, it was possible to identify these two categories of inner tubes even if the two tubes exhibit the same diameters, since their pressure response is different. Furthermore, it was possible to observe similar RBM profiles of the innermost tubes of TWCNTs using different resonance laser energies but also under different pressure conditions. This is attributed to changes in the electronic transition energies caused by small pressure-induced deformations. Theoretical calculations based on ab initio were performed for support the experimental results. By using Raman spectroscopy, it was possible to estimate the displacement of the optical energy levels with pressure. For the exfoliated MoS₂ samples, we studied the effect of the stacking on the E_{2g}^1 and A_{1g} vibrational modes at high pressures. New components for both modes were observed with increasing pressure. It was also observed that the pressure coefficient of the E_{2g}^1 mode decreases exponentially with MoS₂ thickness is increased, differently of the A_{1g} mode and the new components, which do not present a significant dependence on the variation of the number of layers. These results were attributed to deformations in the MoS₂ structure induced by a biaxial strain (dependent on the number of layers), resulting from the deformation of the SiO₂ substrate. Such adhesion decreases with the increasing of the MoS₂ thickness due to the increasing on the unbinding regions between MoS₂ and SiO₂. As result, a higher pressure is needed to improve the adhesion and consequently, a higher pressure is required to achieve the biaxial strain. For the MoS₂ microcrystalline powder, except for the B_{1u} , E_{2g}^2 , E_{1g} , E_{2g}^1 and A_{1g} modes, the behaviour of all other modes was studied for the first time in high pressure conditions. For all modes, a linear variation of the Raman frequency and positive pressure coefficient was observed. Moreover, the differences in the behaviour of the intensity profiles of the A_{1g} , $2LA(M)$ and A_{2u} modes in resonance and off-resonance were attributed to variations in the energy of direct optical transitions induced by pressure.

Keywords: Raman spectroscopy High pressure Carbon nanotube Molybdenum disulfide

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Interseção das frequências RBM (ω_0), coeficiente de pressão ($\partial\omega/\partial P$) e identificação dos modos RBMs com relação ao tipo de tubo (interno ou externo de DWCNTs) para diferentes PTMs, tais como NaCl (<i>Aguiar et al.</i> [1] e nossos resultados), óleo de parafina [1] e 4:1 metanol-etanol [2].	73
Tabela 2 – Frequências e coeficientes de pressão para todos os modos de vibração obtidos para as duas energias de excitação. O modo B_{1u} só foi observado com pressões acima de 0,5 GPa.	86
Tabela 3 – Identificação dos modos vibracionais do MoS_2 e a interseção das frequências (ω_0), como também seus coeficientes de pressão ($\partial\omega/\partial P$).	92

LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 1 – Diferentes tipos de nanotubos de carbono. a) Tubo de parede simples (SWCNT). b) tubo de parede dupla (DWCNT) [3]. c) tubo de parede tripla (TWCNT).</p>	28
<p>Figura 2 – Diferentes tipos de nanotubos. a) <i>Armchair</i>. b) <i>Zigzag</i>. c) <i>Chiral</i> [3]. . .</p>	29
<p>Figura 3 – Célula unitária de um nanotubo desenrolada e projetada sobre uma folha de grafeno. Na figura estão definidos os vetores quiral \vec{C}_h, de translação \vec{T} e o ângulo quiral θ. Os vetores da rede hexagonal \vec{a}_1 e \vec{a}_2 também estão definidos na figura [4]-adaptado.</p>	30
<p>Figura 4 – Linhas de corte de um SWCNT (4,2) projetadas sobre a rede recíproca de uma camada de grafeno [4]-adaptado.</p>	32
<p>Figura 5 – (a) Estrutura de bandas eletrônicas do grafeno, (b) estrutura de bandas eletrônicas para um SWCNT (4,2) obtida pelo método <i>zone-folding</i>, (c) densidade de estados eletrônico obtida a partir da estrutura de bandas (a) [4]-adaptado.</p>	33
<p>Figura 6 – Duas diferentes configurações das linhas de corte na vizinhança do ponto K. Em (a) o tubo correspondente é metálico, em (b) o tubo é semicondutor [4]-adaptado.</p>	34
<p>Figura 7 – DOS para um SWCNT (a) armchair (10,10), (b) chiral (11,9) e um (c) zigzag (22,0). As energias de transição E_{ii} são mostradas para esses diferentes tubos. Em (d) o gráfico Kataura para as energias de transição de SWCNTs com diâmetros entre 0.4 à 3 nm usando uma versão de <i>tight-binding</i> sem considerar a otimização de geometria [5]-adaptado. . .</p>	35
<p>Figura 8 – Deslocamentos atômicos para os modos (a) RBM e (b) banda G [5]-adaptado.</p>	37
<p>Figura 9 – Comportamento das frequências ω_G^+ e ω_G^- para tubos metálicos (círculos abertos) e semicondutores (círculos fechados) [6]-adaptado.</p>	38
<p>Figura 10 – Evolução da estrutura de feixes de nanotubos de carbono com a pressão. (a) Em condições ambientes a seção transversal do tubo é circular, (b) feixes de tubos de pequenos diâmetros tendem a deformarem ovalmente, (c) feixes de tubos com grandes diâmetros tendem a deformarem hexagonalmente e (d) para pressões muito elevadas o feixe colapsa em <i>peanut shape</i> ou <i>racetrack</i> [7]-adaptado.</p>	40

Figura 11 – Estrutura de bandas eletrônicas de um nanotubo (10,0) sem qualquer deformação (a) e com a seção transversal poligonizada em (b). O tubo sofre uma transição de semicondutor para metálico após ter sua estrutura poligonizada. Em (c) é mostrado a estrutura de bandas eletrônicas de um nanotubo (12,0) sem qualquer deformação e em (d) com sua forma poligonizada. O tubo sofre uma transição de metálico para semicondutor após a seção transversal ser poligonizada [8]-adaptado. 41

Figura 12 – (a) As frequências dos modos RBMs e do pico mais intenso da banda G (G^+) como uma função da pressão. A aparência do *plateau* foi interpretada como a transição de uma fase *racetrack* para uma fase do tipo *peanut*. Os tipos de transições da seção transversal dos SWCNTs também são mostrados para cada região de pressão [9]-adaptado. (b) Evolução da frequência da banda G de SWCNTs preenchidos com fulerenos C_{70} (símbolos cheios) e de SWCNTs vazios (símbolos abertos) em diferentes PTMs: óleo de parafina (triângulos), argônio (estrelas) e metanol-etanol (círculos). As linhas tracejadas verticais marcam a pressão onde a frequência da banda G começa a diminuir [10]-adaptado. 42

Figura 13 – (a) Espectros Raman mostrando banda G de SWCNTs obtidos com energias de excitação de 1,96 eV (espectros em cinza) e 2,41 eV (espectros em preto) em de diferentes pontos de pressão. A seta indica a pressão em que os SWCNTs metálicos saem de ressonância. Os Gráficos de Kataura ao redor das energias de excitação de 1,96 eV e 2,41 eV em condições ambientes (b) e em 3,5 GPa (c). Os triângulos pretos representam SWCNTs metálicos enquanto que os círculos correspondem SWCNTs semicondutores, as linhas sólidas preta e cinza representam as energias de excitação de 1,96 eV e 2,41 eV, respectivamente. As linhas tracejadas delimitam as janelas de ressonância para as duas energias de excitação [11]-adaptado. 43

Figura 14 –(a) Pressão de colapso de SWCNTs (triângulos) e DWCNTs (círculos) em função do raio do tubo (do raio do tubo interno para DWCNTs). A transição é proporcional a R^{-3} (consequentemente proporcional a d^{-3} , com $d = d_i$ para DWCNTs), assim como para SWCNTs [12]-adaptado. (b) Pressão de colapso de DWCNTs em função do raio médio do tubo interno e externo. O pressão de colapso ainda segue a dependência de R^{-3} , entretanto com R agora sendo o raio médio dos dois tubos ($R = R_{med}$) [13]-adaptado. (c) Estrutura de bandas eletrônicas de feixes de DWCNTs do tipo (7,7)@(12,12) em diferentes pontos de pressão. Em 11 GPa um pequeno *gap* é induzido pela transição estrutural [14]-adaptado. 44

Figura 15 –Coeficiente de pressão dos RBMs de nanotubos de carbono normalizados (Γ) em função da frequência Raman (ω). Círculos e quadrados preenchidos (abertos) representam os tubos internos (externos) de DWCNTs, triângulos abertos correspondem a SWCNTs e a linha tracejada horizontal corresponde as estimativas teóricas para um SWCNT isolado [15]-adaptado. 45

Figura 16 –Frequência Raman em função da pressão para a bandas G^- e G^+ dos tubos internos (G^-_{inner} e G^+_{inner}) e externos (G^-_{outer} e G^+_{outer}) com NaCl (a) e óleo de parafina (b) como PTMs. Os círculos fechados e abertos representam os ciclos de compressão e descompressão, respectivamente [1]-adaptado. 46

Figura 17 –(a) Estrutura do MoS₂, distâncias entre os planos de S (círculos vazios) e Mo (círculos cheios) e a distância entre as camadas. (b) Visão da rede hexagonal ao longo do eixo c. Os vetores unitários e a célula unitária também são mostrados. (c) Primeira zona de Brillouin e as direções de alta simetria. As Figuras (a), (b) e (c) foram adaptadas das referências [16,17,27], respectivamente. 49

Figura 18	(a) Estrutura de bandas eletrônicas do MoS ₂ (<i>bulk</i>). As setas indicam as transições eletrônicas direta e indireta [19]-adaptado. (b) Espectro de absorção do <i>bulk</i> . As letras A e B representam as transições excitônicas direta no ponto K da zona de Brilloüin [20]-adaptado. (c) Variação do <i>gap</i> direto (círculos) e indireto (triângulos) em função do número de camadas. As linhas horizontais tracejadas e contínuas indicam os <i>gaps</i> direto e indireto para o <i>Bulk</i> [19]-adaptado. (d) Espectro de fotoluminescência com o número de camadas. Nessa Fig. 18d as letras A e B também indicam as transições excitônicas no ponto K da zona de Brilloüin [21]-adaptado.	50
Figura 19	(a) Deslocamentos para os quatro modos Raman ativo para a célula unitária do MoS ₂ <i>bulk</i> . (b) Espectro Raman em função da espessura (número de camadas) e do <i>Bulk</i> . As duas linhas verticais auxiliam a visualização dos deslocamentos dos modos E _{2g} ¹ e A _{1g} , que são bem mais pronunciados para mono e bi-camadas. (c) Variação das frequências (curvas em preto) dos dois modos em (b) com a espessura e a diferença entre eles (curva vermelha). Com este gráfico e as frequências dos modos E _{2g} ¹ e A _{1g} é possível identificar o número de camadas, principalmente quando se trata de mono-, bi- e tri-camada de MoS ₂ [22]-adaptado.	51
Figura 20	Dependência dos parâmetros da célula unitária do MoS ₂ em função da pressão. Em torno de 20 GPa é mostrado descontinuidades nos comportamentos dos parâmetros a/a_0 e c/c_0 [16]-adaptado.	52
Figura 21	(a) Parâmetros reduzidos, a/a_0 e c/c_0 e (b) módulos elásticos Y, B e S versus pressão para o MoS ₂ <i>bulk</i> obtidos teoricamente por cálculos de primeiros princípios [23]-adaptado.	54
Figura 22	Em (a) os parâmetros da célula unitária e os comprimentos das ligações são definidos. A variação dos ângulos de ligação (b) e dos comprimentos das ligações (c) com a pressão também são mostrados [24]-adaptado. . . .	54
Figura 23	Dependência dos modos A _{1g} , E _{2g} ¹ e E _{2g} ² com a pressão até 18 GPa [25]-adaptado.	55
Figura 24	Espectro Raman do 2H-MoS ₂ <i>bulk</i> até 31 GPa. A seta indica o aparecimento de um novo pico, que pode está relacionado a ocorrência de uma transição de fase estrutural ou eletrônica em torno de 19 GPa [26]-adaptado.	56
Figura 25	Estrutura das duas fases 2H _c -MoS ₂ e 2H _a -MoS ₂ . A visão superior também é mostrada, assim como a sequência de empilhamento [27]-adaptado. . .	57

Figura 26 – Estrutura de bandas eletrônicas do MoS ₂ <i>bulk</i> sob diferentes condições de pressão hidrostática. Em (a) o <i>gap</i> indireto é definido (Δ) para 0 GPa. Em (b) 25 GPa o <i>gap</i> indireto cruza o nível de Fermi e o material sofre uma transição semiconductor-metal. (c) o <i>gap</i> direto (no ponto K) diminui drasticamente em 50 GPa. [24]-adaptado.	58
Figura 27 – Variação nas energias dos éxcitons A (E_A), da ressonância de saída para o modo A _{1g} (linhas cinzas para o espalhamento Stokes (S) e anti-Stokes (AS)) e a variação da razão das intensidades dos modos A _{1g} e E _{2g} ¹ (para os espalhamentos Raman Stokes (R ^S) e anti-Stokes (R ^{AS})) com a pressão. O <i>inset</i> da figura representa a evolução de R ^S com a pressão acima de 10 GPa [26]-adaptado.	59
Figura 28 – (a) Dependência da resistividade elétrica com a pressão. O <i>inset</i> mostra a dependência da resistividade usando modelos teóricos. As linhas tracejadas verticais delimitam as regiões com o comportamento semiconductor (SC), intermediário (IS) e metálico (Metal) [28] - adaptado. (b) Dependência da resistividade elétrica com a pressão. Assim como em (a), a resistividade elétrica também diminui drasticamente com o aumento da pressão, caracterizando o comportamento metálico acima de 20 GPa [29]-adaptado.	59
Figura 29 – (a) Evolução do espectro Raman de monocamada de MoS ₂ com a pressão. (b) Dependência dos modos vibracionais E _{2g} ¹ e A _g ¹ com a pressão para monocamada (círculos azuis) e bulk (círculos vermelhos). Os movimentos atômicos para os modos E _{2g} ¹ e A _g ¹ estão mostrados no lado direito da Figura (b) [30]-adaptado.	60
Figura 30 – (a) Evolução do espectro Raman de monocamada de MoS ₂ com a pressão. A deconvolução do espectro evidencia a separação dos modos E _{2g} ¹ e A _g ¹ . (b) Dependência dos modos vibracionais E _{2g} ¹ e A _g ¹ , das componentes de E _{2g} ¹ e A _g ¹ (E _{2g} ¹ split e A _g ¹ split) e do modo <i>b</i> (modo dispersivo relacionado a um processo de dois fônons, um fônon longitudinal quase-acústico e um sem dispersão, ambos se propagando ao longo do eixo <i>c</i>) com a pressão. (c) Espectros Raman da monocamada no intervalo de frequência de 150-300 cm ⁻¹ em diferentes pontos de pressão mostrando o surgimento de dois novos picos. (d) Deslocamento Raman dos picos da figura (c) em função da pressão [31] - adaptado.	61

Figura 31 –(a) Esquema de funcionamento de uma célula de pressão. Os dois diamantes são empurrados um contra o outro para pressionar a amostra (círculo preto) que é colocada dentro da célula de pressão (em azul claro) juntamente com pequenos pedaços de rubis (círculos vermelhos). Em verde está representado a gaxeta metálica usada para fazer o compartimento da amostra e proteger os diamantes do contato direto, evitando a ruptura dos mesmos. (b) Fotografia do compartimento da amostra, do MoS ₂ depositado sobre o substrato de silício, de um pequeno pedaço de rubi e do PTM.	65
Figura 32 –Células de pressão do tipo NBS (a) fechada (b) e panorâmica (c). No painel (a) os diamantes são aproximados por meio do torque gerado através da rotação de um parafuso e em (b) e (c) os diamantes são aproximados pelo deslocamento de um pistão móvel, empurrado por uma membrana inflada por um gás.	66
Figura 33 –Deslocamento Raman das linhas R do rubi com a pressão para a excitação em 532 nm.	67
Figura 34 –Processo de esfoliação mecânica do cristal de MoS ₂ . (a) Fita adesiva é pressionada sobre a superfície do cristal de modo que poucas camadas são presas a fita (b). (c) a fita é pressionada sobre a superfície de SiO ₂ e (d) retirada para a separação das camadas [32] - adaptado.	70
Figura 35 –Número de paredes (a) e distribuição de diâmetros (b) da amostra de DWCNTs obtidos a partir de imagens de microscopia eletrônica de transmissão.	71
Figura 36 –(a) Espectros Raman na região dos modos RBMs coletados em diferentes valores de pressão. Linhas pretas correspondem aos RBMs, enquanto que as linhas azuis foram usadas para uma melhor qualidade do <i>fitting</i> . (b) RBM Frequências Raman dos RBMs vs. pressão dos cinco picos R1-R5 mostrados em (a).	72
Figura 37 –(a) Espectros Raman da banda G em diferentes pontos de pressão. (b) Frequências Raman da banda G vs. pressão das quatro componentes G _o ⁺ , G _i ⁺ , G _o ⁻ e G _i ⁻ , onde <i>i</i> e <i>o</i> representam os tubos internos e externos, respectivamente. As duas setas indicam o início e o fim do colapso do nanotubo. A linha tracejada corresponde a banda G do grafite que foi plotada por comparação.	74

- Figura 38 – Pressão de colapso P_c em função do diâmetro do tubo interno para DWCNTs e SWCNTs. Linhas preta tracejada e vermelha sólida são os resultados teóricos via DFTB para SWCNTs [33] e DWCNTs, respectivamente. O círculo dourado e triângulo azul correspondem o início e o fim do processo de colapso dos nossos resultados experimentais. O diamante preto [1] e o pentágono vinho [34] são resultados experimentais para DWCNTs tirados da literatura. 75
- Figura 39 – (a) Variações de volume calculados via DFTB até o início do colapso para SWCNTs (curva preta), DWCNTs (curva azul) e TWCNTs (curva vermelha) com o mesmo nanotubo interno (8,8). (b)-(d) Configuração colapsada calculada de DWCNTs em função da distância entre os tubos internos e externos. O tubo interno (9,9) é usado em todos os sistemas calculados em (b)-(d). Os valores de pressão P_c dada na parte inferior são as pressões de colapso observadas. 76
- Figura 40 – Imagens de HRTEM da amostra de TWCNTs estudada nesta tese. Além de TWCNTs e DWCNTs os quais são predominantes em (a) e (b), a amostra também contém uma pequena quantidade de outras nanoestruturas de carbono com um número mais elevado de camadas (c). 77
- Figura 41 – (a) Espectros Raman em diferentes valores de pressão excitados com energia de 1,96 eV. Os dois espectros inferiores na figura se referem à pressão ambiente e a amostra fora da célula de pressão (DAC) (Out^C) e a amostra dentro da DAC a 0 GPa (In^C) antes da compressão, enquanto que os dois espectros superiores se referem à 0 GPa com a amostra dentro da DAC (In^D) e a pressão ambiente com a amostra fora da DAC (Out^D) após a completa descompressão. (b) O gráfico da frequência vs. pressão obtido para os modos RBMs excitados com energia de 2,54 eV. Para as três energias de excitação, os picos foram ajustados com funções Lorentzianas e a evolução com a pressão de cada modo foi bem descrito por uma função linear $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$ [1,2,9,11,35–37]. (c) Coeficiente de pressão normalizado ($\frac{\alpha}{\omega_0} = \frac{1}{\omega_0} \frac{d\omega}{dp}$) em função da frequência dos RBMs dos espectros Raman para as três energias de excitação e as contribuições de cada tipo de tubo são identificadas por suas respectivas cores. Cada ponto representa um pico RBM à pressão ambiente, a qual está relacionada a um tubo específico e as linhas sólidas são guias para visualização. 79

Figura 42 –(a) Evolução da frequência da banda G com a pressão para $E_{Laser} = 2,33$ eV. No *inset*, o espectro inferior se refere a pressão ambiente com a amostra fora da DAC antes da compressão (Out^C), os próximos quatro espectros (0, 2,04, 6,45 e 10,41 GPa) se referem à diferentes pressões com a amostra dentro da DAC. O espectro superior se refere à pressão ambiente depois da descompressão (Out^D). A banda Raman marcada por uma estrela está relacionada aos modos do PTM. (b) Espectros Raman na região de baixas frequências para pressões variando de 0,1 GPa a 6,0 GPa para a energia de excitação do laser de 2,33 eV e para pressão ambiente usando a energia de excitação de 2,41 eV. A linha vertical é usada para separar as contribuições dos picos RBMs dos tubos mais internos dos TWCNTs dos tubos de grandes diâmetros dos DWCNTs e TWCNTs. Cálculos para modelar a deformação do SWCNTs (5,5) revelam as bandas de valência preenchidas e os estados da banda de condução vazios (c), os quais mudam com o nível de deformação é aumentado. As setas vermelhas horizontais definem as energias de transições ($E_{ii}; i=1,2,3$) de cada singularidade de van Hove correspondente, que pode ser seguida em (d) onde E_{11} , E_{22} e E_{33} são plotados em função da deformação radial para vários nanotubos. 82

Figura 43 –Deconvolução dos espectros Raman fora (a) e (b) em ressonância (c) e (d) do MoS_2 . Os picos em azul foram inseridos para um melhor ajuste dos espectros. Os picos em preto são os modos vibracionais de primeira e segunda ordem. A linha amarela é a soma de todas as funções Lorentzianas. 85

Figura 44 –(a) Evolução do espectro Raman do MoS_2 em função da pressão até 10 GPa para a energia de excitação de 2,33 eV. (b) Uma visão ampliada dos modos E_{2g}^1 e A_{1g} . (c) Frequência versus pressão para todos os modos observados em (a). A identificação de todos os modos também é mostrada. 87

Figura 45 –(a) Evolução do espectro Raman do MoS_2 excitado com energia do laser de 1,96 eV com a pressão. (b) Frequência versus pressão para todos os modos observados em (a). A denominação de todos os modos também é mostrada. 88

- Figura 46 –(a) Espectros Raman de MoS₂ coletados em diferentes valores pressão. Os modos A_{1g}, 2LA(M) e A_{2U} estão evidenciados com as cores azul, verde e magenta, respectivamente. (b) Diferença de intensidade entre o modo de vibração A_{1g} e os modos 2LA(M) e A_{2u} para as duas energias de excitação (2,33 eV em verde e 1,96 eV em vermelho). A seta indica a maior diferença de intensidade entre esses modos. 89
- Figura 47 –Identificação do número de camadas da amostra de MoS₂ estudada nesse trabalho (símbolos abertos) pela comparação das frequências dos modos vibracionais E_{2g}¹ (quadrados vermelhos) e A_{1g} (círculos vermelhos) com os resultados da Ref. [22] (símbolos preenchidos), como também as diferenças de frequências dos modos vibracionais A_{1g} - E_{2g}¹. As áreas limitadas pelas linhas amarelas tracejadas mostram as regiões que os espectros Raman foram adquiridos e os números indicam o número de camadas de cada área. (b) Representação esquemática dos deslocamentos atômicos dos modos vibracionais E_{2g}¹ e A_{1g}. 90
- Figura 48 –Espectros Raman de MoS₂ coletados em diferentes valores de pressão para a monocamada (a), bicamada (b), tricamada (c) e muitas camadas (d). O símbolo \$ representa a componente proveniente da separação do modo E_{2g}¹ e os símbolos #, * e % correspondem às componentes provenientes da separação do modo A_{1g}. 91
- Figura 49 –(a) Comparação de nossos resultados para monocamada (triângulos abertos) com os resultados da Ref. [31] para monocamada (círculos abertos). (b) Pressão de separação vs. número de camadas de MoS₂. O triângulo azul, quadrado roxo e círculo verde escuro correspondem a P_s para mono-, bi- e tricamada de MoS₂ de nossos resultados, respectivamente, enquanto que o triângulo vermelho corresponde a P_s da Ref. [31] para a monocamada de MoS₂. Curva vermelha sólida é o ajuste exponencial para os dados experimentais. (c) Desenho esquemático das camadas de grafeno (linha preta) e MoS₂ (linha cinza) depositadas no substrato de SiO₂. As regiões 1 e 2 representam as zonas onde as camadas de grafeno e MoS₂ estão em adesão e em não-contato com o substrato, respectivamente. 94
- Figura 50 –Frequências Raman do MoS₂ para todos os modos vibracionais e as novas componentes (exceto para a componente % na bicamada que não apresentou um número de pontos suficientes para fazer um ajuste confiável) vs. pressão para: (a) monocamada, (b) bicamada, (c) tricamada e (d) muitas camadas. 96

Figura 51 – Coeficiente de pressão dos modos vibracionais E_{2g}^1 e A_{1g} vs. o número de camadas de MoS_2 . As curvas azul e vermelha correspondem os ajustes exponencial e linear para os dados experimentais de $\partial\omega_{E_{2g}^1}/\partial P$ e $\partial\omega_{A_{1g}}/\partial P$, respectivamente.	97
Figura 52 – Espectro Raman mostrando a simetria na posição das bandas Stokes e anti-Stokes em relação à linha Rayleigh e a assimetria na intensidade entre essas bandas [3].	101
Figura 53 – Diagrama esquemático dos mecanismos de espalhamento elástico (<i>Rayleigh</i>) e inelástico (Raman Stokes e anti-Stokes).	102

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	NANOTUBOS DE CARBONO	27
2.1	Estrutura Geométrica	27
2.1.1	Classificação dos Nanotubos de Carbono	27
2.1.2	Vetor Quiral \vec{C}_h	27
2.1.3	Ângulo Quiral θ	29
2.1.4	Vetor de Translação	30
2.1.5	Rede Recíproca do Nanotubo de Carbono	32
2.2	Estrutura Eletrônica	34
2.2.1	Aproximação Tight Binding e o Método Zone-Folding	34
2.2.2	Gráfico de Kataura (<i>Kataura Plot</i>)	36
2.3	Espectroscopia Raman em Nanotubos de Carbono	37
2.3.1	Modo de Respiração Radial (RBM)	37
2.3.2	Modos Tangenciais (Banda G)	38
2.3.3	Nanotubos de Carbono Submetidos a Altas Pressões	39
3	DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO	48
3.1	Propriedades estruturais	48
3.2	Propriedades eletrônicas	49
3.3	Propriedades vibracionais	50
3.4	MoS ₂ em condições de altas pressões	53
3.4.1	MoS ₂ na forma <i>bulk</i>	53
3.4.2	MoS ₂ em poucas camadas	60
4	OBJETIVOS	63
4.1	Nanotubos de carbono	63
4.2	Dissulfeto de molibdênio	63
5	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	64
5.1	Célula de Pressão	64
5.1.1	Nanotubos de carbono	67
5.1.2	Dissulfeto de molibdênio	68
5.2	Experimentos de espectroscopia Raman	68
5.2.1	Nanotubos de carbono	68
5.2.2	Dissulfeto de molibdênio	68

5.3	Síntese e Preparação das Amostras	69
5.3.1	Nanotubos de carbono	69
5.3.2	Dissulfeto de molibdênio	70
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO: NANOTUBOS DE CARBONO	71
6.1	DWCNTs	71
6.2	TWCNTs	77
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO: DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO	84
7.1	MoS ₂ Microcristalino	84
7.2	MoS ₂ com poucas Camadas	89
8	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	98
8.1	Nanotubos de carbono	98
8.2	Dissulfeto de molibdênio	99
	APÊNDICE A - FUNDAMENTOS DO ESPALHAMENTO	
	RAMAN	100
	APÊNDICE B - PUBLICAÇÕES	105
B.1	Artigos Relacionados à Tese	105
B.2	Artigos não Relacionados à Tese	105
	REFERÊNCIAS	106

1 INTRODUÇÃO

Devido à capacidade do carbono formar diferentes tipos de ligações, uma gama de materiais podem ser obtidos variando apenas as condições termodinâmicas de síntese, originando alótropos que vão desde 0D (fulerenos) até 3D (diamante) com propriedades físico-químicas completamente distintas. Esta propriedade singular do carbono tem, nas últimas décadas, motivado a comunidade científica rumo à descoberta e produção de novos materiais carbonáceos, visando aplicabilidades da medicina à engenharia [38]. Dentre os materiais mais investigados estão os fulerenos (0D), os nanotubos de carbono (1D) e o grafeno (2D).

Em 1985, Kroto, Heath, O'Brien, Curl e Smalley descobriram os fulerenos [39]. Essa nova forma alotrópica do carbono rendeu a Kroto, Smalley e Curl o prêmio Nobel de Química no ano de 1996. O membro mais conhecido da família dos fulerenos é o C_{60} , que contém 60 átomos de carbono com hibridização sp^2 dispostos nos vértices de 20 hexágonos e 12 pentágonos, formando um icosaedro no formato de uma bola de futebol [39].

Pouco tempo após a descoberta dos fulerenos, em 1991, Iijima publicou um trabalho pioneiro propondo a estrutura dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs). Os tubos relatados eram formados por folhas de grafite enrolados de forma concêntricas formando cabos coaxiais [40]. Dois anos após a descoberta dos MWNTs, Iijima *et al.* [41] e Bethune *et al.* [42] publicaram independentemente as primeiras evidências experimentais de nanotubos de carbono de parede simples (Single Wall Carbon Nanotubes-SWCNTs). Logo após a síntese, os nanotubos de carbono (Carbon Nanotubes-CNTs) surgiram como materiais promissores para diversas aplicações devido às suas propriedades especiais, tais como: elevada condutividade térmica, propriedades eletrônicas e óticas peculiares, alta resistência mecânica à tração e estabilidade química [38, 43].

Mais recentemente, em 2004, um grupo de cientistas liderados por Novoselov e Geim [44] conseguiram isolar através de esfoliação mecânica uma única camada de grafite, o grafeno. Com esse trabalho, Novoselov e Geim foram agraciados com o prêmio Nobel de Física no ano 2010. Apesar de ter sido isolada e estudada há pouco tempo, esta estrutura já é bem conhecida pela comunidade científica, visto que a mesma é a base para o entendimento das propriedades de muitos materiais baseados em carbono, incluindo grafite, fulerenos, nanotubos de carbono, entre outros [44].

Por apresentar propriedades físicas extraordinárias e devido à sua peculiar estrutura, os nanotubos de carbono têm ganhado destaque no cenário científico. Como citado, um nanotubo de carbono de parede simples pode ser idealizado como uma porção da

folha de grafeno enrolada na forma de cilindro, formando tubos (com átomos de carbono hibridizados na forma sp^2) com diâmetros da ordem de 1 nm, e devido o comprimento do tubo ser muito maior que seu diâmetro nanométrico, este material é considerado um excelente modelo de sistema unidimensional (1D). Dependendo da quantidade de camadas de grafeno que formam os nanotubos, uma ou várias, eles são classificados como sendo de parede simples (Single Wall Carbon Nanotubes-SWCNTs) ou múltipla (Multi Wall Carbon Nanotubes-MWCNTs), respectivamente. Os casos específicos de MWCNTs sintetizados com controle no número de paredes são os nanotubos de parede dupla (Double Wall Carbon Nanotubes-DWCNTs) e tripla (Triple Wall Carbon Nanotubes-TWCNTs) [45].

Considerando as potenciais aplicações dos nanotubos de carbono, este material pode atuar como carreadores seletivos em aplicações biológicas, e em microeletrônica, por exemplo, como transistores de efeito de campo e portas lógicas em chips [38]. Além disso, por possuírem excelentes propriedades mecânicas (módulo de Young na escala de TPa na direção axial e na escala de GPa na direção radial [46–48]), este material é promissor na fabricação de compósitos para aplicações que requerem resistência a tensões mais elevadas, como em aeronaves, carros de corrida e construção civil, além da perspectiva de serem usados em materiais esportivos, já que são materiais que possuem baixa densidade ($d \sim 1,3 \text{ g/cm}^3$) [49]. Uma outra importante aplicabilidade dos CNTs está relacionada com sua peculiar estrutura. Por ser um material cilíndrico oco, ele serve como material hospedeiro para diversos outros materiais ou moléculas (fulerenos, tiofenos, cadeias lineares de carbono, nanotubos de carbono...), formando compósitos com propriedades físico-químicas preservadas de cada material, além de melhorar “os pontos fracos” dos materiais individuais [50–53].

É de fundamental importância o entendimento das propriedades físico-químicas dos nanotubos de carbono para viabilizar as potenciais aplicações já citadas anteriormente. Várias técnicas experimentais têm sido usadas para caracterizar as propriedades físicas dos nanotubos de carbono. Destacam-se os vários tipos de microscopias (eletrônica, força atômica e tunelamento) e espectroscopias ópticas (luminescência, Raman, absorção, XPS, entre outros) e difração de raios-X.

A espectroscopia Raman ressonante tem desempenhado um papel importante na caracterização desse material, tendo sido usada para avaliar o processo de síntese e purificação dos nanotubos, bem como para acessar as propriedades eletrônicas, vibracionais e estruturais com precisão e sensibilidade [54]. Esta técnica pode ser usada para diferenciar de forma simples e precisa nanotubos de paredes simples de outros com um maior número de paredes, tubos metálicos de semicondutores, presença de defeitos, diferenciar bordas *zig-zag* e *armchair*, etc. [55]. A espectroscopia Raman em SWCNTs permite determinar

com grande precisão o diâmetro d_t e o ângulo quiral θ [56].

Outra aplicação importante da espectroscopia Raman é o estudo dos nanotubos de carbono submetidos às condições extremas de pressão. O entendimento do comportamento desse material através de espectroscopia Raman sob tais condições tem sido importante para a caracterização das propriedades físicas (estruturais, vibracionais, mecânicas e ópticas) dos tubos em condições de pressão extrema. Para SWCNTs, o estudo do comportamento da banda G e dos RBMs tem sido fundamental para estudar mudanças nas condições de ressonâncias, deformações estruturais e colapso estrutural induzidas pela pressão [11, 57, 58].

No caso do colapso estrutural de SWCNTs, trabalhos experimentais e teóricos mostram que a pressão requerida (P_c) para atingir tal fase é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo (d_t) seguindo uma lei de potência que escala como $P_c \propto d_t^{-3}$ [33, 58, 59], e que P_c pode ser aumentada pelo preenchimento do tubo, porém depende da homogeneidade do preenchimento [58]. Já para DWCNTs, P_c ainda não está bem definido. Para este tipo mais simples de MWCNTs, resultados teóricos mostram que a pressão de colapso é governada pelo diâmetro do tubo interno ($P_c \propto d_{in}^{-3}$) [12], enquanto outros mostram que P_c é determinada pela média do diâmetro interno e externo do tubo ($P_c \propto d_{avr}^{-3}$), conseqüentemente, sugerindo que a distância inter-tubo pode ter influência na estabilidade radial [13].

Para TWCNTs, o comportamento das propriedades físicas em condições extremas de pressão hidrostática ainda é desconhecido da comunidade científica. As possíveis configurações dos nanotubos considerando os arranjos das cascas cilíndricas (semicondutor-metálico) permitem que os TWCNTs venham exibir propriedades físicas que certamente não podem ser observadas em SWCNTs e DWCNTs. O estudo dos nanotubos de carbono de parede tripla é importante pelo fato de que esse material é uma ponte para o entendimento das propriedades entre nanotubos de carbono de poucas camadas (SWCNTs e DWCNTs) e MWCNTs. Baseado neste cenário, nós apresentaremos os resultados para a resposta da pressão e colapso dos DWCNTs, usando amostras tendo distribuição de diâmetros dos tubos internos e externos (como também a separação inter-paredes dos tubos) maiores que dos resultados previamente relatados na literatura [1, 34]. Com o auxílio de cálculo *Tight-Binding* baseado no Funcional da Densidade (DFTB-*Density-Functional Tight-Binding*), também investigamos a dependência da pressão de colapso para DWCNTs. Comparando nossos resultados com a literatura, propomos que a P_c para DWCNTs depende fortemente do diâmetro do tubo interno. Também encontramos que a separação inter-paredes influencia no processo de colapso, como também o número de paredes. A combinação de espectroscopia Raman e altas pressões, nos possibilitou iden-

tificar duas categorias de tubos (interno de DWCNTs e intermediário de TWCNTs) em uma amostra mista contendo DWCNTs e TWCNTs, mesmo eles apresentando o mesmo diâmetro, já que suas respostas à pressão são diferentes. Novos modos RBMs foram observados sob condições de altas pressões, e este fenômeno foi atribuído às mudanças nas transições eletrônicas induzidas pela pressão, que coloca os tubos mais internos (de menores diâmetros) dos TWCNTs em ressonância. Esta hipótese é suportada por cálculos da estrutura de banda eletrônica utilizando métodos *ab initio*.

A ciência desenvolvida a partir do material modelo grafeno, impulsionaram novos estudos e novas áreas de pesquisa nos chamados sistemas bi-dimensionais. Essa área de pesquisa hoje chamada de “*beyond graphene*” tem atraído o interesse da comunidade científica, ganhando destaque no cenário científico por serem promissores em nanotecnologia [60–63]. Dentre os materiais 2D, o grafeno é certamente o mais conhecido e estudado, devido as suas notáveis propriedades físicas. Entretanto, a falta de um *gap* de energia intrínseco dificulta sua aplicação em alguns dispositivos eletrônicos [64]. Para contornar esse problema, modificações químicas [65] através de metodologias *top-down* [66,67] têm sido utilizadas para abrir o *gap* de energia no grafeno. Contudo, a obtenção de um *gap* acima de 400 meV ainda é um desafio [68].

Devido ao problema da falta do *gap* intrínseco do grafeno, a procura por outros semicondutores lamelares tem se tornado uma alternativa natural para suprir tal problema. Um material semicondutor candidato a substituir/complementar o grafeno é o dissulfeto de molibdênio (MoS_2), por possuir propriedades elétricas e mecânicas interessantes, além de possuir um *gap* direto intrínseco de 1,8 eV [64]. O MoS_2 na forma de sólido estendido (*bulk*) é um material lamelar em que cada monocamada é formada por uma camada hexagonal de molibdênio (Mo) entre duas camadas hexagonais de enxofre (S) em um arranjo trigonal prismático, interagindo covalentemente entre si [69]. O material *bulk*, um semicondutor de *gap* indireto de 1,29 eV [70], é formado pelo empilhamento dessas monocamadas através de interações de van der Waals.

Devido à fraca interação entre as camadas no MoS_2 *bulk*, diferentes técnicas de esfoliação têm sido aplicadas para a obtenção de mono- e multicamadas, tais como esfoliação mecânica [64,69,71], intercalação iônica [72] e esfoliação em solventes orgânicos [73]. Cada técnica possui suas vantagens e desvantagens. Dentre elas, a esfoliação mecânica é a mais simples e barata, entretanto é inviável para produção em larga escala. Já a esfoliação iônica apesar de ter uma alta eficiência na esfoliação (quase todas as folhas são monocamadas), o produto final possui perdas em algumas propriedades semicondutoras do MoS_2 [74]. A esfoliação usando solventes orgânicos apesar de ser produzida em larga escala, a eficiência de esfoliação é baixa e a quantidade de flocos delgados de MoS_2 (*flakes*)

obtidos por essa técnica é muito pequeno [73].

Conhecer as propriedades físico-químicas do dissulfeto de molibdênio é de fundamental importância para viabilizar suas potenciais aplicações, as quais vão desde dispositivos eletrônicos a fotocatalise [69]. Várias técnicas experimentais têm sido usadas para estudar as propriedades físicas das folhas de MoS₂ em função do número de camadas. Assim como para CNTs, destacam-se os vários tipos de microscopias (eletrônica, força atômica e tunelamento), espectroscopias ópticas (Luminescência, Raman, absorção, XPS, etc.) e difração de raios-X. Entretanto, por esse material possuir propriedades ópticas e vibracionais extremamente sensíveis ao número de camadas, a espectroscopia Raman apresenta-se como uma técnica importante nos estudos desse material. Tal espectroscopia consegue com precisão diferenciar mono-, bi- e tri-camada, sem a necessidade de qualquer microscopia [22].

Com relação às aplicações de MoS₂, a presença de um *gap* de energia abre inúmeras possibilidades de uso desse material em eletrônica e fotônica, como na fabricação de transistores, fotodetectores e até mesmo LEDs, todos eles com elevado desempenho [75]. Também, verifica-se que o MoS₂ é um dos principais lubrificantes sólidos utilizados atualmente [16]. Nesse tipo de aplicação, o material está constantemente submetido a condições de pressão e temperatura elevadas. Então, estudar esse material em tais condições é de extrema importância. O uso da pressão tem sido um método efetivo para sondar as propriedades estruturais [29,31,76–78], elétricas [24,27–29] e ópticas [26,30,79,80] do MoS₂. É bem conhecido que o cristal (como também o pó) de MoS₂ experimenta uma transição de fase estrutural (2Hc \Rightarrow 2Ha) sob altas pressões (\sim 20 GPa) governada pelo cisalhamento de camadas adjacentes S-Mo-S, levando a uma transição semicondutor-metal quando a mudança de fase estrutural é completada [28,29]. Para bicamada de MoS₂, medidas de fotoluminescência em altas pressões foram usadas para esclarecer as transições ópticas que não estavam bem estabelecidas [79]. Em uma recente publicação, medidas Raman em condições de altas pressões foram usadas para investigar monocamada de MoS₂. Neste trabalho, foi mostrado uma transição de fase induzida pela pressão caracterizada pela observação de dois novos picos (centrados em 200 cm⁻¹ e 240 cm⁻¹) em 5,8 GPa. A nova fase sugerida foi uma similar a fase 1T'-MoS₂. Nesta fase o cisalhamento dos átomos S dentro de uma camada S-Mo-S é causado por uma distorção da célula unitária [31].

Apesar da disponibilidade de muitos estudos a respeito da influência do empilhamento nas propriedades físicas de MoS₂, a influência do empilhamento na resposta a altas pressões de MoS₂ permanece menos explorado e constitui um método original para estudar as interações dos materiais lamelares com o ambiente [81]. Nesta Tese nós mostraremos a influência das interações inter-camadas devido à variação do número de camadas

nos modos vibracionais das mono-, bi-, tri- e muitas camadas de MoS₂ submetidas a altas pressões hidrostáticas por meios de espectroscopia Raman não ressonante. Além disso, nossos resultados mostram um método para identificar o número de camadas de MoS₂ em condições extremas de pressão. Mostraremos também um estudo detalhado do comportamento dos modos vibracionais do material *bulk* (pó microcristalino) em função da pressão hidrostática para esse material por meios de espectroscopia Raman ressonante e não ressonante.

Esta Tese está redigida em oito capítulos. O primeiro deles é esta presente introdução. Os segundo e terceiro capítulos serão dedicados a uma breve revisão das propriedades estruturais, vibracionais, ópticas e eletrônicas em condições ambientes e em altas pressões dos CNTs e MoS₂, respectivamente. No quarto capítulo apresentaremos os objetivos desta Tese e no quinto capítulo mostraremos a metodologia experimental utilizada, assim como a descrição dos métodos de síntese e obtenção das amostras de nanotubos de carbono e dissulfeto de molibdênio. Nos sexto e sétimo capítulos serão apresentados e discutidos nossos resultados de espectroscopia Raman dos DWCNTs, TWCNTs e MoS₂ submetidos a altas pressões hidrostáticas. Por fim, no oitavo capítulo faremos nossas conclusões dos resultados obtidos e apresentaremos futuras perspectivas deste trabalho.

2 NANOTUBOS DE CARBONO

2.1 Estrutura Geométrica

Um nanotubo de carbono pode ser idealizado como uma fita de grafeno enrolada na forma de cilindro [45], de modo que seu diâmetro seja muito menor que seu comprimento. Essa alta razão de aspecto e o diâmetro nanométrico torna o nanotubo um sistema aproximadamente unidimensional. Descreveremos nesta seção alguns princípios básicos da estrutura geométrica dos nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT).

2.1.1 Classificação dos Nanotubos de Carbono

Quanto ao número de camadas, os nanotubos são classificados como tubos de paredes simples (SWCNTs) ou múltiplas (MWCNTs), respectivamente, como mostrado na Figura 1. Os nanotubos de parede dupla (DWCNTs) e de parede tripla (TWCNTs) são formas específicas de MWCNTs e que têm sido sintetizados com bom nível de controle.

Dependendo da maneira que a fita de grafeno foi enrolada, o nanotubo pode assumir diferentes quiralidades, podendo ser classificados em termos de simetria como quiral e aquiral. Um tubo é dito aquiral, quando posto em frente a um espelho e sua imagem pode ser sobreposta à original, caso contrário é dito que o tubo é quiral. Os nanotubos aquirais são divididos em *armchair* e *zigzag*, dependendo da seção transversal, como mostrado na Figura 2 (a) e (b), respectivamente.

2.1.2 Vetor Quiral \vec{C}_h

O nanotubo de carbono é definido unicamente pelo vetor \vec{OA} , o qual é perpendicular ao vetor \vec{OB} (ambos definidos na Figura 3) orientado na direção axial do tubo. Ao enrolarmos a fita de grafeno na direção do vetor \vec{OA} de tal forma que os pontos O coincida com A e B com B' (pontos cristalograficamente equivalentes) teremos gerado um nanotubo de carbono de parede simples, no qual o módulo do vetor \vec{OA} é o comprimento da circunferência perpendicular ao eixo do tubo (vetor \vec{OB}). Os vetores \vec{OA} e \vec{OB} são denominados vetor quiral \vec{C}_h e vetor de translação \vec{T} , respectivamente. A seção do nanotubo definida pelos vetores \vec{C}_h e \vec{T} formam a célula unitária do nanotubo.

O vetor quiral \vec{C}_h é definido em função dos vetores primitivos da rede hexagonal \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , representados na Figura 3, e matematicamente, expresso por:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.1)$$

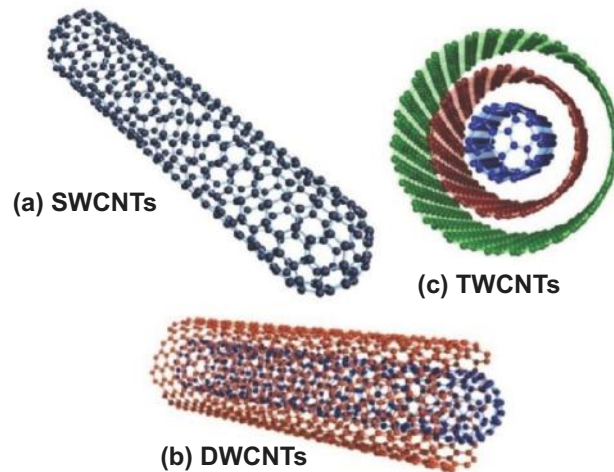


Figura 1: Diferentes tipos de nanotubos de carbono. a) Tubo de parede simples (SWCNT). b) tubo de parede dupla (DWCNT) [3]. c) tubo de parede tripla (TWCNT).

onde n e m são inteiros, com $0 \leq |m| \leq n$. O vetor quiral pode ser representado através da notação simplificada $\vec{C}_h \equiv (n, m)$, o qual é também usado para identificar a geometria dos tubos.

O comprimento L da circunferência é dado por $L = \pi d$, onde d é o diâmetro da circunferência. Sendo d_t o diâmetro do tubo e $|\vec{C}_h|$ o comprimento da circunferência, temos:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} \quad (2.2)$$

Fazendo o produto escalar entre os vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da rede hexagonal teremos:

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = |\vec{a}_1| |\vec{a}_2| \cos 60^\circ = \frac{a^2}{2} \quad (2.3)$$

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = \frac{a^2}{2} \quad (2.4)$$

então, o módulo do vetor quiral será:

$$\vec{C}_h \cdot \vec{C}_h = |\vec{C}_h|^2 = (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) \cdot (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) = n^2\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 + m^2\vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2 + 2 m n \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \quad (2.5)$$

$$|\vec{C}_h|^2 = a^2 (n^2 + m^2 + mn) \quad (2.6)$$

logo,

$$|\vec{C}_h| = a\sqrt{n^2 + m^2 + mn} \quad (2.7)$$

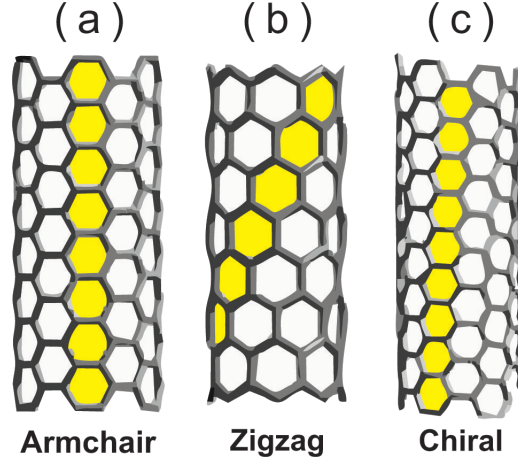


Figura 2: Diferentes tipos de nanotubos. a) *Armchair*. b) *Zigzag*. c) *Chiral* [3].

Assim, o diâmetro do tubo em função de (n, m) é dado por:

$$d_t = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + mn} \quad (2.8)$$

2.1.3 Ângulo Quiral θ

O ângulo quiral θ define a orientação do vetor quiral na folha de grafeno em relação ao vetor da rede hexagonal \vec{a}_1 , sendo definido (Figura 3) como o ângulo entre \vec{C}_h e \vec{a}_1 . Desta definição podemos obter uma equação para θ em função de n e m :

$$\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1 = |\vec{C}_h| |\vec{a}_1| \cos \theta \quad (2.9)$$

porém,

$$\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1 = (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) \cdot \vec{a}_1 = (2n + m) \frac{a^2}{2} \quad (2.10)$$

Substituindo (2.7) e (2.10) em (2.9) teremos:

$$(2n + m) \frac{a^2}{2} = a \sqrt{n^2 + m^2 + mn} a \cos \theta \quad (2.11)$$

$$\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + mn}} \quad (2.12)$$

assim, o ângulo quiral em função de θ é dado por:

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + mn}} \right) \quad (2.13)$$

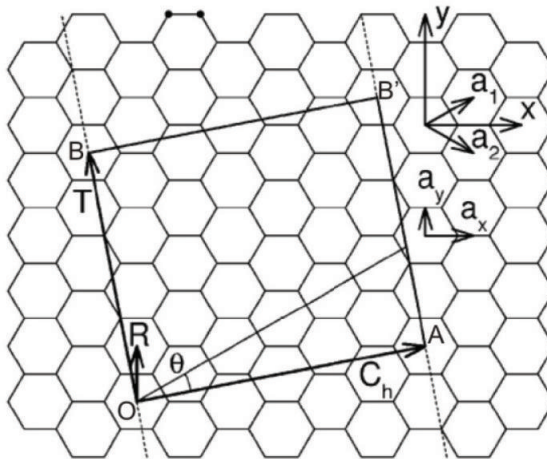


Figura 3: Célula unitária de um nanotubo desenrolado e projetada sobre uma folha de grafeno. Na figura estão definidos os vetores quiral \vec{C}_h , de translação \vec{T} e o ângulo quiral θ . Os vetores da rede hexagonal \vec{a}_1 e \vec{a}_2 também estão definidos na figura [4]-adaptado.

2.1.4 Vetor de Translação

O vetor de translação \vec{T} é um vetor direcionado ao longo do eixo do tubo, perpendicular ao vetor quiral \vec{C}_h (ver Figura 3). Sendo assim definido o vetor \vec{T} , podemos representá-lo em função dos vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 :

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad (2.14)$$

O próximo passo é expressar t_1 e t_2 em função do par (n, m) . Como o vetor \vec{T} é perpendicular a \vec{C}_h e são coplanares (quando são projetados na folha de grafeno), então se rotacionarmos o vetor quiral de $\frac{\pi}{2}$ teremos um vetor na direção de \vec{T} , logo,

$$\hat{z} \times \vec{C}_h = \hat{z} \times (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) \quad (2.15)$$

porém,

$$\vec{a}_1 = a \cos 30^\circ \hat{i} + a \sin 30^\circ \hat{j} = \frac{a}{2} \sqrt{3} \hat{i} + \frac{a}{2} \hat{j} \quad (2.16)$$

$$\vec{a}_2 = a \cos 30^\circ \hat{i} - a \sin 30^\circ \hat{j} = \frac{a}{2} \sqrt{3} \hat{i} - \frac{a}{2} \hat{j} \quad (2.17)$$

Substituindo os valores de \vec{a}_1 e \vec{a}_2 na equação vetorial acima teremos:

$$\hat{z} \times \vec{C}_h = \hat{z} \times \left[\frac{a}{2} \sqrt{3} (n+m) \hat{i} + \frac{a}{2} (n-m) \hat{j} \right] \quad (2.18)$$

logo,

$$\hat{z} \times \vec{C}_h = \frac{a}{2} (m - n) \hat{i} + \frac{a}{2} \sqrt{3} (n + m) \hat{j} \quad (2.19)$$

Expressando \hat{i} e \hat{j} em termos de \vec{a}_1 e \vec{a}_2 :

$$\hat{i} = \frac{1}{a\sqrt{3}} (\vec{a}_1 + \vec{a}_2) \quad (2.20)$$

e

$$\hat{j} = \frac{1}{a} (\vec{a}_1 - \vec{a}_2) \quad (2.21)$$

substituindo \hat{i} e \hat{j} em (2.19):

$$\hat{z} \times \vec{C}_h = \left[\frac{\sqrt{3}}{2} (n + m) - \frac{1}{2\sqrt{3}} (n - m) \right] \vec{a}_1 - \left[\frac{\sqrt{3}}{2} (n + m) + \frac{1}{2\sqrt{3}} (n - m) \right] \vec{a}_2 \quad (2.22)$$

O vetor \vec{T} é um múltiplo escalar do vetor $\vec{T}' = \hat{z} \times \vec{C}_h$, ou seja, $\vec{T} = \lambda \vec{T}'$, onde λ é tal que o vetor \vec{T} leve a valores inteiros de hexágonos. Então, λ deve ser igual a $\sqrt{3}$, assim,

$$\vec{T} = \sqrt{3} \hat{z} \times \vec{C}_h = (2m + n) \vec{a}_1 - (2m - n) \vec{a}_2 \quad (2.23)$$

Entretanto, \vec{T} deve ser uma translação entre duas células unitárias adjacentes. Para que isso ocorra, devemos dividir \vec{T} pelo maior divisor comum entre $(2m + n)$ e $(2m - n)$. Sendo d_R o $mdc[(2m + n), (2m - n)]$, temos:

$$\vec{T} = \frac{(2m + n)}{d_R} \vec{a}_1 - \frac{(2m - n)}{d_R} \vec{a}_2 \quad (2.24)$$

comparando (2.24) com (2.14) encontramos os valores de t_1 e t_2 :

$$t_1 = \frac{(2m + n)}{d_R} \quad e \quad t_2 = -\frac{(2m - n)}{d_R} \quad (2.25)$$

O número de hexágonos contido na célula unitária do nanotubo pode ser obtido dividindo a área da célula unitária do tubo pela área da célula unitária do grafeno, sendo assim teremos:

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R} \quad (2.26)$$

onde N é o número de hexágonos dentro da célula unitária de um SWCNT. Como cada célula unitária do grafeno contém dois átomos de carbono equivalentes, então na célula

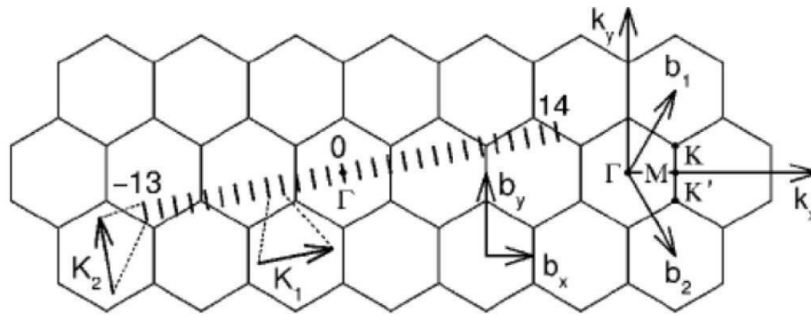


Figura 4: Linhas de corte de um SWCNT (4,2) projetadas sobre a rede recíproca de uma camada de grafeno [4]-adaptado.

unitária do nanotubo existirão $2N$ átomos de carbono.

2.1.5 Rede Recíproca do Nanotubo de Carbono

O espaço recíproco do grafeno pode ser facilmente obtido através da relação padrão

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (2.27)$$

Usando as equações (2.16) e (2.17) juntamente com a equação (2.27), o espaço recíproco para o grafeno é definido por,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\hat{k}_x + \frac{2\pi}{a}\hat{k}_y \quad (2.28)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\hat{k}_x - \frac{2\pi}{a}\hat{k}_y \quad (2.29)$$

onde \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores da rede recíproca, a é a constante da rede do grafeno no espaço real, \hat{k}_x e \hat{k}_y são os vetores unitários do espaço recíproco. A rede recíproca do grafeno obtida a partir dos vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 está ilustrado na Figura 4.

De modo semelhante, o espaço recíproco de um SWCNT pode ser gerado através das relações,

$$\vec{K}_1 \cdot \vec{C}_h = \vec{K}_2 \cdot \vec{T} = 2\pi \quad (2.30)$$

e

$$\vec{K}_2 \cdot \vec{C}_h = \vec{K}_1 \cdot \vec{T} = 0 \quad (2.31)$$

Das equações (2.25) à (2.31), os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 serão dados por,

$$\vec{K}_1 = \frac{-(t_2\vec{b}_1 - t_1\vec{b}_2)}{N} \quad (2.32)$$

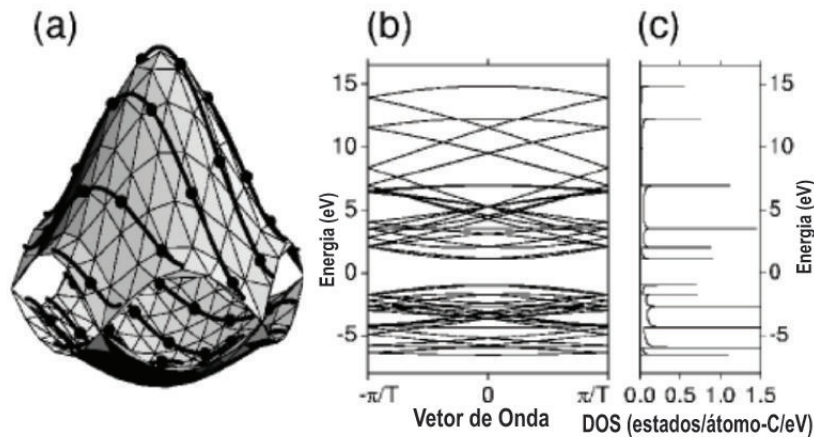


Figura 5: (a) Estrutura de bandas eletrônicas do grafeno, (b) estrutura de bandas eletrônicas para um SWCNT (4,2) obtida pelo método *zone-folding*, (c) densidade de estados eletrônico obtida a partir da estrutura de bandas (a) [4]-adaptado.

e

$$\vec{K}_2 = \frac{(mb_1 - nb_2)}{N} \quad (2.33)$$

onde \vec{K}_1 e \vec{K}_2 são os vetores da rede recíproca do nanotubo de carbono. O módulo desses vetores é dado por,

$$|\vec{K}_1| = \frac{2}{d_t} \quad (2.34)$$

e

$$|\vec{K}_2| = \frac{2\pi}{|\vec{T}|}. \quad (2.35)$$

O vetor $N\vec{K}_1 = -(t_2\vec{b}_1 - t_1\vec{b}_2)$ é o menor vetor de translação da rede recíproca do nanotubo em sua direção, já que t_1 e t_2 não tem divisores comuns entre si, exceto a unidade. Os vetores $\mu\vec{K}_1$ (com μ um inteiro variando de $\mu = 0, 1, 2, 3, \dots, N - 1$) formam um conjunto de N vetores quantizados no espaço recíproco do nanotubo na direção de \vec{K}_1 . Vale ressaltar que $\mu\vec{K}_1$ não é um vetor da rede recíproca do grafeno. Na direção \vec{K}_2 o tubo é infinito e os valores de k são contínuos nessa direção. A rede recíproca de um SWCNT é composta por linhas equidistantes de comprimento igual a $|\vec{K}_2|$, direcionadas ao longo de \vec{K}_2 e separadas pelo módulo do vetor $|\vec{K}_1|$. Estes N segmentos de linhas são denominados linhas de corte. O espaço recíproco (linhas discretas) de um SWCNT é mostrado na Figura 4 [4].

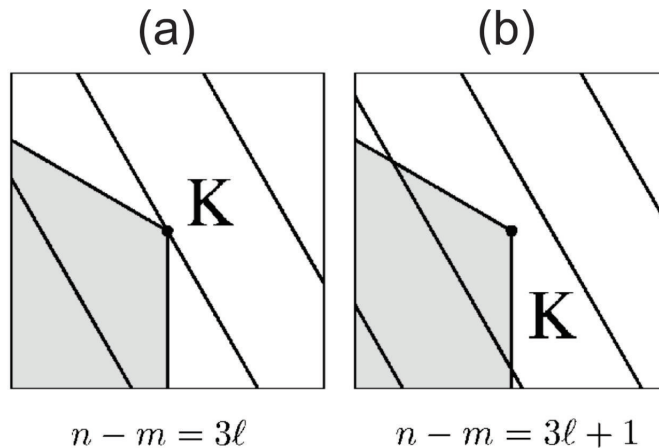


Figura 6: Duas diferentes configurações das linhas de corte na vizinhança do ponto K. Em (a) o tubo correspondente é metálico, em (b) o tubo é semicondutor [4]-adaptado.

2.2 Estrutura Eletrônica

O entendimento das propriedades eletrônicas e óticas dos nanotubos de carbono é obtido conhecendo à sua estrutura de bandas eletrônicas. Esta pode ser obtida através da aproximação *tight binding* para o grafeno e em seguida usando o método de *zone-folding*. Mostraremos nesta seção a estrutura de bandas e a densidade de estados (DOS) de um SWCNT, juntamente com o gráfico Kataura, um dado muito útil para a caracterização de nanotubos.

2.2.1 Aproximação Tight Binding e o Método Zone-Folding

Os átomos de carbono no grafeno hibridizam-se em uma configuração sp^2 formando as ligações σ , que resultam das hibridizações no plano do grafeno pelos orbitais s , p_x e p_y e as ligações π , que resultam do espalhamento dos orbitais p_z .

O modelo *tight binding* é um método aproximado e um dos mais simples para o cálculo da estrutura de bandas eletrônica dos sólidos. Neste modelo as funções de Bloch ϕ são escritas como uma combinação linear das funções de onda dos átomos da rede,

$$\phi_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \varphi(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (2.36)$$

onde \vec{R}_j é o vetor que localiza o j -ésimo átomo na rede, N é o número de células unitárias no sólido e a soma estende-se por todos os átomos da rede.

Para o cálculo da estrutura de bandas eletrônicas, as auto-funções Ψ são representadas como uma combinação linear das funções de Bloch ϕ ,

$$\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_i C_i(\vec{K}) \phi_i(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.37)$$

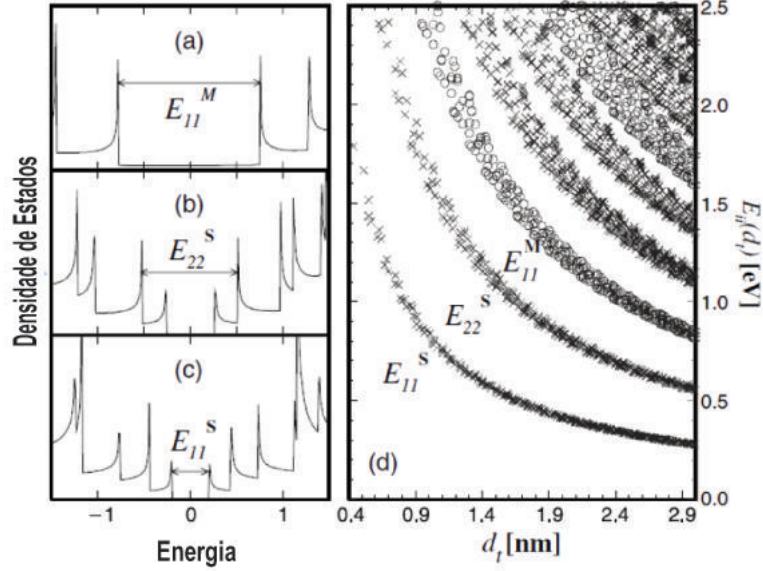


Figura 7: DOS para um SWCNT (a) armchair (10,10), (b) chiral (11,9) e um (c) zigzag (22,0). As energias de transição E_{ii} são mostradas para esses diferentes tubos. Em (d) o gráfico Kataura para as energias de transição de SWCNTs com diâmetros entre 0.4 à 3 nm usando uma versão de *tight-binding* sem considerar a otimização de geometria [5]-adaptado.

onde $\Psi(\vec{k}, \vec{r})$ são as auto-funções no sólido, $\phi_i(\vec{k}, \vec{r})$ são as funções de Bloch da equação (2.36) e $C_i(\vec{k})$ são os coeficientes a serem determinados.

A célula unitária do grafeno possui dois átomos de carbono distintos (eles juntos não constituem uma rede de Bravais) A e B, então as funções de Bloch podem ser escritas em duas subredes, uma composta pelos átomos de carbono A e a outra composta pelos átomos de carbono B. Sendo assim, a equação de Schrödinger torna-se:

$$\hat{H} \left[C_A |\phi_A(\vec{k}, \vec{r})\rangle + C_B |\phi_B(\vec{k}, \vec{r})\rangle \right] = E(\vec{k}) \left[C_A |\phi_A(\vec{k}, \vec{r})\rangle + C_B |\phi_B(\vec{k}, \vec{r})\rangle \right] \quad (2.38)$$

Resolvendo a equação de Schrödinger e considerando a interação entre os átomos de carbono mais próximos, isto é, o átomo de carbono A(B) interage apenas com os três átomos de carbono B(A) mais próximos e com ele mesmo, temos:

$$E(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{2p_z} \pm \gamma \omega(\vec{k})}{1 \pm s \omega(\vec{k})} \quad (2.39)$$

onde $\omega(\vec{k})$ é dado por,

$$\omega(\vec{k}) = \left[1 + 4 \cos\left(a \frac{\sqrt{3}}{2} k_x\right) \cos\left(\frac{a}{2} k_y\right) + 4 \cos\left(\frac{a}{2} k_y\right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.40)$$

e ϵ_{2p_z} , γ e s são dados por,

$$\epsilon_{2p_z} = \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \rangle, \quad (2.41)$$

$$\gamma = \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle, \quad (2.42)$$

$$s = \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle \quad (2.43)$$

γ e s são as integrais de transferência e de *overlap*, respectivamente, e ϵ_{2p_z} é a energia do orbital $2p_z$ do átomo de carbono A (ϵ_{2p_z} não é exatamente a energia do orbital $2p_z$, visto que o Hamiltoniano contém o potencial periódico da rede) [82]. A estrutura de bandas do grafeno obtida pela aproximação *tight binding* é mostrada na Figura 5 e as curvas sólidas são as linhas de corte para um SWCNT (4,2) obtidas usando a condição $\mu\vec{K}_1 + \frac{k\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|}$ [4].

A estrutura de bandas de um SWCNT é dada pela estrutura de bandas do grafeno ao longo das linhas de corte. Esse método para obter a estrutura de banda dos nanotubos de carbono através da estrutura de bandas do grafeno é denominado de *zone-folding*. Então, a estrutura de bandas para um SWCNT será dada por,

$$E_{SWCNT}(k, \mu) = E_{Grafeno} \left(\mu\vec{K}_1 + \frac{k\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} \right) \quad (\mu = 0, 1, 2, 3, \dots, N - 1) \quad (2.44)$$

A estrutura de bandas de um SWCNT (4,2) obtida através do método *zone-folding* é mostrada na Figura 5 (b) juntamente com a densidade de estados eletrônicos, Figura 5 (c).

Pode ser mostrado que um nanotubo de carbono que apresenta linha de corte passando em um ponto K da zona de Brillouin é considerado metálico. Se nenhuma linha de corte cruza o ponto K, então o tubo exibirá um *gap* de energia e será considerado semicondutor. De um modo geral, o tubo pode ser considerado metálico se $(2n + m)$ (ou equivalentemente $(n - m)$) é divisível por três, caso contrário o tubo será semicondutor, como ilustra Figura 6 [4].

2.2.2 Gráfico de Kataura (*Kataura Plot*)

O gráfico de Kataura (*Kataura plot*) mostra a relação entre as energias das transições eletrônicas dos nanotubos de carbono e seu diâmetro (Figura 7). No caso da espectroscopia Raman é apropriado fazer o gráfico de Kataura em função da frequência do modo de respiração radial (RBM). As energias das transições eletrônicas são rotuladas

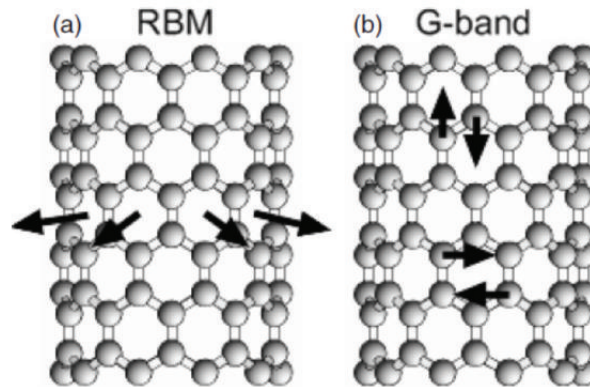


Figura 8: Deslocamentos atômicos para os modos (a) RBM e (b) banda G [5]-adaptado.

por E_{ii} , onde os i 's correspondem as bandas de valência e condução de mesma simetria, como mostra a Figura 7(a),(b) e (c). Um gráfico Kataura é mostrado na Figura 7(d). Neste gráfico, cada ponto representa uma transição óptica permitida para um dado nanotubo usando luz polarizada paralela ao eixo do tubo [5]. Os círculos representam tubos metálicos e as cruzes representam tubos semicondutores. O gráfico de Kataura é uma ferramenta muito útil no estudo de nanotubos de carbono através de espectroscopia Raman e fotoluminescência. Como ele representa uma relação entre energia e diâmetro, então pode ser previsto quais tubos serão excitados com uma determinada energia do laser para uma determinada amostra [5].

2.3 Espectroscopia Raman em Nanotubos de Carbono

A espectroscopia Raman ressonante é uma ferramenta muito poderosa no estudo das propriedades eletrônicas, óticas, vibracionais e estruturais dos nanotubos de carbono. Devido ao confinamento quântico dos estados eletrônicos na direção do vetor quiral ou ao longo da circunferência do tubo, as chamadas singularidades de van Hove (vHSs-van Hove singularities) são geradas, permitindo que as espectroscopias óticas sejam usadas para acessar uma variedade de propriedades físicas e fenômenos nesse material unidimensional. Esta seção será dedicada a fazer uma breve revisão das propriedades bem estabelecidas na literatura do espectro Raman ressonante nos nanotubos de carbono, aspecto central para a interpretação dos nossos experimentos em altas pressões.

2.3.1 Modo de Respiração Radial (RBM)

O modo RBM corresponde às vibrações totalmente simétricas dos átomos de carbono na direção radial, como se o tubo estivesse respirando, Figura 8(a) [5]. A frequência desse modo é encontrada no intervalo de 100 a 500 cm^{-1} , e ω_{RBM} é muito útil para o estudo do diâmetro do nanotubo. Para SWCNTs, essa frequência está relacionada

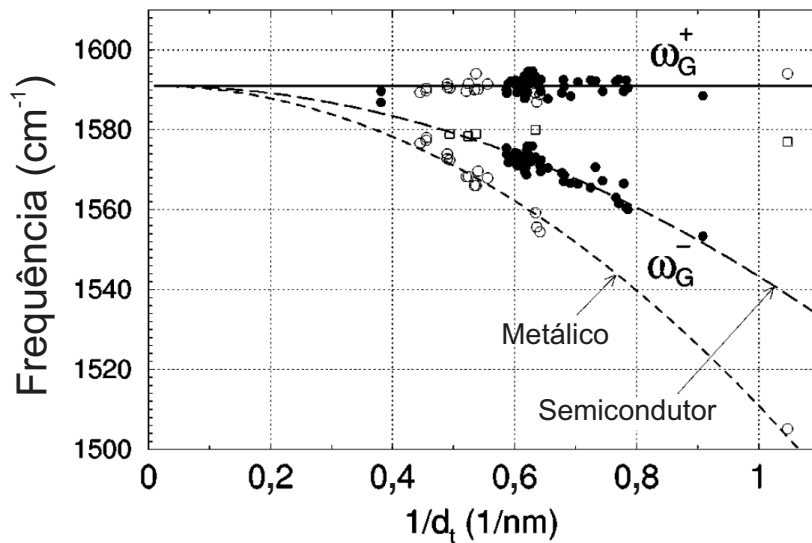


Figura 9: Comportamento das frequências ω_G^+ e ω_G^- para tubos metálicos (círculos abertos) e semicondutores (círculos fechados) [6]-adaptado.

com o diâmetro através da equação

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B, \quad (2.45)$$

onde A e B são parâmetros determinados experimentalmente e dependem do ambiente que os nanotubos estão inseridos. Para feixes de nanotubos de carbono de parede simples, tem sido encontrado diâmetros no intervalo de 1-2 nm, sendo que os parâmetros A e B são dados por 234 cm^{-1} e 10 cm^{-1} . Para SWCNTs isolados o valor de A é 248 cm^{-1} e B é igual a zero [5]. Para tubos com diâmetros menores que $1,0 \text{ nm}$, a frequência ω_{RBM} passa a ter uma dependência da quiralidade e a equação (2.45) precisa de correções [83].

2.3.2 Modos Tangenciais (Banda G)

Os modos tangenciais correspondem a vibrações dos átomos de carbono no plano da camada de grafeno, Figura 8(b) [5]. Estes modos estão presentes em materiais à base de carbono com hibridização sp^2 e suas frequências de vibração no espectro Raman estão localizadas em torno de 1600 cm^{-1} .

Diferentemente do grafite, o perfil da banda G dos nanotubos de carbono apresentam vários picos, os quais estão associados a efeitos de confinamento do vetor de onda dos fônons na direção quiral e à quebra de simetria devido à curvatura do tubo [6]. Entretanto, dois picos são bem mais pronunciados no espectro Raman, e são denominados de G^+ (frequência maior), os quais se originam das vibrações dos átomos de carbono ao longo do eixo do tubo (para nanotubos semicondutores) e G^- (frequência menor) que tem origem nas vibrações dos átomos de carbono ao longo da direção do vetor quiral. Para os

nanotubos metálicos os deslocamentos para os modos G^+ e G^- são invertidos em relação a definição para os semicondutores.

Um estudo detalhado da banda G nos permite caracterizar o diâmetro do tubo. A componente G^- está relacionada com a frequência ω_G^- através da equação,

$$\omega_G^- = \omega_G^+ - \frac{C}{d_t^2} \quad (2.46)$$

onde $C = 47,7 \text{ cm}^{-1}\text{nm}^2$ para tubos semicondutores e $C = 79,5 \text{ cm}^{-1}\text{nm}^2$ para tubos metálicos. Já a componente G^+ não é dependente do diâmetro do tubo (Figura 9) [6]. O caráter metálico e semicondutor também pode ser diferenciado através da largura de linha da componente G^- . Para SWCNTs metálicos a componente G^- é mais larga que em nanotubos semicondutores [5].

2.3.3 Nanotubos de Carbono Submetidos a Altas Pressões

Desde os primeiros estudos em nanotubos de carbono submetidos a altas pressões, diversos trabalhos teóricos e experimentais têm sido desenvolvidos buscando o entendimento do comportamento desse material em tais condições extremas. Estudos baseados em teoria do funcional da densidade (DFT-Density Functional Theory), modelos de dinâmica molecular e *tight binding* mostram que feixes de SWCNTs quando submetidos à compressão radial, sofrem transição de fase estrutural, sendo ela fortemente dependente do diâmetro do tubo. Essas deformações são diferentes para tubos com diâmetros maiores, que tendem a exibir a seção transversal na forma de hexágonos, e para os tubos com diâmetros menores, que tendem a apresentar a seção transversal ovalizada [57, 84–86]. Quando submetidos a pressões muito elevadas, o feixe de nanotubos tende a colapsar em forma de amendoim (*peanut shape*) ou em uma forma de cilindro mais achatado (*race-track*) [7, 33, 86], como mostra a Figura 10. A pressão de colapso tem sido mostrada como sendo extremamente dependente do inverso do diâmetro do tubo ao cubo (d^{-3}), tanto para tubos em *bundles* como para tubos isolados [33, 37, 87].

A estrutura eletrônica de SWCNTs deformados também sofre modificações. Charlier *et al.* [8] mostraram através de cálculos *ab initio* e *tight-binding* que efeitos de hibridização juntamente com a quebra de simetria dos tubos com a estrutura poligonizada tem as propriedades eletrônicas afetadas. O nanotubo (10,0) (que é semicondutor sem qualquer deformação) com a seção transversal poligonizada experimenta uma transição semicondutor-metal, enquanto que o nanotubo (12,0) (que é metálico) experimenta uma transição para semicondutor após ter sua seção transversal poligonizada, Figura 11. Lamert *et al.* [88] mostraram que tubos metálicos (n, n) na fase colapsada tornam-se semi-

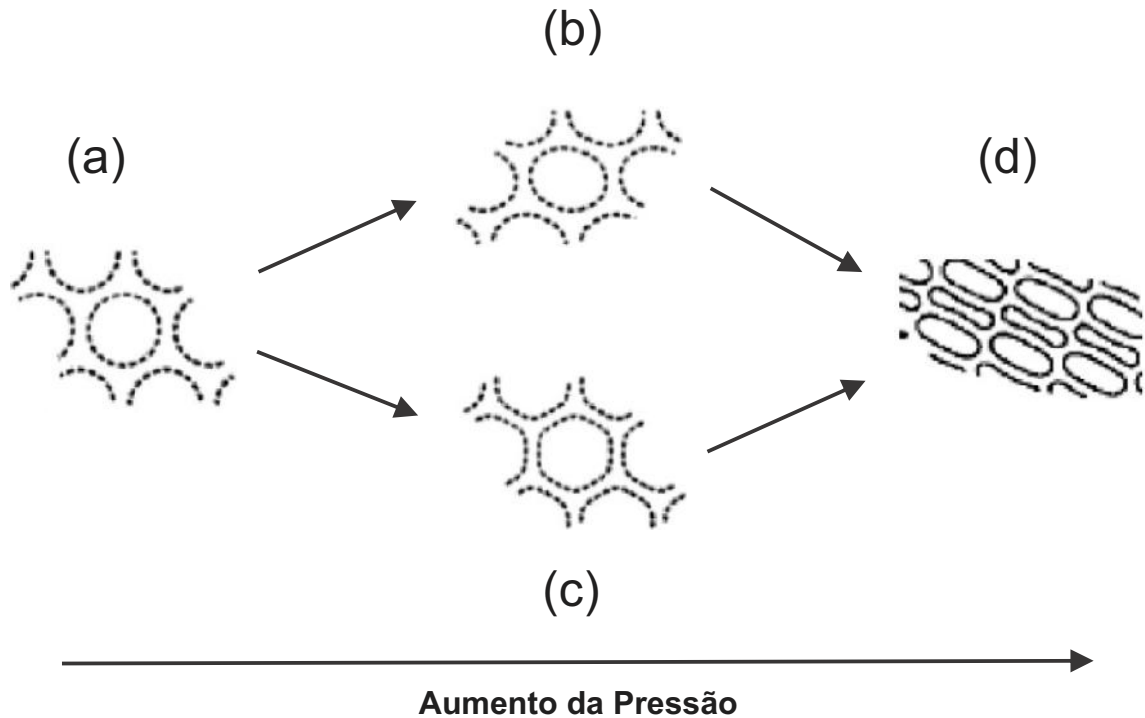


Figura 10: Evolução da estrutura de feixes de nanotubos de carbono com a pressão. (a) Em condições ambientes a seção transversal do tubo é circular, (b) feixes de tubos de pequenos diâmetros tendem a deformarem ovalmente, (c) feixes de tubos com grandes diâmetros tendem a deformarem hexagonalmente e (d) para pressões muito elevadas o feixe colapsa em *peanut shape* ou *racetrack* [7]-adaptado.

condutor e tubos semicondutores de pequenos *gaps* do tipo $(3n,0)$ tornam-se metálicos. Capaz *et al.* [37] mostraram através de uma combinação de técnicas teóricas que o coeficiente de pressão do *gap* de energia de nanotubos semicondutores do tipo $(n,0)$ pode ser positivo ou negativo, dependendo se o valor do resto da divisão $n/3$ é igual a 1 ou 2, respectivamente.

Experimentalmente transições de fase em SWCNTs têm sido extensivamente estudadas por espectroscopia Raman. Venkateswaran *et al.* [57] relataram o desaparecimento dos RBMs e uma diminuição significativa na intensidade da banda G para pressões acima de $1,5 \text{ GPa}$. Estes efeitos têm sido atribuídos à deformação estrutural da seção transversal do tubo, passando de uma forma circular para uma forma hexagonal devido a compressão, ocasionando a perda de ressonância eletrônica e diminuindo a intensidade do modo RBM. Peters *et al.* [89] observaram o desaparecimento dos modos RBM, que acontecem concomitantemente com uma mudança abrupta nos coeficientes de pressão da banda G de *bundles* de tubos $(10,10)$ e $(17,0)$ em torno de $1,7 \text{ GPa}$. Com suporte de cálculos teóricos eles identificaram esse efeito como sendo a assinatura de uma transição de fase da seção transversal do tubo, variando de circular a condições ambiente para ovalizada em altas da pressões.

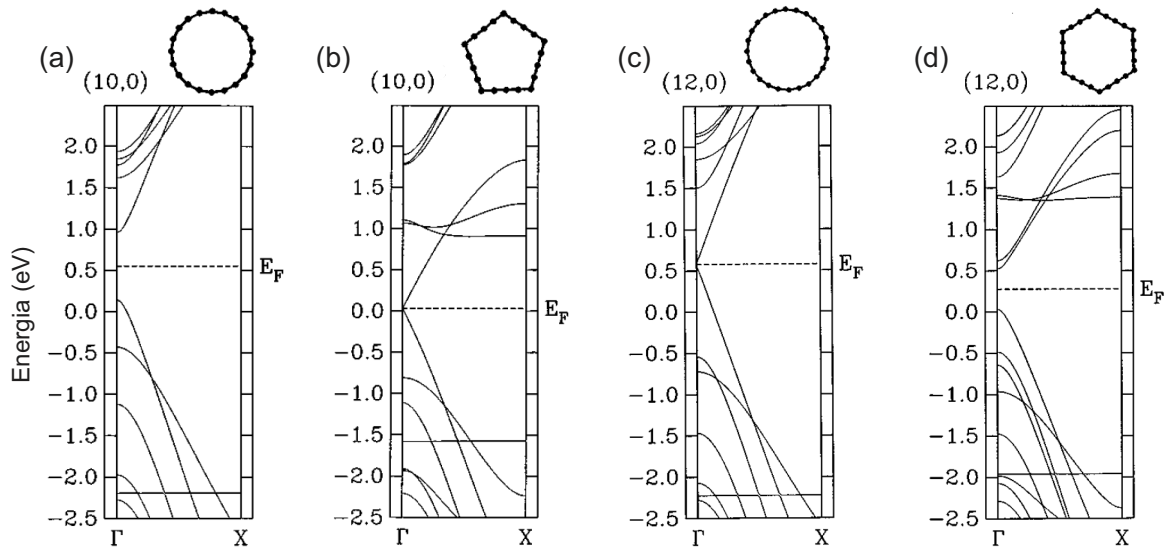


Figura 11: Estrutura de bandas eletrônicas de um nanotubo (10,0) sem qualquer deformação (a) e com a seção transversal poligonizada em (b). O tubo sofre uma transição de semiconductor para metálico após ter sua estrutura poligonizada. Em (c) é mostrado a estrutura de bandas eletrônicas de um nanotubo (12,0) sem qualquer deformação e em (d) com sua forma poligonizada. O tubo sofre uma transição de metálico para semiconductor após a seção transversal ser poligonizada [8]-adaptado.

O colapso também tem sido observado por espectroscopia Raman. Yao *et al.* [9] estudando SWCNTs com diâmetros dentro do intervalo de 0,6-1,3 nm observaram em diversos experimentos, com e sem PTM, um patamar na evolução do coeficiente de pressão da banda G ($\partial\omega/\partial P = 0$), Figura 12a. Além disso, foram observados mudanças na largura de linha dos RBMs (FWHM) antes do patamar e uma forte perda de intensidade dos RBMs próximo do início do patamar. Estudo do perfil de intensidade do espectro Raman com pressões após o patamar mostraram uma forte diminuição da intensidade da banda G e RBM, diferentemente do perfil de intensidade dentro do patamar, que não mostraram mudanças significativas. Com o suporte de cálculos teóricos eles interpretaram os resultados da seguinte forma: uma transição da seção transversal circular para ovalizada do tubo é iniciada quando a FWHM começa a aumentar, uma segunda transição de seção ovalizada para um elipse mais achatada (*racetrack*) ocorre no início do patamar e uma estrutura do tipo *peanut* (ou colapsada) é alcançada para pressões acima do patamar. Caillier *et al.* [10] também associaram um aumento na FWHM dos modos RBMs em torno de 2 GPa de SWCNTs como sendo devida à mudança da seção transversal circular para forma ovalizada (ou poligonizada). Uma segunda transição foi observada em pressões mais elevadas (dependente do meio transmissor de pressão) através do decréscimo da frequência da banda G ($\partial\omega_G/\partial P < 0$) (Figura 12b). Este comportamento foi interpretado como sendo devido a uma transição da seção transversal de ovalizada (ou poligonizada) para

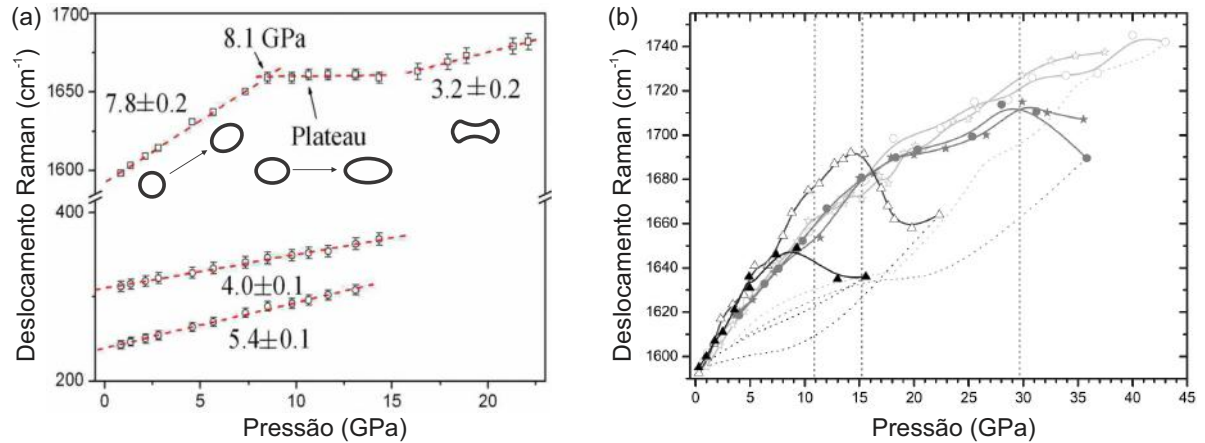


Figura 12: (a) As frequências dos modos RBMs e do pico mais intenso da banda G (G^+) como uma função da pressão. A aparência do *plateau* foi interpretada como a transição de uma fase *racetrack* para uma fase do tipo *peanut*. Os tipos de transições da seção transversal dos SWCNTs também são mostrados para cada região de pressão [9]-adaptado. (b) Evolução da frequência da banda G de SWCNTs preenchidos com fulerenos C₇₀ (símbolos cheios) e de SWCNTs vazios (símbolos abertos) em diferentes PTMs: óleo de parafina (triângulos), argônio (estrelas) e metanol-etanol (círculos). As linhas tracejadas verticais marcam a pressão onde a frequência da banda G começa a diminuir [10]-adaptado.

uma do tipo *racetrack* (ou *peanut*).

Um trabalho mais recente relacionado ao colapso de SWCNTs foi realizado por Dias *et al.* [90]. Eles estudaram SWCNTs individualizados de diferentes quiralidades com extremidades fechadas (SWCNTs vazios) e com extremidades abertas (SWCNTs preenchidos com água). O início do colapso foi identificado com a estabilização (patamar) da frequência da banda G para nanotubos vazios ou uma inflexão para tubos preenchidos com água (mudança do sinal do coeficiente de pressão). O final do colapso para os tubos vazios foi identificado com o desaparecimento dos modos RBMs, que acontece simultaneamente com o final do patamar. Ademais, foi mostrado que o preenchimento dos tubos com água fornece suporte estrutural para os SWCNTs, retardando a pressão de colapso de 4 GPa para 16 GPa para nanotubos com diâmetros de 1,32 nm. Tal resultado possibilitou o entendimento dos altos valores de colapso (ou a ausência dele [91]) para os SWCNTs encontrados na literatura com diâmetros similares e usando como PTM óleo de parafina, mistura de metanol-etanol e argônio, como sendo relacionado ao efeito de preenchimento do tubo.

Os efeitos da pressão nas propriedades ópticas de SWCNTs também têm sido estudados experimentalmente. Por meios de medidas de absorção e fotoluminescência, Wu *et al.* [92] e Shan *et al.* [93] estudaram diversos SWCNTs com diferentes quiralidades (dispersos por surfactante de sodium dodecyl sulfate (SDS) em água deuterada (D_2O)).

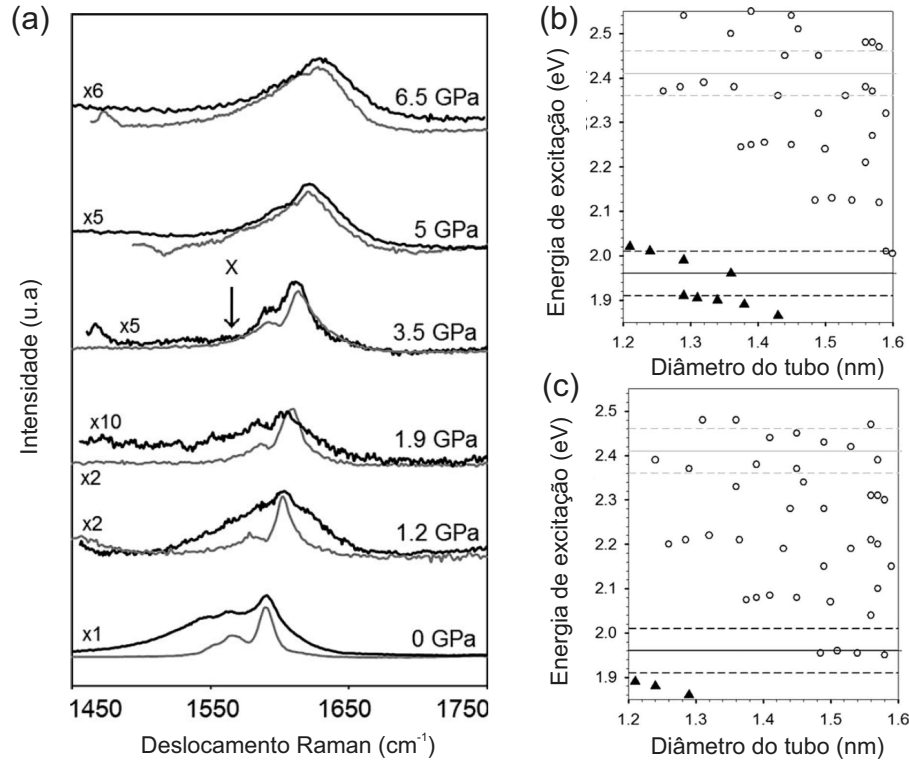


Figura 13: (a) Espectros Raman mostrando banda G de SWCNTs obtidos com energias de excitação de 1,96 eV (espectros em cinza) e 2,41 eV (espectros em preto) em diferentes pontos de pressão. A seta indica a pressão em que os SWCNTs metálicos saem de ressonância. Os Gráficos de Kataura ao redor das energias de excitação de 1,96 eV e 2,41 eV em condições ambientes (b) e em 3,5 GPa (c). Os triângulos pretos representam SWCNTs metálicos enquanto que os círculos correspondem SWCNTs semicondutores, as linhas sólidas preta e cinza representam as energias de excitação de 1,96 eV e 2,41 eV, respectivamente. As linhas tracejadas delimitam as janelas de ressonância para as duas energias de excitação [11]-adaptado.

Eles encontraram que o coeficiente de pressão das energias de transições eletrônicas E_{11} e E_{22} são negativos, entretanto o efeito da pressão sendo bem menos pronunciado nas energias das transições E_{22} . Adicionalmente, eles também mostraram que o valor do coeficiente de pressão $\partial E_{ii}/\partial P$ depende da quiralidade. Ghandour *et al.* [11] estudaram por espectroscopia Raman ressonante uma amostra de SWCNTs em *bundles* usando duas energias de excitação. Eles observaram que em 3,5 GPa o perfil de intensidade da banda G quando excitado com a energia de 1,96 eV (composto por SWCNTs semicondutores e metálicos em condições ambientes quando excitado com essa energia) era similar ao perfil de intensidade quando excitado com 2,41 eV (composto apenas SWCNTs semicondutores em condições ambientes quando excitado com essa energia). Eles sugeriram que esse comportamento é relacionado com uma mudança de ressonância nas primeiras energias de transição E_{11} (*red shift* dessas energias) dos tubos metálicos devido à pressão, Figura 13.

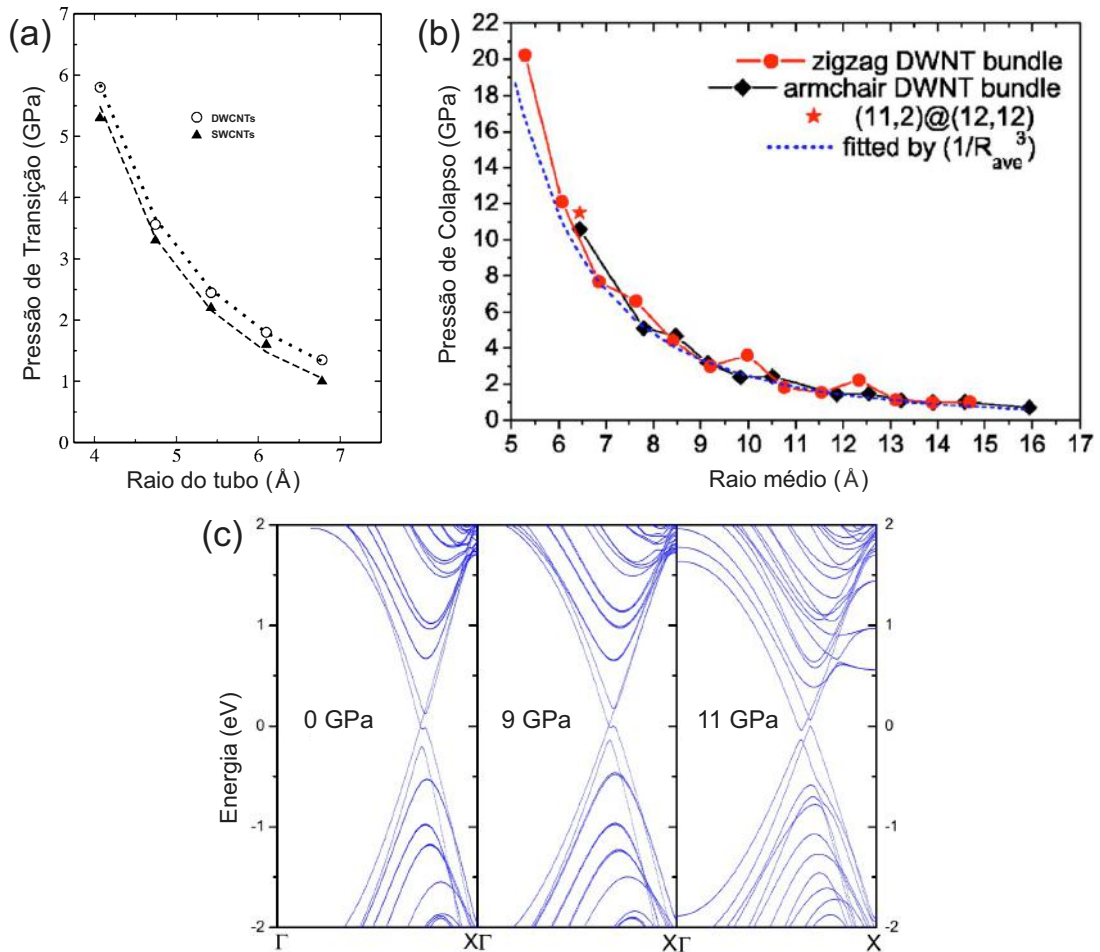


Figura 14: (a) Pressão de colapso de SWCNTs (triângulos) e DWCNTs (círculos) em função do raio do tubo (do raio do tubo interno para DWCNTs). A transição é proporcional a R^{-3} (consequentemente proporcional a d^{-3} , com $d = d_i$ para DWCNTs), assim como para SWCNTs [12]-adaptado. (b) Pressão de colapso de DWCNTs em função do raio médio do tubo interno e externo. O pressão de colapso ainda segue a dependência de R^{-3} , entretanto com R agora sendo o raio médio dos dois tubos ($R = R_{med}$) [13]-adaptado. (c) Estrutura de bandas eletrônicas de feixes de DWCNTs do tipo (7,7)@(12,12) em diferentes pontos de pressão. Em 11 GPa um pequeno *gap* é induzido pela transição estrutural [14]-adaptado.

Transformações estruturais de DWCNTs induzidas por pressão também têm sido estudadas. Usando simulações de dinâmica molecular Ye *et al.* [12] observaram que os DWCNTs isolados sofrem transição de fase (circular para elíptica) após a pressão crítica, transitando para uma forma do tipo *peanut* com pressões mais elevadas. Foi observado também que tal pressão crítica é essencialmente dependente do diâmetro do tubo interno (d_i), obedecendo a mesma lei do inverso do diâmetro do tubo ao cubo (d_i^{-3}) para SWCNTs (Figura 14a). Por outro lado Yang *et al.* [13], estudando *bundles* de DWCNTs por diferentes técnicas teóricas mostraram que a pressão de colapso é ainda governada por uma lei do inverso do diâmetro do tubo ao cubo, entretanto sendo tal diâmetro agora o diâmetro médio dos tubos internos e externos (d_{med}^{-3}), Figura 14b. Eles

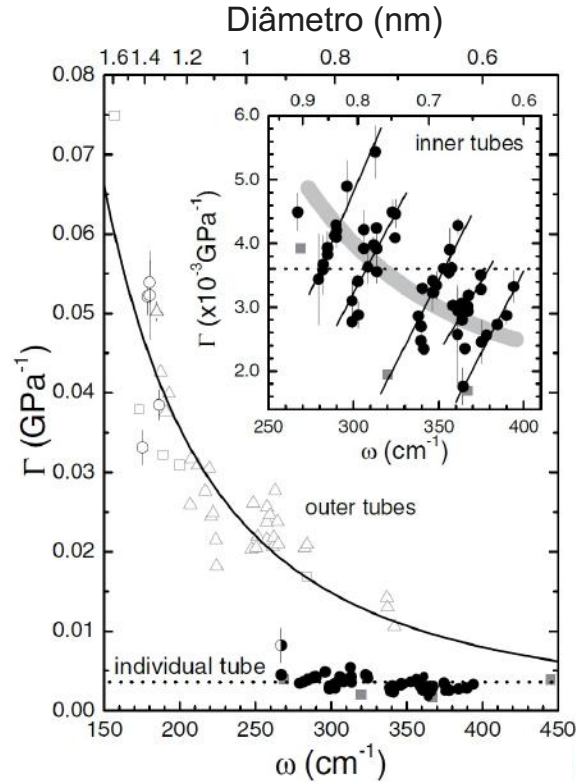


Figura 15: Coeficiente de pressão dos RBMs de nanotubos de carbono normalizados (Γ) em função da frequência Raman (ω). Círculos e quadrados preenchidos (abertos) representam os tubos internos (externos) de DWCNTs, triângulos abertos correspondem a SWCNTs e a linha tracejada horizontal corresponde as estimativas teóricas para um SWCNT isolado [15]-adaptado.

encontraram também que o processo de colapso é dependente da simetria e do diâmetro dos feixes de DWCNTs.

Em outro trabalho Yang *et al.* [14] estudaram o efeito da pressão na estrutura de banda eletrônicas em feixes de DWCNTs. Por meios de campos de força clássica, *tight-binding* e cálculos de primeiros princípios, eles mostram que após a transição estrutural de colapso tubos metálicos (com $n = m$) apresentam um pequeno *gap* de energia ao longo das direções de simetria ΓX (Figura 14c). Além disso, eles mostraram também que as propriedades ópticas são fortemente afetadas após o colapso.

O comportamento de DWCNTs sob pressão hidrostática também tem sido estudado experimentalmente. Arvanitidis *et al.* [2] usando espectroscopia Raman encontraram que o tubo externo serve de blindagem para o tubo interno em relação ao efeito da pressão aplicada. O tubo interno atua como suporte contra deformação estrutural do tubo externo, diminuindo os coeficientes de pressão para ambos os tubos, comparando com SWCNTs de mesmo diâmetro. Em outros dois trabalhos Arvanitidis *et al.* [15, 94] estudando *bundles* de DWCNTs, mostraram que o coeficiente de pressão normalizado pela frequência inicial de cada modo RBM $\Gamma = (1/\omega_0)(\partial\omega/\partial P)$ é reduzido devido ao efeito

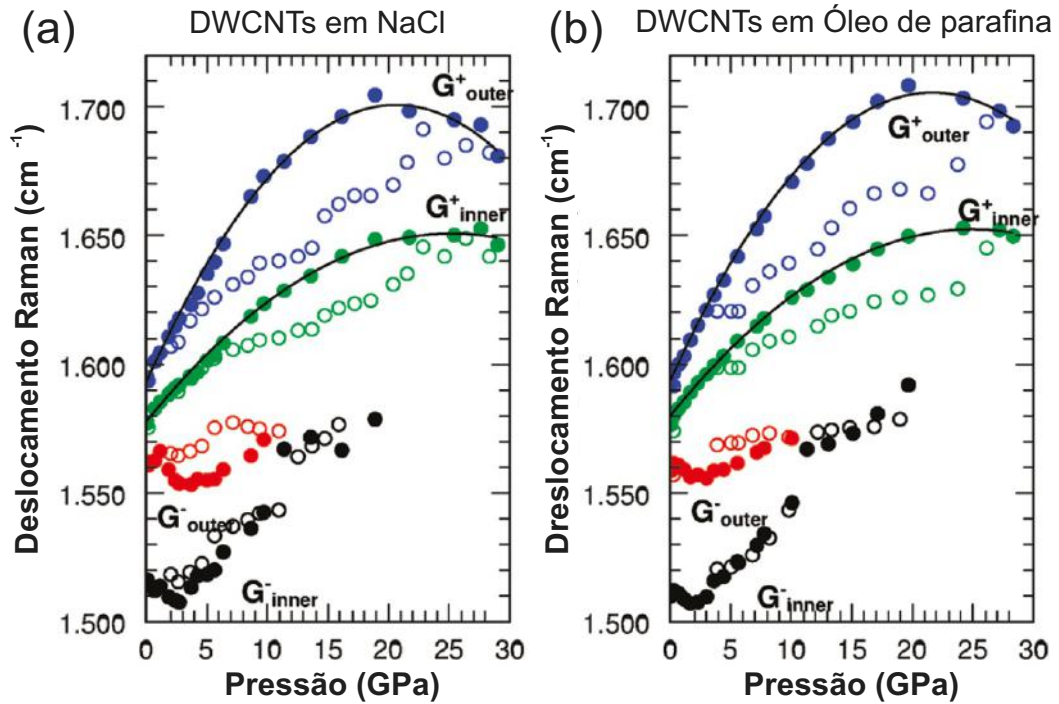


Figura 16: Frequência Raman em função da pressão para a bandas G^- e G^+ dos tubos internos (G^-_{inner} e G^+_{inner}) e externos (G^-_{outer} e G^+_{outer}) com NaCl (a) e óleo de parafina (b) como PTMs. Os círculos fechados e abertos representam os ciclos de compressão e descompressão, respectivamente [1]-adaptado.

de blindagem oferecido do tubo externo para o interno, fazendo com que o valor de Γ dos tubos internos se aproximassem do valor de Γ para tubos individualizados (Figura 15). Também foi observado através de Γ que a resposta da pressão do tubo interno é crucialmente dependente da distância intra-tubos.

O colapso em DWCNTs foi estudado experimentalmente pela primeira vez por Aguiar *et al.* [1]. Eles interpretaram o início do colapso pela inversão de sinal do coeficiente de pressão da banda G^+ (Figura 16) e observaram que o processo ocorre em dois estágios: o tubo externo é desestabilizado a uma pressão maior que de um SWCNTs com diâmetro semelhante (evidenciando o efeito de suporte estrutural do tubo interno sobre o tubo externo) e o tubo interno é desestabilizado pelo colapso do tubo externo e colapsando em uma pressão mais baixa do que um SWCNTs com diâmetro similar. Com suporte de cálculos teóricos, os autores obtiveram que a pressão de colapso escala com uma lei do tipo d_{med}^{-3} , onde d_{med} é a média dos diâmetros internos e externos dos DWCNTs. Além disso, os autores mostraram que a pressão de colapso é independente do meio compressor, diferentemente de SWCNTs. O colapso de DWCNTs foi também estudado através da análise dos modos RBMs de DWCNTs. You *et al.* [34] associaram a perda do sinal dos RBMs dos tubos externos em torno de 14 GPa como uma significativa perturbação da estrutura do tubo externo, enquanto que a perda de sinal dos tubos internos em torno de

25 GPa foi associada ao colapso dos DWCNTs.

O efeito da pressão nas propriedades ópticas de DWCNTs também foram estudadas experimentalmente. Marquina *et al.* [95] através de experimentos de transmissão/absorção mostraram que as transições eletrônicas provenientes das vHSs possuem coeficiente de pressão negativo. Tal resultado foi atribuído aos efeitos de hibridização e quebra de simetria induzido pela pressão, assim como para SWCNTs. Resultado semelhante foi obtido por Anis *et al.* [96] para um estudo comparativo de SWCNTs e DWCNTs por espectroscopia óptica de transmissão/absorção. Eles também observaram um menor *redshift* das bandas de absorção e um retardamento no início das primeiras transições estruturais dos DWCNTs em relação aos SWCNTs, indicando que os efeitos de hibridização e quebra de simetria induzidos por pressão são reduzidos devido ao suporte estrutural do tubo interno no caso dos DWCNTs.

A falta de um consenso em relação ao colapso de DWCNTs e a ausência de estudos em TWCNTs submetidos à altas pressões hidrostáticas nos motivou o estudo desses dois sistemas. Resultados e discussões do comportamento dessas configurações de nanotubos de carbono serão mostrados no Capítulo 6.

3 DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão das propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do MoS₂ tanto em condições ambiente quanto em condições extremas de pressão.

3.1 Propriedades estruturais

O dissulfeto de molibdênio é um material lamelar com estrutura hexagonal constituído por átomos de enxofre (S) e molibdênio (Mo). Cada monocamada é formada por um plano hexagonal de molibdênio situado entre dois planos hexagonais de enxofre. Os planos de enxofre e molibdênio estão ligados covalentemente entre si em um arranjo trigonal prismático. O material *bulk* é constituído pelo empilhamento de monocamadas através de ligações de Van der Waals [21, 22, 69].

Na Figura 17(a) é mostrado a estrutura do MoS₂ juntamente com as distâncias entre cada plano de Mo e S, assim como a distância entre duas monocamadas adjacentes. Ainda nesta figura, podemos observar a sequência de empilhamento (BAB ABA) para as duas camadas. Uma visão superior da Figura 17(a) (vista ao longo do eixo c) é mostrada na Figura 17(b), além das orientações dos vetores unitários da rede ($a_1 = a_2 = 3,22 \text{ \AA}$ e $c = 12,41 \text{ \AA}$) [18, 20] e a célula unitária, a qual pode ser facilmente obtida através do produto vetorial $\vec{a}_1 \times \vec{a}_2$. Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são dados por,

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{a\sqrt{3}}{2}, \frac{a}{2}\right) \quad e \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{a\sqrt{3}}{2}, -\frac{a}{2}\right) \quad (3.1)$$

Para obtermos o espaço recíproco do MoS₂ devemos utilizar a relação de ortogonalidade,

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_i = 2\pi\delta_{ij} \quad (3.2)$$

que levam aos vetores do espaço recíproco \vec{b}_1 e \vec{b}_2 , dados por,

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{a}\right) \quad e \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, -\frac{2\pi}{a}\right). \quad (3.3)$$

A partir dos vetores recíprocos, a rede recíproca pode ser obtida e, conseqüentemente, a primeira zona de Brillouin, que está mostrada na Figura 17(c), juntamente com as direções de maior simetria.

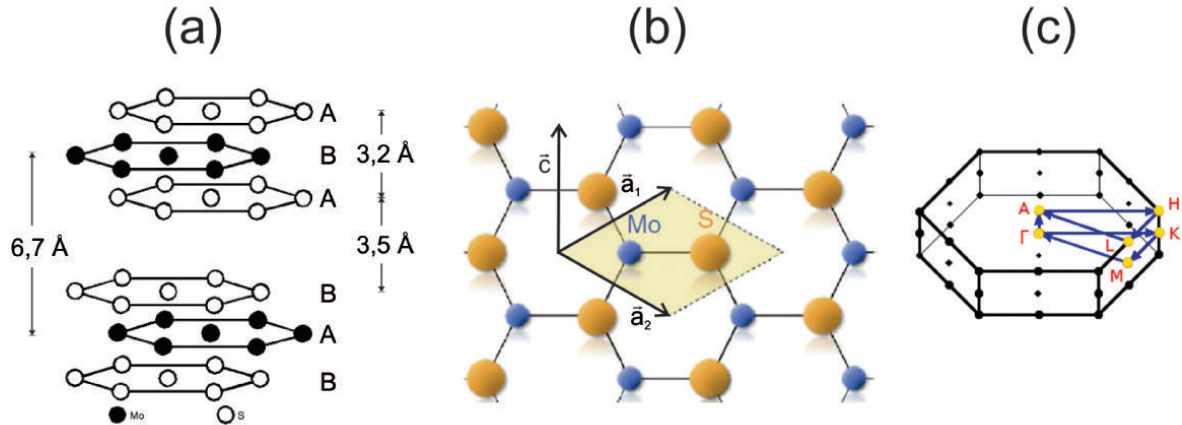


Figura 17: (a) Estrutura do MoS_2 , distâncias entre os planos de S (círculos vazios) e Mo (círculos cheios) e a distância entre as camadas. (b) Visão da rede hexagonal ao longo do eixo c . Os vetores unitários e a célula unitária também são mostrados. (c) Primeira zona de Brillouin e as direções de alta simetria. As Figuras (a), (b) e (c) foram adaptadas das referências [16, 17, 27], respectivamente.

3.2 Propriedades eletrônicas

As propriedades eletrônicas do MoS_2 “bulk” têm sido estudadas tanto por metodologias teóricas quanto por técnicas experimentais. Com relação aos métodos teóricos podem ser citados cálculos de primeiros princípios, baseados na teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory-DFT*) [23, 27]. Apesar dos diferentes valores obtidos para as transições eletrônicas (direta e indireta), esses resultados mostram que a estrutura eletrônica do MoS_2 possui transição eletrônica indireta entre o máximo da banda de valência (no ponto Γ) e o mínimo da banda de condução (entre os pontos Γ e K) e transição direta no ponto K da zona de Brillouin, Figura 18(a) [19]. Para a transição indireta, foram encontrados, experimentalmente, valores de 1,23 eV [97] e 1,29 eV [70]. Já para as transições direta, resultados experimentais de absorção óptica têm mostrado a existência de dois picos estreitos em 1,9 e 2,1 eV [20] (Figura 18(b)), que são atribuídos às transições excitônicas A e B, respectivamente, que ocorrem no ponto K da zona de Brillouin. Essas diferenças de energia entre os éxcitons são devido à quebra de degenerescência da banda de valência devido a interação spin-órbita [21].

Estudos sistemáticos das propriedades eletrônicas de MoS_2 variando a quantidade de camadas também têm sido realizados [19, 21, 70]. Resultados teóricos mostram que a diminuição do número de camadas do *bulk* na direção da monocamada causa um deslocamento para o azul nas energias dos *gaps* direto e indireto, sendo que para o último a variação é muito mais pronunciada, como ilustra a Figura 18(c). É observada uma variação de 1,14 eV para o *gap* indireto e 0,19 eV para o *gap* direto, fazendo com que no limite de uma camada, o material mude o comportamento de semiconductor de *gap*

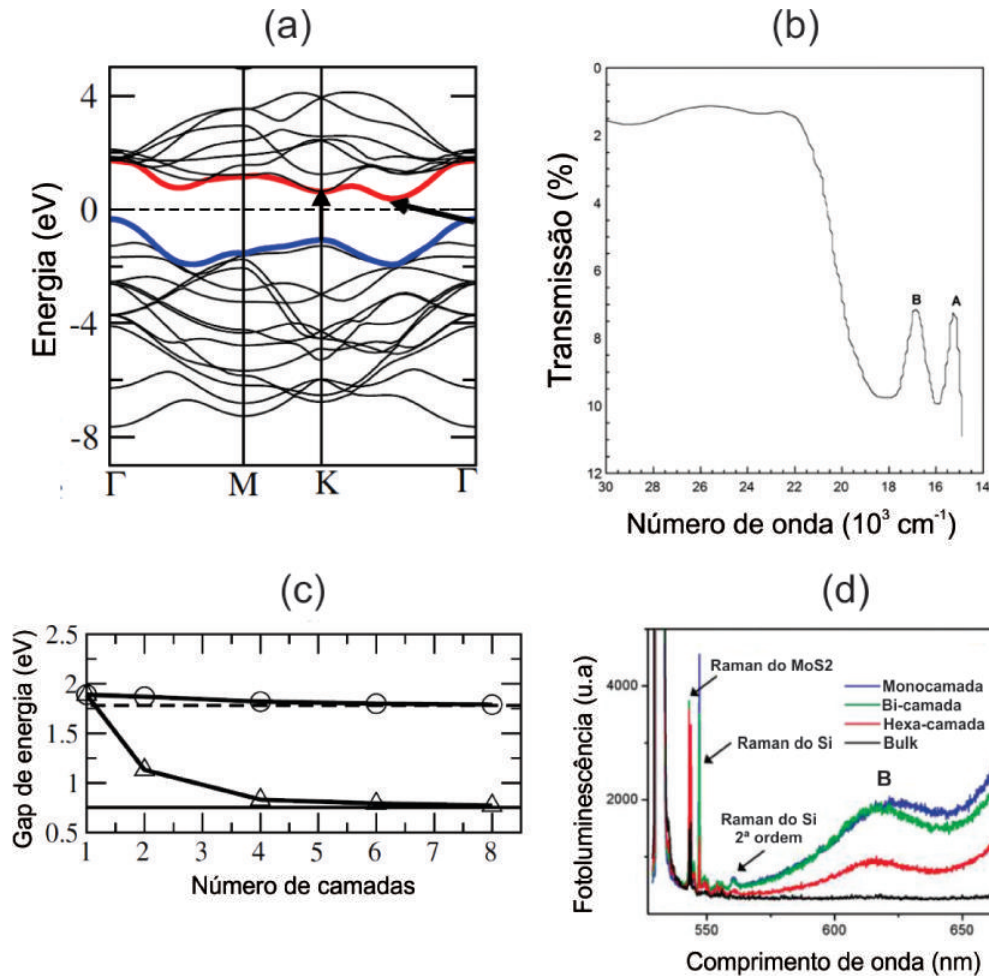


Figura 18: (a) Estrutura de bandas eletrônicas do MoS₂ (*bulk*). As setas indicam as transições eletrônicas direta e indireta [19]-adaptado. (b) Espectro de absorção do *bulk*. As letras A e B representam as transições excitônicas direta no ponto K da zona de Brillouin [20]-adaptado. (c) Variação do *gap* direto (círculos) e indireto (triângulos) em função do número de camadas. As linhas horizontais tracejadas e contínuas indicam os *gaps* direto e indireto para o *Bulk* [19]-adaptado. (d) Espectro de fotoluminescência com o número de camadas. Nessa Fig. 18d as letras A e B também indicam as transições excitônicas no ponto K da zona de Brillouin [21]-adaptado.

indireto para semiconductor de *gap* direto [19]. Resultados experimentais de fotoluminescência também comprovam essa variação na energia das transições eletrônicas [21, 70]. Este resultado é comprovado pela forte emissão observada na monocamada em torno das transições A e B, resultado que não é observado no espectro de emissão do *bulk*, Figura 18(d).

3.3 Propriedades vibracionais

A análise da teoria de grupo aplicada aos modos vibracionais no centro da zona de Brillouin (ponto Γ) do MoS₂ *bulk*, indica que este pertence ao grupo espacial D_{6h}^4 (P6₃/mmc) [98], prevê quatro modos Raman ativos de primeira ordem com as seguintes

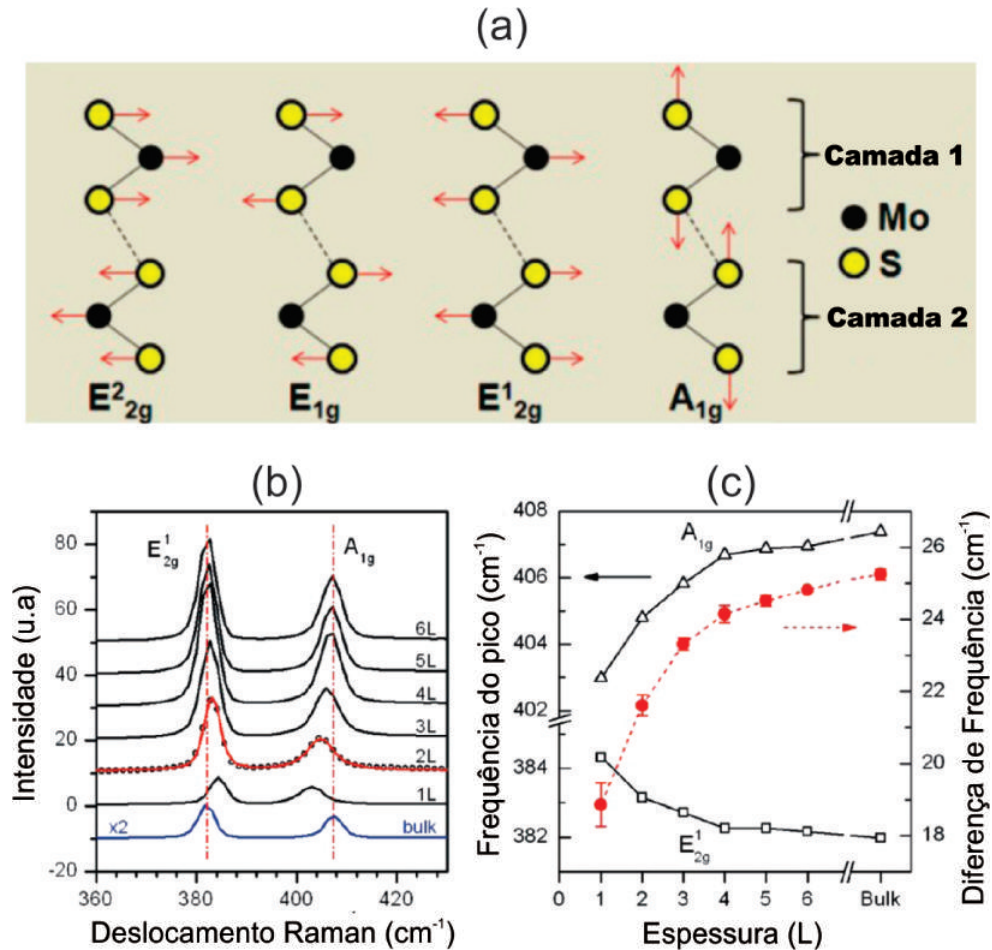


Figura 19: (a) Deslocamentos para os quatro modos Raman ativo para a célula unitária do MoS₂ *bulk*. (b) Espectro Raman em função da espessura (número de camadas) e do *Bulk*. As duas linhas verticais auxiliam a visualização dos deslocamentos dos modos E_{2g}¹ e A_{1g}, que são bem mais pronunciados para mono e bi-camadas. (c) Variação das frequências (curvas em preto) dos dois modos em (b) com a espessura e a diferença entre eles (curva vermelha). Com este gráfico e as frequências dos modos E_{2g}¹ e A_{1g} é possível identificar o número de camadas, principalmente quando se trata de mono-, bi- e tri-camada de MoS₂ [22]-adaptado.

simetrias e frequências (entre parênteses) medidas experimentalmente: E_{2g}² (32 cm⁻¹), E_{1g} (286 cm⁻¹), E_{2g}¹ (383 cm⁻¹) e A_{1g} (408 cm⁻¹). Os três últimos modos são provenientes de átomos dentro de uma mesma camada S-Mo-S, enquanto que o primeiro (E_{2g}²) é devido à vibração entre duas camadas adjacentes. O modo E_{1g} é proibido em experimentos na geometria de retroespalhamento no plano basal do cristal [20, 98–101]. A Figura 19(a) mostra os deslocamentos dos átomos de enxofre e molibdênio para os quatro modos Raman ativos de primeira ordem. Além desses modos, outros dois modos ativos no infravermelho também são observados: E_{1u}² (384 cm⁻¹) e A_{2u} (470 cm⁻¹).

O espectro Raman de segunda ordem também tem sido estudado no MoS₂. Diversos picos foram observados no espectro Raman e assinalados como processos de segundo harmônico, de soma e diferença entre fônons com vetores de onda $q \neq 0$ [20, 98–

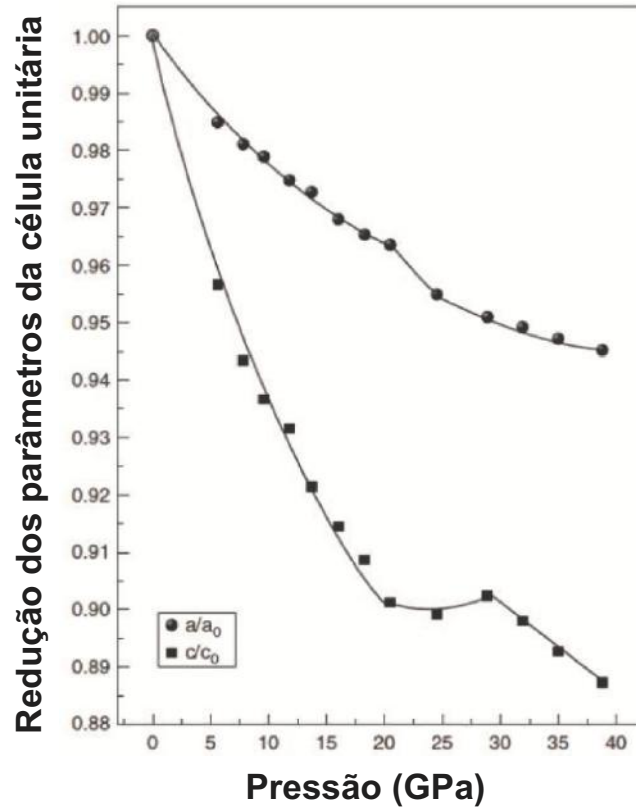


Figura 20: Dependência dos parâmetros da célula unitária do MoS₂ em função da pressão. Em torno de 20 GPa é mostrado descontinuidades nos comportamentos dos parâmetros a/a_0 e c/c_0 [16]-adaptado.

101]. Os modos gerados por segundo harmônico são $2LA$ (M) (466 cm^{-1}), $2E_{1g}$ (Γ) (572 cm^{-1}) e $2A_{1g}$ (Γ) (820 cm^{-1}). Já as bandas ativadas por processos de soma e diferença entre fônons com $q \neq 0$ são E_{2g}^1 (M) - LA (M) (146 cm^{-1}), A_{1g} (M) - LA (M) (177 cm^{-1}), E_{1g} (M) + LA (M) (529 cm^{-1}), E_{2g}^1 (M) + LA (M) (601 cm^{-1}), A_{1g} (M) + LA (M) (643 cm^{-1}) e A_{1g} (M) + E_{2g}^1 (M) (780 cm^{-1}). Além dessas bandas, existe também um modo Raman dispersivo relatado por Timoyuki *et al.* [102] centrado em 422 cm^{-1} . Este pico foi interpretado como sendo originado de um processo Raman de dois fônons envolvendo a emissão sucessiva de um fônon longitudinal quase-acústico e um sem dispersão E_{1u}^2 , ambos se propagando ao longo do eixo c .

Assim como nas propriedades eletrônicas, estudos sistemáticos das propriedades vibracionais do MoS₂ levando em conta o número de camadas também têm sido realizados usando espectroscopia Raman [22, 69, 71] e cálculos *ab initio* [68]. Estes estudos têm mostrado que os modos E_{2g}^1 e A_{1g} são muito sensíveis à variação do número de camadas. Partindo da monocamada para o *bulk*, o modo E_{2g}^1 sofre uma redução na frequência. Este resultado tem sido atribuído ao aumento na blindagem dielétrica (com o aumento no número de camadas), que reduz as interações coulombianas de longo alcance entre as cargas efetivas e, portanto reduz a força restauradora entre os átomos. Esse

efeito é mais pronunciado para o átomo de molibdênio. De forma oposta, o modo A_{1g} tem sua frequência deslocada para valores menores à medida que o número de camadas diminui. A principal causa dessa variação é a interação entre os átomos de enxofre de camadas adjacentes, que tem a força restauradora diminuída, com a redução do número de camadas [68].

Esta variação oposta entre os dois modos E_{2g}^1 e A_{1g} fornece uma metodologia simples e efetiva na identificação do número de camadas, principalmente se tratando de monocamada de MoS_2 . Neste limite, a variação relativa entre os dois modos ($\Delta\omega$) é 3 cm^{-1} maior que a variação relativa desses dois modos em bi-camada [22]. Entretanto, aumentando o número de camadas, $\Delta\omega$ é menos pronunciado e a técnica não é adequada, necessitando o uso de microscopias avançadas para informações mais precisas a respeito do número de camadas. As Figuras 19(b) e 19(c) resumem o comportamento dos modos E_{2g}^1 e A_{1g} e o valor de $\Delta\omega$ com a variação do número de camadas.

3.4 MoS_2 em condições de altas pressões

3.4.1 MoS_2 na forma *bulk*

Estudos teóricos e experimentais do dissulfeto de molibdênio sob altas pressões têm sido reportados [23,26,103] buscando o entendimento das propriedades (vibracionais, eletrônicas, estruturais, etc.) deste material. Uma das aplicações de MoS_2 que exige o conhecimento dessas propriedades em altas pressões é aquela que utiliza esse material como lubrificante sólido, onde o MoS_2 é constantemente submetido a pressões elevadas.

Estudos do comportamento estrutural têm sido realizados por difratometria de raios-X. Hausermann *et al.* [104], em um limite de pressão até 9 GPa, encontraram uma maior compressibilidade no parâmetro reduzido c/c_0 em comparação ao a/a_0 (7,5 vezes maior). Webb *et al.* [105], usando a mesma técnica, mostraram que a compressibilidade na direção do eixo c é aproximadamente cinco vezes maior (até 4,2 GPa) do que na direção do eixo a . Por outro lado, Aksoy *et al.* [16] também utilizando difração de raios-X, entretanto em região de pressões mais elevadas (até 38,8 GPa), mostraram que o parâmetro reduzido c/c_0 varia três vezes mais do que o parâmetro a/a_0 abaixo de 10 GPa, diminuindo para duas vezes acima de 28 GPa. Apesar dos diferentes valores das compressões, o que todos concordam é que a constante de força entre as camadas (interação intercamadas na direção c) é muito menor que a constante de força intracamadas (direção a). Esse resultado é interpretado tendo como base a natureza das ligações entre camadas (forças de van der Waals) e internas (covalentes) dentro de uma monocamada. Foi encontrado também uma descontinuidade na curva desses parâmetros em torno de 20,5 GPa, (Figura 20). Tal

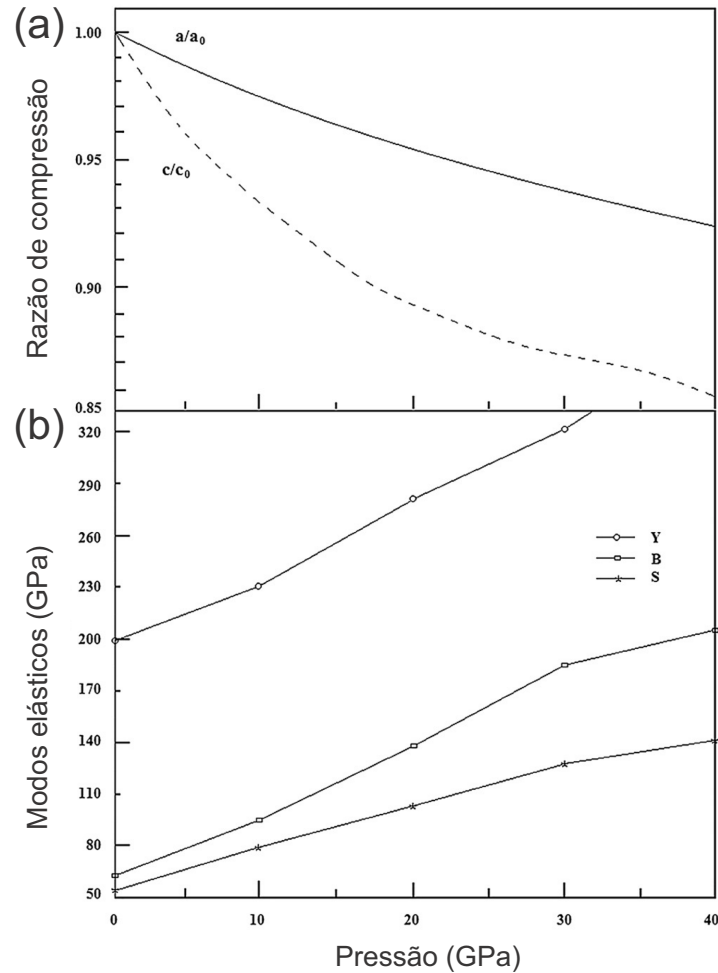


Figura 21: (a) Parâmetros reduzidos, a/a_0 e c/c_0 e (b) módulos elásticos Y, B e S versus pressão para o MoS_2 *bulk* obtidos teoricamente por cálculos de primeiros princípios [23]-adaptado.

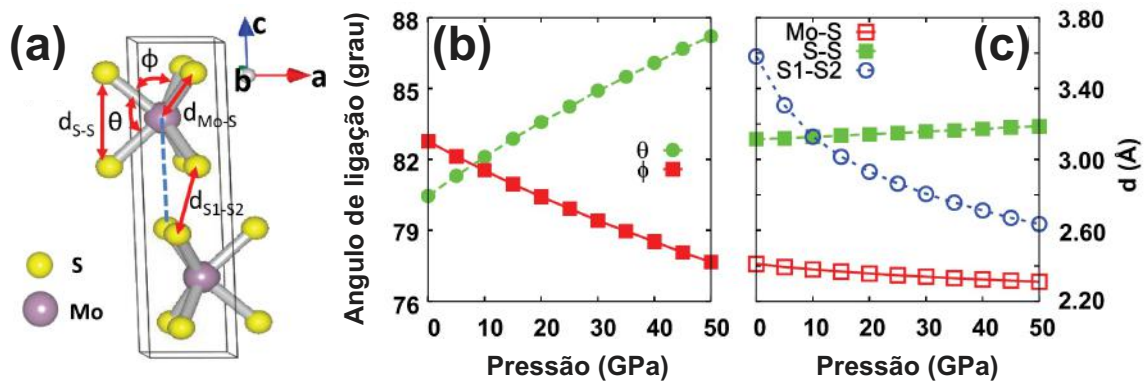


Figura 22: Em (a) os parâmetros da célula unitária e os comprimentos das ligações são definidos. A variação dos ângulos de ligação (b) e dos comprimentos das ligações (c) com a pressão também são mostrados [24]-adaptado.

descontinuidade pode ser resultado de uma transição de fase estrutural, com uma mínima distorção na estrutura do 2H-MoS_2 [16].

O efeito da pressão nos parâmetros estruturais também tem sido estudado através de cálculos teóricos. Wei *et al.* [23] através de cálculos de primeiros princípios das

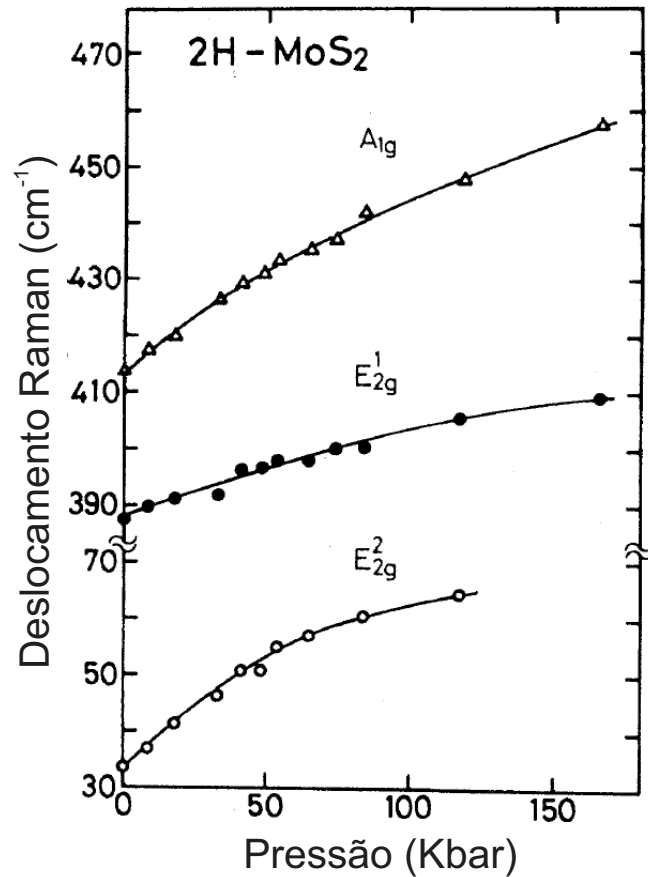


Figura 23: Dependência dos modos A_{1g} , E_{2g}^1 e E_{2g}^2 com a pressão até 18 GPa [25]-adaptado.

propriedades mecânicas de MoS₂ (na região de pressão de 0-40 GPa) mostraram que os parâmetros reduzidos a/a_0 e c/c_0 variam anisotropicamente com a pressão. A entalpia (E) e os módulos de Young (Y), do *bulk* (B) e de cisalhamento (S) também foram calculados. A entalpia diminui com o aumento da pressão, ao contrário dos três módulos (B , S e Y) que aumentam com o aumento da pressão (Figura 21). Guo *et al.* [24] utilizando cálculos teóricos baseados em DFT, também estudaram as propriedades estruturais de MoS₂. Eles mostraram que os parâmetros reduzidos a/a_0 e c/c_0 variam anisotropicamente com a pressão, entretanto acima 25 GPa esta anisotropia desaparece. Além disso, observaram que os comprimentos das ligações entre Mo-S e S-S em uma monocamada (definidos na Figura 22a) variam muito menos que entre duas camadas adjacentes de enxofre. Os ângulos Φ e θ internos a uma monocamada também foram analisados e os resultados mostram variações opostas com a pressão (Figura 22b). Também foi observada uma conversão da ligação de van der Waals a uma ligação do tipo covalente, a qual se inicia em torno de 25 GPa e torna-se mais forte a 50 GPa.

Resultados de espectroscopia Raman em condições de altas pressões no MoS₂ *bulk* têm sido reportados [25, 26, 103]. Bagnall *et al.* [103] mostraram o comportamento

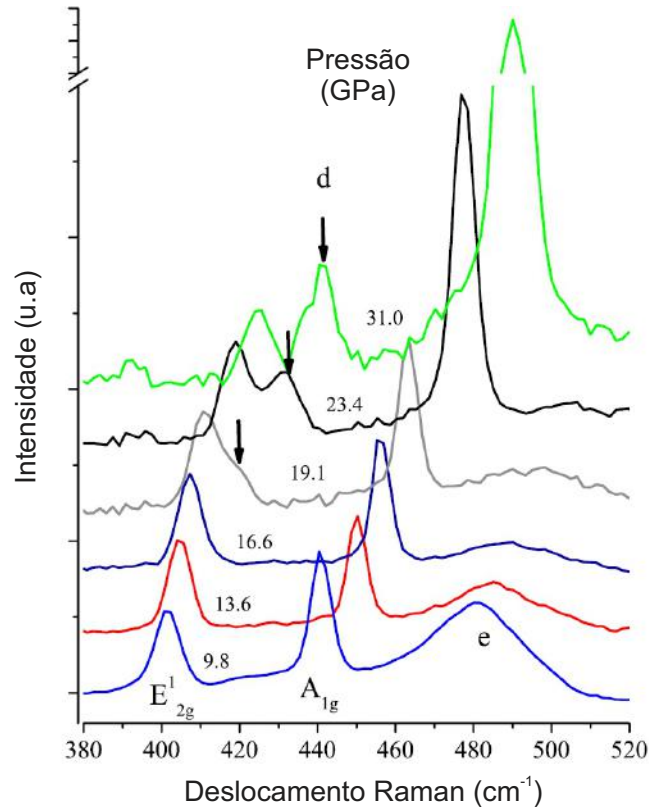


Figura 24: Espectro Raman do 2H-MoS₂ *bulk* até 31 GPa. A seta indica o aparecimento de um novo pico, que pode está relacionado a ocorrência de uma transição de fase estrutural ou eletrônica em torno de 19 GPa [26]-adaptado.

das frequências dos modos A_{1g} e E_{2g}^1 com pressão até 5 GPa para o cristal natural de 2H-MoS₂. Eles observaram que ambas as frequências têm evolução linear com a pressão, entretanto o coeficiente de pressão do modo A_{1g} ($3,7 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) é quase duas vezes maior que para o modo E_{2g}^1 ($1,8 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$). Além disso, com o auxílio de um modelo de força central e de dados de compressibilidade, foi mostrado que a constante de força entre camadas (ao longo dos átomos S entre duas camadas adjacentes) aumenta muito mais rapidamente que na mesma camada (ao longo de dois átomos S na mesma camada). Sugai *et al.* [25] estudaram os modos de vibração E_{2g}^2 , E_{2g}^1 e A_{1g} através de espectroscopia Raman até 18 GPa. Eles observaram uma não linearidade para todos os três modos e uma diminuição na velocidade de crescimento das frequências acima de 5 GPa (Figura 23). Os coeficientes de pressão encontrados para os modos A_{1g} ($4,0 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) e E_{2g}^1 ($1,9 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) concordam com os valores obtidos por Bagnall *et al.* [103]. Para o modo E_{2g}^2 ($4,5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) um valor maior do coeficiente de pressão do que para os outros dois modos foi encontrado. Usando um modelo de cadeia linear, estes autores mostraram que sob as condições especificadas, a constante de força de cisalhamento entre duas camadas adjacentes de enxofre é maior do que para as camadas de enxofre e molibdênio em uma mesma monocamada.

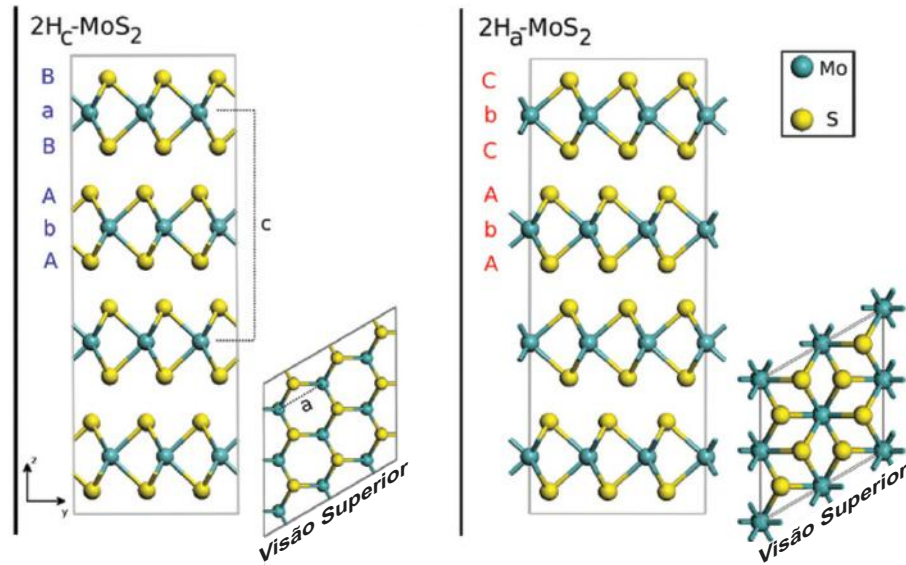


Figura 25: Estrutura das duas fases $2H_c\text{-MoS}_2$ e $2H_a\text{-MoS}_2$. A visão superior também é mostrada, assim como a sequência de empilhamento [27]-adaptado.

Um trabalho mais recente, realizado por Livneh *et al.* [26], mostrou o comportamento Raman das bandas Stokes e anti-Stokes do cristal $2H\text{-MoS}_2$ em condições de pressão bem mais elevada (até 31 GPa) do que Bagnall *et al.* [103] e Sugai *et al.* [25]. Neste novo estudo os autores encontraram uma nova banda emergindo em torno de 19 GPa (Figura 24), o qual pode estar relacionada a uma transição de fase devido a de uma pequena distorção na estrutura do MoS_2 , como sugerido por Aksoy *et al.* [16]. Os coeficientes de pressão para os modos A_{1g} ($3,6 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) e E_{2g}^1 ($1,8 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) concordam com os resultados das referências [25] e [103]. Além desses dois modos, o coeficiente de pressão de outros três modos também foi observado: E_{1u}^2 ($2,8 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$), B_{1u} ($2,2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) e o modo dispersivo [102] ($3,8 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$).

Simulação da otimização da entalpia mostra que existe uma transição de fase em torno de 20 GPa para o MoS_2 *bulk*. Esta transição é obtida através da translação entre duas camadas, de tal forma que os átomos Mo possuem os mesmos pares ordenados (x,y) (Figura 25). A proposta dos autores é que a nova fase é isoestrutural ao $2H\text{-NbSe}_2$. A comparação dos parâmetros da rede a e c [16] e dos resultados de espectroscopia Raman [26] com os resultados dos cálculos dos padrões de difração de raios X, reforça a existência da transição $2H_c\text{-MoS}_2 \rightarrow 2H_a\text{-MoS}_2$ [27], como sugerido por Aksoy *et al.* [16] e Livneh *et al.* [26].

A variação dos *gaps* de energia também tem sido estudada sob condições de pressões elevadas. Wei *et al.* [23] mostraram através de cálculos de primeiros princípios baseados em DFT da estrutura de bandas eletrônicas que o *gap* de energia diminui com o aumento da pressão, fazendo o sistema semiconductor se comportar como metálico em

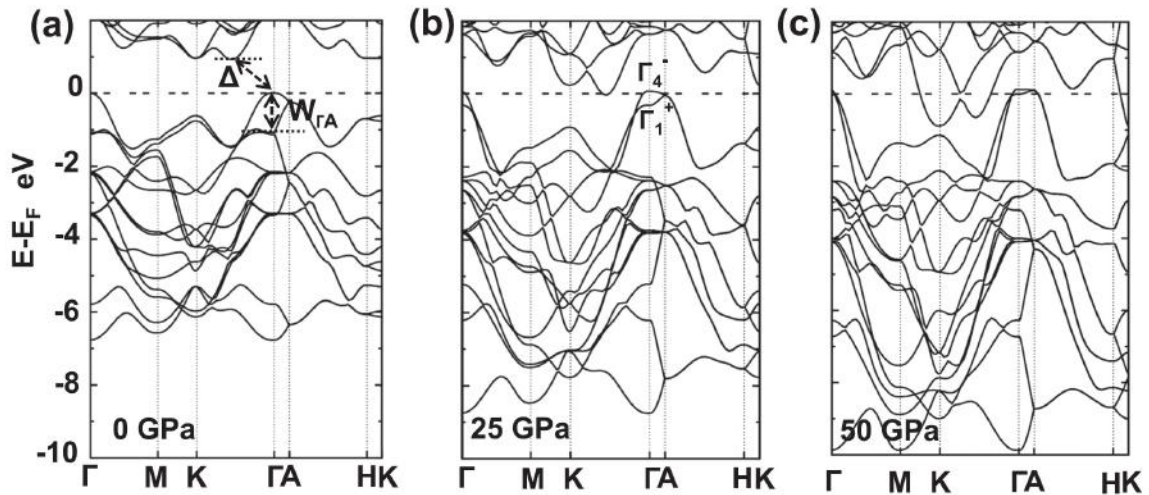


Figura 26: Estrutura de bandas eletrônicas do MoS₂ *bulk* sob diferentes condições de pressão hidrostática. Em (a) o *gap* indireto é definido (Δ) para 0 GPa. Em (b) 25 GPa o *gap* indireto cruza o nível de Fermi e o material sofre uma transição semiconductor-metal. (c) o *gap* direto (no ponto K) diminui drasticamente em 50 GPa. [24]-adaptado.

altas pressões. Este resultado pode estar relacionado à diminuição do comprimento da ligação entre os átomos Mo e S. Liliana *et al.* [27] através de cálculos *ab initio* e simulações metadinâmicas também observaram uma redução no *gap* indireto, tornando-se zero em 25 GPa, evidenciando a transição citada acima. O mesmo resultado também foi obtido por Guo *et al.* [24], também usando cálculos de DFT. Nos trabalhos citados, ambos os *gaps*, direto e indireto, diminuem com o aumento da pressão. Eles também encontraram uma transição semiconductor-metal em torno de 25 GPa. Esta transição pode ser visualizada através da estrutura de bandas obtida em diferentes valores de pressão (Figura 26).

Livneh *et al.* [26] estudaram também por espectroscopia Raman a dependência das energias do éxciton A (E_A) e do modo A_{1g} com a pressão (Figura 27). Eles relataram um aumento em E_A com o aumento da pressão, assim como as energias do modo A_{1g} (Stokes e anti-Stokes). A razão de intensidade dos modos A_{1g} e E_{2g}^1 (para as bandas Stokes (R^S) e anti-Stokes (R^{AS})) também foi estudada. Na Figura 27, pode-se observar que R^S vai perdendo ressonância acima de 3,8 GPa com o aumento da pressão. Em torno de 5 GPa o éxciton torna-se instável e o sistema não pode mais entrar em ressonância com a energia de excitação do laser de 1,96 eV. Entretanto, para valores de pressão acima de 10 GPa, a razão R^S aumenta com a pressão (*inset* na Figura 27). Os autores sugeriram que este aumento pode estar relacionado às mudanças na estrutura de bandas eletrônicas, que aumenta a interação com o fônon A_{1g} , no entanto, mais investigações devem ser feitas para elucidar esse ponto.

O efeito da pressão na resistência elétrica e na resistividade do MoS₂ foi estudado por Webb *et al.* [105]. Eles mostraram (através de medidas experimentais) que

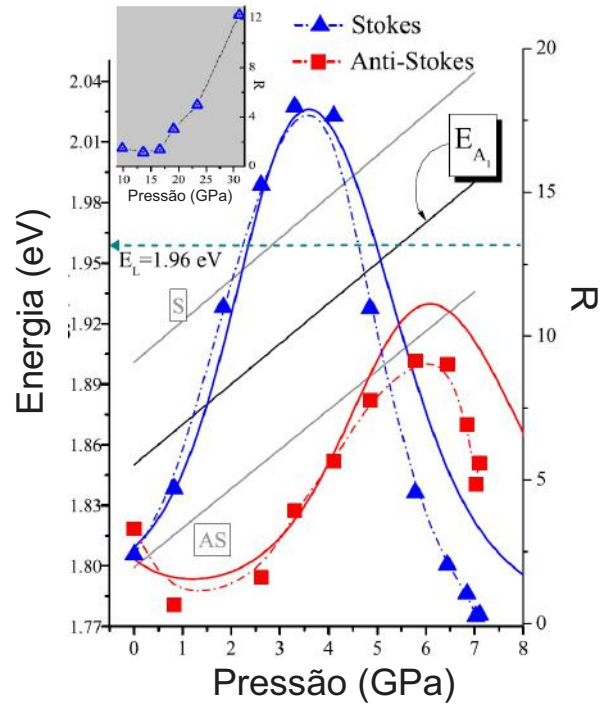


Figura 27: Variação nas energias dos éxcitons A (E_A), da ressonância de saída para o modo A_{1g} (linhas cinzas para o espalhamento Stokes (S) e anti-Stokes (AS)) e a variação da razão das intensidades dos modos A_{1g} e E_{2g}^1 (para os espalhamentos Raman Stokes (R^S) e anti-Stokes (R^{AS})) com a pressão. O *inset* da figura representa a evolução de R^S com a pressão acima de 10 GPa [26]-adaptado.

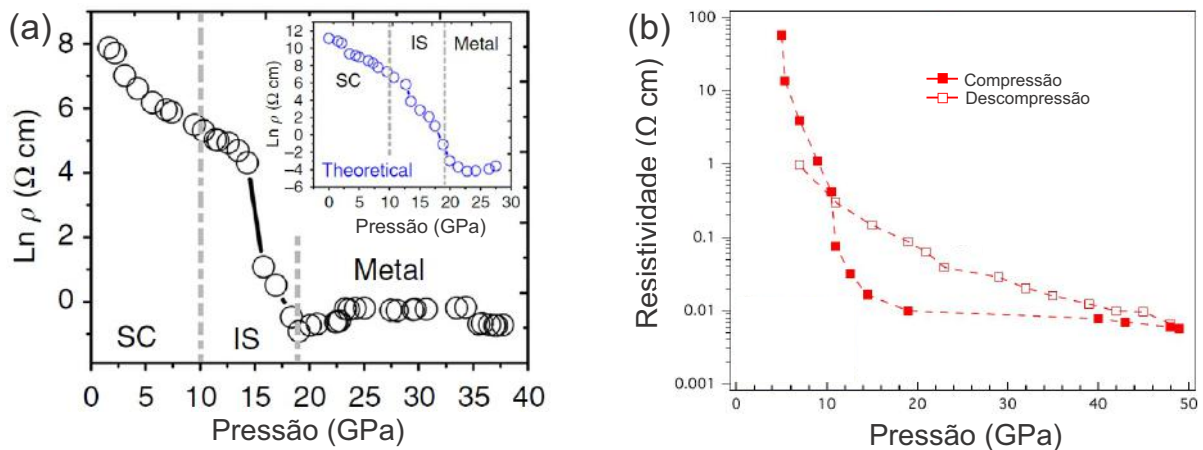


Figura 28: (a) Dependência da resistividade elétrica com a pressão. O *inset* mostra a dependência da resistividade usando modelos teóricos. As linhas tracejadas verticais delimitam as regiões com o comportamento semicondutor (SC), intermediário (IS) e metálico (Metal) [28] - adaptado. (b) Dependência da resistividade elétrica com a pressão. Assim como em (a), a resistividade elétrica também diminui drasticamente com o aumento da pressão, caracterizando o comportamento metálico acima de 20 GPa [29]-adaptado.

resistência elétrica e a resistividade diminuem com o aumento da pressão. Resultados similares também foram relatados por Minomura *et al.* [106]. O efeito da anisotropia cristalina também é observado nos resultados de resistividade, a qual é aproximadamente

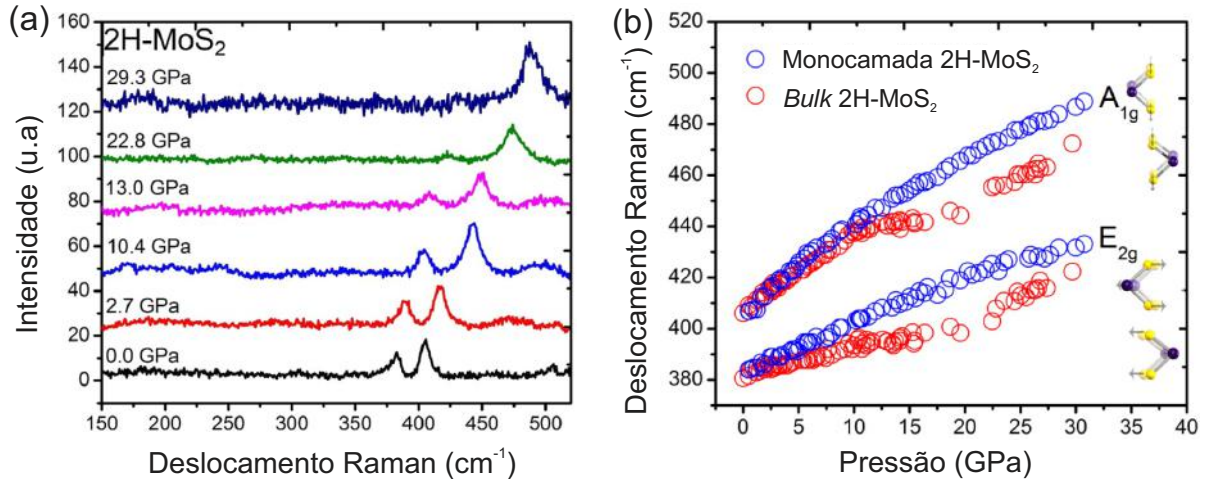


Figura 29: (a) Evolução do espectro Raman de monocamada de MoS₂ com a pressão. (b) Dependência dos modos vibracionais E_{2g}¹ e A_g¹ com a pressão para monocamada (círculos azuis) e bulk (círculos vermelhos). Os movimentos atômicos para os modos E_{2g}¹ e A_g¹ estão mostrados no lado direito da Figura (b) [30]-adaptado.

duas ordens de magnitude menor na direção *a* do que ao longo da direção *c*. Mais recentemente, Chi *et al.* [29] e Nayak *et al.* [28] observaram uma drástica redução da resistividade elétrica entre 10 e 20 GPa (Figura 28), a qual foi atribuída a uma transição semicondutor-metal induzida pela pressão, corroborando com os resultados de difração de raios-X, espectroscopia Raman e cálculos teóricos.

3.4.2 MoS₂ em poucas camadas

O estudo do efeito da pressão hidrostática nas propriedades ópticas de poucas camadas de MoS₂ também tem sido realizado. Dou *et al.* [79] mostraram por meios de experimentos de fotoluminescência que o *gap* direto de uma monocamada de MoS₂ (K-K) aumenta com o aumento da pressão dentro do limite de 0-5 GPa com uma taxa de crescimento de 20 meV/GPa, enquanto que para bi-camada o *gap* direto (K-K) experimenta uma transição para indireto (Λ-K) quando submetido a pressões acima de 1,5 GPa, diminuindo a uma taxa de -40 meV/GPa. Também através de experimentos de fotoluminescência, Nayak *et al.* [30] mostraram um aumento no *gap* direto (K-K) em monocamada de MoS₂ de aproximadamente 12 % no intervalo de pressão de 0-16 GPa (variando de 1,85 eV a pressão ambiente para 2,08 eV em 16 GPa). Acima desse valor de pressão, o sinal da fotoluminescência não foi mais observado. Os autores atribuíram tal desaparecimento a uma mudança do *gap* direto para indireto (Λ-K). Tal hipótese foi suportada por cálculos de DFT, os quais também mostraram que a monocamada sofrerá uma transição semicondutor-metálico em torno de 68 GPa. Li *et al.* [31] também observaram o desaparecimento do sinal da fotoluminescência, entretanto para uma pressão de

aproximadamente de 13 GPa, e este resultado foi atribuído à mudança de comportamento de *gap* direto para indireto.

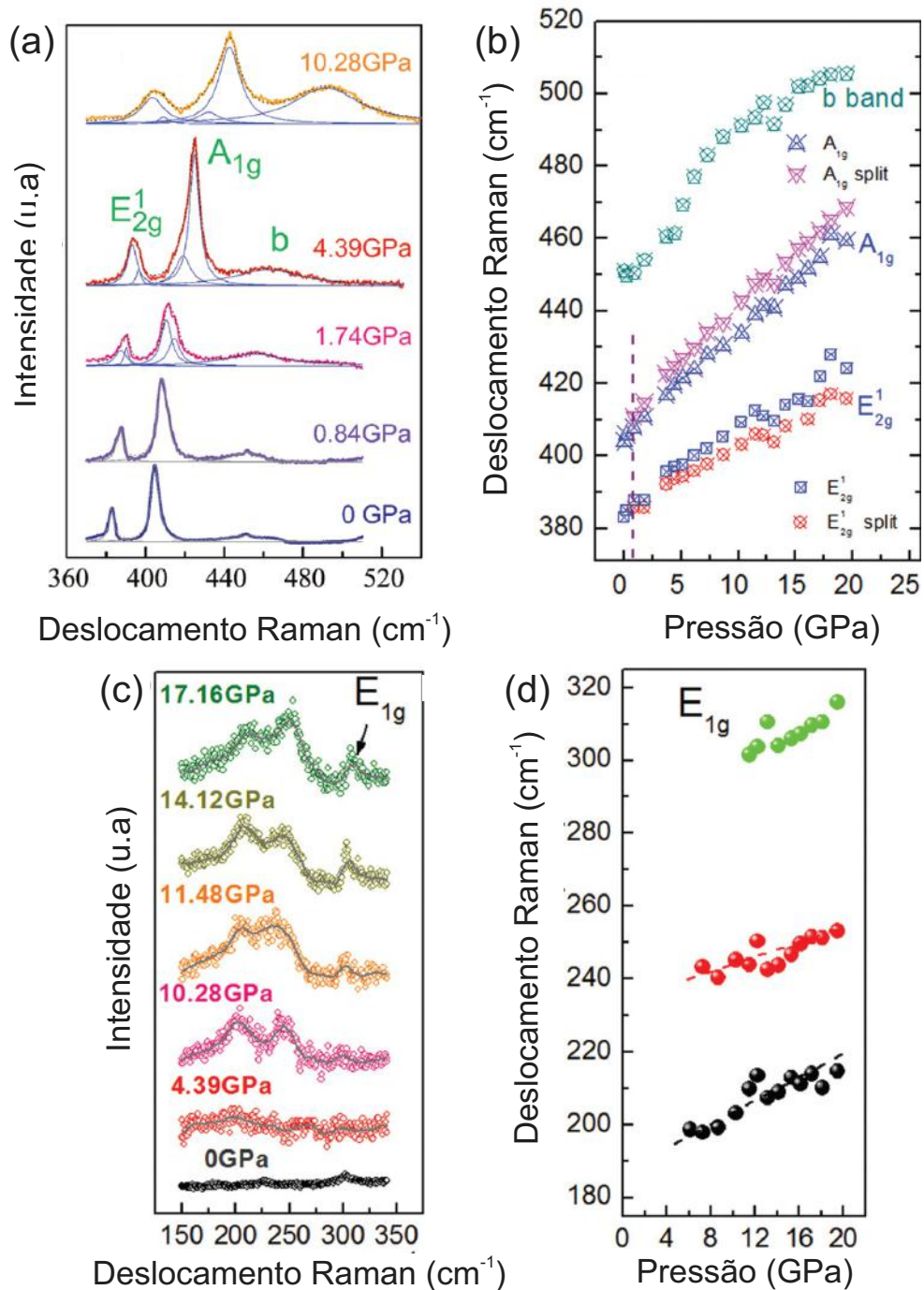


Figura 30: (a) Evolução do espectro Raman de monocamada de MoS₂ com a pressão. A deconvolução do espectro evidencia a separação dos modos E_{2g}¹ e A_{1g}¹. (b) Dependência dos modos vibracionais E_{2g}¹ e A_{1g}¹, das componentes de E_{2g}¹ e A_{1g}¹ (E_{2g}¹ split e A_{1g}¹ split) e do modo *b* (modo dispersivo relacionado a um processo de dois fônons, um fônon longitudinal quase-acústico e um sem dispersão, ambos se propagando ao longo do eixo *c*) com a pressão. (c) Espectros Raman da monocamada no intervalo de frequência de 150-300 cm⁻¹ em diferentes pontos de pressão mostrando o surgimento de dois novos picos. (d) Deslocamento Raman dos picos da figura (c) em função da pressão [31] - adaptado.

As propriedades vibracionais da monocamada de MoS₂ sob condições extremas de pressão também tem sido estudadas. Nayak *et al.* [30] fizeram um estudo comparativo do espectro Raman do MoS₂ *bulk* com o da monocamada de MoS₂. Diferentemente do material *bulk*, o qual apresenta uma transição de fase estrutural seguida de uma metalização, para esses autores, a monocamada não apresenta qualquer transição estrutural ou metalização até 30 GPa (Figura 29). Por outro lado, Li *et al.* [31] estudando monocamada de MoS₂ observaram uma deformação estrutural em torno de 0,84 GPa, a qual foi evidenciada pela separação dos modos vibracionais E_{2g}¹ e A_g¹ em dois picos cada um (Figura 30(a) e 30(b)). Eles também observaram o surgimento de dois novos picos em 5,8 GPa, que foi sugerido como sendo devido a uma transição de fase, resultante de uma deformação das camadas de enxofre dentro de uma monocamada, similar a fase estrutural 1T'-MoS₂ (Figura 30(c) e 30(d)).

A ausência de um estudo experimental das propriedades vibracionais variando o número de camadas (especialmente para mono-, bi- e tri-camadas, onde o efeito do empilhamento é mais pronunciado nas propriedades vibracionais) e a falta de um estudo experimental mais detalhado dos modos vibracionais de segunda ordem do material *bulk* em altas pressões hidrostáticas, nos motivou a estudar esses sistemas, objetivando contribuir para o entendimento da dinâmica vibracional do MoS₂ com poucas camadas em condições extremas. Os Resultados e as discussões serão mostrados no Capítulo 7.

4 OBJETIVOS

Neste capítulo serão apresentados os objetivos desta Tese para todos os sistemas estudados.

4.1 Nanotubos de carbono

- Estudar o colapso dos nanotubos de carbono de parede dupla (DWCNTs) com distâncias inter-paredes diferentes dos já estudados na literatura através de espectroscopia Raman ressonante em altas pressões hidrostáticas.
- Estudar o efeito da pressão hidrostática nas propriedades vibracionais e ópticas de nanotubos de carbono de parede tripla (TWCNTs) por espectroscopia Raman ressonante.

4.2 Dissulfeto de molibdênio

- Fazer um estudo comparativo dos modos vibracionais de primeira e segunda ordem do MoS₂ na forma *bulk* (microcristais) em condições extremas de pressão por espectroscopia Raman ressonante e não ressonante;
- Realizar experimentos de espectroscopia Raman em condições extremas de pressão para estudar o comportamento das propriedades vibracionais do MoS₂ variando a quantidade de camadas;

5 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo descreveremos os princípios fundamentais das técnicas experimentais usadas neste trabalho. Faremos inicialmente uma abordagem do princípio de funcionamento das células de pressão utilizadas nos experimentos desta Tese e apresentaremos os equipamentos utilizados para a realização dos experimentos de espectroscopia Raman. Os métodos de síntese e preparação das amostras estudadas também serão descritas nesta seção.

5.1 Célula de Pressão

Uma célula de bigorna de diamante (DAC-Diamond Anvil Cell) é uma ferramenta muito poderosa no estudo das propriedades físico-químicas de materiais submetidos a condições extremas de pressão, assim como na síntese de novos materiais. O princípio de funcionamento de uma DAC é pressionar a amostra colocada entre os extremos das superfícies planas de dois diamantes (*culets*) que são empurrados um contra o outro, como ilustra a Figura 31a. Os diâmetros dos *culets* podem variar de 200 – 700 μm , e quanto menor o diâmetro dos *culets* (menor a área de contato da câmara de pressão com os diamantes), pressões elevadíssimas são atingidas sem a necessidade de aplicação de forças de grandes intensidades.

Entre os dois diamantes encontra-se a gaxeta, a qual é feita de um material metálico muito resistente e com espessura da ordem de 200 μm . A gaxeta tem a finalidade de proteger os diamantes de ruptura através do contato direto dos *culets* e limitar o volume da amostra através de uma cavidade (compartimento da amostra), que é feita com diâmetro da ordem de 30% do diâmetro do *culet* após uma pré-indentação da gaxeta metálica (esta pré-indentação é feita para evitar ao máximo deformações plásticas durante o experimento) Figura 31b. Dentro do compartimento da amostra é inserida juntamente com a amostra pequenos pedaços de rubis ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$), que servem de sensores para medir a pressão no interior da cavidade através da dependência com a pressão da fluorescência da banda R_1 . Um meio transmissor de pressão (PTM- Pressure Transmitting Medium) deve preencher completamente o compartimento para garantir a uniformidade da pressão dentro da cavidade. Os PTMs mais hidrostáticos são o hélio e o neônio, os quais possibilitam medidas de pressão até 50 GPa com gradiente de pressão abaixo de 1% [107]. Entretanto, por simplicidade de carregamento, PTMs líquidos como mistura de metanol-etanol na proporção 4:1 (que é hidrostático até 10,5 GPa) e sólidos com alta

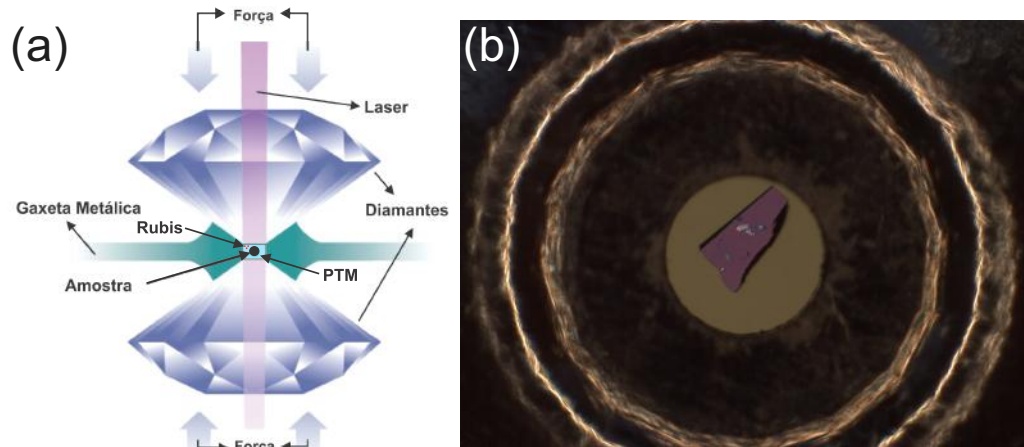


Figura 31: (a) Esquema de funcionamento de uma célula de pressão. Os dois diamantes são empurrados um contra o outro para pressionar a amostra (círculo preto) que é colocada dentro da célula de pressão (em azul claro) juntamente com pequenos pedaços de rubis (círculos vermelhos). Em verde está representado a gaxeta metálica usada para fazer o compartimento da amostra e proteger os diamantes do contato direto, evitando a ruptura dos mesmos. (b) Fotografia do compartimento da amostra, do MoS_2 depositado sobre o substrato de silício, de um pequeno pedaço de rubi e do PTM.

compressibilidade e pequenas forças de cisalhamento (sólidos macios) como AgCl , NaCl , KCl e KBr também são usados [108, 109].

Vários tipos de células de pressão utilizam o princípio de funcionamento de uma DAC, diferenciando-se apenas na forma como o mecanismo de força é projetado [110]. Na Figura 32 estão representados todos os tipos de células de pressão utilizadas nesta tese. A Figura 32a mostra uma célula de pressão do tipo NBS (National Bureau Standards). Nela a força é aplicada através da rotação de um parafuso que por sua vez produz um torque em uma alavanca que empurra o diamante inferior contra o superior, pressionando a gaxeta. Nesta célula de pressão específica, os *culets* dos diamantes possuem diâmetros de $600 \mu\text{m}$. Já as Figuras 32b e 32c mostram as células de pressão do tipo fechada e panorâmica, respectivamente. Nestas células específicas os diâmetros dos *culets* dos diamantes são de $600 \mu\text{m}$ e $700 \mu\text{m}$, respectivamente. Nelas um gás é injetado em uma membrana inflável, que desloca um pistão móvel, aproximando os dois diamantes um contra o outro, comprimindo a câmara de pressão [49].

Os valores da pressão são calculados através da emissão R_1 da fluorescência do rubi, cujo comportamento com a pressão segue a equação 5.1, que é válida até 80 GPa com uma incerteza de aproximadamente 5% [111]. Nesta equação a pressão é obtida em GPa, sendo $\Delta\lambda$ a variação do comprimento de onda da emissão da banda R_1 e $\lambda_0 = 694,2$

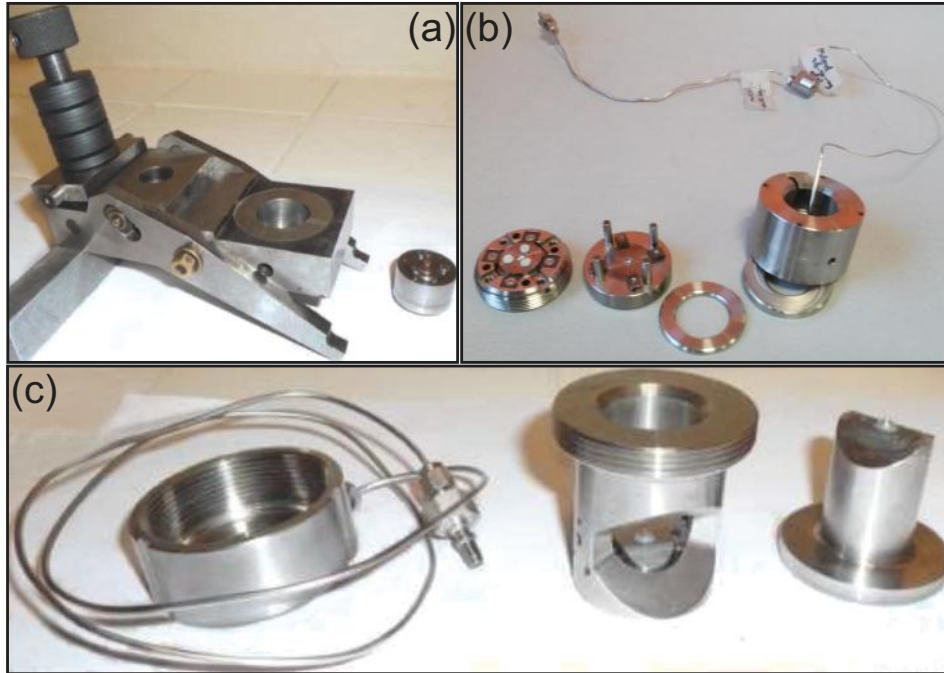


Figura 32: Células de pressão do tipo NBS (a) fechada (b) e panorâmica (c). No painel (a) os diamantes são aproximados por meio do torque gerado através da rotação de um parafuso e em (b) e (c) os diamantes são aproximados pelo deslocamento de um pistão móvel, empurrado por uma membrana inflada por um gás.

nm (o comprimento de onda a pressão de 1 bar).

$$P (GPa) = \frac{1904}{7,665} \left\{ \left[1 + \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right) \right]^{7,665} - 1 \right\}. \quad (5.1)$$

Em espectroscopia Raman é mais comum usar número de onda relativo ($\bar{\nu}$) no lugar de comprimento de onda (λ). Portanto, a equação acima deve ser expressa em termos do comprimento de onda do laser (λ_{laser}) usado para excitar o rubi e $\bar{\nu}$. Reescrevendo a equação 5.1 na forma abaixo:

$$P (GPa) = \frac{1904}{7,665} \left[\left(\frac{\lambda_f}{\lambda_0} \right)^{7,665} - 1 \right], \quad (5.2)$$

onde λ_f e λ_0 são os comprimentos de onda inicial e final da emissão da banda R_1 . Usando a relação,

$$\bar{\nu}_i = \frac{10^7}{\lambda_i}, \quad (5.3)$$

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

$$\Delta\bar{\nu}_i = \frac{10^7}{\lambda_{laser}} - \bar{\nu}_i \Rightarrow \bar{\nu}_i = \frac{10^7}{\lambda_{laser}} - \Delta\bar{\nu}_i. \quad (5.4)$$

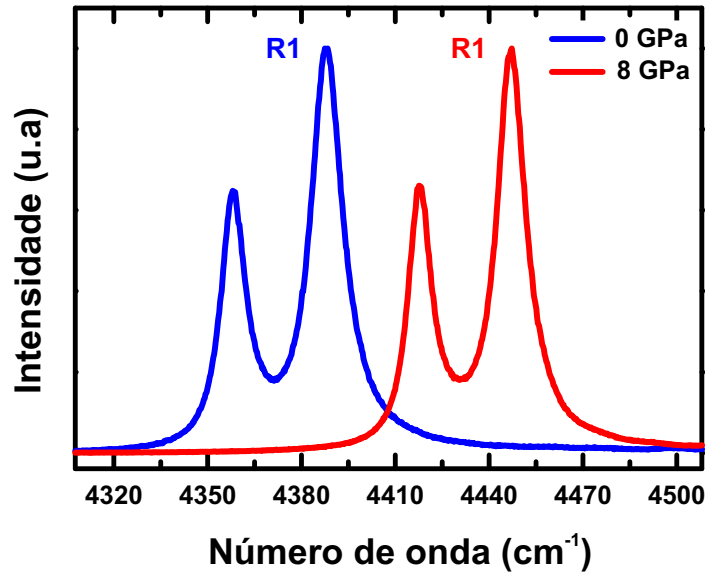


Figura 33: Deslocamento Raman das linhas R do rubi com a pressão para a excitação em 532 nm.

Aqui $\Delta\bar{\nu}_i$ é o deslocamento relativo da banda de emissão R_1 em relação a ν_{laser} , e λ_{laser} é o comprimento de onda do laser usado para excitar o rubi. Substituindo a equação 5.4 na equação 5.2, temos que a pressão é dada por,

$$P (GPa) = \frac{1904}{7,665} \left[\left(\frac{\frac{10^7}{\lambda_{laser}} - \Delta\bar{\nu}_0}{\frac{10^7}{\lambda_{laser}} - \Delta\bar{\nu}_f} \right)^{7,665} - 1 \right], \quad (5.5)$$

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

A expressão para a pressão na forma da equação 5.5 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 R_1 do rubi para o 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 da pressão dentro da câmara. Um exemplo da variação da banda R_1 com o aumento da pressão é mostrado na Figura 33.

5.1.1 Nanotubos de carbono

Para o experimento dos DWCNTs foi usado a célula de pressão fechada da Figura 32b. Neste experimento o meio transmissor de pressão foi o NaCl e o compartimento da amostra tinha um diâmetro de 250 μm em uma gaxeta pré-indentada com espessura de 90 μm . A escolha de um PTM sólido é para evitar qualquer preenchimento acidental dos

DWCNTs, o qual aumenta a pressão de colapso dos tubos [58]. Já para o experimento dos TWCNTs, foi usado a célula de pressão da Figura 32a. Para este experimento, foi usado óleo de parafina como PTM e a câmara da amostra foi preparada fazendo um furo com diâmetro de $200 \mu m$ sem nenhuma pré-indentação na gaxeta.

5.1.2 Dissulfeto de molibdênio

Para o experimento nas mono-, bi-, tri e muitas camadas de MoS_2 foi usado a célula de pressão panorâmica da Figura 32c e uma mistura na proporção de 4:1 de metanol-etanol como PTM. Neste experimento foi usado um compartimento de amostra com diâmetro de $315 \mu m$ em uma gaxeta pré-indentada com espessura de $100 \mu m$. O experimento dos microcristais de MoS_2 foi realizado com a célula de pressão da Figura 32a usando óleo de parafina como PTM. Neste experimento a câmara de pressão foi preparada nas mesmas condições do experimento para os TWCNTs.

5.2 Experimentos de espectroscopia Raman

5.2.1 Nanotubos de carbono

Os experimentos de espectroscopia Raman *in situ* dos TWCNTs em condições ambiente e em altas pressões foram realizados no laboratório de espectroscopia vibracional da UFC. Para o experimento em altas pressões foi utilizado um sistema alpha 300 da WITec com uma resolução espectral de aproximadamente 1 cm^{-1} através de uma grade de 1800 linhas/mm. As energias (comprimentos de onda) dos lasers utilizados para excitar a amostra foram de 1,96 eV (632,8 nm), 2,33 eV (532 nm) e 2,54 eV (488 nm). Também foi usado para caracterizar a amostra de TWCNTs em condições de T e P ambientes o sistema T64000 da Jobin Yvon com resolução espectral de aproximadamente $0,6 \text{ cm}^{-1}$ usando uma grade de 1800 linhas/mm. A energia (comprimento de onda) usada para excitar os TWCNTs foi de 2,41 eV (514,5 nm). Em ambos os experimentos foi usada uma objetiva de magnificação de 20X para focalizar o feixe do LASER na amostra. Para os experimentos utilizando as amostras de DWCNTs foram realizados no Institut Lumière Matière (ILM) na Université Lyon 1 em Lyon. Foi usado um sistema Acton 300i com uma grade de dispersão de 1800 linhas/mm, resultando em uma resolução espectral de aproximadamente 1 cm^{-1} . A energia do LASER usada para excitar a amostra foi de 2,41 eV e o feixe foi focalizado por uma objetiva de magnificação de 50X.

5.2.2 Dissulfeto de molibdênio

O estudo Raman em altas pressões nas mono-, bi- tri- e muitas camadas de MoS_2 foi realizado no Laboratoire de Géologie na École normale supérieure de Lyon em

colaboração com Gilles Montagnac. Neste experimento foi usado um sistema LabRAM HR800 com uma grade de dispersão de 1800 linhas/mm e resolução espectral de aproximadamente $0,6 \text{ cm}^{-1}$. A caracterização do MoS_2 em poucas camadas nas condições ambientes foi realizada também no ILM no Centre Commun de Microspectrométrie Optique (CECOMO). Lá foi utilizado o sistema Renishaw RM 1000 com uma grade de 1800 linhas/mm e resolução espectral de aproximadamente 1 cm^{-1} . A energia de excitação do LASER de 2,33 eV foi usada nos experimentos realizados em poucas camadas de MoS_2 . A focalização do feixe foi realizada com uma objetiva de magnificação de 50X. Em todos os experimentos as potências dos LASERs foram otimizadas para obter uma melhor razão sinal-ruído do espectro Raman e evitar qualquer transformação estrutural induzida pelo aquecimento local provocado pela focalização do LASER [112, 113]. Para o experimento de espectroscopia Raman em altas pressões nos microcristais de MoS_2 também foi usado o sistema alpha 300 da WITec (como descrito acima) com as energias de excitação do LASER de 1,96 eV e 2,33 eV.

5.3 Síntese e Preparação das Amostras

5.3.1 Nanotubos de carbono

A amostra de TWCNTs estudada nesta tese foi sintetizada por *Muramatsu* e colaboradores [114]. Para obter tal amostra, DWCNTs de alta pureza foram submetidos a uma temperatura de $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de argônio para aumentar o diâmetro dos tubos pelo processo de coalescência. Os DWCNTs termicamente tratados apresentaram diâmetros otimizados para encapsular fulerenos C_{60} na região de 1,0-1,8 nm. Para encapsular os fulerenos nos DWCNTs, C_{60} e DWCNTs foram colocados em um recipiente de vidro e aquecidos a uma temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5h. Posteriormente o sistema híbrido C_{60} @DWCNTs foi lavado com tolueno para remover os resíduos de fulerenos da superfície dos tubos. Para obter os TWCNTs o sistema híbrido foi submetido a um tratamento térmico a $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de argônio para a coalescência dos fulerenos e formar os tubos mais internos dos TWCNTs. O número de TWCNTs em relação aos DWCNTs foi calculado para ser de 45%. Mais detalhes do processo de síntese pode ser encontrado na Ref. [114].

Já a amostra de DWCNTs foi sintetizada pela técnica de deposição química a vapor catalítica (CCVD-catalytic chemical vapour deposition) por *Flahaut* e colaboradores [115]. Para obtenção dos DWCNTs, catalisadores em pó de $\text{Mg}_{0,99}\text{Co}_{0,0075}\text{Mo}_{0,0025}\text{O}$ foram aquecidos a uma temperatura máxima de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e resfriado a uma taxa de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ em uma atmosfera de $\text{H}_2 - \text{CH}_4$. Posteriormente a amostra sintetizada foi colo-

cada em uma solução aquosa concentrada de HCl para separar os nanotubos dos materiais óxidos remanescente. A suspensão ácida foi lavada com água deionizada e filtrada até atingir um pH neutro. Por fim a amostra foi seca durante toda a noite a 80 °C em ar. A porcentagem de DWCNTs em relação aos SWCNTs e TWCNTs foi calculada para ser de 80 %. A síntese detalhada desta amostra pode ser encontrada na Ref. [115].

5.3.2 Dissulfeto de molibdênio

Para a obtenção de mono-, bi-, tri-, e muitas camadas de MoS₂ foi usado a metodologia de esfoliação mecânica do cristal natural, adquirido da empresa SPI Supplies. Este método consiste em depositarmos fitas adesivas paralelas as superfícies do cristal e posteriormente separá-las (Figura 34 (a) e (b)). Devido à fraca interação entre as camadas do MoS₂, elas são separadas em ambas as fitas. O processo é repetido algumas vezes para ter uma maior separação destas camadas. Após esse processo, a fita adesiva é pressionada sobre um substrato (neste trabalho foi depositado sobre uma fino substrato de silício 50 μm com 300 nm de óxido de silício) para transferir as camadas esfoliadas de MoS₂ (Figura 34 (c) e (d)). Os micro cristais de MoS₂ foram adquiridos da empresa Sigma Aldrich e foram usados sem qualquer tratamento prévio.

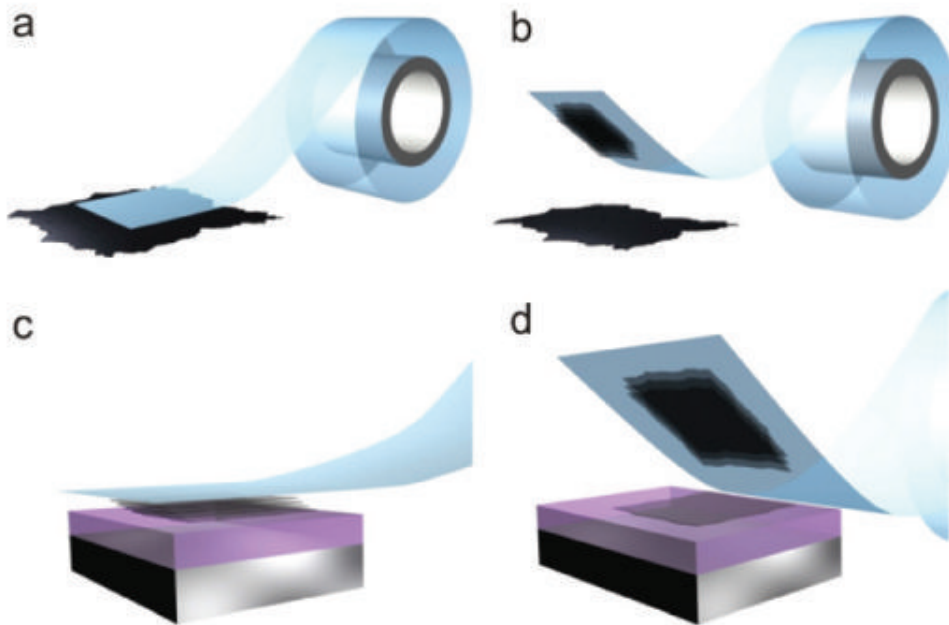


Figura 34: Processo de esfoliação mecânica do cristal de MoS₂. (a) Fita adesiva é pressionada sobre a superfície do cristal de modo que poucas camadas são presas a fita (b). (c) a fita é pressionada sobre a superfície de SiO₂ e (d) retirada para a separação das camadas [32] - adaptado.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO: NANOTUBOS DE CARBONO

Este capítulo será dividido em duas partes, na primeira descreveremos os resultados e discussão para as amostras de nanotubos de carbono de parede dupla (DWCNTs) e na segunda parte apresentaremos os resultados para as amostras de nanotubos de carbono de parede tripla (TWCNTs).

6.1 DWCNTs

O processo de síntese da amostra de DWCNTs está descrito no capítulo de metodologia e na Ref. [115]. Os histogramas das Figuras 35(a) e 35(b) mostram as distribuições do número de paredes e diâmetros, respectivamente, para os DWCNTs estudados nesta tese. A maioria dos DWCNTs (80 %) apresentam diâmetro médio de 1,5 nm e 2,0 nm para os tubos internos e externos, respectivamente. Portanto, o sinal Raman originado dos DWCNTs deve ser dominante nos espectros Raman ressonantes [115].

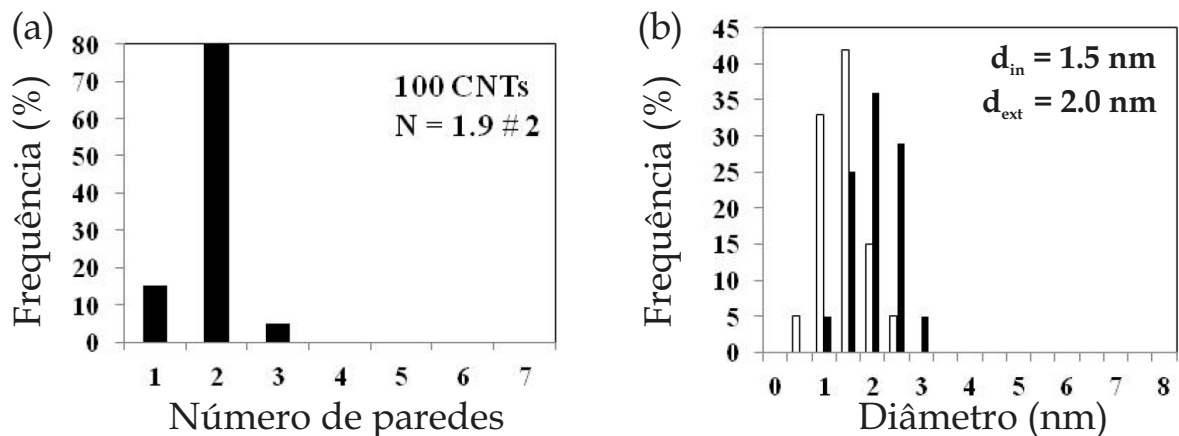


Figura 35: Número de paredes (a) e distribuição de diâmetros (b) da amostra de DWCNTs obtidos a partir de imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

Os espectros Raman dos modos de respiração radial (RBMs) para um intervalo de pressão de 0,7-9,2 GPa são mostrados na Figura 36(a). Cinco picos centrados em $194,7 \text{ cm}^{-1}$ (R1), $208,1 \text{ cm}^{-1}$ (R2), $260,5 \text{ cm}^{-1}$ (R3), $275,1 \text{ cm}^{-1}$ (R5) (a uma pressão de 0,7 GPa) e $268,3 \text{ cm}^{-1}$ (R4) (a uma pressão de 2,9 GPa) podem ser observados. Os picos rotulados de R1, R2, R3 e R5 desaparecem em aproximadamente 2 GPa. Acima dessa pressão, apenas o pico R4 permanece até aproximadamente a pressão de 5,2 GPa. Tais observações estão intimamente relacionadas com as variações na secção transversal do tubo [11, 34, 35, 89, 116]. Como será discutido mais tarde, eles serão atribuídos ao início (2,0 GPa) e o fim (5,2 GPa) do processo de colapso dos DWCNTs. A análise de cada

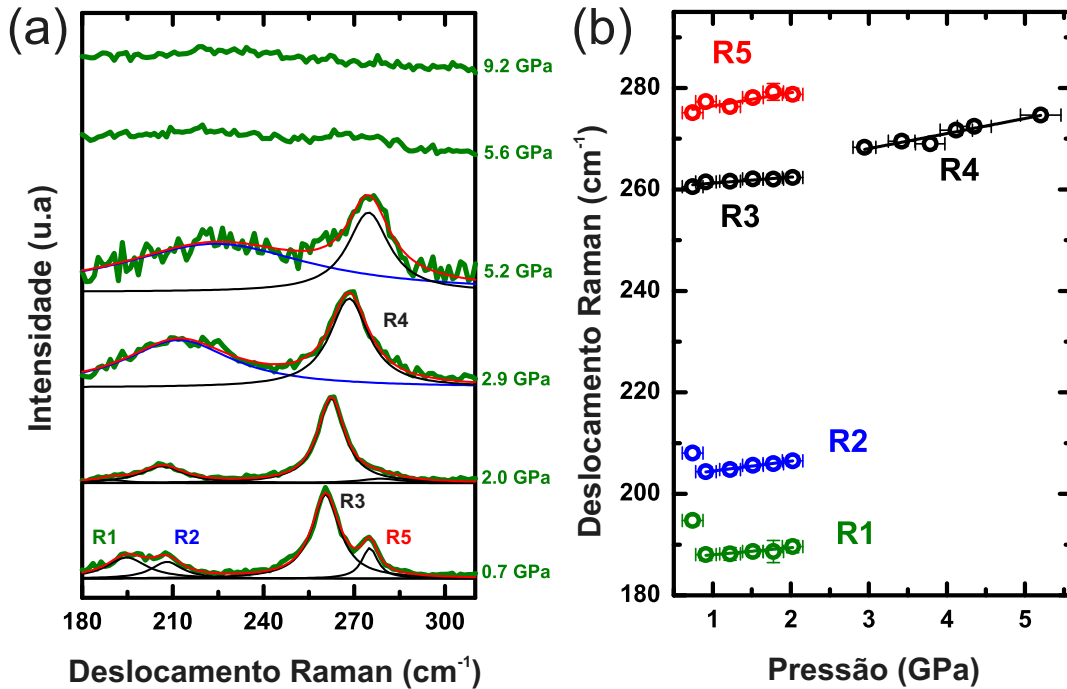


Figura 36: (a) Espectros Raman na região dos modos RBMs coletados em diferentes valores de pressão. Linhas pretas correspondem aos RBMs, enquanto que as linhas azuis foram usadas para uma melhor qualidade do *fitting*. (b) RBM Frequências Raman dos RBMs vs. pressão dos cinco picos R1-R5 mostrados em (a).

modo RBM é feita usando funções Lorentzianas (Figura 36(a)) e as frequências Raman são plotadas como função da pressão na Figura 36(b). As frequências RBM apresentam uma evolução linear com a pressão e coeficientes de pressão positivos, em acordo com trabalhos anteriores em DWCNTs [1, 2].

Estudos anteriores mostraram que o coeficiente de pressão é menor para os tubos internos do que para os tubos externos nos DWCNTs e TWCNTs devido ao efeito de blindagem e suporte estrutural [1, 2, 116]. Portanto, comparando os coeficientes de pressão dos cinco picos RBMs dos DWCNTs que estudamos com os encontrados na literatura (Tabela 1), observamos que nossas amostras apresentam coeficientes de pressão mais baixos, levando a concluir que todos os RBMs observados são provenientes dos tubos internos. A ausência dos tubos externos nos espectros Raman podem ser devido à efeito de ressonância com a energia de excitação ou ao tamanho do diâmetro do tubo, que por limitação experimental não são visualizados nos espectros.

A Figura 37(a) mostra os espectros da banda G dos DWCNTs obtidos em diferentes condições de pressão. De forma geral, observou-se aumento na largura de linha (aumento do FWHM) e diminuição da intensidade com o aumento da pressão. Tal comportamento também foi observado em trabalhos anteriores [1, 2]. Para analisar a evolução da banda G, alguns modelos encontrados na literatura propõem a deconvolução

Tabela 1: Interseção das frequências RBM (ω_0), coeficiente de pressão ($\partial\omega/\partial P$) e identificação dos modos RBMs com relação ao tipo de tubo (interno ou externo de DWCNTs) para diferentes PTMs, tais como NaCl (*Aguiar et al.* [1] e nossos resultados), óleo de parafina [1] e 4:1 metanol-etanol [2].

Modo	ω_0 (cm^{-1})	$\partial\omega/\partial P$ ($\text{cm}^{-1} / \text{GPa}$)	Tipo de tubo
NaCl (Este trabalho)			
R1	186,6	1,4±0,2	tubo interno
R2	202,5	1,9±0,1	tubo interno
R3	260,1	1,2±0,3	tubo interno
R4	259,2	3,0±0,4	tubo interno
R5	273,8	2,6±0,8	tubo interno
NaCl [1]			
R1	160,3	7,0±0,3	tubo externo
R2	172,4	6,7±0,3	tubo externo
R5	250,1	1,4±0,1	tubo interno
R6	260,8	2,1±0,3	tubo interno
R7	270,1	1,4±0,2	tubo interno
Óleo de parafina [1]			
R1	162,6	4,8±0,4	tubo externo
R2	175,1	4,1±0,2	tubo externo
R5	249,5	1,8±0,1	tubo interno
R6	259,8	2,3±0,2	tubo interno
R7	267,6	1,6±0,2	tubo interno
4:1 metanol-etanol [2]			
R1	175	5,8	tubo externo
R2	186	5,8	tubo externo
R4	323	1,5	tubo interno
R5	384	1,1	tubo interno

(*fitting*) do espectro com quatro funções Lorentzianas [1, 2]. Para DWCNTs, foi proposto que as duas componentes de mais altas frequências podem ser atribuídas aos modos G^+ dos tubos internos e externos. A componente de mais alta frequência vem da banda G^+ do tubo externo (G_o^+), enquanto que a componente de mais baixa frequência vem da banda G^+ do tubo interno (G_i^+) [1, 2]. Assim, as duas componentes restantes observadas em mais baixas frequências são então atribuídas aos picos G^- , sendo a componente de mais baixa frequência relacionada ao tubo interno (G_i^-) e a outra componente relacionada ao tubo externo G_o^- . A evolução com a pressão de cada componente da banda G é mostrado na Figura 37(b).

Estudos teóricos e experimentais têm mostrado que a mudança de sinal do coeficiente de pressão da banda G indica o início do colapso radial do tubo [1, 9, 10, 58]. A perda de ressonância dos RBMs são creditados na literatura como sendo devido a uma mudança nas condições de ressonância [11, 34, 35, 116] ou uma drástica deformação na

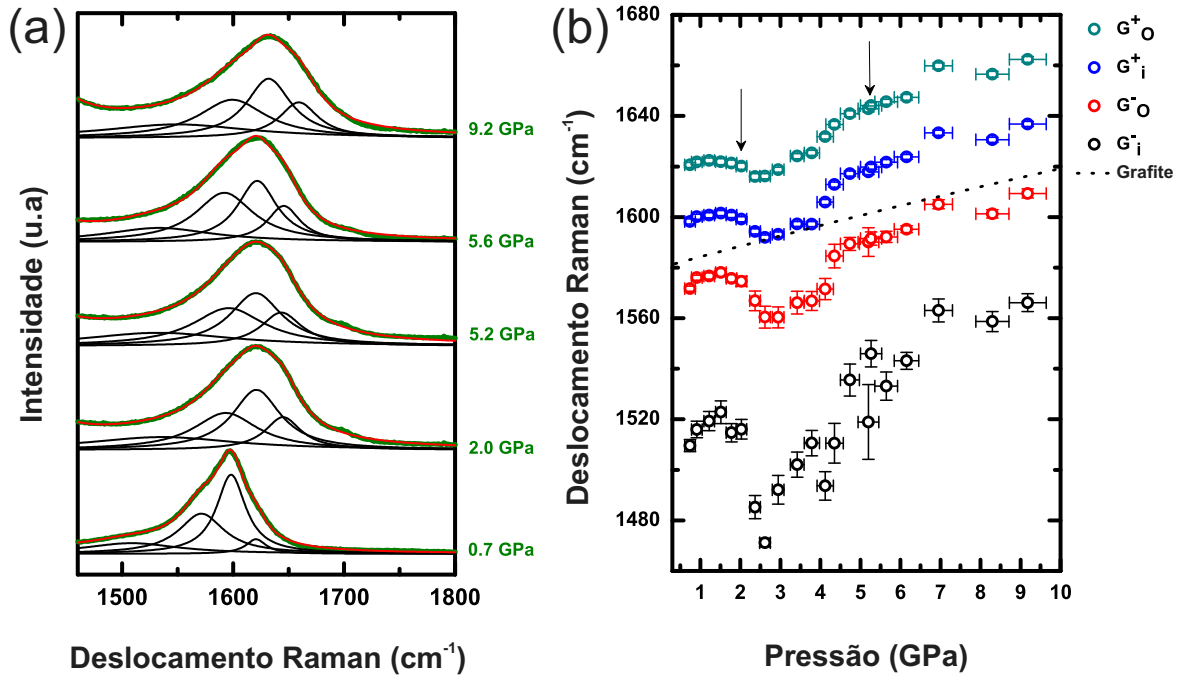


Figura 37: (a) Espectros Raman da banda G em diferentes pontos de pressão. (b) Frequências Raman da banda G vs. pressão das quatro componentes G_o^+ , G_i^+ , G_o^- e G_i^- , onde i e o representam os tubos internos e externos, respectivamente. As duas setas indicam o início e o fim do colapso do nanotubo. A linha tracejada corresponde a banda G do grafite que foi plotada por comparação.

seção transversal do tubo, ou até mesmo o colapso dos tubos [58, 89].

Observamos uma mudança de sinal no coeficiente de pressão para todas as componentes de nossos DWCNTs em aproximadamente 2 GPa, associada com a perda de sinal dos modos RBMs R1, R2, R3 e R5. Estas duas observações simultâneas podem ser associadas como o início do colapso nos DWCNTs. Ademais, as quatro componentes da banda G não mostram um comportamento monotônico até uma pressão de 5,2 GPa, a partir da qual elas assumem um comportamento similar ao grafite (Figura 37(b)), ou seja, elas evoluem com coeficientes de pressão similares ao coeficiente de pressão do grafite. Esta pressão, portanto, corresponde ao fim do processo do colapso. Também, o pico R4 desaparece em torno de 5,2 GPa, reforçando a hipótese do final do processo de colapso. Resultados similares para os RBMs foram obtidos por *Shujie et al.* [34].

Aguiar *et al.* [1] sugeriram diferentes pressões de colapso para os tubos internos e externos de DWCNTs, propondo um processo de colapso do tipo cascata. Nossos resultados mostram ambos os tubos colapsando em aproximadamente a mesma pressão. Nós podemos entender esta diferença lembrando que associamos a mudança de sinal do coeficiente de pressão da banda G como sendo o início do processo de colapso e o comportamento gráfitico como sendo o final do colapso, enquanto que a mudança do sinal de $\partial\omega/\partial P$ foi previamente assumida por Aguiar *et al.* [1] como sendo o final do colapso do

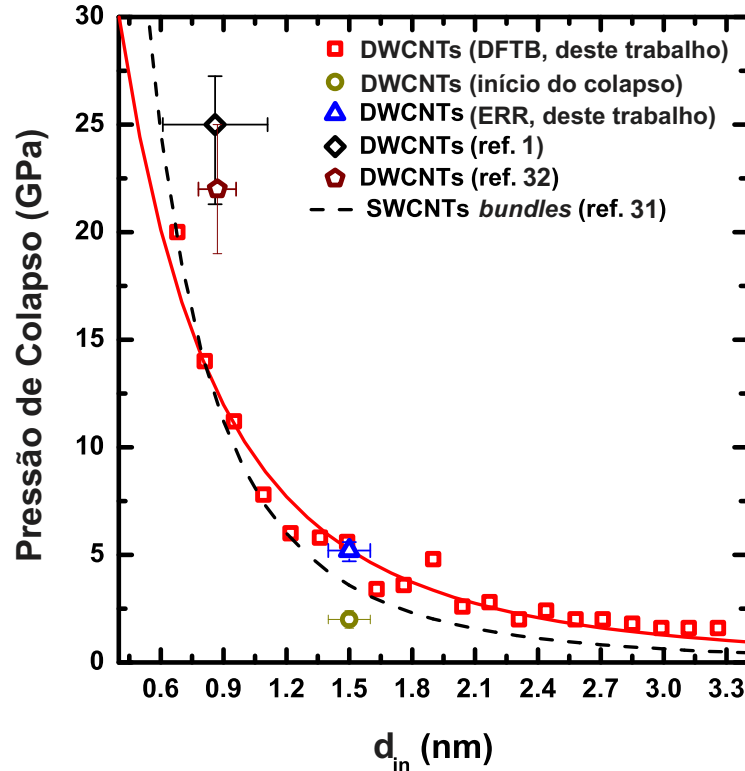


Figura 38: Pressão de colapso P_c em função do diâmetro do tubo interno para DWCNTs e SWCNTs. Linhas preta tracejada e vermelha sólida são os resultados teóricos via DFTB para SWCNTs [33] e DWCNTs, respectivamente. O círculo dourado e triângulo azul correspondem o início e o fim do processo de colapso dos nossos resultados experimentais. O diamante preto [1] e o pentágono vinho [34] são resultados experimentais para DWCNTs tirados da literatura.

tubo.

Para esclarecer o papel do diâmetro do nanotubo no colapso, foram realizados cálculos baseados em teorias de DFTB (Density Functional Tight-Binding) [117] em colaboração com os grupos de Lyon através dos profs. Alfonso San Miguel e Miguel Alexandre Lopes Marques. A Figura 38 mostra a pressão de colapso obtida em função do diâmetro do tubo interno. Aqui, os valores calculados para o colapso dos nanotubos correspondem ao fim do processo de colapso. A curva tracejada preta mostra o ajuste dos resultados para os SWCNTs em *bundles* relatados na Ref. [33] usando a equação $P_c = 24,6/(0,4 + d_t)^3$. Os quadrados vermelhos mostram os resultados calculados neste trabalho para DWCNTs, os quais são ajustados com a função $P_c = 81,1/(1,0 + d_t)^3$ (curva vermelha). O triângulo azul representa a pressão de colapso de nossos DWCNTs (círculo dourado corresponde o início do colapso). O diamante preto [1] e o pentágono vinho [34] representam as pressões de colapso encontradas na literatura para DWCNTs.

Nossos cálculos mostram que a pressão de colapso de DWCNTs pode ser razoavelmente bem descrita usando uma lei de escala do tipo d_{in}^{-3} , onde d_{in} é o diâmetro do tubo

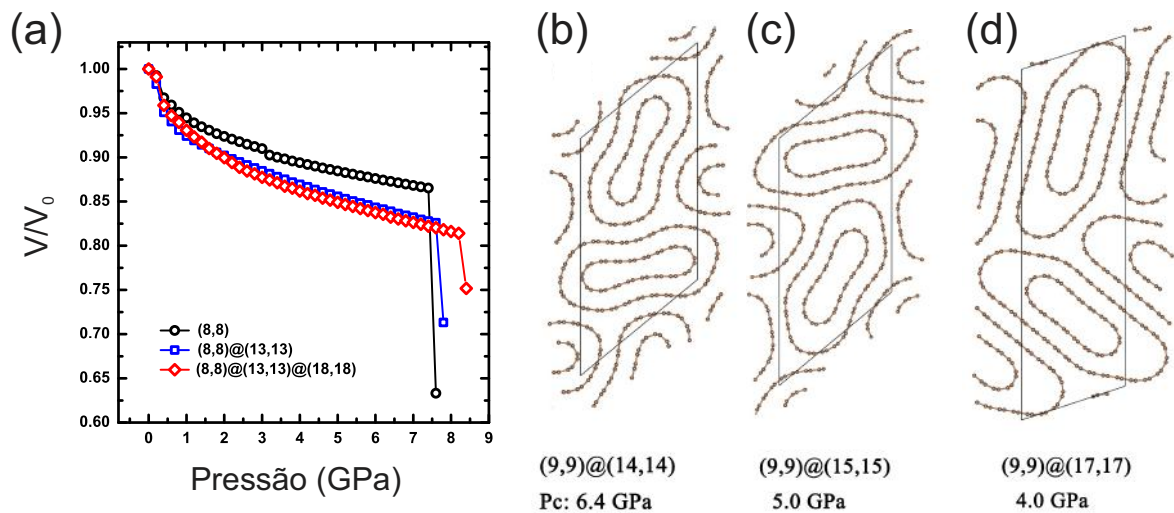


Figura 39: (a) Variações de volume calculados via DFTB até o início do colapso para SWCNTs (curva preta), DWCNTs (curva azul) e TWCNTs (curva vermelha) com o mesmo nanotubo interno (8,8). (b)-(d) Configuração colapsada calculada de DWCNTs em função da distância entre os tubos internos e externos. O tubo interno (9,9) é usado em todos os sistemas calculados em (b)-(d). Os valores de pressão P_c dada na parte inferior são as pressões de colapso observadas.

interno. A pressão de colapso representada pelo diamante preto desvia da curva prevista para DWCNTs. Tal divergência deve ser devido ou à grande distribuição de diâmetros da amostra de DWCNTs ou à falta de pontos calculados com diâmetros compatíveis com os DWCNTs (visto que a pressão de colapso se aproxima da curva do *bundles* de SWCNTs). Por fim, o pentágono vinho corresponde a pressão de colapso encontrada para DWCNTs suspensos em solução aquosa de colato de sódio, o qual também foi usado como PTM para os experimentos de altas pressões. Recentemente, um estudo em SWCNTs vazios e preenchidos com água mostrou que a pressão de colapso aumenta significativamente devido ao preenchimento do tubo [58]. Além disso, SWCNTs de extremidades abertas e com diâmetros da ordem de 0,55 nm tornam-se preenchidos em dispersões aquosas com surfactantes [118]. Portanto, o desvio da curva neste caso pode ser explicado por um possível preenchimento dos DWCNTs com água do meio compressor.

O processo de colapso é abrupto em SWCNTs [33]. Entretanto, para DWCNTs e TWCNTs o colapso é contínuo. Isto pode ser verificado na Figura 39(a) onde uma grande redução no volume é observado na pressão de colapso para os SWCNTs, entretanto um comportamento mais suave é observado para DWCNTs e TWCNTs, mesmo quando os tubos mais internos têm o mesmo diâmetro dos correspondentes SWCNTs. Nós observamos que para CNTs tendo mais que uma parede, o tubo externo (maior diâmetro) começa a ovalizar em baixas pressões, mas ele é suportado pelo tubo mais interno (menor diâmetro). Entretanto, a ovalização do tubo mais externo causa uma pressão inhomogênea

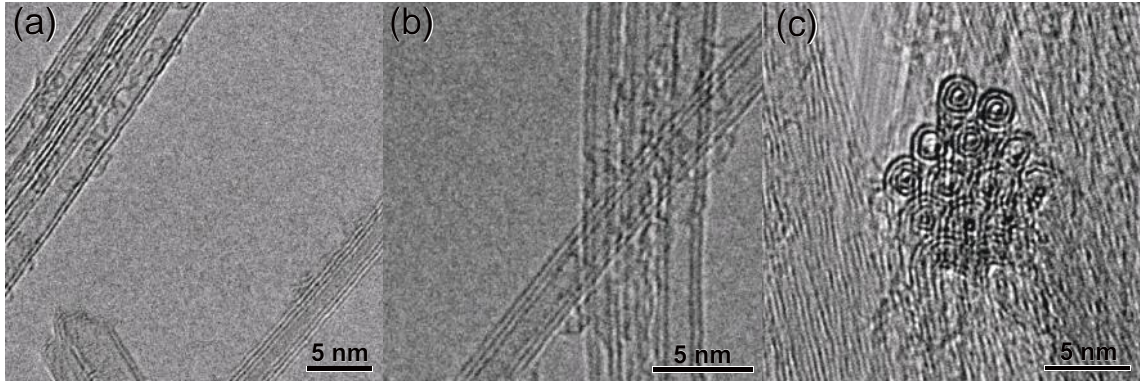


Figura 40: Imagens de HRTEM da amostra de TWCNTs estudada nesta tese. Além de TWCNTs e DWCNTs os quais são predominantes em (a) e (b), a amostra também contém uma pequena quantidade de outras nanoestruturas de carbono com um número mais elevado de camadas (c).

no tubo mais interno, a qual o faz ovalizar mais rapidamente em comparação com o mesmo SWCNTs em *bundle*. Isto é um motivo que faz às vezes DWCNTs e TWCNTs colapsarem um pouco antes do que os SWCNTs em nossas simulações. Além disso, como visto na Figura 39(b)-(d), existe uma forte correlação entre a distância das camadas dos tubos internos-externos ($d_{ext} - d_{int}$) e a pressão de colapso para DWCNTs, a qual diminui com o aumento dessa distância.

6.2 TWCNTs

O processo de síntese da amostra de TWCNTs estudada neste trabalho foi descrito no capítulo de metodologia [114]. A Figura 40 mostra as imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) de DWCNTs e TWCNTs estudados nesta tese. É possível notar nestas imagens que a amostra não é completamente homogênea considerando o número de paredes de um dado tubo. O número de TWCNTs relativo aos DWCNTs é cerca de aproximadamente 45 % [114]. Portanto, nós podemos esperar (e ter em mente) que os espectros Raman ressonantes obtidos desta amostra são principalmente devido as contribuições de ambos DWCNTs e TWCNTs. Para estimar o diâmetro do tubo interno, intermediário e externo dos TWCNTs da amostra estudada, usamos a aproximação $\omega_{RBM}(\text{cm}^{-1}) = 218,3/d_t(\text{nm}) + 15,9 \text{ cm}^{-1}$, como sugerido por *Muramatsu et al.* [114] baseado nos espectros Raman em baixas frequências. Nesta equação, ω_{RBM} é a frequência RBM e d_t é o diâmetro do tubo. Os diâmetros dos tubos externos e intermediários dos TWCNTs são similares aos diâmetros dos tubos externos e internos dos DWCNTs. Os tubos mais internos dos TWCNTs têm os menores diâmetros e podem ser facilmente identificados no espectro.

A Figura 41(a) mostra os espectros Raman em diferentes valores de pressão

em baixas frequências (RBM) dos TWCNTs para a energia de excitação de 1,96 eV. Nesta figura mostramos os espectros Raman para a amostra fora da DAC (antes e depois do ciclo de pressão) e também dentro da DAC, onde a pressão foi aumentada até 10,4 GPa. Comparando os espectros antes (parte inferior do gráfico) e depois do ciclo de pressão (parte superior do gráfico), podemos observar que os espectros Raman são similares, apesar de uma pequena diferença na região de frequência entre 100 e 240 cm^{-1} , o que nos permite confirmar que as transformações estruturais dos tubos são reversíveis até este valor de pressão atingido no experimento (10,4 GPa).

Em geral, para SWCNTs, as intensidades dos modos RBMs diminuem à medida que a pressão aumenta, e o sinal RBM para pressões > 2 GPa desaparece devido as deformações estruturais [35]. Entretanto, para os nossos resultados, os picos RBMs localizados acima de 300 cm^{-1} , a intensidade relativa muda com o aumento da pressão, com as intensidades Raman permanecendo visíveis até mesmo para pressões acima de 4 GPa. Atribuímos este resultado às mudanças nas energias de transição eletrônica dos nanotubos mais internos induzida pela pressão, como será discutido posteriormente.

Devido a amostra não ser homogênea, os espectros Raman têm contribuições vindo de ambos nanotubos: TWCNTs e DWCNTs. Por causa da distribuição de diâmetros dos tubos presentes na amostra [114] ser muito próximas, torna-se difícil distinguir a origem dos picos, ou seja, se eles estão relacionados aos diâmetros dos tubos intermediários dos TWCNTs, ou se o sinal vem dos tubos mais internos dos DWCNTs, quando os espectros Raman são medidos em condições ambientes. As frequências dos RBMs apresentam uma dependência linear com a pressão, sendo os dados experimentais ajustados pela equação $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$. Normalizando os coeficientes de pressão (α) para cada linha espectral mostrado na Figura 41(b) pelo valor da frequência (ω_0) de cada modo quando extrapolado a pressão de 0 GPa, e plotando um gráfico para cada modo como uma função destas frequências iniciais (Figure 41(c)), podemos propor uma identificação da origem de cada pico RBM pelo comportamento obtido a partir das curvas abaixo de 235 cm^{-1} usando três linhas de laser (2,54, 2,33 e 1,96 eV).

O comportamento observado está relacionado ao efeito do suporte estrutural que o tubo mais interno fornece ao tubo intermediário dos TWCNTs, impedindo assim a sua deformação e diminuindo os seus coeficientes de pressão α [1, 36, 119]. Tal suporte mecânico não ocorre para DWCNTs, e eles são mais susceptíveis a ter deformações maiores que os TWCNTs. Portanto, podemos associar com clareza a contribuição de cada tubo nos espectros Raman na região de baixas frequências (abaixo de 400 cm^{-1}) da Figura 41(c): os tubos mais internos dos TWCNTs (em vermelho), os tubos intermediários dos TWCNTs (em azul), os tubos internos dos DWCNTs (em roxo) e finalmente, os tubos

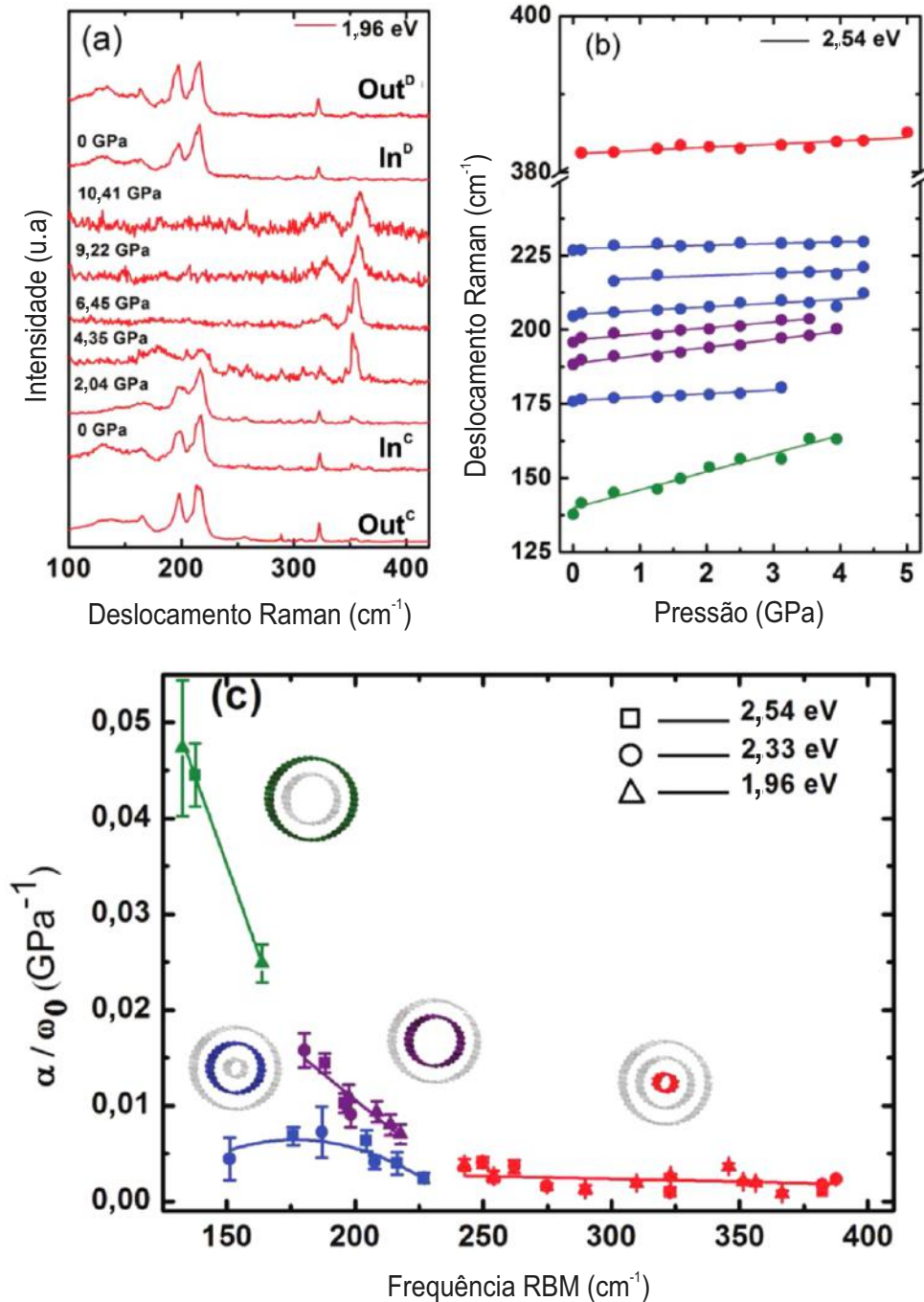


Figura 41: (a) Espectros Raman em diferentes valores de pressão excitados com energia de 1,96 eV. Os dois espectros inferiores na figura se referem à pressão ambiente e a amostra fora da célula de pressão (DAC) (Out^C) e a amostra dentro da DAC a 0 GPa (In^C) antes da compressão, enquanto que os dois espectros superiores se referem à 0 GPa com a amostra dentro da DAC (In^D) e a pressão ambiente com a amostra fora da DAC (Out^D) após a completa descompressão. (b) O gráfico da frequência vs. pressão obtido para os modos RBMs excitados com energia de 2,54 eV. Para as três energias de excitação, os picos foram ajustados com funções Lorentzianas e a evolução com a pressão de cada modo foi bem descrito por uma função linear $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$ [1, 2, 9, 11, 35–37]. (c) Coeficiente de pressão normalizado ($\frac{\alpha}{\omega_0} = \frac{1}{\omega_0} \frac{d\omega}{dp}$) em função da frequência dos RBMs dos espectros Raman para as três energias de excitação e as contribuições de cada tipo de tubo são identificadas por suas respectivas cores. Cada ponto representa um pico RBM à pressão ambiente, a qual está relacionada a um tubo específico e as linhas sólidas são guias para visualização.

externos dos DWCNTs (em verde).

É evidente de nossos resultados experimentais que devido ao forte efeito de blindagem da pressão [34], somente as contribuições dos RBMs dos tubos mais internos dos TWCNTs permanecem acima de 7,0 GPa para todos as três diferentes energias de laser utilizados neste trabalho, semelhante o que é encontrado para DWCNTs. Até este valor de pressão, não esperamos fortes modificações estruturais na secção transversal dos tubos, visto que o colapso dos SWCNTs e DWCNTs tem sido observado somente acima de 10 GPa [1, 10, 113, 120]. Considerando que a pressão de colapso depende de d_t^{-3} e que nossas amostras têm tubos externos com diâmetros maiores que 1,5 nm, o suporte estrutural que é fornecido pelos tubos internos claramente aumenta a pressão de colapso [1, 12, 37], mas a previsão da dependência da pressão de colapso no diâmetro para TWCNTs é difícil. Entretanto, como será discutido posteriormente, tais pequenas modificações das secções transversais dos nanotubos devem modificar fortemente seus níveis de energia eletrônicos.

A Figura 42(a) mostra os espectros Raman da banda G em diferentes valores de pressão e o gráfico das componentes da banda G^+ em função da pressão, para a energia de excitação de 2,33 eV. A análise de cada espectro da banda G (*inset*) da Figura 42(a) foi feita usando funções Lorentzianas. Para DWCNTs, os picos de mais altas frequências na Figura 42(a) são associados com as componentes G^+ , com a banda de mais alta frequência associada ao tubo externo e a banda de mais baixa frequência associada ao tubo interno [1, 2]. Devido a amostra conter contribuições de ambos DWCNTs e TWCNTs, nós denominamos as três componentes como as sendo G_1^+ , G_2^+ e G_3^+ . Nós poderíamos esperar que a componente G_1^+ é somente devido aos tubos mais internos dos TWCNTs seguindo a mesma atribuição feita para DWCNTs, enquanto G_2^+ e G_3^+ deveria ter contribuições dos tubos intermediários e externos dos DWCNTs e TWCNTs.

Similar ao que foi encontrado para DWCNTs e SWCNTs, a intensidade Raman relativa da banda G para TWCNTs também diminui com o aumento da pressão (*inset* da Figura 42(a)). Tem sido relatado na literatura que a frequência das componentes G^+ de DWCNTs mostra um comportamento quadrático em função da pressão [1, 2, 113]. Entretanto, para TWCNTs, um ajuste desse tipo para os dados experimentais não é apropriado. De fato, é evidente que existe uma mudança no perfil de intensidades iniciando em 2 GPa, a qual pode ser melhor acompanhado pelo gráfico de frequência Raman vs. pressão mostrado na Figura 42(a). Esta mudança de comportamento está relacionada com a alteração na frequência ressonante das energias das transições eletrônicas dos tubos com a pressão, a qual permite alguns tubos entrar (ou sair) das condições de ressonância mudando a pressão [11, 91].

Portanto, separamos os dados em duas regiões que serão analisadas indivi-

dualmente com funções lineares. Podemos claramente observar da Figura 42(a) que o coeficiente de pressão da banda G^+ abaixo e acima de 2 GPa são completamente diferentes, o que significa que os tubos respondem diferentemente ao efeito da pressão abaixo e acima deste valor de pressão, levando-nos, portanto, a sugerir que diferentes tubos estão em ressonância abaixo e acima de 2 GPa. Além do mais, podemos também sugerir que pequenas variações da seção transversal dos tubos poderiam modificar o comportamento da banda G em função da pressão [59, 89]. Este comportamento é bastante similar para todos as três bandas (G_1^+ , G_2^+ , G_3^+) usando as três diferentes energias de excitação. Finalmente, devido os espectros Raman da banda G em condições ambientes (fora da DAC) antes e depois do ciclo de pressão são similares, observamos que qualquer transformação estrutural dos TWCNTs até 10,4 GPa é em grande parte reversível, considerando seu perfil da banda G (*inset* da Figura 42(a)).

Na Figura 42(b) nós mostramos os resultados para uma medida Raman dos modos de baixas frequências para a energia de excitação de 2,33 eV (os seis espectros em verdes) e para a energia de excitação 2,41 eV (espectro em preto). Comparando o espectro para $E_{Laser} = 2,41$ eV com o espectro sob pressão (5,1 GPa, por exemplo) usando a energia do Laser de 2,33 eV, podemos claramente observar que os espectros relacionados aos tubos mais internos dos TWCNTs têm um perfil de intensidade similar, indicando assim que os tubos ressonantes são os mesmos.

Estes resultados sugerem uma redução no valor das energias de transição eletrônicas que ocorrem devido às deformações estruturais dos tubos induzidas pela pressão. O resultado deveria ser equivalente a um deslocamento para o vermelho do gráfico de Kaitaura [11, 91], ou seja, as medidas experimentais de espectroscopia Raman indicam que os tubos sob pressão entram em ressonância com energias de excitação menores do que aquelas que eles entrariam em condições de pressão ambiente. Quando os tubos que entram (ou saem) da condição de ressonância são os tubos internos dos TWCNTs, podemos estar certos de que o efeito dependente da pressão é causado apenas pela pressão radial induzida pelos tubos externos visto que o meio transmissor de pressão não penetra em qualquer um dos tubos.

Para explicar o comportamento acima, usamos cálculos de DFT em colaboração com o professor Acrísio Lins de Aguiar. Fixando as coordenadas de uma linha de átomos de C ao longo da direção axial do tubo, é possível modelar a seção transversal sob pressão uniaxial. Isso significa que a força residual depois de otimizar a estrutura é igual à força necessária para deformar a seção transversal do nanotubo, o que é mais elevada para os nanotubos com diâmetros pequenos.

Os cálculos da estrutura eletrônica (densidade de estados) são mostrados na Fi-

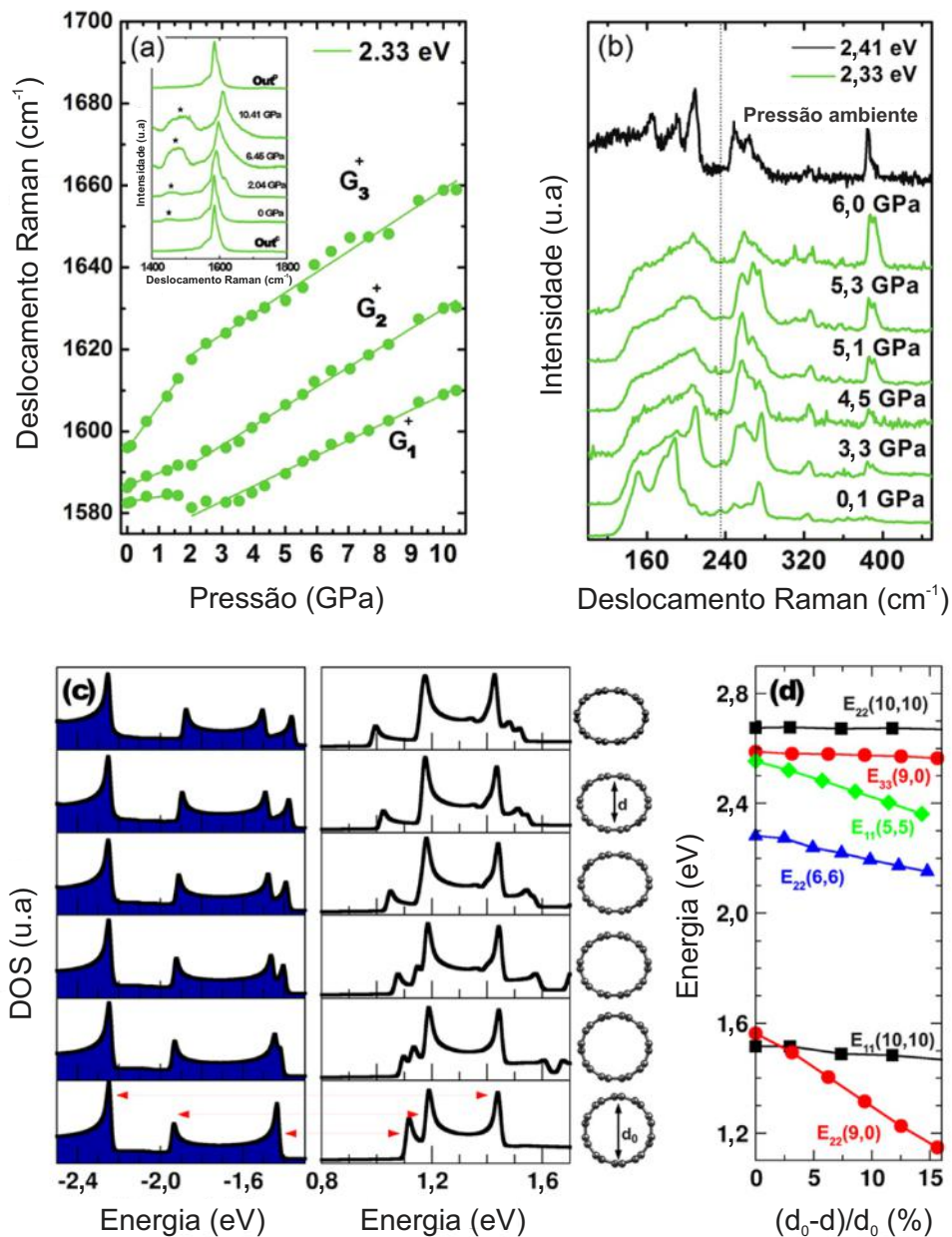


Figura 42: (a) Evolução da frequência da banda G com a pressão para $E_{Laser} = 2,33$ eV. No *inset*, o espectro inferior se refere a pressão ambiente com a amostra fora da DAC antes da compressão (Out^C), os próximos quatro espectros (0, 2,04, 6,45 e 10,41 GPa) se referem à diferentes pressões com a amostra dentro da DAC. O espectro superior se refere à pressão ambiente depois da descompressão (Out^D). A banda Raman marcada por uma estrela está relacionada aos modos do PTM. (b) Espectros Raman na região de baixas frequências para pressões variando de 0,1 GPa a 6,0 GPa para a energia de excitação do laser de 2,33 eV e para pressão ambiente usando a energia de excitação de 2,41 eV. A linha vertical é usada para separar as contribuições dos picos RBMs dos tubos mais internos dos TWCNTs dos tubos de grandes diâmetros dos DWCNTs e TWCNTs. Cálculos para modelar a deformação do SWCNTs (5,5) revelam as bandas de valência preenchidas e os estados da banda de condução vazios (c), os quais mudam com o nível de deformação é aumentado. As setas vermelhas horizontais definem as energias de transições (E_{ii} ; $i=1,2,3$) de cada singularidade de van Hove correspondente, que pode ser seguida em (d) onde E_{11} , E_{22} e E_{33} são plotados em função da deformação radial para vários nanotubos.

gura 42(c) para as bandas de valência e condução de um SWCNT (5,5) com a deformação radial aumentando. Nós observamos que as diferenças entre as energias das singularidades de van Hove E_{ii} diminuem com o aumento da deformação. A Figura 42(d) é um gráfico dessas energias de transições (E_{ii}) calculadas para vários tubos. Desta figura, observamos que as mudanças dos valores das E_{ii} para um SWCNT (10,10) são menos pronunciadas que para os tubos de pequenos diâmetros (SWCNTs (5,5), (6,6) e (9,0)).

Estes resultados sugerem que pequenas deformações das secções transversais em tubos de pequenos diâmetros podem mudar profundamente os valores de suas energias E_{ii} , o qual pode ser usado para explicar porque as mudanças observadas nos perfis de ressonância dos modos RBMs foram somente visíveis para os tubos mais internos. Sugerimos que o efeito da pressão nos tubos externos dos DWCNTs e dos TWCNTs não é suficiente para mudar as suas estruturas eletrônicas de forma significativa. Para estes tubos externos, o efeito do aumento do FWHM e o desaparecimento de tais modos RBMs dos espectros Raman são mais pronunciados do que as mudanças em suas energias de transições eletrônicas.

Usando os resultados Raman experimentais mostrado na Figura 42(d) é possível estimar as mudanças nas energias de transições eletrônicas causada pela pressão aplicada. Destes espectros, obtemos uma variação de $(2,33 - 2,41)\text{eV}/5,1 \text{ GPa} = -15,7 \text{ meV/GPa}$, que também concorda com os resultados encontrados em experimentos de absorção óptica de altas pressões para DWCNTs $(-17,4 \text{ meV/GPa})$ [95] e SWCNTs $(-16,0 \text{ meV/GPa})$ [92, 93].

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO: DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO

Neste capítulo mostraremos os resultados e discussão dos experimentos realizados em condições de altas pressões para as amostras de MoS₂ com poucas camadas na forma pó e para MoS₂ poucas camadas (mono-, bi-, tri- e muitas camadas) obtidas por esfoliação mecânica.

7.1 MoS₂ Microcristalino

O MoS₂ microcristalino (adquirido da Sigma Aldrich) na forma de pó foi utilizado nos experimentos de altas pressões sem qualquer tratamento prévio. Os detalhes do procedimento experimental foram descritos no capítulo de metodologias. Os espectros Raman não ressonantes e ressonantes do MoS₂ estão mostrados na Figura 43(a)-(b) e 43(c)-(d), respectivamente. Também nestas figuras podem ser visualizadas as deconvoluções dos espectros usando funções Lorentzianas. Os picos em preto representam os modos vibracionais (primeira ordem, segundo harmônico, processo de soma e diferença entre dois fônons e modos ativos no infravermelho) e os picos azuis foram inseridos para um melhor ajuste dos espectros.

Muitos dos picos observados no espectro Raman não ressonante também são observados no espectro ressonante, apesar das diferenças nos valores das frequências. Tais modos são A_{1g}(M) - LA(M), E_{2g}¹, A_{1g}, 2LA(M), A_{2u}, E_{1g}(M) + LA(M), 2E_{1g}, E_{2g}¹(M) + LA(M), A_{1g}(M) + LA(M), 2E_{2g}¹, E_{2g}¹(M) + A_{1g}(M) e 2A_{1g}. M representa o ponto de alta simetria na zona de Brillouin. As frequências para cada modo de vibração são listadas na Tabela 2. Apesar de serem visíveis em ambos os espectros, o sinal destes modos são intensificados quando a amostra é excitada com energia próxima das transições excitônicas (1,9 e 2,1 eV) devido ao acoplamento dos fônons com vetor de onda no interior da zona de Brillouin ($q \neq 0$) com as transições eletrônicas associadas aos estados excitônicos [100]. Os modos E_{2g}¹(M) - LA(M) e E_{1g} são apenas visualizados no espectro obtido com energia de excitação do laser em 2,33 eV. Já o modo B_{1u} é apenas observado com a energia de excitação de 1,96 eV, entretanto isso só foi possível com pressão acima de 0,5 GPa. O modo dispersivo encontrado por Timoyuki *et al.* [102] (centrado em 420 cm⁻¹) também foi apenas observado com a energia de excitação do laser em 1,96 eV.

As Figuras 44(a) e 44(b) mostram os espectros de MoS₂ excitado com energia de 2,33 eV no intervalo de pressão variando de 0 a 10 GPa. Com exceção dos modos B_{1u}, E_{2g}² (este modo não foi possível ser estudado neste trabalho devido as limitações

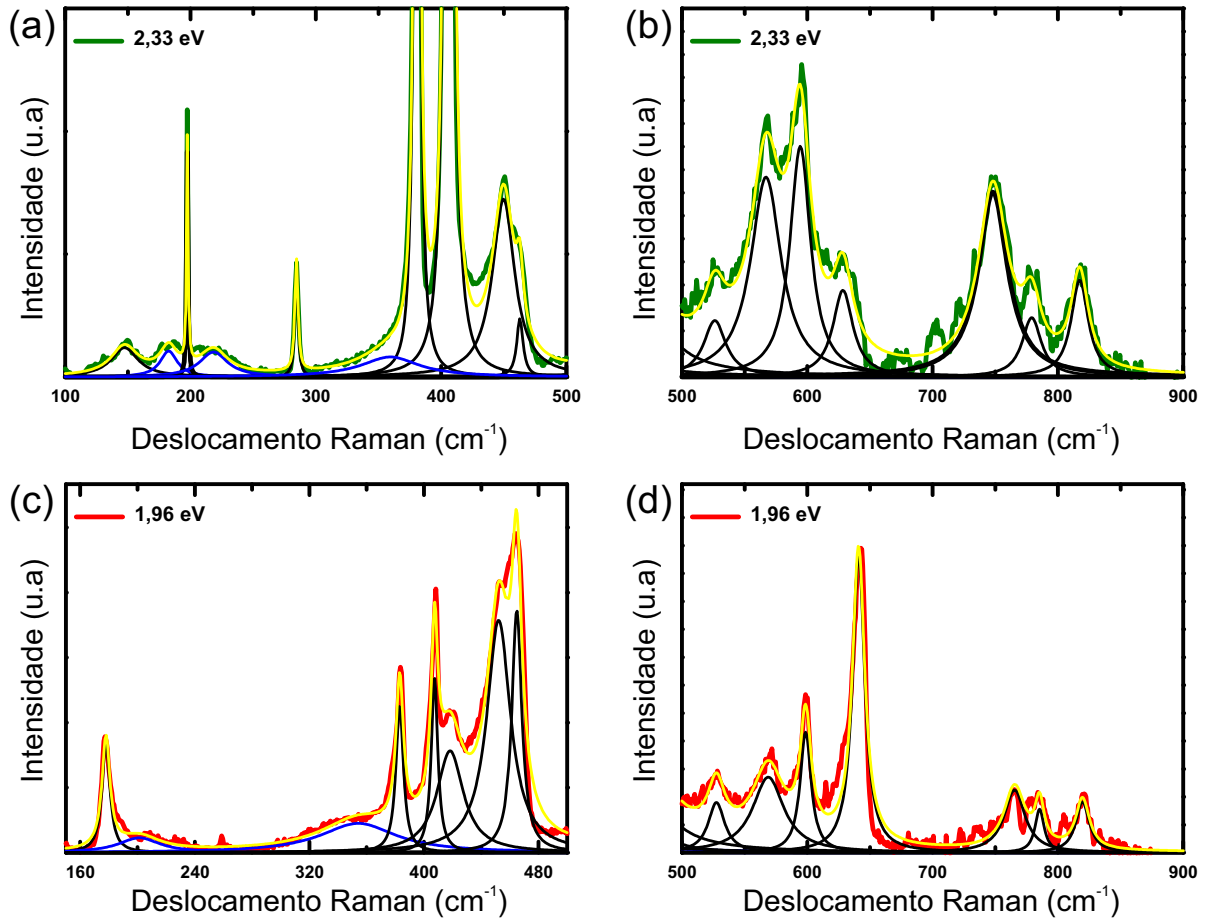


Figura 43: Deconvolução dos espectros Raman fora (a) e (b) em ressonância (c) e (d) do MoS₂. Os picos em azul foram inseridos para um melhor ajuste dos espectros. Os picos em preto são os modos vibracionais de primeira e segunda ordem. A linha amarela é a soma de todas as funções Lorentzianas.

experimentais), E_g^1 , E_{2g}^1 e A_{1g} , os comportamentos de todos os outros modos com a pressão são pela primeira vez estudados por espectroscopia Raman nessas condições extremas. Todos os modos diminuem de intensidade e deslocam-se para mais altas frequências com o aumento da pressão. A taxa de variação da frequência de cada modo ($\partial\omega/\partial P$) é mostrada na Tabela 2. Esses coeficientes de pressão foram obtidos através da deconvolução de cada espectro Raman para todos os valores de pressão. Todos os modos variam de forma aproximadamente linear (Figura 44(c)) quando excitados com a energia do laser de 2,33 eV. Os três modos B_{1u} , E_{2g}^1 e A_{1g} têm coeficientes de pressão menores que os obtidos por Bagnall *et al.* [103] (1,8 cm⁻¹/GPa (E_{2g}^1) e 3,7 cm⁻¹/GPa (A_{1g})), Sugai *et al.* [25] (1,9 cm⁻¹/GPa (E_{2g}^1) e 4,0 cm⁻¹/GPa (A_{1g})) e Livneh *et al.* [26] (1,8 cm⁻¹/GPa (E_{2g}^1), 2,2 cm⁻¹/GPa (B_{1u}) e 3,6 cm⁻¹/GPa (A_{1g})). Isto pode está relacionado ao tipo de amostra, já que em todos os três trabalhos citados foram realizaram experimentos no macro cristal.

Já para a energia de 1,96 eV o comportamento de alguns modos diferem um pouco de quando excitado com a energia de 2,33 eV. A intensidade relativa do modo A_{1g}

Tabela 2: Frequências e coeficientes de pressão para todos os modos de vibração obtidos para as duas energias de excitação. O modo B_{1u} só foi observado com pressões acima de 0,5 GPa.

Energia de Excitação (eV)	Modo	ω_0 (cm^{-1})	Coefficiente de Pressão ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)
2,33	$E_{2g}^1(\text{M}) - \text{LA}(\text{M})$	148,6	1,1
2,33	$A_{1g}(\text{M}) - \text{LA}(\text{M})$	185,6	1,3
1,96	$A_{1g}(\text{M}) - \text{LA}(\text{M})$	177,5	1,7
2,33	E_{1g}	284,5	1,4
2,33	E_{2g}^1	380,9	1,4
1,96	E_{2g}^1	383,0	1,3
1,96	B_{1u}	406,1*	2,0
2,33	A_{1g}	406,4	3,0
1,96	A_{1g}	407,5	3,0
1,96	Dispersivo	420,3	3,8
2,33	2LA(M)	448,9	2,0
1,96	2LA(M)	454,1	2,2
2,33	A_{2u}	461,9	1,8
1,96	A_{2u}	464,9	2,1
2,33	$E_{1g}(\text{M}) + \text{LA}(\text{M})$	526,6	2,8
1,96	$E_{1g}(\text{M}) + \text{LA}(\text{M})$	526,6	2,7
2,33	2 E_{1g}	567,8	2,5
1,96	2 E_{1g}	569,7	2,2
2,33	$E_{2g}^1(\text{M}) + \text{LA}(\text{M})$	594,5	2,6
1,96	$E_{2g}^1(\text{M}) + \text{LA}(\text{M})$	598,6	2,5
2,33	$A_{1g}(\text{M}) + \text{LA}(\text{M})$	628,7	3,8
1,96	$A_{1g}(\text{M}) + \text{LA}(\text{M})$	641,1	2,9
2,33	2 E_{2g}^1	748,5	3,6
1,96	2 E_{2g}^1	762,8	2,6
2,33	$E_{2g}^1(\text{M}) + A_{1g}(\text{M})$	781,3	4,0
1,96	$E_{2g}^1(\text{M}) + A_{1g}(\text{M})$	784,6	4,2
2,33	2 A_{1g}	818,0	5,0
1,96	2 A_{1g}	819,5	4,8

com os dois modos 2LA(M) e A_{2u} variam diferentemente antes e depois de 4 GPa. Abaixo desse valor de pressão, os modos 2LA(M) e A_{2u} perdem intensidade em relação a A_{1g} , se aproximando do espectro excitado com 2,33 eV. Entretanto, acima de 4 GPa o modo A_{1g} vai perdendo intensidade e os dois modos 2LA(M) e A_{2u} apresentam intensidades novamente próximas aquela do modo A_{1g} (Figura 45(a)). Os outros modos vibracionais quando excitados com energia de 1,96 eV têm o comportamento semelhante de quando

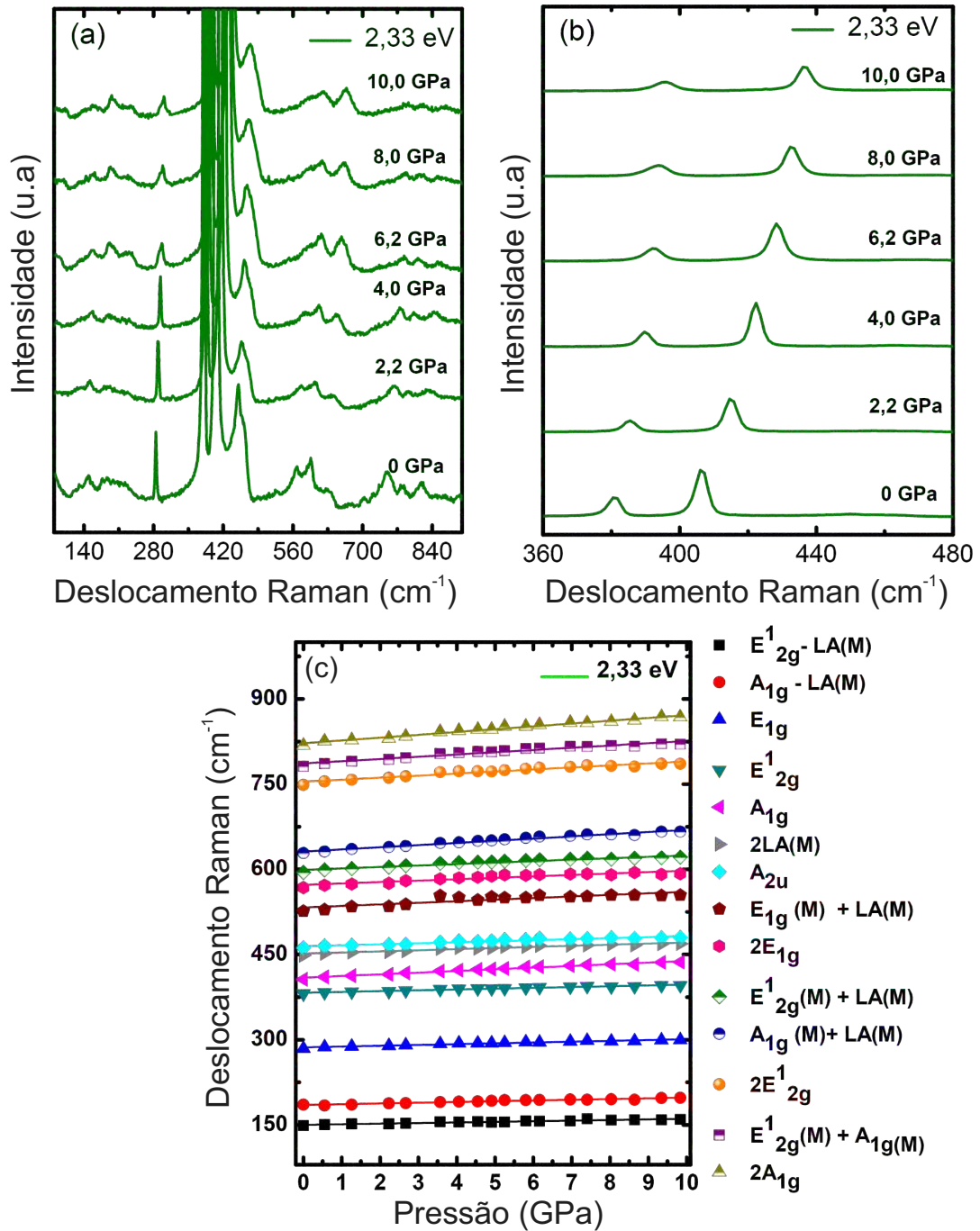


Figura 44: (a) Evolução do espectro Raman do MoS₂ em função da pressão até 10 GPa para a energia de excitação de 2,33 eV. (b) Uma visão ampliada dos modos E_{2g}¹ e A_{1g}. (c) Frequência versus pressão para todos os modos observados em (a). A identificação de todos os modos também é mostrada.

excitado com a energia de 2,33 eV. A evolução de cada modo vibracional com a pressão é mostrada na Figura 45(b) e os coeficientes de pressão são mostrados na Tabela 2. Todos os modos têm coeficientes de pressão semelhantes para as duas energias de excitação, exceto os modos A_{1g}(M) + LA(M) e 2E_{2g}¹, que diferem de 0,9 e 1,0 cm⁻¹/GPa, respectivamente.

Para entendermos o comportamento dos modos A_{1g}, 2LA(M) e A_{2u} para a

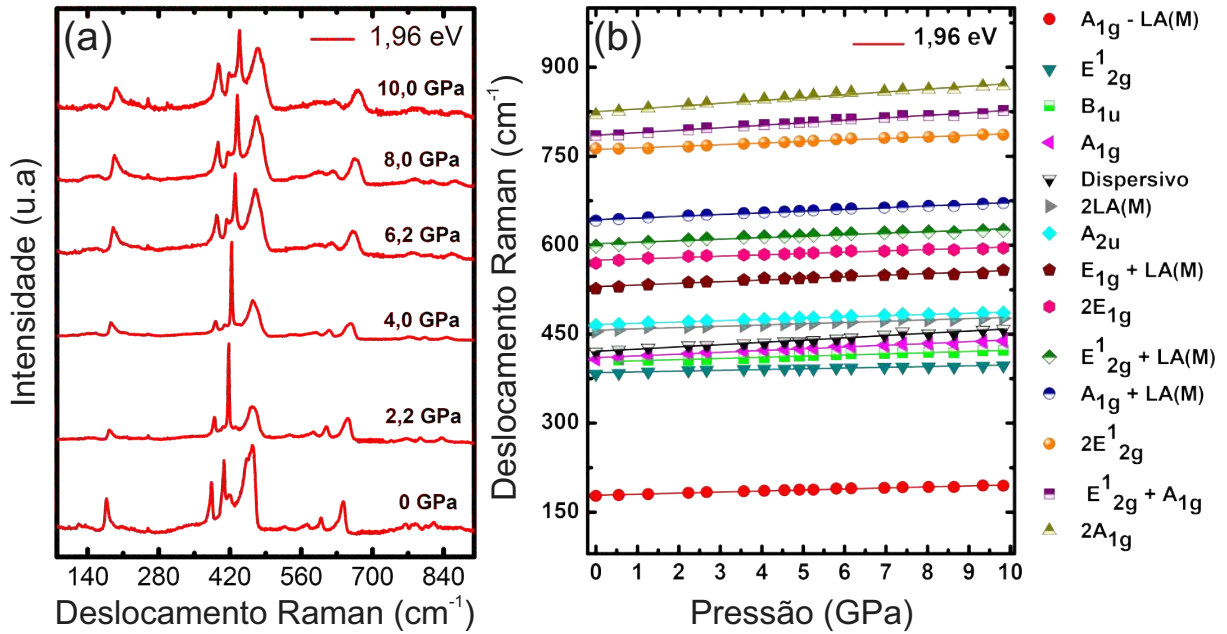


Figura 45: (a) Evolução do espectro Raman do MoS₂ excitado com energia do laser de 1,96 eV com a pressão. (b) Frequência versus pressão para todos os modos observados em (a). A denominação de todos os modos também é mostrada.

energia de excitação de 1,96 eV, basta analisarmos que o *gap* direto de energia varia com o aumento da pressão. Como já citamos anteriormente, em ressonância os modos de segunda ordem têm a intensidade aumentada, assim como os modos ativos no infravermelho que passam a ser ativos através da mediação dos éxcitons devido ao efeito de ressonância [99]. Então se o *gap* de energia diminui (ou aumenta) com o aumento da pressão, é de se esperar que o espectro excitado com energia de 1,96 eV em pressões elevadas se assemelhe ao espectro excitado com energia de 2,33 eV (fora de ressonância), pois os fótons com energia de 1,96 eV não serão absorvidos nas bordas de absorção e o sistema sairá de ressonância. Com a finalidade de comprovar essa hipótese, foi construído um gráfico da diferença de intensidade do modo A_{1g} com os dois modos 2LA(M) e A_{2u} (normalizado pela intensidade de A_{1g}) em função da pressão (Figura 46). Para a energia de excitação de 2,33 eV, essa diferença é constante e próxima de um, o que significa que fora de ressonância, a intensidade dos modos 2LA(M) e A_{2u} é muito menor que do modo A_{1g}. Para a energia de 1,96 eV essa diferença aumenta até 0,8 em torno de 4 GPa. Após esse valor a diferença flutua com uma leve tendência a diminuir até 10 GPa.

Livneh *et al.* [26] estudaram o efeito da pressão nos éxcitons e no perfil Raman com energia de excitação de 1,96 eV para o MoS₂ *bulk*. Estes autores mostraram que a razão de intensidade dos modos A_{1g} e E_{2g}¹ tem um máximo em torno de 4 GPa. Após esse valor, a razão diminui drasticamente, vindo aumentar para valores de pressão acima de 10 GPa. Eles atribuíram essa diminuição na razão de intensidade à perda de ressonância

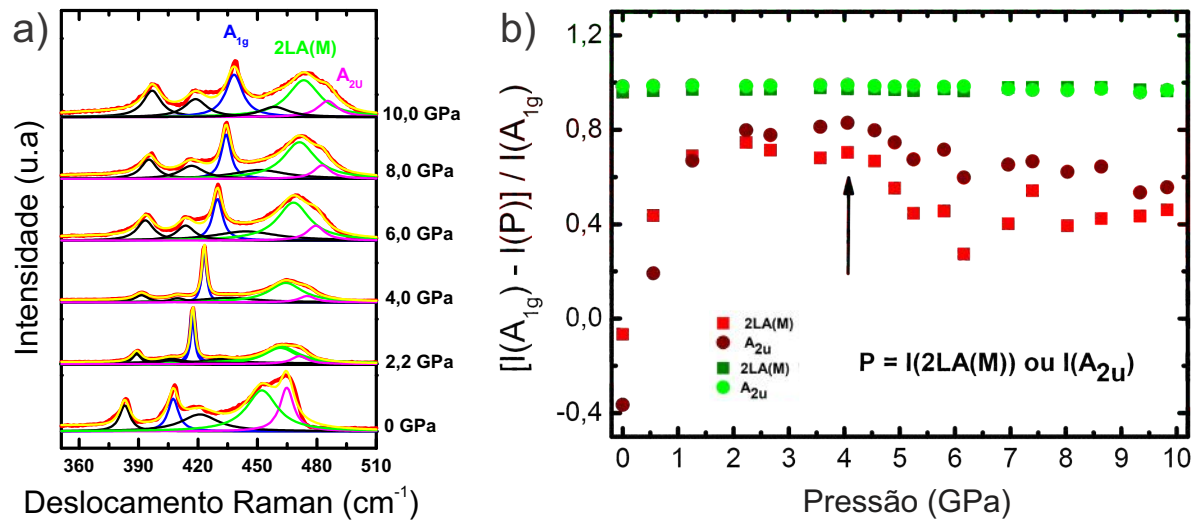


Figura 46: (a) Espectros Raman de MoS₂ coletados em diferentes valores pressão. Os modos A_{1g}, 2LA(M) e A_{2u} estão evidenciados com as cores azul, verde e magenta, respectivamente. (b) Diferença de intensidade entre o modo de vibração A_{1g} e os modos 2LA(M) e A_{2u} para as duas energias de excitação (2,33 eV em verde e 1,96 eV em vermelho). A seta indica a maior diferença de intensidade entre esses modos.

de excitação com éxcitons, fazendo o modo A_{1g} sair de ressonância. O aumento da razão entre os modos A_{1g} e E_{2g}¹ acima de 10 GPa foi atribuído às mudanças na estrutura de bandas eletrônicas, a qual aumenta a interação com os fônons A_{1g}. Então, se elevarmos a região de pressão além de 10 GPa, a diferença de intensidade do modo A_{1g} com os modos 2LA(M) e A_{2u} aumentará e tenderá a 1, valor obtido quando a amostra é excitada com o laser de 2,33 eV. Portanto, para reforçar tal hipótese da variação do *gap*, deverá ser realizado novos experimentos com pressões mais elevadas para atingir o nosso propósito de mostrar tal efeito.

7.2 MoS₂ com poucas Camadas

O MoS₂ contendo poucas camadas foi obtido pelo método de esfoliação mecânica [32] do cristal natural (SPI Supplies) e depositadas sobre substratos de silício de 50 μm de espessura com 300 nm de óxido de silício de espessura. Os detalhes do método de obtenção está descrito no capítulo de metodologias. As frequências Raman dos modos vibracionais E_{2g}¹ (quadrados vermelhos abertos) e A_{1g} (círculos vermelhos abertos) em função do número de camadas são mostradas na Figura 47(a). Também a diferença de suas frequências Raman A_{1g} - E_{2g}¹ (triângulos azuis abertos) e os resultados da Ref. [22] (símbolos vermelhos e azuis fechados) foram colocados no gráfico para comparação. Apesar de uma pequena diferença na assinatura da monocamada, nossos resultados mostram uma boa concordância com aqueles encontrados por Lee *et al.* [22]. Os espectros Ra-

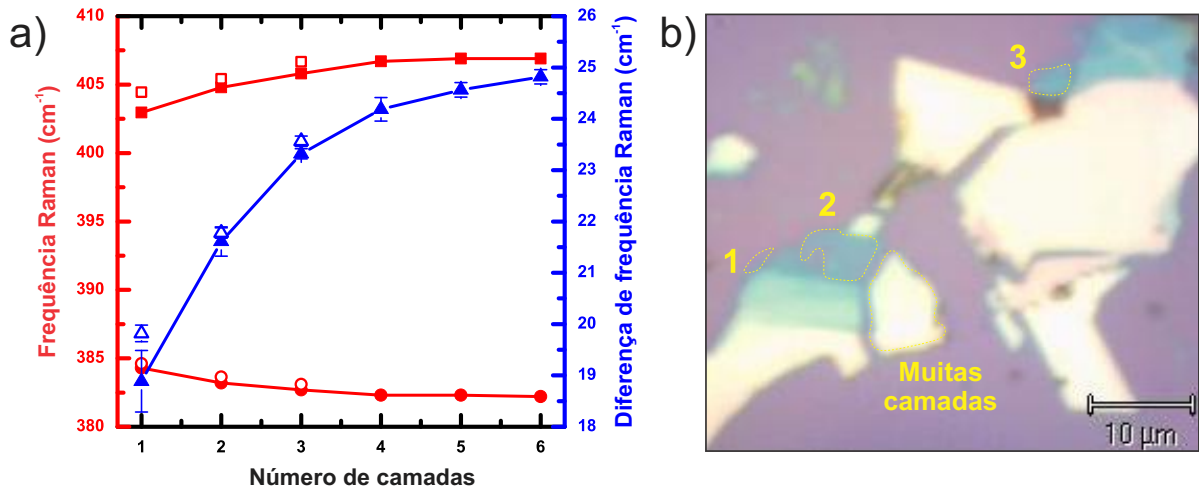


Figura 47: Identificação do número de camadas da amostra de MoS₂ estudada nesse trabalho (símbolos abertos) pela comparação das frequências dos modos vibracionais E_{2g}^1 (quadrados vermelhos) e A_{1g} (círculos vermelhos) com os resultados da Ref. [22] (símbolos preenchidos), como também as diferenças de frequências dos modos vibracionais $A_{1g} - E_{2g}^1$. As áreas limitadas pelas linhas amarelas tracejadas mostram as regiões que os espectros Raman foram adquiridos e os números indicam o número de camadas de cada área. (b) Representação esquemática dos deslocamentos atômicos dos modos vibracionais E_{2g}^1 e A_{1g} .

man foram obtidos nas regiões limitadas por linhas tracejadas amarelas (Figura 47(b)), as quais são nomeadas com seus respectivos números de camadas.

A Figura 48 mostra os espectros Raman das monocamadas (a), bicamadas (b), tricamadas (c) e muitas camadas (d) de MoS₂ com pressão variando desde as condições ambientes até 8 GPa. Para MoS₂ monocamada, em condições ambientes, os modos vibracionais E_{2g}^1 e A_{1g} são bem ajustados usando apenas uma função Lorentziana para cada modo. Entretanto, em 0,7 GPa cada um desses modos apresentam uma nova componente, formando dubletos, sendo a componente de baixa frequência do modo E_{2g}^1 denominada de \$ e a componente de mais alta frequência do modo A_{1g} denominada de *. Com o aumento da pressão, as duas novas componentes apresentam uma inversão no perfil de intensidade em comparação aos modos E_{2g}^1 (este modo é visível somente até 1,6 GPa) e A_{1g} , tornando-se dominantes para pressões acima de 3,5 GPa (Figura 48(a)).

Também para a bicamada, os modos vibracionais E_{2g}^1 e A_{1g} separam-se em novas componentes. O modo E_{2g}^1 é separado em duas componentes em 1,6 GPa, mas diferentemente de monocamada, ambos E_{2g}^1 e a nova componente (também denominada por \$) permanecem visíveis até 8 GPa com seus perfis de intensidades similares entre si. O modo A_{1g} exibe uma nova componente *, que se comporta justamente como na monocamada, tendo uma inversão no padrão de intensidade com o aumento da pressão em comparação com o modo A_{1g} . Duas novas componentes # (Ao lado de A_{1g} , em baixa frequência) e % (ao lado da componente *, em alta frequência) aparecem em 4,5 GPa e

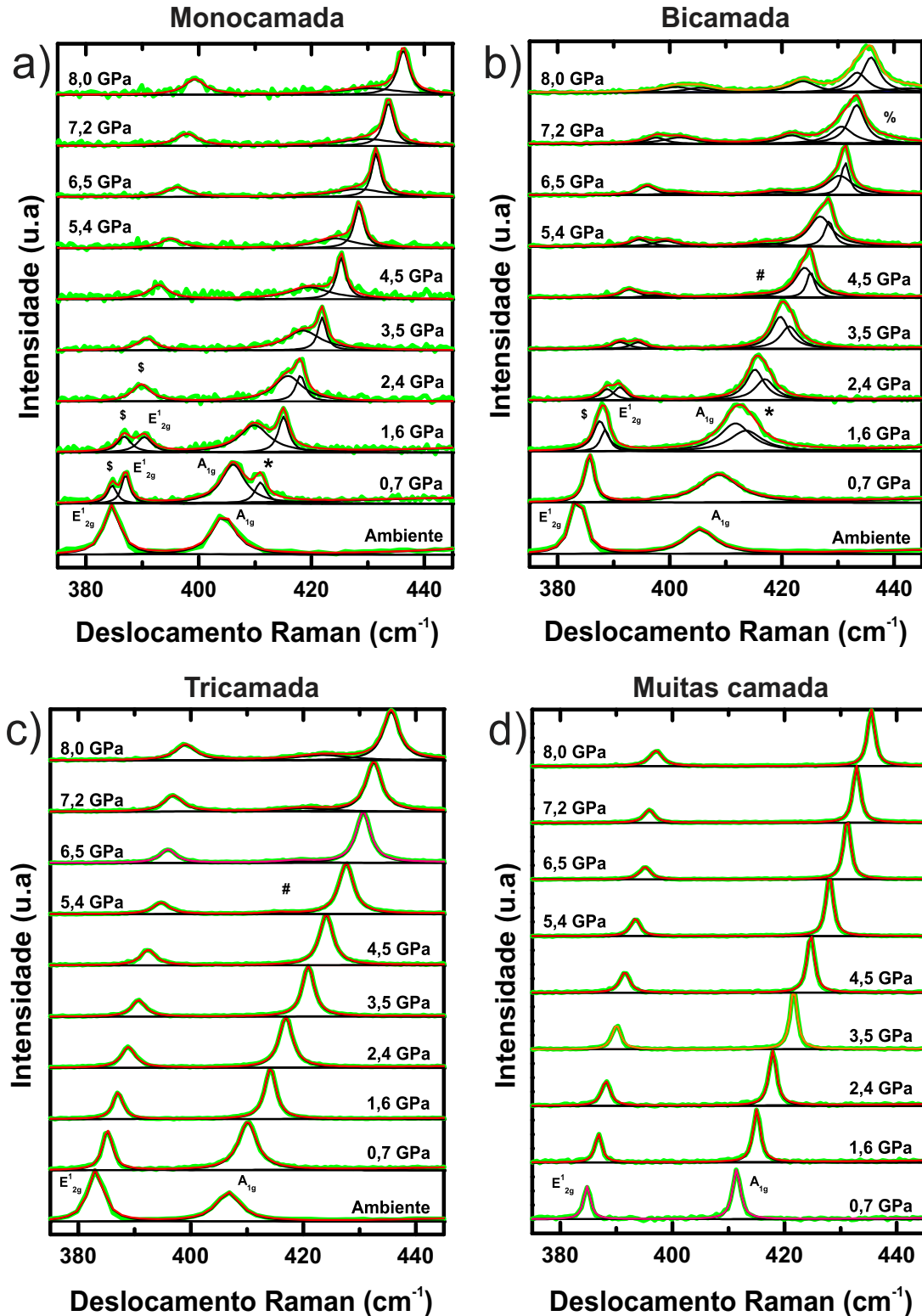


Figura 48: Espectros Raman de MoS₂ coletados em diferentes valores de pressão para a monocamada (a), bicamada (b), tricamada (c) e muitas camadas (d). O símbolo \$ representa a componente proveniente da separação do modo E_{2g}¹ e os símbolos #, * e % correspondem às componentes provenientes da separação do modo A_{1g}.

7,2 GPa, respectivamente. Embora esses picos tenham um aumento nas suas intensidades com o aumento da pressão, eles ainda permanecem menos intensos em comparação com

o modo A_{1g} , Figura 48(b).

Tabela 3: Identificação dos modos vibracionais do MoS_2 e a interseção das frequências (ω_0), como também seus coeficientes de pressão ($\partial\omega/\partial P$).

Modo	ω_0 (cm^{-1})	$\partial\omega/\partial P$ ($\text{cm}^{-1} / \text{GPa}$)
Monocamada		
\$	383,9	$1,9 \pm 0,1$
E_{2g}^1	384,6	$3,5 \pm 0,4$
A_{1g}	404,8	$3,5 \pm 0,1$
*	409,4	$3,4 \pm 0,1$
Bicamada		
\$	384,0	$2,0 \pm 0,1$
E_{2g}^1	384,3	$2,6 \pm 0,1$
#	403,8	$2,5 \pm 0,2$
A_{1g}	406,4	$3,5 \pm 0,1$
*	408,7	$3,5 \pm 0,1$
Tricamada		
E_{2g}^1	383,8	$1,9 \pm 0,1$
#	399,2	$3,0 \pm 0,3$
A_{1g}	407,8	$3,5 \pm 0,1$
Muitas camadas		
E_{2g}^1	384,0	$1,7 \pm 0,1$
A_{1g}	409,8	$3,3 \pm 0,1$

Em relação a tricamada de MoS_2 , o modo vibracional E_{2g}^1 não apresenta nenhuma separação até a pressão de 8 GPa. Por outro lado, o modo vibracional A_{1g} apresenta uma nova componente # em 5,4 GPa, e semelhante ao caso da bicamada, sua intensidade aumenta com o aumento da pressão, mas permanecendo menor que o perfil de intensidade do modo A_{1g} , Figura 48(c). Para muitas camadas os dois modos vibracionais E_{2g}^1 e A_{1g} não apresentam qualquer assimetria até a pressão de 8 GPa, sendo bem ajustados com apenas uma função Lorentziana para cada modo, Figura 48(d).

Estudos anteriores em monocamada e bicamada de MoS_2 depositados em substratos flexíveis submetidos à tensão uniaxial, mostraram uma quebra de degenerescência para o modo E_{2g}^1 devido às interações de van der Waals na interface substrato-amostra [75, 121]. Para MoS_2 na forma de *bulk* os modos E_{2g}^2 and E_{2g}^1 também exibem novas componentes em aproximadamente 20 GPa, as quais são causadas pela modificação do empilhamento devido ao cisalhamento entre camadas adjacentes S-Mo-S [26, 28, 29]. Similares separações para os modos vibracionais E_{2g}^1 e A_{1g} em monocamada de MoS_2 sob altas pressões foram observadas [31] e foram explicadas como sendo devido à deformação da estrutura S-Mo-S causada pelas diferentes interações do substrato de silício e PTM com as camadas de enxofre, as quais podem induzir cisalhamento das camadas Mo ou S

dentro de uma monocamada, levando a diferentes comprimentos de ligações Mo-S e consequentemente diferentes energias de vibrações. Para o grafeno, Nicolle *et al.* [81] encontrou uma resposta diferente para monocamada e bicamada em comparação com tricamada de grafeno quando submetidos à altas pressões. Monocamada e bicamada de grafeno experimentam uma tensão biaxial resultante da redução de volume do substrato, graças à sua habilidade de moldar as rugosidades do substrato de SiO₂, pois o grafeno é flexível. Ao contrário, a tricamada de grafeno experimenta uma compressão hidrostática nas três dimensões pelo PTM devido ao estado de não-contato com o substrato de SiO₂.

As separações dos modos vibracionais E_{2g}¹ e A_{1g} de nossa amostra podem ser explicadas por meio da adesão das camadas de MoS₂ com o substrato de SiO₂. Entretanto, para o MoS₂ cuja estrutura é mais rígida, não é esperado uma perfeita acomodação do MoS₂ sobre as rugosidades do substrato de SiO₂, como no caso do grafeno, levando a duas diferentes situações, como ilustrado na Figura 49(c). Na região 1, a camada de MoS₂, em adesão com o substrato, experimenta uma tensão biaxial devido a redução de volume do substrato (o módulo de *bulk* do MoS₂ é 10 vezes maior que o módulo de *bulk* do SiO₂), modificando os parâmetros estruturais do MoS₂, fazendo com que os átomos vibrem com diferentes energias, ocasionando as separações dos modos vibracionais E_{2g}¹ e A_{1g} em mais de uma componente. Por outro lado, na região 2, o PTM flui através das regiões em não-contato e a camada de MoS₂ experimenta somente compressão hidrostática nas três dimensões.

Consideremos que a energia de adesão total (E^a) entre o MoS₂ e o SiO₂ depende da pressão e do número de camadas, E^a(P,n). De fato, com o aumento da pressão, a distância entre MoS₂-SiO₂ diminui. Contudo, quando o número de camadas aumenta, a proporção da região do tipo 2 em relação ao tipo 1 também aumenta. Então, nós podemos definir a energia de adesão por E^a(P,n) ∝ S¹(n) · E^a(P), onde S¹(n) é a superfície total do tipo 1 e E^a(P) é a energia de adesão por unidade de superfície.

Devemos considerar que existe um valor crítico da energia de adesão, E^c, abaixo da qual a acomodação da camada de MoS₂ com a superfície de SiO₂ está no limite entre as condições de adesão 1 e 2. Em outras palavras, a camada de MoS₂ desliza na superfície de SiO₂ para E^a < E^c. Para a monocamda (n=1) e P=P_{não-contato}, nós assumimos que E^a(P_{não-contato},1) < E^c, isto significa que toda a monocamda se comporta da mesma forma devido ao deslizamento na superfície do substrato de SiO₂. Quando a pressão é aumentada, para P=P_{c1} ⇒ E^a(P_{c1},1)= E^c, a zona 1 é muito mais tensionada no plano da superfície de MoS₂, enquanto que as interações intra- e inter-camadas aumentam. Os dois efeitos têm sinais opostos nos deslocamentos dos modos Raman, e somente um balanço detalhado pode decidir no sinal do deslocamento Raman associado (separação dos

modos). Portanto, essa análise mostra que a separação dos modos Raman correspondem ao início da adesão do MoS₂ na região 1. Com o aumento do número de camadas (n), $S^1(n)$ é reduzido e conseqüentemente a pressão necessária para alcançar E^c aumenta e portanto a área de contato $S^1(n)$ em função do número de camadas obedece a relação $S^1(1) > S^1(2) > S^1(3)$ e conseqüentemente as pressões críticas para observar as novas componentes obedecem a seqüência $P_{c1} < P_{c2} < P_{c3}$.

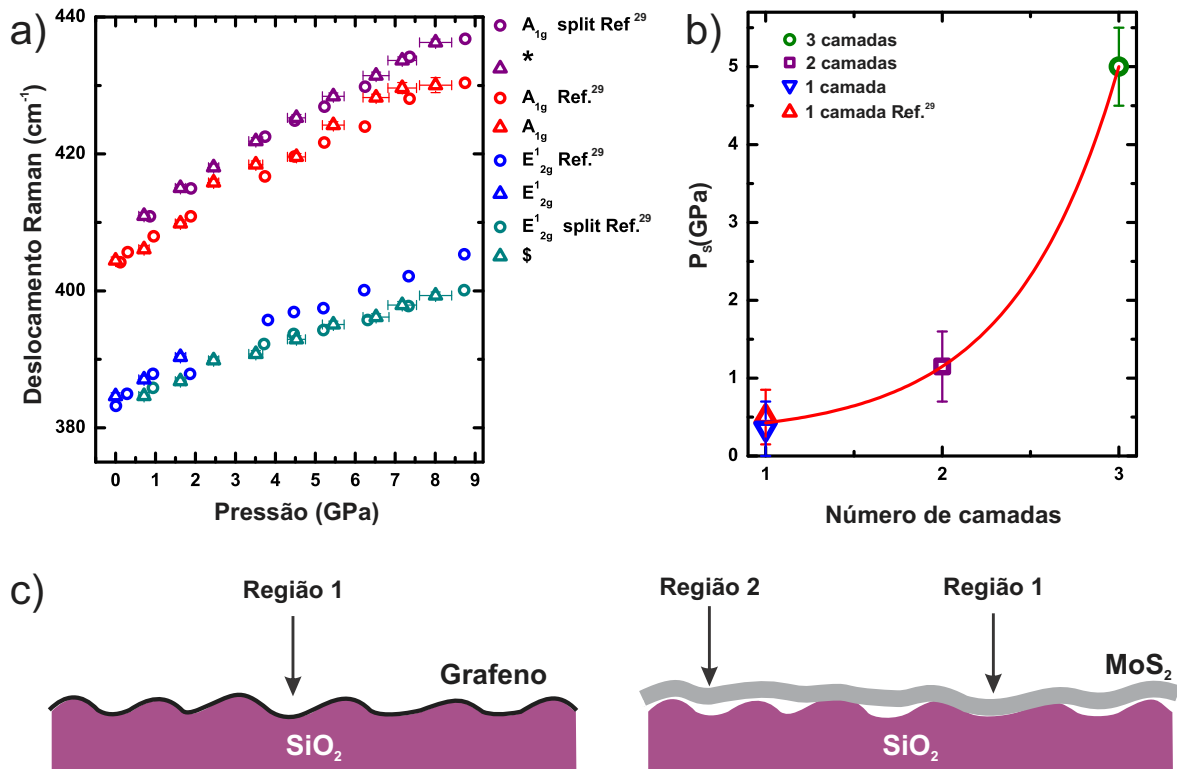


Figura 49: (a) Comparação de nossos resultados para monocamada (triângulos abertos) com os resultados da Ref. [31] para monocamda (círculos abertos). (b) Pressão de separação vs. número de camadas de MoS₂. O triângulo azul, quadrado roxo e círculo verde escuro correspondem a P_s para mono-, bi- e tricamda de MoS₂ de nossos resultados, respectivamente, enquanto que o triângulo vermelho corresponde a P_s da Ref. [31] para a monocamada de MoS₂. Curva vermelha sólida é o ajuste exponencial para os dados experimentais. (c) Desenho esquemático das camadas de grafeno (linha preta) e MoS₂ (linha cinza) depositadas no substrato de SiO₂. As regiões 1 e 2 representam as zonas onde as camadas de grafeno e MoS₂ estão em adesão e em não-contato com com o substrato, respectivamente.

Figura 49(b) mostra a evolução com a pressão de P_s em função do número de camadas de MoS₂. O valor de P_s para monocamda de MoS₂ da Ref. [31] está inserido na figura (triângulo vermelho), mostrando que está em perfeito acordo com nossas observações. Os dados na Figura 49b podem ser ajustados com uma função exponencial $P_s = 0.3 + 0.03e^{(1,7n)}$, onde n é o número de camadas. Para a monocamada P_s é rapidamente alcançado ($\sim 0,4$ GPa), porém, na tricamada de MoS₂ P_s é consideravelmente maior (~ 5 GPa) pelo amortecimento no estresse causado pelas forças inter-camadas

(como também as intra-camadas) e a diminuição na porcentagem de regiões do tipo 1, causado pelo aumento da rigidez da camada do MoS₂ à medida que este tem um maior número de camadas. A ausência de uma nova componente no modo vibracional E_{2g}¹ e a baixa intensidade da componente # evidenciam um efeito de estresse menos pronunciado em tricamada de MoS₂, em boa concordância com o modelo que propomos. Em muitas camadas de MoS₂, a larga espessura faz com que esse sistema se comporte como o material *bulk*, e conseqüentemente nenhuma P_s foi observado até 8 GPa, considerando que o *bulk* experimenta fortes modificações estruturais somente em torno de 20 GPa. Ainda, uma inversão no perfil de intensidade das novas componentes induzidas pela pressão em comparação com os modos vibracionais E_{2g}¹ e A_{1g} comprova a maior intensidade do estresse para monocamada e bicamada de MoS₂. Uma comparação entre os resultados de nossa monocamada (triângulos abertos) e os resultados da Ref. [31] (círculos abertos) pode ser visto na Figura 49(b), mostrando boa concordância.

Para estudar o efeito da pressão nos modos vibracionais, ajustamos cada modo com uma função Lorentziana (Figura 48) para todos os pontos de pressão adquiridos e plotamos suas frequências Raman em função da pressão (Figura 50). Todos os modos vibracionais apresentam um coeficiente de pressão linear e positivo ($\partial\omega/\partial P > 0$), cujos valores estão listados na Tabela 3. Exceto para a monocamada, onde os modos vibracionais E_{2g}¹ e A_{1g} apresentam os mesmos coeficientes de pressão, em bi-, tri- e muitas camadas de MoS₂ o coeficiente de pressão do modo A_{1g} é maior que o coeficiente de pressão do modo E_{2g}¹. O maior coeficiente de pressão para o modo E_{2g}¹ em monocamada pode ser explicado pelo acoplamento inter- e intra-camadas e os diferentes tipos de adesão das camadas de MoS₂ com o substrato de SiO₂. Na monocamada de MoS₂, o modo E_{2g}¹ é fortemente modificado devido ao estresse coplanar às camadas de Mo e S, resultando em um alto coeficiente de pressão para este modo (3,5 cm⁻¹/GPa). Por outro lado, quando o número de camadas aumenta, a tensão no plano do MoS₂ é compensado pelas interações inter-e intra-camadas e a redução de S¹, resultando em um coeficiente de pressão menos pronunciado para o modo E_{2g}¹, diminuindo para 1,7 cm⁻¹/GPa no limite de muitas camadas. Em contraste, o coeficiente de pressão do modo vibracional A_{1g} não é sensível à variação do número de camadas, mostrando que o estresse na direção do eixo c (perpendicular ao plano do MoS₂) é independente da espessura do MoS₂. Todos os coeficientes de pressão das novas componentes também não apresentam uma dependência significativa com a variação da espessura do MoS₂.

Figura 51 mostra a dependência do coeficiente de pressão do modo vibracional E_{2g}¹ ($\partial\omega_{E_{2g}^1}/\partial P$) em função do número de camadas (n). O coeficiente de pressão do modo E_{2g}¹ diminui exponencialmente com o aumento do número de camadas através da função

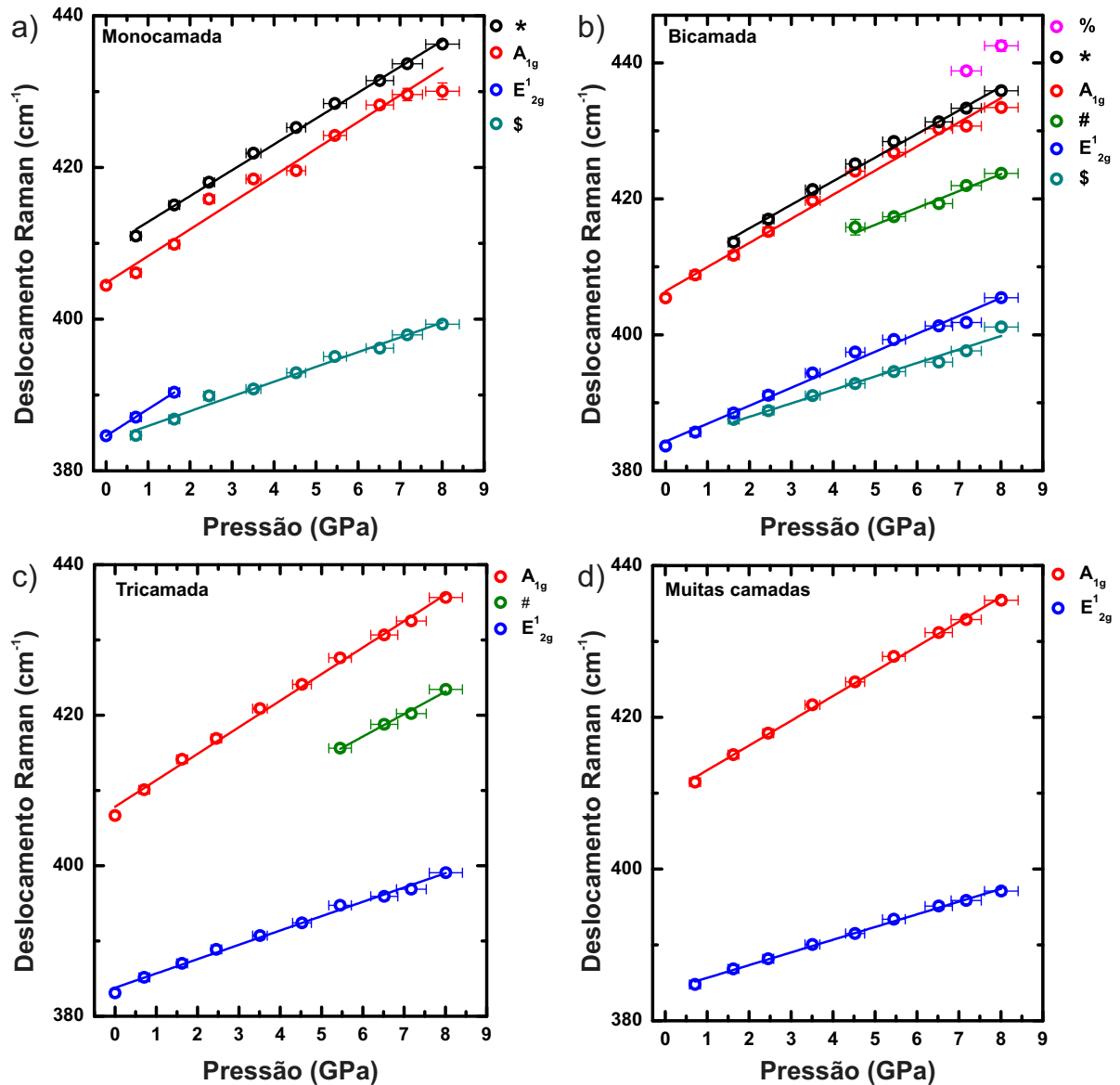


Figura 50: Freqüências Raman do MoS₂ para todos os modos vibracionais e as novas componentes (exceto para a componente % na bicamada que não apresentou um número de pontos suficientes para fazer um ajuste confiável) vs. pressão para: (a) monocamada, (b) bicamada, (c) tricamada e (d) muitas camadas.

$\partial\omega_{E_{2g}^1}/\partial P = 1,7 + 5,2e^{(-0,9n)}$. Este comportamento pode também ser explicado pela presença de uma tensão biaxial devido ao substrato de SiO₂, a qual é progressivamente atenuada com o aumento do número de camadas. Para aproximadamente 3 camadas, a tensão biaxial é quase totalmente anulada, e o MoS₂ pode ser considerado quase totalmente em não-contato com o substrato de SiO₂, experimentando uma compressão hidrostática em três direções devido ao PTM, como no caso do grafeno [81]. O que distingue o MoS₂ em relação ao grafeno é que a evolução na Figura 51 é progressiva, enquanto para o grafeno a redução encontrada foi abrupta. Tal diferença está relacionada com as diferenças nas condições de adesão inicial para MoS₂ monocamada (n=1) (Figura 49c), a qual apresenta

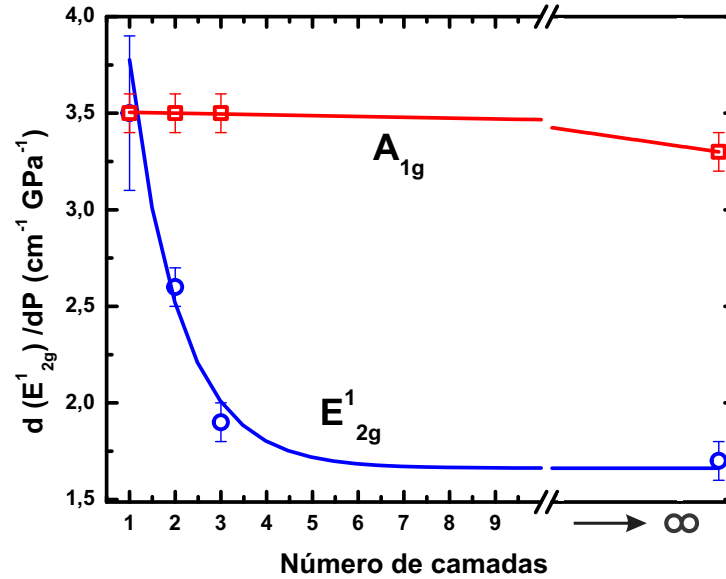


Figura 51: Coeficiente de pressão dos modos vibracionais E_{2g}^1 e A_{1g} vs. o número de camadas de MoS_2 . As curvas azul e vermelha correspondem os ajustes exponencial e linear para os dados experimentais de $\partial\omega_{E_{2g}^1}/\partial P$ e $\partial\omega_{A_{1g}}/\partial P$, respectivamente.

mais regiões do tipo 2 (devido às ligações covalentes na MoS_2 monocamada) do que o grafeno monocamada, que se adapta quase 100% às rugosidades da superfície do substrato de SiO_2 . Para o coeficiente de pressão do modo A_{1g} , sua dependência com relação ao número de camadas é bem fitado com a função $\partial\omega_{A_{1g}}/\partial P = 3,5 - 0,004n$, que pode ser considerada independente da espessura do MoS_2 .

É bem estabelecido que em condições ambientes a espectroscopia Raman é uma ferramenta eficiente para identificar o número de camadas de MoS_2 graças à sua sensibilidade as variações dos modos vibracionais E_{2g}^1 e A_{1g} [22,122]. Os resultados desse trabalho mostram que uma análise do coeficiente de pressão do modo E_{2g}^1 pode fornecer um método para identificar o número de camadas no limite de altas pressões hidrostáticas.

8 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Estudamos nesta tese o efeito da pressão hidrostática nas propriedades físicas de nanotubos de carbono (com duas e três camadas) e MoS₂ (monocamada, bicamada, tricamada e multicamadas) por meio de espectroscopia Raman ressonante e não ressonante. Os principais avanços que o nosso estudo resultou delineados a seguir.

8.1 Nanotubos de carbono

Para os nanotubos de carbono de parede dupla (DWCNTs) encontramos que a pressão de colapso escala com uma lei de escala do tipo $1/d_{in}^3$, em excelente acordo com os resultados teóricos baseados em cálculos de *Tight-Binding* baseado no Funcional da Densidade (DFTB-*Density-Functional Tight-Binding*). Também encontramos que a pressão de colapso depende da separação entre as paredes dos tubos internos e externos dos DWCNTs, diminuindo com o aumento da distância inter-parede. Além disso, foi mostrado que o processo de colapso (que é abrupto em nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs)), passa ser progressivo para DWCNTs e nanotubos de carbono de tripla camada (TWCNTs).

No estudo dos TWCNTs mostramos pela análise dos coeficientes de pressão dos modos RBMs, que a resposta à variação através da pressão é bastante diferente para os tubos intermediários dos TWCNTs e internos dos DWCNTs exibindo os mesmos diâmetros. Os tubos intermediários dos TWCNTs experimentam ao mesmo tempo, ambos os suporte estrutural (fornecido pelo tubo interno) e efeito de blindagem da pressão (fornecido pelo tubo externo), diferentemente dos tubos internos dos DWCNTs, que experimentam apenas o efeito de blindagem da pressão (fornecido pelo tubo externo). Consequentemente, fomos capazes de separar as contribuições relacionadas aos tubos internos dos DWCNTs nos espectros Raman das contribuições dos tubos intermediários dos TWCNTs, mesmo que esses exibam quase a mesma distribuição de diâmetros. Adicionalmente, observamos similaridades nos perfis de intensidade dos tubos mais internos dos TWCNTs usando diferentes energias de LASER, mas em diferentes condições de pressão. Relacionamos esse efeito às pequenas mudanças nas energias de transições eletrônicas causadas por pequenas deformações induzidas pela pressão, e os resultados foram suportados por modelo teórico baseado na teoria do Funcional da densidade (DFT-*Density Functional Theory*). A análise dos dados de espectroscopia Raman nos permitiu estimar a variação dos níveis de energias com a variação da pressão externa nos TWCNTs.

Como perspectivas futuras para os CNTs, pretendemos estudar o colapso dos TWCNTs e comparar com os resultados teóricos que já estão disponíveis pelos nossos colaboradores, fazendo também uma comparação com os resultados da literatura de DWCNTs e SWCNTs.

8.2 Dissulfeto de molibdênio

Para as amostras de MoS₂ esfoliadas mecanicamente, observamos mudanças nos perfis de intensidade dos modos vibracionais E_{2g}¹ e A_{1g}, apresentando novas componentes com o aumento da pressão. A quantidade de componentes para cada modo vibracional, assim como a pressão para obtê-las, foram encontradas como sendo dependente do número de camadas. Também mostramos que o coeficiente de pressão do modo vibracional E_{2g}¹ diminui exponencialmente com o aumento do número de camadas, nos fornecendo um método eficiente para identificarmos a quantidade de camadas nos *flakes* de MoS₂ no limite de altas pressões. Diferentemente do modo E_{2g}¹, o modo A_{1g} e as novas componentes não mostraram uma dependência significativa com a variação do empilhamento. Os resultados foram explicados por meio da adesão entre SiO₂-MoS₂, a qual induz uma tensão biaxial na estrutura do MoS₂ devido à deformação do substrato de SiO₂. Com o aumento do número de camadas, a porcentagem de regiões em não-contato entre SiO₂ e MoS₂ aumenta, diminuindo a adesão. Como resultado, uma pressão mais elevada é necessária para aumentar a adesão, aumentando a pressão para deformar a estrutura do MoS₂. Para o pó microcristalino de MoS₂, nós realizamos um estudo de diversos modos vibracionais em condições de ressonância e fora de ressonância no limite de pressão de 0-10 GPa. Todos os modos vibracionais apresentaram um comportamento linear com a variação da pressão e os coeficientes de pressão são positivos. Além disso, diferenças no comportamento dos perfis de intensidades relativos dos modos A_{1g}, 2LA(M) e A_{2u} com a variação da pressão fora e em condições de ressonância, foram atribuídas às variações das energias das transições ópticas direta induzidas pela pressão.

Como perspectiva futura para o MoS₂, pretendemos estudar poucas camadas de MoS₂ em substratos com diferentes rugosidades e poucas camadas suspensas com a finalidade de verificar os efeitos de interação amostra-substrato e reforçar nossas hipóteses para as deformações na estrutura de MoS₂ induzidas por tal interação. Também seria interessante fazermos um estudo comparativo das poucas camadas em altas pressão por espectroscopia Raman ressoante e não ressoante. Modelos teóricos seriam necessários para dar suporte aos nossos resultados experimentais.

APÊNDICE A – FUNDAMENTOS DO ESPALHAMENTO RAMAN

Quando um feixe de luz incide em um material, os fótons que os constitui podem ser absorvidos, espalhados (elasticamente ou inelasticamente) ou transmitidos. O efeito Raman é caracterizado pelo espalhamento inelástico da luz ao interagir com um determinado material. Diferente do processo de absorção, onde a energia da luz incidente deve corresponder aos níveis de energia vibracionais ou eletrônicos da amostra para promover os elétrons a um nível de energia excitado, no processo de espalhamento Raman a energia da luz incidente não necessariamente precisa corresponder à tais níveis de energia. Neste processo, a luz ao interagir com o material excita elétrons para um nível virtual de energia (diferente dos níveis de energia do material) e os elétrons são espalhados por fônons, finalmente decaindo para o estado inicial de energia emitindo um fóton espalhado.

Classicamente o efeito Raman pode ser explicado através da variação da polarizabilidade elétrica devido ao campo elétrico da luz incidente. Quando há esta interação, um momento de dipolo elétrico pode ser induzido devido ao deslocamento relativo das nuvens eletrônicas ao redor dos núcleos dos átomos causando uma variação (suficientemente rápida para os átomos não relaxarem em um estado excitado) na posição do equilíbrio atômico que é rapidamente relaxada, emitindo uma luz espalhada com energia diferente da luz incidente [123]. O vetor momento de dipolo induzido pode ser escrito como,

$$\vec{P} = \overset{\leftrightarrow}{\alpha} \vec{E}, \quad (\text{A.1})$$

sendo $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}$ o tensor polarizabilidade e \vec{E} é o vetor campo elétrico da luz incidente. Na forma matricial, a equação (A.1) torna-se,

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \quad (\text{A.2})$$

A polarizabilidade pode ser expandida em série de Taylor nas coordenadas normais de vibração do sistema q ao redor da posição de equilíbrio '0', ou seja,

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 q + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\alpha_{ij}}{dq^2} \right)_0 q^2 + \dots \quad (\text{A.3})$$

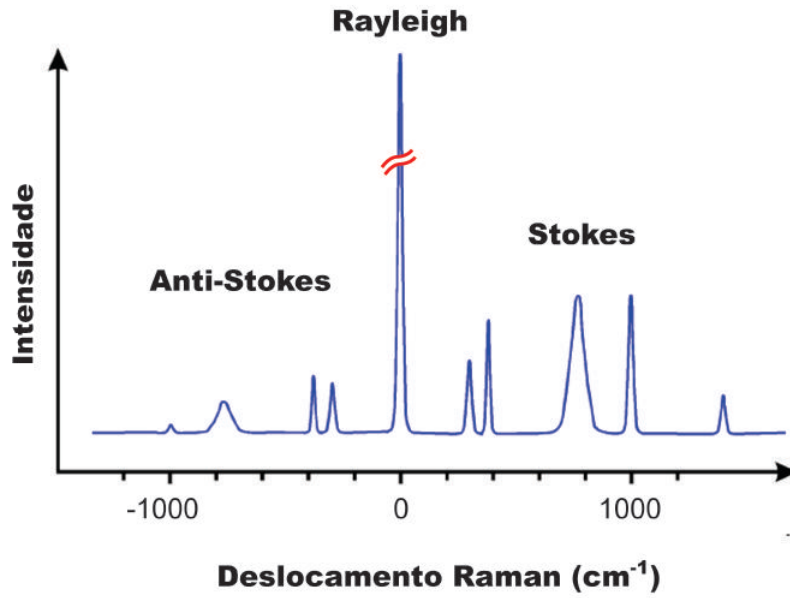


Figura 52: Espectro Raman mostrando a simetria na posição das bandas Stokes e anti-Stokes em relação à linha Rayleigh e a assimetria na intensidade entre essas bandas [3].

Supondo que a coordenada normal e o campo elétrico possam ser escritos na forma harmônica:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (\text{A.4})$$

e

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (\text{A.5})$$

podemos reescrever a equação (A.3) (desprezando os termos de ordem superior a 1 na variável q e considerando pequenas vibrações em torno da posição de equilíbrio):

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 q_0 \cos(2\pi\nu_v t). \quad (\text{A.6})$$

Agora substituindo as equações (A.5) e (A.6) na equação (A.1), o dipolo induzido pode ser escrito como,

$$\vec{P} = (\alpha_{ij})_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t). \quad (\text{A.7})$$

Usando a identidade trigonométrica abaixo para transformar o produto dos

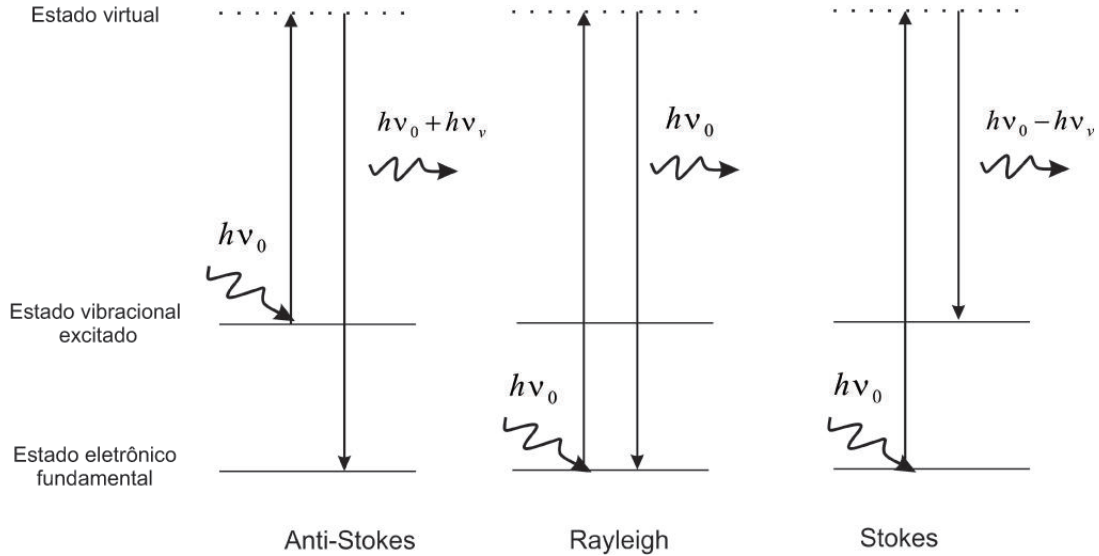


Figura 53: Diagrama esquemático dos mecanismos de espalhamento elástico (*Rayleigh*) e inelástico (Raman Stokes e anti-Stokes).

cosenos em soma,

$$\cos x \cos y = \frac{1}{2} \cos(x + y) + \frac{1}{2} \cos(x - y), \quad (\text{A.8})$$

a equação (A.7) torna-se,

$$\vec{P} = (\alpha_{ij})_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \frac{1}{2} \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \}. \quad (\text{A.9})$$

onde ν_v e ν_0 representam as frequências vibracionais e da radiação incidente, respectivamente. Na equação acima o primeiro termo da equação está relacionado ao espalhamento *Rayleigh* (espalhamento elástico), já que nele o dipolo está emitindo radiação com a mesma frequência da radiação incidente. Já os termos com as frequências $(\nu_0 + \nu_v)$ e $(\nu_0 - \nu_v)$ representam os espalhamentos Raman (inelástico) anti-Stokes e Stokes, respectivamente. A existência do espalhamento Raman é condicionada à variação $\left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0$ ser não nula.

Pela teoria clássica, as intensidades das bandas anti-Stokes e Stokes não se diferem. Entretanto, o que se observa experimentalmente é que a banda Stokes é mais intensa [124]. Este efeito pode ser explicado devido a população do estado fundamental ser maior do que no estado excitado (o estado excitado é populado de acordo com a distribuição de Bose-Einstein) [125]. Figura 52 mostra um espectro Raman ilustrando a simetria na posição das bandas Stokes e anti-Stokes em relação ao espalhamento *Rayleigh* e a assimetria nas intensidades entre essas duas bandas. A razão entre a intensidade das bandas anti-Stokes e Stokes é função da temperatura e das frequências de vibração, como

mostra a equação abaixo,

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left[\frac{\nu_0 + \nu_v}{\nu_0 - \nu_v} \right]^4 \exp\left(-\frac{h\nu_v}{k_B T}\right). \quad (\text{A.10})$$

Uma descrição quântica do espalhamento Raman pode ser feita escrevendo as componentes da polarizabilidade correspondente ao momento de transição de dipolo em termos das funções de onda de dois estados vibracionais diferentes m e n , como,

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \Psi_m \alpha_{ij} \Psi_n d\tau. \quad (\text{A.11})$$

Substituindo a equação (A.3) (desprezando os termos acima de primeira ordem) na equação (A.11) temos:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \Psi_m \left((\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 q \right) \Psi_n d\tau \quad (\text{A.12})$$

Logo,

$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad (\text{A.13})$$

Pela ortogonalidade das funções de onda Ψ_m e Ψ_n , o primeiro termo da equação (A.13) é nulo, e portanto

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau. \quad (\text{A.14})$$

onde $(\alpha_{ij})_{mn}$ representa as componentes do tensor polarizabilidade.

As condições necessárias para que exista atividade Raman são: pelo menos uma das componentes da polarizabilidade varie com o deslocamento da coordenada normal q em torno da posição de equilíbrio ($\left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 \neq 0$) e as funções de onda tenham paridades diferentes.

Na Figura 53 está representado o diagrama esquemático dos espalhamentos Raman e Rayleigh. No espalhamento Raman anti-Stokes um fóton com energia $h\nu_0$ ao interagir com a amostra, que já se encontra em um estado de energia excitado, é aniquilado e um fóton com energia maior que o incidente ($h(\nu_0 + \nu_v)$) é espalhado. A energia adicional $h\nu_v$ vem do fônon que foi aniquilado no processo e o elétron excitado retorna para o estado fundamental. Já no espalhamento Rayleigh o fóton é espalhado elasticamente e tem a mesma energia do fóton incidente. No espalhamento Raman Stokes um fóton com energia $h\nu_0$ interage com a amostra, é aniquilado e posteriormente um fóton com energia menor que a incidente ($h(\nu_0 - \nu_v)$) é espalhado. A perda de energia $h\nu_v$ é associada à criação de um fônon. O elétron que encontra-se no estado fundamental retorna para um

estado excitado.

Quando a energia do fóton incidente corresponde a uma das bandas de absorção do material (ou mesmo nas proximidades das bordas de absorção) a amostra é excitada a um estado eletrônico intermediário (real) antes do decaimento, e o espalhamento Raman é ressonante. Conseqüentemente, o espectro Raman sofrerá um aumento na intensidade, podendo atingir um fator da ordem de 10^3 em relação ao espectro Raman não ressonante [126]. Esse efeito de ressonância pode ser obtido através da teoria de perturbação de 2ª ordem.

O estudo de nanotubos de carbono por espectroscopia Raman é realizado em condições ressonantes em virtude das peculiaridades da estrutura unidimensional do tubo, que leva ao confinamento de elétrons e fônons na direção da circunferência, gerando singularidades de van Hove (VHS) na densidade de estados eletrônicos (DOS). A intensidade do espectro Raman aumenta consideravelmente quando a energia do fóton é igual às transições entre as singularidades de van Hove, sendo possível medir o espectro de apenas um tubo [3, 45]. No caso dos dissulfetos de molibidênio, o estudo por espectroscopia Raman também pode ser feito em condições de ressonância. Para isso, basta que a radiação incidente corresponda à energia de absorção (no ponto K da zona de Brillouin) de aproximadamente 1,9 eV [20].

APÊNDICE B - PUBLICAÇÕES

B.1 Artigos Relacionados à Tese

1. R. S. Alencar, A. L. Aguiar, A. R. Paschoal, P. T. C. Freire, Y. A. Kim, H. Muramatsu, M. Endo, H. Terrones, M. Terrones, A. San-Miguel, M. S. Dresselhaus, and A. G. Souza Filho, "Pressure-induced selectivity for probing inner tubes in double and triple-walled carbon nanotubes: A resonance Raman study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 8153-8158, APR 17 2014.
2. R. S. Alencar, A. C. Torres-Dias, T.F.T. Cerqueira, Wenwen Cui, S. Botti, M.A.L. Marques, A. V. Soldatov, Odair P. Ferreira, Ch. Laurent, A. Weibel, D. Machon, A. G. Souza Filho, and A. San-Miguel, "Pressure-induced radial collapse in few-wall carbon nanotubes: A combined theoretical and experimental study," in preparation, 2016.
3. R. S. Alencar, K. D. A. Sabóia, D. Machon, Odair P. Ferreira, A. San-Miguel, and A. G. Souza Filho, "Pressure-Induced deformation in few layers of MoS₂: the influence of the interlayer coupling," in preparation, 2016.
4. R. S. Alencar, A. L. Aguiar, Odair P. Ferreira, A. San-Miguel and A. G. Souza Filho, "A Resonant and non-resonant Raman study of MoS₂ microcrystalline under high pressure," in preparation, 2016.

B.2 Artigos não Relacionados à Tese

1. Blanca A. G. Rodríguez¹, Manuel Pérez-Caro, E. Campos-González, Deborah M. L. Zanforlin, Rafael S. Alencar, Aarón Morelos-Gómez, Ana Laura Elías, Nestor Pérea-López, José L. Lima-Filho, Mauricio Terrones, A. G. Souza Filho, and J. Albino Aguiar¹, "Synthesis of graphene nanoribbons decorated with magnetic nanoparticles for DNA sensing," in preparation, 2016.
2. R. S. Alencar, L. Alvarez, D. Machon, A. G. Souza Filho and A. San-Miguel, "Resonant Raman study of quaterthiophene@SWCNTs under high pressure," in preparation, 2016.

REFERÊNCIAS

- [1] A. L. Aguiar, E. B. Barros, R. B. Capaz, A. G. Souza Filho, P. T. C. Freire, J. Mendes Filho, D. Machon, C. Caillier, Y. A. Kim, H. Muramatsu, M. Endo, and A. San-Miguel, “Pressure-induced collapse in double-walled carbon nanotubes: Chemical and mechanical screening effects,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 5378–5384, Apr. 2011.
- [2] J. Arvanitidis, D. Christofilos, K. Papagelis, K. S. Andrikopoulos, T. Takenobu, Y. Iwasa, H. Kataura, S. Ves, and G. A. Kourouklis, “Pressure screening in the interior of primary shells in double-wall carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 71, p. 125404, Mar. 2005.
- [3] R. S. Alencar, “Propriedades vibracionais de nanotubos de carbono de parede tripla,” dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará-UFC, fevereiro 2012.
- [4] G. Samsonidze, R. Saito, A. Jorio, M. Pimenta, A. Souza, A. Gruneis, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, “The concept of cutting lines in carbon nanotube science,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 3, no. 6, pp. 431–458, 2003.
- [5] A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. S. Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Characterizing carbon nanotube samples with resonance raman scattering,” *New Journal of Physics*, vol. 5, no. 1, p. 139, 2003.
- [6] A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, M. A. Pimenta, J. H. Hafner, C. M. Lieber, and R. Saito, “G-band resonant raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 65, p. 155412, Mar. 2002.
- [7] A. San-Miguel, “Nanomaterials under high-pressure,” *Chemical Society Reviews*, vol. 35, pp. 876–889, 2006.
- [8] J. C. Charlier, P. Lambin, and T. W. Ebbesen, “Electronic properties of carbon nanotubes with polygonized cross sections,” *Physical Review B*, vol. 54, pp. R8377–R8380, Sep 1996.
- [9] M. Yao, Z. Wang, B. Liu, Y. Zou, S. Yu, W. Lin, Y. Hou, S. Pan, M. Jin, B. Zou, T. Cui, G. Zou, and B. Sundqvist, “Raman signature to identify the structural transition of single-wall carbon nanotubes under high pressure,” *Physical Review B*, vol. 78, p. 205411, Nov. 2008.
- [10] C. Caillier, D. Machon, A. San-Miguel, R. Arenal, G. Montagnac, H. Cardon, M. Kalbac, M. Zúkalova, and L. Kavan, “Probing high-pressure properties of single-wall carbon nanotubes through fullerene encapsulation,” *Physical Review B*, vol. 77, p. 125418, Mar. 2008.
- [11] A. J. Ghandour, D. J. Dunstan, A. Sapelkin, J. E. Proctor, and M. P. Halsall, “High-pressure raman response of single-walled carbon nanotubes: Effect of the excitation laser energy,” *Physical Review B*, vol. 78, p. 125420, Sep 2008.

- [12] X. Ye, D. Y. Sun, and X. G. Gong, "Pressure-induced structural transition of double-walled carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 72, p. 035454, Jul 2005.
- [13] X. Yang, G. Wu, and J. Dong, "Structural transformations of double-walled carbon nanotube bundle under hydrostatic pressure," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 11, pp. –, 2006.
- [14] X. Yang and G. Wu, "The study of structural, electronic and optical properties of double-walled carbon nanotube bundles under hydrostatic pressure," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 81, no. 4, p. 47003, 2008.
- [15] J. Arvanitidis and D. Christofilos, "High pressure studies of the radial breathing modes in double-wall carbon nanotubes," *physica status solidi (b)*, vol. 244, no. 1, pp. 127–135, 2007.
- [16] R. Aksoy, Y. Ma, E. Selvi, M. C. Chyu, A. Ertas, and A. White, "X-ray diffraction study of molybdenum disulfide to 38.8 GPa," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 67, no. 9-10, pp. 1914 – 1917, 2006.
- [17] T. Cao, G. Wang, W. Han, H. Ye, C. Zhu, J. Shi, Q. Niu, P. Tan, E. Wang, B. Liu, and J. Feng, "Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide," *Nature Communications*, vol. 3, 06 2012.
- [18] C. Ataca, M. Topsakal, E. Aktürk, and S. Ciraci, "A comparative study of lattice dynamics of three- and two-dimensional MoS₂," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 33, pp. 16354–16361, 2011.
- [19] Kumar, A. and Ahluwalia, P.K., "Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H – MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se, Te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors," *The European Physical Journal B*, vol. 85, no. 6, p. 186, 2012.
- [20] B. Windom, W. Sawyer, and D. Hahn, "A raman spectroscopic study MoS₂ and MoO₃: Applications to tribological systems," *Tribology Letters*, vol. 42, no. 3, pp. 301–310, 2011.
- [21] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, "Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂," *Nano Letters*, vol. 10, no. 4, pp. 1271–1275, 2010.
- [22] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone, and S. Ryu, "Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS₂," *ACS Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2695–2700, 2010.
- [23] L. Wei, C. Jun-fang, H. Qinyu, and W. Teng, "Electronic and elastic properties of MoS₂," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, no. 10, pp. 2498 – 2502, 2010.
- [24] H. Guo, T. Yang, P. Tao, Y. Wang, and Z. Zhang, "High pressure effect on structure, electronic structure, and thermoelectric properties of MoS₂," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 1, pp. 0137091–0137097, 2013.

- [25] S. Sugai and T. Ueda, “High-pressure raman spectroscopy in the layered materials 2H-MoS₂, 2H-MoSe₂ and 2H-MoTe₂,” *Physical Review B*, vol. 26, pp. 6554–6558, Dec 1982.
- [26] T. Livneh and E. Sterer, “Resonant raman scattering at exciton states tuned by pressure and temperature in 2H-MoS₂,” *Physical Review B*, vol. 81, p. 195209, May 2010.
- [27] L. Hromadová, R. Martonák, and E. Tosatti, “Structure change, layer sliding, and metallization in high-pressure MoS₂,” *Physical Review B*, vol. 87, p. 144105, Apr 2013.
- [28] A. P. Nayak, S. Bhattacharyya, J. Zhu, J. Liu, X. Wu, Tribhuwan, Pandey, C. Jin, A. K. Singh, D. Akinwande, and J.-F. Lin, “Pressure-induced semiconducting to metallic transition in multilayered molybdenum disulphide,” *Nature Communications*, vol. 5, 6 2014.
- [29] Z.-H. Chi, X.-M. Zhao, H. Zhang, A. F. Goncharov, S. S. Lobanov, T. Kagayama, M. Sakata, and X.-J. Chen, “Pressure-induced metallization of molybdenum disulfide,” *Physical Review Letters*, vol. 113, p. 036802, Jul 2014.
- [30] A. P. Nayak, T. Pandey, D. Voiry, J. Liu, S. T. Moran, A. Sharma, C. Tan, C.-H. Chen, L.-J. Li, M. Chhowalla, J.-F. Lin, A. K. Singh, and D. Akinwande, “Pressure-dependent optical and vibrational properties of monolayer molybdenum disulfide,” *Nano Letters*, vol. 15, no. 1, pp. 346–353, 2015.
- [31] F. Li, Y. Yan, B. Han, L. Li, X. Huang, M. Yao, Y. Gong, X. Jin, B. Liu, C. Zhu, Q. Zhou, and T. Cui, “Pressure confinement effect in MoS₂ monolayers,” *Nanoscale*, vol. 7, pp. 9075–9082, 2015.
- [32] K. S. Novoselov and A. H. C. Neto, “Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties,” *Physica Scripta*, vol. 2012, no. T146, p. 014006, 2012.
- [33] T. F. Cerqueira, S. Botti, A. San-Miguel, and M. A. Marques, “Density-functional tight-binding study of the collapse of carbon nanotubes under hydrostatic pressure,” *Carbon*, vol. 69, no. 0, pp. 355–360, 2014.
- [34] S. You, M. Mases, I. Dobryden, A. A. Green, M. C. Hersam, and A. V. Soldatov, “Probing structural stability of double-walled carbon nanotubes at high non-hydrostatic pressure by raman spectroscopy,” *High Pressure Research*, vol. 31, no. 1, pp. 186–190, 2011.
- [35] A. Merlen, P. Toulemonde, N. Bendiab, A. Aouizerat, J. Sauvajol, G. Montagnac, H. Cardon, P. Petit, and A. San Miguel, “Raman spectroscopy of open-ended single wall carbon nanotubes under pressure: effect of the pressure transmitting medium,” *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, vol. 243, no. 3, pp. 690–699, 2006.
- [36] D. Christofilos, J. Arvanitidis, G. A. Kourouklis, S. Ves, T. Takenobu, Y. Iwasa, and H. Kataura, “Identification of inner and outer shells of double-wall carbon nanotubes using high-pressure raman spectroscopy,” *Physical Review B*, vol. 76, p. 113402, Sep 2007.

- [37] R. B. Capaz, C. D. Spataru, P. Tangney, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Hydrostatic pressure effects on the structural and electronic properties of carbon nanotubes,” *Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics*, vol. 241, no. 14, pp. 3352–3359, 2004.
- [38] A. Jorio, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications*. Springer, 2008.
- [39] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “C₆₀: Buckminsterfullerene,” *Nature*, vol. 318, pp. 162–163, 11 1985.
- [40] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 11 1991.
- [41] S. Iijima and T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter,” *Nature*, vol. 363, pp. 603–605, 6 1993.
- [42] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, “Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls,” *Nature*, vol. 363, pp. 605–607, 6 1993.
- [43] B. Stoner, B. Brown, and J. Glass, “Selected topics on the synthesis, properties and applications of multiwalled carbon nanotubes,” *Diamond and Related Materials*, vol. 42, pp. 49–57, 2014.
- [44] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [45] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [46] J. P. Lu, “Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes,” *Physical Review Letters*, vol. 79, pp. 1297–1300, Aug. 1997.
- [47] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, and M. M. J. Treacy, “Young’s modulus of single-walled nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 58, pp. 14013–14019, Nov. 1998.
- [48] A. Sood, P. Teresdesai, D. Muthu, R. Sen, A. Govindaraj, and C. Rao, “Pressure behaviour of single wall carbon nanotube bundles and fullerenes: A raman study,” *physica status solidi (b)-basic research*, vol. 215, pp. 393–401, SEP 1999. International Conference on Solid State Spectroscopy - (ICSSS), SCHWABISCH-GMUND, GERMANY, SEP 05-07, 1999.
- [49] A. L. de Aguiarsio Lins de Aguiar, “Nanotubos de carbono de parede dupla submetidos á condições extremas de altas pressões e altas temperaturas,” tese, Universidade Federal do Ceará-UFC, Fevereiro 2012.
- [50] Y. Almadori, L. Alvarez, R. Arenal, R. Babaa, T. Michel, R. Le Parc, J.-L. Bantignies, B. Jouselme, S. Palacin, P. Hermet, and J.-L. Sauvajol, “Charge transfer in conjugated oligomers encapsulated into carbon nanotubes,” *physica status solidi (b)*, vol. 248, no. 11, pp. 2560–2563, 2011.

- [51] L. Alvarez, Y. Almadori, R. Arenal, R. Babaa, T. Michel, R. L. Parc, J.-L. Bantignies, B. Jousselve, S. Palacin, P. Hermet, and J.-L. Sauvajol, "Charge transfer evidence between carbon nanotubes and encapsulated conjugated oligomers," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 24, pp. 11898–11905, 2011.
- [52] L. Alvarez, J.-L. Bantignies, R. Le Parc, R. Aznar, J.-L. Sauvajol, A. Merlen, D. Machon, and A. San Miguel, "High-pressure behavior of polyiodides confined into single-walled carbon nanotubes: A raman study," *Physical Review B*, vol. 82, p. 205403, Nov 2010.
- [53] M. A. Loi, J. Gao, F. Cordella, P. Blondeau, E. Menna, B. Břrtovř, C. Hřbert, S. Lazar, G. A. Botton, M. Milko, and C. Ambrosch-Draxl, "Encapsulation of conjugated oligomers in single-walled carbon nanotubes: Towards nanohybrids for photonic devices," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 14, pp. 1635–1639, 2010.
- [54] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Determination of nanotubes properties by raman spectroscopy," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 362, no. 1824, pp. 2311–2336, 2004.
- [55] M. A. Pimenta, A. Marucci, S. A. Empedocles, M. G. Bawendi, E. B. Hanlon, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Raman modes of metallic carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 58, pp. R16016–R16019, Dec 1998.
- [56] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant raman scattering," *Physical Review Letters*, vol. 86, pp. 1118–1121, Feb. 2001.
- [57] U. D. Venkateswaran, A. M. Rao, E. Richter, M. Menon, A. Rinzler, R. E. Smalley, and P. C. Eklund, "Probing the single-wall carbon nanotube bundle: Raman scattering under high pressure," *Physical Review B*, vol. 59, pp. 10928–10934, Apr. 1999.
- [58] A. C. Torres-Dias, S. Cambrř, W. Wenseleers, D. Machon, and A. San-Miguel, "Chirality-dependent mechanical response of empty and water-filled single-wall carbon nanotubes at high pressure," *Carbon*, pp. 442–541, 2015.
- [59] J. A. Elliott, J. K. W. Sandler, A. H. Windle, R. J. Young, and M. S. P. Shaffer, "Collapse of single-wall carbon nanotubes is diameter dependent," *Physical Review Letters*, vol. 92, p. 095501, Mar. 2004.
- [60] A. Gupta, T. Sakthivel, and S. Seal, "Recent development in 2d materials beyond graphene," *Progress in Materials Science*, vol. 73, pp. 44–126, 2015.
- [61] R. F. Service, "Beyond graphene," *Science*, vol. 348, no. 6234, pp. 490–492, 2015.
- [62] G. R. Bhimanapati, Z. Lin, V. Meunier, Y. Jung, J. Cha, S. Das, D. Xiao, Y. Son, M. S. Strano, V. R. Cooper, L. Liang, S. G. Louie, E. Ringe, W. Zhou, S. S. Kim, R. R. Naik, B. G. Sumpter, H. Terrones, F. Xia, Y. Wang, J. Zhu, D. Akinwande, N. Alem, J. A. Schuller, R. E. Schaak, M. Terrones, and J. A. Robinson, "Recent

- advances in two-dimensional materials beyond graphene,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 12, pp. 11509–11539, 2015. PMID: 26544756.
- [63] A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal’ko, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Boggild, S. Borini, F. H. L. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, J. A. Garrido, R. Sordan, A. Bianco, L. Ballerini, M. Prato, E. Lidorikis, J. Kivioja, C. Marinelli, T. Ryhanen, A. Morpurgo, J. N. Coleman, V. Nicolosi, L. Colombo, A. Fert, M. Garcia-Hernandez, A. Bachtold, G. F. Schneider, F. Guinea, C. Dekker, M. Barbone, Z. Sun, C. Galiotis, A. N. Grigorenko, G. Konstantatos, A. Kis, M. Katsnelson, L. Vandersypen, A. Loiseau, V. Morandi, D. Neumaier, E. Treossi, V. Pellegrini, M. Polini, A. Tredicucci, G. M. Williams, B. Hee Hong, J.-H. Ahn, J. Min Kim, H. Zirath, B. J. van Wees, H. van der Zant, L. Occhipinti, A. Di Matteo, I. A. Kinloch, T. Seyller, E. Quesnel, X. Feng, K. Teo, N. Rupesinghe, P. Hakonen, S. R. T. Neil, Q. Tannock, T. Lofwander, and J. Kinaret, “Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems,” *Nanoscale*, vol. 7, pp. 4598–4810, 2015.
- [64] A. Castellanos-Gomez, M. Poot, G. A. Steele, H. S. J. van der Zant, N. Agrait, and G. Rubio-Bollinger, “Elastic properties of freely suspended MoS₂ nanosheets,” *Advanced Materials*, vol. 24, no. 6, pp. 772–775, 2012.
- [65] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, and H. Dai, “Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors,” *Science*, vol. 319, no. 5867, pp. 1229–1232, 2008.
- [66] Z. Chen, Y.-M. Lin, M. J. Rooks, and P. Avouris, “Graphene nano-ribbon electronics,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 40, no. 2, pp. 228 – 232, 2007. International Symposium on Nanometer-Scale Quantum Physics.
- [67] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, “Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons,” *Physical Review Letters*, vol. 98, p. 206805, May 2007.
- [68] A. Molina-Sánchez and L. Wirtz, “Phonons in single-layer and few-layer MoS₂ and WS₂,” *Physical Review B*, vol. 84, p. 155413, Oct 2011.
- [69] H. Li, Q. Zhang, C. C. R. Yap, B. K. Tay, T. H. T. Edwin, A. Olivier, and D. Bailargeat, “From bulk to monolayer MoS₂: Evolution of raman scattering,” *Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 7, pp. 1385–1390, 2012.
- [70] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, “Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor,” *Physical Review Letters*, vol. 105, p. 136805, Sep 2010.
- [71] B. Chakraborty, H. S. S. R. Matte, A. K. Sood, and C. N. R. Rao, “Layer-dependent resonant raman scattering of a few layer MoS₂,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 44, no. 1, pp. 92–96, 2013.
- [72] Z. Ding, L. Viculis, J. Nakawatase, and R. B. Kaner, “Intercalation and solution processing of bismuth telluride and bismuth selenide,” *Advanced Materials*, vol. 13, no. 11, pp. 797–800, 2001.

- [73] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grievson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, and V. Nicolosi, "Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials," *Science*, vol. 331, no. 6017, pp. 568–571, 2011.
- [74] R. J. Smith, P. J. King, M. Lotya, C. Wirtz, U. Khan, S. De, A. O'Neill, G. S. Duesberg, J. C. Grunlan, G. Moriarty, J. Chen, J. Wang, A. I. Minett, V. Nicolosi, and J. N. Coleman, "Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 34, pp. 3944–3948, 2011.
- [75] H. J. Conley, B. Wang, J. I. Ziegler, J. Richard F. Haglund, S. T. Pantelides, and K. I. Bolotin, "Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer MoS₂," *Nano Letters*, vol. 13, no. 8, pp. 3626–3630, 2013.
- [76] N. Bandaru, R. S. Kumar, D. Sneed, O. Tschauner, J. Baker, D. Antonio, S.-N. Luo, T. Hartmann, Y. Zhao, and R. Venkat, "Effect of pressure and temperature on structural stability of MoS₂," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 6, pp. 3230–3235, 2014.
- [77] S. V. Bhatt, M. P. Deshpande, V. Sathe, R. Rao, and S. H. Chaki, "Raman spectroscopic investigations on transition-metal dichalcogenides MX₂ (M=Mo, W; X=S, Se) at high pressures and low temperature," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 45, no. 10, pp. 971–979, 2014.
- [78] X. Fan, C.-H. Chang, W. T. Zheng, J.-L. Kuo, and D. J. Singh, "The electronic properties of single-layer and multilayer MoS₂ under high pressure," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 19, pp. 10189–10196, 2015.
- [79] X. Dou, K. Ding, D. Jiang, and B. Sun, "Tuning and identification of interband transitions in monolayer and bilayer molybdenum disulfide using hydrostatic pressure," *ACS Nano*, vol. 8, no. 7, pp. 7458–7464, 2014.
- [80] J. Shang, L. Zhang, X. Cheng, and F. Zhai, "Pressure induced effects on the electronic and optical properties of MoS₂," *Solid State Communications*, vol. 219, pp. 33–38, 2015.
- [81] J. Nicolle, D. Machon, P. Poncharal, O. Pierre-Louis, and A. San-Miguel, "Pressure-mediated doping in graphene," *Nano Letters*, vol. 11, no. 9, pp. 3564–3568, 2011.
- [82] J. M. Stephanie Reich, Christian Thomsen, *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*. March 2004.
- [83] A. Jorio, C. Fantini, M. A. Pimenta, R. B. Capaz, G. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, J. Jiang, N. Kobayashi, A. Grüneis, and R. Saito, "Resonance raman spectroscopy (n,m)-dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 71, p. 075401, Feb. 2005.
- [84] M. H. F. Sluiter, V. Kumar, and Y. Kawazoe, "Symmetry-driven phase transformations in single-wall carbon-nanotube bundles under hydrostatic pressure," *Physical Review B*, vol. 65, p. 161402, Apr 2002.

- [85] S. Reich, C. Thomsen, and P. Ordejón, P.n, “Elastic properties and pressure-induced phase transitions of single-walled carbon nanotubes,” *physica status solidi (b)*, vol. 235, no. 2, pp. 354–359, 2003.
- [86] S.-P. Chan, W.-L. Yim, X. G. Gong, and Z.-F. Liu, “Carbon nanotube bundles under high pressure: transformation to low-symmetry structures,” *Physical Review B*, vol. 68, p. 075404, Aug. 2003.
- [87] X. H. Zhang, D. Y. Sun, Z. F. Liu, and X. G. Gong, “Structure and phase transitions of single-wall carbon nanotube bundles under hydrostatic pressure,” *Physical Review B*, vol. 70, p. 035422, Jul 2004.
- [88] P. E. Lammert, P. Zhang, and V. H. Crespi, “Gapping by squashing: Metal-insulator and insulator-metal transitions in collapsed carbon nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 84, pp. 2453–2456, Mar 2000.
- [89] M. J. Peters, L. E. McNeil, J. P. Lu, and D. Kahn, “Structural phase transition in carbon nanotube bundles under pressure,” *Physical Review B*, vol. 61, pp. 5939–5944, Mar. 2000.
- [90] A. C. T. Dias, “Effects of high pressure on empty and water-filled single-wall carbon nanotubes studied by raman spectroscopy,” thesis, Université de Lyon 1, 2015.
- [91] A. Merlen, N. Bendiab, P. Toulemonde, A. Aouizerat, A. San Miguel, J. L. Sauvajol, G. Montagnac, H. Cardon, and P. Petit, “Resonant raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes under pressure,” *Physical Review B*, vol. 72, p. 035409, July 2005.
- [92] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, E. Bourret-Courchesne, J. W. Ager, K. M. Yu, E. E. Haller, K. Kissell, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, and R. E. Smalley, “Structure-dependent hydrostatic deformation potentials of individual single-walled carbon nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 93, p. 017404, Jul 2004.
- [93] W. Shan, J. Wu, W. Walukiewicz, J. W. Ager, K. M. Yu, E. E. Haller, K. Kissell, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, and R. E. Smalley, “Pressure dependence of optical transitions in semiconducting single-walled carbon nanotubes,” *physica status solidi (b)*, vol. 241, no. 14, pp. 3367–3373, 2004.
- [94] J. Arvanitidis, D. Christofilos, K. Papagelis, T. Takenobu, Y. Iwasa, H. Kataura, S. Ves, and G. A. Kourouklis, “Double-wall carbon nanotubes under pressure: Probing the response of individual tubes and their intratube correlation,” *Physical Review B*, vol. 72, p. 193411, Nov 2005.
- [95] J. Marquina, E. Flahaut, and J. González, “High-pressure optical absorption studies of double-walled carbon nanotubes,” *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, vol. 6, no. 9-10, pp. 382–384, 2012.
- [96] B. Anis, K. Haubner, F. Börrnert, L. Dunsch, M. H. Rummeli, and C. A. Kuntscher, “Stabilization of carbon nanotubes by filling with inner tubes: An optical spectroscopy study on double-walled carbon nanotubes under hydrostatic pressure,” *Physical Review B*, vol. 86, p. 155454, Oct. 2012.

- [97] K. K. Kam and B. A. Parkinson, “Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group vib transition metal dichalcogenides,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 86, no. 4, pp. 463–467, 1982.
- [98] T. J. Wieting and J. L. Verble, “Infrared and raman studies of long-wavelength optical phonons in hexagonal MoS₂,” *Physical Review B*, vol. 3, pp. 4286–4292, Jun 1971.
- [99] G. L. Frey, R. Tenne, M. J. Matthews, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, “Raman and resonance raman investigation of MoS₂ nanoparticles,” *Physical Review B*, vol. 60, pp. 2883–2892, Jul 1999.
- [100] A. Stacy and D. Hodul, “Raman spectra of IVB and VIB transition metal disulfides using laser energies near the absorption edges,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 46, no. 4, pp. 405 – 409, 1985.
- [101] J. Chen and C. Wang, “Second order raman spectrum of MoS₂,” *Solid State Communications*, vol. 14, no. 9, pp. 857 – 860, 1974.
- [102] T. Sekine, K. Uchinokura, T. Nakashizu, E. Matsuura, and R. Yoshizaki, “Dispersive raman mode of layered compound 2H-MoS₂ under the resonant condition,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 53, no. 2, pp. 811–818, 1984.
- [103] A. Bagnall, W. Liang, E. Marseglia, and B. Welber, “Raman studies of MoS₂ at high pressure,” *Physica B+C*, vol. 99, no. 1-4, pp. 343–346, 1980.
- [104] D. Hausermann, R. Daghooghi, P. Barnes, and J. Farr, “Anisotropy in the compressibility of molybdenum disulphide up to pressures of 90 kbar,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 53, no. 2, pp. 147 – 151, 1992.
- [105] A. Webb, J. Feldman, E. Skelton, L. Towle, C. Liu, and I. Spain, “High pressure investigations of MoS₂,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 37, no. 3, pp. 329 – 335, 1976.
- [106] S. Minomura and H. G. Drickamer, “Effect of pressure on the electrical resistance of some transition-metal oxides and sulfides,” *Journal of Applied Physics*, vol. 34, no. 10, pp. 3043–3048, 1963.
- [107] S. Klotz, J.-C. Chervin, P. Munsch, and G. L. Marchand, “Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 7, p. 075413, 2009.
- [108] G. J. Piermarini, S. Block, and J. Barnett, “Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar,” *Journal of Applied Physics*, vol. 44, no. 12, pp. 5377–5382, 1973.
- [109] R. Miletich, D. R. Allan, and W. F. Kuhs, “High-pressure single-crystal techniques,” *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 41, no. 1, pp. 445–519, 2000.
- [110] A. Jayaraman, “Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 55, pp. 65–108, Jan. 1983.
- [111] H. K. Mao, J. Xu, and P. M. Bell, “Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions,” *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 91, no. B5, pp. 4673–4676, 1986.

- [112] N. A. Lanzillo, A. Glen Birdwell, M. Amani, F. J. Crowne, P. B. Shah, S. Najmaei, Z. Liu, P. M. Ajayan, J. Lou, M. Dubey, S. K. Nayak, and T. P. O'Regan, "Temperature-dependent phonon shifts in monolayer MoS₂," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 9, pp. –, 2013.
- [113] A. L. Aguiar, A. San-Miguel, E. B. Barros, M. Kalbáč, D. Machon, Y. A. Kim, H. Muramatsu, M. Endo, and A. G. Souza Filho, "Effects of intercalation and inhomogeneous filling on the collapse pressure of double-wall carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 86, p. 195410, Nov. 2012.
- [114] H. Muramatsu, D. Shimamoto, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, M. Endo, and M. S. Dresselhaus, "Bulk synthesis of narrow diameter and highly crystalline triple-walled carbon nanotubes by coalescing fullerene peapods," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 15, pp. 1761–1764, 2011.
- [115] E. Flahaut, C. Laurent, and A. Peigney, "Catalytic {CVD} synthesis of double and triple-walled carbon nanotubes by the control of the catalyst preparation," *Carbon*, vol. 43, no. 2, pp. 375–383, 2005.
- [116] R. S. Alencar, A. L. Aguiar, A. R. Paschoal, P. T. C. Freire, Y. A. Kim, H. Muramatsu, M. Endo, H. Terrones, M. Terrones, A. San-Miguel, M. S. Dresselhaus, and A. G. Souza Filho, "Pressure-induced selectivity for probing inner tubes in double- and triple-walled carbon nanotubes: A resonance raman study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 8153–8158, APR 17 2014.
- [117] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner, "Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon," *Physical Review B*, vol. 51, pp. 12947–12957, May 1995.
- [118] S. Cambré, B. Schoeters, S. Luyckx, E. Goovaerts, and W. Wenseleers, "Experimental observation of single-file water filling of thin single-wall carbon nanotubes down to chiral index (5,3)," *Physical Review Letters*, vol. 104, p. 207401, May 2010.
- [119] P. Puech, H. Hubel, D. J. Dunstan, R. R. Bacsa, C. Laurent, and W. S. Bacsa, "Discontinuous tangential stress in double wall carbon nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 93, p. 095506, Aug 2004.
- [120] V. Gadagkar, P. K. Maiti, Y. Lansac, A. Jagota, and A. K. Sood, "Collapse of double-walled carbon nanotube bundles under hydrostatic pressure," *Physical Review B*, vol. 73, p. 085402, Feb. 2006.
- [121] C. R. Zhu, G. Wang, B. L. Liu, X. Marie, X. F. Qiao, X. Zhang, X. X. Wu, H. Fan, P. H. Tan, T. Amand, and B. Urbaszek, "Strain tuning of optical emission energy and polarization in monolayer and bilayer MoS₂," *Physical Review B*, vol. 88, p. 121301, Sep 2013.
- [122] K. Golasa, M. Grzeszczyk, R. Bozek, P. Leszczynski, A. Wysmolek, M. Potemski, and A. Babinski, "Resonant raman scattering in MoS₂-from bulk to monolayer," *Solid State Communications*, vol. 197, pp. 53–56, 2014.
- [123] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy-A Practical Approach*. 2005.

- [124] O. Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. 1996.
- [125] N. F. de Andrade, “Propriedades vibracionais e estruturais de cadeias lineares de carbono,” tese, Universidade Federal do Ceará-UFC, Agosto 2014.
- [126] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio, “Raman spectroscopy of carbon nanotubes,” *Physics Reports*, vol. 409, no. 2, pp. 47–99, 2005.